



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza – CCEN
Departamento de Química Fundamental – DQF
Programa de Pós-graduação em Química

Arthur Bernardo de Souza Santos

**Cromóforos Rígidos Derivados de Tiazolo[5,4-*d*]tiazol: Cristais
Líquidos e Sais Orgânicos Fotocromáticos**

Recife
2016

Arthur Bernardo de Souza Santos

**Cromóforos Rígidos Derivados de Tiazolo[5,4-*d*]tiazol: Cristais
Líquidos e Sais Orgânicos Fotocromáticos**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Química do Departamento de Química Fundamental
da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título de Mestre
em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (DQF - UFPE)
Co-Orientadora: Profa. Dra. Ivani Malvestiti (DQF - UFPE)

Recife
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

S237c Santos, Arthur Bernardo de Souza.
Cromóforos rígidos derivados de tiazol o [5, 4-d] tiazol: cristais líquidos e sais orgânicos fotocromáticos / Arthur Bernardo de Souza Santos. – 2016.
120 f.: fig., tab.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, Recife, 2016.
Inclui referências e apêndice.

1. Química orgânica. 2. Cristais líquidos. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago (Orientador). II. Título.

547 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2016-26

ARTHUR BERNARDO DE SOUZA SANTOS

CROMÓFOROS RÍGIDOS DERIVADOS DE TIAZOLO[5,4-D]TIAZOL: CRISTAIS LÍQUIDOS E SAIS ORGÂNICOS FOTOCRÔMÁTICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: 30/03/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof. Ricardo Oliveira da Silva

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof. Patricia Akemi Tuzimoto

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Química

*Dedico este trabalho à minha família e aos meus amigos que me trouxeram de volta à realidade.
Acreditaram em mim mesmo depois de eu já ter desistido.*

Agradecimentos

Primeiramente, ao meu orientador, Eduardo Falcão, que sem sua ajuda e paciência não teria chegado até aqui.

À minha coorientadora, Ivani Malvestiti, pelo acolhimento em seu laboratório, e todo auxílio na pesquisa e conhecimento científico.

Ao professor Hugo Gallardo pelo acolhimento e todo suporte científico. Juntamente com os membros do Laboratório de Cristais Líquidos, fizeram da minha estadia de 3 meses um período de grande aprendizado.

Aos amigos que fiz no DQF por toda ajuda, conselhos e principalmente pelo incentivo na conclusão dessa etapa da vida. Aos amigos: Antônio, Alana, Dartagnan, Dyego, Eivson, Emmanuel, Gisele, Jadson, Leones, Pedro e Wellington.

Aos amigos que fiz no nosso grupo de pesquisa: Crislaine, Luciana, Natália, Rodrigo e Talita, pelos momentos de descontração e pelas ajudas neste trabalho. Em especial ao meu grande amigo Makarrão que além das contribuições foi um dos principais incentivadores desse trabalho.

Aos amigos do laboratório Daiane, Dimas, Gilson, Kelly, Rodolfo, Thiago, Viviane e em especial a Lourinaldo, pela ajuda e principalmente pela amizade.

Às pessoas que compõem a equipe da central analítica: Conceição, Lúcio, Elaine, Severino, Abene e Elias, por todas as análises realizadas que foram fundamentais para esse trabalho. Em especial à Eliete por ser incansável e sempre disposta a ajudar.

Ao INAMI e à FACEPE pelo auxílio financeiro concedido.

Resumo

O estudo das propriedades de materiais orgânicos tem chamado atenção devido sua versatilidade estrutural e de composição que podem moldar suas propriedades físicas e químicas. Neste trabalho preparamos seis cromóforos rígidos contendo o heterociclo tiazolo[5,4-*d*]tiazol (**Thz**) como espaçador aromático, e grupos terminais piridínicos ou carboxílicos. Desta forma trabalhamos com duas linhas de pesquisa: foto-eletoquímica para os derivados piridínicos e síntese e caracterização de cristais líquidos (CLs). Investigamos as propriedades fotoquímicas e processos redox das bipyridinas *X,X'-(tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-*dil*)bis(piridil)* ($X,X' = 2,2'; 3,3'$ ou $4,4'$). Em solução, apresentaram propriedades acidocrômica via foto- e eletrodissociação de solventes clorados. A seguir, preparamos sais de trifluoracetato dos bipyridínio (viologens), que apresentaram propriedades fotocromáticas via transferência de elétron quando expostos à radiação UVB. Utilizamos os derivados carboxílicos como centros rígidos para a preparação de cristais líquidos. Escolhemos o grupo carboxilato como precursor sintético dos conectores orgânicos: éster, amida e 1,3,4-oxadiazol. Planejamos os cristais líquidos contendo tais conectores e cadeias alquílicas dodeciloxi ($-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), obtendo materiais com estrutura geral: centro rígido + conectores + cadeias alcóxi. De acordo com a estrutura dos centros rígidos, preparamos treze mesógenos calamíticos (ácido tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxílico), das quais seis apresentaram mesofases calamítica (comportamento esperados) e três apresentaram mesofases discóticas. O fotocromismo apresentado pelos sais de bipyridinas frente à radiação UVB nos permite sugerir aplicações como dosimetria desta radiação, presente na luz solar. As propriedades mesomórficas ainda estão em estudo. No entanto, conseguimos obter CL's discóticos a temperatura ambiente e uma mesofase discótica nemática, bastante rara.

Palavras Chave: Acidocromismo. Viologen. Derivados Tiazólicos. Espécies Redox Ativas. Cristais Líquidos Discóticos.

Abstract

The study properties of organic materials has drawn attention due to its structural versatility and composition versatility, which can shape their physical and chemical properties. In this work, we prepared six rigid chromophores containing the heterocycle thiazolo[5,4-*d*] thiazole (**Thz**) as aromatic spacers, and pyridyl or carboxylic terminal groups. Hence, we have worked with two research lines: photo-electrochemistry for the pyridine derivatives and synthesis and characterization of liquid crystals (LCs). We investigated the photochemical properties and redox processes of the bipyridines X,X'-(thiazolo[5,4-*d*] thiazole-2,5-diyl)bis(pyridyl) (X,X' = 2,2'; 3,3' or 4,4'). In solution, these compounds showed acidochromic properties via photon- and electrodisassociation of chlorinated solvents. Next, we prepare bipyridinium trifluoroacetate salts (viologens), which exhibited photochromic properties through electron transfer when exposed to UVB radiation. We used the carboxylic derivatives as rigid centers for the preparation of liquid crystals. We chose the carboxylate group as a synthetic precursor of organic connectors: ester, amide, and 1,3,5-oxadiazole. We planned the liquid crystal containing these connectors and the alkoxy chains dodecyloxy ($-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), obtaining materials with general structure: rigid center + connectors + alkoxy chains. According to the rigid center structure, we obtained thirteen calamitic (acid thiazolo [5,4-*d*] thiazole-2,5-dicarboxylic acid), six of which had mesophases calamítica (expected behavior) and three had discóticas mesophases. The photochromic presented by bipyridinium salts when exposed of UVB radiation allows suggest applications such as dosimetry of sunlight radiation. The mesomorphic properties are still under study. However, we obtained room temperatures discóticos LCs, as well as a nematic discótica mesophase which are quite rare.

Keywords: Acidochromism. Viologen. Derivados Thiazole. Redox-Ativas Ligands. Discotic Liquid Crystals.

Lista de Abreviaturas

AE - Análise Elementar
Bpy - Bpiridina
CL - Cristal Líquido
Col - Colunar
CT - Transferência de carga
d - dubleto
dd - duplo dubleto
DMF - Dimetilformamida
DMSO - Dimetilsulfóxido
DRX - Difração de Raios X
DSC - Calorimetria exploratória diferencial (Differential scanning calorimetry)
dt - duplo tripleto
ET - Transferência de Elétrons
ITO - Óxido de índio estanho (*Indium tin oxide*)
IV - Infravermelho
J - Constante de acoplamento
m - multipletto
MOLP - Microscopia óptica de luz polarizada
N - Nemático
Nd - Némató Discótico
ppm - Partes por milhão
Py - Piridina (Pyridine)
q - quarteto
RMN-¹³C - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN-¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio 1
s - singleto
Sm - Esmética
t - tripleto
TBABF₄ - Tetrabutílamônio de tetrafluoroborato
TCNQ - Tetracianoquinodimetano
TGA - Análise termogravimétrica
THF - Tetrahidrofurano
Thz - tiazolo[5,4-d]tiazol
TTF - Tetratiofuvaleno
UV - Ultravioleta
Vis - Visível
XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
 δ - Deslocamento Químico

Lista de Figuras

Figura 1.1: Estrutura do heterociclo condensado <i>tiazolo[5,4-d]tiazol</i>	18
Figura 1.2: Ligantes planejados derivados do Thz contendo grupos piridínicos ou carboxílicos.....	19
Figura 1.3: Estrutura clássica de cromóforos (<i>esquerda</i>) e exemplos de grupos doadores e aceitador básicos (<i>direita</i>).....	20
Figura 1.4: Moléculas constituintes dos sais de orgânicos que apresentaram comportamento de semicondutores. ^{22,23}	21
Figura 1.5: a) Processo de transferência de elétrons dos viologens; b) Estrutura dos Viologens Estendidos.	21
Figura 1.6: Viologens derivados de ácidos carboxílicos (<i>esquerda</i>). Modelo que explica a existência do fotocromismo por ET (<i>direita</i>). ²⁵ (adaptada da ref. 14).	22
Figura 1.7: Fotocromismo de metal-viologen de Zn (II). ²⁷ (adaptada da ref. 21).	23
Figura 1.8: Novos rumos de aplicação dos CLs: a) Meio de cultura à base de CL para monitoramento da diferenciação das células troncos; b) CL manipulados em escalas manométricas induz morfologias inéditas. ^{36,41}	24
Figura 1.9: Cristais líquidos com anisometria: i) calamíticos e ii) discóticos.	25
Figura 1.10: Arranjo molecular dos mesógenos calamíticos (a e b) e discóticos (c e d). ^{42,34,45}	26
Figura 1.11: Controle nas propriedades térmicas: a) adição de heterociclo; ⁴⁷ b) mudança na polaridade da molécula. ⁴⁸	26
Figura 1.12: Ilustração do funcionamento do MOLP e do fenômeno de birrefringência nos CL's.	27
Figura 3.1: Mecanismo proposto para formação dos grupos Thz via ciclização térmica oxidativa.	31
Figura 3.2: a) Estrutura de ressonância da piridina; b) Influência da ressonância em piridinas substituídas.	32
Figura 3.3: Ampliação do espectro de RMN- ¹ H (400 MHz) dos compostos Thz-4Py, Thz-3Py e Thz-2Py em TFA.	33
Figura 3.4: Espectros de absorção das bipyridinas em CHCl ₃ com Fotoprotonação <i>versus</i> Acidocromismo: a) Thz-2Py (1,64*10 ⁻⁵ mol/L); b) Thz-3Py (1,64*10 ⁻⁵ mol/L); c) Thz-4Py (1,35*10 ⁻⁵ mol/L).	34
Figura 3.5: Espectros de absorção em solução de CH ₂ Cl ₂ com irradiações (254 nm) sucessivas: Thz-2Py (1,25x10 ⁻⁵ mol/L), Thz-3Py (0,75x10 ⁻⁵ mol/L) e Thz-4Py (1,2x10 ⁻⁵ mol/L) com insert mostrando as curvas de consumo das espécies neutras e formação das diprotonadas. Representação da protonação dos grupos piridínicos. ...	37
Figura 3.6: Voltamogramas da região catódica (50 mV s ⁻¹) dos três cromóforos tiazólicos estudados em solução 0,1 M do eletrólito de suporte TBABF ₄ em CH ₂ Cl ₂ (<i>esquerda</i>); Esquema dos processos de transferências de elétrons propostos para os picos detectados (<i>direita</i>).	38
Figura 3.7: Voltamogramas da região catódica do composto Thz-4Py (1x10 ⁻³ mol/L) em solução de CH ₂ Cl ₂ (0,1 M de TBABF ₄) com variação da velocidade de varredura (50-500 mV/s). a) Corrente de pico catódica em função da raiz quadrada velocidade de varredura. b) Corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.	40
Figura 3.8: Espectros eletroquímicos obtidos por eletrólise das bipyridinas em estudo.	41
Figura 3.9: Investigação estrutural dos derivados de Thz-2py: a) espectro de IV; b) análise termogravimétrica c) difratograma de raios X de pó.....	43

Figura 3.10: Análises dos sais derivados de Thz-3Py e Thz-4Py com e sem TFA de cristalização: a) espectro de IV; b) análise termogravimétrica c) difratograma de raios X de pó.....	44
Figura 3.11: Estruturas propostas para os sais obtidos.	45
Figura 3.12: Espectros de reflectância difusa no UV-Vis dos compostos I, II e III dependente do tempo de irradiação (254 nm) juntamente com as respectivas fotografias demonstrando o fenômeno fotocromático.	47
Figura 3.13: Espectro de EPR dos sais I, II e III e as prováveis estruturas radicalares.	49
Figura 3.14: Manutenção estrutural dos fotoprodutos: a) Espectros de IV e c) DRX dos compostos I, I-UVB e Thz-3Py; b) Espectros de IV e d) DRX dos compostos II, II-UVB, III, III-UVB e Thz-4PY	50
Figura 3.15: Fotoluminescência ($\lambda_{ex} = 380$ nm) com dependência do tempo de irradiação: a) sal I e b) sal II.	51
Figura 3.16: a) Espécie dimérica e b) estado singleto gerado. ⁵⁸	52
Figura 3.17: Espectro de IV comparativo entre sal II, com e sem tratamento térmico, e o sal III.	53
Figura 4.1: Planejamento estrutural dos CL's.	54
Figura 4.2: Intermediários almejados para a preparação dos CLs.	55
Figura 4.3: Moléculas finais para estudo e caracterização do estado CLs. (em vermelho moléculas não finalizadas).	58
Figura 4.4: Espectros de RMN- ¹ H das moléculas Thz-4/ThzEST-4 (400 MHz) e ThzAMD-4/ThzOXA-4 (200 MHz) em CDCl ₃ /TFA.....	61
Figura 4.5: Espectros de RMN- ¹ H das moléculas Thz-3,4 (400 MHz), ThzEST-3,4, ThzAMD-3,4 e ThzOXA-3,4 (200 MHz) em CDCl ₃	62
Figura 4.6: Influência dos conectores Y no δ dos prótons aromáticos e do número cadeias -OC ₁₂ H ₂₅	63
Figura 4.7: Análise de estabilidade térmica, DrTGA, comparativas dos compostos finais.	65
Figura 4.8: Faixa de temperatura e número de mesofases encontradas.	65
Figura 4.9: Esquema de transição das mesofases e suas respectivas texturas do composto Thz-4.....	66
Figura 4.10: Texturas obtidas: Mosaico para ThzAMD-4 (Sm _C ou Sm _E), crescimento dendrídico do ThzAMD-3,4 (Col _h) e pseudo-focal cônica com domínios homeotrópicos para ThzOXA-4 e ThzOXA-3,4.	66
Figura 4.11: Hipótese de interação intermolecular para formação de mesógenos discóticos.	67
Figura 5.1: Estruturas sintetizadas para estudo da influência da substituição na luminescência do cromóforo BnThz.	69
Figura 5.2: Mesógenos discóticos.	69
Figura 6.1: Configuração da célula empregada para realização dos ensaios espectroeletróquímicos com a solução 0,1M de TBABF ₄ em diclorometano contendo 1,25x10 ⁻⁵ M de substrato tiazólico. Além disso, outros componentes como uma cubeta de 4 mL, placa de ITO, um fio de prata e outro de platina também fizeram parte do aparato experimental.	73
Figura A1.1: Espectro de RMN- ¹ H (400 MHz) do composto Thz-4 em CDCl ₃ (+ 5 gotas de CF ₃ COOD).	103
Figura A1.2: Espectro de RMN- ¹³ C (100 MHz) do composto Thz-4 em CDCl ₃ (+ 5 gotas de CF ₃ COOD).	103
Figura A1.3: Espectro de RMN- ¹ H (400 MHz) do composto Thz-3,4 em CDCl ₃ (+ 5 gotas de CF ₃ COOD).	104
Figura A1.4: Espectro de RMN- ¹³ C (100 MHz) do composto Thz-3,4 em CDCl ₃ (+ 5 gotas de CF ₃ COOD). ...	104
Figura A1.5: Espectro de RMN- ¹ H (200 MHz) do composto Thz-3,5 em CDCl ₃	105
Figura A1.6: Espectro de RMN- ¹³ C (50 MHz) do composto Thz-3,4 em CDCl ₃	105
Figura A1.7: Espectro de RMN- ¹ H (400 MHz) do composto Thz-3,4,5 em CDCl ₃	106

Figura A1.8: Espectro de RMN- ¹³ C (100 MHz) do composto Thz-3,4,5 em CDCl ₃	106
Figura A1.9: Espectro de RMN- ¹ H (400 MHz) do composto ThzEST-4 em CDCl ₃ (+ 5 gotas de CF ₃ COOD).	107
Figura A1.10: Espectro de RMN- ¹³ C (100 MHz) do composto ThzEST-4 em CDCl ₃ (+ 5 gotas de CF ₃ COOD).	107
Figura A1.11: Espectro de RMN- ¹ H (200 MHz) do composto ThzEST-3,4 em CDCl ₃	108
Figura A1.12: Espectro de RMN- ¹³ C (200 MHz) do composto ThzEST-3,4 em CDCl ₃	108
Figura A1.13: Espectro de RMN- ¹ H (200 MHz) do composto ThzAMD-4 em CDCl ₃ (+ 5 gotas de CF ₃ COOD).	109
Figura A1.14: Espectro de RMN- ¹³ C (50 MHz) do composto ThzAMD-4 em CDCl ₃ (+ 5 gotas de CF ₃ COOD).	109
Figura A1.15: Espectro de RMN- ¹ H (200 MHz) do composto ThzAMD-3,4 em CDCl ₃	110
Figura A1.16: Espectro de RMN- ¹³ C (50 MHz) do composto ThzAMD-3,4 em CDCl ₃	110
Figura A1.17: Espectro de RMN- ¹ H (200 MHz) do composto ThzAMD-3,4,5 em CDCl ₃	111
Figura A1.18: Espectro de RMN- ¹³ C (50 MHz) do composto ThzAMD-3,4,5 em CDCl ₃	111
Figura A1.19: Espectro de RMN- ¹ H (200 MHz) do composto ThzOXA-4 em CDCl ₃	112
Figura A1.20: Espectro de RMN- ¹³ C (50 MHz) do composto ThzOXA-4 em CDCl ₃	112
Figura A1.21: Espectro de RMN- ¹ H (200 MHz) do composto ThzOXA-3,4 em CDCl ₃	113
Figura A1.22: Espectro de RMN- ¹³ C (50 MHz) do composto ThzOXA-3,4 em CDCl ₃	113
Figura A1.23: Espectro de RMN- ¹ H (400 MHz) do composto ThzOXA-3,5 em CDCl ₃	114
Figura A1.24: Espectro de RMN- ¹³ C (100 MHz) do composto ThzOXA-3,5 em CDCl ₃	114
Figura A1.25: Espectro de RMN- ¹ H (200 MHz) do composto ThzOXA-3,4,5 em CDCl ₃	115
Figura A1.26: Espectro de RMN- ¹³ C (50 MHz) do composto ThzOXA-3,4,5 em CDCl ₃	115
Figura A1.27: Espectro de RMN- ¹ H (200 MHz) do composto Thz-OXA-8A em CDCl ₃	116
Figura A1.28: Espectro de RMN- ¹³ C (50 MHz) do composto Thz-OXA-8A em CDCl ₃	116
Figura A1.29: Espectro de RMN- ¹ H (400 MHz) do composto Thz-2 em CDCl ₃ (+ 5 gotas de CF ₃ COOD).	117
Figura A1.30: Espectro de RMN- ¹³ C (100 MHz) do composto Thz-2 em CDCl ₃ (+ 5 gotas de CF ₃ COOD).	117
Figura A1.31: Espectro de RMN- ¹ H (400 MHz) do composto Thz-3 em CDCl ₃ (+ 5 gotas de CF ₃ COOD).	118
Figura A1.32: Espectro de RMN- ¹³ C (100 MHz) do composto Thz-3 em CDCl ₃ (+ 5 gotas de CF ₃ COOD).	118
Figura A1.33: Espectro de RMN- ¹ H (400 MHz) do composto Thz-3,5Ram em CDCl ₃	119
Figura A1.34: Espectro de RMN- ¹³ C (100 MHz) do composto Thz-3,5Ram em CDCl ₃	119
Figura A1.35: Espectro de RMN- ¹ H (400 MHz) do composto Thz-2,4 em CDCl ₃	120

Lista de Esquemas

Esquema 1.1: Síntese dos derivados do 2,5-diariltiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (BnThz).	19
Esquema 3.1: Síntese do grupo tiazole[5,4- <i>d</i>]tiazol via ciclização térmica oxidativa.	31
Esquema 3.2: Fotodecomposição dos solventes clorados na presença de água.	36
Esquema 3.4: Preparação dos “Hidrogen-Viologens”	42
Esquema 3.5: Mecanismo proposto para o fenômeno de ET dos compostos viologens fotocromáticos. ²¹	47
Esquema 3.6: Rota de síntese para obtenção de sal III via tratamento térmico e precipitação direta.	53
Esquema 4.1: Análise retrossintética das moléculas finais com sem conectores orgânicos.	55
Esquema 4.2: Síntica dos intermediários, aldeídos, fenóis e tetrazóis, com substituições nas posições 3,5 e 3,4,5.	57

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Comprimento de onda no máximo de absorção da forma ácida e básica e a absortividade molar das três bupiridinas em solução de CHCl_3 ou CH_2Cl_2	34
Tabela 3.2: Razão entre as correntes de pico catódico e anódico em função da variação da velocidade de varredura para três sistemas eletroquímicos contendo os compostos tiazólicosThz2Py, Thz3Py e Thz-4Py.	39
Tabela 3.3: Temperatura dos eventos da curva de TGA assim como as perdas de massa (%) para os sais I, II e III.	45
Tabela 4.1: Intermediários preparados, número de etapas sintéticas e rendimento global.	57
Tabela 4.2: Esquema de preparação e tabela com os rendimentos obtidos e os intermediários utilizados.	59
Tabela 4.3: Transições de fases e estabilidade térmica dos compostos finais.	64

Sumário

1 Introdução	18
1.1 A Química dos Derivados do Tiazolo[5,4-d]tiazol	18
1.1.1 Síntese do grupo Thz	19
1.1.2 Planejamento de Cromóforos	20
1.2 Compostos Viologens	20
1.3 Cristais Líquidos e suas Aplicações	23
1.3.1 Classificações e Definições dos CLs	24
1.3.2 Caracterização das Mesofases	27
a) Microscopia Óptica de Luz Plano-Polarizada (MOLP):	27
b) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC):	27
c) Difração de Raio X com Temperatura Variada (DRX):	28
2 Objetivos	29
2.1 Compostos Viologens	29
2.2 Cristais Líquidos	29
3 Compostos Viologens	31
3.1 Bipiridinas Estendidas	31
3.1.1 Síntese e Caracterização	31
3.1.2 Espectros de Absorção no UV-Vis	33
3.1.2.1 Progressão da Fotoprotonação	36
3.1.3 Eletroquímica de Espécies Eletroativas	38
3.1.3.1 Espectros Eletroquímicos	40
3.2 Viologens Estendidos	41
3.2.1 Síntese e Caracterização	41
3.2.2 Estudos das Propriedades Fotocrômicas	46
3.2.2.1 Espectros de Reflectância Difusa no UV-Vis	46
3.2.2.2 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica	48
3.2.2.3 Manutenção da Estrutura	49
3.2.2.4 Fotoluminescência	50
3.2.2.5 Tratamento Térmico	52
Cristais Líquidos	54

4.1. Mesógenos Calamíticos	54
4.1.1. Planejamento Estrutural	54
4.1.2. Preparação dos Intermediários	55
4.1.3. Síntese e Caracterização das Moléculas Finais	58
4.1.4 Propriedades Térmicas e Mesomórficas	63
5 Conclusões e Perspectivas	68
5.1 Conclusões	68
5.1.1 Viologens Estendidos	68
5.1.2 Cristais Líquidos	68
5.2 Perspectivas	68
5.2.1 Cristais Líquidos	68
5.2.1.1 Propriedades Eletroluminescentes do Cromóforo BnThz	68
5.2.1.2 Propriedades Redox de Mesógenos Discóticos	69
Capítulo 6 Procedimento Experimental	70
Reagentes e Purificações	70
RMN	70
IV e Análise Elementar	70
Microscopia Ótica com Luz Polarizada (MOLP)	71
Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	71
Espectrometria de Massas de Alta Resolução	71
Difração de Raios X de Pó	71
Espectroscopia de Absorção no UV-Vis e de Luminescência	71
Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica	72
Voltametria Cíclica e Espectro Eletroquímico de Absorção	72
6.1 Sínteses dos Compostos Viologens	74
6.1.1 Ligantes Tiazólicos	74
2,5-di(piridin-4-il)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (Thz-4Py)	74
2,5-di(piridin-3-il)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (Thz-3Py)	74
2,5-di(piridin-2-il)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (Thz-2Py)	74
6.1.2 Sais Orgânicos	75
6.2 Preparação dos Cristais Líquidos	75
6.2.1 Calamíticos A (Centro Rígido sem Conector)	75
6.2.1.1 Intermediários	75
4-(dodeciloxi)benzaldeído (ALD-4)	75
3,4-bis(dodeciloxi)benzaldeído (ALD-3,4)	76

3,5-dihidroxibenzoato de metila (I-1)	76
3,5-bis(dodeciloxi)benzoate de metila (I-2)	77
(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)metanol (I-3)	77
3,5-bis(dodeciloxi)benzaldeído (ALD-3,5)	78
3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de metila (I-4)	78
(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)metanol (I-5)	79
3,4,5-tris(dodeciloxi)benzaldeído (ALD-3,4,5)	79
6.2.1.2 Moléculas Finais	79
2,5-bis(4-(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (Thz-4)	80
2,5-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (Thz-3,4)	80
2,5-bis(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (Thz-3,5)	81
2,5-bis(3,4,5-bis(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (Thz-3,4,5)	81
6.2.2 Calamíticos B (Centro Rígido com Conector ÉSTER)	82
6.2.2.1 Intermediários	82
3,4-bis(dodeciloxi)fenol (FEN-3,4)	83
3,4,5-tris(dodeciloxi)fenol (FEN-3,4,5)	83
6.2.2.2 Moléculas Finais	84
Bis(4-(dodeciloxi)fenil) tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol-2,5-dicarboxilato (ThzEST-4)	84
Bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil) tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazole-2,5-dicarboxilato (ThzEST-3,4)	85
6.2.3 Calamíticos C (Centro Rígido com Conector AMIDA)	85
6.2.3.1 Intermediários	85
4-(dodeciloxi)anilina (AMI-4)	85
3,4-bis(dodeciloxi)anilina (AMI-3,4)	86
6.2.3.2 Moléculas Finais	86
N ² ,N ⁵ -bis(4-(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol-2,5-dicarboxamida (ThzAMD-4)	87
N ² ,N ⁵ -bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol-2,5-dicarboxamida (ThzAMD-3,4)	87
N ² ,N ⁵ -bis(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol-2,5-dicarboxamida (ThzAMD-3,4,5)	87
6.2.4 Calamíticos D (Centro Rígido com Conector OXADIAZOL)	88
6.2.4.1 Intermediários	88
3,5-bis(dodeciloxi)benzonitrila (I-7)	88
5-(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)-1H-tetrazol (TET-3,5)	89
3,4,5-tris(dodeciloxi)benzonitrila (I-8)	89
5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1H-tetrazol (TET-3,4,5)	90
6.2.4.2 Moléculas Finais	90
2,5-bis(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (ThzOXA-4)	91
2,5-bis(5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazole (ThzOXA-3,4)	91
2,5-bis(5-(3,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (ThzOXA-3,5)	92
2,5-bis(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (ThzOXA-3,4,5)	92

6.2.5 Discóticos A (Centro Rígido com Conector OXADIAZOL)	93
6.2.5.1 Intermediários	93
Trimetil benzene-1,3,5-tricarboxilato (I-9)	93
Dimetil 5-(hidroximetil)isofталato (I-10)	93
Dimetil 5-formilisofталato (I-11)	94
Tetrametil 5,5'-(tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol-2,5-diil)diisofталato (I-12)	94
Ácido 5,5'-(tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol-2,5-diil)diisofталico (H ₄ BnThz)	95
6.2.5.2 Moléculas Finais	95
2,5-bis(3,5-bis(5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)tiazol[5,4- <i>d</i>]tiazol (ThzBn-OXA-8A)	96
6.3 Moléculas Complementares	96
6.3.1 Variação Posicional das Cadeias Laterais	96
6.3.1.1 Intermediários	97
6.3.1.2 Moléculas Finais	97
2,5-bis(4-(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (Thz-3)	97
2,5-bis(2-(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (Thz-2)	97
2,5-bis(2,4-bis(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (Thz-2,4)	98
2,5-bis(3,5-bis((2-etilhexil)oxi)fenil)tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazol (Thz-3,5Ram)	98
Referências	100
Apêndice	103

1 Introdução

1.1 A Química dos Derivados do Tiazolo[5,4-d]tiazol

O grupo *tiazolo[5,4-d]tiazol* (**Thz**) é composto por anéis tiazólicos de cinco membros fundidos (**Figura 1.1**). Do ponto de vista estrutural e de composição, o **Thz** é bastante versátil, uma vez que são compostos aromáticos contendo os heteroátomos nitrogênio e enxofre, que podem funcionar como sítios de coordenação com diferentes afinidades químicas, além de fornecer ao heterociclo propriedades eletrônicas únicas. Os blocos-N,S, têm sido alvo na arquitetura de ligantes para redes de coordenação e também na síntese de polímeros condutores ou ainda em compostos com propriedades fotovoltaicas.¹⁻⁴

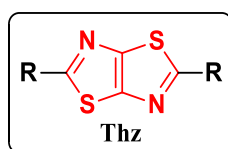
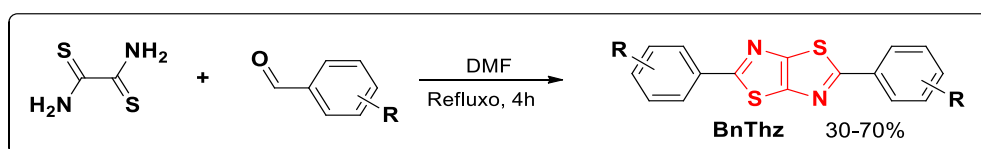


Figura 1.1: Estrutura do heterociclo condensado *tiazolo[5,4-d]tiazol*.

No contexto de preparação de compostos de coordenação, o grupo **Thz** tem demonstrado ser um excelente bloco para construção de ligantes, pois a presença simultânea de uma base mole (S) e uma base dura (N) permite coordenação com íons metálicos de diferentes afinidades. Foram preparados complexos supramoleculares,⁵ e polímeros de coordenação com metais representativos^{6,7} e de transição.^{3,8,9} Compostos com coordenação por ambos sítios foram obtidos utilizando os íons Pt(II) e Pd(II).¹⁰ No campo da eletrônica molecular, os grupos **Thz** têm sido alvo de diversas pesquisas por apresentarem propriedades eletrônicas semelhantes aos tiofenos, e destaca-se como a principal vantagem a maior estabilidade frente à oxidação.⁴ Somado ao forte empilhamento por interações dos orbitais π do tipo π - π *stacking* no estado sólido, o que proporciona uma maior mobilidade de carga. Essas características são cruciais em aplicações óptico-eletrônica com ênfase em células fotovoltaicas orgânicas (OPVs),¹¹ em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs).^{1,12}

1.1.1 Síntese do grupo Thz

A síntese do grupo **Thz** foi reportada em 1960 por Ketcham *et al* ao estudar a reação entre a ditiooxiamida e aldeídos aromáticos (**Esquema 1.1**).² Pouco tem sido estudado quanto ao desenvolvimento de novas metodologias de preparação do **Thz**, e no tocante dos derivados 2,5-diariltiazolo[5,4-d]tiazol (**BnThz**), apenas três foram reportadas até recentemente.⁴ A síntese clássica, mesmo apresentando rendimentos inferiores a 70%, tem sido preferível devido à facilidade de purificação dos produtos. A forte interação π entre os grupos **Thz**, em especial os **BnThz**, e a rigidez molecular torna-os bastante insolúveis, e na maioria dos casos apenas uma filtração fornece produtos espectroscopicamente puros.



Esquema 1.1: Síntese dos derivados do 2,5-diariltiazolo[5,4-d]tiazol (**BnThz**).

Neste trabalho planejamos a síntese de uma série de ligantes bipyridínicos e policarboxílicos para preparação de redes de coordenação (RC) (**Figura 1.2**). No entanto, no processo de caracterização por absorção UV-Vis das bipyridinas, percebemos um pronunciado fotocromismo, que despertou o interesse em investigar suas propriedades tanto em solução quanto no estado sólido. Os derivados carboxílicos mostraram-se bastante insolúveis, que dificultou a preparação das RCs. Em contrapartida, sabíamos que essa insolubilidade vinha das fortes interações intermoleculares, e dessa forma buscamos alternativas em aplicá-los em novos materiais (no estado sólido) que tirassem proveito dessa característica.

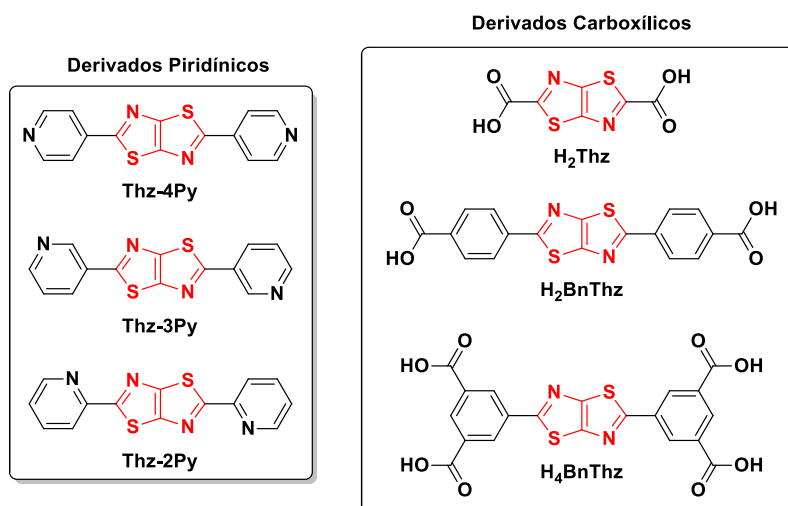


Figura 1.2: Ligantes planejados derivados do **Thz** contendo grupos piridínicos ou carboxílicos.

1.1.2 Planejamento de Cromóforos

Materiais orgânicos tem chamado bastante atenção nos últimos anos, em particular, na construção de dispositivos eletrônicos como as células fotovoltaicas, sejam elas puramente orgânicas ou híbridas. Neste contexto, tem-se tentado, de forma exploratória, a construção de cromóforos com propriedades eletrônicas controláveis, ou seja, modulação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO. Desta forma torna-se necessário produção exploratória de unidades rígidas aromáticas contendo grupos doadores e/ou receptores com o objetivo de alcançar compostos com alto desempenho optoeletrônico. Para isso, a química orgânica tem desempenhado papel fundamental realizando modificações químicas em cromóforos clássicos e produzindo novas moléculas com propriedades inéditas. A estratégia mais comum é fixar um centro aromático rígido (π) e adicionar grupos terminais doadores (**D**) e/ou aceptores (**A**) de elétrons (**Figura 1.3**). No entanto, diversas configurações dos grupos doadores e aceptores podem ser adotadas para um mesmo centro rígido: **D-D- π -A**, **D- π -D**, **D-A- π -A** etc.^{13,14,15}

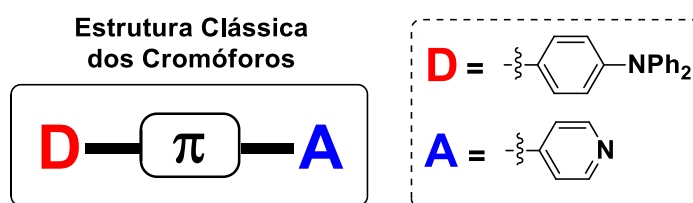


Figura 1.3: Estrutura clássica de cromóforos (*esquerda*) e exemplos de grupos doadores e aceitador básicos (*direita*).

A modulação dos orbitais de fronteira também pode ser feita alterando-se as propriedades físicas e/ou químicas do meio a mudança na coloração dos cromóforos. A exemplo disso, podemos destacar os seguintes fenômenos: alteração da polaridade do solvente (solvatocromismo), a temperatura (termocromismo), exposição a radiação UV (fotocromismo) e variando o pH (acidocromismo).^{16,17} Destacamos os grupos aminas aromáticas (**D**) e piridínicos (**A**) por apresentarem basicidade pronunciada e suas propriedades fotofísicas podem ser moduladas por protonação.^{18,19}

1.2 Compostos Viologens

Dentro das perspectivas de condutividade de matérias orgânicos os tetratiofulvaleno (TTF) são os blocos de construção molecular mais difundidos na literatura. Os mais conhecidos são os sais de transferência de carga compostos por TTF e tetracianoquinometano (TCNQ) que apresentam condutância metálica.²⁰ De modo geral, os compostos orgânicos formados por um

par doador-aceitador de transferência de carga (CT) a partir dessas interações podem exibir comportamento condutores ou até mesmo semicondutores.²¹ Recentemente, sais orgânicos derivados de biperidínio e carboxilato apresentaram uma mobilidade de carga efetiva (μ_{eff}) características do comportamento semicondutores após serem irradiados com luz UV (**Figura 1.4**). Acompanhado por um processo de mudança de cor o que os tornam atraentes para aplicação em armazenamento de informação ou ainda como interruptores fotônicos.^{22,23}

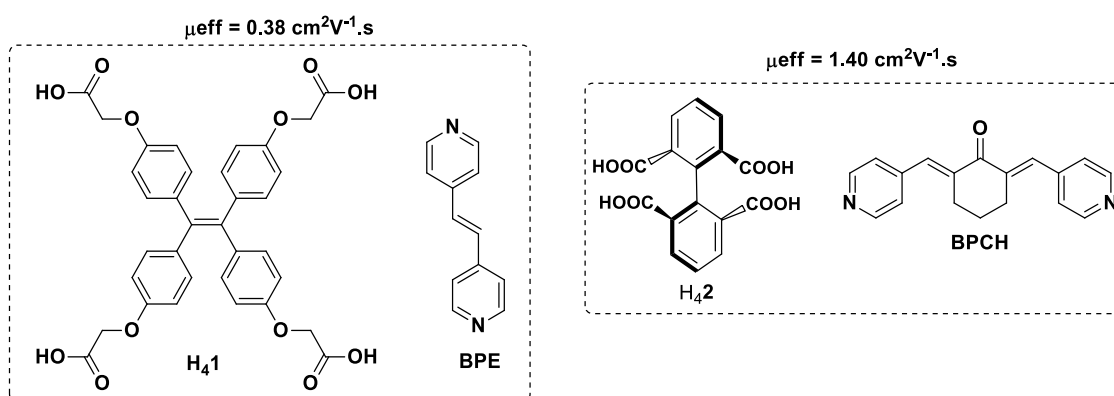


Figura 1.4: Moléculas constituintes dos sais de orgânicos que apresentaram comportamento de semicondutores.^{22,23}

As moléculas da **Figura 1.4** apresentam-se na forma de sal (carboxilato de biperidínio) que são conhecidos com Viologens (V^{2+}). Estes compostos são amplamente estudados por exibir fotocromismo por transferência de elétron (ET). São definidos como sais de *N,N'*-dissubstituído-biperidínio (em alguns casos monossubstituídos) em que os substituintes podem ser hidrogênio, oxigênio ou grupos alquilas. O fenômeno de ET para os V^{2+} envolve sua redução reversível de dois elétrons, sendo que o primeiro gera uma espécie mais estável (cátion radical) e, o segundo, uma espécie neutra e muito instável frente à oxidação (**Figura 1.5a**). Essa classe de compostos se desenvolveu a base dos sais derivados da 4,4'-biperidina (Bpy), e no entanto tem surgido na literatura os chamados de “viologens estendidos”, que são sais de biperidínios espaçados por conectores conjugados (**Figura 1.5b**).²⁴

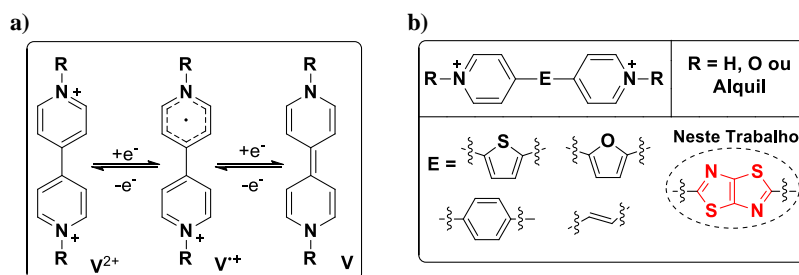


Figura 1.5: a) Processo de transferência de elétrons dos viologens; b) Estrutura dos Viologens Estendidos.

Os viologens mais simples *N,N'*-dihidro-bipiridina era limitados aos ácidos inorgânicos, no entanto os ácidos carboxílicos orgânicos apresentam-se com uma alternativa muito atraente para preparação desses sais por serem mais numerosos e de estrutura planejáveis. Contudo, nem todos os sais de Bpy com ácidos carboxílicos apresentaram fotocromismo e com isso, foi realizado recentemente um estudo teórico e experimental de forma a racionalizar os parâmetros estruturais que determinam se o fotocromismo pode ou não acontecer. *Guo et. al.* reuniram nove exemplos de adutos cristalinos da 4,4'-bipiridina com diversos ácidos benzoicos e testaram o fotocromismo por ET desses sais, onde demonstraram que as interações π de empilhamento não influenciavam significativamente tinham influência sobre tal fenômeno. Demonstrou-se que a protonação dos grupos piridínicos e a presença da ligação de hidrogênio N-H---O são determinante para a transferência de elétron a partir do carboxilato (**Figura 1.6**).²⁵ Esse estudo pode orientar na construção de novos sais que apresentem fotocromismo variando além da estrutura na bipiridina a dos ácidos carboxílicos utilizados.

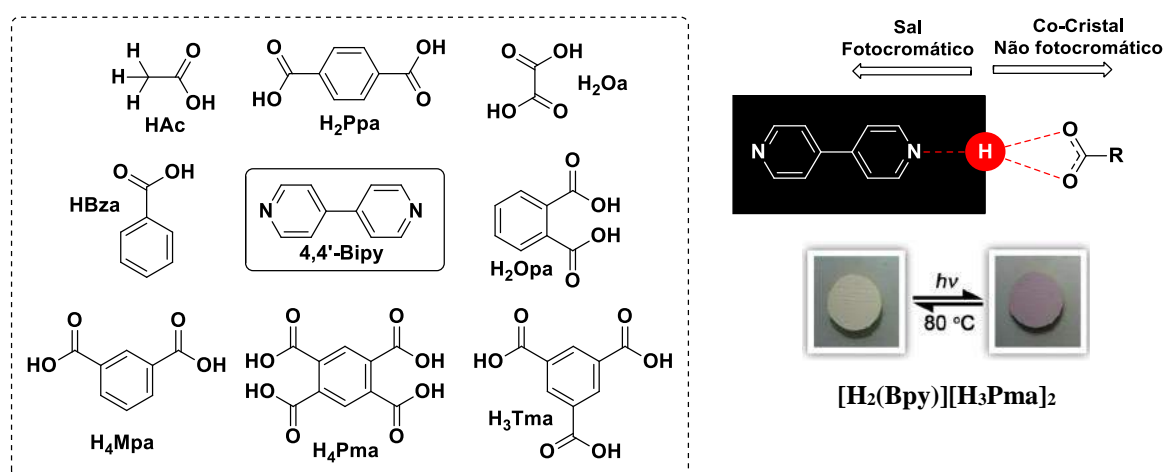


Figura 1.6: Viologens derivados de ácidos carboxílicos (*esquerda*). Modelo que explica a existência do fotocromismo por ET (*direita*).²⁵ (adaptada da ref. 14).

Tem emergido nos últimos anos uma nova classe de compostos à base de viologens, seja incorporando-os em redes de coordenação ou, ainda, bipiridinas ligando centros metálicos (M-Bpy-M). Essa nova classe, além de apresentar fotocromismo semelhantes aos análogos viologens convencionais, pode também exibir as propriedades particulares dos metais formando uma nova classe de materiais: os metal-viologen (*metalviologens*).^{26–31} Na **Figura 1.7** temos a representação do fotocromismo de um composto metal-viologens de Zn(II) que muda sua coloração do amarelo para azul pelo fenômeno de transferência de elétron após irradiação UV.²⁷

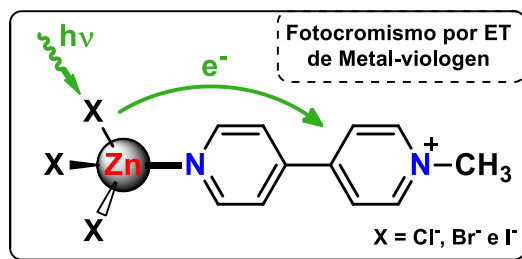


Figura 1.7: Fotocromismo de metal-viologen de Zn (II).²⁷ (adaptada da ref. 21).

O mecanismo para a formação do cátion radical tem sido proposto, via transferência de elétron do ânion ao estado excitado dos cátions bipiridínio.²³ Estudos recentes por de espectroscopia de fotoelétrons excitado por raios X (XPS) têm corroborado tal mecanismo.^{27,31} A caracterização do fotocromismo em materiais no estado sólido também é realizada por espectro de reflectância difusa no UV-Vis e/ou fotoluminescência, para identificação dos fotoprodutos pela alteração, juntamente com análise de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para confirmação da presença radicalar e confirmação do fenômeno de ET. É importante mostrar a manutenção estrutural por difração de raios X de pó (DRX) e, conseqüentemente, de composição por análise dos espectros de infravermelho (IV).

1.3 Cristais Líquidos e suas Aplicações

Os materiais orgânicos formam a base de uma classe de compostos muito importantes na atualidade por serem materiais de origem sintética que combinam as virtudes como flexibilidade e leveza. Com propriedades físicas não convencionais, do tipo óptica, eletro-óptica, magnética e propriedades elétricas características que podem conferir um comportamento de condutores, semicondutores ou supercondutores, usualmente empregados na indústria eletrônica.^{32,33} Os cristais líquidos (CL's) representam um estado único da matéria, que combina ordem e fluidez. Esta combinação é uma característica fundamental para as aplicações de materiais CL em diferentes áreas, onde os *displays* se destacam. O potencial das aplicações dos CLs como semicondutores orgânicos nos próximos dez anos é imenso, na fabricação de dispositivos de componente ultraleves, de baixo consumo de energia, baixo custo, e mais eficientes que os componentes baseados em semicondutores inorgânicos utilizados atualmente.³⁴ Os CLs abrem, assim, todo um horizonte de novos materiais e de aplicações em tecnologias nas escalas micro- e nanométricas.^{35,36} Entre os componentes que já são produzidos ou que estão em desenvolvimento com base em semicondutores orgânicos temos os sensores, os diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs),^{32,37} para utilização em mostradores (displays)³⁸ e em iluminação, memórias, transistores, lasers e células solares.^{39,40} Novos rumos estão sendo

tomados e, em 2006 Pablo *et. al.* demonstraram que um meio de cultura à base de CL foi utilizado para comunicar, em tempo real, sobre a diferenciação de células estaminais embrionárias (ou células-tronco) (**Figura 1.8a**).⁴¹ O mesmo grupo de pesquisa, em maio de 2012, demonstrou em um estudo computacional que os cristais líquidos manipulados em menor escala, podem induzir auto-organização de moléculas em morfologias inéditas e com isso gerar uma nova classe de matérias com novas propriedades (**Figura 1.8b**).³⁶

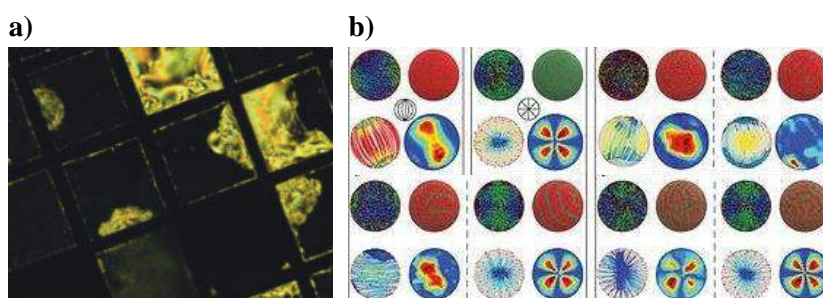


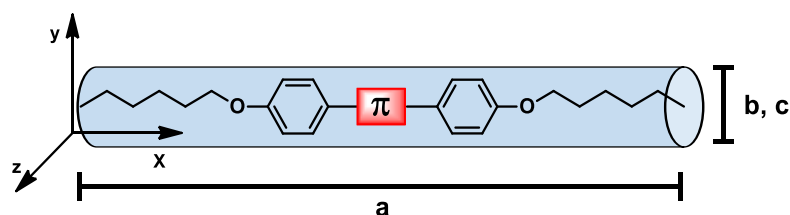
Figura 1.8: Novos rumos de aplicação dos CLs: **a)** Meio de cultura à base de CL para monitoramento da diferenciação das células troncos; **b)** CL manipulados em escalas manométricas induz morfologias inéditas.^{36,41}

1.3.1 Classificações e Definições dos CLs

O estado intermediário entre o líquido e sólido é definido como cristal líquido (CL), em outras palavras, é um fluido ordenado. As fases que caracterizam o estado CL são chamadas de mesofase e seus constituintes como mesógenos. Esses nomes derivam do termo *mesomórfico* (do grego *meso*, “entre”; e *morphe*, “forma”; *mesos morpho* significa, portanto: entre duas formas, estados, no caso, entre os estados líquido e sólido).^{42,33} Os CLs estão divididos em duas principais classes quanto aos fatores que levam à formação das mesofases: os liotrópicos (moléculas anfifílicas: solventes, concentração temperatura e pressão) e os termotrópicos (temperatura).^{32,36,42}

Neste trabalho, abordaremos apenas os CLs termotrópicos e o uso do termo cristal líquido é referente a esse tipo. Estes subdividem-se, quanto à geometria dos mesógenos, em vários grupos. Em particular, abordaremos neste trabalho, os CLs calamíticos e discóticos. Em ambos os casos tem-se anisometria molecular, ou seja, diferenças nas dimensões da molécula.^{43,44} As moléculas calamíticas apresentam um dos seus eixos moleculares muito maiores que os outros dois (**a** >> **b**, **c**), e sua forma assemelha-se à de um bastão (**Figura 1.9i**). Já as moléculas discóticas apresentam dois de seus eixos moleculares muito maiores do que o terceiro (**a**, **b** >> **c**), logo sua estrutura se assemelha à de um disco (**Figura 1.9ii**).^{42,45}

i) Anisometria Calamítica



ii) Anisometria Discótica

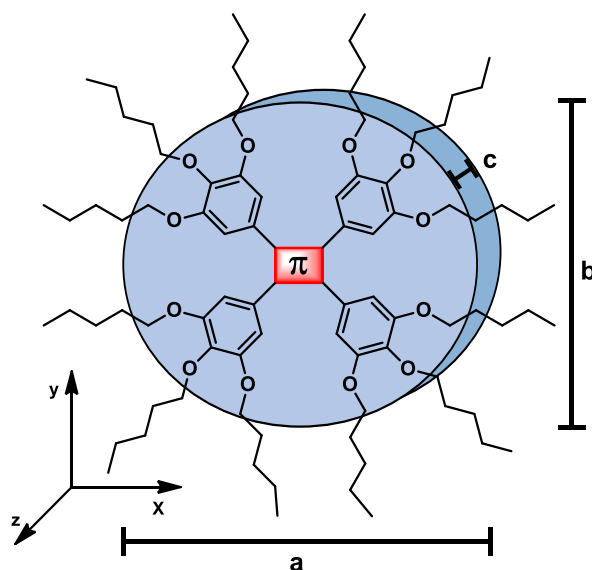


Figura 1.9: Cristais líquidos com anisometria: i) calamíticos e ii) discótico.

A anisometria molecular exigida é conseguida ao adicionarmos cadeias alifáticas flexíveis a centros rígidos de diferentes formatos. A princípio a geometria define o tipo de mesofase que o CL vai apresentar, mas muitas vezes a interação intermolecular direciona moléculas calamíticas, por exemplo, a formarem mesofases discóticas.³⁴ Por esse motivo é fundamental a classificação do tipos de mesofases. As mesofases apresentam-se quanto à organização molecular. As mesofases mais comuns encontradas para as calamíticas são as nemáticas (N) e esmélicas (Sm) enquanto para as discóticas são as nemáticas discóticas (N_D) e colunares (Col). Como nas transições de fase clássicas (sólido < líquido < gasoso), as transições das mesofases seguem na direção de maior entropia. Nesse contexto, as mesofases N e N_D apresentam a maior entropia pois seu ordenamento molecular é apenas orientacional, enquanto as Sm e Col apresentam ordenamento posicional (formação de camadas ou colunas) e orientacional. Devido a essa maior organização, as mesofases N e N_D apresentam menor viscosidade, assemelhando-se ao estado líquido, em comparação com as Sm e Col que são mais rígidas e semelhantes aos sólidos (**Figura 1.10**).^{34,42}

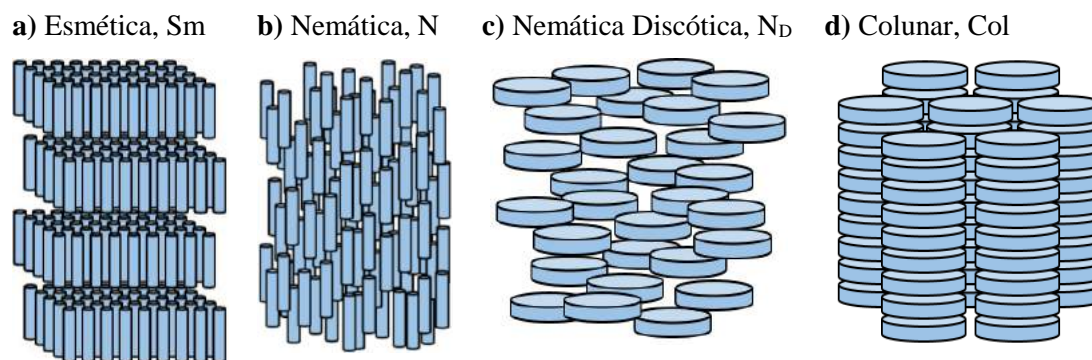


Figura 1.10: Arranjo molecular dos mesógenos calamíticos (a e b) e discóticos (c e d).^{42,34,45}

O crescente potencial de aplicação dos CLs tem exigido bastante da química orgânica sintética no sentido de produzir novas moléculas com uma grande variedade geométrica e de composição. O planejamento sintético na montagem molecular dos CLs visa introduzir grupos funcionais de interesse de forma a alcançar as exigências estruturais da molécula final. No geral, pretende-se obter moléculas com sistemas aromáticos conjugados centrais e cadeias alifáticas terminais. Várias estratégias são utilizadas para controlar as propriedades térmicas das mesofases, como aumentar o número de cadeias alifáticas (o que tende a diminuir a temperatura das transições), ou ainda, alterar o tamanho dos centros rígidos de forma a modificar as interações intermoleculares e gerar novas mesofases.^{34,42,46} Neste sentido, os heterociclos vêm desempenhando um excelente papel em fornecer aos centros rígidos diferentes polaridades e novas geometrias, o que provoca forte influência nas propriedades físicas e, conseqüentemente, no comportamento mesomórfico. A exemplo disso, a **Figura 1.11a** mostra que na ausência dos tiofenos a molécula apresenta mesofase calamítica N e quando são adicionados a nova molécula apresenta comportamento discótico. Este comportamento é atribuído a uma maior interação do tipo π - π forçando a organização em colunas. Na **Figura 1.11b** o comportamento de sólido comum é alterado para o CL pela mudança na polaridade da molécula ao adicionar grupos cloreto que aumentam as interações dipolares.^{47,48}

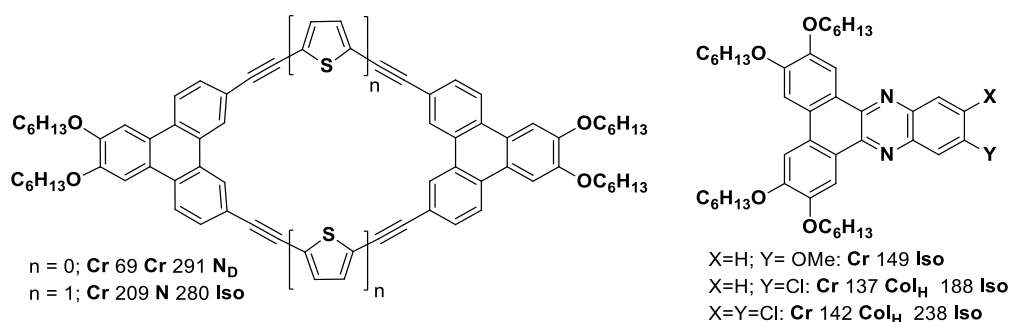


Figura 1.11: Controle nas propriedades térmicas: a) adição de heterociclo;⁴⁷ b) mudança na polaridade da molécula.⁴⁸

Pensando nisso, planejamos a síntese de CLs contendo o grupo **Thz**, como centro rígido fazendo variar os conectores orgânicos e o número de cadeias laterais com objetivo de estudar suas influencias nas propriedades térmicas dos cristais líquidos.

1.3.2 Caracterização das Mesofases

A caracterização de uma mesofase é baseada na organização molecular e nas energias envolvidas nos processos de transição de fase. A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), através da análise das texturas, e a difratometria de raios X (DRX) com temperatura variada, através do padrão dos picos de difração, fornecem informações quanto à organização molecular, enquanto a calorimetria diferencial de varredura (DSC) fornece as energias das transições de fase. Estas técnicas estão descritas individualmente abaixo:^{45,49,50}

a) Microscopia Óptica de Luz Plano-Polarizada (MOLP): Os CLs possuem o fenômeno de birrefringência, ou seja, quando um feixe de luz incide em um meio anisotrópico, gera dois feixes refratados. No estado líquido cristalino tem-se vários domínios de orientação anisotrópica e, ao colocar tal amostra entre dois polarizadores cruzados, são gerados padrões complexos de luz e cores, conhecidos como texturas. Essas texturas fornecem informações do tipo de organização que ocorre dentro da mesofase, o que na maioria dos casos nos permite a identificação da mesofase (**Figura 1.12**). Essa técnica, apesar de ser bastante útil, é um tanto subjetiva e deve ser utilizada juntamente com DSC e DRX.⁵⁰

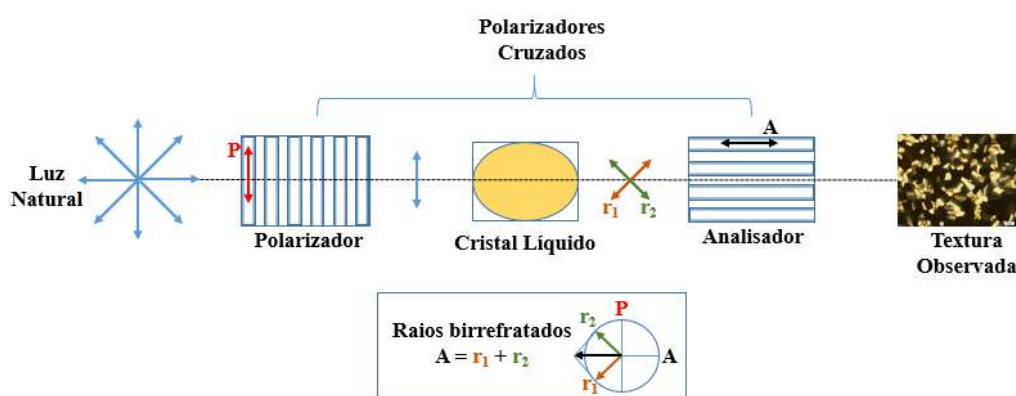


Figura 1.12: Ilustração do funcionamento do MOLP e do fenômeno de birrefringência nos CL's.

b) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): Técnica capaz de medir as variações de entalpia envolvidas nas transições de fases. Em um mesmo compartimento e em porta-amostras separados, a amostra e um material de referência (com capacidade calorífica conhecida) são aquecidos (ou resfriados) simultaneamente, de forma que toda energia absorvida (ou liberada)

pela amostra nas transições de fase é compensada pela referência, de forma a restaurar o equilíbrio térmico. A manutenção deste equilíbrio desloca a linha de base gerando um sinal, e o fluxo de calor é proporcional a área dessa curva. Desta forma é possível obter informação sobre a natureza das transições pela magnitude da entalpia molar. Uma vez que as transições entre sólido-CL e CL-líquidos são bem menores quando comparadas com a transição sólido-líquido.⁵⁰

c) Difração de Raio X com Temperatura Variada (DRX): Esta técnica complementa a MOLP e DSC na caracterização das mesofases, pois fornece informações de distância entre as camadas ou colunas através do padrão de picos no difratograma. Assim podemos caracterizar com mais precisão o arranjo espacial dos mesógenos. A ordem posicional dos mesógenos permite aplicar a Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$), a qual é utilizada para sólidos, desta forma temos informações de posição moleculares e dos planos atômicos.⁵⁰

Informações adicionais podem ajudar na caracterização dos cristais líquidos e suas mesofases. A informação sobre a estabilidade térmica é importante para identificação da faixa de temperatura que pode ser trabalhada, o que pode ser feito por análise termogravimétrica (TGA) em diferentes atmosferas (O₂, N₂ etc). Outra técnica bastante utilizada é a fotoluminescência que nos permite explorar a influência, nos espectros de emissão/excitação dos mesógenos, nos estados sólido, líquido cristalino e líquido.^{34,45}

2 Objetivos

Neste trabalho temos como os seguintes objetivos gerais:

- 1) Síntese e estudo das propriedades redox e eletrocromicas de derivados piridínicos do **Thz** e posterior preparação de sais fotocromáticos do tipo viologens;^{23,25}
- 2) utilização dos centros rígidos dos derivados carboxílicos do **Thz** para a construção de moléculas com novos grupos funcionais para a obtenção de cristais líquidos.⁴²

2.1 Compostos Viologens

- **Estudo em Solução:** Temos como objetivo a síntese de bipyridinas estendidas do tipo $X,X'-(\text{tiazolo}[5,4-d]\text{tiazol-2,5-diyl})\text{bis}(\text{piridínio})$ (com $X,X' = 2,2'; 3,3'$ ou $4,4'$) para estudo de acidocromismo via fotoprotonação com subsequente estudo de suas propriedades de atividades redox definindo os potenciais de pico para os processos reversíveis. Frente a esses resultados realizamos espectros monitorando eletrólise e fizemos um comparativo com os resultados de fotoprotonação de forma a correlacionar ambos fenômenos.
- **Estudo no Estado Sólido:** preparar sais *trifluoracetato* de $X,X'-(\text{tiazolo}[5,4-d]\text{tiazol-2,5-diyl})\text{bis}(\text{piridínio})$ (com $X,X' = 2,2'; 3,3'$ ou $4,4'$) do tipo hidrogeno-viologens estendidos além de investigação seu comportamento frente a radiação UV. Os sais que apresentaram comportamento fotocromático, serão investigadas as mudanças nos espectros de reflectância difusa no UV-Vis (absorção de sólidos), fotoluminescência, como também as mudanças na coloração vista a olho nu, por fim, avaliaremos a presença de radicais estáveis por EPR e a manutenção da estrutura dos sais.

2.2 Cristais Líquidos

Temos trabalho na síntese de ligantes rígidos derivados dos grupos tiazólicos para estudo das propriedades luminescentes em redes de coordenação.^{8,7} No entanto esses grupos têm demonstrado fortes empacotamento π o que nos estimulou a explorar suas influências no estado líquido cristalino e em resposta no estudo das propriedades luminescentes. Iniciamos o trabalho no planejamento das moléculas com posterior síntese e caracterização, bem como o estudo de propriedades termo-ópticas de compostos moleculares funcionais líquido-cristalinos contendo grupos tiazóis. Desta forma, temos o objetivo de contribuir ao conhecimento científico na

procura do entendimento da relação entre estrutura molecular e suas propriedades mesomórficas e luminescentes. Desta forma, o trabalho tem como principais metas:

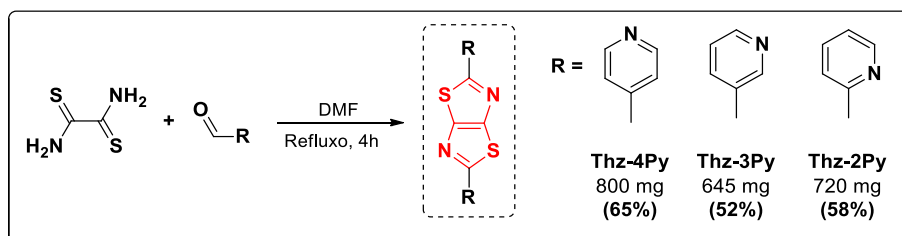
- Síntese dos intermediários (aldeído, fenóis e tetrazóis) com substituições, $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$, nas posições **3,5** e **3,4,5**.
- Síntese de novas moléculas com o grupo rígido *tiazolo[5,4-d]tiazol*, variando os conectores orgânicos (sem conector, éster, amida e oxadiazol), o número de cadeias (um, dois e três) e a posição dessas cadeias ligadas ao anel aromático (**4**; **3,4**; **3,5**; **3,4,5**);
- Caracterizar os compostos por meio de ponto de fusão e análises de IV, AE, RMN- ^1H e RMN- ^{13}C .
- Estudar e caracterizar as mesofases obtidas por meio das técnicas de MOLP, DSC e DRX e com suas estabilidades térmicas por meio de TGA.
- Estudar as propriedades luminescentes das moléculas finais, em particular as dos nos estados sólido, líquido-cristalino e isotrópico, o que pode nos permitir inferir sobre a formação de dímeros em mesofases discóticas de mesógenos calamíticos.

3 Compostos Viologens

3.1 Bipiridinas Estendidas

3.1.1 Síntese e Caracterização

Sintetizamos três bipiridinas estendidas, espaçadas com o grupo *tiazolo*[3,5]*tiazole* nas posições 2,2' (**Thz-2Py**), 3,3' (**Thz-3Py**) e 4,4' (**Thz-4Py**), as quais caracterizamos por RMN-¹H, RMN-¹³C, IV e análise elementar. Utilizamos a ciclização térmica a partir da condensação entre o ditiooxiamida e os aldeídos (isonicotinaldeído, nicotinaldeído e picolinaldeído) como pode ser visto no **Esquema 3.1**.



Esquema 3.1: Síntese do grupo tiazole[5,4-d]tiazol via ciclização térmica oxidativa.

A síntese consiste em adicionar ambos reagentes em DMF e submeter a refluxo durante 4 horas, o que fornece um produto bastante insolúvel. Após filtração simples e recristalização em etanol, obtivemos os produtos em bons rendimentos e excelente pureza em um procedimento muito simples. Podemos racionalizar a variação nos rendimentos com a posição do N na piridina, onde a posição 4,4' forneceu o maior e 3,3' o menor rendimento. Para isso precisamos entender o mecanismo da ciclização térmica,^{2,4} que consiste em uma condensação seguida por uma oxidação passando por intermediário contendo hidrogênios alfa (**Figura 3.1**).

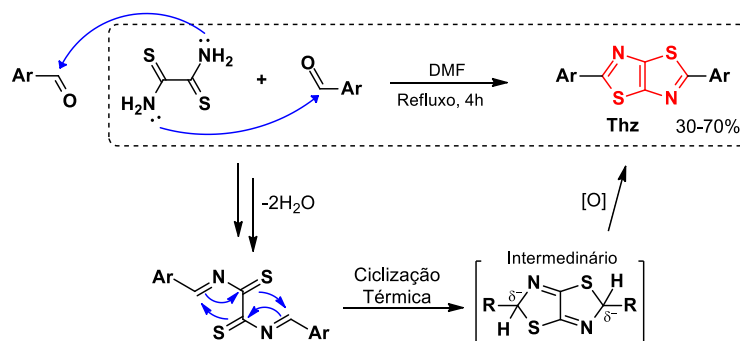


Figura 3.1: Mecanismo proposto para formação dos grupos Thz via ciclização térmica oxidativa.

A etapa de oxidação é favorecida pelo aumento do caráter ácido desses hidrogênios o que nos faz pensar no caráter indutivo do grupo piridil. No entanto, tal efeito não varia significativamente com a posição do átomo de nitrogênio e sim com a identidade do grupo (no caso piridil, $R = \text{Py}$). Desta forma o efeito que deve prevalecer é o efeito de ressonância do grupo piridina que tem as posições *orto* e *para* ativadas positivamente (**Figura 3.2a**). Desta forma as substituições na posição 2 e 4 do anel piridínicos tem um maior caráter retirador de elétron do átomo adjacente ao anel (**Figura 3.2b**) o que justifica o maior rendimento para o **Thz-2Py** e **Thz-4Py**, uma vez que os prótons alfa do intermediário são mais ácidos.

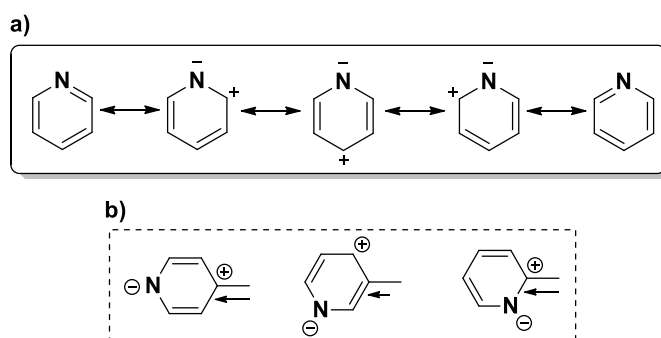


Figura 3.2: a) Estrutura de ressonância da piridina; b) Influência da ressonância em piridinas substituídas.

Devido à baixa solubilidade das bipyridinas realizamos as análises de ressonância magnética em solução de ácido trifluoracético (TFA) puro. Nos espectros de RMN- ^{13}C obtivemos cinco sinais para o composto **Thz-4Py** e 7 para os compostos **Thz-2Py** e **Thz-3Py**, o que está de acordo com a simetria dos compostos. O solvente, ácido TFA, protona os grupos piridil o que provocou deslocamento dos sinais no espectro de RMN- ^1H campo baixo ($\sim 10,5$ ppm). Tal resultado está compatível com o esperado para o efeito de protonação de anéis piridínicos.⁵¹ Podemos observar na **Figura 3.3** os espectros de RMN- ^1H onde os compostos apresentaram padrões de sinais e acoplamentos compatíveis com anéis piridínicos substituídos (*orto*, *meta* e *para*). O composto **Thz-4Py** apresentou dois dubletos um em 10,63 ppm (Ha) e outro em 10,86 ppm (Hb). O composto **Thz-3Py** apresentou um duplo dubleto em 10,20 ppm (Hb), um dubleto em 10,85 (Hc), um dubleto em 11,09 ppm (Ha) e um singleto em 11,47 ppm (Hd, sobreposto ao sinal do TFA). O composto **Thz-2Py** apresentou um tripleto em 8,65 ppm (Hc), um dubleto em 9,00 ppm (Ha), um tripleto em 9,26 ppm (Hb) e um dubleto 9,42 ppm (Hd). Podemos observar que tanto no composto **Thz-2Py** quanto no composto **Thz-3py** apresentam diferentes valores de constantes de acoplamento ($J^3 = 8,6$ Hz e $J^3 = 6$ Hz). É sabido que J^3 é dependente do ângulo relativo entre os prótons segundo a equação de Karplus (com mínimo em 90°). Sabemos que a ligação $\text{C}=\text{N}$ é mais curta que as ligações $\text{C}=\text{C}$ no anel piridínicos o que provoca um maior ângulo (mais próximo de 90°) entre os átomos $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{do}$

que o ângulo entre os átomos --C=C-C= . Desta forma, o próton ligado ao carbono vizinho ao nitrogênio acopla com um menor valor de J^3 .

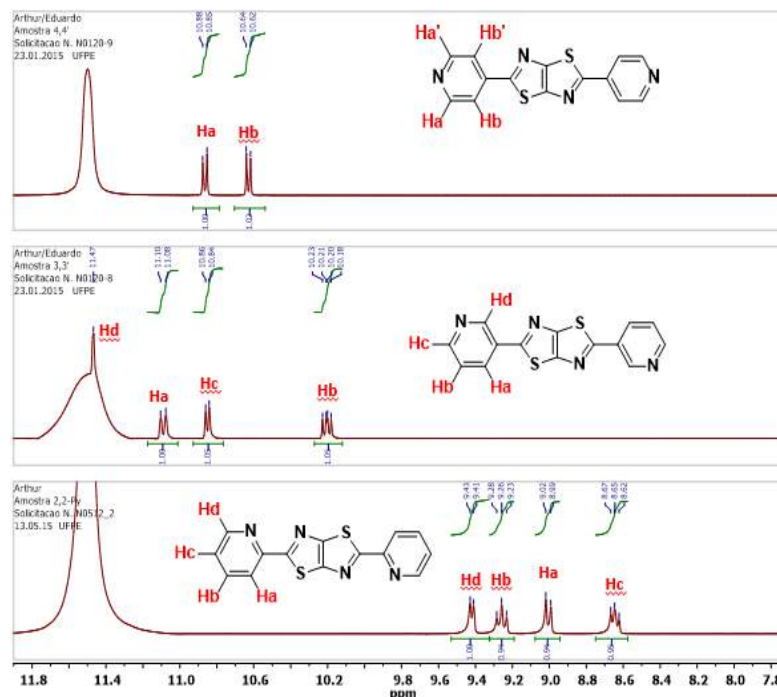


Figura 3.3: Ampliação do espectro de RMN- ^1H (400 MHz) dos compostos **Thz-4Py**, **Thz-3Py** e **Thz-2Py** em TFA.

Observamos que o composto **Thz-2Py** apresentou sinais em deslocamentos químicos mais altos que os **Thz-3Py** e **Thz-4Py**, o que sugere que esse composto não esteja protonado, pois a carga positiva localizada no nitrogênio protonado (PyH^+) provoca uma diminuição da densidade eletrônica em seus carbonos vizinhos.^{51,52}

3.1.2 Espectros de Absorção no UV-Vis

As bipyridinas, apesar de serem bastante insolúveis, apresentaram uma solubilidade considerável em solventes clorados ($<10^{-4}$), com isso realizamos os espectros de absorção em soluções de clorofórmio. Percebemos uma mudança nos espectros de absorção quando submetíamos as soluções à radiação com comprimento de onda entre $\lambda < 290$ nm. Percebemos tal comportamento para os três compostos (**Thz-2py**, **Thz-3Py** e **Thz-4Py**). Não sabíamos qual a “reação” fotoquímica responsável pela mudança no espectro, mas suspeitávamos ser a fotoprotonação dos grupos nitrogênicos piridínicos. Para testar esta hipótese, inicialmente irradiamos a amostra durante cinco minutos com radiação UV ($\lambda = 254$ nm), o que provocou o deslocamento das bandas para o vermelho (*redshift*) devido à fotoprotonação dos grupos piridínicos. Em seguida, adicionamos um excesso de base (10 μL de uma solução 1 M de Et_3N)

o que provocou o retorno ao estado inicial (desprotonação) e por fim adicionamos excesso de um ácido (50 μL de uma solução 1 M de TFA) o que provocou o mesmo deslocamento via exposição à radiação UV (**Figura 3.4**).

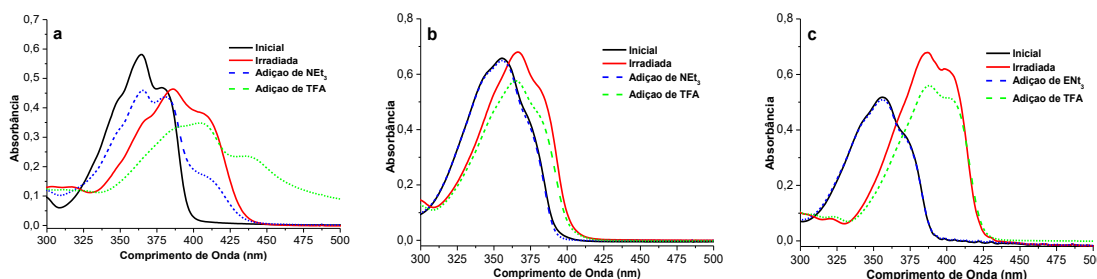


Figura 3.4: Espectros de absorção das biperidinas em CHCl_3 com Fotoprotonação *versus* Acidocromismo: a) Thz-2Py ($1,64 \times 10^{-5}$ mol/L); b) Thz-3Py ($1,64 \times 10^{-5}$ mol/L); c) Thz-4Py ($1,35 \times 10^{-5}$ mol/L).

Acreditamos que a protonação acontece apenas nos grupos piridínicos uma vez que são intrinsecamente básicos ($\text{pK}_a = 4,0\text{-}6,5$) enquanto os nitrogênios do grupo *tiazolo*[3,5]*tiazol* são bases muito fracas ($\text{pK}_a = 2,5$).^{4,5} Desta forma, mesmo em TFA puro ou em solução aquosa em ácidos fortes (HCl e H_2SO_4) não observamos deslocamentos em relação as soluções irradiadas. Assim, as espécies formadas são espécies diprotonadas $[\text{Thz-2PyH}_2]^{2+}$, $[\text{Thz-3PyH}_2]^{2+}$ e $[\text{Thz-4PyH}_2]^{2+}$ e as formas monoprotônicas coexistem em equilíbrio. As formas básicas dos três compostos apresentaram bandas de absorção na região entre 340-370 nm, apresentando um máximo junto com um ombro que são atribuídos às duas transições $\pi(\text{HOMO})\text{-}\pi^*(\text{LUMO})$ sobrepostas.⁵³ A protonação dos grupos piridínicos aumenta a capacidade de aceitador de elétron da molécula reduzindo a energia do LUMO, o que explica a absorção deslocada para o vermelho apresentando bandas de absorção na região entre 365-410 nm.⁵⁴ Os máximos, assim como os seus deslocamentos provocado pela protonação dos grupos piridínicos, estão dispostos na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1: Comprimento de onda no máximo de absorção da forma ácida e básica e a absortividade molar das três biperidinas em solução de CHCl_3 ou CH_2Cl_2 .

Compostos	Solventes	$\lambda^{\text{B}}_{\text{máx}}/\text{nm}$	$\lambda^{\text{A}}_{\text{máx}}/\text{nm}$	$\Delta\lambda/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{máx}}^{\text{B}} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
Thz-2Py	CHCl_3	364	409	45	$4,79 \times 10^4$
	CH_2Cl_2	364	409	45	$3,52 \times 10^4$
Thz-3Py	CHCl_3	356	366	10	$5,26 \times 10^4$
	CH_2Cl_2	355	364	9	$3,98 \times 10^4$
Thz-4Py	CHCl_3	355	401	46	$4,99 \times 10^4$
	CH_2Cl_2	355	401	46	$3,83 \times 10^4$

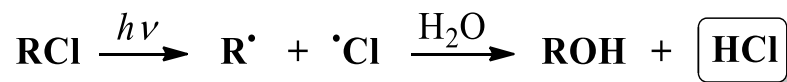
$\lambda^{\text{B}}_{\text{máx}}$ = forma básica; $\lambda^{\text{A}}_{\text{máx}}$ = forma diprotonada.

As formas ácidas dos três compostos apresentaram um deslocamento para o vermelho no espectro de absorção devido a protonação dos grupos piridínicos. O composto **Thz-2Py** na forma básica apresentou absorção máxima em $\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 35200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e dois ombros em 348 nm e 382 nm, após a fotoprotonação não observamos total protonação dos grupos piridínicos. Tivemos uma diminuição do máximo (364 nm) e o surgimento de uma banda de absorção em 409 nm que atribuímos ao $[\text{Thz-2PyH}_2]^{2+}$, no entanto, a banda em 382 nm é mantida praticamente constante o que sugere a presença da espécie $[\text{Thz-2PyH}]^+$ em equilíbrio. A protonação provocada pela adição de TFA consumiu praticamente todo **Thz-2Py** e a banda em 409 nm tornou-se máxima. Ao adicionarmos o TFA a solução ficou turva (saturação do sal $[\text{Thz-2PyH}_2]\text{Cl}_2$) pela formação de um precipitado que provocou um aumento na linha de base e uma banda adicional em 437 nm. O composto **Thz-3Py** na forma básica apresentou absorção máxima em $\lambda_{\text{max}} = 356 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 39800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e um ombro em 344 nm. A forma protonada, $[\text{Thz-3PyH}_2]^{2+}$, apresentou um máximo levemente deslocado para o vermelho $\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$ e o surgimento de um ombro em 383 nm. O composto **Thz-4Py** na forma básica apresentou absorção máxima em $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 38300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e um ombro em 343 nm (bastante semelhante ao **Thz-3Py**). A forma protonada $[\text{Thz-4PyH}_2]^{2+}$ apresentou um máximo deslocado para o vermelho em $\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$ e o surgimento de um ombro em 401 nm.

Testamos a fotoprotonação em outros solventes e não observamos nenhuma alteração nos espectros após irradiação nos seguintes: acetona, acetonitrila, DMF, etanol, THF e tolueno. Por outro lado, além do clorofórmio o diclorometano e o tetraclorometano apresentaram o mesmo fenômeno. Em CH_2Cl_2 não tivemos deslocamentos significativos nos máximos de absorção com relação ao CHCl_3 dos três compostos, contudo tivemos um maior coeficiente de absortividade molar (ϵ) em CH_2Cl_2 (**Tabela 3.1**). O fato do fenômeno só acontecer em solventes clorados faz com que acreditemos que ocorra, na verdade, uma fotodecomposição do solvente gerando alguma espécie ácida que provoca a protonação dos compostos.

É conhecido na literatura que a ligação C-Cl sofre fissão quando irradiada em comprimentos de onda abaixo de 250 nm. Em 1970, *Firestone* e colaboradores estudaram o mecanismo de fotólise do CHCl_3 em fase gasosa, o que rendeu fogsênio e cloreto de hidrogênio. Os trabalhos mais recentes estudaram o mecanismo de fotólise de solventes clorados, catalisada por óxidos e também em moléculas orgânicas com estados de oxidação acessíveis com formação de espécies radicalares. Independente do mecanismo de fotodecomposição dos solventes clorados, em todos eles temos a formação de HCl, o que acreditamos ser a espécie

responsável pelo fenômeno de acidocromismo dos compostos piridínicos aqui estudados (**Esquema 3.2**).^{55–57}



Esquema 3.2: Fotodecomposição dos solventes clorados na presença de água.

Não percebemos uma diferença significativa na velocidade de protonação via fotólise do CHCl_3 e CH_2Cl_2 . No entanto, quando realizamos o processo de secagem (destilação na presença de CaH_2), tivemos uma diminuição significativa no fenômeno de protonação dos compostos que nos leva a acreditar que a água residual seja a fonte de próton gerada via fotólise da ligação R-Cl.

3.1.2.1 Progressão da Fotoprotonação

Nesta seção, estudando a progressão da fotoprotonação dos três compostos em CH_2Cl_2 para identificação dos pontos isosbéticos e, consequentemente identificar as espécies intermediárias de forma a entender o mecanismo de fotoprotonação. O teste consistiu em fazer irradiações sucessivas com uma lâmpada UV ($\lambda < 254 \text{ nm}$) e acompanhar a protonação via análise do espectro de absorção no UV-Vis (**Figura 3.5**). Todos os compostos apresentaram o consumo da forma neutra e o surgimento de uma nova banda referente às formas diprotonadas ($\text{Thz-xPyH}_2\text{Cl}_2$), como também apresentaram pontos isosbéticos que atribuímos aos sais monoprotionadas (Thz-xPyHCl). A exposição por cerca de 100 segundos a radiação foi o suficiente para saturar o mecanismo de diprotonação dos compostos **Thz-3Py** e **Thz-4Py** (gerando o mesmo resultado obtido em solução 0,1 M de TFA). No entanto, o composto **Thz-2Py** não foi totalmente protonado coexistindo com as espécies mono e diprotonadas saturando só após 15 minutos de irradiação (equilíbrio ilustrado na **Figura 3.5**). Apesar de não termos evidências de que piridinas substituídas na posição *orto* possua menor basicidade acreditamos que impedimento estérico possa dificultar a protonação dos grupos piridínicos (como já citado na discussão de RMN- ^1H , **Figura 3.3**).

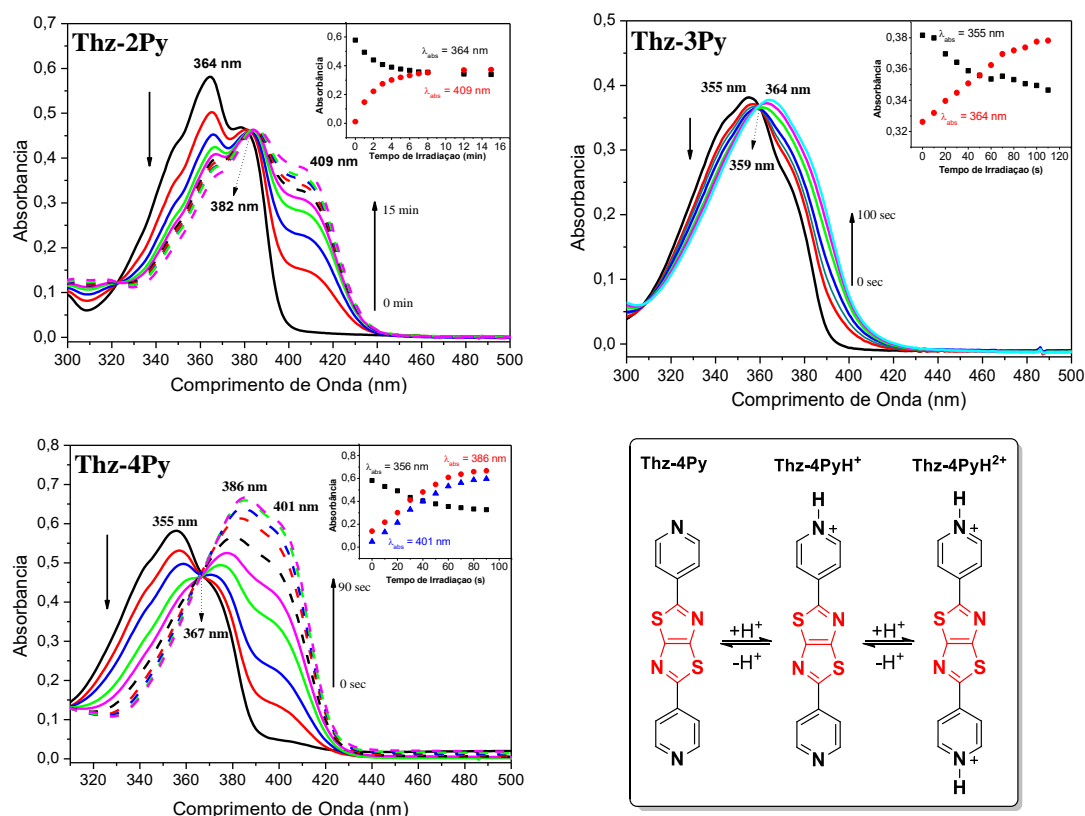


Figura 3.5: Espectros de absorção em solução de CH_2Cl_2 com irradiações (254 nm) sucessivas: **Thz-2Py** ($1,25 \times 10^{-5}$ mol/L), **Thz-3Py** ($0,75 \times 10^{-5}$ mol/L) e **Thz-4Py** ($1,2 \times 10^{-5}$ mol/L) com insert mostrando as curvas de consumo das espécies neutras e formação das diprotonadas. Representação da protonação dos grupos piridínicos.

As curvas temporais demonstraram que as formas diprotonadas $[\text{Thz-2PyH}_2]^{2+}$ e $[\text{Thz-4PyH}_2]^{2+}$ apresentaram um maior valor de ϵ quando comparado às suas formas básicas o que não pode ser afirmado para o $[\text{Thz-3PyH}_2]^{2+}$. Como já citado anteriormente, o abaixamento do LUMO devido a protonação explica o deslocamento batocrômico, neste sentido todos os três compostos estão de acordo. No entanto, no composto **Thz-3Py** esse abaixamento foi pouco expressivo, o que nos leva a acreditar que as estruturas de ressonância para $[\text{Thz-3PyH}_2]^{2+}$ não sejam favoráveis para estabilização da carga positiva por ter substituição em *meta* (como já demonstrado na **Figura 3.2b**). Já para a substituição das posições 2 ou 4 no anel piridínico, as estruturas de ressonância, com carbocátion terciário, fornece uma maior estabilidade dos compostos protonados.¹³ As bipyridinas estendidas, **Py-R-Py**, onde R são grupos aromáticos, são cromóforos deficientes em elétrons do tipo **A- π -A**. Dependendo do caráter doador ou aceitador do grupo R podemos ajustar (aumentando ou diminuindo) a deficiência de elétron do grupo piridil. No nosso caso, o grupo R é o *tiazolo*[5,4-*d*]*tiazol* que é um heterociclo condensado também deficiente em elétrons que faz com que as piridinas terminais tornem-se ainda mais aceitadoras de elétrons.¹ Se somarmos ao fato já citado de que a protonação dos grupos piridínicos aumenta a capacidade de aceitador de elétron da molécula (ao reduzir o

LUMO),⁵⁴ temos um cromóforo do tipo $[H^+A-\pi-A-H^+]$ bastante deficientes em elétrons. A protonação nas partes heterocíclicas do cromóforo causa uma perturbação eletrônica do sistema π , permitindo assim, modular as propriedades ópticas das bipyridinas alterando-se as condições ácidos do meio. Desta forma fica caracterizado o acidocromismo das bipyridinas via decomposição de solventes clorados sensíveis a radiação UVB. Com isso podemos sugerir a aplicação como sensores de radiação danosa presente na luz solar.

3.1.3 Eletroquímica de Espécies Eletroativas

Investigamos as propriedades redox dos três compostos, em solução de CH_2Cl_2 a 0,1 M do eletrólito de suporte TBABF₄, por voltametria cíclica empregando velocidade de varredura de 50 $mV.s^{-1}$. Observamos um comportamento bastante similar entre os três sistemas, caracterizado por um processo reversível de redução de um elétron e um segundo processo de redução irreversível do segundo elétron. Varremos a região anódica (até o limite do CH_2Cl_2) e não observamos nenhum processo de oxidação. Assim, os três compostos são redox ativos apenas para o processo de redução do primeiro elétron (**Figura 3.6**). Realizamos um segundo voltamograma com corte no processo reversível o que provocou um aumento no processo reverso de oxidação o que caracteriza um processo reversível (*em vermelho*). Esquematizamos os processos, genericamente, para os processos reversível (reações **A** e **A'**) e o irreversível (reação **B**). A reação **A** (reversa **A'**) produz o ânion radical **Thz-Py^{•-}** e a reação **B** gera a espécie **Thz-Py^{2•-}** (**Figura 3.6**).

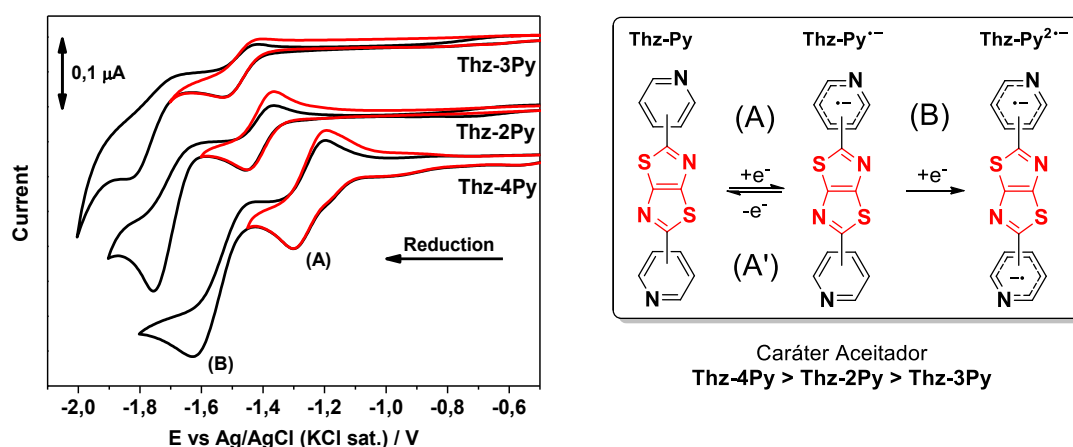


Figura 3.6: Voltamogramas da região catódica (50 $mV s^{-1}$) dos três cromóforos tiazólicos estudados em solução 0,1 M do eletrólito de suporte TBABF₄ em CH_2Cl_2 (*esquerda*); Esquema dos processos de transferências de elétrons propostos para os picos detectados (*direita*).

Ainda como aspectos a serem destacados nos voltamogramas da **Figura 3.6**, estão os potenciais de pico dos processos em comum entre os três compostos. O composto **Thz-4Py** apresentou como valores, para os processos diretos reverso -1,29 V e -1,21 V (redução e oxidação, respectivamente), enquanto o **Thz-2Py** foram -1,45 V e -1,37 V para os mesmos fenômenos. Para o **Thz-3Py**, os potenciais obtidos foram -1,52 V e -1,43 V. O pico correspondente à redução da espécie **Thz-Py^{•-}** foram: -1,60 V para o **Thz-4Py**, -1,75 V para o **Thz-2Py** e -1,84 V para **Thz-3Py**. Frente a esses resultados somos capazes de avaliar o caráter aceitador (como cromóforos do tipo A- π -A) desses compostos, tendo como base os seus potenciais de redução: **Thz-4Py**>**Thz-2Py**>**Thz-3Py**. Como esperado pela análise das estruturas de ressonância, o LUMO do composto **Thz-3Py** tem maior energia pois apresenta o maior potencial de redução e, conseqüentemente, o menos aceitador de elétrons. No entanto, independente da substituição, temos um estado de redução acessível e reversível para os três compostos, o que os caracteriza como ligantes redox ativos.²³ Um parâmetro importante para a verificação da reversibilidade é a razão $|I_{pc}|/|I_{pa}|$, cujo valor deve ser aproximadamente 1,0.⁵⁸ Através da análise da **Tabela 3.2** constatamos que empregando uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ esta condição foi obedecida para os compostos **Thz-2Py** e **Thz-4Py** com índices de 1,08 e 1,03, respectivamente. Quando dobramos a velocidade de varredura (100 mV s⁻¹) a relação praticamente não se alterou iguais a 1,09 e 1,02. No entanto, **Thz-3Py** apresentou como valores para a mesmas condições 1,53 (50 mV s⁻¹) e 1,64 (100 mV s⁻¹), indicando que neste caso, o primeiro processo redox não pode ser tratado como completamente reversível, mas como quase-reversível.

Tabela 3.2: Razão entre as correntes de pico catódico e anódico em função da variação da velocidade de varredura para três sistemas eletroquímicos contendo os compostos tiazólicos **Thz2Py**, **Thz3Py** e **Thz-4Py**.

Compostos	Vel. de Varredura (mV s ⁻¹)	I _{pc} (mA)	I _{pa} (mA)	I _{pc} / I _{pa}
Thz-2Py	50	6,7	6,2	1,08
	100	9,6	8,8	1,09
Thz-3Py	50	6,6	4,3	1,53
	100	13,8	8,4	1,64
Thz-4Py	50	6,3	6,1	1,03
	100	9,9	9,7	1,02

Ampliando o estudo para o derivado **Thz-4Py**, verificamos que o aumento da velocidade entre 50 e 500 mV s⁻¹ não provocou o deslocamento dos potenciais de pico do par redox **Thz-Py^{•-} / Thz-Py** (**Figura 3.5**). Além disso, constatou-se que houve alta correlação (R) entre os valores das correntes de pico catódico e anódico em relação as suas respectivas raízes

quadradas das velocidades de varredura, reforçando a afirmação sobre o caráter reversível para o primeiro processo de redução de **Thz-4Py** (ambos insert da **Figura 3.7**).

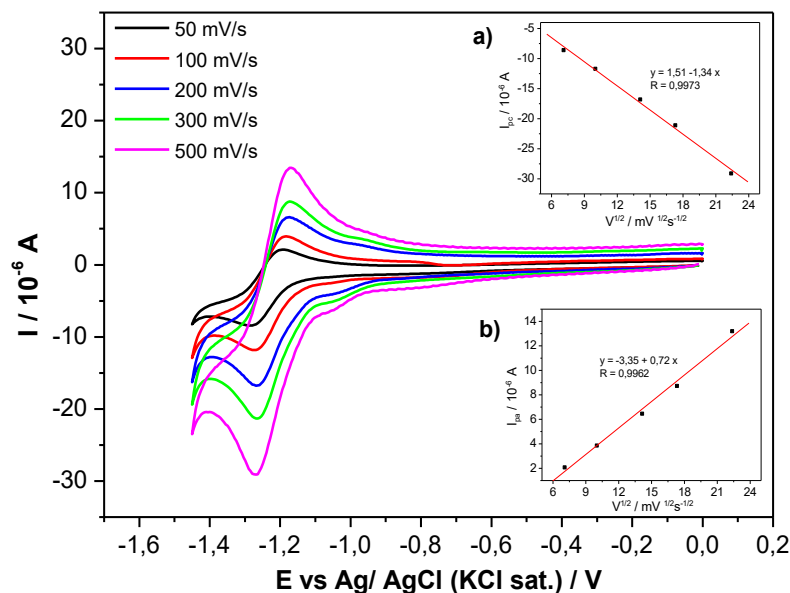


Figura 3.7: Voltamogramas da região catódica do composto **Thz-4Py** ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) em solução de CH_2Cl_2 (0,1 M de TBABF₄) com variação da velocidade de varredura (50-500 mV/s). **a)** Corrente de pico catódica em função da raiz quadrada velocidade de varredura. **b)** Corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

3.1.3.1 Espectros Eletroquímicos

Após caracterizar os potenciais de redução reversíveis para os três compostos por voltametria cíclica, realizamos a eletrólise e monitoramos a formação das espécies reduzidas por espectroscopia no UV-Vis. Para isso realizamos a eletrólise utilizando como célula eletroquímica a própria cubeta, o ITO como eletrodo de trabalho, fio de platina como contra eletrodo e um fio de prata como pseudo-referência (**Figura 6.1** da parte experimental). Observamos a progressão nos espectros eletroquímicos muito semelhantes aos obtidos por fotoprotonação (**Figura 3.8**). A concordância entre os resultados eletroquímico e fotoquímico sugere que os produtos formados em ambos os processos sejam os mesmos.

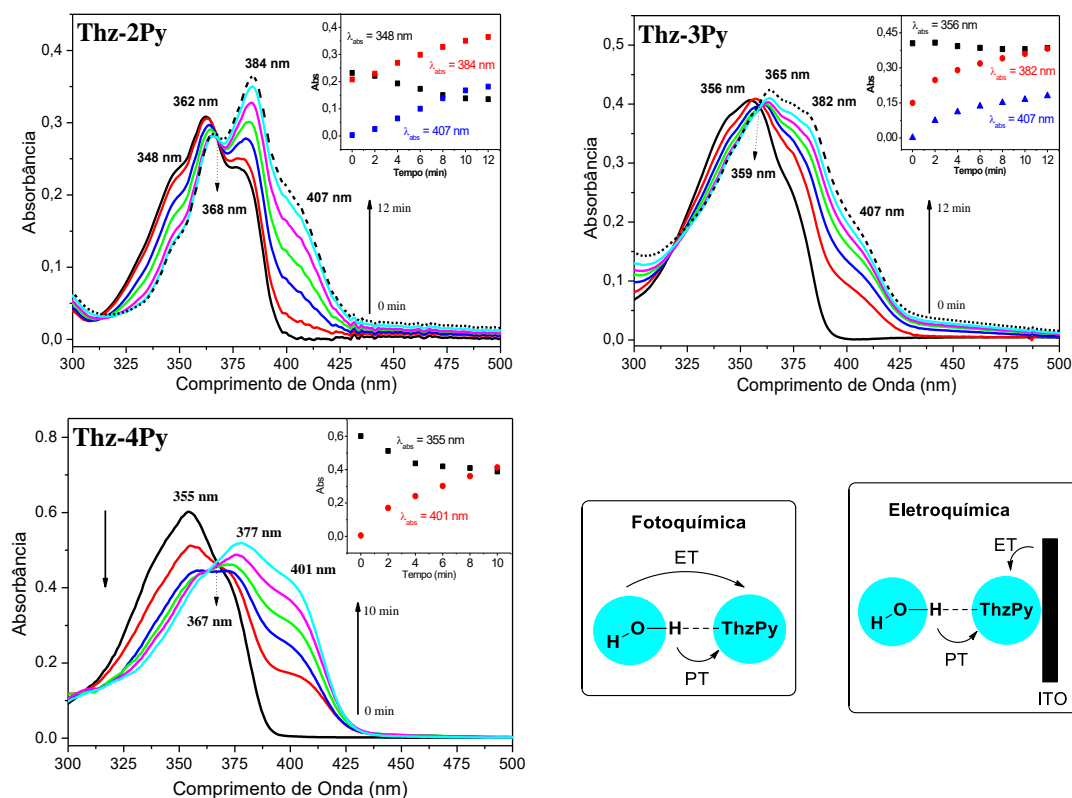


Figura 3.8: Espectros eletroquímicos obtidos por eletrólise das biperidinas em estudo.

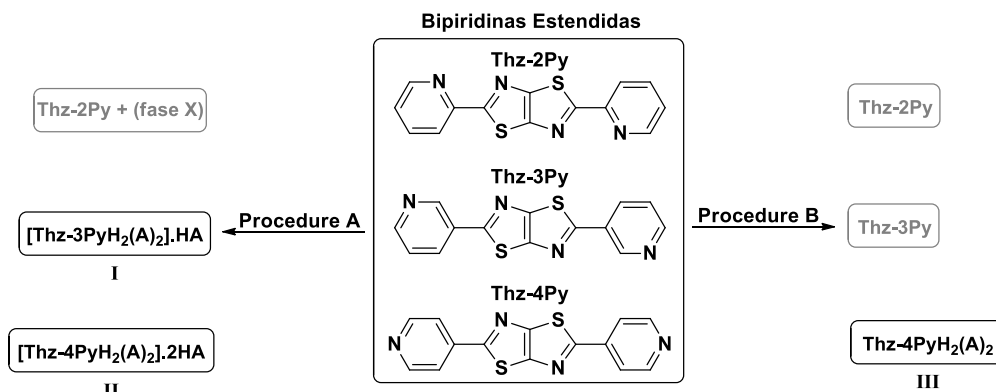
A semelhança entre os fenômenos nos leva acreditar que ambos processos, temos, além da protonação, fenômenos de transferência de carga uma vez que as três biperidinas possuem baixos potenciais de redução ($>-1,4\text{V}$). Caracterizando assim um fenômeno de transferência eletrônica acoplada com próton (PCET). No entanto, estamos estudando voltametrias com variação de pH para verificar a influência da protonação nos potenciais de redução.

3.2 Viologens Estendidos

3.2.1 Síntese e Caracterização

Preparamos os sais do tipo *trifluoroacetato de X,X'-(tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-diyl)bis(piridínio)* (com $X, X' = 2,2'; 3,3'$ ou $4,4'$) pela cristalização aberta das biperidinas **Thz-4Py**, **Thz-3Py** e **Thz-2Py** em uma solução a 1,7% de TFA em CH_2Cl_2 (proced. A), que forneceu cristais amarelos de $[\text{Thz-3PyH}_2(\text{A})_2]\cdot\text{HA}$ (**I**) e $[\text{Thz-4PyH}_2(\text{A})_2]\cdot 2\text{HA}$ (**II**). Testamos a precipitação direta dos sais ao adicionar THF nas soluções aquosa das biperidinas em meio ácido (proced. B), que forneceu apenas o sal $[\text{Thz-4PyH}_2(\text{A})_2]$ (**III**). A precipitação forneceu as próprias biperidinas de partida **Thz-2Py** e **Thz-3Py**. Curiosamente é que a biperidina **Thz-2Py** não formou sal com TFA em nenhum procedimento utilizado (incluindo uma cristalização em TFA puro, proced. C, descrito na seção experimental). Desta forma, resolvemos destacar apenas

os procedimentos, assim como os produtos, que geram sais como demonstrado no **Esquema 3.4**.



Esquema 3.3: Preparação dos “Hidrogen-Viologens”

Observamos evidências de que a bipiridina **Thz-2Py** não forma sal em TFA através na análise dos espectros de RMN-¹H (**Figura 3.2**) realizado em TFA como solvente. Enquanto os deslocamentos químicos dos prótons das bipiridinas protonadas dos compostos **Thz-3Py** e **Thz-4Py** estão centrados em torno de 10,6 ppm, os da bipiridina **Thz-2Py** estão em 9,0 ppm. O deslocamento para campo mais baixo é esperado para anéis piridínicos protonados em comparação com os não protonados,^{50,51} Desta forma, suspeitamos que a bipiridina **Thz-2Py** não formou sal com TFA, o que foi confirmado por análise de infravermelho, TGA e DRX-pó (**Figura 3.7**). No espectro de IV da **Figura 3.7a** observamos que as bandas características da bipiridina **Thz-2Py** livre estão sobrepostos na região de impressão digital com espectros dos produtos do procedimento **A** e **C**. Além disso, estão presentes também bandas características do ácido trifluoracético: 3420 cm⁻¹ (O-H); 1790 cm⁻¹ (C=O) e uma banda larga entre 1130-1202cm⁻¹ (C-O e C-F), o que indica que os TFAs não estão desprotonados. As bandas marcadas com asteriscos podem ser atribuídas à nova fase formada com TFA de cristalização. Observamos dois eventos na análise térmica (TGA) da **Figura 3.9b**: o primeiro é a perda de TFA de cristalização e o segundo a decomposição orgânica do **Thz-2Py**. Observamos diferentes quantidades percentuais de TFA de cristalização para cada procedimento (**A** e **C**), contudo, em ambas condições, a perda de TFA acontece em 45°C, indicando estarem ligados da mesma forma às moléculas de **Thz-2Py** e sugerindo uma mesma fase.

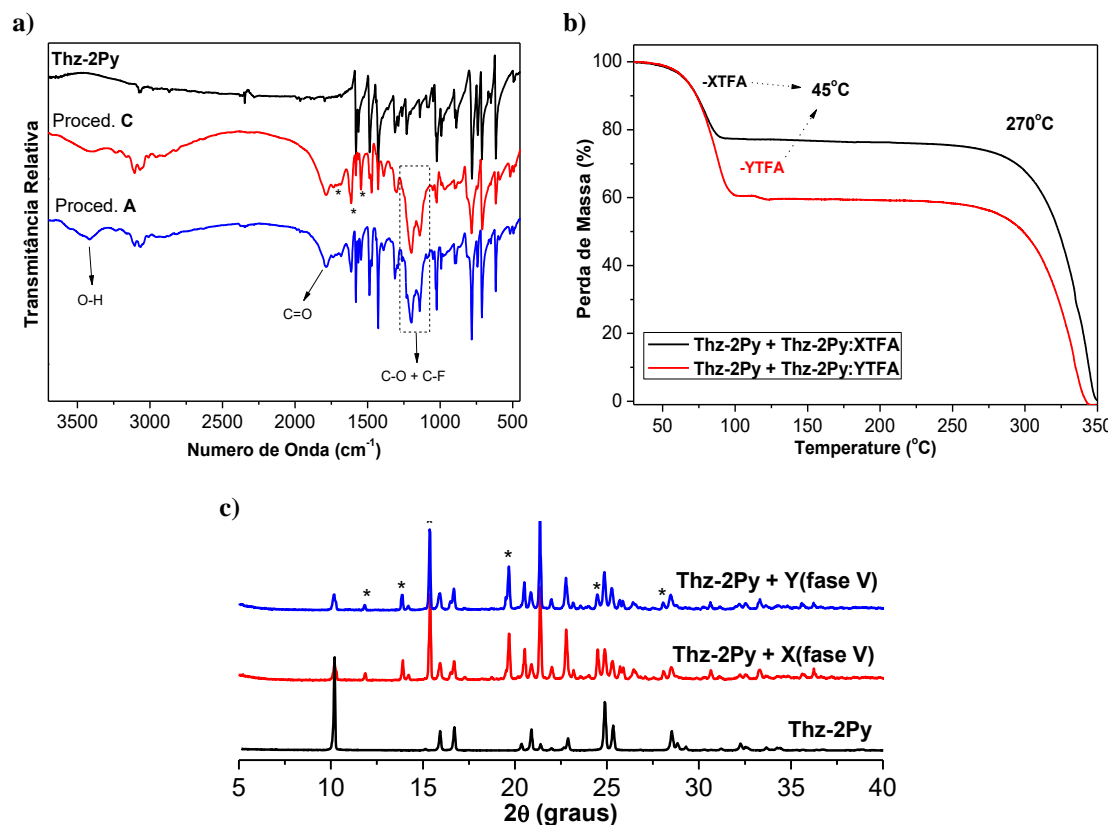


Figura 3.9: Investigação estrutural dos derivados de Thz-2py: **a)** espectro de IV; **b)** análise termogravimétrica **c)** difratograma de raios X de pó.

Desta forma, levantamos a hipótese de que os produtos são formados por uma mistura de **Thz-2Py** e uma fase desconhecida, fase **V** (**[Thz-2Py]:zTFA**), com estequiometria desconhecida. Confirmamos essa hipótese pelo padrão de difração de raios X de pó dessas amostras (**Figura 3.7c**), em que observamos o padrão de pó de **Thz-2Py** presente nas amostras e picos de uma fase desconhecida. Desta forma, concluímos que para **Thz-2Py** os procedimentos **A** e **C** não forneceram os sais desejados e sim uma mistura: procedimento **A** (**Thz-2Py** + X (fase **V**)) e procedimento **C** (**Thz-2Py** + Y (fase **V**)). Em contrapartida as bipyridinas **Thz-3Py** e **Thz-4Py** formaram sais estáveis e de composição definida. Estudamos a composição e estrutura dos sais **I**, **II** e **III** por IV e DRX-pó e a estabilidade térmica por TGA (**Figura 3.8**). Nos espectros de IV da **Figura 3.8a** observamos as deformações simétrica (1670-1690 cm⁻¹) e antissimétrica (1336-1200 cm⁻¹) do carboxilato nos três sais evidenciando desprotonação do TFA. Nos sais **I** e **II** observamos uma banda em 1780 cm⁻¹ para **I** e 1760 cm⁻¹ para **II**, que atribuímos ao estiramento C=O do ácido TFA livre, assim sugerindo existir TFA de cristalização (estiramento ausente para o composto **III**). Observamos resultados semelhantes quanto ao estiramento O-H que está presente nos compostos **I** e **II** (em 3450 cm⁻¹) e ausente no composto **III**.

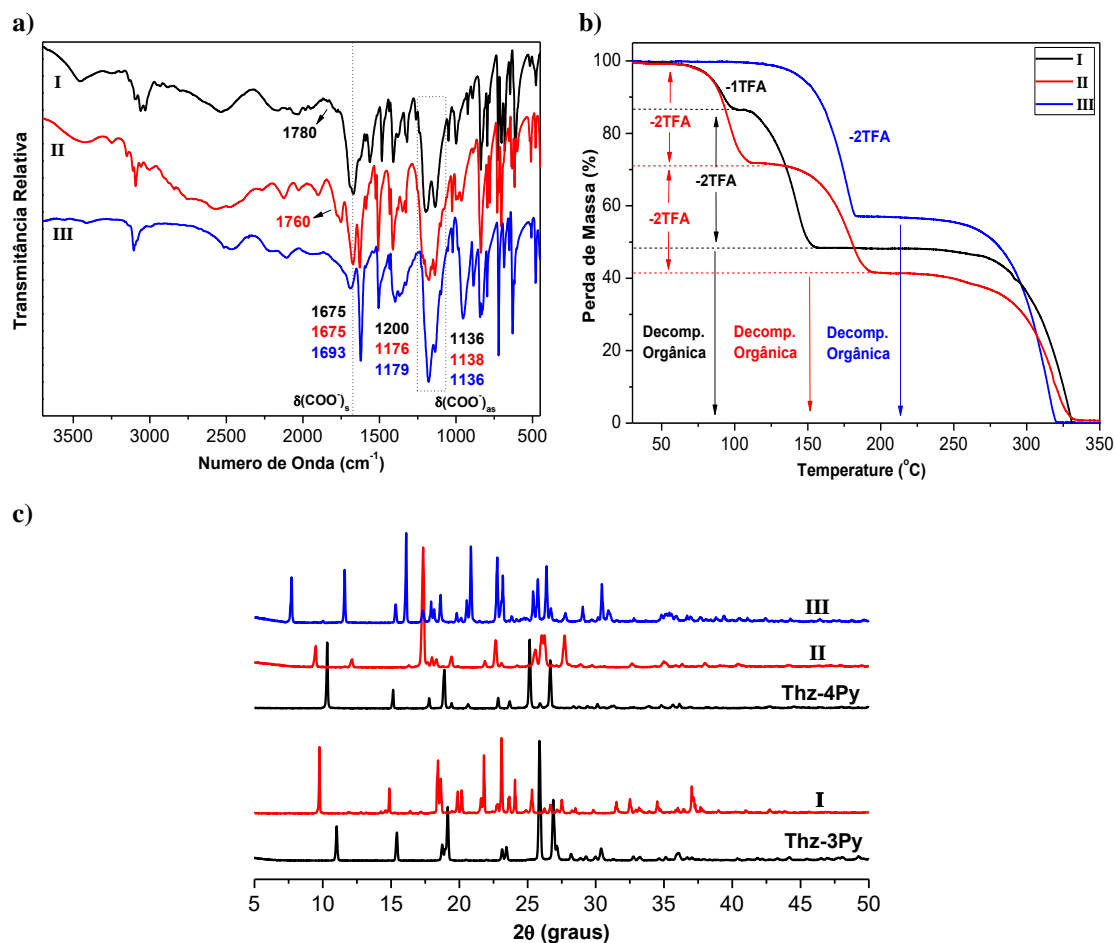


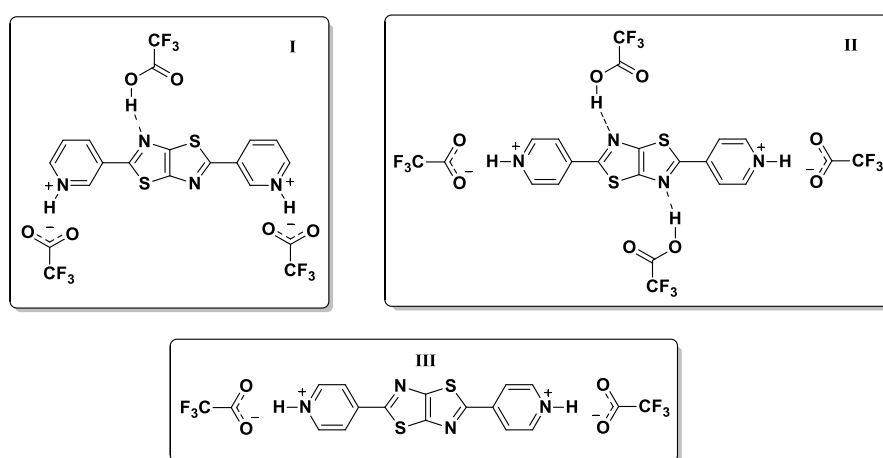
Figura 3.10: Análises dos sais derivados de **Thz-3Py** e **Thz-4Py** com e sem TFA de cristalização: **a)** espectro de IV; **b)** análise termogravimétrica **c)** difratograma de raios X de pó.

Realizamos as análises de TGA dos sais (**Figura 3.8b**) para avaliar as relações estequiométricas (número de contra íons e solventes de cristalização) e, também suas estabilidades térmicas. Os compostos **I** e **II** exibem três eventos de perda de massa, sendo os dois primeiros é a perda de TFA e o terceiro de decomposição orgânica das bipiridinas. O composto **I** perde 17% (-1TFA) e o composto **II** perde 30% (-2TFA) de suas respectivas massas em um evento iniciando a 70°C. Devido à baixa temperatura, acreditamos que esse evento seja a perda de moléculas de TFA de cristalização, ausentes no composto **III**. Um evento comum a todos os três sais foi a perda de dois equivalentes de TFA na forma iônica (contra-íon da bipiridina protonada) o que sugere a protonação de ambos os anéis piridínicos. Para os sais **II** (-30%) e **III** (-43%), estas perdas ocorreram a 130°C e para o sal **I** (-35%) a 112°C. Todos as bipiridinas decompõem-se a temperatura superior a 260°C. Desta forma, pudemos propor uma estequiometria bem definida para os três sais quanto ao número de contra-íons e TFA de cristalização, onde os resultados estão resumidos na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3: Temperatura dos eventos da curva de TGA assim como as perdas de massa (%) para os sais **I**, **II** e **III**.

Compostos	-TFA Cris (quant.) - Temp.	-TFA Iônico (quant.) – Temp	Decomp. Orgânica– Temp.
I	- 17% (-1TFA) – 70°C	-35% (-2TFA) – 112°C	-48% - 265°C
II	- 30% (-2TFA) – 70°C	-30% (-2TFA) – 130°C	-40% - 260°C
III	--	-43% (-2TFA) – 130°C	-57% - 260°C

Precisávamos, por fim, analisar a pureza de fase e cristalinidade desses sais por difração de raios X de pó (**Figura 3.10c**). Comparamos os padrões de difração dos sais com os padrões das bipyridinas livres e não observamos picos coincidentes, o que indica que os três sais apresentaram uma fase inédita. Além disto, observamos picos finos e bem definidos, indicando alta cristalinidade. Podemos observar também que todos os sais apresentaram picos em mais baixo ângulo quando comparados com as bipyridinas correspondentes indicando uma maior célula unitária. Somado ao fato de apresentarem apenas dois picos abaixo de 15 graus, acreditamos que os sais apresentem pureza de fase. Frente aos resultados de IV, TGA e DRX de pó sugerimos três novas estruturas para os sais como mostrado na **Figura 3.11**.

**Figura 3.11:** Estruturas propostas para os sais obtidos.

Sais de *N,N'*-dissubstituído-bipiridínio (ou monosubstituído) são conhecidos como viologens, e apresentam o fenômeno de fotocromismo por transferência de elétron (ET).^{24,59,60} Desta forma, avaliaremos o fotocromismo de sais de bipiridínio 3,3' (**I**) e 4,4' (**II**) dissubstituídos quanto à posição do N no anel piridínico. Por fim, comparar o fotocromismo dos sais **II** e **III** para sabermos se há ou não influência do TFA de cristalização que estão ligados por ligações de hidrogênio ao N do grupo **Thz**.

3.2.2 Estudos das Propriedades Fotocrômicas

Os sais **I**, **II** e **III** exibiram fotocromismo quando expostos à radiação UV ($\lambda < 290$ nm) em curtos períodos de tempo (5 min), tendo a saturação por volta de 30 minutos. O sal **I** muda de cinza claro para o amarelo claro, o sal **II** muda de amarelo claro para marrom castanho e o sal **III** vai de amarelo claro para uma amarelo escuro (**Figura 3.12**). Os fotoprodutos são estáveis mantendo-se coloridos por vários meses em atmosfera livre de oxigênio. No entanto, sofrem a reação inversa (retornam a coloração original) quando expostos em atmosfera ambiente.²⁵ Os compostos **II** e **III** são bastantes sensíveis e sofrem mudanças nas suas colorações em respostas a exposição da luz solar. Sabe-se que praticamente toda radiação UVC (200 – 290 nm), é filtrada na camada de ozônio e cerca de 5% da radiação UVB (290 – 320 nm) atinge a superfície da Terra, e nossos sais apresentaram sensibilidade fotocromática frente a radiação $\lambda < 290$ nm, sugerimos a aplicação como sensores radiação UVB presente na luz solar. Assim, daqui em diante nos referiremos aos fotoprodutos como **I-UVB**, **II-UVB** e **III-UVB**. Investigamos a progressão do fotocromismo através dos espectros de reflectância difusa (RD) e de luminescência e analisamos os fotoprodutos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para confirmação da formação radicalar por ET.

3.2.2.1 Espectros de Reflectância Difusa no UV-Vis

Realizamos os espectros de RD dos fotoprodutos em função do tempo de irradiação e, para os três, casos tivemos uma mudança progressiva. O comportamento para o sal **I-UVB** foi um tanto inesperado, uma vez que não observamos um deslocamento de banda nem formação de ombros como é comum para compostos fotocromáticos,²⁴ mas sim a intensificação da banda de absorção centrada em 380 nm e um ombro em 250 nm, o que sugere ser a sobreposição de uma transição π - π^* e a banda de transferência de carga, respectivamente. Similarmente, os compostos **II-UVB** e **III-UVB** apresentam intensificação de banda centrada em 330 nm e dos ombros 250 nm e outro em 417 nm. No entanto, surge uma nova banda em 566 nm, que atribuímos à formação de dímeros dos viologens radicalares e que é responsável pela mudança da coloração (**Figura 3.12**).

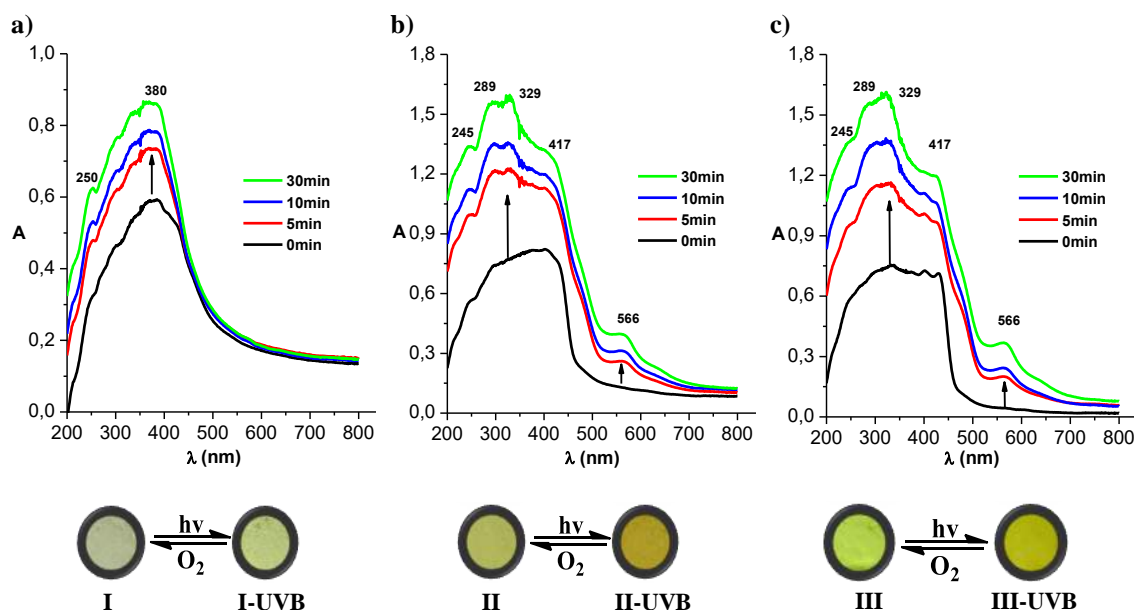
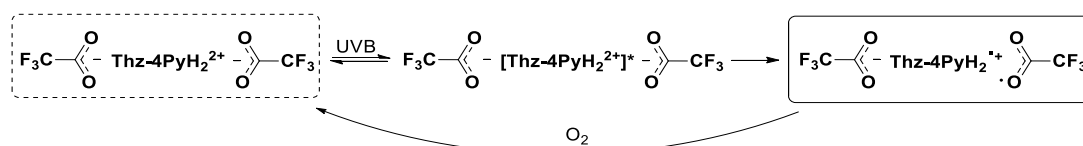


Figura 3.12: Espectros de reflectância difusa no UV-Vis dos compostos **I**, **II** e **III** dependentemente do tempo de irradiação (254 nm) juntamente com as respectivas fotografias demonstrando o fenômeno fotocromático.

Como é conhecido para compostos viologens²² o fotocromismo é devido ao fenômeno de transferência de elétron do ânion para o dicátion bipiridínio no estado excitado, dando origem à espécie cátion radical estável. Estudos recentes demonstraram a partir da técnica XPS que o fenômeno de ET ocorre tanto a partir dos ânions haletos (cloretos e brometos) como também a partir de oxigênios do carboxilato (HCOO^- , formato).^{26,30} Outro estudo por DRX de monocristal demonstrou que o ânion carboxilato, após irradiação, sofre alteração em suas distâncias de ligação, o que sugere a transferência um elétron do O do carboxilato para o dicátion bipiridínio.²⁸ Desta forma, acreditamos que em nossos sais temos a transferência de um elétron do ânion trifluoracetato⁶¹ para o dicátion dihidrogen-bipiridínio como mostrado no **Esquema 3.5**.



Esquema 3.4: Mecanismo proposto para o fenômeno de ET dos compostos viologens fotocromáticos.²²

Apesar de não termos observado, a formação de banda no espectro de RD para o sal **I-UVB**, o que explica o leve fotocromismo visual, não anulamos a possibilidade do fenômeno de transferência de elétron. Podemos entender esse resultado como interconversão reversível do dicátion e o monocátion radical, o que confirmamos por análise de EPR. O fotocromismo de **II**

e **III** é muito parecido, mostrando que o TFA de cristalização não afeta o processo de transferência de elétrons. Isto também foi confirmado pelos experimentos de EPR.

3.2.2.2 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os estudos por espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR) confirmaram a presença de espécies radicalares para os três sais após 30 minutos sob irradiação UVB. Os sinais paramagnéticos apresentaram um único sinal com valor de *g-factor* compatível com elétron livre ($g = 2,0023$) confirmando o processo de ET (**Esquema 3.5**). No entanto, as três amostras apresentaram sinais de EPR de baixa intensidade antes da irradiação devido a sua sensibilidade a luz solar ambiente, retornando quase que totalmente ao valor inicial quando expostas ao ar atmosférico (reversão devido ao O_2).²⁴ Medimos os espectros de EPR dos sais na forma policristalina, e ao invés de obtermos linhas finas e bem definidas como ocorrem em solução, obtivemos sinais largos e com certa distorção que é característico de amostra com anisometria. Sabemos que para moléculas com simetria axial os $g_{//}$ (g_z - eixo z) e g^{\perp} ($g_x = g_y$ - plano xy) diferem bastante dependendo da direção do campo externo em relação aos eixos da molécula.⁶² O sal **I-UVB** apresentou um sinal com características de anisotropia axial bem evidente, apresentando dois componentes de fator- g : $g_{//} = 2,0048$ e $g^{\perp} = 2,0138$. O sinal principal apresentou um menor valor de largura de linha ($\Delta H_{pp} = 0,89$ mT) quando comparados aos sais **II-UVB** ($\Delta H_{pp} = 1,38$ mT) e **III-UVB** ($\Delta H_{pp} = 1,28$ mT), uma vez que o alargamento pode significar linhas EPR não resolvidas. Desta forma, podemos inferir que os sais **II-UVB** e **III-UVB** também apresentaram características anisotrópicas, mas com linhas menos resolvidas devido ao alargamento das linhas. Outro motivo para o alargamento das linhas de EPR de **II** e **III** talvez seja uma maior deslocalização de spin difusão devido à rotação que pode ocorrer ao longo das unidades radicalares piridínicas, uma vez que a bipyridina 4,4' tem rotação menos impedido que a 3,3' (sal **I**) (**Figura 3.13**).⁶²

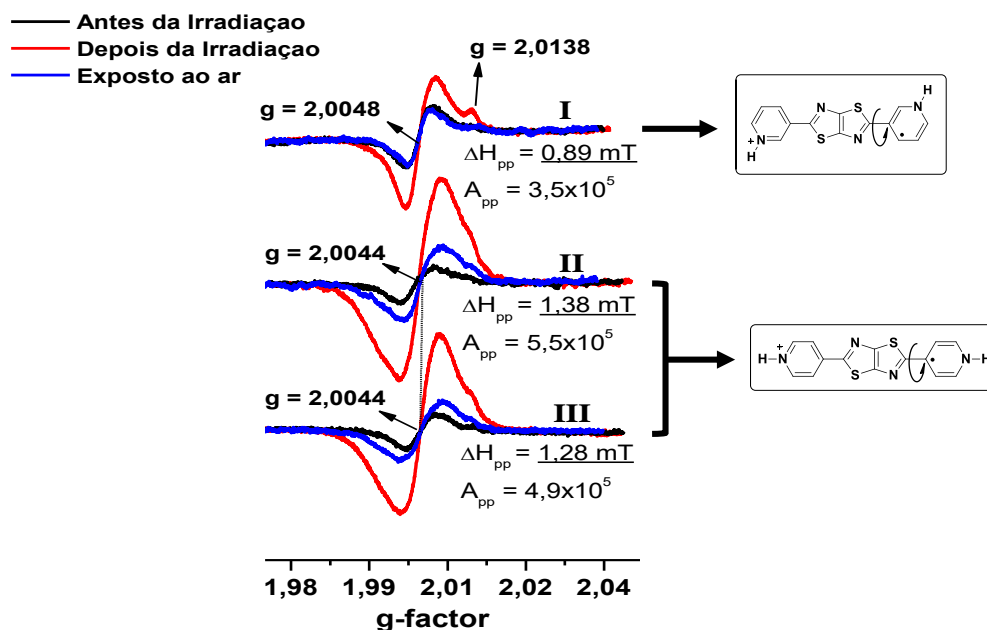


Figura 3.13: Espectro de EPR dos sais **I**, **II** e **III** e as prováveis estruturas radicalares.

É esperado que a formação das espécies radicalares **I-UVB**, **II-UVB** e **III-UVB** sejam relacionadas com a fotossensibilidade de cada composto. Uma vez que o tempo de irradiação (30 min) e a quantidade em mol é mantido para cada sal podemos realizar uma análise semiquantitativa dos radicais fotogerados a partir da intensidade de pico-a-pico (A_{pp}). Desta forma, podemos observar que o composto **II-UVB** ($A_{pp} = 5.5 \times 10^5$) obteve a maior intensidade do sinal e também observamos a maior mudança na sua colocação. Quanto ao **I-UVB** ($A_{pp} = 5.5 \times 10^3$) observamos a menor mudança de cor (apesar de espécies radicalares distintas).^{63,27}

3.2.2.3 Manutenção da Estrutura

Como se trata de sais orgânicos podemos imaginar que o fotocromismo seja causado por uma dissociação, reação de rearranjo ou ainda uma isomerização fotoinduzida. Para testarmos essa hipótese, realizamos espectros IV e análise de DRX-pó dos sais irradiados durante 1 hora e comparamos com suas formas não irradiadas (**I**, **II** e **III**) e com as bipyridinas de partida (**Thz-3Py** e **Thz-4Py**) como mostrado na **Figura 3.14**.

Não observamos mudanças estruturais significativas nos difratogramas (**Figura 3.14c-d**) nem na composição pela análise dos espectros de IV (**Figura 3.14a-b**) dos sais antes de depois de irradiados. Desta forma, temos evidências de que o fotocromismo dos sais **I**, **II** e **III** é baseado no mecanismo de transferência de elétron.^{24,26,60}

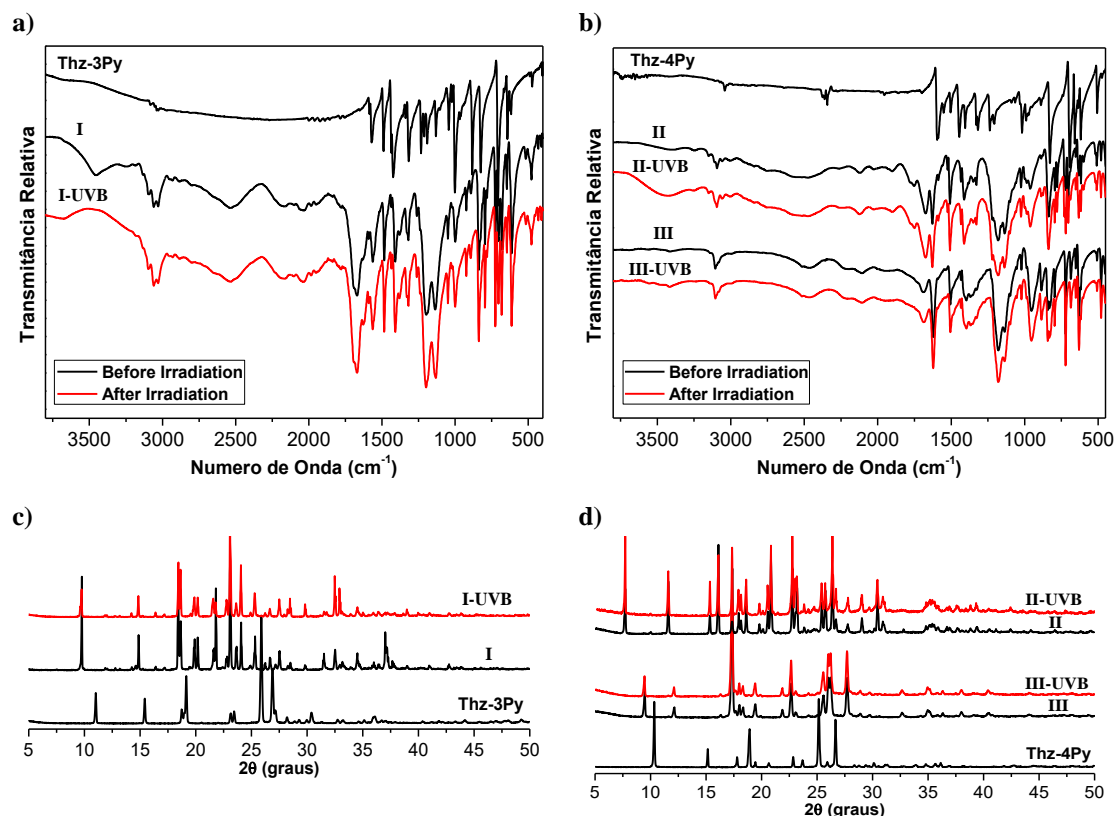


Figura 3.14: Manutenção estrutural dos fotoprodutos: a) Espectros de IV e c) DRX dos compostos **I**, **I-UVB** e **Thz-3Py**; b) Espectros de IV e d) DRX dos compostos **II**, **II-UVB**, **III**, **III-UVB** e **Thz-4PY**

3.2.2.4 Fotoluminescência

Avaliamos o comportamento da fotoluminescência das reações fotocromáticas dos sais **I** e **II**. Para isso, expusemos as amostras à radiação UV ($\lambda_{ET} = 290$ nm) para provocar a ET, em intervalos de tempo definidos, e acompanhamos a emissão ($\lambda_{ex} = 380$ nm). Para o sal **I** tivemos o máximo de emissão no azul a 448 nm, que atinge cerca de 80% da sua emissão original após 20 min de exposição à radiação UV devido a sua conversão a **I-UVB**. A queda na luminescência é facilmente vista a olho nu, apesar do espectro de emissão variar muito pouco em seu máximo de emissão (**Figura 3.15a**). O sal colorido **I-UVB** apresentou uma intensificação da banda de absorção na região de 200-450 nm (**Figura 3.15a**). Isto pode explicar a queda na luminescência do sal **I** por haver uma boa sobreposição espectral entre as bandas de emissão de **I** e a banda de absorção de **I-UVB**.^{29,30,60}

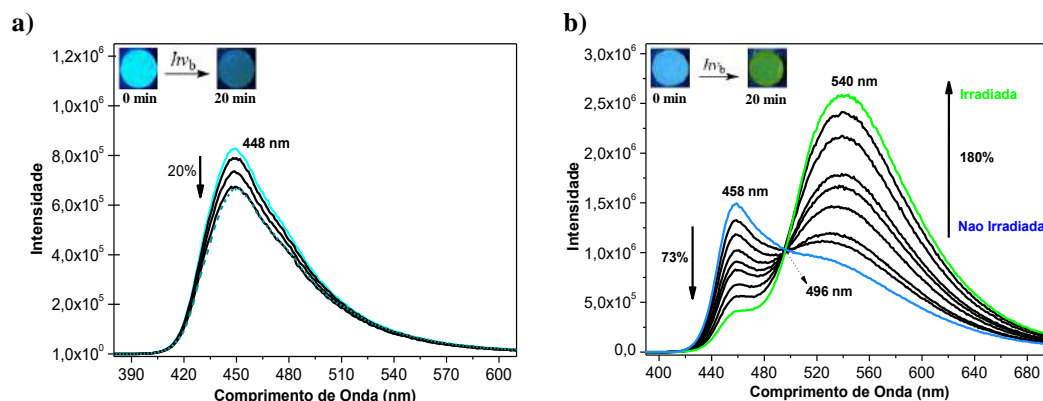


Figura 3.15: Fotoluminescência ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) com dependência do tempo de irradiação: a) sal I e b) sal II.

Para o sal **II** temos um espectro transiente quando irradiado progressivamente com radiação UVB com mudança no comprimento de onda da emissão do azul para o verde que pode ser observado claramente ao olho nu. Inicialmente, temos uma emissão no azul em 458 nm que diminui 73% do seu valor inicial, e simultaneamente, temos um aumento de 180% de uma banda de emissão no verde em 540 nm. Essa transição é marcada pela formação de um ponto isosbético em 496 nm (**Figura 3.15b**). Atribuímos a emissão em 458 nm à transição $S_1 \rightarrow S_0$ do sal **II** em seu estado original, que diminui progressivamente com o surgimento do fotoproducto **II-UVB** (devido a mesma sobreposição com o espectro de absorção). Somado a isso, temos o surgimento de uma nova emissão em 540 nm que possui bandas de excitação na região de 300-500 nm o que pode levar a transferência de energia intermolecular por reabsorção.^{24,25,64} O surgimento da banda intensa e larga de emissão (540 nm), juntamente com a formação de um ponto isosbético, sugerem formação de espécies diméticas.⁶⁵ Sabe-se que para viologens (V^{2+}) em solução de alta concentração e a sua forma reduzida ($V^{\bullet+}$, cátion radical) estão envolvida em processos de π -dimerização e em alguns casos formação de ligações covalentes entre eles.⁶⁴ Desta forma, acreditamos que as espécies cátions radical, que são fotogeradas sal **II**, se recombinam para formação de dímeros, geram um novo estado singlete (**Figura 3.14**).⁵⁹ A formação de dímero, e consequentemente de estados singletos, é mantida em equilíbrio com as espécies radicalares, o que explica a presença do sinal de EPR. Esse equilíbrio é afetado com a temperatura e já foi demonstrado na literatura por experimentos de EPR com temperatura variável.^{66,64}

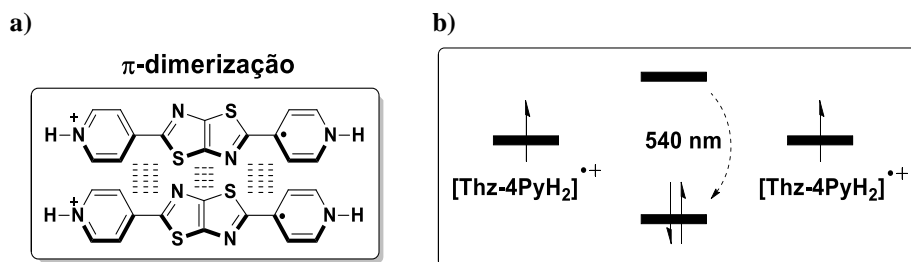
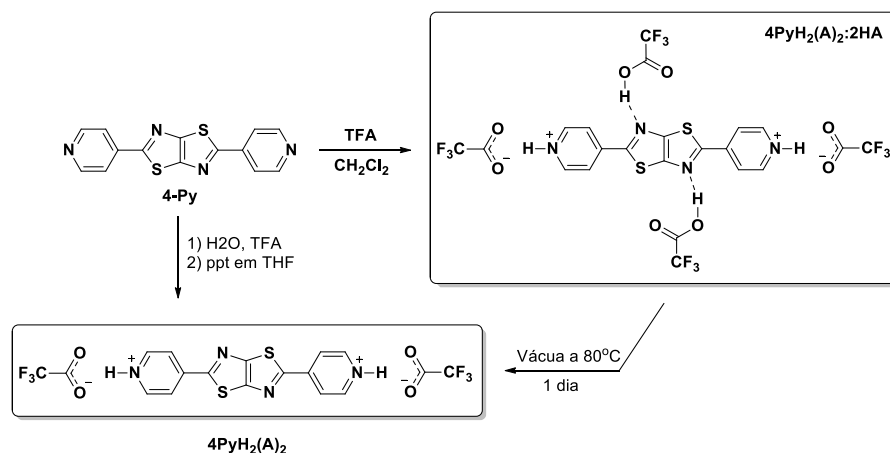


Figura 3.16: a) Espécie dimérica e b) estado singlete gerado.⁵⁹

Apesar da hipótese de π -dimerização ser bastante coerente ainda não anula a hipótese da perda dos TFA de cristalização via irradiação UVB. Mesmo que isso não explique o forte deslocamento para o vermelho nem o alargamento da banda em 540 nm. Ainda assim, precisamos finalizar os estudos de luminescência para o sal **III**, que não apresenta TFA de cristalização, com o objetivo de verificar se temos o mesmo fenômeno fotocromático de emissão e fortalecer a hipótese da formação de dímero.

3.2.2.5 Tratamento Térmico

Como vimos para os sais **II** e **III**, a presença de TFA de cristalização não apresenta influência significativa no fotocromismo apesar das estruturas cristalográficas distintas (DRX, **Figura 3.10c**). Acreditamos que isso se deva ao fato dos grupos 2,5-difenil-tiazolo[5,4-*d*]tiazol (**BnThz**) ou derivados aromáticos, de forma genérica Ar-Thz-Ar, apresentarem forte empacotamento por interações π - π *stacking* e ponte de sulfeto S---S.⁵² Desta forma, acreditamos que, independente da presença de TFA de cristalização, as interações intermoleculares dos centros aromáticos das bipyridinas, que direcionam a cristalização dos sais em estruturas empacotadas, e o grau de protonação (distância N-H---O), sejam determinantes para o fenômeno de fotocromismo.²⁴ Testamos o tratamento térmico do sal **II** com o objetivo de eliminar os solventes de cristalização e obter sais com composições mais estáveis termicamente. Vimos que o sal **III** apresenta uma maior estabilidade térmica via análises de TGA (**Figura 3.10b**) e sofre decomposição apenas acima de 130°C. Desta forma submetemos o sal **II** ao tratamento térmico de 80°C sob vácuo durante 1 dia (**Esquema 3.6**).



Esquema 3.5: Rota de síntese para obtenção de sal **III** via tratamento térmico e precipitação direta.

Verificamos que o tratamento térmico eliminou as moléculas de TFA de cristalização, pois na análise do espectro de **IV** houve o desaparecimento das bandas referente ao estiramento C=O em 1760 cm⁻¹ e o estreitamento C-O na região de 1078-1240 cm⁻¹ do grupo ácido carboxílico do TFA (**Figura 3.17**).

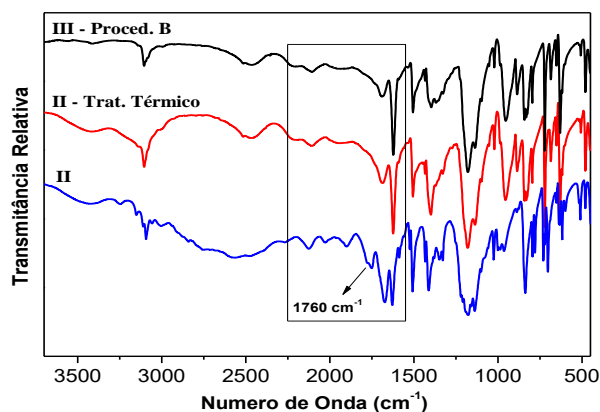


Figura 3.17: Espectro de **IV** comparativo entre sal **II**, com e sem tratamento térmico, e o sal **III**.

Embora tenhamos eliminado o TFA de cristalização não temos informação sobre a estrutura do sal **II** com tratamento térmico, apesar da estequiometria ser a mesma que o sal **III**, [Thz-4PyH₂(A)₂] ainda precisamos confirmar sua estrutura que será feita por DRX de pó.

Cristais Líquidos

4.1. Mesógenos Calamíticos

4.1.1. Planejamento Estrutural

Planejamos os mesógenos calamíticos baseando-se nas exigências anisotrópicas convencionais: centro rígido aromático alongado ligado a cadeias alquílicas flexíveis. Desta forma, propomos a síntese de dezesseis moléculas centradas no grupo *tiazolo*[5,4-*d*] *thiazol* (**Thz**), ligados por conectores orgânicos à anéis benzênicos mono-, di- e trissubstituídos por dodecilóxi (**Figura 4.1**) visando relacionar as mudanças geométricas e de composição química às propriedades eletrônicas e líquido cristalinos.

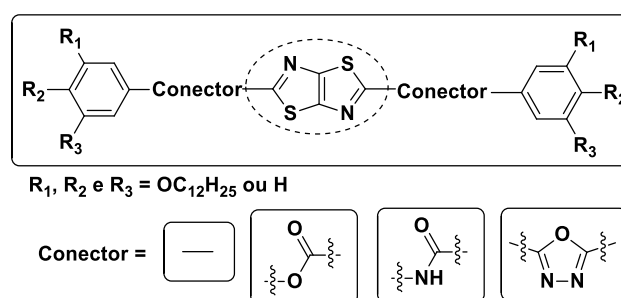
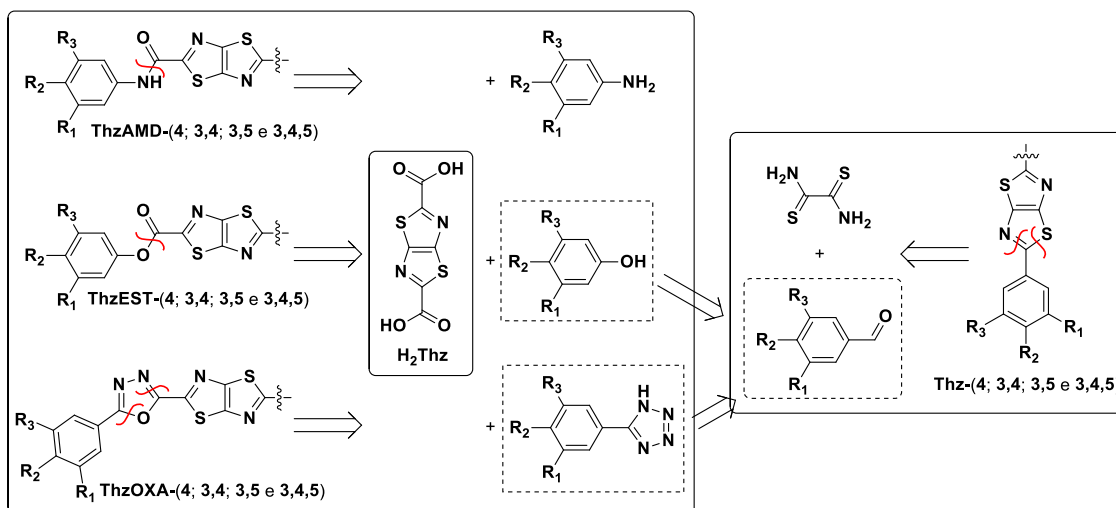


Figura 4.1: Planejamento estrutural dos CL's.

Podemos resumir o planejamento da seguinte forma:

- 1) **Centro Rígido:** Visando funcionalizar os CLs, utilizamos o grupo **Thz**, aos quais são atribuídas uma série de propriedades fotoeletroluminescentes.¹² Compostos contendo tais grupos estão listados como corantes fluorescentes,⁶⁷ polímeros fotovoltaicos⁴ e ainda podem apresentar propriedades de óptica não-linear.⁶⁸
- 2) **Conectores Orgânicos:** Utilizamos os conectores com o objetivo de alongar o centro rígido ($c \gg a, b$) fazendo a ponte entre o **Thz** e os anéis benzênicos substituídos, além de fornecer uma maior interação entre as moléculas devido à possibilidade de formação de ligações de hidrogênio (amida e éster). Somado a isso, podem quebrar a simetria linear da molécula fornecendo-lhe uma certa curvatura (oxadiazóis). Trabalhamos com quatro grupos de moléculas quanto ao tipo de conectores: *sem conectores*, *ésteres*, *amidas* e *oxadiazóis*;
- 3) **Cadeias Laterais:** O tamanho das cadeias laterais além de fornecer à molécula uma maior anisotropia molecular, fornece também a quebra do empacotamento lateral, que

é características essenciais, para se obter o estado líquido cristalino. Além do tamanho, a presença de centros quirais, ramificação, saturação ou heteroátomos alteram as propriedades mesomórficas. Neste trabalho utilizamos, como cadeias laterais, o grupo dodeciloxi ($-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) ligados aos anéis benzênicos nas posições **4**; **3,4**; **3,5** e **3,4,5**.



Esquema 4.1: Análise retrossintética das moléculas finais com sem conectores orgânicos.

Os compostos finais com conectores orgânicos são obtidos pelo ataque nucleofílico das aminas, fenóis ou tetrazóis à carbonila do cloreto de ácido derivado do **H₂Thz**. Já os compostos sem conectores são obtidos via cicização térmica oxidativa entre o ditiooxiamida e o aldeído. Exploraremos, mais adiante, a obtenção dos intermediários em particular a rota de síntese que conecta a preparação dos fenóis e tetrazóis a partir dos aldeídos.

4.1.2. Preparação dos Intermediários

Os intermediários almejados são dezesseis moléculas contendo um anel aromático substituído nas posições (**4**), (**3,4**), (**3,5**) e (**3,4,5**) com relação a quatro grupos funcionais, que são: aldeído, fenol, amina e tetrazóis (**Figura 4.2**).

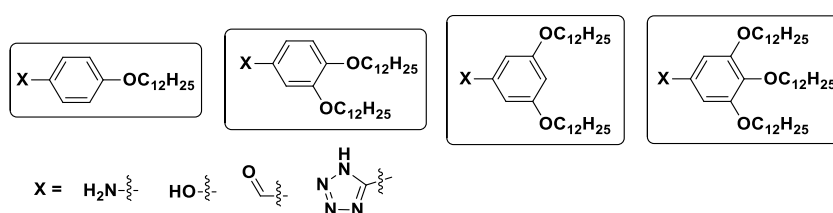


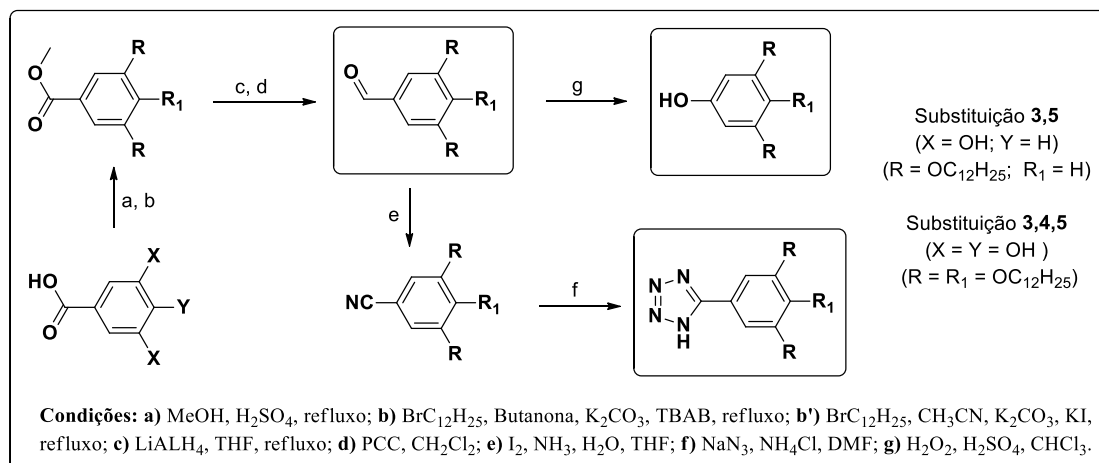
Figura 4.2: Intermediários almejados para a preparação dos CLs.

Nem todos os dezesseis intermediários foram sintetizados neste trabalho, uma vez que algumas tinham sido sintetizadas por membros do Laboratório de Cristais Líquidos do Departamento de Química da UFSC. Entre eles temos: fenol de uma cadeia (**FEN-4**), tetrazois de uma e duas cadeias (**TET-4**; **TET-3,4**) e as aminas com um, dois e três cadeias (**AMI-4**; **AMI-3,4**; **AMI-3,4,5**). Poucos grupos funcionais com substituição 3,5-dihidroxi e 3,4,5-trihidroxi estão disponíveis comercialmente, desta forma sintetizamos os aldeídos **ALD-3,5** e **ALD-3,4,5** a partir dos ácidos 3,5-dihidroxibenzóico e 3,4,5-trihidroxibenzóico que são comerciais. Quanto os fenóis **FEN-3,5** e **FEN-3,4,5** e aos tetrazois **TET-3,5** e **TET-3,4,5** desenvolvemos uma rota de síntese, uma vez que não tínhamos precursores sintéticos para esse tipo de substituição. Como já havíamos sintetizado os aldeídos em excelentes rendimentos, pesquisamos e elaboramos uma rota preparação tanto dos fenóis quanto dos tetrazois a partir desses mesmo aldeídos (**Esquema 4.2**).

A seguir resumimos as reações selecionadas para o estabelecimento da rota:

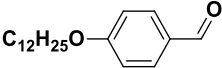
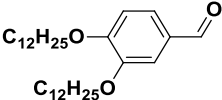
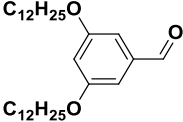
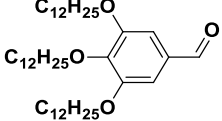
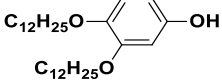
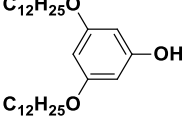
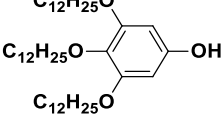
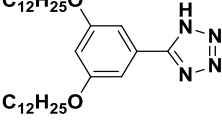
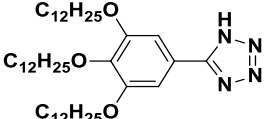
- **Aldeídos:** Realizamos a esterificação em MeOH catalisada por H_2SO_4 seguida por alquilação com o $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$ dos ácidos 3,5-dihidroxibenzóico e 3,4,5-trihidroxibenzóico para obtenção dos ésteres alquilados. A partir dos ésteres preparamos os aldeídos através da redução com LiAlH_4 levando ao álcool benzílico com posterior oxidação parcial com PCC. Desta forma, obtivemos os aldeídos **ALD-3,5** e **ALD-3,4,5** em 4 etapas em excelentes rendimentos.
- **Fenóis:** Obtivemos os fenóis a partir dos aldeídos através da transformação química promovida por uma reação radicalar da mistura do H_2O_2 e H_2SO_4 . Somadas as etapas anteriores, temos a preparação dos fenóis **FEN-3,5** e **FEN-3,4,5** desenvolvida em 5 etapas, em bons rendimentos.
- **Tetrazois:** Tratamos os aldeídos com I_2 e NH_3 e, por meio da oxidação de intermediários nitrogenados, obtivemos a nitrila correspondente. Obtivemos os tetrazois tratando as nitrilas com NaN_3 em DMF catalisada por NH_4Cl . Finalizamos assim os tetrazois **TET-3,5** e **TET-3,4,5** em 6 etapas em excelentes rendimentos.

Preparamos os aldeídos **ALD-4** e **ALD-3,4** diretamente da alquilação dos 4-hidroxibenzaldeído e 3,4-hidroxibenzaldeído, respectivamente. Utilizando o mesmo procedimento, obtivemos o fenol de duas cadeias, **FEN-3,4**, a partir do tratamento do **ALD-3,4** com a mistura $\text{H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{SO}_4$. Os resultados obtidos para preparação dos intermediários sintetizados neste trabalho estão resumidos na **Tabela 4.1** abaixo.



Esquema 4.2: Síntese dos intermediários, aldeídos, fenóis e tetrazóis, com substituições nas posições 3,5 e 3,4,5.

Tabela 4.1: Intermediários preparados, número de etapas sintéticas e rendimento global.

Intermediários	PF. (°C)	Nº de Etapas	Rend. Global
<div><div></div><div>ALD-4</div></div>	Liq	1	99%
<div><div></div><div>ALD-3,4</div></div>	69-71	1	91%
<div><div></div><div>ALD-3,5</div></div>	--	4	86%
<div><div></div><div>ALD-3,4,5</div></div>	46-48	4	81%
<div><div></div><div>FEN-3,4</div></div>	82-83	2	81%
<div><div></div><div>FEN-3,5</div></div>	--	5	52%
<div><div></div><div>FEN-3,4,5</div></div>	48-49	5	73%
<div><div></div><div>TET-3,5</div></div>	87-88	6	80%
<div><div></div><div>TET-3,4,5</div></div>	86-87	6	77%

Realizamos um total de 33 reações para preparação de 9 intermediários com rendimentos bons a excelentes, mesmo para o **FEN-3,5** se levarmos em consideração o número de etapas. Caracterizamos os intermediários, além do ponto de fusão, por RMN-¹H e RMN-¹³C. Já a amida com duas cadeias (**AMI-3,5**) ainda não foi preparada e estamos em processo de estudo de uma rota para sua síntese, uma vez que anilinas ou nitrobenzeno 3,5-substituídos são de difícil acesso sintético e comercial.

4.1.3. Síntese e Caracterização das Moléculas Finais

Sintetizamos um total de treze moléculas finais e outras três estão em andamento. Com isso fecharemos um total de 16 moléculas, com as quais podemos estudar além da influência do tipo de conector orgânico, o número de cadeias laterais e as suas posições de substituição quanto as propriedades mesomórficas dos cristais líquidos (**Figura 4.3**).

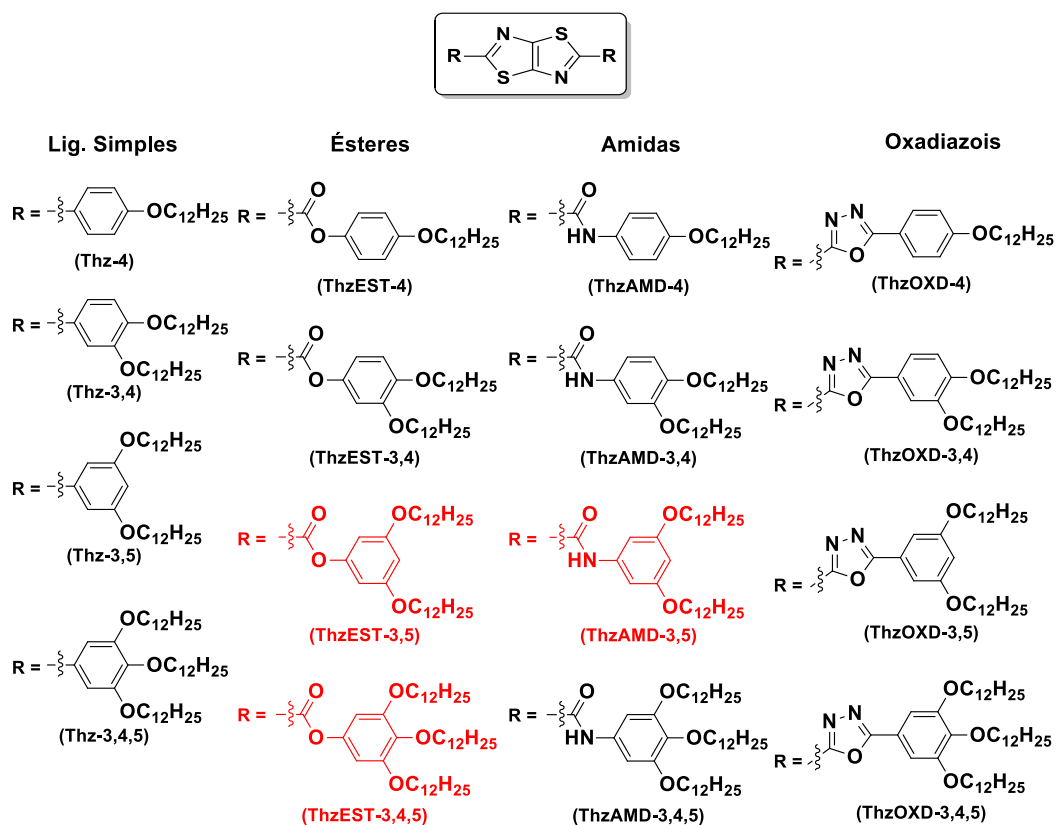


Figura 4.3: Moléculas finais para estudo e caracterização do estado CLs. (em vermelho moléculas não finalizadas).

Sintetizamos as moléculas finais através de diferentes reações dependendo da identidade do conector orgânicos:

- 1) **Ligação Simples:** ciclização térmica entre os aldeídos sintetizados e a ditiooxamida² o que forneceu as moléculas finais em rendimentos razoáveis (**Esquema A/Tabela 4.2**);

- 2) **Ésteres, Amidas e Oxadiazóis:** apesar da diferença dos grupos funcionais o procedimento de síntese é bastante semelhante. A primeira etapa é a formação do cloreto de ácido, **Cl₂Thz**, pelo tratamento do ácido H₂Thz com SOCl₂.⁷ Em seguida, o ataque à carboxila do cloreto de ácido pelos diferentes nucleófilos, fenol, amina e tetrazol, formando, respectivamente, éster, amida e oxadiazol (**Esquema B/ Tabela 4.2**).

Tabela 4.2: Esquema de preparação e tabela com os rendimentos obtidos e os intermediários utilizados.

Esquema A						
Esquema B						
	Produto	Intermed.	R ₁	R ₂	R ₃	Rend. (%)
SIMPLES	Thz-4	ALD-4	-H	-OC ₁₂ H ₂₅	-H	36
	Thz-3,4	ALD-3,4	-H	-OC ₁₂ H ₂₅	-OC ₁₂ H ₂₅	50
	Thz-3,5	ALD-3,5	-OC ₁₂ H ₂₅	-H	-OC ₁₂ H ₂₅	62
	Thz-3,4,5	ALD-3,4,5	-OC ₁₂ H ₂₅	-OC ₁₂ H ₂₅	-OC ₁₂ H ₂₅	49
ÉSTERES	ThzEST-4	FEN-4	-H	-OC ₁₂ H ₂₅	-H	70
	ThzEST-3,4	FEN-3,4	-H	-OC ₁₂ H ₂₅	-OC ₁₂ H ₂₅	40
	ThzEST-3,5	FEN-3,5	-OC ₁₂ H ₂₅	-H	-OC ₁₂ H ₂₅	--
	ThzEST-3,4,5	FEN-3,4,5	-OC ₁₂ H ₂₅	-OC ₁₂ H ₂₅	-OC ₁₂ H ₂₅	--
AMIDAS	ThzAMD-4	AMI-4	-H	-OC ₁₂ H ₂₅	-H	25
	ThzAMD-3,4	AMI-3,4	-H	-OC ₁₂ H ₂₅	-OC ₁₂ H ₂₅	60
	ThzAMD-3,5	AMI-3,5	-OC ₁₂ H ₂₅	-H	-OC ₁₂ H ₂₅	--
	ThzAMD-3,4,5	AMI-3,4,5	-OC ₁₂ H ₂₅	-OC ₁₂ H ₂₅	-OC ₁₂ H ₂₅	55
OXADIAZOIS	*ThzOXA-4	TET-4	-H	-OC ₁₂ H ₂₅	-H	79
	*ThzOXA-3,4	TET-3,4	-H	-OC ₁₂ H ₂₅	-OC ₁₂ H ₂₅	84
	*ThzOXA-3,5	TET-3,5	-OC ₁₂ H ₂₅	-H	-OC ₁₂ H ₂₅	50
	*ThzOXA-3,4,5	TET-3,4,5	-OC ₁₂ H ₂₅	-OC ₁₂ H ₂₅	-OC ₁₂ H ₂₅	92

Os compostos marcados em vermelho estão em processo de preparação. *sem DMAP

Apesar dos baixos rendimento das reações do **Esquema A**, a purificação dos produtos foi relativamente simples e não precisamos realizar purificação por coluna cromatográfica. Aproveitando-se da insolubilidade dos produtos, realizamos recristalização com MeOH a quente para obter os produtos espectroscopicamente puros. Para a síntese dos compostos com conectores (**Esquema B**), em particular dos ésteres e amidas, utilizamos o catalisador DMAP (*N,N'*-dimetilaminopiridina), que tem a função de ativar a carbonila aumentando sua reatividade frente à ataque nucleofílico. A presença do catalisador aumentou bastante o rendimento, mesmo em casos de baixos rendimentos, como para o **ThzAMD-4**, que sem o DMAP conseguimos rendimentos inferiores a 10%. Mesmo que tenhamos conseguido melhorar os rendimentos dos ésteres e amidas, estes ainda apresentam valores baixos, o que dificultou o processo de purificação devido a presença de subprodutos e intermediários. Em alguns casos, tivemos que realizar sucessivas etapas de recristalização e purificação por coluna cromatográfica. Já para a reação com tetrazóis, para formação dos oxadiazóis, obtivemos excelentes rendimentos sem a utilização do DMAP. Após a purificação, todas as moléculas finais foram caracterizadas inicialmente por espectroscopia de RMN-¹H e RMN-¹³C, enquanto as análises de IV e espectrometria de massas de alta resolução estão em andamento no DQ-UFSC.

Através da análise de RMN-¹H, pudemos confirmar as estruturas obtidas ainda que as atribuições tenham sido feitas empiricamente. Realizamos uma análise comparativa entre os espectros das moléculas finais com substituição *para* (**Thz-4**, **ThzEST-4**, **ThzAMD-4** e **ThzOXA-4**) e para as moléculas com substituição 3,4 (**Thz-3,4**, **ThzEST-3,4**, **ThzAMD-3,4** e **ThzOXA-3,4**) mostradas nas **Figura 4.4** e **Figura 4.5**, respectivamente, permitiu uma melhor consistência nas atribuições e, conseqüentemente, na caracterização das estruturas. Ainda pudemos avaliar que influência os conectores orgânicos tem sobre a densidade eletrônica dos anéis aromáticos. Nos espectros da **Figura 4.4**, na região de campo baixo, temos dois dubletos característicos de anéis benzênicos *para*-substituídos. Como não observamos acoplamentos *aa'* nem *bb'* tratamos apenas os acoplamentos J³ dos prótons *ab*, que para as todas as moléculas apresentou valor entre 8,0-9,0 Hz. Os dubletos, como esperado, apresentaram uma relação de integração 1:1 entre si e cada sinal representa quatro prótons **Ha** e 4 prótons **Hb**, que são equivalentes quimicamente. Atribuímos os sinais de forma empírica, no entanto ao comparar os espectros quanto à identidade do conector orgânico (**Y**) pudemos assegurar essas atribuições. Atribuímos os prótons **Hb** aos sinais que sofrem pouca influência de **Y** por estarem posicionados em *meta* a este. Nos quatro casos os sinais de **Hb** apresentaram valores de

deslocamento químico entre 7,0-7,2 ppm. Já para os prótons **Ha** por estarem em *orto* com relação a **Y**, sofrem maior efeito indutivo e/ou mesomérico desse grupo.

Tivemos o maior deslocamento químico de **Ha** para o **ThzOXA-4** (8,14 ppm) e o menor para o **ThzEST-4** (7,25 ppm). Os compostos **Thz-4** e **ThzAMI-4** apresentaram valores intermediários de 7,91 e 7,58 ppm, respectivamente. Observamos pouca influência nos sinais da cadeia alifática, embora o sinal do próton alfa (**Hc**) sofreu uma leve influência sendo o **Thz-4** o mais deslocado para campo baixo e o **ThzOXA-4** para campo alto. Esse sinal é caracterizado por um tripleto na região 4,0-4,2 ppm e de integral 1:1 com um dos sinais aromáticos, que corresponde a quatro prótons. Na região alifática do espectro observamos o mesmo perfil característico de cadeias alifáticas longas que não sofreram influência significativa de **Y**. Além do perfil, nos atemos às integrações relativas aos prótons aromáticos que estabelece a o número de cadeias presentes na molécula (**Figura 4.4**).

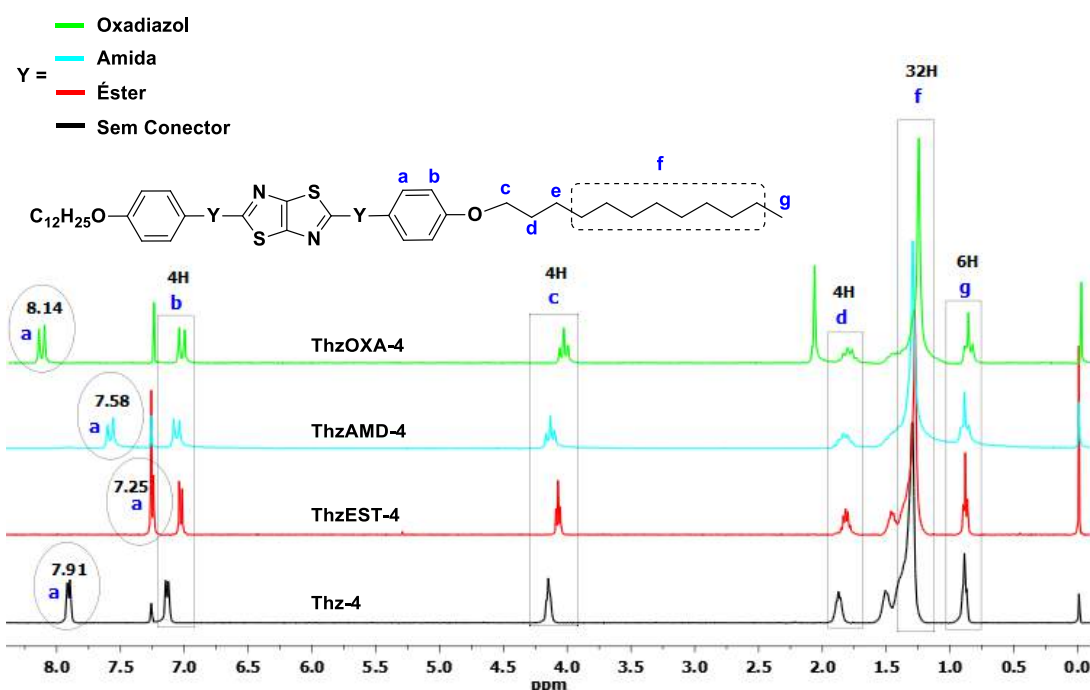


Figura 4.4: Espectros de RMN-¹H das moléculas **Thz-4/ThzEST-4** (400 MHz) e **ThzAMD-4/ThzOXA-4** (200 MHz) em CDCl₃/TFA.

Os espectros da **Figura 4.5** são referentes aos compostos 3,4-substituídos. Como esperado, a influência de **Y** na densidade eletrônica do anel benzênico, e conseqüentemente nos deslocamentos químicos de seus prótons, manteve-se coerente com os resultados obtidos anteriormente. Os prótons **Ha** sofreram maior influência, deslocando-se para região de campo mais baixo que os prótons **Hc**. Além disto, a influência segue também a mesma ordem quanto à identidade de **Y**, tendo o maior deslocamento para os prótons **Ha** de **ThzOXA-3,4** e menores

para o **ThzEST-3,4**. Para as quatro moléculas, obtivemos um padrão esperado para o anel benzênico 1,3,4-substituído. Os prótons **Ha** apresentaram-se como duplo-dubletos de constante de acoplamento $J^3 = 8,5-8,8$ Hz e $J^4 = 2,5-3,0$ Hz, enquanto os prótons **Hb** (também *orto*) e **Hc** (*meta*) como dubletos com os mesmos valores de J^3 e os J^4 , respectivamente. O composto **ThzEST-3,4** apesar dos sinais sobrepostos, obedeceu a mesma tendência. Dentro da região aromática a relação de integração dos prótons **Ha:Hb:Hc** é de 1:1:1 e cada sinal é referente à dois prótons que são equivalentes quimicamente. Para as cadeias alifáticas, observamos os mesmos padrões obtidos anteriormente, com exceção das integrações relativas entre os prótons aromáticos e alifáticos uma vez que agora temos o dobro do número de cadeias.

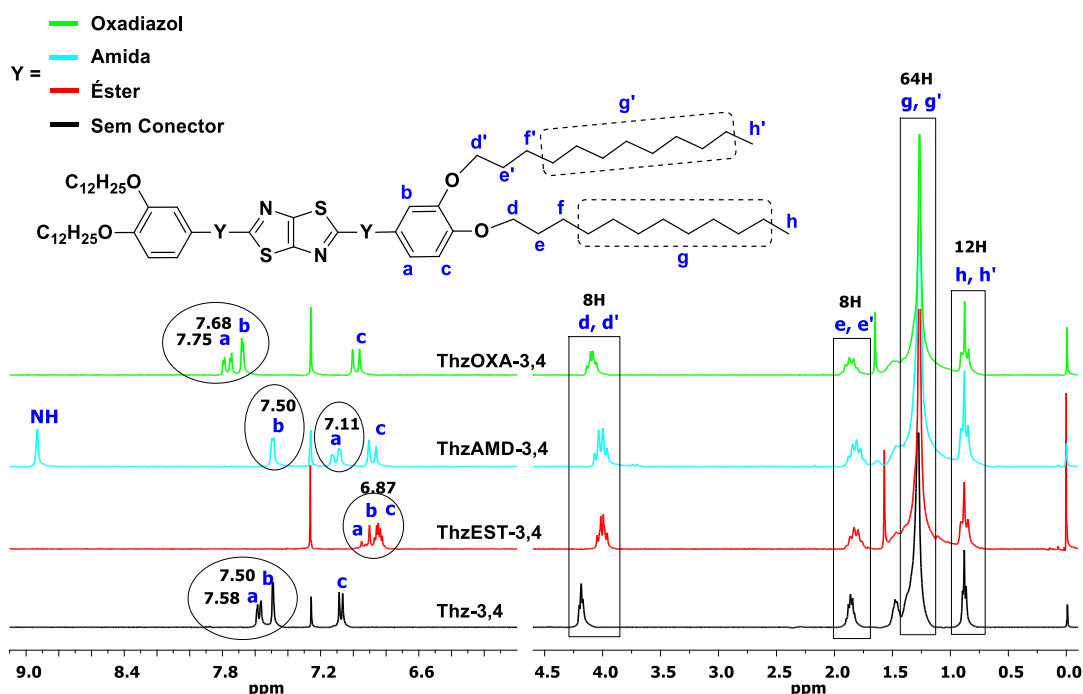


Figura 4.5: Espectros de RMN- ^1H das moléculas **Thz-3,4** (400 MHz), **ThzEST-3,4**, **ThzAMD-3,4** e **ThzOXA-3,4** (200 MHz) em CDCl_3 .

Na **Figura 4.6**, resumimos os resultados obtidos de RMN- ^1H do próton **Ha** de todas as treze moléculas. Escolhemos o próton *orto* aos conectores **Y** por que esses apresentaram a maior resposta quanto a identidade de **Y**. Plotamos os valores de deslocamento químico (δ) em função da substituição ($-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) dos anéis benzênicos para os quatro diferentes conectores **Y**. Analisamos o efeito do grupo $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ nas posições 3 e 5 do anel benzênico ao compararmos seus valores seus de δ (**Ha**) aos dos compostos com 1,4-substituição (**Subs-4**). Para os **Subs-3,4**, temos o efeito de doar densidade eletrônica através da ressonância ao carbono 2, e como resposta temos a diminuição no deslocamento químico de **Ha**. Observamos o mesmo resultado

ao adicionar uma terceira cadeia no carbono 5 (**Subs 3,4,5**). No entanto, quando comparamos os valores de δ para os **Subs-3,4,5** aos do **Subs-3,5**, temos pequena alteração uma vez que a densidade eletrônica do carbono 2 não é afetada, pela ressonância, do grupo alcoxi ligados ao carbono 4 (estão *meta* entre si). Dentro do mesmo grupo (mesma substituição), observamos que os oxadiazóis apresentam maior efeito de retirar densidade eletrônica do anel, enquanto os ésteres o menor. Esse comportamento foi mantido para as substituições, porém foram mais evidentes para os compostos **Subs-4**.

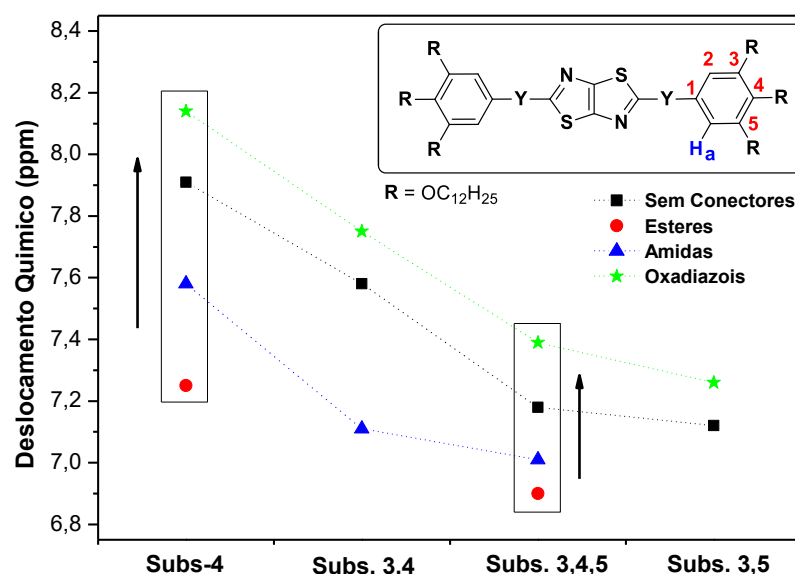


Figura 4.6: Influência dos conectores Y no δ dos prótons aromáticos e do número de cadeias $-OC_{12}H_{25}$.

Vale a pena ressaltar que para os ésteres e amidas há a possibilidade de existir uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o oxigênio da carbonila e o próton em destaque (**Ha**), apesar de não observarmos evidências diretas nos espectros. Outro ponto a ser destacado é que os espectros das moléculas **Thz-4**, **ThzEST-4**, **ThzAMD-4** e **Thz-3,4** foram obtidos adicionando algumas gotas de TFA ao $CDCl_3$ e que os deslocamentos químicos podem responder a diferença de polaridade do solvente.

4.1.4 Propriedades Térmicas e Mesomórficas

Apesar dos centros rígidos terem estruturas calamíticas (bastão) obtivemos mesofases tanto calamíticas (esméticas, Sm) quanto discóticas (colunares, Col). O aumento do número de cadeias laterais quebram o empacotamento, o que favorece a formação de CLs com mesofases a temperaturas mais baixas. A variação dos conectores, além de aumentar o tamanho da molécula, e do centro rígido permitiu uma maior interação entre elas. Apesar de não termos

finalizado a caracterização das mesofases, pudemos verificar a estabilidade térmica por dos compostos por TGA e a identificamos se as moléculas finais apresentam propriedades mesomórficas por MOLP e DSC (**Tabela 4.3**).

Tabela 4.3: Transições de fases e estabilidade térmica dos compostos finais.

	Compostos	Transições de Fase no Resf. T (ΔH) ^a	T _{dec}
S. CONECT.	Thz-4	Iso 224 (11,5) Sm _C 126 (53,6) Sm _E 110 (46,6) Cr	380
	Thz-3,4	Iso 132 (99,5) X 65 (12,0) Y 41 (33,1) Cr	380
	Thz-3,5	Iso 44 (63,9) Cr	380
	Thz-3,4,5	Iso 46 (89,3) Cr	350
ÉSTER	ThzEST-4	Iso 199 (9,76) X 166 (39,9) Y 143 (19,5) Cr	350
	ThzEST-3,4	Iso 140 (1136,5) Cr	330
AMIDA	ThzAMD-4	Iso 267 (3,2) X 263 (12,9) Y 168 (12,6) Cr	345
	ThzAMD-3,4	Iso 145 (4,7) Col _x 114 (78,1) Y 21 (49,8) Cr	345
	ThzAMD-3,4,5	Iso 80 (15,8) Col _x -4,0 (4,2) Cr	345
OXADIA.	ThzOXA-4	Iso 193 (11,0) Col _x 183(40,3) Cr	345
	ThzOXA-3,4	Iso 151 (17,8) Col _x 138 (24,9) Cr	345
	ThzOXA-3,4,5	Iso 92 (15,8) Col _x 58 (4,7) X ...Cr	345

^aTransições determinadas por DSC e MOLP. ^bT_{dec} medida no início da decomposição através do TGA. Temperatura em °C e variação de entalpia em kJ.mol⁻¹. Cr = cristal; Sm_C = esmética C; X e Y = mesofase a ser determinada; Col_x = colunar não determinada; Iso = isotrópica.

As moléculas finais apresentaram excelente estabilidade térmica com T_{dec} > 330°C. Não observamos influência significativa em T_{dec}, nem da identidade dos conectores orgânicos nem do número de cadeias alifáticas. No entanto, os compostos sem conectores orgânicos apresentaram uma estabilidade térmica ligeiramente maior, em especial o **Thz-3,5**. De forma geral, todas as decomposições ocorreram em um único evento, como mostra o gráfico (variação da massa por segundo versus a temperatura) da **Figura 4.7**.

Quanto às propriedades mesomórficas, tanto a identidade dos conectores quanto o número e posição das cadeias alifáticas apresentam influências significativas. Já sobre os outros compostos só podemos afirmar a presença do comportamento CL, pois a caracterização sem ambiguidade das mesofases só será concluída com a análise de DRX com temperatura variada (em andamento). Como mostrado na **Figura 4.8** todos os compostos com conectores amidas e oxadiazóis apresentaram propriedades de cristais. De forma geral o aumento do número de cadeias gerou mesofases em temperaturas mais baixas que tornam esses CLs mais atraentes em termos de aplicações.

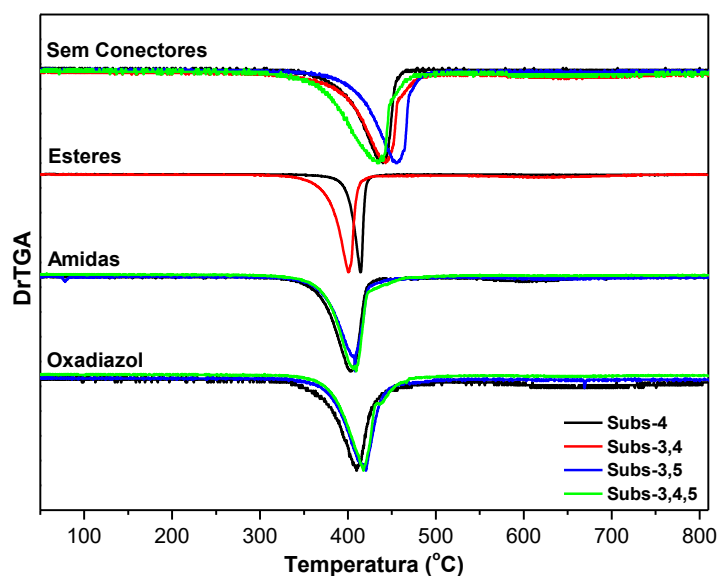


Figura 4.7: Análise de estabilidade térmica, DrTGA, comparativas dos compostos finais.

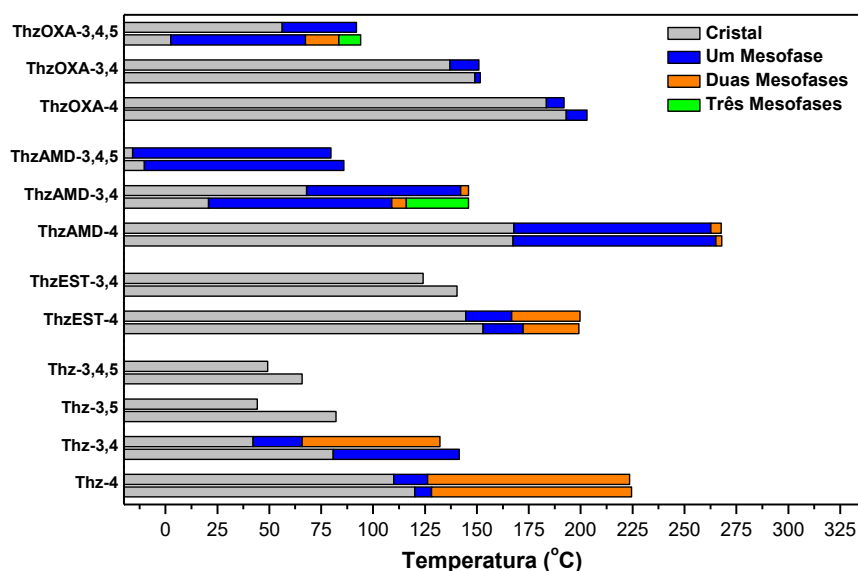


Figura 4.8: Faixa de temperatura e número de mesofases encontradas.

De todos os compostos apresentados apenas **Thz-3,5**, **Thz-3,4,5** e **ThzEST-3,4** não apresentam característica de CL e sim de sólido cristalino comum. As mesofases encontradas para os compostos sem conectores (**Thz-4** e **Thz-3,4**), apesar de ainda não caracterizadas, são de CL's calamíticos. Na **Figura 4.9** temos a caracterização inicial, por MOLP, das mesofases do composto **Thz-4**. Pode-se ver texturas do tipo mosaico com regiões de cristalização que é característico da mesofase Sm_E e uma textura simultânea Schlieren e *fan-shaped* que caracteriza a mesofase Sm_C .⁶⁹

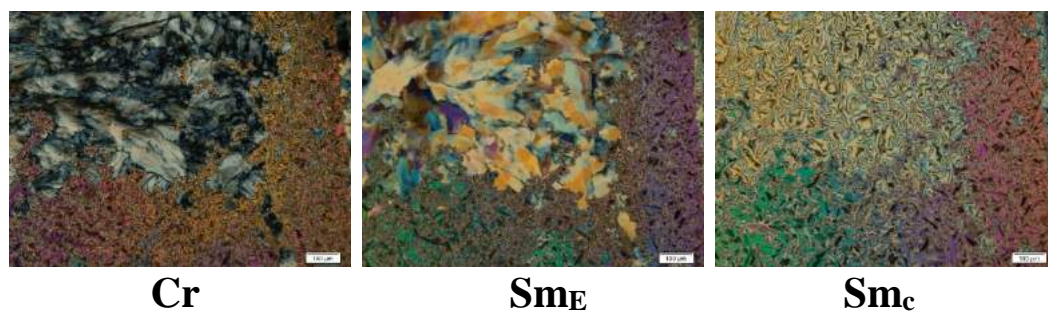


Figura 4.9: Esquema de transição das mesofases e suas respectivas texturas do composto **Thz-4**.

O composto **Thz-AMD-4** apresentou textura tipo mosaico, característico de mesofase Sm_C ou Sm_E. Os compostos com conectores amidas (**ThzAMD-3,4**, **ThzAMD-3,4,5**) e oxadiazóis (**ThzOXA-4**, **ThzOXA-3,4** e **ThzOXA-3,4,5**) exibiram texturas características de cristais líquidos discóticos. Identificamos texturas pseudo-focal cônica e crescimento dendrídico, além dos domínios homeotrópicos (parte escura) que são características de fases colunares tanto hexagonal quanto cúbicas. No entanto, essa diferenciação só poderá ser feita com os resultados de DRX com temperatura variada. Podemos ver algumas dessas texturas na **Figura 4.10** abaixo.

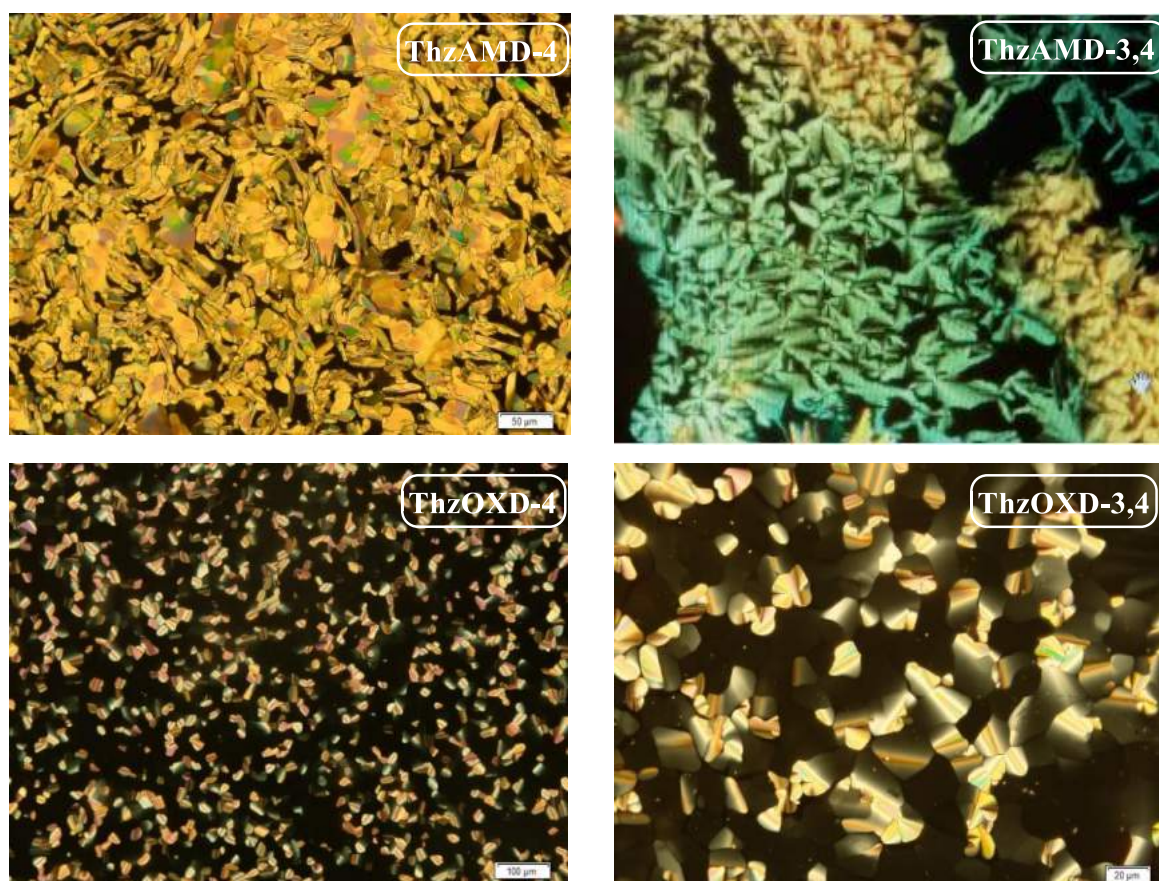


Figura 4.10: Texturas obtidas: Mosaico para **ThzAMD-4** (Sm_C ou Sm_E), crescimento dendrídico do **ThzAMD-3,4** (Col_h) e pseudo-focal cônica com domínios homeotrópicos para **ThzOXA-4** e **ThzOXA-3,4**.

Para os compostos contendo com conectores amidas tivemos comportamentos discóticos inesperados. Desta forma, levantamos a hipótese de formação de dímeros (mesógeno discótico) através das interações intermoleculares do tipo ponte de hidrogênio e do tipo S-N presentes no grupo **Thz** (**Figura 4.11**).⁴ Testaremos essa hipótese quando realizarmos a análise de DRX, que nos dará o diâmetro do mesógenos na fase colunar.

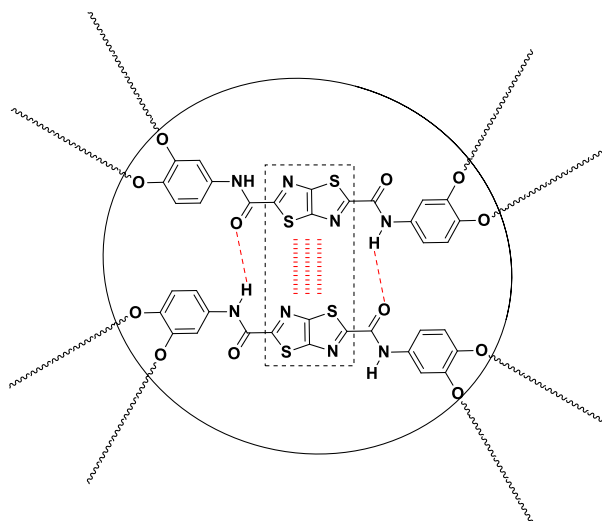


Figura 4.11: Hipótese de interação intermolecular para formação de mesógenos discóticos.

O número de cadeias alifáticas teve a influência prevista (abaixamento nas temperaturas de fusão e de CL). Os compostos **ThzAMD-3,4,5** e **ThzOXA-3,4,5** apresentaram suas mesofases colunares a temperatura ambiente o que é bastante atraente para aplicação em dispositivos eletrônicos. Por fim, dos 13 compostos sintetizados neste trabalho, 10 apresentaram mesoformismo, sendo 5 discóticos, 3 calamíticos, e 2 ainda não determinadas.

5 Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões

5.1.1 Viologens Estendidos

Sintetizamos três novos sais de bipyridínio que apresentam o fenômeno de fotocromismo por transferência de elétron quando expostos a radiação UV, caracterizando-se com compostos viologens. Devido à sua fotossensibilidade ser para comprimentos de onda inferiores a 290 nm, estes podem ser aplicados como sensores de radiações nocivas presentes na luz solar. Ainda os sais **I** e **II** formaram monocristais de excelente qualidade, o que nos permitirá futuramente a resolução estrutural através da técnica de raios X de monocristal.

5.1.2 Cristais Líquidos

Concluimos a síntese de 13 novas moléculas de um grupo de síntese de 16 moléculas que explorassem o efeito de 4 tipos de conectores orgânicos (ligação simples, ésteres, amidas e oxadiazóis) em 4 diferentes tipos de substituição do grupo $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ (**4**; **3,4**; **3,5** e **3,4,5**). As três últimas moléculas que fecham esse grupo estão em andamento. Os compostos **ThzAMD-3,5** e **ThzEST-3,5** estão em processo de síntese, a **ThzEST-3,4,5** já foi sintetizada, no entanto ainda não foi caracterizada. Quanto às propriedades de CLs, 10 moléculas apresentaram mesofases, em particular as **ThzAMD-3,4,5** e **ThzOXA-3,4,5**, o que os torna apresentaram mesofase discóticas a temperatura ambiente, o que as torna atrativos para aplicação em dispositivos eletrônicos.

5.2 Perspectivas

5.2.1 Cristais Líquidos

5.2.1.1 Propriedades Eletroluminescentes do Cromóforo BnThz

Preparamos uma série de oito moléculas, fazendo variar a posição e o número de cadeias alifáticas (**Figura 5.1**), com o objetivo de estudar seus efeitos na luminescência como também nas propriedades redox dos cromóforos 2,5-difeniltiazolo[5,4-*d*]tiazol (**BnThz**). Este núcleo tem sido investigado devido a sua intensa luminescência, que permite ser aplicado em diversas áreas, como por exemplo, células solares e corantes fluorescentes.^{67,68} As cadeias alifáticas

permitem obter sólidos orgânicos com baixo ponto de fusão, que somada a alta conjugação π do centro **BnThz** pode fornecer líquidos viscosos como matriz luminescentes.

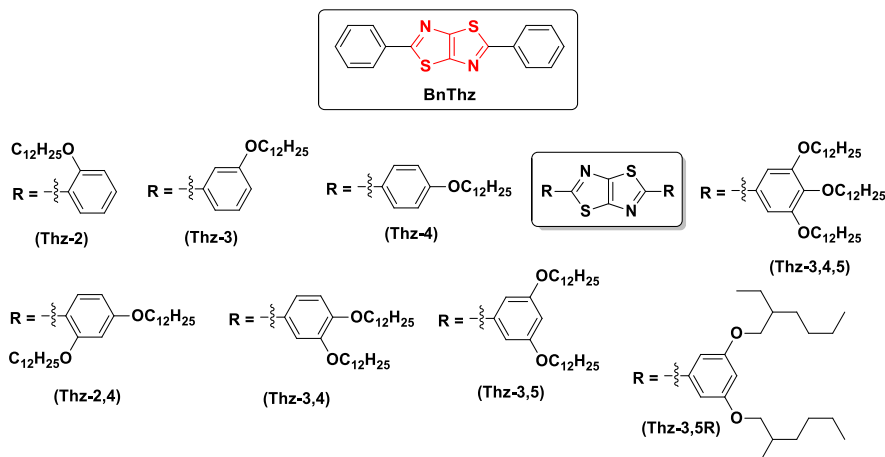


Figura 5.1: Estruturas sintetizadas para estudo da influência da substituição na luminescência do cromóforo **BnThz**.

5.2.1.2 Propriedades Redox de Mesógenos Discóticos

Outro trabalho em andamento é a preparação de uma nova série de 6 moléculas para estudo das mesofases de CLs discóticos. Um resultado preliminar que nos despertou curiosidade foi a molécula **ThzAMD-OXA-8** que apresentou uma mesofase N_C (nemática colunar) que é uma mesofase pouco encontrada para CLs colunares. O interesse neste trabalho, além das propriedades térmicas e luminescentes dos CLs, é a investigação os processos redox dos grupos das moléculas com respostas nas mesofases. Pretendemos realizar medidas voltametria cíclica para investigar a acessibilidade de novos estados de oxidação com posterior estudo das propriedades mesomórficas nesses novos estados de oxidação. A **Figura 5.2** mostra as estruturas das moléculas alvo, das quais três já foram sintetizadas (*em preto*) e três estão em andamento (*em vermelho*).

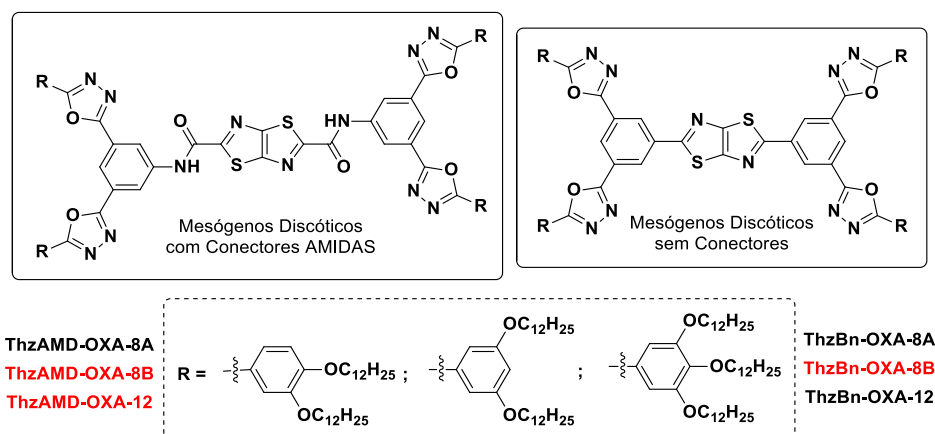


Figura 5.2: Mesógenos discóticos.

Capítulo 6 Procedimento Experimental

Reagentes e Purificações

Adquirimos os reagentes e solventes utilizados em grau analítico neste trabalho dos fornecedores Merck, Aldrich, F-Maia, Dinâmica e Cinética. Destilamos os solventes utilizados para purificação dos compostos: acetato de etila, hexano, clorofórmio e diclorometano. Devido à presença de água residual no DMF e na piridina tivemos que seca-los com CaH_2 seguida por destilação fracionada e mantido em atmosfera inerte. Isolamos os compostos sintetizados por cromatografia em coluna de sílica-gel 60 (Aldrich, 70-230 mesh) e os analisamos por cromatografias em camada delgada sobre placas de alumínio revestidas com uma camada delgada de sílica gel 60 com indicador UV_{254} – Marcherey – Nagel. Os eluentes utilizados e as proporções entre os solventes estão indicados em cada caso.

RMN

Para as análises de RMN ^1H e ^{13}C utilizamos quatro espectrômetros de ressonância magnética. Dois equipamentos localizados no Departamento de Química Fundamental da UFPE: VARIAN modelo Unity Plus um 300 e outro de 400 MHz para o núcleo de ^1H e 75 e 100 MHz para o núcleo de ^{13}C , respectivamente, e outros dois outros equipamentos localizados no Departamento de Química da UFSC: VARIAN modelo Unity Plus 400 MHz para ^1H e 100 MHz para o ^{13}C . Para preparação das amostras utilizamos os seguintes solventes deuterados: CDCl_3 , DMSO-d_6 , CD_3OD e CF_3COOD . As multiplicidades dos sinais são abreviadas em: *s* (singleto), *d* (dubleto), *dd* (duplo dubleto), *t* (triplete), *q* (quarteto), *qui* (quinteto) e *m* (multiplete).

IV e Análise Elementar

Realizamos os espectros de IV no estado sólido em pastilha de KBr utilizando o equipamento Bruker modelo IFS 66 na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Obtivemos informação de composição química através da análise elementar em um equipamento Carlo Erba modelo EA-1100, pesando-se uma massa conhecida e inserindo-a diretamente no equipamento. Ambos os equipamentos estão localizados no Departamento de Química Fundamental da UFPE.

Microscopia Ótica com Luz Polarizada (MOLP)

Obtivemos as imagens das texturas mesomórficas utilizando um microscópio óptico de luz plano-polarizada Olympus BX50 equipado com placa de aquecimento digital Mettler Toledo FP e acoplado a uma câmera Olympus PM-30 localizado no Laboratório de Cristais Líquidos do Departamento de Química da UFSC.

Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para análises térmicas dos cristais líquidos realizamos as análises termogravimétrica (TGA) em um aparelho Shimadzu com módulo TGA-50 e as medidas de DSC em um equipamento Shimadzu com um módulo DSC-50 com velocidade de varredura de 5°C/min em atmosfera de N₂. Ambos equipamentos localizados no Laboratório de Cristais Líquidos do Instituto de Química da UFSC.

Espectrometria de Massas de Alta Resolução

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

Difração de Raios X de Pó

As análises de DRX de pó foram realizadas em um difratometria Bruker modelo D8 Advance, com radiação K α do cobre (1,54 Å). Tipicamente foram utilizados os seguintes parâmetros: 2 θ entre 5° e 90°, incrementos de 0,02° e aquisição de 1s por incremento (ou passo). As amostras foram finamente pulverizadas e colocadas em porta-amostras plásticos apropriados para as medidas, na temperatura ambiente.

Espectroscopia de Absorção no UV-Vis e de Luminescência

Obtivemos os espectros de absorção de UV-Vis com o espectrofotômetro Cary 50 / Varian (Xenon lâmpada) e as medidas fotoluminescentes em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 ISA, equipado com monocromador duplo de excitação e de emissão, modelo FL-1039/40, lâmpada contínua de xenônio com potência de 450 W e pulsada de xênon de 150 W, fotomultiplicadora R928P.

Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Obtivemos os espectros de EPR a partir de 0,075 mmol dos sais no estado sólido. O sinal EPR foi medida à temperatura ambiente com um espectrômetro Bruker EMX 10 operando na banda X com uma potência de 0,2 MW e a modulação de frequência de 100 kHz e amplitude de 1 Gauss. Cada espectro é a média de 10 varreduras. A calibração do campo magnético e a sensibilidade do espectrômetro foram verificadas com o padrão de DPPH.

Voltametria Cíclica e Espectro Eletroquímico de Absorção

Obtivemos os voltamogramas com potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 Metrohm-Autolab, controlado pelo software *NOVA 1.1*. Além disso, fizeram parte do aparato experimental uma célula eletroquímica de capacidade para 50 mL, carbono vítreo ($d = 3$ mm) como eletrodo de trabalho, um fio de platina ($d = 1$ mm e $l = 6$ cm) como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl, KCl (sat.) o eletrodo de referência. Outros acessórios também foram adaptados a este sistema, tais como um separador para o compartimento anódico cujo meio de contato elétrico com a solução catódica foi uma membrana de *Nafion* ($d = 10$ mm), um tubo capilar ligado a uma linha de argônio para purga e uma barra magnética ($d = 2$ mm e $l = 5$ mm) para homogeneizar a solução durante os intervalos de purga com gás entre as medições. A solução de estudo foi constituída de por $1,25 \times 10^{-3}$ M (solução saturada) dos derivados bipyridínicos (**Thz-2py**, **Thz-3py** ou **Thz-4py**) em 10 mL de uma solução de TBABF₄ 0,1 mol.L⁻¹ em diclorometano seco. As medições exploratórias para verificação de processos redox de cada substância foram realizadas a uma velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹, variando a faixa de potencial de 0 V até 2 V (Vs Ag/AgCl, KCl (sat.)). A reversibilidade dos pares redox foi avaliada através da variação da velocidade de varredura, empregando como valores 50, 100, 200, 300 e 500 mV s⁻¹, além da razão entre as correntes de pico catódico e anódico.

Os espectros eletroquímicos foram obtidos utilizando o mesmo equipamento no qual foram obtidos os dados de voltametria cíclica, sendo que nesta situação, o mesmo esteve hifenado a um espectrofotômetro 8453 Agilent controlado pelo software *UV-Vis 1/on*. As eletrólises para o estudo eletroquímico foram efetuadas em uma cubeta de quartzo de duas faces ($d = 1$ cm e $l = 4,5$ cm), ITO ($d = 0,9$ cm e $l = 3$ cm) foi o eletrodo de trabalho, um fio de platina ($d = 1$ mm e $l = 6$ cm) o eletrodo auxiliar e um fio de prata ($d = 1$ mm e $l = 6$ cm) como pseudo-referência (Figura 7.1). Sendo que o uso deste último eletrodo como referência foi condicionado ao ajuste do potencial em ± 30 mV comparado ao Ag/AgCl, KCl (sat.). As medições de absorbância foram feitas em 2 mL de uma solução $0,75 \times 10^{-5}$ M (**Thz-2Py** e **Thz-3Py**) e

$1,25 \times 10^{-5}$ M (**Thz-4Py**) de substrato contendo TBABF₄ (0, 1M) em diclorometano, enquanto simultaneamente foi aplicado o potencial (corrigido) referente ao primeiro pico de redução, -1,48 V (**Thz-2Py**), -1,56 V (**Thz-3Py**) e -1,32 V (**Thz-4Py**). Estas medições foram realizadas a cada 2 min até ser observada a estabilização da nova banda em um valor máximo de absorvância (que levou 12 min em média).

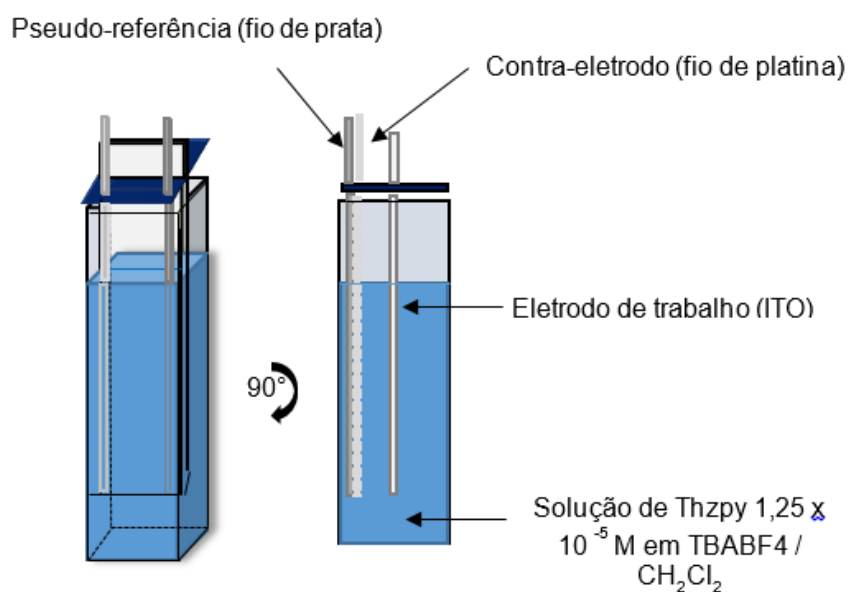
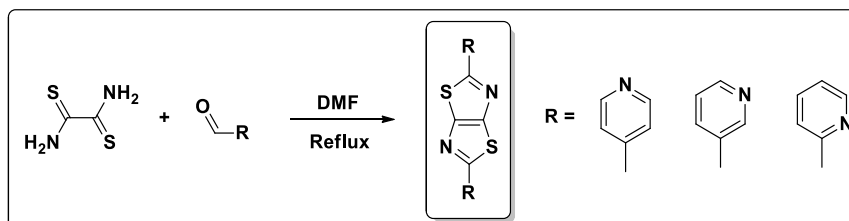


Figura 6.1: Configuração da célula empregada para realização dos ensaios espectroeletroquímicos com a solução 0,1M de TBABF₄ em diclorometano contendo $1,25 \times 10^{-5}$ M de substrato tiazólico. Além disso, outros componentes como uma cubeta de 4 mL, placa de ITO, um fio de prata e outro de platina também fizeram parte do aparato experimental.

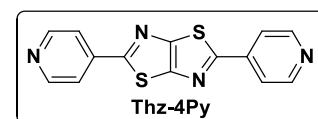
6.1 Sínteses dos Compostos Viologens

6.1.1 Ligantes Tiazólicos



Em um balão de 50 mL adicionamos 500 mg (4,17 mmol) da ditiooxamida, 940 mg (8,76 mmol) dos respectivos aldeídos (isonicotinaldeído nicotinaldeído e picolinaldeído) e 10 mL de DMF seco. Submetemos a mistura reacional a refluxo durante 4 horas. Terminada a reação, deixamos esfriar e adicionamos etanol para forçar a precipitação do produto e deixamos sob agitação durante 10 min. Por fim filtramos e lavamos o sólido amarelo com éter etílico e etanol.⁷⁰

2,5-di(piridin-4-il)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (Thz-4Py)

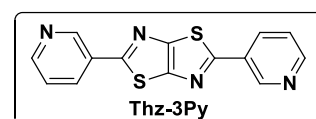


Rendimento: 800 mg (65%).

RMN-¹H (400 MHz, CF₃COOH, ppm): δ = 10,63 (*t*, J^3 = 7 Hz, 4H,); 10,86 (*d*, J^3 = 7 Hz, 4H).

RMN-¹³C (100 MHz, CF₃COOH, ppm): δ = 126,7; 145,1; 152,7; 159,0; 167,9.

2,5-di(piridin-3-il)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (Thz-3Py)

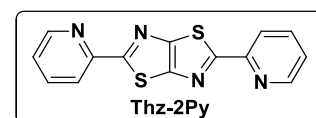


Rendimento: 645 mg (52%).

RMN ¹H (300 MHz, CF₃COOH, ppm): δ = 8,65 (*t*, J^3 = 6 Hz, 2H); δ 9,41 (*d*, J^3 = 6 Hz, 2H); 9,65 (*d*, J^3 = 8 Hz, 2H); 10,04 (*s*, 2H).

RMN ¹³C (75 MHz, , CF₃COOH, ppm): δ 131,3; 136,8; 142,2; 144,9; 147,0; 155,3; 166,3.

2,5-di(piridin-2-il)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (Thz-2Py)



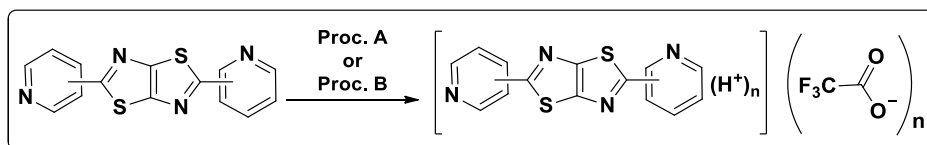
Rendimento: 720 mg (58%).

RMN ¹H (300 MHz, CF₃COOH, ppm): δ = 8,76 (*t*, J^3 = 8 Hz, 2H); 9,01 (*d*, J^3 = 8,6 Hz, 2H); 9,26 (*t*, J^3 = 9,3 Hz, 2H); 9,42 (*d*, J^3 = 6 Hz, 2H).

RMN ¹³C (75 MHz, CF₃COOH, ppm): δ 128,1; 131,7; 145,7; 145,9; 152,2; 158,4; 163,7.

6.1.2 Sais Orgânicos

Procedimento Geral para Preparação dos Sais de Piridínio



Procedimento A. Adicionamos 200 mg (0,67 mmol) dos compostos bipiridínicos (**Thz-2Py**, **Thz-3Py** e **Thz-4Py**) em 30 mL de CH_2Cl_2 e adicionamos 0,5 mL do ácido trifluoracético. Deixamos a solução evaporar lentamente a temperatura ambiente durante dois dias, o que resultou em um sólido cristalino. Submetemos o sólido a vácuo durante duas horas para retirar o excesso do ácido TFA.

Procedimento B. Dissolvemos 100 mg da bipiridínicos (**Thz-2Py**, **Thz-3Py** ou **Thz-4Py**) em 5 mL de H_2O e 1 mL de TFA e, deixamos sob agitação durante 10 minutos. Em seguida, adicionamos, aos poucos, 20 mL de THF para forçar a precipitação do sal. Por fim filtramos o sólido a vácuo e lavamos com mais THF o que forneceu o produto puro.

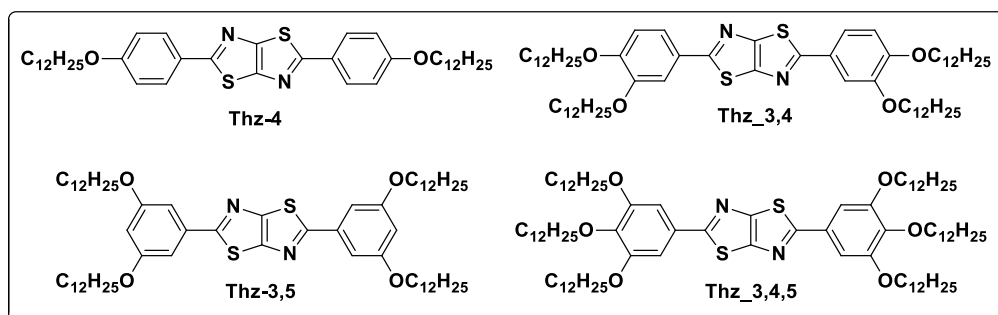
I - $[\text{Thz-3PyH}_2](\text{F}_3\text{COO})_2 \cdot \text{F}_3\text{COOH}$: procedimento A forneceu 478 mg (**95%**)

II - $[\text{Thz-4PyH}_2](\text{F}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{F}_3\text{COOH}$: procedimento A forneceu 498 mg (**99%**).

III - $[\text{Thz-4PyH}_2](\text{F}_3\text{COO})_2$: procedimento **B** forneceu 165mg (**93%**).

6.2 Preparação dos Cristais Líquidos

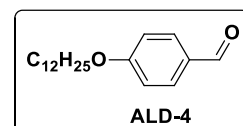
6.2.1 Calamíticos A (Centro Rígido sem Conector)



6.2.1.1 Intermediários

4-(dodeciloxy)benzaldeído (ALD-4)

Reação de alquilação do grupo fenol via $\text{S}_{\text{N}}2$: em um balão de 100 mL equipado com condensador de refluxo, adicionamos 1 g (8,19 mmol) do 4-hidroxibenzaldeído, 50 mL de butanona, 2,26 g (16,35 mmol) de K_2CO_3 e 2,45 g (9,83



mmol) do bromododecano. Em seguida, colocamos a reação sob refluxo durante 24 horas.

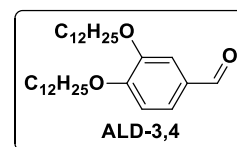
Purificação: após a reação resfriada a temperatura ambiente, adicionamos 20 mL de diclorometano, filtramos para retirar o K_2CO_3 , concentramos a solução e por fim isolamos o produto por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente hexano:acetato 95:5). Obtivemos 2,35 g (**98,8 %**) do produto alquilado (**ALD-4**), um líquido incolor.

RMN- 1H ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ = 0,89 (*t*, 3H, CH_3), 1,01 – 1,57 (*sinhal largo*, 18H, $-CH_2-$), 1,82 (*qui*, 2H, $-\underline{CH_2}CH_2O-$), 4,04 (*t*, 2H, $-CH_2O-$), 7,00 (*d*, J^3 = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,83 (*d*, J^3 = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 9,89 (*s*, 1H, $-COH$).

RMN- ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm): δ = 14,1; 23,0; 26,0; 29,0; 29,3; 29,5; 29,57; 29,62; 29,64; 31,9; 68,4; 114,7; 129,7; 132,0; 164,2; 190,8.

3,4-bis(dodeciloxi)benzaldeído (ALD-3,4)

Utilizamos o mesmo procedimento para preparação de **ALD-4**, no entanto, precisamos acrescentar o catalisador de transferência de fase (brometo de tetrabutilamônio). Usamos 5 g (36,2 mmol) do 3,5-dihidroxibenzaldeído, 90 mL de butanona, 20 g (144,7 mmol) de K_2CO_3 , 400 mg (8% em massa) de TBAB e por fim 22,6 g (90,4 mmol) de bromododecano. **Purificação:** após concentrar a solução, dissolvemos o bruto reacional solução EtOH: CH_2Cl_2 (9:1) a quente e deixamos recristalizar durante duas horas. A primeira fração forneceu 4,6 g, a segunda 7,62 g, a terceira 1,07g, a quarta 1,37 g e a quinta 0,900 mg fornecendo um total de 15,56 g (**91%**) do produto dialquilado (**ALD-3,4**). **P.f.:** 69-70°C.

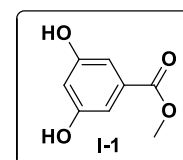


RMN- 1H ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ = 0,88 (*t*, 6H, CH_3); 1,20 – 1,43 (*sinhal largo*, 32H, $-CH_2-$); 1,48 (*m*, 4H, $-CH_2-$); 1,86 (*m*, 4H, $-\underline{CH_2}CH_2O-$); 4,05 (*t*, 2H, $-CH_2O-$); 4,08 (*t*, 2H, $-CH_2O-$); 6,95 (*d*, J^3 = 8,2 Hz, 1H, Ar-H); 7,39 (*d*, J^4 = 2 Hz, 1H, Ar-H); 7,42 (*dd*, J^3 = 8 Hz, J^4 = 2 Hz, 1H, Ar-H); 9,83 (*s*, 1H, $-COH$).

RMN- ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 25,93; 25,98; 28,96; 29,05; 29,4; 29,6; 29,65; 29,68; 29,69; 31,9; 69,1; 112,0; 126,6; 129,8; 149,4; 154,6; 191,0.

3,5-dihidroxibenzoato de metila (I-1)

Reação de esterificação catalisada por H_2SO_4 : em um balão de 100 mL adicionamos 2,5 g do ácido 3,5 dihidroxibenzóico em 30 mL de metanol.



Sob agitação adicionamos, aos poucos, 0,3 mL de H_2SO_4 e colocamos sob refluxo durante 12 horas. Deixamos a reação resfriar, adicionamos 10 mL de água destilada e uma solução saturada de NaHCO_3 até pH básico ($\sim 7-8$). **Purificação:** extraímos o produto com acetato de etila, secamos a fase orgânica com MgSO_4 . Por fim, filtramos a solução resultante e rotaevaporamos o que forneceu 2,65 g (**97%**) de um sólido branco.

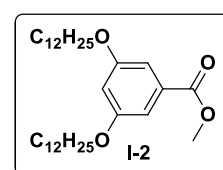
RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ = 3,89 (*s*, 3H, $-\text{OCH}_3$); 5,18 (*sinhal largo*, $-\text{OH}$); 6,56 (*m*, 1H, Ar-H); 7,08 (*d*, $J^4 = 2,4$ Hz, 2H, Ar-H).

3,5-bis(dodeciloxi)benzoate de metila (I-2)

Utilizamos o mesmo procedimento para preparação de **ALD-4**, no entanto, foi preciso acrescentar o catalisador de transferência de fase (iodeto de potássio). Usamos 3,5 g (20,8 mmol) do éster 3,5-dihidroxibenzoato de metila, 50 mL de acetonitrila, 12 g (87 mmol) de K_2CO_3 , 500 mg (15% em massa) de KI e por fim 15g (60 mmol) do bromododecano. **Purificação:** após concentrar a solução, recristalizamos o bruto reacional em etanol a quente o que forneceu 10,45 g (**99%**) do produto **I-2**, um sólido branco.

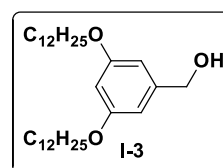
RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ = 0,88 (*t*, 6H, CH_3); 1,2 – 1,40 (*sinhal largo*, 36H, $-\text{CH}_2-$); 1,45 (*m*, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 1,77 (*qui*, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 3,89 (*s*, 3H, $-\text{OCH}_3$); 3,96 (*t*, $J^3 = 6,3$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 6,63 (*t*, $J^4 = 2$ Hz, 1H, Ar-H); 7,12 (*d*, $J^4 = 2$ Hz, 2H, Ar-H).

RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,4; 29,58; 29,63; 31,9; 52,2; 68,3; 106,6; 107,6; 131,8; 160,1; 167,0



(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)metanol (I-3)

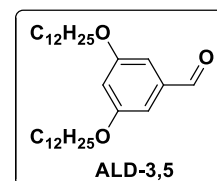
Redução do grupo éster utilizando LiAlH_4 : em balão de 100 mL equipado com condensador de refluxo adicionamos 4,3 g (8,52 mmol) do éster **I-2** e 50 mL de THF. Colocamos a solução em banho de gelo e adicionamos, em pequenas porções, 810 mg (21,3 mmol) de LiAlH_4 . Deixamos a reação agitando a temperatura ambiente durante 1 hora e submetemos a refluxo por 12 horas. Após esse período adicionamos uma solução 1:1:0,1 (éter:metanol:água) sob agitação para matar o excesso de LiAlH_4 . **Purificação:** filtramos para retirar o Al_2O_3 gerado, concentramos a solução, redissolvemos em CH_2Cl_2 , secamos com MgSO_4 e filtramos. Após evaporamos o solvente obtivemos 3,58 g (**88%**) do produto **I-3**, um sólido branco.



RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm): δ = 0.9 (*t*, 6H, CH₃); 1,2 – 1,40 (*sinal largo*, 36H, -CH₂-); 1,45 (*m*, 4H, -CH₂CH₂CH₂O-); 1,77 (*qui*, 4H, -CH₂CH₂O-); 1,89 (*sinal largo*, 1H, -OH); 3,93 (*t*, J^3 = 6,6 Hz, 4H, -CH₂O-); 4,61 (*s*, 2H, -CH₂OH); 6,38 (*t*, J^4 = 3 Hz, 1H, Ar-H); 6,50 (*d*, J^4 = 3 Hz, 2H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,0; 29,6; 29,7; 31,9; 65,4; 68,0; 100,5; 105,0; 143,2; 160,5.

3,5-bis(dodeciloxi)benzaldeído (ALD-3,5)

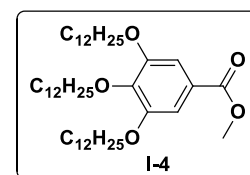


Oxidação parcial do grupo álcool: Em um balão de 100 mL adicionamos 3,4 g (7,13 mmol) do álcool **I-3** e 50 mL de CH₂Cl₂. Sob agitação adicionamos lentamente 2,5 g (11,6 mmol) do clorocromato de piridínio (PCC). Por fim, deixamos agitando a temperatura ambiente durante 12 horas. Terminado esse período, filtramos a reação em sílica gel, lavamos com mais CH₂Cl₂, em seguida evaporamos os voláteis resultando em um sólido escuro (produto misturado com PCC). Isolamos o produto por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente CH₂Cl₂:hexano 8:2) o que forneceu 3,47 g (**100%**) de um sólido branco.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm): δ = 0.89 (*t*, 6H, CH₃); 1,2-1,4 (*sinal largo*, 36H, -CH₂-); 1,46 (*m*, 4H, -CH₂CH₂CH₂O-); 1,79 (*qui*, 4H, -CH₂CH₂O-); 3,99 (*t*, J^3 = 6,6 Hz, 4H, -CH₂O-); 6,70 (*t*, J^4 = 2,6 Hz, 1H, Ar-H); 6,99 (*d*, J^4 = 3 Hz, 2H, Ar-H); 9,89 (*s*, 1H, -CHO).

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,0; 29,1; 29,4; 29,56; 29,59; 29,62; 29,66; 31,9; 68,4; 107,6; 138,3; 160,7; 192,0.

3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de metila (I-4)

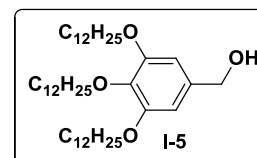


Preparamos o intermediário **I-4** utilizando o mesmo procedimento para preparação de **I-2**. Utilizamos 4,8 g (26,06 mmol) do éster 3,4,5-trihidroxibenzoato de metila, 50 mL de butanona, 20 g (145 mmol) de K₂CO₃, 0,6 mg (10% em massa) TBAB e, por fim, 25g (100 mmol) do bromododecano. Terminada a reação, rotaevaporamos a acetonitrila, redissolvemos em clorofórmio e filtramos a solução para retirar o K₂CO₃. Concentramos a solução e recristalizamos em etanol a quente, o que forneceu 17,2 g (**96%**) do produto.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0.89 (*t*, 9H, CH₃); 1,0 – 1,40 (*sinhal largo*, 48H, -CH₂-); 1,47 (*m*, 6H, , -CH₂CH₂CH₂O-); 1,78 (*m*, 6H, -CH₂CH₂O-); 3,90 (*s*, 3H, -OCH₃); 4,01 (*t*, J³ = 6 Hz, 6H, -CH₂O-); 7,26 (*s*, 2H, Ar-H).

(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)metanol (**I-5**)

Utilizamos o mesmo procedimento (de redução) para a preparação de **I-3**. Usamos 2 g (2,9 mmol) do éster **I-4**, 10 mL de THF, 350 mg (10 mmol) do LiAlH₄. Após purificação obtivemos 1,91 g (**99%**) do produto **I-5**, um sólido branco.

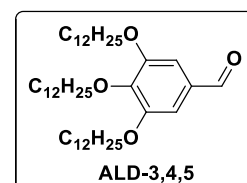


RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0.90 (*t*, 9H, CH₃); 1,10 – 1,40 (*sinhal largo*, 48H, -CH₂-); 1,45 (*m*, 6H, -CH₂CH₂CH₂O-); 1,77 (*m*, 6H, -CH₂CH₂O-); 3,98 (*t*, 6H, J³ = 6,3 Hz, -CH₂O-); 4,64 (*s*, 2H, -CH₂OH); 6,56 (*s*, 2H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,11;26,14; 29,1; 29,37; 29,40; 29,42; 29,43; 29,63; 29,66; 29,70; 29,74; 29,76; 30,3; 31,93; 31,95; 65,7; 69,1; 73,4; 105,4; 136,0; 137,7; 153,3.

3,4,5-tris(dodeciloxi)benzaldeído (**ALD-3,4,5**)

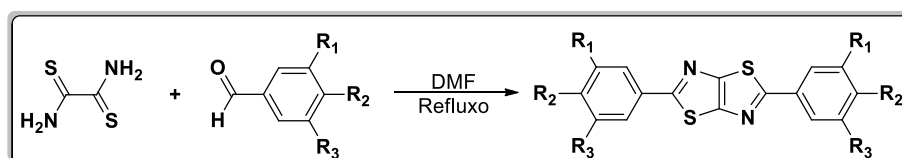
Utilizando o mesmo procedimento de oxidação para preparação de **ALD-3,5**. Usamos 1,91 g (2,89 mmol) do álcool **I-5**, 20 mL de CH₂Cl₂ e 1,21 g (5,6 mmol) de PCC. Após purificado obtivemos 1,83 g (**97%**) do produto **ALD-3,4,5**, um sólido branco.



RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0.89 (*t*, 9H, CH₃); 1,20 – 1,43 (*sinhal largo*, 48H, -CH₂-); 1,47 (*m*, 6H, -CH₂-); 1,80 (*m*, 6H, -CH₂CH₂O-); 4,04 (*m*, 6H, -CH₂O-); 7,09 (*s*, 2H, Ar-H); 9,83 (*s*, 1H, -COH).

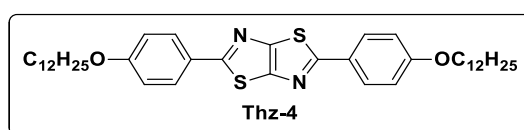
6.2.1.2 Moléculas Finais

Procedimento Geral para Preparação do Grupo Thz



Adicionamos 1 eq de ditiooxamida, 2,1 eq dos aldeídos (**ALD-4**; **ALD-3,4**; **ALD-3,5** e **ALD-3,4,5**) correspondente em DMF (especificado em particular) e submetemos a reação a refluxo durante 12 horas. **Purificação:** terminado e com a reação resfriada adicionamos etanol sob agitação durante 10 minutos, em seguida, filtramos o sólido a vácuo e lavamos com mais etanol. Recristalizamos um sólido em etanol quente o que forneceu na maioria dos casos os compostos puros. Realizamos uma purificação adicional em alguns compostos, procedimentos estão descritos individualmente.

2,5-bis(4-(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (**Thz-4**)



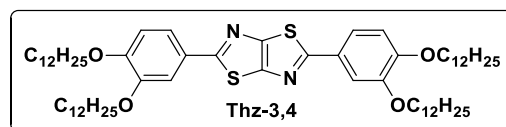
Utilizamos 100 mg (0,83 mmol) do ditiooximida, 508 mg (1,75 mmol) do aldeído **ALD-4** e 5 mL de DMF. Após recristalização em etanol, obtivemos 200 mg (**36,2%**) do produto **Thz-4**. P.f.: (cristal líquido) Cr – 120,2°C – XX -128,1°C – Sm_c - 224 °C – I.

RMN-¹H (CDCl₃ + 5 gotas CF₃COOD, 400 MHz, ppm): δ = 0.89 (*t*, 6H, CH₃); 1,20 – 1,46 (*sinhal largo*, 32H, -CH₂-); 1,51 (*m*, 4H, -CH₂-); 1,87 (*m*, 4H, -CH₂CH₂O-); 4,15 (*t*, 4H, -CH₂O-); 7,14 (*d*, J³ = 7,8 Hz, 4H, Ar-H); 7,91 (*d*, J⁴ = 7,8 Hz, 4H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃ + 5 gotas CF₃COOD, 100 MHz, ppm): δ = 13,5; 22,5; 25,7; 28,7; 29,1; 29,2; 29,38; 29,43; 29,49; 29,50; 29,69; 31,78; 69,2; 116,3; 120,4; 120,5; 129,3; 159,7; 164,4.

MS (EI, 70 eV) m/z: [M+H]⁺ calculado: 663,4012; obtido: 663,4009.

2,5-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (**Thz-3,4**)



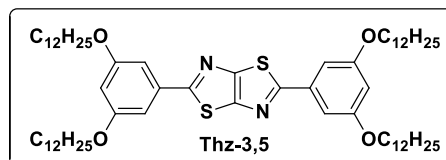
Utilizamos 100 mg (0,83 mmol) do ditiooximida e 831 mg (1,75 mmol) do aldeído **ALD-3,4** em 5 mL de DMF. Após a recristalização em etanol, obtivemos 430 mg (**50%**) do produto **Thz-3,4**. p.f. 142-143°C.

RMN-¹H (CDCl₃ + 5 gotas CF₃COOD, 400 MHz, ppm): δ = 0.89 (*m*, 12H, CH₃); 1,14–1,43 (*sinhal largo*, 64H, -CH₂-); 1,49 (*m*, 8H, -CH₂-); 1,87 (*m*, 8H, -CH₂CH₂O-); 4,19 (*m*, 8H, -CH₂O-); 7,09 (*d*, J³ = 8,4 Hz, 2H, Ar-H); 7,5 (*d*, J⁴ = 2,1 Hz, 2H, Ar-H); 7,59 (*dd*, J³ = 8,4 Hz, J⁴ = 2,1 Hz, 1H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃ + 5 gotas CF₃COOD, 100 MHz, ppm): δ = 13,8; 22,6; 25,8; 28,5; 29,2; 29,3; 29,46; 29,50; 29,57; 29,59; 31,85; 69,9; 70,4; 111,6; 113,5; 121,6; 122,3; 143,2; 149,0; 153,6; 173,8.

MS (EI, 70 eV) m/z: [M+H]⁺ calculado: 1031,7667; obtido: 1031,7661.

2,5-bis(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (Thz-3,5)



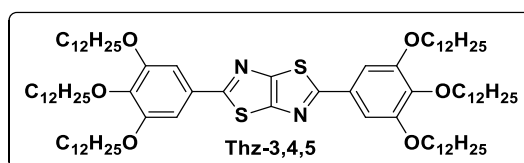
Utilizamos 100 mg (0,83mmol) do ditiooximida e 832 mg (1,75 mmol) do aldeído **ALD-3,5** em 5 mL de DMF. Após a recristalização em etanol, obtivemos 530 mg (**62%**) do produto **Thz-3,5**.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0,88 (*m*, 12H, CH₃); 1,02 – 1,60 (*sinal largo*, 72H, -CH₂-); 1,81 (*m*, 8H, -CH₂CH₂O-); 4,02 (*t*, J³ = 6,4 Hz, 8H, -CH₂O-); 6,55 (*t*, J⁴ = 2,2 Hz, 2H, Ar-H); 7,12 (*d*, J⁴ = 2,2 Hz, 4H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,33; 29,37; 29,59; 29,62; 29,65; 31,9; 68,3; 103,9; 104,8; 135,5; 150,6; 160,7; 169,2.

MS (EI, 70 eV) m/z: [M+H]⁺ calculado: 1031,7665; obtido: 1031,7667.

2,5-bis(3,4,5-bis(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (Thz-3,4,5)



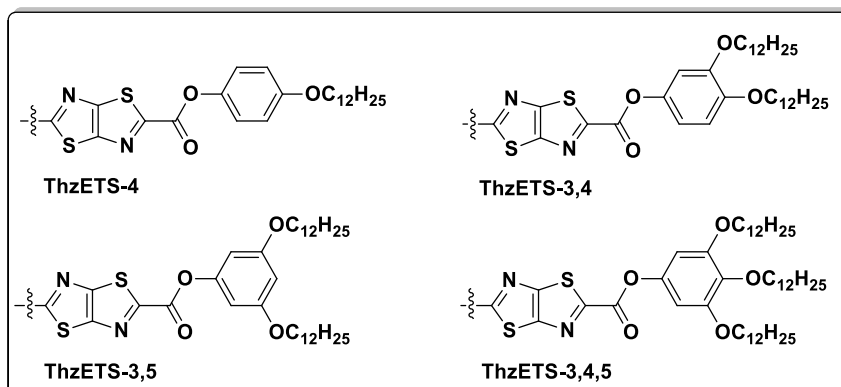
Utilizamos 100 mg (0,83 mmol) do ditiooximida e 1,2 mg (1,75 mmol) do aldeído **ALD-3,4,5** em 5 mL de DMF. Após recristalização em etanol obtivemos 580 mg (**50%**) do produto **Thz-3,4,5**. p.f.: 67-69°C.

RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ = 0,88 (*m*, 18H, CH₃); 1,15 – 1,44 (*sinal largo*, 96H, -CH₂-); 1,51 (*m*, 12H, -CH₂CH₂CH₂O-); 1,77 (*m*, 4H, -CH₂CH₂O-); 1,85 (*m*, 8H, -CH₂CH₂O-); 4,03 (*t*, 4H, -CH₂O-); 4,08 (*t*, 8H, -CH₂O-); 7,18 (*s*, 4H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz, ppm): δ = 14,12; 22,7; 26,1; 29,38; 29,41; 29,42; 29,60; 29,66; 29,67; 29,72; 29,74; 29,75; 30,3; 31,9; 69,3; 73,6; 104,9; 128,0; 140,6; 150,4; 153,6; 168,9.

MS (EI, 70 eV) m/z: [M+H]⁺ calculado: 1400,1321; obtido: 1400,1293.

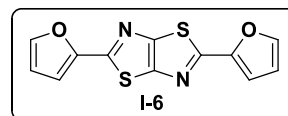
6.2.2 Calamíticos B (Centro Rígido com Conector ÉSTER)



6.2.2.1 Intermediários

2,5-di(furan-2-il)thiazolo[5,4-d]thiazol (I-6)

Adicionamos em um balão de 50 mL, 1 g (8.33 mmol) de ditiooxamida, 1,4 g (16,7 mmol) de furfuraldeído e 75 mL de DMF.



Submetemos a mistura reacional a refluxo durante 3 horas, sob agitação⁷⁰. A seguir adicionamos 50 mL de água destilada, levando à formação de um precipitado. Filtramos o sólido formado à vácuo e lavamos com bastante éter etílico, em seguida, recristalizamos numa mistura 3:1 etanol:CHCl₃ a quente o que forneceu nos forneceu 1,39 g (**70%**) do composto **I-6**. p.f.:239-240 °C.⁷¹.

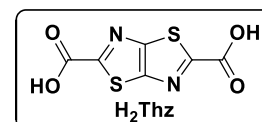
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 6,59 (*dd*, $J^3 = 3,4$, $J^3 = 1,2$ Hz, 2H); 7,08 (*d*, $J^3 = 3,6$ Hz, 2H); δ 7,56 (*d*, $J^3 = 1,2$ Hz, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 110,14; 112,63; 144,21; 148,66; 150,53; 158,61.

CAS: 27396-05-0.

Ácido thiazolo[5,4-d]thiazol-2,5-dicarboxílico (H₂Thz)

O ácido H₂Thz é o produto da oxidação do composto **I-6** com permanganato. Adicionamos 1,4 g (5,07 mmol) do composto **1** e 40 mL



de piridina em um balão de 100 mL e, sob agitação, aquecemos a 130 °C. Resfriamos a mistura a 70 °C e adicionamos 10 mL de água destilada, o que forneceu uma suspensão. Após resfriamento até temperatura ambiente, adicionamos 7,6 g (48,1 mmol) de KMnO₄ lentamente durante 1 hora. Adicionamos então 8 mL de água destilada e submetemos a mistura reacional à agitação vigorosa durante 12 h a 40 °C. Após esse período, adicionamos 0,8 g de NaHSO₃

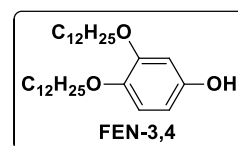
para consumir o excesso de permanganato, convertendo-o a MnO_2 . Adicionamos 50 mL de água fervendo e retiramos os subprodutos por filtração. Sob agitação e em banho de gelo, acidificamos essa solução com HCl (35%), o que provocou a precipitação do ácido **H₂Thz**. Recristalizamos o **H₂Thz** em uma mistura metanol: H_2O (5:1) a quente e, após resfriamento ($\sim 0^\circ\text{C}$), filtramos a vácuo, o que forneceu o ácido **H₂Thz** em **70-90%** de rendimento.⁷¹ p.f.: 214°C . AE calculado para $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 10,52 (% de N); 27,07 (% de C); 2,27 (% de H); 24,09 (% de S). AE encontrado: 10,41 (% de N); 28,73 (% de C); 2,53 (% de H); 24,35 (% de S).

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO, ppm): δ 153,49; 160,59; 163,40.

IV (pastilha de KBr, cm^{-1}): 3476,8 e 3375,7 (ν_s O-H); 1694,6 (ν_s C=O); 1474,3 (ν_s C=N); 1410,9 (δ_s COH); 1317,2 (ν_s C-O); 1279,0 (ν_s C=O); 923 (δ_{as} COH) e 752,8 (ν_s C-S).

3,4-bis(dodeciloxi)fenol (FEN-3,4)

Conversão de aldeído ao respectivo fenol: Em um balão de 100 mL adicionamos 2 g (4,2 mmol) do aldeído **ALD-3,4** em 40 mL de CHCl_3 .

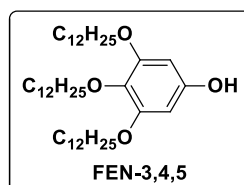


Adicionamos uma solução de 1,1 g (11 mmol) de H_2O_2 , 0,1 mL (1,8 mmol) de H_2SO_4 e 20 mL de metanol, e deixamos agitando a temperatura ambiente durante 6 horas. **Purificação:** Terminada a reação, adicionamos água destilada até a separação de fase e com ajuda de um funil de separação isolamos a fase orgânica. Lavamos a fase orgânica 3 vezes com bastante água destilada, secamos com MgSO_4 e rotaevaporamos o solvente. Recristalizamos o sólido obtido em hexano/ CH_2Cl_2 (3:1) e obtivemos 1,75 g (**90%**) do fenol **FEN-3,4**. p.f: $82-83^\circ\text{C}$.

RMN- ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, ppm): δ = 0,86 (*m*, 6H, CH_3); 1,08 – 1,52 (*sinhal largo*, 36H, $-\text{CH}_2-$); 1,76 (*m*, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 3,93 (*m*, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 6,30 (*dd*, $J^3 = 8,6$ Hz, $J^4 = 2,7$ Hz, 1H, Ar-H). 6,44 (*d*, $J^4 = 2,9$ Hz, 1H, Ar-H); 6,75 (*d*, $J^3 = 8,6$ Hz, 1H, Ar-H).

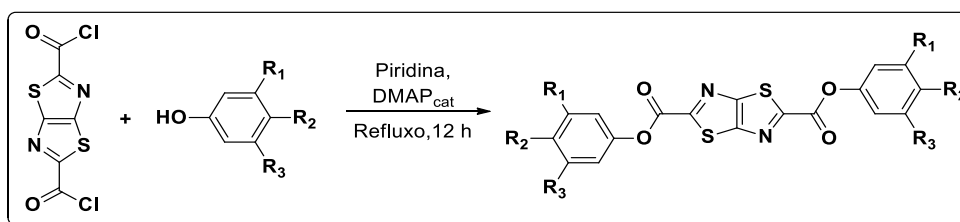
3,4,5-tris(dodeciloxi)fenol (FEN-3,4,5)

Utilizamos 4 g (6,07 mmol) do aldeído **ALD-3,4,5**, 60 mL de CHCl_3 , 1,6 g (16,5 mmol) de H_2O_2 , 0,15 mL (2,7 mmol) de H_2SO_4 e 30 mL de metanol. p.f: $48-49^\circ\text{C}$. **OBS:** Fenol decompõe-se rapidamente (sólido branco que rapidamente fica vermelho), por isso avaliamos apenas por ponto de fusão e prosseguimos com a próxima etapa, mas pretendemos concluir sua caracterização.



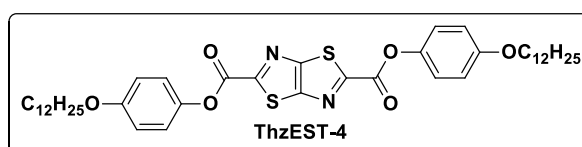
8.2.2.2 Moléculas Finais

Procedimento Geral para Reação de Esterificação



Em um balão de duas bocas equipado com um condensador de refluxo, adicionamos 200 mg (0,87 mmol) do **H₂Thz** em 10 mL de tolueno. Sob agitação, adicionamos 5 mL de SOCl₂, duas gotas de DMF e deixamos sob refluxo durante duas horas. Após esse período, retiramos o cloreto de tionila e o tolueno por destilação, o que resultou no cloreto de ácido do Thz (**Cl₂Thz**). Logo após a retirada dos voláteis resfriamos o sistema a temperatura ambiente, recolocamos o condensador de refluxo e colocamos a reação em atmosfera de argônio. Por fim, adicionamos 10 mL de piridina seca, 20 mg (10% em massa) de DMAP e 2,2 equivalentes (1,9 mmol) dos respectivos fenóis (**FEN-4**; **FEN-3,4**; **FEN-3,5** e **FEN-3,4,5**). A reação ficou sob refluxo durante 12 horas. **Purificação:** Terminado esse período, vertemos a reação em água destilada com gelo e deixamos sob agitação vigorosa. Em seguida, filtramos o sólido e recristalizamos em etanol quente, o que forneceu um sólido parcialmente puro. As purificações adicionais estão descritas individualmente.

Bis(4-(dodeciloxi)fenil) tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxilato (**ThzEST-4**)

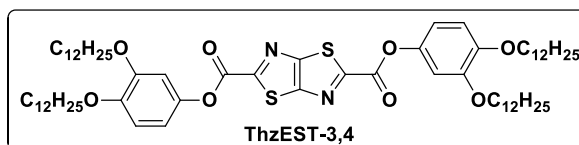


Utilizamos 532 mg (1,9 mmol) do fenol **FEN-4** de acordo com o procedimento descrito acima. **Purificação:** suportamos o sólido em sílica e lavamos com clorofórmio para retirar as impurezas. Em seguida, retiramos o produto, preso na sílica, com uma mistura CHCl₃:CH₃COOH (9:1) o que forneceu 455 mg (**70%**) do produto **ThzEST-4** puro.

RMN-¹H (CDCl₃ + 5 gotas CF₃COOD, 400 MHz, ppm): δ = 0.89 (*t*, 6H, CH₃); 1,18 – 1,42 (*sinhal largo*, 32H, -CH₂-); 1,47 (*m*, 4H, -CH₂-); 1,83 (*qui*, 4H, -CH₂CH₂O-); 4,08 (*t*, J³ = 6,6 Hz, 4H, -CH₂O-); 7,04 (*d*, J³ = 9,4 Hz, 4H, Ar-H); 7,26 (*d*, J³ = 9,4 Hz, 4H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃ + 5 gotas CF₃COOD, 100 MHz, ppm): δ = 14,0; 22,7; 25,9; 29,0; 29,38; 29,42; 29,60; 29,64; 29,71; 32,0; 69,8; 116,2; 121,9; 143,8; 154,1; 157,2; 158,3; 162,9.

Bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil) tiazolo[5,4-d]tiazole-2,5-dicarboxilato (ThzEST-3,4)

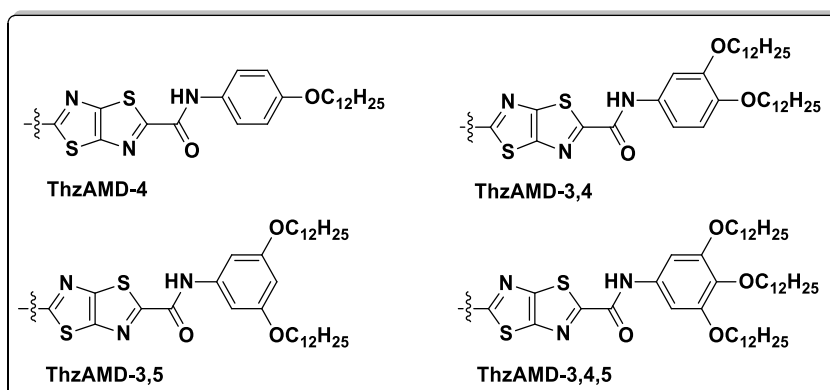


Utilizamos 880 mg (1,9 mmol) do fenol **FEN-3,4** de acordo com o procedimento descrito acima. Utilizamos o mesmo procedimento de purificação descrito para o **ThzEST-4** obtendo 389 mg (**40%**) do produto **ThzEST-3,4** puro.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0,88 (*m*, 12H, CH₃); 1,14–1,43 (*sinal largo*, 64H, -CH₂-); 1,46 (*m*, 8H, -CH₂-); 1,83 (*m*, 8H, -CH₂CH₂O-); 4,01 (*m*, 8H, -CH₂O-); 6,88 (*m*, *sinal sobreposto*, 6H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,01; 26,04; 29,1; 29,32; 29,37; 29,43; 29,62; 29,66; 29,71; 31,93; 69,4; 64,8; 107,0; 112,5; 113,9; 143,8; 147,7; 149,9; 155,0; 158,3; 161,8.

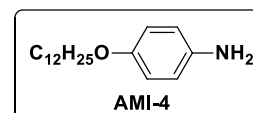
6.2.3 Calamíticos C (Centro Rígido com Conector AMIDA)



6.2.3.1 Intermediários

4-(dodeciloxi)anilina (AMI-4)

Hidrólise da amida em solução de ácido clorídrico: em um balão de 200 mL equipado com condensador de refluxo adicionamos 3 g (9,4 mmol) da N-(4-(dodeciloxi)fenil)acetamida e 65 mL de uma solução (50 mL água:15 mL HCl_{conc}) e submetemos a refluxo durante 24 horas. Terminado esse período, resfriamos a reação e adicionamos uma solução 1 M de NaOH até pH~8, o que forneceu um precipitado. Filtramos



o sólido a vácuo e lavamos com bastante água destilada. Não foi preciso nenhum procedimento a mais de purificação. Obtivemos 2,57 g (**98,6%**) da amina **AMI-4** pura. p.f: 56-57°C.

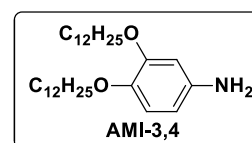
RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0,89 (m, 6H, CH₃); 1,1 – 1,4 (*sinhal largo*, 32H, -CH₂-); 1,47 (m, 4H, -CH₂CH₂CH₂O-); 1,74 (m, 4H, -CH₂CH₂O-); 3,88 (t, 4H, -CH₂O-); 6,64 (m, 2H, Ar-H). 6,75 (m, 2H, Ar-H).

3,4-bis(dodeciloxi)anilina (**AMI-3,4**)

Hidrogenação do grupo nitro catalisada por paládio:

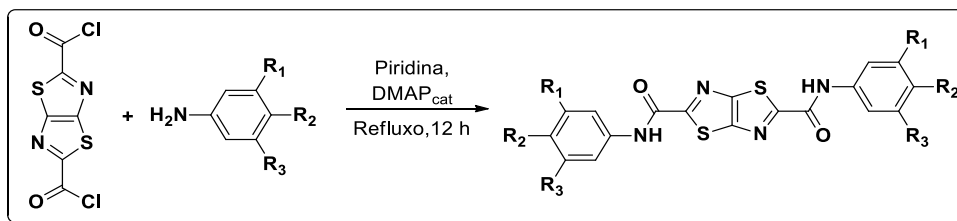
Adicionamos 3 g (6,1 mmol) de 1,2-bis(dodeciloxi)-4-nitrobenzeno, 300 mg de Pd/C (10%) em 20 mL THF em um reator de hidrogenação. Submetemos a reação a uma pressão de 150 psi em atmosfera de H₂ e temperatura ambiente durante 24 horas. Terminado esse período verificamos o abaixamento da pressão para 125 psi, o que indica consumo de H₂. Terminado esse período filtramos em celite e lavamos com CH₂Cl₂. Evaporamos os voláteis, o que forneceu 2,75 g (**97,6%**) da amina **AMI-3,4**. p.f: 53–54°C.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0,89 (m, 6H, CH₃); 1,08 – 1,52 (*sinhal largo*, 36H, -CH₂-); 1,76 (m, 4H, -CH₂CH₂O-); 3,92 (m, 4H, -CH₂O-); 6,21 (*dd*, $J^3 = 8,3$ Hz, $J^4 = 2,4$ Hz, 1H, Ar-H). 6,44 (*d*, $J^4 = 2,4$ Hz, 1H, Ar-H); 6,74 (*d*, $J^3 = 8,3$ Hz, 1H, Ar-H).

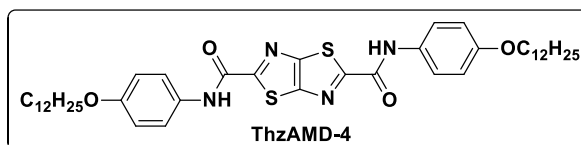


6.2.3.2 Moléculas Finais

Procedimento Geral para Reação de Amidação



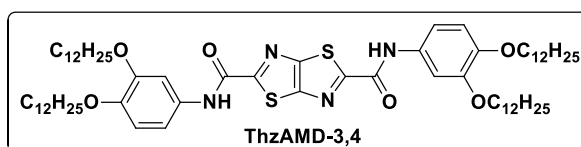
Para a reação de formação do grupo amida utilizamos o mesmo procedimento para formação do grupo éster descrito no item **8.2.2.2**, substituindo a utilização dos fenóis pelas respectivas aminas (**AMI-4**; **AMI-3,4**; **AMI-3,5** e **AMI-3,4,5**). Seguimos também o mesmo procedimento para purificação dos ésteres, obtendo as amidas parcialmente puras. Realizamos uma purificação adicional para os compostos, e seus procedimentos estão descritos individualmente.

N²,N⁵-bis(4-(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxamida (ThzAMD-4)

Utilizamos 200 mg (0,87 mmol) do ácido **H₂Thz** 530 mg (1,9 mmol) da amina **AMI-4** de acordo com o procedimento geral. Utilizamos o mesmo procedimento de purificação descrito para o **ThzEST-4** o que forneceu 160 mg (**25%**) do produto **ThzAMD-4** puro.

RMN-¹H (CDCl₃ + 5 gotas CF₃COOD, 200 MHz, ppm): δ = 0.9 (*m*, 6H, CH₃); 1,18 – 1,4 (*sin*al largo, 32H, -CH₂-); 1,45 (*m*, 4H, -CH₂-); 1,84 (*qui*, 4H, -CH₂CH₂O-); 4,14 (*t*, J³ = 6,6 Hz, 4H, -CH₂O-); 7,07 (*d*, J³ = 9 Hz, 4H, Ar-H); 7,59 (*d*, J³ = 9 Hz, 4H, Ar-H).

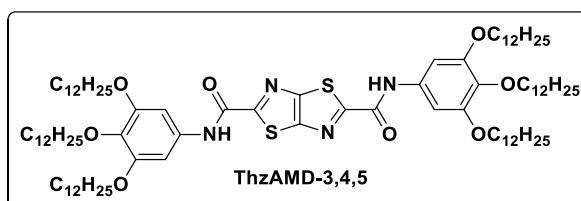
RMN-¹³C (CDCl₃ + 5 gotas CF₃COOD, 50 MHz, ppm): δ = 13,8; 22,8; 25,9; 29,0; 29,46; 29,53; 29,71; 29,74; 29,81; 32,1; 70,3; 116,5; 123,8; 128,8; 154,5; 157,1; 158,5; 166,2.

N²,N⁵-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxamida (ThzAMD-3,4)

Utilizamos 50 mg (0,217 mmol) do ácido **H₂Thz**, 210,8 mg (0,47 mmol) da amina **AM-3,4** e 5 mg de DMAP acordo com o procedimento descrito acima. **Purificação:** purificamos o sólido recristalizado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente hexano:CHCl₃ 2:3), o que forneceu 146 mg (**60%**) do produto **ThzAMD-3,4** puro, um sólido laranja.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0.88 (*t*, 12H, CH₃); 1,08 – 1,4 (*sin*al largo, 64H, -CH₂-); 1,47 (*m*, 8H, -CH₂CH₂CH₂O-); 1,87 (*m*, 8H, -CH₂CH₂O-); 4,02 (*m*, 8H, -CH₂O-); 6,88 (*d*, J³ = 8,8 Hz, 2H, Ar-H); 7,09 (*dd*, J³ = 8,8 Hz, J⁴ = 2,1 Hz, 2H, Ar-H); 7,49 (*d*, J⁴ = 2,4 Hz, 2H, Ar-H); 8,93 (*s*, 2H, -CONH-).

RMN-¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,36; 29,43; 29,63; 31,9; 69,2; 69,7; 106,3; 112,0; 114,4; 130,3; 146,6; 149,6; 153,7; 156,3; 167,2.

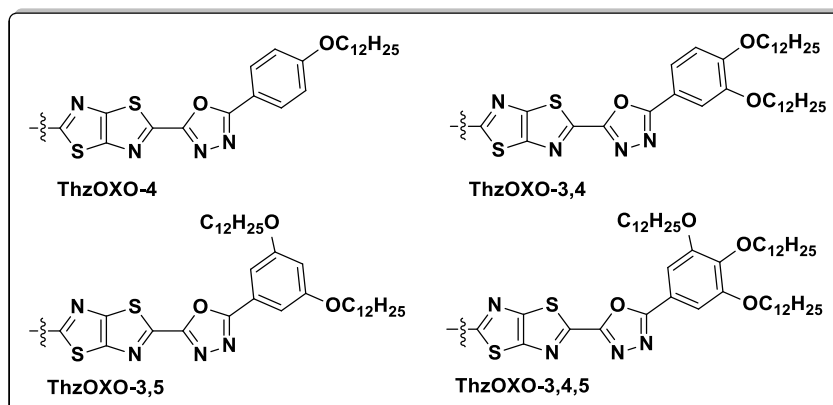
N²,N⁵-bis(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxamida (ThzAMD-3,4,5)

Utilizamos 200 mg (0,87 mmol) do ácido **H₂Thz**, 1,3 g (1,9 mmol) da amina **AMD-3,4,5** e 20 mg de DMAP acordo com o procedimento descrito acima. **Purificação:** purificamos o sólido recristalizado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente hexano:CHCl₃ 2:3) o que forneceu 711 mg (**55%**) do produto **ThzAMD-3,4,5** puro, óleo viscoso alaranjado.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0,88 (*m*, 18H, CH₃); 1,15 – 1,44 (*sinhal largo*, 96H, -CH₂-); 1,47 (*m*, 12H, -CH₂CH₂CH₂O-); 1,79 (*m*, 12H, -CH₂CH₂O-); 3,98 (*m*, 12H, -CH₂O-); 7,01 (*s*, 4H, Ar-H); 8,93 (*s*, 2H, -CONH-).

RMN-¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,1; 26,1; 29,35; 29,40; 29,63; 29,69; 29,72; 29,75; 30,3; 31,9; 69,2; 73,6; 98,8; 132,1; 135,6; 153,4; 153,7; 156,4; 167,2.

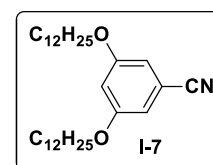
6.2.4 Calamífticos D (Centro Rígido com Conector OXADIAZOL)



6.2.4.1 Intermediários

3,5-bis(dodeciloxi)benzonitrila (**I-7**)

Preparação de Nitrila a partir de Aldeído: em um balão de 50 mL adicionamos 1,17 g (4,6 mmol) de I₂, sob agitação vigorosa, a uma solução de 2 g (4,2 mmol) do aldeído **ALD-3,5** em 15 mL de THF e 3,5 mL de NH₄OH (28%). Deixamos a mistura reacional sob agitação durante 6 horas a temperatura ambiente. **Purificação:** terminado esse período adicionamos uma solução aquosa de Na₂S₂O₃ (10%) até o desaparecimento da coloração marrom (excesso de I₂). Em seguida, extraímos em CHCl₃, o que forneceu a nitrila **I-7** e o remanescente do aldeído **ALD-3,5**. Dissolvemos a amostra em 20 mL de THF e adicionamos NaBH₄ até reduzir todo aldeído residual a álcool (acompanhando por TLC), o que facilitou a purificação por coluna. Após redução, filtramos a solução, evaporamos



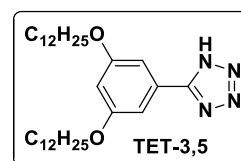
o THF e purificamos o sólido por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente: 2:3 CHCl₃:Hex), obtendo 1,89 g (**95%**) da nitrila **I-7** pura.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm): δ = 0.89 (*t*, 6H, CH₃); 1,2-1,4 (*sin*al largo, 36H, -CH₂-); 1,45 (*m*, 4H, -CH₂CH₂CH₂O-); 1,77 (*qui*, 4H, -CH₂CH₂O-); 3,93 (*t*, J^3 = 6,6 Hz, 4H, -CH₂O-); 6,64 (*t*, J^4 = 3 Hz, 1H, Ar-H); 6,74 (*d*, J^4 = 3 Hz, 2H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 25,9; 29,0; 29,3; 29,53; 29,58; 29,62; 31,9; 68,5; 106,4; 110,2; 113,2; 118,9; 160,5.

5-(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)-1H-tetrazol (TET-3,5)

Preparação do tetrazol a partir da nitrila: em um balão de 100 mL adicionamos 2,3 g (4,8 mmol) da nitrila **I-7**, 1,3 g (20 mmol) da NaN₃, 1,05 g (20 mmol) do NH₄Cl e 20 mL de DMF e submetemos a mistura reacional a refluxo durante 12 horas. **Purificação:** Terminado esse período vertemos a solução em água com gelo e deixamos sob agitação. Em seguida, filtramos o sólido à vácuo e o recristalizamos em etanol quente, o que forneceu 2,4 g (**96%**) do tetrazol **TET-3,5**.

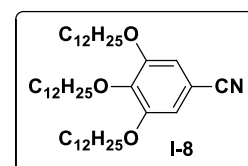


RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm): δ = 0.87 (*t*, 6H, CH₃); 1,2-1,3 (*sin*al largo, 36H, -CH₂-); 1,37 (*m*, 4H, -CH₂CH₂CH₂O-); 1,70 (*qui*, 4H, -CH₂CH₂O-); 3,89 (*t*, J^3 = 6,6 Hz, 4H, -CH₂O-); 6,54 (*t*, J^4 = 3 Hz, 1H, Ar-H); 7,2 (*d*, J^4 = 3 Hz, 2H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,35; 29,41; 29,58; 29,64; 29,69; 31,9; 68,4; 105,1; 105,4; 125,2; 157,2; 160,9.

3,4,5-tris(dodeciloxi)benzonitrila (I-8)

Procedemos da mesma forma como descrito para preparação e purificação da nitrila **I-7**. Utilizamos 4 g (6,07 mmol) do **ALD-3,4,5**, 1,7 g (6,7 mmol) do I₂, 20 mL de THF e 5 mL de NH₄OH (28%). Após purificado obtivemos 3,87 g (**98%**) da nitrila **I-8**. p.f.: 61-62°C.

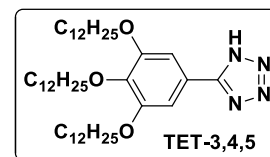


RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0.88 (*t*, 9H, CH₃); 1,0 – 1,40 (*sin*al largo, 48H, -CH₂-); 1,45 (*m*, 6H, -CH₂CH₂CH₂O-); 1,77 (*m*, 6H, -CH₂CH₂O-); 3,98 (*m*, 6H, -CH₂O-); 6,81 (*s*, 2H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,0; 29,1; 29,3; 29,50; 29,59; 29,63; 29,66; 29,69; 29,72; 31,9; 63,4; 73,7; 106,1; 110,4; 119,3; 142,5; 153,4.

5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1H-tetrazol (TET-3,4,5)

Procedemos da mesma forma como descrito para preparação do tetrazol **TET-3,5**. Utilizamos 3,8 g (5,8 mmol) da nitrila **I-8**, 1,65 g (25,4 mmol) da NaN_3 , 1,34 g (25 mmol) do NH_4Cl e 20 mL de DMF. **Purificação:** após recristalização em etanol obtivemos 4,0 g (99%) do tetrazol **TET-3,4,5**.

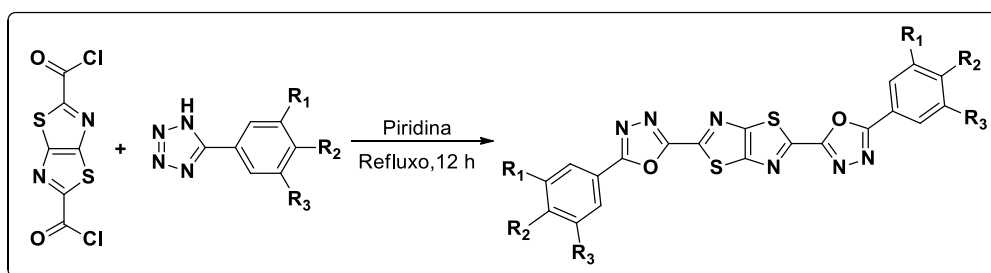


RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ = 0.87 (*m*, 9H, CH_3); 1,2 – 1,35 (*senal largo*, 48H, $-\text{CH}_2-$); 1,42 (*m*, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 1,75 (*m*, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 3,94 (*t*, J^3 = 6 Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 4,05 (*t*, J^3 = 6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 7,32 (*s*, 2H, Ar-H).

RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,04; 26,07; 29,3; 29,38; 29,44; 29,58; 29,67; 29,73; 30,24; 31,9; 68,3; 73,9; 105,5; 110,0; 118,3; 140,3; 153,7.

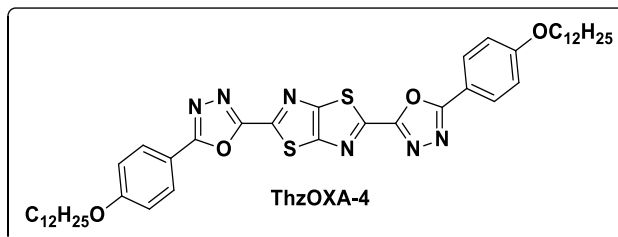
6.2.4.2 Moléculas Finais

Procedimento geral para formação do grupo oxadiazol



Para a reação de formação do grupo oxadiazol utilizamos o mesmo procedimento para formação do grupo éster descrito no item 8.2.2.2 (não houve necessidade do uso do catalisador DMAP). Substituindo a utilização dos fenóis pelos respectivos tetrazois (**TET-4**; **TET-3,4**; **TET-3,5** e **TET-3,4,5**). Seguimos o mesmo procedimento descrito para purificação dos ésteres e obtivemos os oxadiazóis parcialmente puros. Após a recristalização, purificamos os oxadiazóis por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente CHCl_3) obtendo desta forma os produtos puros.

2,5-bis(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)thiazolo[5,4-*d*]tiazol (ThzOXA-4)

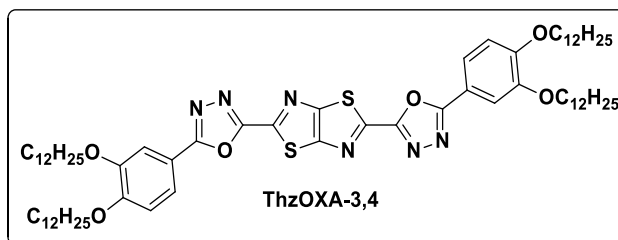


Utilizamos 200 mg (0,87 mmol) do **H₂Thz**, 605 mg (1,83 mmol) do tetrazol **TET-4** e 10 mL de piridina seca. Após purificação, obtivemos 547 mg (**79%**) do produto **ThzOXA-4** puro, um sólido amarelo.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0,89 (*t*, 6H, CH₃); 1,10 – 1,4 (*sinal largo*, 32H, -CH₂-); 1,48 (*m*, 4H, -CH₂CH₂CH₂O -); 1,84 (*qui*, 4H, -CH₂CH₂O-); 4,06 (*t*, J^3 = 6,4 Hz, 4H, -CH₂O-); 7,05 (*d*, J^3 = 8,8 Hz, 4H, Ar-H); 8,15 (*d*, J^3 = 8,8 Hz, 4H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm): δ = 14,1; 25,95; 29,1; 29,33; 29,53; 29,56; 29,61; 29,63; 32,1; 68,4; 114,6; 115,2; 129,4; 153,3; 154,2; 159,0; 162,8; 166,0.

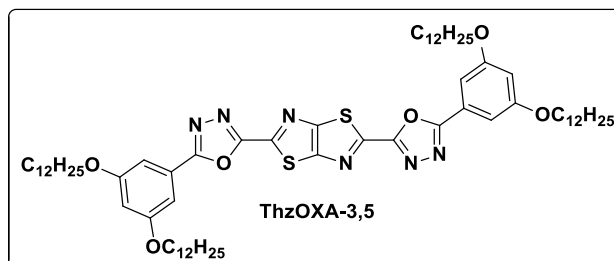
2,5-bis(5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)thiazolo[5,4-*d*]tiazole (ThzOXA-3,4)



Utilizamos 100 mg (0,43 mmol) do **H₂Thz**, 470 mg (0,9 mmol) do tetrazol **TET-3,4** e 5 mL de piridina seca. Após purificação obtivemos 425 mg (**84%**) do produto **ThzOXA-3,4** puro, um sólido amarelo.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0,88 (*t*, 12H, CH₃); 1,01 – 1,44 (*sinal largo*, 64H, -CH₂-); 1,50 (*m*, 8H, -CH₂CH₂CH₂O -); 1,88 (*m*, 8H, -CH₂CH₂O-); 4,1 (*m*, 8H, -CH₂O-); 6,99 (*d*, J^3 = 8,3 Hz, 2H, Ar-H); 7,68 (*d*, J^4 = 2 Hz, 2H, Ar-H); 7,77 (*dd*, J^3 = 8,3 Hz, J^4 = 2 Hz, 2H, Ar-H).

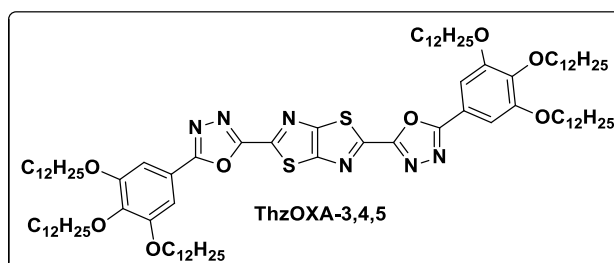
RMN-¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 25,95; 25,98; 29,0; 29,2; 29,34; 29,39; 29,5; 29,63; 29,7; 31,9; 69,5; 69,1; 111,8; 112,8; 114,8; 121,4; 149,4; 153,2; 153,3; 154,2; 159,1; 166,2.

2,5-bis(5-(3,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)tiazolo[5,4-d]tiazol (ThzOXA-3,5)

Utilizamos 100 mg (0,43 mmol) do **H₂Thz**, 470 mg (0,9 mmol) do tetrazol **TET-3,5** e 5 mL de piridina seca. Após purificação obtivemos 255 mg (**50%**) do produto **ThzOXA-3,5** puro, um sólido amarelo.

RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ = 0,88 (*t*, 12H, -CH₃); 1,16 – 1,44 (*sinhal largo*, 64H, -CH₂-); 1,50 (*qui*, 8H, -CH₂CH₂CH₂O-); 1,86 (*qui*, 8H, -CH₂CH₂O-); 4,08 (*t*, J³ = 6,4 Hz, 8H, -CH₂O-); 6,75 (*s*, 2H, Ar-H); 7,26 (*s*, 4H, Ar-H).

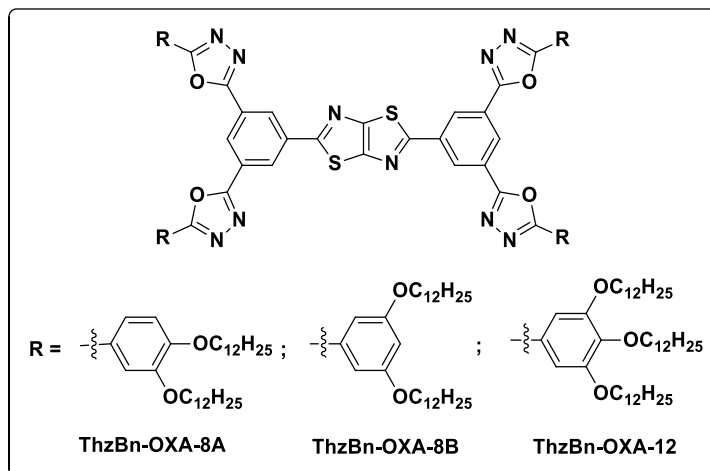
RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,6; 25,8; 28,9; 29,23; 29,29; 29,48; 29,53; 29,58; 29,60; 31,8; 70,1; 102,6; 116,1; 124,2; 153,6; 153,9; 154,4; 160,3; 161,3.

2,5-bis(5-(3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)tiazolo[5,4-d]tiazol (ThzOXA-3,4,5)

Utilizamos 120 mg (0,52 mmol) do **H₂Thz**, 605 mg (1,1 mmol) do tetrazol **TET-3,4,5** e 10 mL de piridina seca. Após purificado obtivemos 740 mg (**92%**) do produto **ThzOXA-3,4,5** puro, um sólido amarelo.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0,88 (*m*, 18H, CH₃); 1,04– 1,70 (*sinhal largo*, 108H, -CH₂-); 1,86 (*m*, 12H, -CH₂CH₂O-); 4,08 (*m*, 12H, -CH₂O-); 7,39 (*s*, 4H, Ar-H). **RMN-¹³C** (CDCl₃, 50 MHz, ppm): δ = 14,9; 22,7; 26,0; 29,4; 29,6; 29,7; 30,3; 31,9; 69,5; 73,7; 105,9; 117,2; 142,3; 153,3; 153,7; 154,2; 159,3; 166,2.

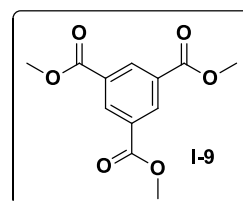
6.2.5 Discóticos A (Centro Rígido com Conector OXADIAZOL)



6.2.5.1 Intermediários

Trimetil benzene-1,3,5-tricarboxilato (I-9)

Esterificação do triácido benzoico: Em um balão de 100 mL equipado com condensador de refluxo adicionamos 3 g (14,3 mmol) do triácido BTC, 50 mL de metanol e, aos poucos, adicionamos 0,75 mL de H_2SO_4 sob agitação. Submetemos a reação a refluxo durante 24 horas. **Purificação:** Terminada a reação deixamos esfriar e adicionamos uma solução saturada de $NaHCO_3$ até neutralizar todo o ácido da reação. Para a purificação, extraímos o produto com acetato de etila, secamos a fase orgânica com $MgSO_4$ e após filtração evaporamos o solvente, o que forneceu 3,4 g (93%) do triéster I-9.

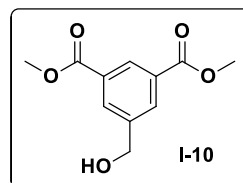


RMN- 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm): $\delta = 3,95$ (s, 9H, $-OCH_3$); 8,80 (s, 3H, Ar-H).

RMN- ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz, ppm): $\delta = 52,5$; 131,1; 134,4; 165,3.

Dimetil 5-(hidroximetil)isofthalato (I-10)

Monoredução de triéster benzoato com $LiAlH_4$: Em um balão de 250 mL adicionamos 4 g (15,8 mmol) do triéster I-9 e 100 mL de THF e deixamos sob agitação até total dissolução. A essa solução adicionamos, aos poucos, duas suspensões de 300 mg (15,8 mmol) de $LiAlH_4$ em 10 mL de THF em intervalos de 5 minutos e deixamos agitando a temperatura ambiente durante 10-15 min. Acompanhamos a reação por TLC (sistema 7:3 acetato:hex) e interrompemos adicionando, aos



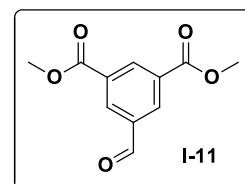
poucos, uma mistura éter etílico:metanol:água (1:1:0,1) até consumir todo hidreto, quando percebemos quase todo o consumo do triéster (*não deixamos consumir todo pela competição da redução do diéster e do monnoéster*). **Purificação:** Logo em seguida filtramos a vácuo e evaporamos os voláteis, o que forneceu o bruto reacional sólido. Terminamos a purificação por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente CH₂Cl₂:hexano 8:2) o que forneceu 1,95 g (**55%**) do álcool **I-10**.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm): δ = 2,13 (*sinal largo*, 1H, -OH); 3,93 (*s*, 6H, -OCH₃); 4,79 (*s*, 2H, -ArCH₂OH); 8,21 (*s*, 2H, Ar-H); 8,56 (*s*, 1H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz, ppm): δ = 52,4; 64,1; 129,8; 130,8; 132,0; 141,9; 166,2.

Dimetil 5-formilisoftalato (I-11)

Preparamos o aldeído **I-11** utilizando o mesmo procedimento para preparação de **ALD-3,5**. Utilizamos 2,1 g (9,37 mmol) do álcool **I-10**, 30 mL de CH₂Cl₂ e 4 g (18,7 mmol) PCC. **Purificação:** Terminada a reação filtramos em celite e lavamos com CH₂Cl₂ em seguida evaporamos os voláteis resultando em um sólido marrom. Purificamos esse sólido por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente hexano:acetato 7:3) e obtivemos 2,04 g (**98%**) do aldeído **I-11** puro. p.f.: 79-80°C

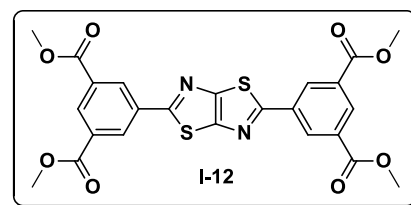


RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm): δ = 4,00 (*s*, 6H, -OCH₃); 8,72 (*s*, 2H, Ar-H); 8,92 (*s*, 1H, Ar-H); 10,13 (*s*, 1H, -CHO).

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz, ppm): δ = 52,8; 131,9; 134,3; 135,7; 136,9; 165,2; 190,4.

Tetrametil 5,5'-(tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-diil)diisofthalato (I-12)

Utilizamos o procedimento padrão de preparação do grupo tiazol descrito anteriormente (item **8.2.1.2**). Utilizamos 265 mg (2,2 mmol) do ditiooxamida, 1 g (4,5 mmol) do aldeído **I-11** e 5 mL de DMF. A foi feita por recristalização em etanol quente, o que forneceu 500 mg (**42%**) do produto **I-12** puro.

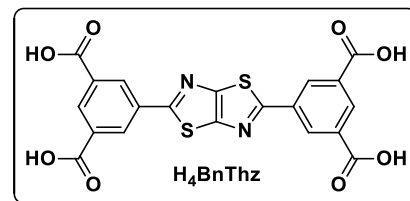


RMN-¹H (CDCl₃ + 5 gotas de TFA, 400 MHz, ppm): δ = 4,18 (*s*, 12H, -OCH₃); 8,95 (*s*, 2H, Ar-H); 8,97 (*s*, 1H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃ + 5 gotas de TFA, 100 MHz, ppm): δ = 54,1; 132,2; 133,1; 133,4; 134,3; 150,1; 168,2; 171,2.

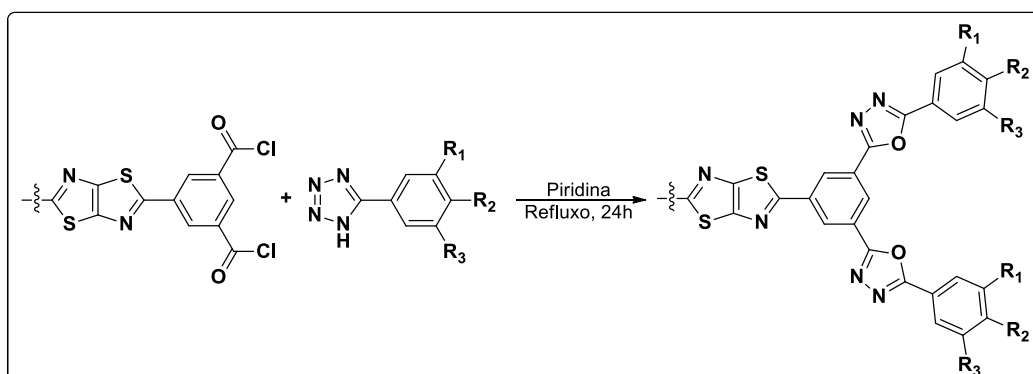
Ácido 5,5'-(tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-diil)diisoftálico (**H₄BnThz**)

Hidrolise de éster em meio básico: em um balão de 50 mL equipado com condensador de refluxo adicionamos 350 mg (0,665 mmol) do tetraéster **I-12**, 10 mL de tolueno e 20 mL de uma solução aquosa de KOH 0,7 M (14,2 mmol). Submetemos a reação a agitação e refluxo durante 48 horas. Terminada a reação deixamos esfriar e separamos a fase aquosa (produto na forma de carboxilato) com ajuda de um funil de separação. Colocamos a fases aquosas sob agitação em banho de gelo e adicionamos, aos poucos, HCl concentrado para forçar a precipitação do tetraácido. Após filtração obtivemos 308 mg (**98%**) do produto **H₄BnThz** puro. p.d.: >330°C. Produto muito insolúvel.



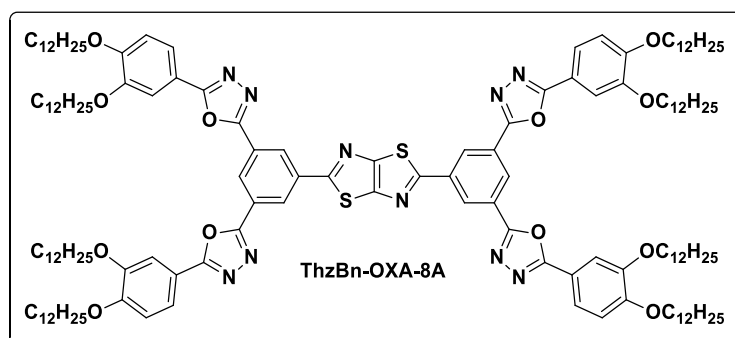
6.2.5.2 Moléculas Finais

Procedimento geral para formação do grupo oxadiazol



Utilizamos o procedimento geral para preparação do grupo oxadiazol, que consiste na formação do tetracloreto de ácido, **ThzBnCl₄**, seguida pela reação, *in situ*, com os respectivos tetrazóis via ciclização térmica. O procedimento está descrito no item 3.2.2.2 (não houve necessidade do uso do catalisador DMAP). Substituindo a utilização dos fenóis pelos respectivos tetrazóis (**TET-3,4**, **TET-3,5** e **TET-3,4,5**). Seguimos o mesmo procedimento geral descrito para purificação para purificação parcial dos ésteres (item 8.2.3.2). Finalizamos a purificação dos sólidos resultantes por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente CHCl₃).

**2,5-bis(3,5-bis(5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)tiazol[5,4-*d*]tiazol
(ThzBn-OXA-8A)**



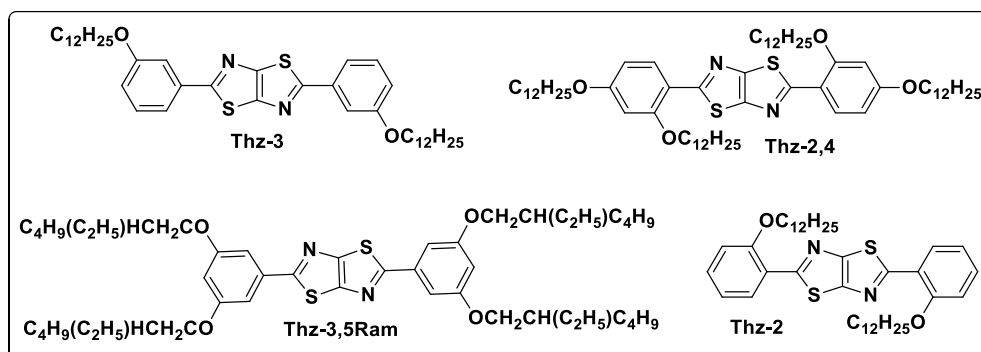
Utilizamos 100 mg (0,19 mmol) do **ThzBnH₄**, 5 mL de SOCl₂, 10 mL de tolueno e 2 gotas de DMF para formação do tetracloreto de ácido **ThzBnCl₄**. Após retirada do excesso de SOCl₂ adicionamos 420 mg (0,81 mmol) do tetrazol **TET-3,4** e 10 mL de piridina seca. Após purificação obtivemos 365 mg (**82%**) do produto **ThzBn-OXA-8** puro, um sólido amarelo.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, ppm): δ = 0.89 (m, 24H, CH₃); 1,18 – 1,4 (*sinial largo*, 162H, -CH₂-); 1,89 (*m*, 16H, -CH₂CH₂O-); 4,07 (*t*, J³ = 6,4 Hz, 16H, -CH₂O-); 6,96 (*d*, J³ = 7,9 Hz, 4H, Ar-H); 7,59 (*d*, J⁴ = 2 Hz, 4H, Ar-H); 7,64 (*dd*, J⁴ = 2 Hz, J³ = 8 Hz, 4H, Ar-H); 8,7 (*d*, J⁴ = 1,2 Hz, 4H, Ar-H); 8,73 (*d*, J⁴ = 1,2 Hz, 2H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,06; 26,13; 29,2; 29,31; 29,39; 29,51; 29,57; 31,94; 69,1; 69,4; 111,5; 112,7; 115,5; 120,7; 126,1; 126,2; 135,4; 149,4; 151,8; 152,6; 162,3; 165,4; 167,0.

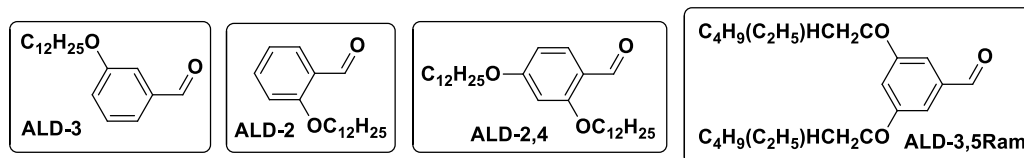
6.3 Moléculas Complementares

6.3.1 Variação Posicional das Cadeias Laterais



6.3.1.1 Intermediários

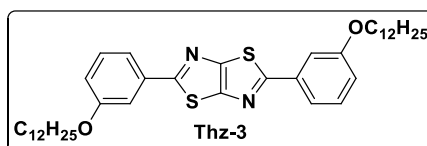
Os aldeídos listados abaixo já se encontravam sintetizados no laboratório de Cristal Líquido do IQ-UFSC, desta forma não houve necessidade da descrição do procedimento de preparação.



6.3.1.2 Moléculas Finais

Utilizamos o procedimento geral para formação do grupo tiazólico descrito no item 8.2.1.2. Substituindo os aldeídos anteriores pelos seguintes: **ALD-3**; **ALD-2**; **ALD-2,4** e **ALD-3,5Ram**.

2,5-bis(4-(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (**Thz-3**)



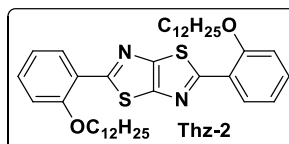
Utilizamos 100 mg (0,83 mmol) do ditiooximida, 532 mg (1,83 mmol) do aldeído **ALD-3** e 5 mL de DMF. Após recristalização em etanol, obtivemos 411 mg (**74%**) do produto **Thz-3**. p.f.: 121-122°C.

RMN-¹H (CDCl_3 + 5 gotas CF_3COOD , 400 MHz, ppm): δ = 0,89 (*t*, 6H, CH_3); 1,20 – 1,4 (*sin*al largo, 32H, $-\text{CH}_2-$); 1,50 (*m*, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 1,86 (*qui*, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 4,14 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 7,24 (*dt*, $J^3 = 7,1$ Hz, $J_4 = 2,3$ Hz, 2H, Ar-H); 7,52 (*m*, 6H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl_3 + 5 gotas CF_3COOD , 100 MHz, ppm): δ = 13,9; 22,8; 25,9; 29,0; 29,4; 29,5; 29,66; 29,70; 29,77; 29,50; 29,69; 32,0; 69,5; 120,3; 120,9; 126,9; 130,6; 131,0; 131,4; 159,6; 162,2.

MS (EI, 70 eV) m/z: $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculado: 663,4012; obtido: 663,4017.

2,5-bis(2-(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (**Thz-2**)



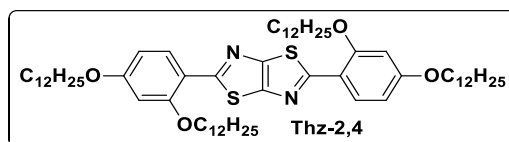
Utilizamos 100 mg (0,83 mmol) do ditiooximida, 530 mg (1,83 mmol) do aldeído **ALD-2** e 5 mL de DMF. Após recristalização em etanol, obtivemos 400 mg (**72%**) do produto **Thz-2**. p.f.: 139-140°C.

RMN-¹H (CDCl₃ + 5 gotas CF₃COOD, 400 MHz, ppm): δ = 0,88 (*t*, 6H, CH₃); 1,20 – 1,4 (*sinal largo*, 28H, -CH₂-); 1,41 (*qui*, 4H, -CH₂CH₂CH₂CH₂O-); 1,55 (*qui*, 4H, -CH₂CH₂CH₂O-); 2,06 (*qui*, 4H, -CH₂CH₂O-); 4,35 (*t*, 4H, -CH₂O-); 7,18 (*d*, J³ = 8,2 Hz, 2H, Ar-H); 7,22 (*t*, J³ = 7,8 Hz, 2H, Ar-H); 7,64 (*td*, J³ = 7,8 Hz, J⁴ = 1,6 Hz, 2H, Ar-H); 7,19 (*dd*, J³ = 8,2 Hz, J⁴ = 1,6 Hz, 2H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃ + 5 gotas CF₃COOD, 100 MHz, ppm): δ = 14,0; 22,7; 26,0; 28,8; 29,2; 29,4; 29,55; 29,6; 29,7; 32,0; 70,5; 112,9; 117,3; 122,0; 128,1; 135,6; 144,1; 157,2; 168,3.

MS (EI, 70 eV) m/z: [M+H]⁺ calculado: 663,4012; obtido: 663,4009.

2,5-bis(2,4-bis(dodeciloxi)fenil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (**Thz-2,4**)

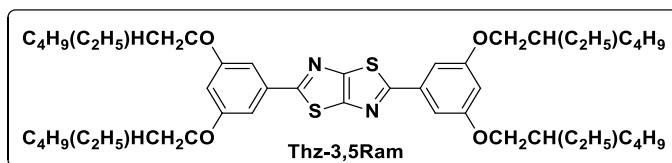


Utilizamos 100 mg (0,83 mmol) do ditiooximida, 831 mg (1,75 mmol) do aldeído **ALD-2,4** e 5 mL de DMF. Após recristalização em etanol, obtivemos 380 mg (**44%**) do produto **Thz-2,4**. p.f.: 90-91°C.

RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ = 0,87 (*m*, 12H, CH₃); 1,20 – 1,5 (*sinal largo*, 64H, -CH₂-); 1,59 (*m*, 8H, -CH₂CH₂CH₂O-); 1,81 (*qui*, 4H, -CH₂CH₂O-); 2,02 (*qui*, 4H, -CH₂CH₂O-); 4,01 (*t*, 4H, -CH₂O-); 4,16 (*t*, 4H, -CH₂O-); 6,54 (*d*, J⁴ = 2 Hz, 2H, Ar-H); 6,61 (*dd*, J³ = 9 Hz, J⁴ = 2 Hz, 2H, Ar-H); 8,35 (*d*, J³ = 9 Hz, 2H, Ar-H).

MS (EI, 70 eV) m/z: [M+H]⁺ calculado: 1031,7661; obtido: 1031,7667.

2,5-bis(3,5-bis((2-etilhexil)oxi)fenil)tiazolo[5,4-*d*]tiazol (**Thz-3,5Ram**)



Utilizamos 100 mg (0,83 mmol) do ditiooximida, 634 mg (1,75 mmol) do aldeído **ALD-3,5Ram** e 5 mL de DMF. Após recristalização em etanol, obtivemos 380 mg (**41%**) do produto **Thz-3,5Ram**. p.f.: 88-89°C.

RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ = 0,95 (*m*, 18H, CH₃); 1,3 – 1,4 (*sin al largo*, 28H, -CH₂-); 1,49 (*m*, 16H, -CH₂CH₂O-); 1,76 (*m*, 4H, -CH₂CH₂O-); 3,92 (*m*, 8H, -CH₂O-); 6,58 (*s*, 2H, Ar-H); 7,14 (*s*, 4H, Ar-H).

RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz, ppm): δ = 11,2; 14,1; 23,0; 23,9; 29,1; 30,5; 39,4; 70,7; 103,8; 104,7; 135,4; 150,6; 161,0; 169,3.

MS (EI, 70 eV) m/z: [M+H]⁺ calculado: 807,5160; obtido: 807,5163.

Referências

- (1) Zhang, W.; Feng, Q.; Wang, Z.-S.; Zhou, G. *Chem. - An Asian J.* **2013**, *8*, 939–946.
- (2) Johnson, J. R.; Ketcham, R. *J. Am. Chem.* **1960**, *82*, 2719–2724.
- (3) Aprea, A.; Colombo, V.; Galli, S.; Masciocchi, N.; Maspero, A.; Palmisano, G. *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 795–802.
- (4) Bevk, D.; Marin, L.; Lutsen, L. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 11418–11431.
- (5) Comba, P.; Dovalil, N.; Hanson, G. R.; Linti, G. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5165–5174.
- (6) Rossin, A.; Di Credico, B.; Giambastiani, G.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M.; Reginato, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 539–548.
- (7) Falcão, E. H. L.; Naraso; Feller, R. K.; Wu, G.; Wudl, F.; Cheetham, A. K. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8336–8342.
- (8) Aprea, A.; Colombo, V.; Galli, S.; Masciocchi, N.; Maspero, A.; Palmisano, G. *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 795–802.
- (9) Rizzuto, F. J.; Faust, T. B.; Chan, B.; Hua, C.; Alessandro, D. M. D.; Kepert, C. J. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 1–10.
- (10) Knupp, V. F.; Nicesio, I. C.; Queiroz, F. M.; Matos, R. M.; Trigo, B. F. *Quim. Nova* **1997**, *20*, 382–387.
- (11) Ahmed, E.; Kim, F. S.; Xin, H.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8615–8618.
- (12) Ci, Z.; Yu, X.; Bao, M.; Wang, C.; Ma, T. *Dye. Pigment.* **2013**, *96* (3), 619–625.
- (13) Fleischhauer, J.; Zahn, S.; Beckert, R.; Grummt, U.; Birckner, E. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 4549–4557.
- (14) Hendsbee, A. D.; McAfee, S. M.; Sun, J.; McCormick, T. M.; Hill, I. G.; Welch, G. C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8904–8915.
- (15) Tao, T.; Peng, Y.; Wang, X.; Huang, W.; You, X. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8669–8679.
- (16) Detert, H.; Sadovski, O.; Sugiono, E. *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, No. July, 1046–1050.
- (17) Dai, P.; Yang, L.; Liang, M.; Dong, H.; Wang, P.; Zhang, C.; Sun, Z.; Xue, S. *Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22436–22447.
- (18) Naeem, K. C.; Subhakumari, A.; Varughese, S.; Nair, V. C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10225–10231.
- (19) Bn, G.; Son, Y.; Wong, D.; Riss, A.; Jung, H. S.; Nguyen, G. D.; Rodgers, G. F.; Aikawa, A. S.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Zettl, A.; Louie, S. G.; Lu, J.; Cohen, M. L.; Crommie, M. F. *ACS Nano* **2015**, *9*, 12168–12173.
- (20) Li, L.; Lo, W.; Cai, Z.; Zhang, N.; Yu, L. *Chem. Sci.* **2016**, *01*, 1–5.
- (21) Acid, T. T.; Kapadia, P. P.; Ditzler, L. R.; Baltrusaitis, J.; Swenson, D. C.; Tivanski, A. V.; Pigge, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8490–8493.
- (22) Albrecht, M.; Yulikov, M.; Kohn, T.; Jeschke, G.; Adms, J.; Schmidt, A. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3025–3034.
- (23) Vaid, T. P.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16559–16566.

- (24) Chen, Z.; Lu, G.; Li, P.; Lin, R.; Cai, L.; Wang, M. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2527–2531.
- (25) Crystals, P.; Xu, G.; Guo, G.; Wang, M.; Zhang, Z.; Chen, W.; Huang, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *441*, 3249–3251.
- (26) Lin, R.; Guo, G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4015–4019.
- (27) Vermeulen, L. A.; Snover, J. L.; Sapochak, L. S.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11767–11774.
- (28) Wang, M.; Guo, G.; Zou, W.; Zhou, W.; Zhang, Z. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, 3565–3567.
- (29) Xu, G.; Guo, G.; Guo, J.; Guo, S.; Jiang, X.; Yang, C.; Wang, M.; Zhang, Z. *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 8688–8692.
- (30) Zhang, C.; Chen, Z.; Lin, R.; Zhang, M.; Li, P.; Wang, M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4–8.
- (31) Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2869–2871.
- (32) Fazio, D.; Mongin, C.; Donnio, B.; Galerne, Y.; Bruce, D. W. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2852–2863.
- (33) Wo, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Sta, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S. *Chem. Rev.* **2015**, *116*, 1139–1241.
- (34) Hegmann, T.; Qi, H.; Marx, V. M. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, *17*, 483–508.
- (35) Pablo, J. J. De; Sambriski, E. J.; Abbott, N. L.; Herna, J. P. *Nature* **2012**, *485*, 86–89.
- (36) Sergeyev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902–1929.
- (37) Cristiano, R.; Gallardo, H.; Bortoluzzi, A. J.; Bechtold, I. H.; Campos, C. E. M.; Longo, R. L. *Chem. Commun.* **2008**, No. 41, 5134–5136.
- (38) Ghedini, M.; Pucci, D.; Crispini, A.; Bellusci, A.; Deda, M. La; Aiello, I.; Pugliese, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 243–246.
- (39) Feng, X.; Liu, M.; Pisula, W.; Takase, M.; Li, J.; Klaus, M. *Adv. Mater.* **2008**, No. 20, 2684–2689.
- (40) Lockwood, B. N. A.; Mohr, J. C.; Ji, L.; Murphy, C. J.; Palecek, S. P.; Pablo, J. J. De; Abbott, N. L. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 618–624.
- (41) Tschierske, C. *Nature* **2002**, *419*, 681–683.
- (42) Diele, S. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 333–342.
- (43) Imrie, C. T.; Henderson, P. A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 298–311.
- (44) Westphal, E. *Diss. - UFSC* **2013**.
- (45) Gharbia, M.; Gharbi, A.; Nguyen, H. T.; Malthete, J. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 312–325.
- (46) Gopee, H.; Kong, X.; He, Z.; Chambrier, I.; Hughes, D. L.; Tizzard, G. J.; Coles, S. J.; Cammidge, A. N. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9505–9511.
- (47) Ong, C. W.; Hwang, J.; Tzeng, M.; Liao, S.; Hsu, H.; Chang, T. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1785–1790.
- (48) Moreira, T. S. *Diss. - UFPB* **2015**.
- (49) D. Demus; J. Goodby; G. W. Gray; H. W. Spiess; V. Vill. In *Fundamentals, Vol.1*; New York, 1998; pp 331–635.
- (50) Schneider, I. C. S. and W. G. *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 1–4.

- (51) Souza, Í. M.; Parente, L. T. S. *Quim. Nova* **1998**, *21*, 545–550.
- (52) Rossin, A.; Giambastiani, G. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 218–228.
- (53) Pinto, M. R.; Takahata, Y.; Atvars, T. D. Z. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2001**, *143*, 119–127.
- (54) Detert, H. Ñ.; Sugiono, E. *J. Lumin.* **2005**, *112*, 372–376.
- (55) C. Kormann, D. W. B. and M. R. H. *Environ. Sci. Technol* **1991**, *25*, 494–500.
- (56) Firestone, F.; Dickey, L. C.; Firestonel, R. F. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4310–4313.
- (57) Li, J.; Wu, F.; Mailhot, G.; Deng, N. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *174*, 368–374.
- (58) Allen J. Barrd, L. R. F. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; New York, 2001.
- (59) Cruz, H.; Branco, A.; Pinheiro, C.; Pina, F.; Branco, C. *RSC Adv* **2015**, *5*, 27867–27873.
- (60) Roy, S.; Mondal, S. P.; Ray, S. K.; Biradha, K. *Angew. Commun.* **2012**, *51*, 12012–12015.
- (61) Bi, W.; Li, X.; Zhang, L.; Jin, T.; Zhang, L.; Luo, Y.; Xie, Y.; Zhang, Q.; Wu, C. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–7.
- (62) Bf, M. V.; Zorina, L.; Auban-senzier, P.; Pasquier, C. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10272–10274.
- (63) Yang, X. D.; Chen, C.; Zhang, Y.-J.; Cai, L.-X.; BinTana; Zhang, J. *Dalt. Trans.* **2013**, *00*, 1–3.
- (64) Iehl, J.; Frascioni, M.; Rouville, H.-P. J. de; Renaud, N.; Dyar, S. M.; Strutt, N. L.; Carmieli, R.; Wasielewski, M. R.; Ratner, M. A.; Nierengartenc, J.-F.; Stoddart, J. F. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1462.
- (65) Yang, C.; Messerschmidt, M.; Coppens, P.; Omary, M. A. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *45*, 200–202.
- (66) Geraskina, M. R.; Buck, A. T.; Winter, A.; Geraskina, M. R.; Buck, A. T.; Winter, A. H. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7723.
- (67) Satam, M. A.; Raut, R. K.; Sekar, N. *Dye. Pigment.* **2013**, *96*, 92–103.
- (68) Naveena, C. S.; Poojary, B.; Arulmoli, T.; Manjunatha, K.; Prabhu, A.; Kumari, N. S. *Med. Chem. Res.* **2012**, *22*, 1925–1937.
- (69) Demus, D; Richter, L. *Textures of Liquid Crystals*; 1978.
- (70) Mamada, M.; Nishida, J.; Kumaki, D.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (22), 5404–5409.
- (71) Johnson, J. R.; Rotenberg, D. H.; Ketcham, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (13), 4046–4050.

Apêndice

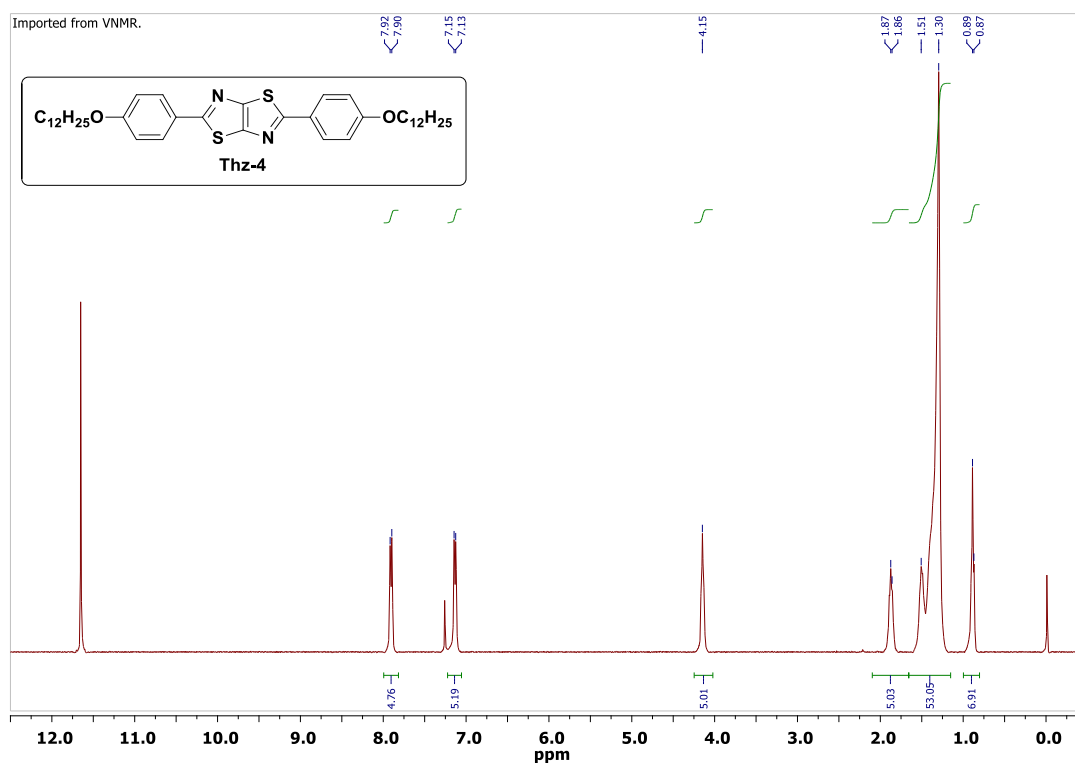


Figura A1.1: Espectro de RMN- ^1H (400 MHz) do composto **Thz-4** em CDCl_3 (+ 5 gotas de CF_3COOD).

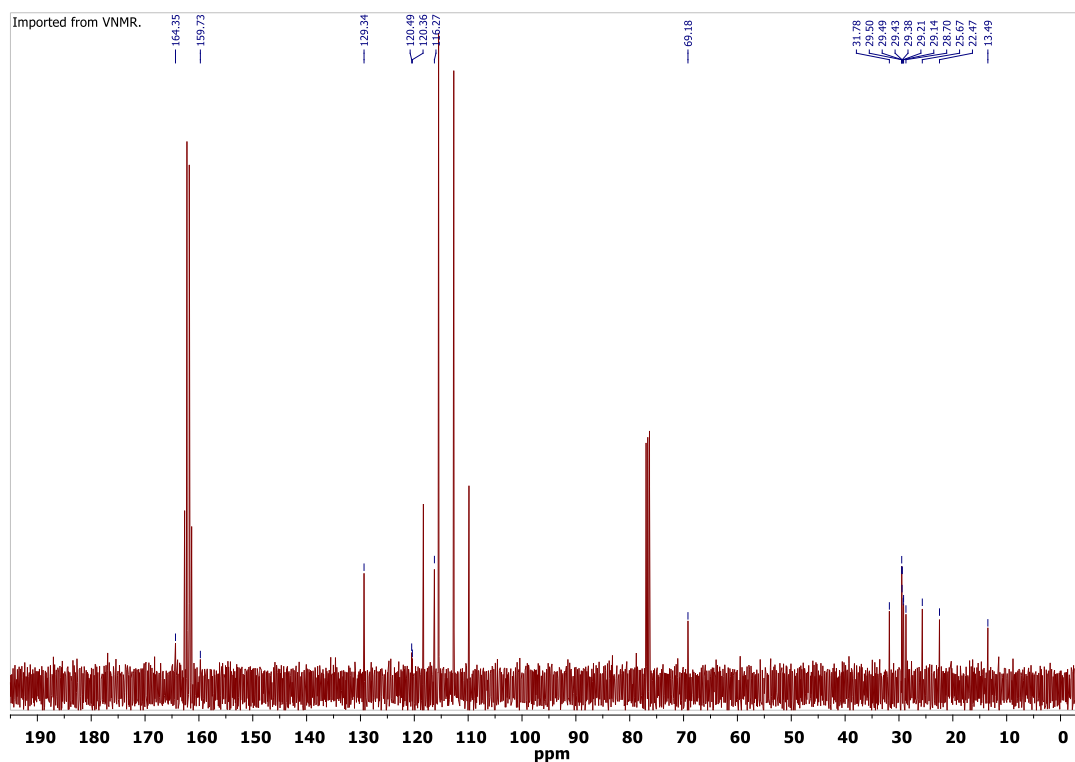


Figura A1.2: Espectro de RMN- ^{13}C (100 MHz) do composto **Thz-4** em CDCl_3 (+ 5 gotas de CF_3COOD).

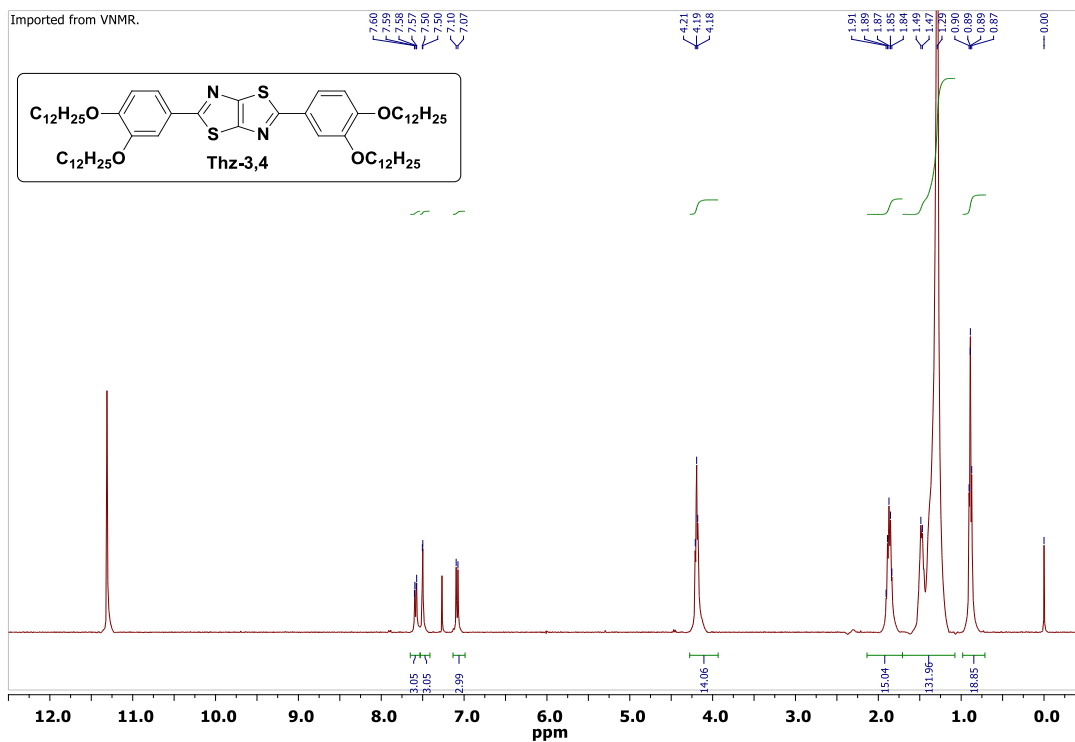


Figura A1.3: Espectro de RMN-¹H (400 MHz) do composto **Thz-3,4** em CDCl₃ (+ 5 gotas de CF₃COOD).

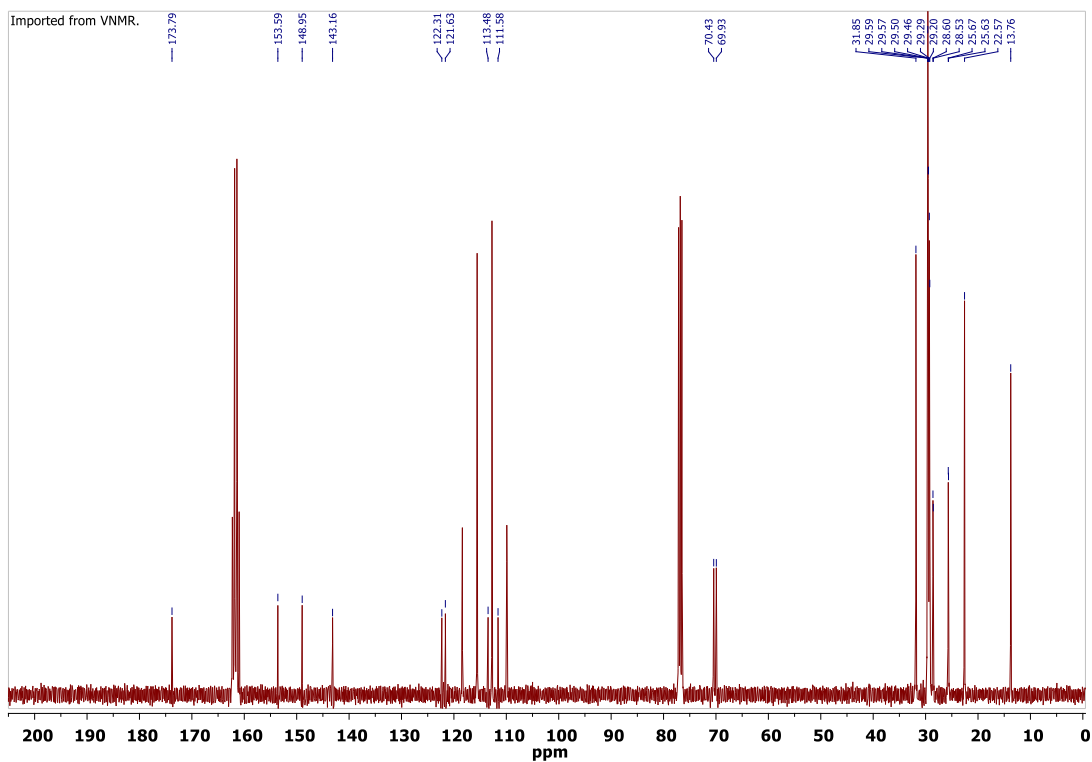


Figura A1.4: Espectro de RMN-¹³C (100 MHz) do composto **Thz-3,4** em CDCl₃ (+ 5 gotas de CF₃COOD).

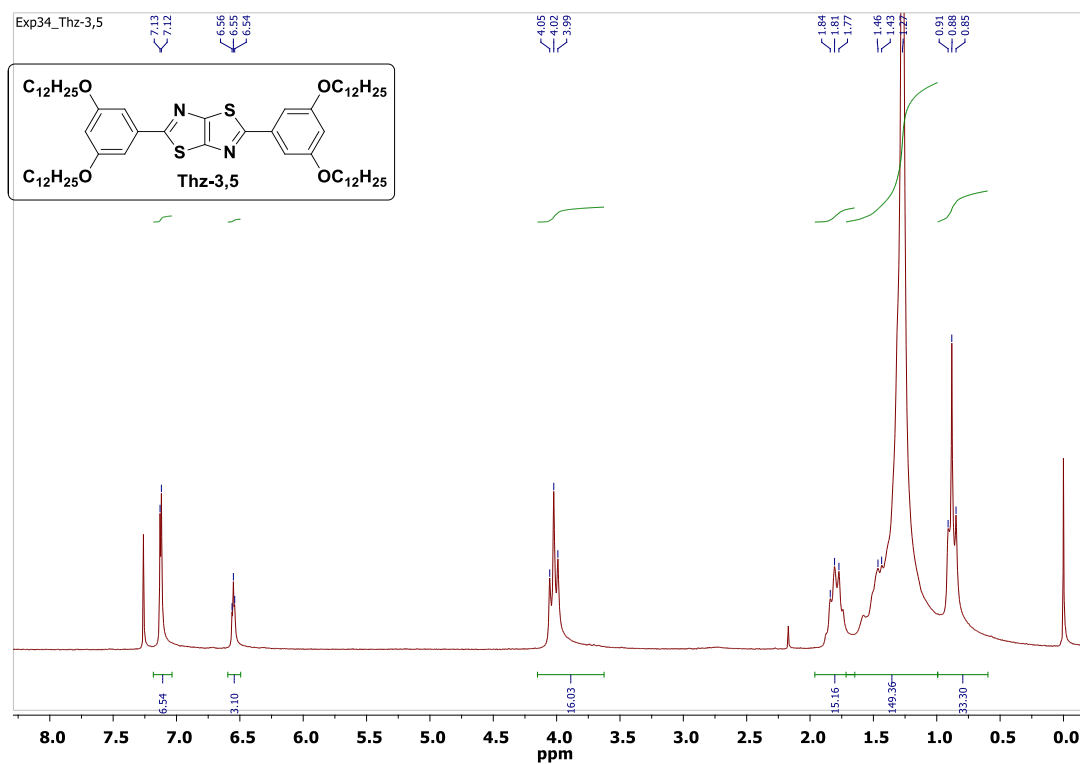


Figura A1.5: Espectro de RMN-¹H (200 MHz) do composto Thz-3,5 em CDCl₃.

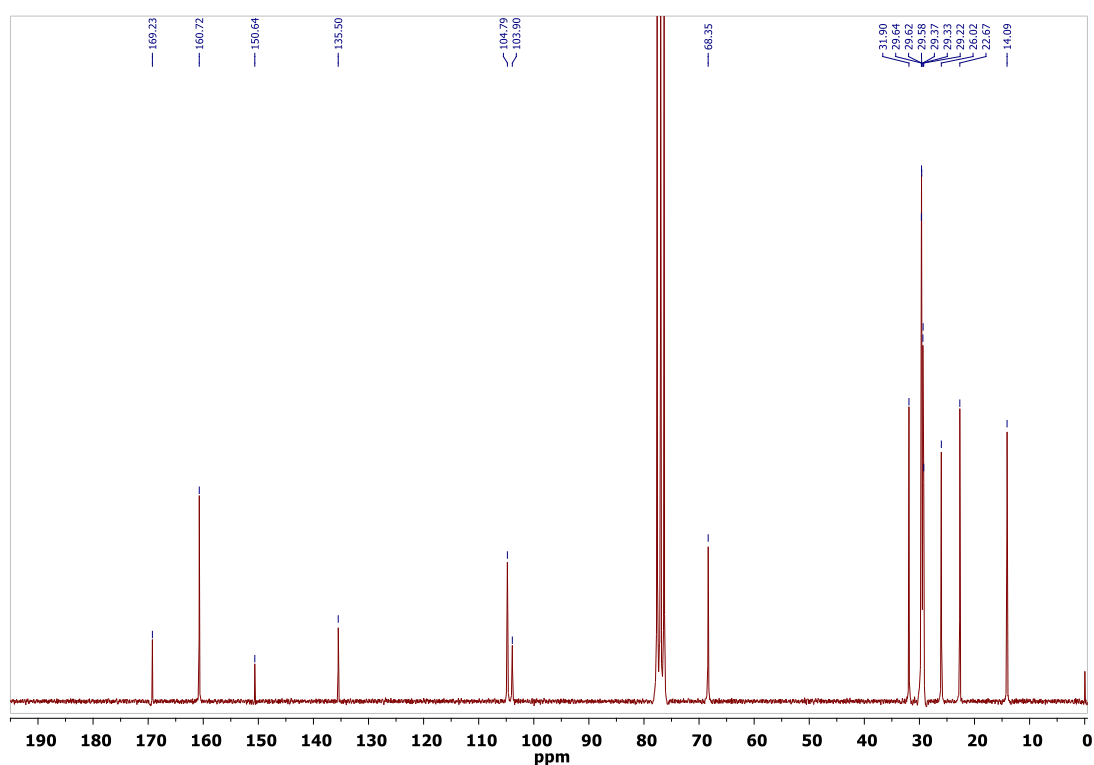


Figura A1.6: Espectro de RMN-¹³C (50 MHz) do composto Thz-3,4 em CDCl₃.

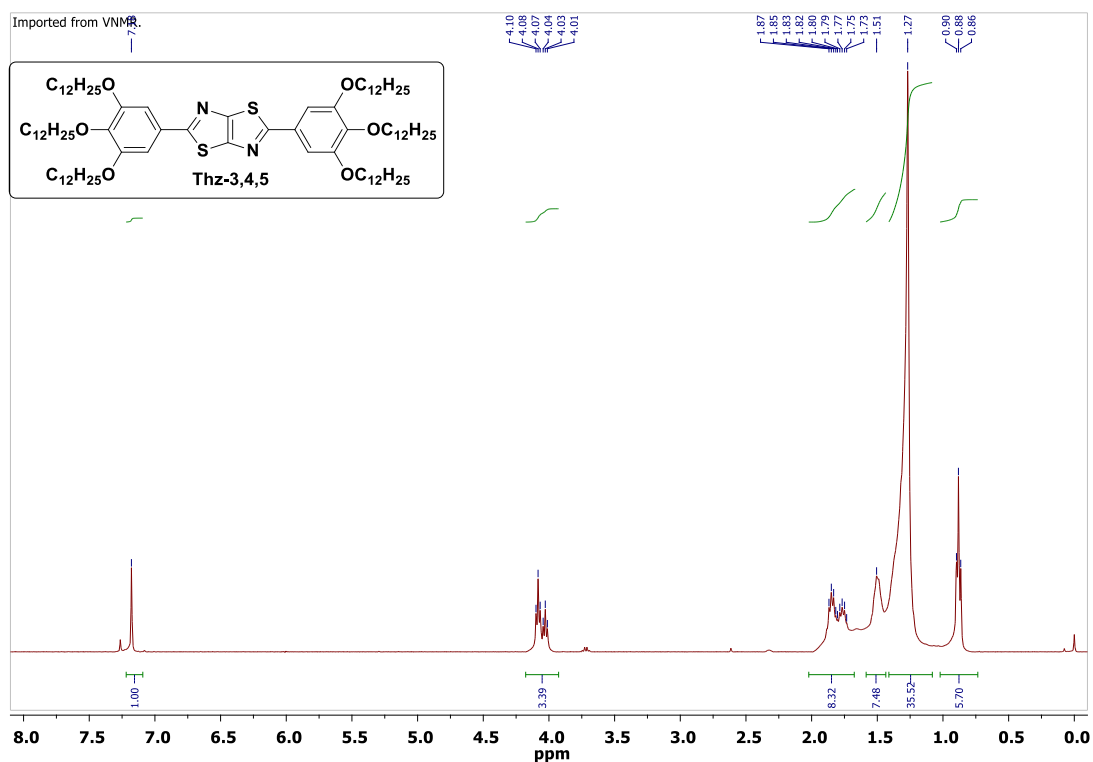


Figura A1.7: Espectro de RMN- ^1H (400 MHz) do composto **Thz-3,4,5** em CDCl_3 .

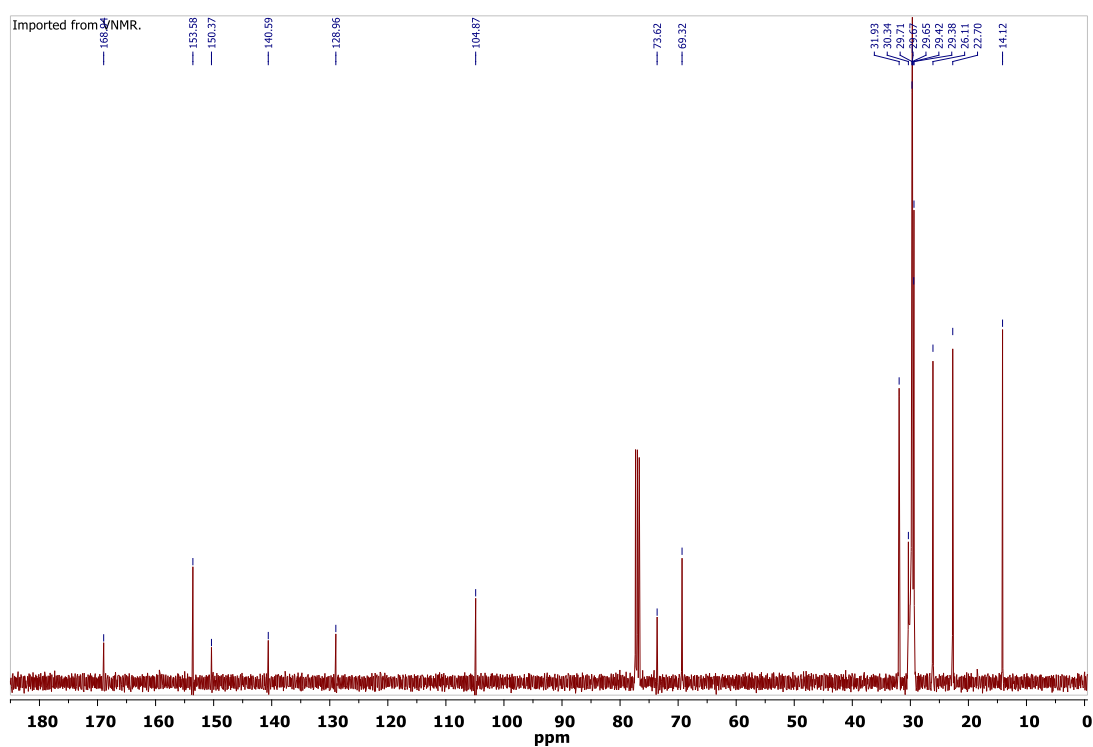


Figura A1.8: Espectro de RMN- ^{13}C (100 MHz) do composto **Thz-3,4,5** em CDCl_3 .

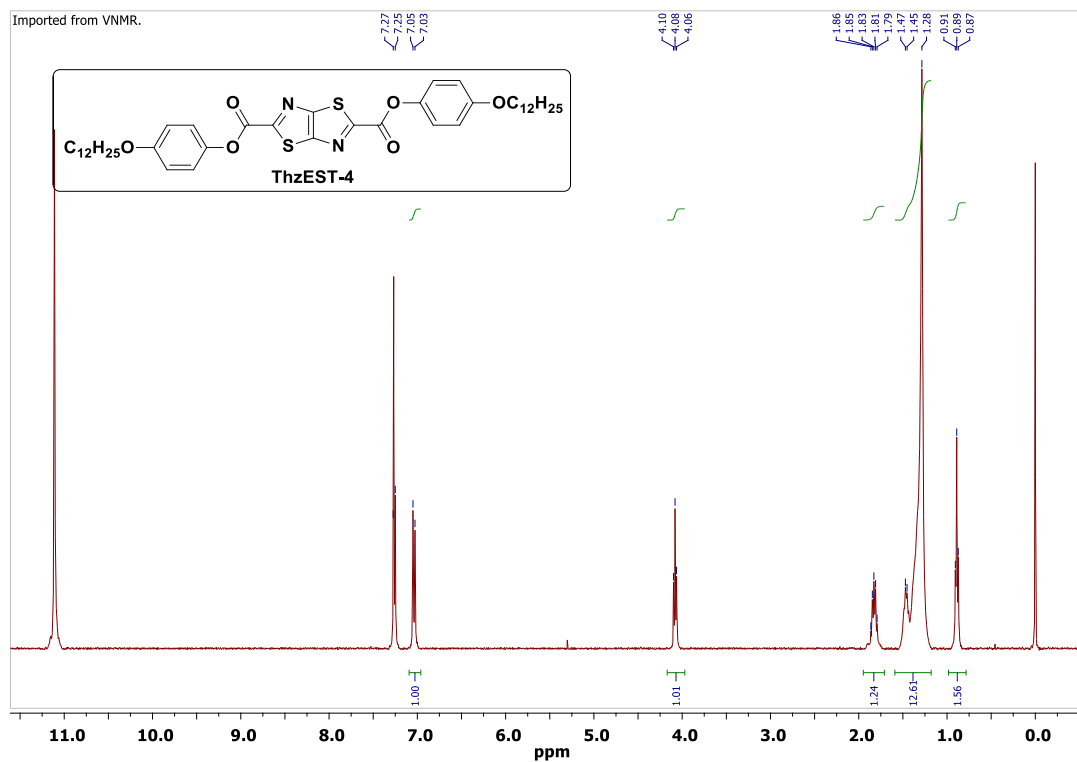


Figura A1.9: Espectro de RMN-¹H (400 MHz) do composto ThzEST-4 em CDCl₃ (+ 5 gotas de CF₃COOD).

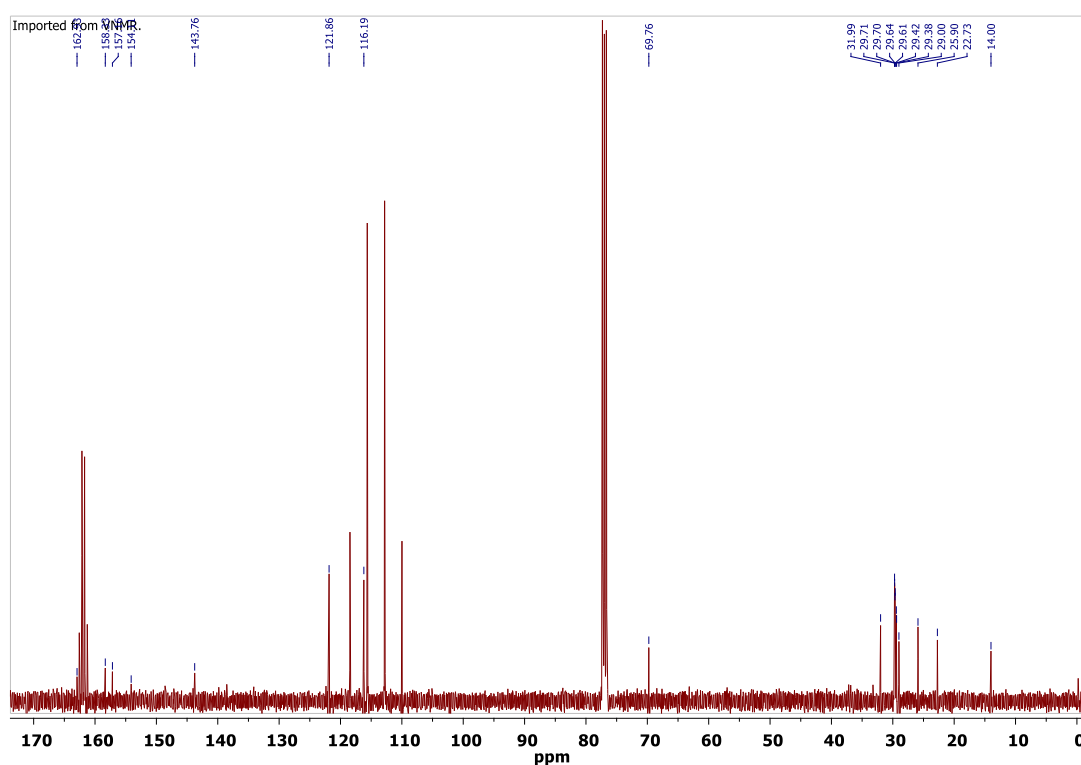


Figura A1.10: Espectro de RMN-¹³C (100 MHz) do composto ThzEST-4 em CDCl₃ (+ 5 gotas de CF₃COOD).

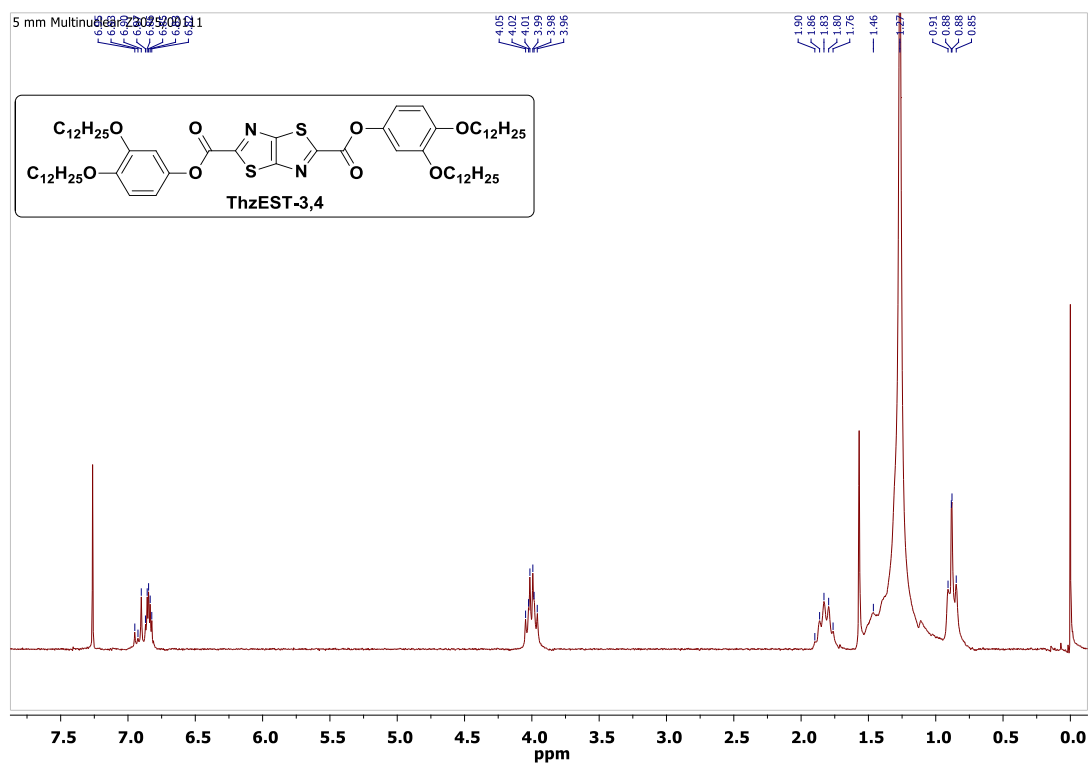


Figura A1.11: Espectro de RMN-¹H (200 MHz) do composto **ThzEST-3,4** em CDCl₃.

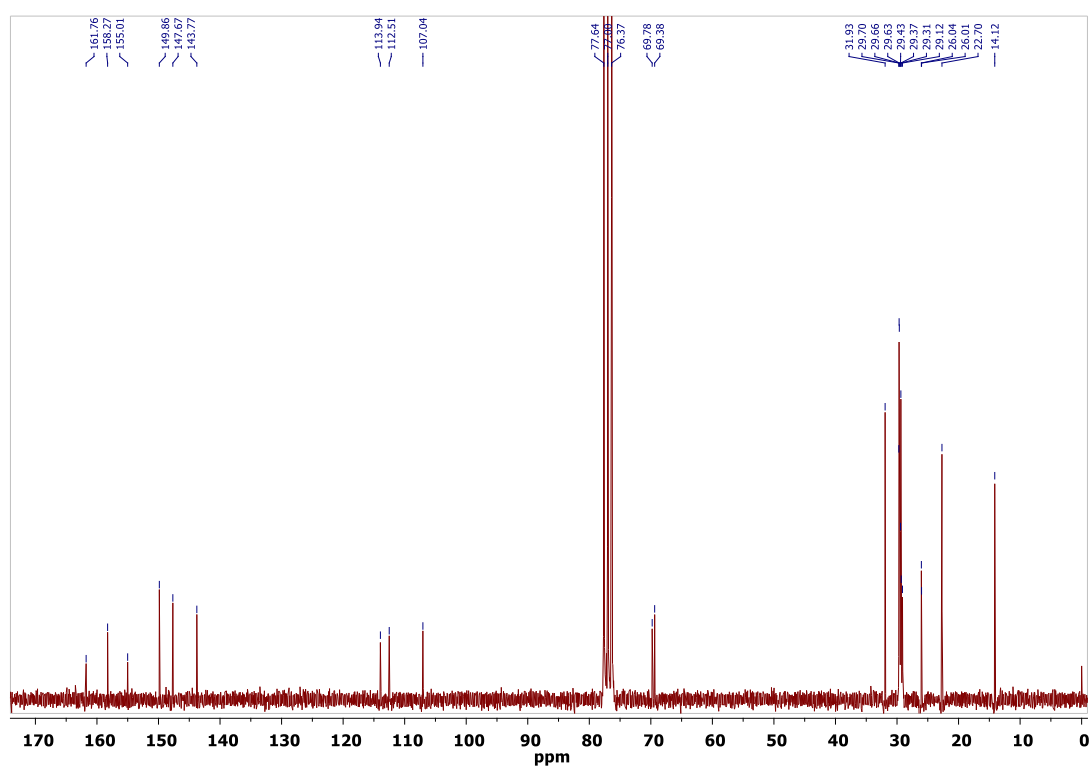


Figura A1.12: Espectro de RMN-¹³C (200 MHz) do composto **ThzEST-3,4** em CDCl₃.

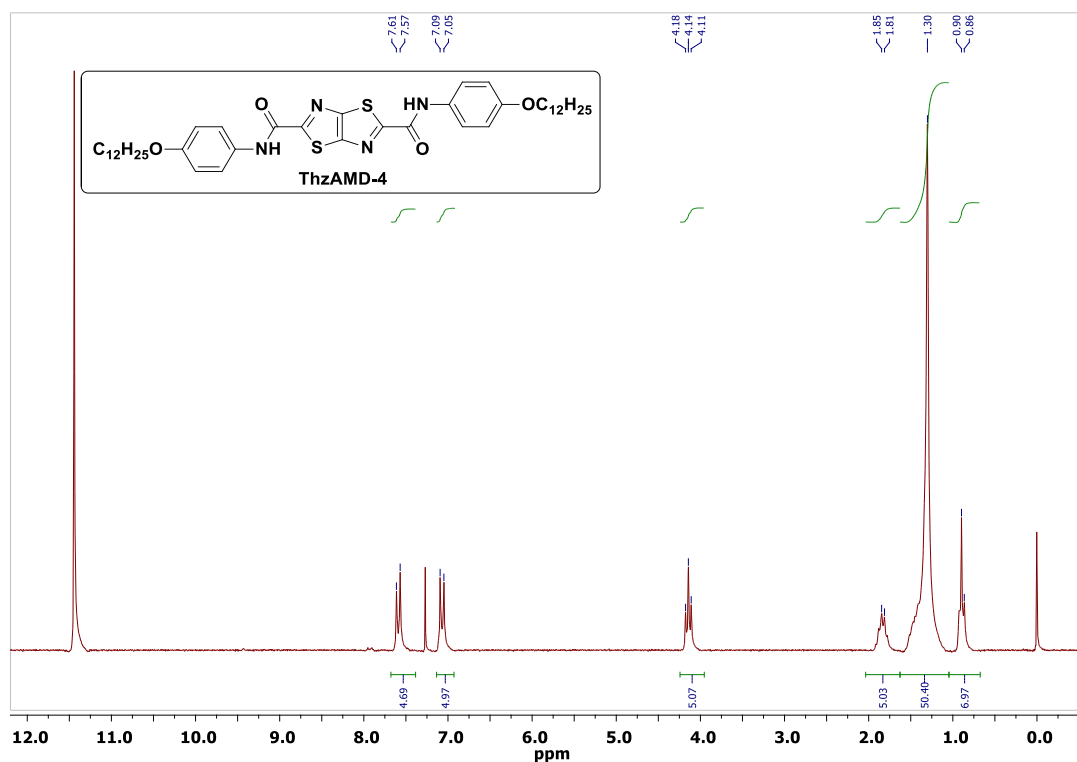


Figura A1.13: Espectro de RMN-¹H (200 MHz) do composto **ThzAMD-4** em CDCl₃ (+ 5 gotas de CF₃COOD).

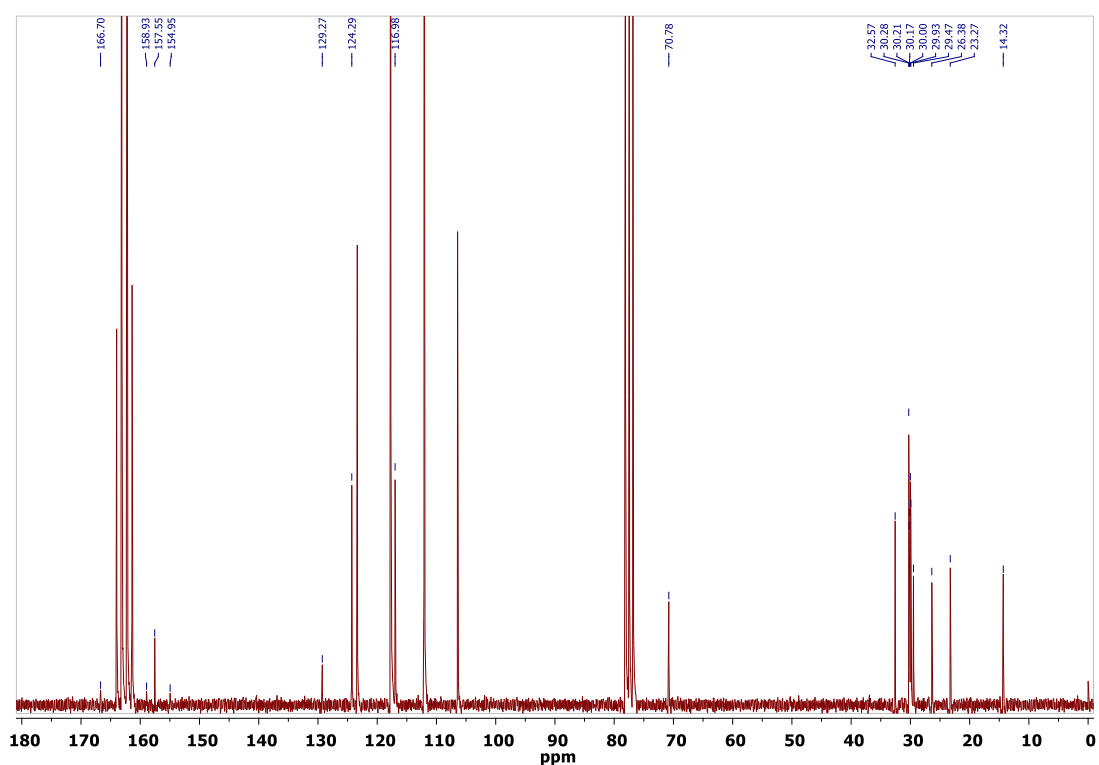


Figura A1.14: Espectro de RMN-¹³C (50 MHz) do composto **ThzAMD-4** em CDCl₃ (+ 5 gotas de CF₃COOD).

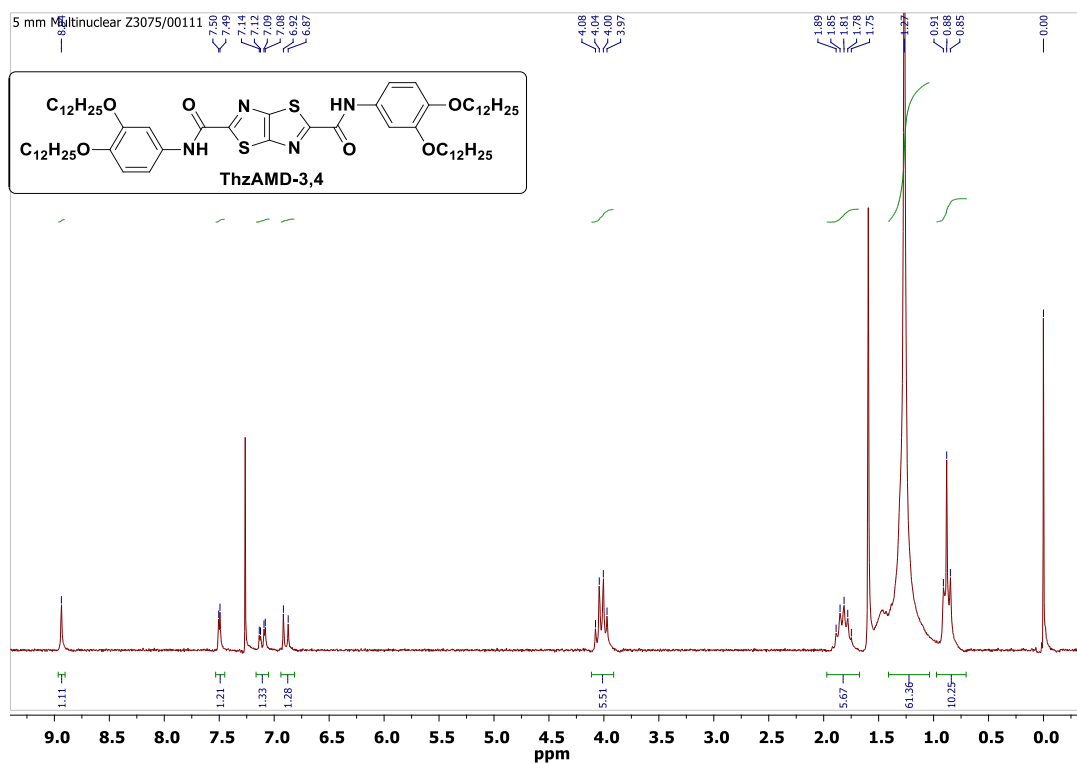


Figura A1.15: Espectro de RMN- 1H (200 MHz) do composto ThzAMD-3,4 em $CDCl_3$.

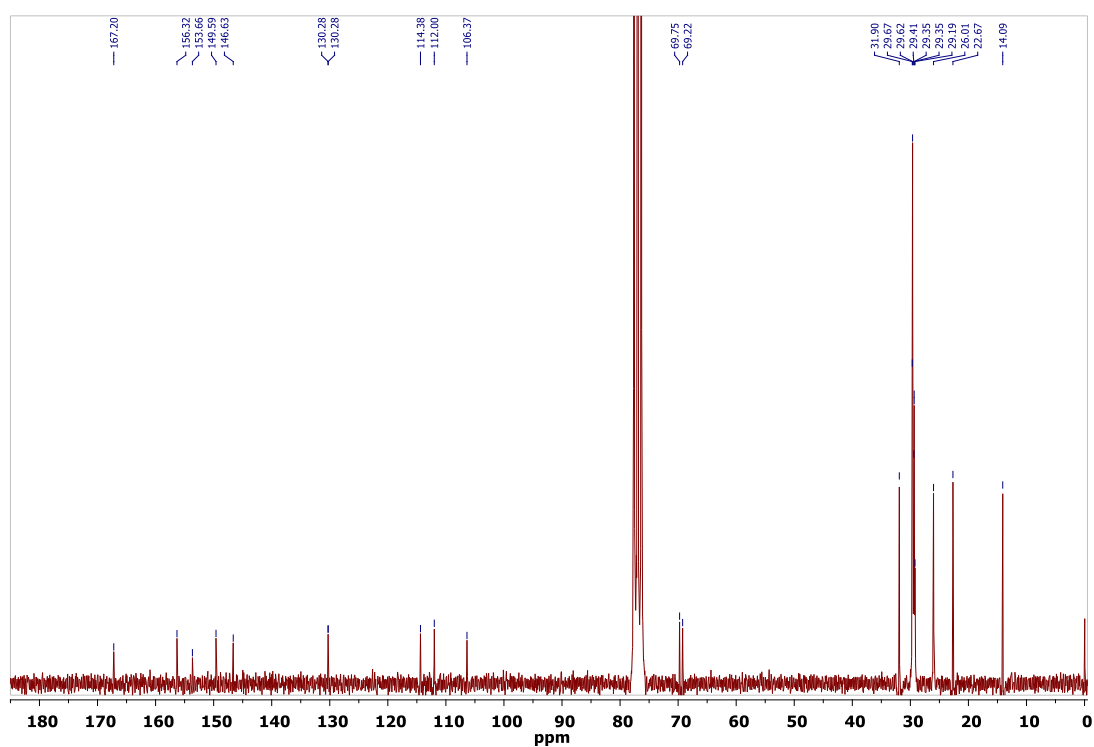


Figura A1.16: Espectro de RMN- ^{13}C (50 MHz) do composto ThzAMD-3,4 em $CDCl_3$.

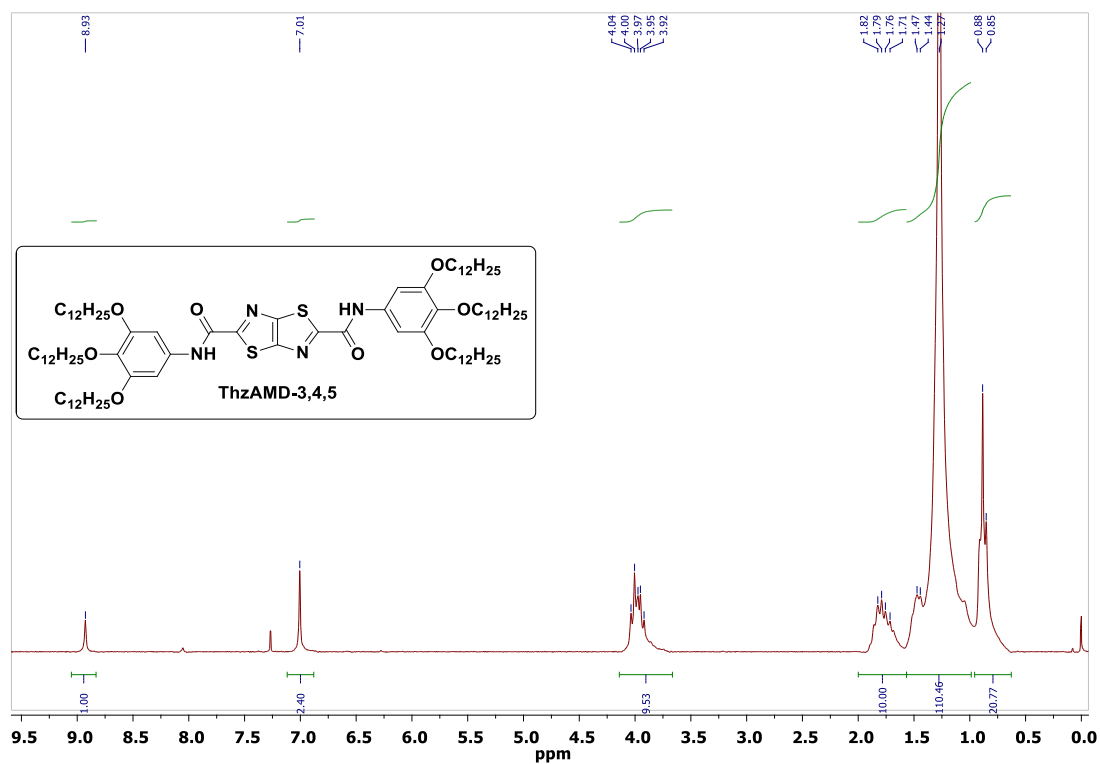


Figura A1.17: Espectro de RMN-¹H (200 MHz) do composto ThzAMD-3,4,5 em CDCl₃.

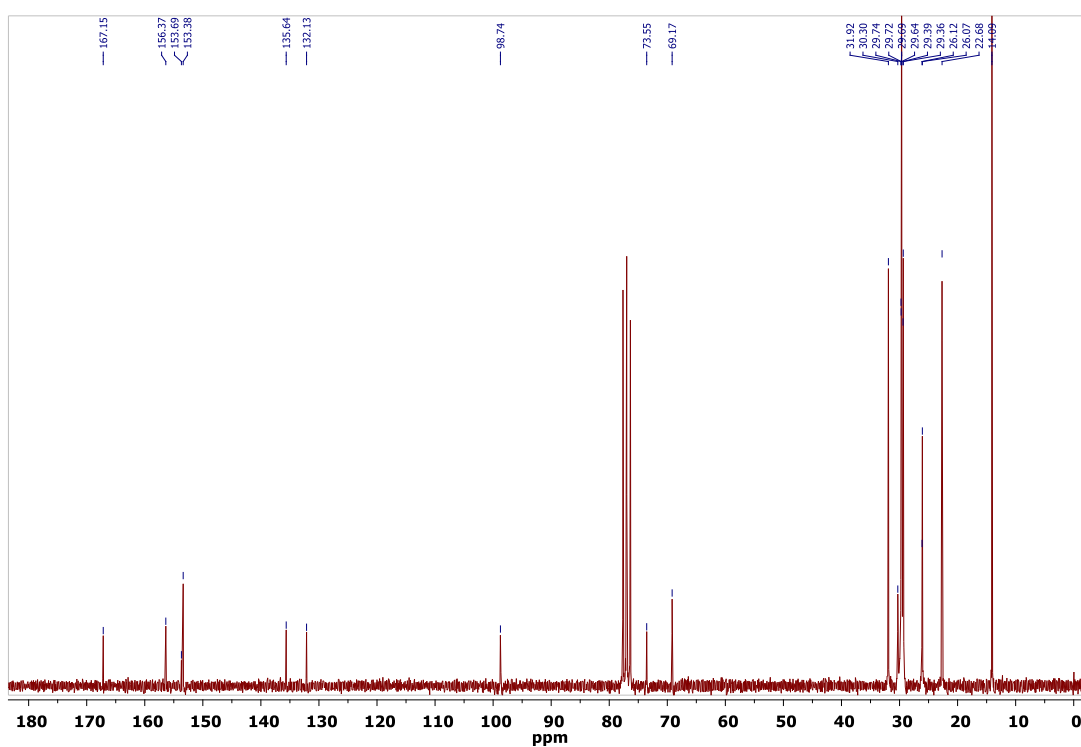


Figura A1.18: Espectro de RMN-¹³C (50 MHz) do composto ThzAMD-3,4,5 em CDCl₃.

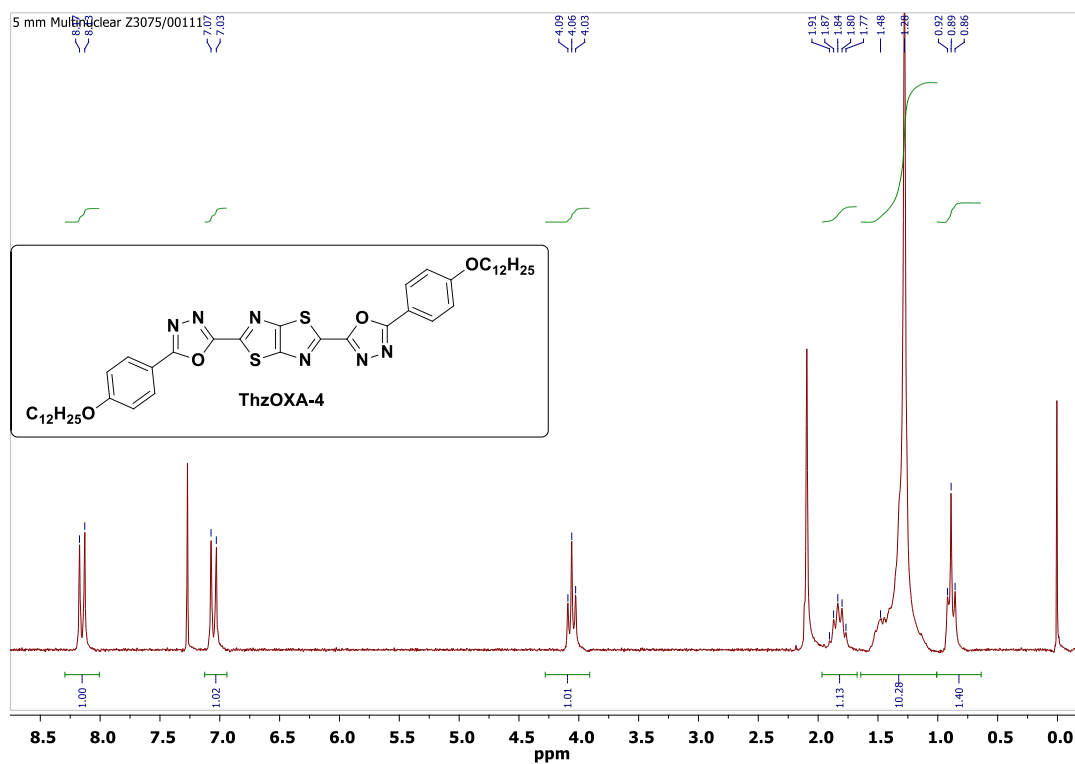


Figura A1.19: Espectro de RMN-¹H (200 MHz) do composto ThzOXA-4 em CDCl₃.

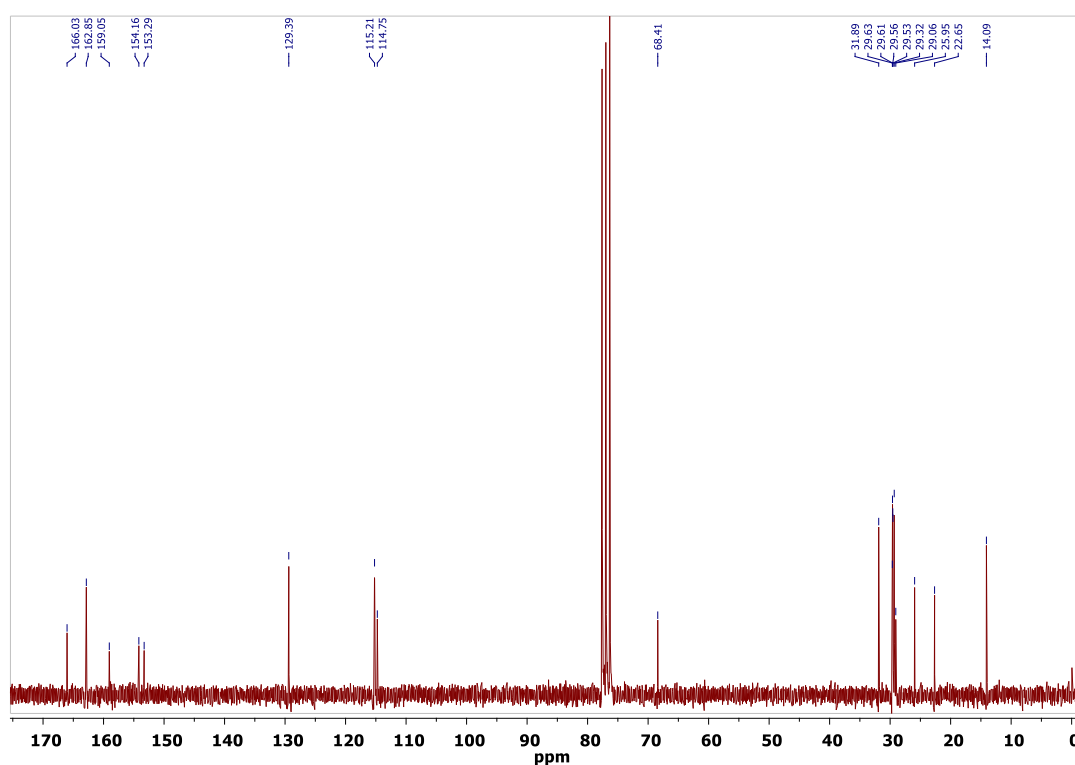


Figura A1.20: Espectro de RMN-¹³C (50 MHz) do composto ThzOXA-4 em CDCl₃.

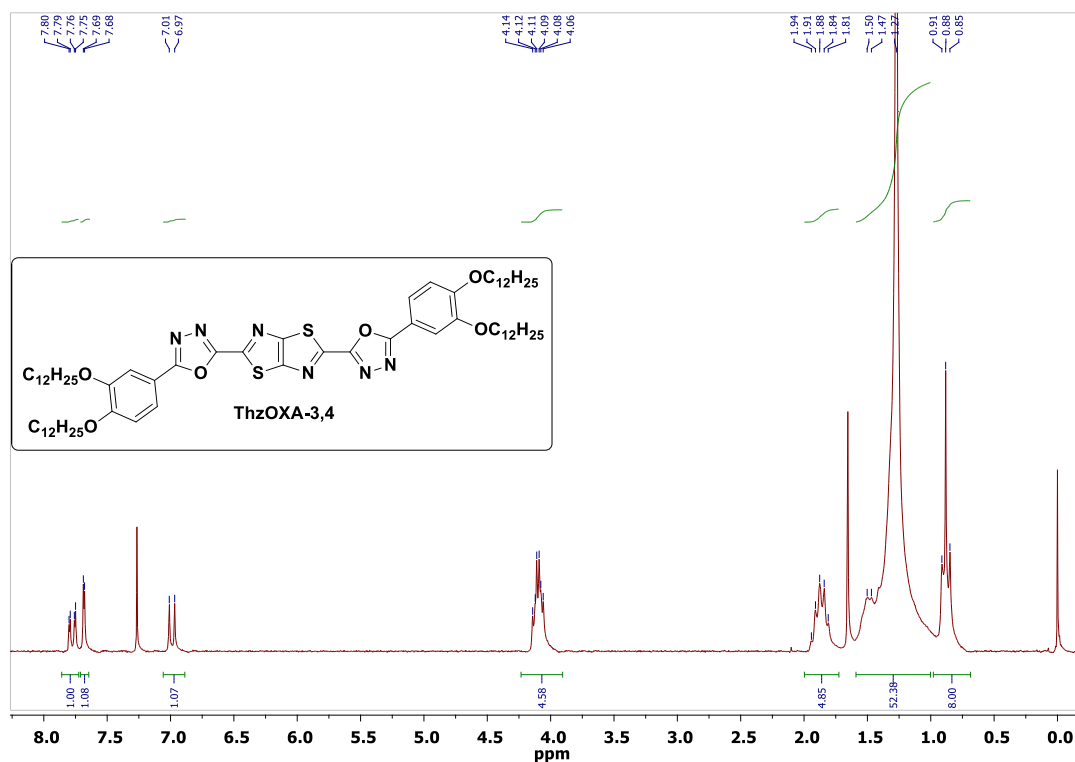


Figura A1.21: Espectro de RMN-¹H (200 MHz) do composto ThzOXA-3,4 em CDCl₃.

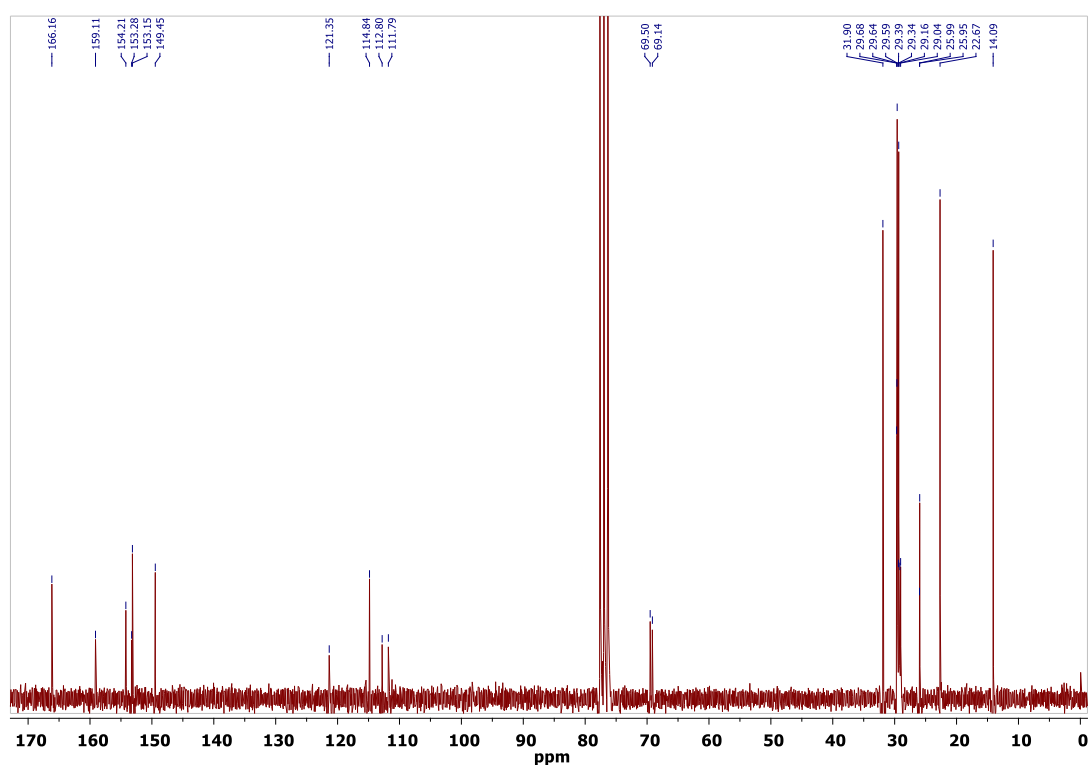


Figura A1.22: Espectro de RMN-¹³C (50 MHz) do composto ThzOXA-3,4 em CDCl₃.

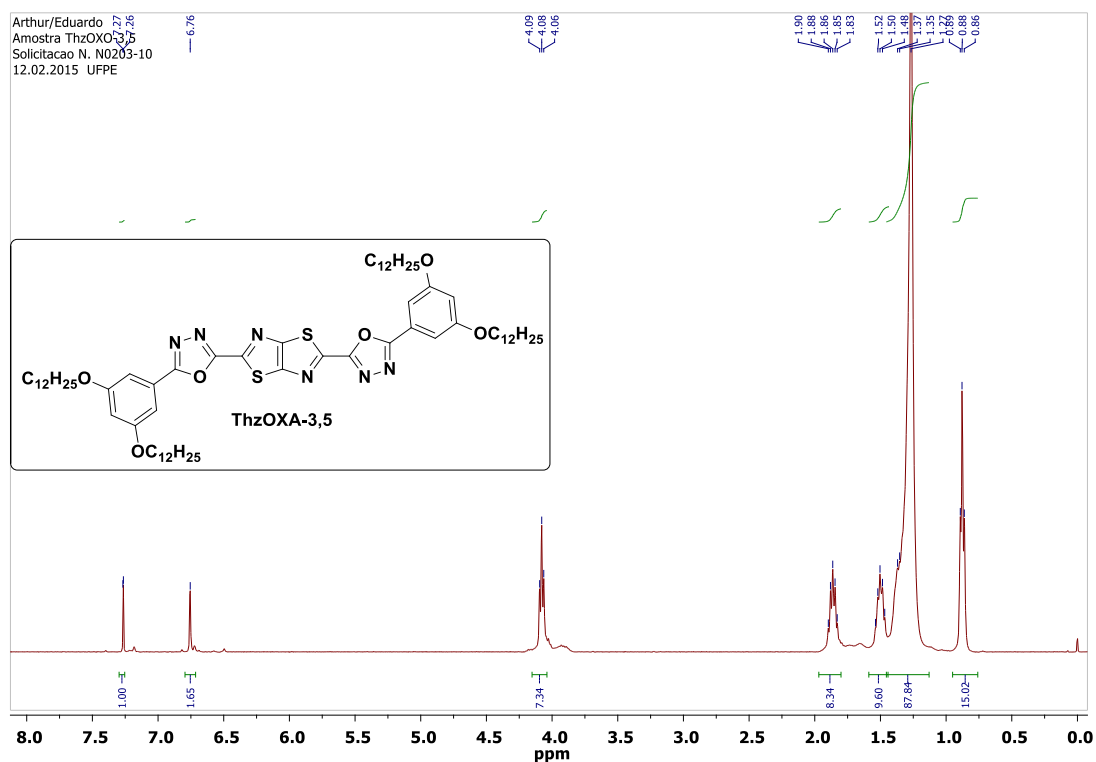


Figura A1.23: Espectro de RMN-¹H (400 MHz) do composto ThzOXA-3,5 em CDCl₃.

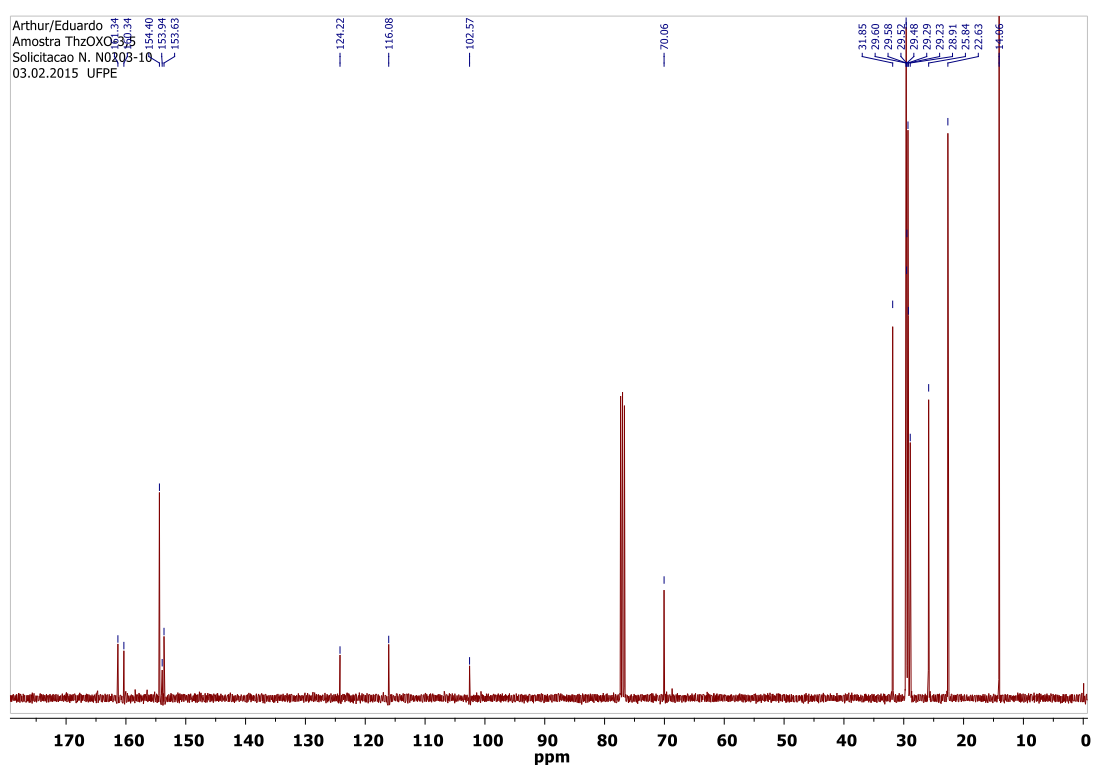
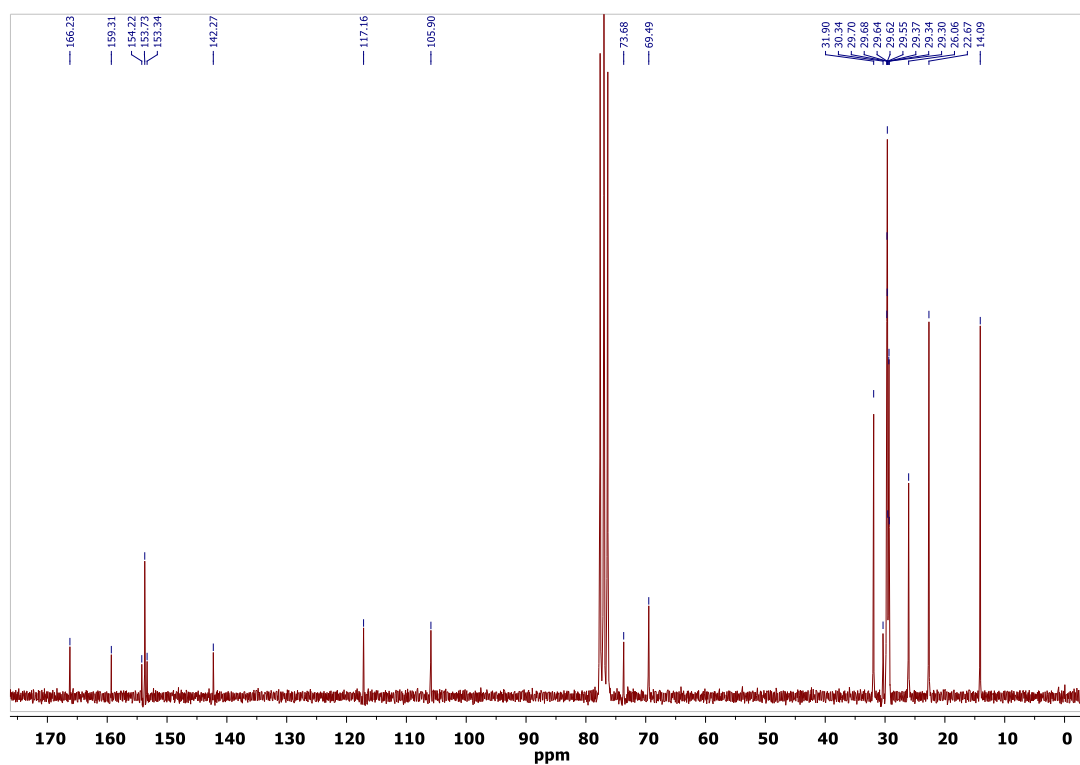
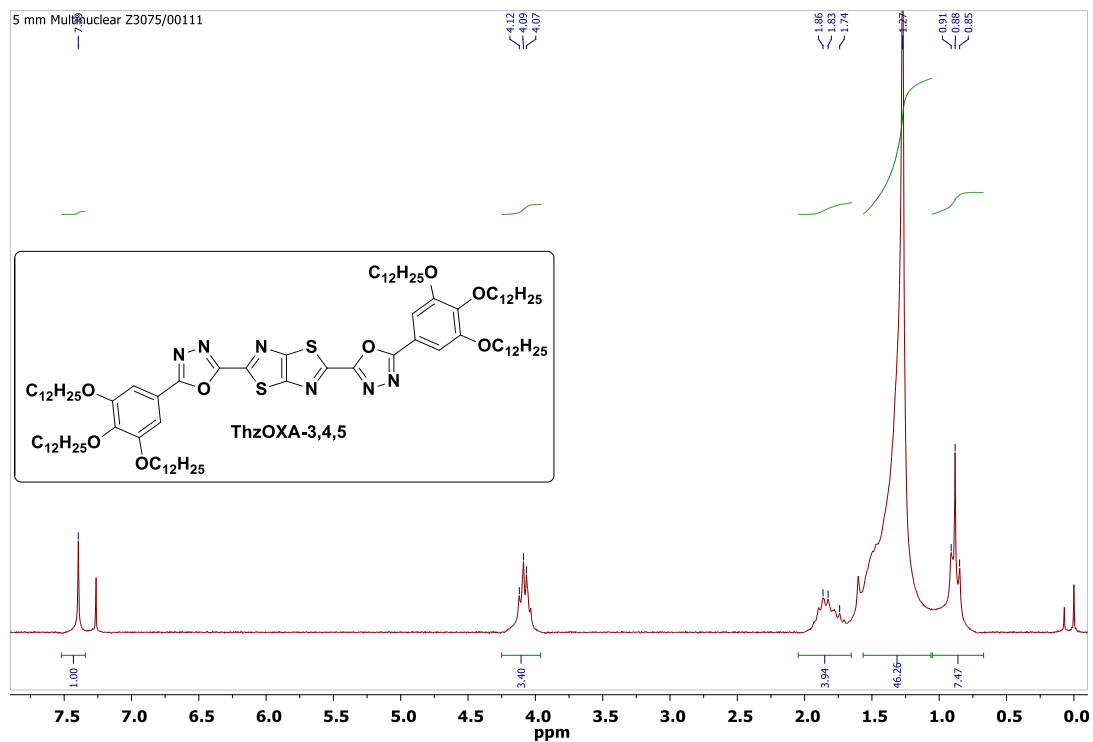


Figura A1.24: Espectro de RMN-¹³C (100 MHz) do composto ThzOXA-3,5 em CDCl₃.



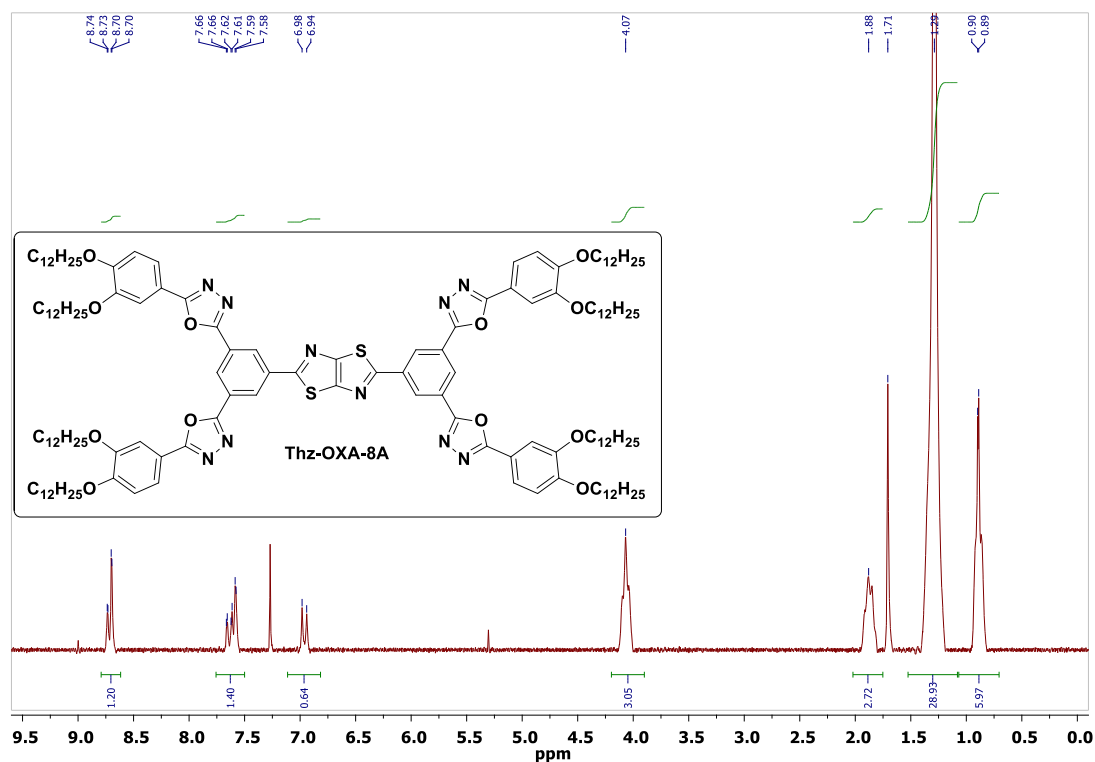


Figura A1.27: Espectro de RMN-¹H (200 MHz) do composto Thz-OXA-8A em CDCl₃.

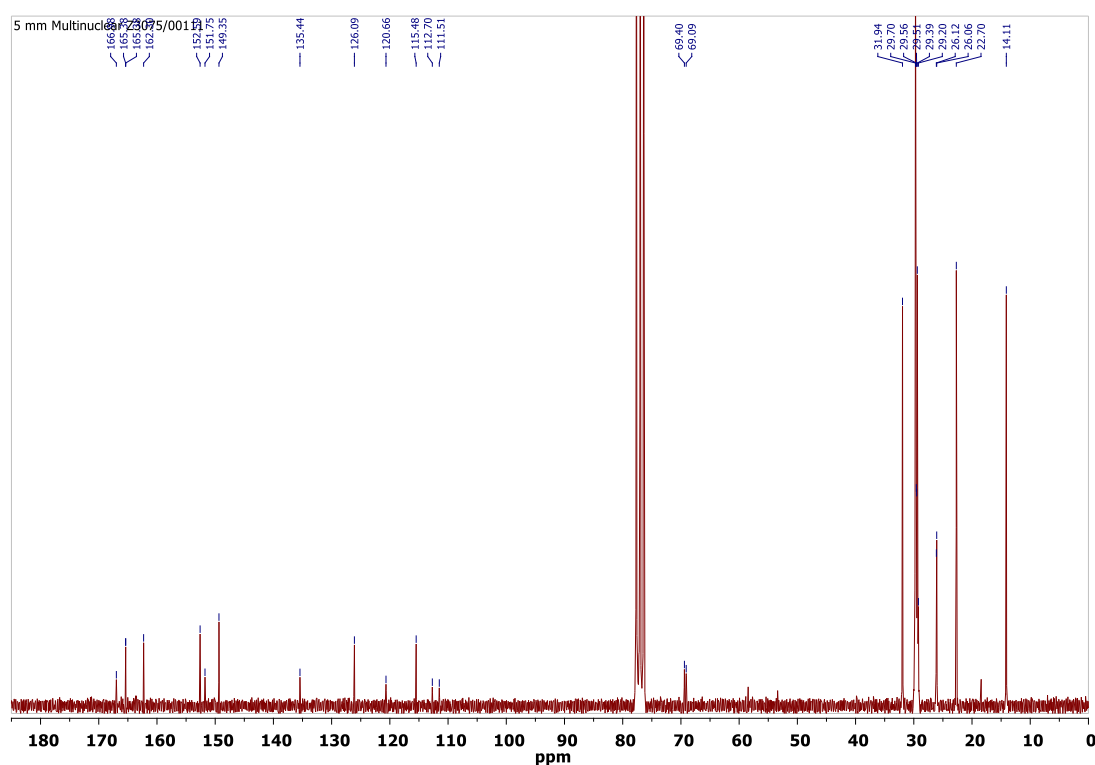


Figura A1.28: Espectro de RMN-¹³C (50 MHz) do composto Thz-OXA-8A em CDCl₃.

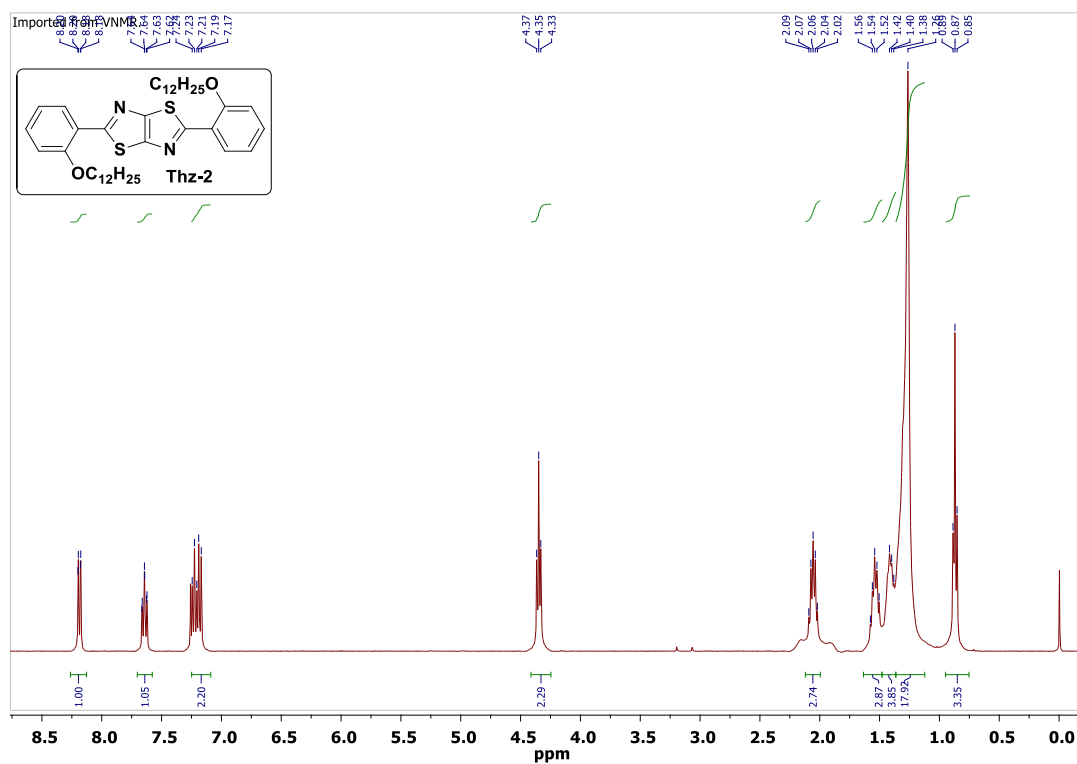


Figura A1.29: Espectro de RMN-¹H (400 MHz) do composto **Thz-2** em CDCl₃ (+ 5 gotas de CF₃COOD).

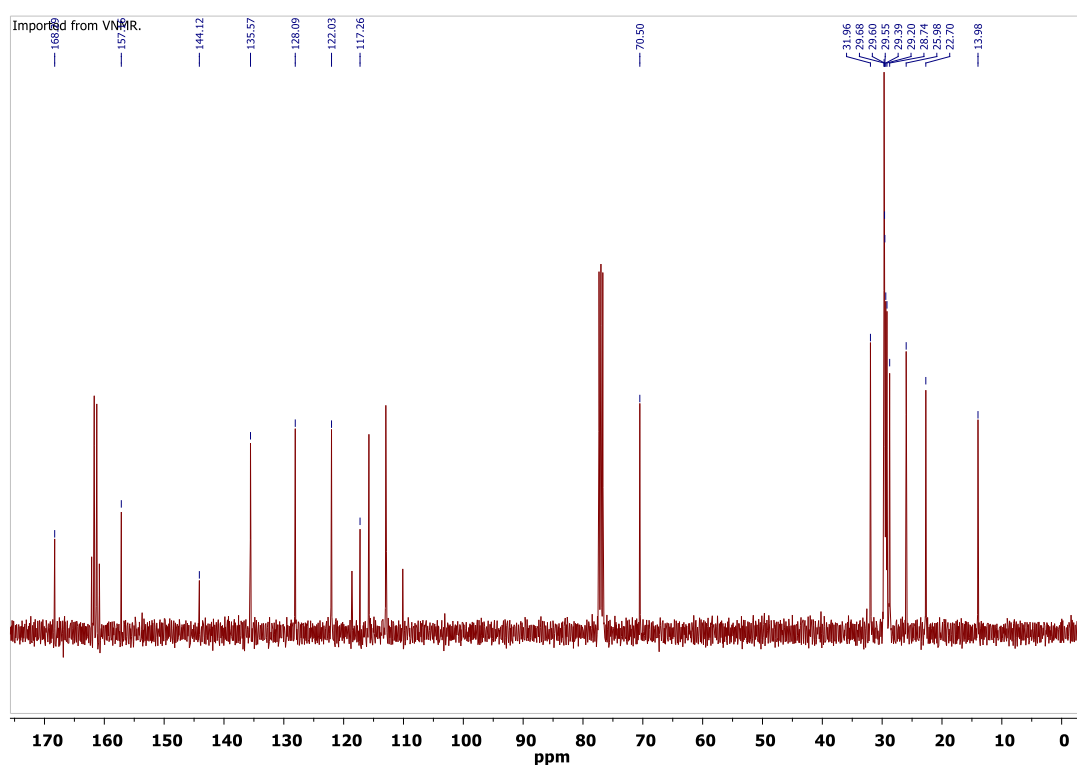


Figura A1.30: Espectro de RMN-¹³C (100 MHz) do composto **Thz-2** em CDCl₃ (+ 5 gotas de CF₃COOD).

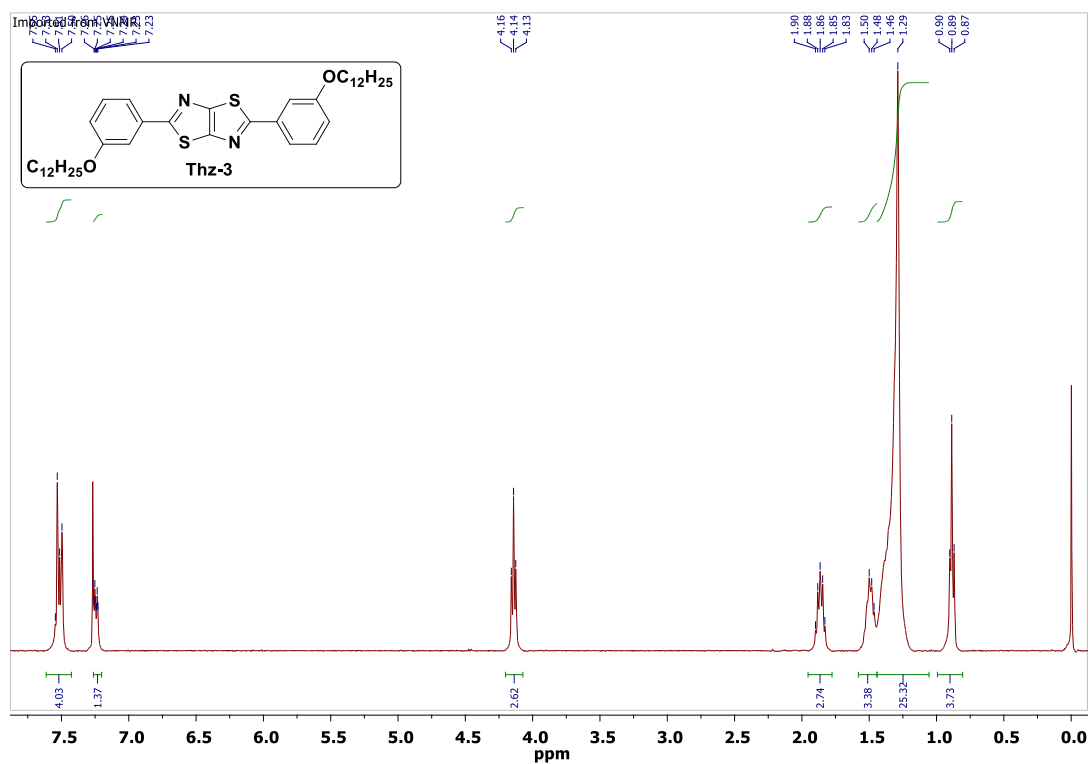


Figura A1.31: Espectro de RMN-¹H (400 MHz) do composto **Thz-3** em CDCl₃ (+ 5 gotas de CF₃COOD).

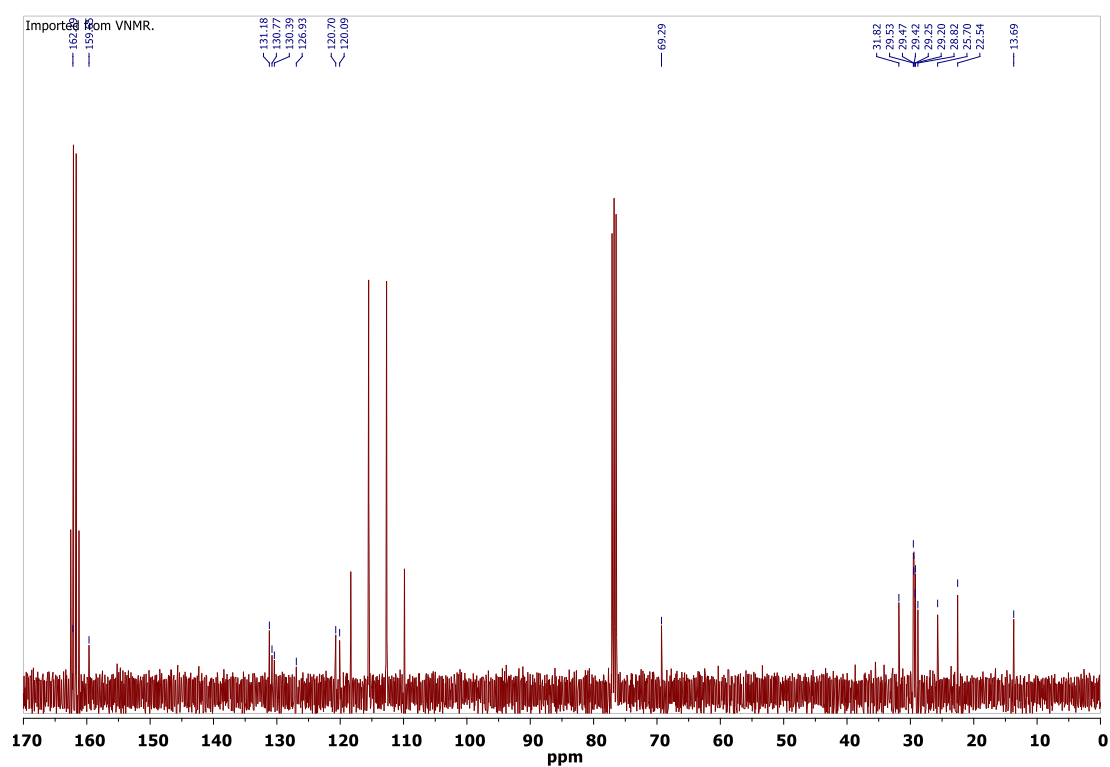


Figura A1.32: Espectro de RMN-¹³C (100 MHz) do composto **Thz-3** em CDCl₃ (+ 5 gotas de CF₃COOD).

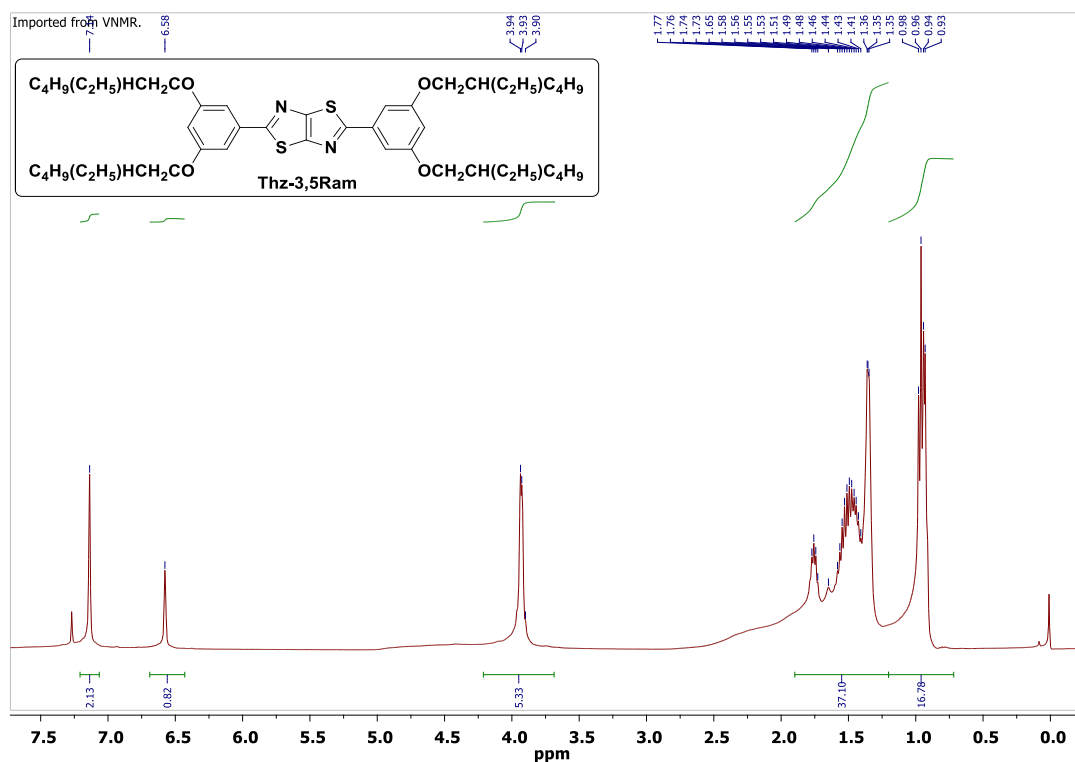


Figura A1.33: Espectro de RMN- ^1H (400 MHz) do composto **Thz-3,5Ram** em CDCl_3 .

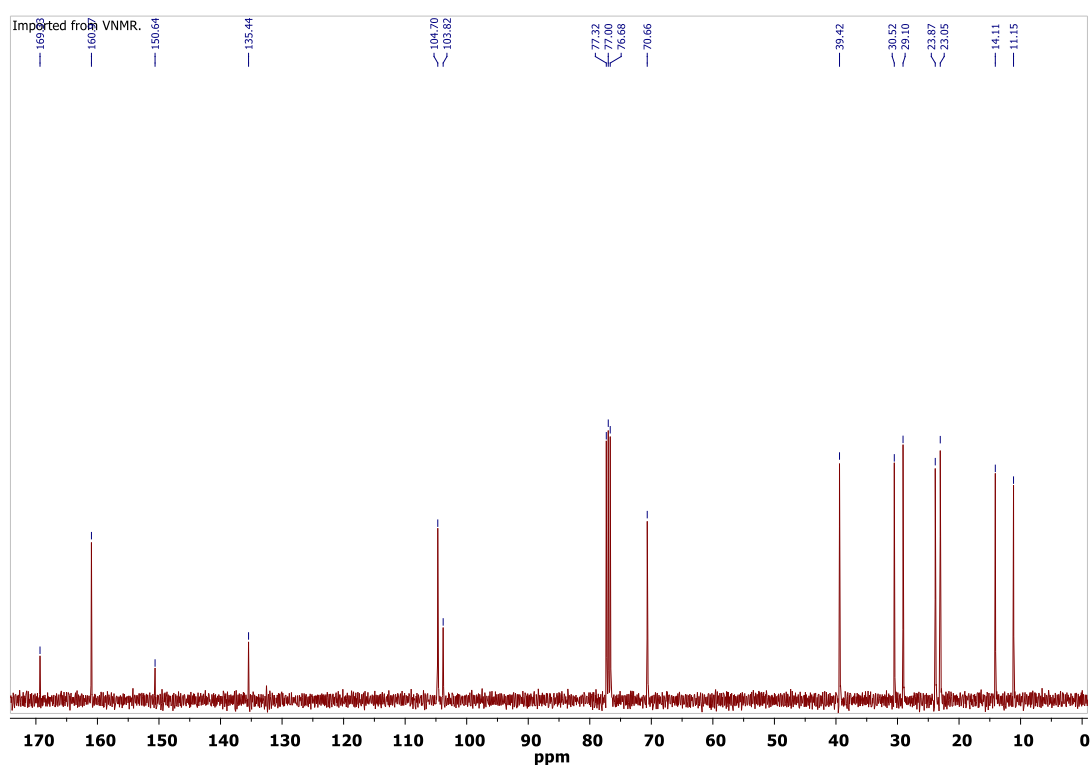


Figura A1.34: Espectro de RMN- ^{13}C (100 MHz) do composto **Thz-3,5Ram** em CDCl_3 .

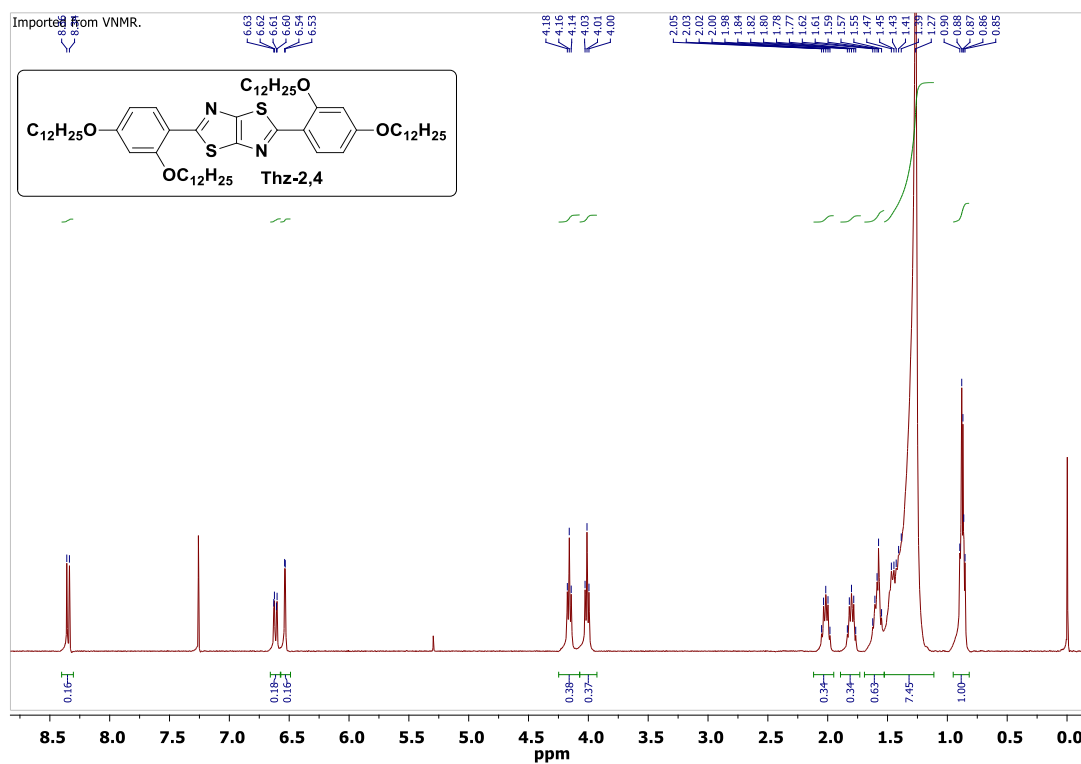


Figura A1.35: Espectro de RMN-¹H (400 MHz) do composto **Thz-2,4** em CDCl₃.