

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**MONIKE DA SILVA KUTZ**

**CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS DIMÉRICOS COM PROPRIEDADES  
LUMINESCENTES E GELIFICANTES**

**CURITIBA**

**2022**

**MONIKE DA SILVA KUTZ**

**CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS DIMÉRICOS COM PROPRIEDADES  
LUMINESCENTES E GELIFICANTES**

**Dimeric Ionic Liquid Crystals With Luminescence And Gelling Properties**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestra em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Eduard Westphal

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Molin

**CURITIBA**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite que outros distribuam, remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que lhe atribuam o devido crédito pela criação original.



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Curitiba



---

MONIKE DA SILVA KUTZ

**CRISTAIS LIQUIDOS IÔNICOS DIMÉRICOS COM PROPRIEDADES  
LUMINESCENTES E GELIFICANTES**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Plestra Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Química Orgânica.

Data de aprovação: 11 de Março de 2022

Prof Eduard Westphal, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Prof Aloir Antonio Merlo, Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Ufrgs)

Prof.a Cristiane Pilissao, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Fernando Molin, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 11/03/2022.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Angela e Adolar, por todo apoio, incentivo e oportunidade de estudar. Sem vocês eu não teria chegado até aqui!

Gostaria de agradecer imensamente aos meus professores orientadores, professor Eduard Westphal e professor Fernando Molin, por confiarem um projeto tão complexo e interessante a mim, por todo ensinamento e por todo apoio que recebi desde a época da graduação.

Agradeço aos companheiros do Laboratório de Materiais Moleculares e Compostos de Coordenação (LM<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), principalmente ao Maycon e ao Gustavo, pela amizade e parceria estabelecida neste projeto.

Agradeço a amizade de longa data dos meus queridos amigos Bruna, Rafaela e Pedro. Eu amo muito vocês e tenho muito orgulho das pessoas que vocês se tornaram.

Gostaria de agradecer a todos os professores e servidores da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em especial às professoras Cristiane Pilissão e Paula Cristina pela banca de qualificação de mestrado.

Ao LAMAQ pelas análises de Espectroscopia no UV-Vis, Fluorescência e infravermelho.

À Universidade Federal de Santa Catarina pelas análises de MOLP, DSC e TGA

Ao centro de RMN da Universidade Federal do Paraná pelas análises de RMN <sup>1</sup>H.

Ao CNPq e ao INEO pelo apoio financeiro durante a execução do projeto.

E finalmente à CAPES pela bolsa de mestrado e todo auxílio prestado durante a pandemia SARS-CoV-2 (Financiamento número: 88882.432258/2019-01)

Em algum lugar, algo incrível está esperando para ser descoberto.

(Carl Sagan)

## RESUMO

Neste trabalho de mestrado, 5 moléculas inéditas iônicas diméricas contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol 2,5-dissubstituído foram sintetizadas, purificadas e caracterizadas por meio de análises estruturais, térmicas e fotofísicas. As análises estruturais foram investigadas através de espectroscopia no IV e  $^1\text{H}$  RMN. Já as análises térmicas e líquido cristalinas foram realizadas posteriormente através das técnicas de MOLP, DSC e TGA. Em paralelo, todos os compostos tiveram suas propriedades fotofísicas analisadas em solução através da técnica de absorção no UV-vis e emissão por fluorescência. Todas as 5 moléculas alvo do projeto apresentaram propriedades líquido-cristalinas, com a formação e estabilização de mesofase do tipo esméctica A no aquecimento e no resfriamento das amostras. As temperaturas de transição de fase dos compostos mostraram-se altas, ocasionando assim decomposição térmica dos materiais durante as análises de MOLP e DSC. Um procedimento adotado para contornar este problema foi o aumento do espaçador entre as unidades mesogênicas dos dímeros e a mudança de contra-íon das moléculas finais, de brometo ( $\text{Br}^-$ ) para o ânion tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ), sendo as propriedades mesomórficas das moléculas com ânion brometo não investigadas neste trabalho. A alteração do contra-íon para outro mais volumoso não gerou resultados satisfatórios, porém o aumento no espaçador ocasionou a diminuição gradativa das temperaturas de isotropização dos materiais, facilitando a realização das análises térmicas e garantindo sua reprodutibilidade. Já as análises fotofísicas foram realizadas das moléculas contendo o contra-íon brometo e, em seguida, com o contra-íon tetrafluoroborato, a fim de investigar a influência que o contra-íon teria nas regiões de absorção e emissão por fluorescência dos materiais. Além disto, foram realizados estudos ópticos de moléculas intermediárias, a fim de melhor compreender as propriedades espectroscópicas complexas dos compostos finais. Com isso, verificou-se que as moléculas finais apresentam um comportamento fotofísico duplo, que combina as propriedades ópticas das duas unidades mesogênicas que as dão origem, além de apresentarem o fenômeno de transferência de energia ressonante de Förster (FRET), com os materiais absorvendo nas regiões de 282 e 379 nm, e emitindo em 357 e em 548 nm, ocasionando assim uma sobreposição entre uma das bandas de absorção com uma banda de emissão. Somada à formação das mesofases líquido-cristalinas para todos os materiais, observou-se também a formação de géis dentro de poucos minutos quando os materiais eram dissolvidos em DMSO e em clorofórmio, para as moléculas com contra-íon brometo e tetrafluoroborato.

**Palavras-chave:** Cristais Líquidos, 1,3,4-oxadiazol, Luminescência, FRET, gel.

## ABSTRACT

In this master's work, 5 new dimeric ionic molecules containing the 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazole heterocycle were synthesized, purified and characterized by structural, thermal and photophysical analyses. Structural analyzes were investigated by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. Thermal and liquid-crystalline analyzes were performed later using POM, DSC and TGA techniques. In parallel, all compounds had their photophysical properties analyzed in solution using the UV-vis absorption and fluorescence emission technique. All 5 target molecules of the project showed liquid-crystalline properties, with the formation and stabilization of smectic A mesophase in the heating and cooling of the samples. The phase transition temperatures of the compounds were high, thus causing thermal decomposition of the materials during POM and DSC analyzes. A procedure adopted to overcome this problem was the increase of the spacer between the mesogenic units of the dimers and the change of counter-ion of the final molecules, from bromide ( $\text{Br}^-$ ) to the tetrafluoroborate anion ( $\text{BF}_4^-$ ), being the mesomorphic properties of the molecules with bromide anion not investigated in this work. Changing the counter-ion to a more voluminous one did not generate satisfactory results, but the increase in the spacer caused a gradual decrease in the isotropization temperatures of the materials, facilitating the performance of thermal analyzes and guaranteeing their reproducibility. On the other hand, photophysical analyzes were carried out on molecules containing the bromide counter-ion and then with the tetrafluoroborate counter-ion, in order to investigate the influence that the counter-ion would have on absorption and fluorescence emission regions of the materials. In addition, optical studies of intermediate molecules were carried out in order to better understand the complex spectroscopic properties of the final compounds. Thus, it was verified that the final molecules present a double photophysical behavior, which combines the optical properties of the two mesogenic units that give rise to them. Furthermore, all molecules exhibit the phenomenon of Förster resonant energy transfer (FRET), with the materials absorbing in the regions of 282 and 379 nm, and emitting at 357 and 548 nm, thus causing an overlap between one of the absorption bands with an emission band. In addition to the formation of liquid-crystalline mesophases for all materials, it was also observed the formation of gels within a few minutes when the materials were dissolved in DMSO and in chloroform, for molecules with bromide and tetrafluoroborate counter-ion.

**Keywords:** Liquid Crystals, 1,3,4-oxadiazole, Luminescence, FRET, gel.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1:</b> Representação dos fatores geradores de mesomorfismo dando origem aos cristais líquidos liotrópicos, termotrópicos e anfotrópicos. ....   | 17 |
| <b>Figura 2:</b> Fórmulas estruturais do colesterol (a), do benzoato de colesterila (b) e do acetato de colesterila (c). ....   | 18 |
| <b>Figura 3:</b> Representação do aquecimento de um material com propriedades líquido-cristalinas desde o sólido cristalino até o líquido isotrópico, com o ponto de fusão e o ponto de clareamentos indicados. ....  | 19 |
| <b>Figura 4:</b> (a) Representação genérica da anisometria geométrica de um CL calamítico (CLC) com $x \gg y, z$ e fórmula estrutural de um CL calamítico contido na literatura, (b) anisometria geométrica de um CL discótico (CLD), com $y \ll x, z$ e fórmula estrutural de um CL discótico, e (c) fórmula estrutural de um CL curvado (c). ....   | 21 |
| <b>Figura 5:</b> Representação dos movimentos rotacional em torno do eixo molecular e translacional nos três eixos cartesianos dos mesógenos discóticos e calamíticos durante as mesofases nemáticas. ....  | 22 |
| <b>Figura 6:</b> Representação genérica da arquitetura molecular de um composto calamítico (a), discótico (b) e curvado (c) em que, N, L, R, Z e CC representam núcleos rígidos genéricos, grupos conectores, cadeias terminais, cadeias laterais e centro gerador de curvatura, respectivamente. ....  | 22 |
| <b>Figura 7:</b> Representação genérica da organização dos mesógenos calamíticos durante as mesofases esmética A (SmA), esmética C (SmC) e nemática (N) (a), organização dos mesógenos discóticos durante as mesofases colunares hexagonal ( $Col_{hex}$ ), colunar retangular ( $Col_{ret}$ ), nemática discótica ( $N_D$ ) e nemática colunar ( $N_C$ ) ....  | 24 |
| <b>Figura 8:</b> Representação esquemática das mesofases esmética B, esmética I e esmética F, com as indicações das vistas superiores e os vetores diretores. ....  | 26 |
| <b>Figura 9:</b> Representação genérica dos dímeros calamíticos, discóticos e banana, juntamente com exemplos estruturais reportados na literatura. ....  | 29 |
| <b>Figura 10:</b> (a) dímero simétrico calamítico, (b) dímero simétrico discótico, (c) dímero simétrico curvado, (d) dímero não simétrico calamítico, (e) dímero não simétrico discótico, (f) dímero não simétrico curvado, (g) dímero não simétrico discótico-calamítico, (h) dímero em formato de T, (i) dímero simétrico em formato de H. ....   | 30 |
| <b>Figura 11:</b> Representação esquemática da organização dos mesógenos dímeros durante as mesofases esméticas (a) camada de mesógenos na forma zigue-zague compostos por espaçadores com números pares de carbono (b) camada de mesógenos na forma curvada compostos por espaçadores com números ímpares de carbono, com “d” representando o tamanho da camada esmética e “L” o tamanho do mesógeno. .... | 31 |
| <b>Figura 12:</b> Diagrama de Perrin-Jablonski indicando os processos de absorção, fluorescência e fosforescência em laranja, verde e azul respectivamente. ....  | 32 |
| <b>Figura 13:</b> Diagrama de energia dos orbitais moleculares representativo para butadieno. ....  | 33 |
| <b>Figura 14:</b> Representação esquemática do processo de excitação do doador (D) juntamente com os diversos tipos de relaxamento, entre eles, a transferência de energia não-radiativa entre o doador e um aceptor (A). ....  | 34 |
| <b>Figura 15:</b> Representação do diagrama de Perrin-Jablonski para o processo de transferência ressonante de energia por fluorescência exclusivamente. ....   | 35 |



|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 16:</b> Representação esquemática do processo de FRET com a banda de emissão da espécie doadora (banda verde) se sobrepondo à banda de absorção da espécie aceptora (banda azul). .....   | 36 |
| <b>Figura 17:</b> Representação genérica da diminuição da intensidade de emissão de D (a) e aumento na intensidade de emissão de A (b) ocasionada pela transferência de energia ressonante entre o par D–A. ....  | 37 |
| <b>Figura 18:</b> (a) Representação genérica de obtenção da banda de emissão de A ( $\lambda_{emA}$ ) quando apenas a espécie doadora é excitada em seu comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{absD}$ ) e (b) obtenção da banda de excitação de D ( $\lambda_{excD}$ ) quando o comprimento de onda fixado para obtenção das bandas de excitação é na região em que apenas a espécie A emite ( $\lambda_{emA}$ ). .... | 38 |
| <b>Figura 19:</b> Funcionamento de um sensor de cátions $Hg^{2+}$ em células vivas através do processo de FRET.....   | 39 |
| <b>Figura 20:</b> Fórmulas estruturais dos isômeros constitucionais do heterociclo oxadiazol .....  | 40 |
| <b>Figura 21:</b> Fórmula estrutural do fármaco antirretroviral Raltegravir. ....   | 40 |
| <b>Figura 22:</b> Fórmula estrutural do primeiro OLED produzido com um composto contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. ....  | 41 |
| <b>Figura 23:</b> Teste da inversão para identificação da formação de gel. ....   | 43 |
| <b>Figura 24:</b> Moléculas iônicas utilizadas como base no desenvolvimento deste trabalho. ....  | 49 |
| <b>Figura 25:</b> (a) Representação da monocamada formada pelos mesógenos <b>1-10-Br</b> durante a mesofase, (b) representação da bicamada formada pelos mesógenos <b>1-1-Br</b> durante a mesofase. ....   | 49 |
| <b>Figura 26:</b> Representação das interações entre os orbitais HOMO e LUMO do 1,3-dipolar com o dipolarófilo respectivamente. ....  | 55 |
| <b>Figura 27:</b> Estrutura genérica dos compostos finais não-simétricos <b>OXAnBF<sub>4</sub></b> e espectros de RMN <sup>1</sup> H em DMSO deuterado dos dímeros. Para z=1 a molécula representada é a <b>Oxa3BF<sub>4</sub></b> . ....   | 57 |
| <b>Figura 28:</b> Representação de algumas estruturas canônicas da unidade iônica dos dímeros com as estruturas contendo carbocátions ligados aos hidrogênios “c”. ....   | 58 |
| <b>Figura 29:</b> Texturas observadas em (MOLP) para os compostos finais <b>OXAnBF<sub>4</sub></b> , com aquecimento e resfriamento em uma taxa de 10 °C/min. Lâminas sem tratamento químico prévio. ....   | 60 |
| <b>Figura 30:</b> Representação esquemática da extinção da luz polarizada após a falta de interação com CL calamíticos alinhados homeotrópicamente. ....  | 63 |
| <b>Figura 31:</b> Termogramas de DSC para os compostos <b>OXA8BF<sub>4</sub></b> (a) e <b>OXA12BF<sub>4</sub></b> (b). ....   | 65 |
| <b>Figura 32:</b> Gráfico de dependência da quantidade de átomos de carbono na cadeia alcóxila espaçadora ( <b>n</b> ) com a temperatura de fusão (a) e temperatura de clareamento (isotropização) (b) dos materiais. ....  | 66 |
| <b>Figura 33:</b> (a) Composto <b>OXA10BF<sub>4</sub></b> gelificado no tubo de ensaio em DMSO, (b) composto <b>OXA3BF<sub>4</sub></b> gelificado em clorofórmio na luz branca e (c) composto <b>OXA3BF<sub>4</sub></b> gelificado em clorofórmio na luz UV a 365 nm. ....  | 68 |
| <b>Figura 34:</b> Fórmulas estruturais das moléculas neutras <b>Oxapiridina</b> e <b>8c</b> e da molécula iônica <b>Oxapy10</b> . ....  | 69 |
| <b>Figura 35:</b> Espectros de absorção (a) e de emissão com excitação na primeira (282 nm) (b) e segunda banda de absorção (379 nm) (c), em soluções de diclorometano com concentração de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . ....  | 70 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 36:</b> Representação de uma molécula genérica da série <b>OXAnBF<sub>4</sub></b> com a indicação das nomenclaturas Unidade iônica e Unidade neutra para a unidade mesogênica contendo a carga e para a unidade sem carga na estrutura, respectivamente. ....   | 73  |
| <b>Figura 37:</b> Espectros de absorção normalizado do mesógeno <b>OXA8BF<sub>4</sub></b> , das moléculas neutras <b>8c</b> e <b>Oxapiridina</b> e da molécula iônica <b>Oxapy10</b> . ....   | 73  |
| <b>Figura 38:</b> Estrutura da molécula <b>Oxapy10</b> com a espécie doadora de elétrons ( $De_s$ ), a ponte $\pi$ ( $\pi$ ), e a espécie aceptora de elétrons ( $Ae_s$ ) marcadas em verde, azul e rosa, respectivamente. ....   | 74  |
| <b>Figura 39:</b> Espectros de absorção da molécula neutra <b>8c</b> (linha pontilhada azul), da molécula iônica <b>Oxapy10</b> (linha pontilhada vermelha), a somatória de ambas os espectros (linha contínua verde) e absorção da molécula final <b>OXA8BF<sub>4</sub></b> (linha contínua preta). Todas soluções na concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . ....                    | 75  |
| <b>Figura 40:</b> Espectros de emissão das moléculas neutras <b>8c</b> e <b>Oxapiridina</b> , da molécula iônica <b>Oxapy10</b> e da molécula final <b>OXA8BF<sub>4</sub></b> . Todas as soluções a concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . O pequeno pico em 538 nm na curva rosa de emissão do composto <b>Oxapy10</b> (ex 272 nm) é referente à interferências do equipamento. .... | 76  |
| <b>Figura 41:</b> Espectros de absorção, emissão e excitação normalizados para a molécula <b>OXA8BF<sub>4</sub></b> . ....  | 77  |
| <b>Figura 42:</b> Representação de uma molécula da série <b>OXAnBF<sub>4</sub></b> com a indicação da espécie doadora de energia e a espécie aceptora de energia. Para $z=1$ , a molécula representada é a <b>OXA3BF<sub>4</sub></b> . ....   | 79  |
| <b>Figura 43:</b> Espectros de absorção e emissão normalizados das moléculas <b>OXA10Br</b> e <b>OXA10BF<sub>4</sub></b> . ....   | 80  |
| <b>Figura 44:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 4-(dodeciloxi)benzoato de propila ( <b>2</b> ). ....   | 103 |
| <b>Figura 45:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz integrado em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 4-(dodeciloxi)benzohidrazida ( <b>3</b> ). ....  | 103 |
| <b>Figura 46:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio e DMSO deuterados e fórmula estrutural do composto Ácido 4-hidroxibenzóico ( <b>4</b> ). ....   | 104 |
| <b>Figura 47:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Ácido 4-acetoxibenzóico ( <b>5</b> ). ....   | 104 |
| <b>Figura 48:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Acetato de 4-{2-[4-(dodeciloxi)benzoi]hidrazida-1-carbonil} fenila ( <b>6</b> ). ....  | 105 |
| <b>Figura 49:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Acetato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol} fenila ( <b>7</b> ). ....   | 105 |
| <b>Figura 50:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenol ( <b>Oxafenol</b> ). ....   | 106 |
| <b>Figura 51:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 2-[4-(bromopropóxi)fenil]-5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol ( <b>8a</b> ). ....  | 106 |
| <b>Figura 52:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 2-[4-(bromopentóxi)fenil]-5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol ( <b>8b</b> ). ....  | 107 |
| <b>Figura 53:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 2-[4-(bromoetilóxi)fenil]-5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol ( <b>8c</b> ). ....  | 107 |
| <b>Figura 54:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 2-[4-(bromodecilóxi)fenil]-5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol ( <b>8d</b> ). ....   | 108 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 55:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 2-[4-(bromododecilóxi)fenil]-5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol ( <b>8e</b> ).....  | 108 |
| <b>Figura 56:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 4-(dodeciloxi)benzocnitrila ( <b>10</b> ).....   | 109 |
| <b>Figura 57:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio e DMSO deuterados e fórmula estrutural do composto 5-[4-(dodeciloxi)fenil]-tetrazol ( <b>11</b> ) .....   | 109 |
| <b>Figura 58:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 2-[4-(dodeciloxi)fenil]-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oxadiazol ( <b>Oxapiridina</b> ).....   | 110 |
| <b>Figura 59:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Brometo de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)propóxi]piridin-1-io ( <b>Oxa3Br</b> ).....                      | 110 |
| <b>Figura 60:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio e DMSO deuterados e fórmula estrutural do composto Brometo de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)pentilóxi]piridin-1-io ( <b>Oxa5Br</b> ) .....           | 111 |
| <b>Figura 61:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio e DMSO deuterados e fórmula estrutural do composto Brometo de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)octilóxi]piridin-1-io ( <b>Oxa8Br</b> ) .....            | 111 |
| <b>Figura 62:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Brometo de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)decilóxi]piridin-1-io ( <b>Oxa10Br</b> ).....                    | 112 |
| <b>Figura 63:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Brometo de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)dodecilóxi]piridin-1-io ( <b>Oxa12Br</b> ) .....                 | 112 |
| <b>Figura 64:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em DMSO deuterado e fórmula estrutural do composto Tetrafluoroborato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)propóxi]piridin-1-io ( <b>Oxa3BF<sub>4</sub></b> ).....       | 113 |
| <b>Figura 65:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em DMSO deuterado e fórmula estrutural do composto Tetrafluoroborato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)pentóxi]piridin-1-io ( <b>Oxa5BF<sub>4</sub></b> ) .....      | 113 |
| <b>Figura 66:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em DMSO deuterado e fórmula estrutural do composto Tetrafluoroborato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)octilóxi]piridin-1-io ( <b>Oxa8BF<sub>4</sub></b> ).....      | 114 |
| <b>Figura 67:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em DMSO deuterado e fórmula estrutural do composto Tetrafluoroborato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)decilóxi]piridin-1-io ( <b>Oxa10BF<sub>4</sub></b> ).....     | 114 |
| <b>Figura 68:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em DMSO deuterado e fórmula estrutural do composto Tetrafluoroborato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)dodecilóxi]piridin-1-io ( <b>Oxa12BF<sub>4</sub></b> ). ..... | 115 |
| <b>Figura 69:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H 200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Brometo de 1-(10-bromodecil)-4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}piridin-1-io ( <b>Oxapy10</b> ) .....   | 115 |

## LISTA DE ESQUEMAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Esquema 1:</b> Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol através da reação de um ânion tetrazólico com um cloreto de acila. ....  | 42 |
| <b>Esquema 2:</b> Ciclização intramolecular de 1,2-diacilhidrazidas com agentes desidratantes pra formar o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. ....  | 42 |
| <b>Esquema 3.</b> Representação genérica da série homóloga dimérica não-simétrica <b>OXAnBF<sub>4</sub></b> . ....  | 45 |
| <b>Esquema 4 :</b> Representação genérica das moléculas utilizadas como base de comparação para as moléculas deste trabalho. A nomenclatura genérica atribuída no atual trabalho foi de <b>OXDm</b> com “m” indicando a quantidade de carbonos presente na cadeia alquílica espaçadora das unidades mesogênicas dos dímeros. .... | 48 |
| <b>Esquema 5:</b> Análise retrossintética resumida dos compostos finais da série não-simétrica <b>OXAnBF<sub>4</sub></b> . ....   | 51 |
| <b>Esquema 6:</b> Rotas sintéticas da molécula intermediária <b>Oxafenol</b> contendo os reagentes, as condições reacionais e os rendimentos. ....  | 53 |
| <b>Esquema 7:</b> Rota sintética do intermediário <b>Oxapiridina</b> contendo os reagentes, as condições reacionais e os rendimentos. ....  | 54 |
| <b>Esquema 8:</b> Esquema de formação do composto tetrazólico ( <b>11</b> ). ....   | 54 |
| <b>Esquema 9:</b> Rota sintética dos compostos finais <b>OXAnBF<sub>4</sub></b> contendo os reagentes, as condições reacionais e os rendimentos. ....   | 56 |

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabela 1:</b> Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos produtos da série <b>OXAnBF<sub>4</sub></b> . ....  | 64  |
| <b>Tabela 2:</b> Tabela de valores de absorção, absortividade molar, emissão e deslocamento de Stokes para os compostos da série homóloga <b>OXAnBF<sub>4</sub></b> . ....                    | 71  |
| <b>Tabela 3:</b> Tabela de valores de absorção, absortividade molar, emissão e deslocamento de Stokes para os compostos intermediários <b>Oxapiridina</b> , <b>8c</b> e <b>Oxapy10</b> . .... | 72  |
| <b>Tabela 4:</b> Tabela de valores de absorção, absortividade molar, emissão e deslocamento de Stokes para os compostos da série homóloga <b>OXAnBr</b> . ....                                | 116 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| <b>A</b>                      | Aceptor de energia   |
| <b>A<math>\bar{e}</math>s</b> | Aceptor de elétrons  |
| <b>CCD</b>                    | Cromatografia de Camada Delgada  |
| <b>CL</b>                     | Cristal Líquido  |
| <b>CLD</b>                    | Cristal Líquido Discótico  |
| <b>CLI</b>                    | Cristal Líquido Iônico   |
| <b>CLL</b>                    | Cristal Líquido Liotrópico   |
| <b>CLT</b>                    | Cristal Líquido Termotrópico   |
| <b>Col<sub>h</sub></b>        | Mesofase Colunar Hexagonal   |
| <b>Col<sub>r</sub></b>        | Mesofase Colunar Retangular  |
| <b>Cr</b>                     | Cristal  |
| <b>D</b>                      | Doador de energia  |
| <b>D*</b>                     | Doador de energia excitado   |
| <b>D<math>\bar{e}</math>s</b> | Doador de elétrons   |
| <b>DCC</b>                    | N,N'-Diciclohexilcarbodiimida  |
| <b>DCM</b>                    | Diclorometano  |
| <b>dec</b>                    | Decomposição   |
| <b>DMAP</b>                   | 4-dimetilaminopiridina   |
| <b>DMF</b>                    | Dimetilformamida   |
| <b>DMSO</b>                   | Dimetilsulfóxido   |
| <b>DSC</b>                    | Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry)                      |
| <b>FRET</b>                   | Transferência Ressonante de Energia por Fluorescência (Fluorescence Resonance Energy Transfer) |
| <b>HOMO</b>                   | Orbital Molecular Ocupado de maior energia (Highest Occupied Molecular Orbital)                |
| <b>Iso</b>                    | Líquido Isotrópico   |
| <b>IV</b>                     | Espectroscopia na região do Infravermelho  |
| <b>LUMO</b>                   | Orbital Molecular Desocupado de menor energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)            |
| <b>MOLP</b>                   | Microscopia de Luz Polarizada  |
| <b>N</b>                      | Mesofase Nemática  |

|                       |   |
|-----------------------|---|
| <b>N<sub>D</sub></b>  | Mesofase Nemática Discótica   |
| <b>OFET</b>           | Transistores Orgânicos De Efeito De Campo (Organic Field-Effect Transistor) |
| <b>OLED</b>           | Diodos Orgânicos Emissores De Luz (Organic Light-Emitting Diode)            |
| <b>OPV</b>            | Dispositivo Orgânico Fotovoltaico (Organic Photovoltaics)                   |
| <b>r.t</b>            | Temperatura ambiente (Room Temperature)                                     |
| <b>RMN</b>            | Ressonância Magnética Nuclear   |
| <b>SmA</b>            | Mesofase Esmética A   |
| <b>SmB</b>            | Mesofase esmética B   |
| <b>SmC</b>            | Mesofase Esmética C   |
| <b>SmF</b>            | Mesofase esmética F   |
| <b>SmI</b>            | Mesofase esmética I   |
| <b>S<sub>N</sub>2</b> | Reação Nucleofílica Bimolecular   |
| <b>TGA</b>            | Termogravimetria  |
| <b>XRD</b>            | Difração de Raios X (X-Ray Diffraction)                                     |
| <b>ΔH</b>             | Variação de entalpia  |
| <b>ε</b>              | Absortividade molar   |

## SUMÁRIO

|   |            |
|---|------------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>15</b>  |
| 1.1 O DESENVOLVER DA CIÊNCIA DOS MATERIAIS E OS <i>SOFT MATERIALS</i> .....                             | 15         |
| 1.2 OS CRISTAIS LÍQUIDOS.....   | 16         |
| 1.3 O INÍCIO DOS ESTUDOS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.....   | 18         |
| 1.4 AS FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS.....   | 24         |
| 1.5 CRISTAIS LÍQUIDOS IÔNICOS .....   | 27         |
| 1.6 CRISTAIS LÍQUIDOS DIMÉRICOS .....   | 28         |
| 1.7 LUMINESCÊNCIA.....  | 31         |
| <b>1.7.1 Transferência Ressonante De Energia de Förster (FRET) .....</b>                                | <b>34</b>  |
| 1.7.1.1 <i>Indícios espectrais do processo de Transferência Ressonante de Energia por Förster</i> ..... | 35         |
| 1.7.1.2 <i>Aplicações do FRET</i> .....   | 38         |
| 1.8 HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL.....  | 40         |
| <b>1.8.1 Metodologias de síntese do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.....</b>                                | <b>41</b>  |
| 1.9 GÉIS .....  | 43         |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....   | <b>45</b>  |
| 2.1 OBJETIVOS GERAIS.....   | 45         |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....   | 45         |
| <b>3. METODOLOGIA</b> .....   | <b>47</b>  |
| 3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....   | 47         |
| 3.2 TRABALHOS BASE .....  | 48         |
| 3.3 ANÁLISE RETROSSINTÉTICA DOS COMPOSTOS FINAIS .....  | 50         |
| 3.4 ROTAS SINTÉTICAS .....  | 51         |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>  | <b>57</b>  |
| 4.1 ANÁLISES ESTRUTURAIS .....  | 57         |
| 4.2 ANÁLISES TÉRMICAS.....  | 60         |
| 4.3 PROPRIEDADES GELIFICANTES .....   | 67         |
| 4.4 ANÁLISES FOTOFÍSICAS.....   | 68         |
| <b>4.4.1 Influência do tamanho da cadeia espaçadora .....</b>   | <b>69</b>  |
| <b>4.4.2 Influência da carga .....</b>  | <b>72</b>  |
| <b>4.4.3 Transferência Ressonante de Energia por Fluorescência (FRET) .....</b>                         | <b>76</b>  |
| <b>4.4.4 Influência do contra-íon.....</b>  | <b>79</b>  |
| <b>5. CONCLUSÕES</b> .....  | <b>81</b>  |
| <b>6. SÍNTESES.....</b>   | <b>82</b>  |
| <b>7. REFERÊNCIAS</b> .....   | <b>94</b>  |
| <b>ANEXOS</b> .....   | <b>103</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 O desenvolver da ciência dos materiais e os *soft materials*

Desde o início da existência dos seres humanos, os principais materiais utilizados no cotidiano em cada Era da humanidade vêm sendo desenvolvidos e aprimorados de acordo com as disponibilidades de matérias primas e de conhecimento de cada época.

A relação entre o Homem e os materiais foi, e ainda é, tão importante, que certas Eras receberam como nome a matéria prima mais importante utilizada até então, começando pela “Idade da Pedra”, passando pela “Era dos metais”, chegando-se hoje ao que tem se convencionalizado chamar de “Era do Silício”.<sup>1,2</sup>

A alteração destas matérias primas de Era em Era, foi decorrente da necessidade de melhoria de processamento, performance e durabilidade dos instrumentos construídos, assim como de suas aplicações. Com isso, a ciência dos materiais, e a ciência como um todo, vêm se desenvolvendo cada vez mais, com o Homem se dedicando a entender e melhorar as transformações da matéria, de energia e de processos para benefício próprio.

Tal desenvolvimento científico, contribuiu com a formação de uma sociedade altamente tecnológica e automatizada, a qual apresenta uma grande demanda por sistemas de armazenamento de dados, condutores e mostradores de informações (*displays*) em seu cotidiano, além de outros. Deste modo, a eletrônica flexível está evoluindo rapidamente e já é vista como o futuro dos dispositivos eletrônicos de próxima geração,<sup>3</sup> com dispositivos que podem ser prontamente utilizados na produção de peles eletrônicas artificiais,<sup>4</sup> sensores inteligentes,<sup>5,6</sup> display de diodos orgânicos emissores de luz (OLED),<sup>7</sup> no monitoramento de saúde<sup>5</sup> e até no armazenamento de energia.<sup>8</sup>

De um modo geral, a eletrônica flexível consiste em dispositivos produzidos por materiais eletrônicos e/ou circuitos integrados depositados em substratos esticáveis. Em comparação com as placas de circuito impresso rígidas, os circuitos eletrônicos esticáveis têm a capacidade de dobrar, torcer, comprimir e esticar mecanicamente, como resultado do uso de materiais que apresentam um substrato elastomérico macio, normalmente formado por Materiais Eletrônicos Macios (*Soft Electronic Materials*).<sup>6,9</sup>

Materiais macios são materiais que apresentam características intermediárias dos materiais líquidos e sólidos. Eles podem ser induzidos a fluir sob certas condições em decorrência da falta de ordem tridimensional de longo alcance encontrada em um sólido



crystalino. O ordenamento de curto alcance existente é resultante das forças intermoleculares não covalentes, que são responsáveis pelas características de auto-organização destes materiais. São exemplos de soft materials: polímeros, coloides, surfactantes, géis e os cristais líquidos, sendo este último, foco de estudo deste trabalho. Muito ainda se tem a descobrir e aprimorar com relação a essa classe de compostos, sendo isso necessário para o desenvolvimento de materiais mais eficientes e robustos, além de empregáveis em novos tipos de dispositivos.

## 1.2 Os Cristais Líquidos

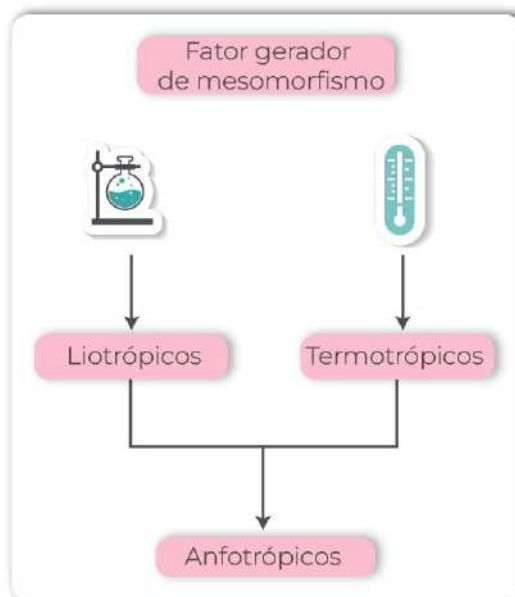
Cristal líquido (CL) é toda organização molecular que tem como característica a combinação de ordenamento, fluidez e fácil resposta a estímulos externos. São materiais que apresentam as chamadas *fases líquido-cristalinas*, cujas propriedades se mostram intermediárias entre o sólido cristalino (Cr) e o líquido isotrópico (Iso), apresentando, por isso, características únicas. Compostos que apresentam propriedades de cristais líquidos são chamados de *mesógenos* e as fases líquido-cristalinas também são chamadas de *mesofases*.<sup>10</sup>

Os CLs se classificam de acordo com seu fator gerador de mesomorfismo, ou seja, a condição que irá induzir e estabilizar a formação das mesofases; podendo ocorrer pela presença de solventes, dando origem aos cristais líquidos liotrópicos (CLLs),<sup>3</sup> ou por fatores puramente térmicos, como é o caso dos cristais líquidos termotrópicos (CLTs), cujas moléculas apresentam formação de mesofase através da alteração da temperatura do sistema. Já os mesógenos que exibem mesomorfismo liotrópico e termotrópico são chamados de cristais líquidos anfotrópicos (Figura 1).<sup>4</sup>

Para os CLTs, quando a mesofase formada é observada tanto no aquecimento, até o estado isotrópico, quanto no resfriamento do material, até o estado sólido cristalino, ela é denominada enantiotrópica. Já quando a mesofase é observada somente no resfriamento do material, ela recebe o nome de monotrópica.<sup>11</sup>

Além da sua grande, importante e conhecida aplicação na produção de displays, os CLs vêm cada vez mais sendo amplamente empregados em diversos ramos da indústria e em variadas áreas de pesquisas como, por exemplo, na área da eletrônica orgânica, em decorrência de suas propriedades optoeletrônicas notáveis.<sup>12</sup>

**Figura 1:** Representação dos fatores geradores de mesomorfismo dando origem aos cristais líquidos liotrópicos, termotrópicos e anfotrópicos.



**Fonte:** Autoria própria.

Na eletrônica orgânica, os CLs possuem aplicações voltadas para a fabricação de displays de informações, sendo utilizados como semicondutores orgânicos na produção de OLEDs (Diodo Orgânico Emissor de Luz),<sup>7</sup> OFETs (Transistor Orgânico de Efeito de Campo)<sup>13</sup> e OPVs (Filmes Fotovoltaicos Orgânicos);<sup>14</sup> utilizados na produção de telas de relógios digitais, calculadoras, notebooks, televisores de tela plana e curvada, sensores, entre outros.<sup>15</sup>

Uma das vantagens da utilização de cristais líquidos como semicondutores orgânicos é a possibilidade de modificar reversivelmente e controlar a organização/alinhamento molecular na superfície e no todo, que pode ocorrer através de tratamentos térmicos, tratamentos de superfície, aplicação de campo elétrico ou magnético e até por incidência de luz. Assim, de acordo com a estrutura do diodo ou do transistor na qual se deseja aplicar o material, a orientação molecular mais adequada pode ser atingida, resultando em um melhor desempenho do dispositivo.<sup>16-18</sup> Além disso, dispositivos baseados em CLs podem apresentar autorregeneração.

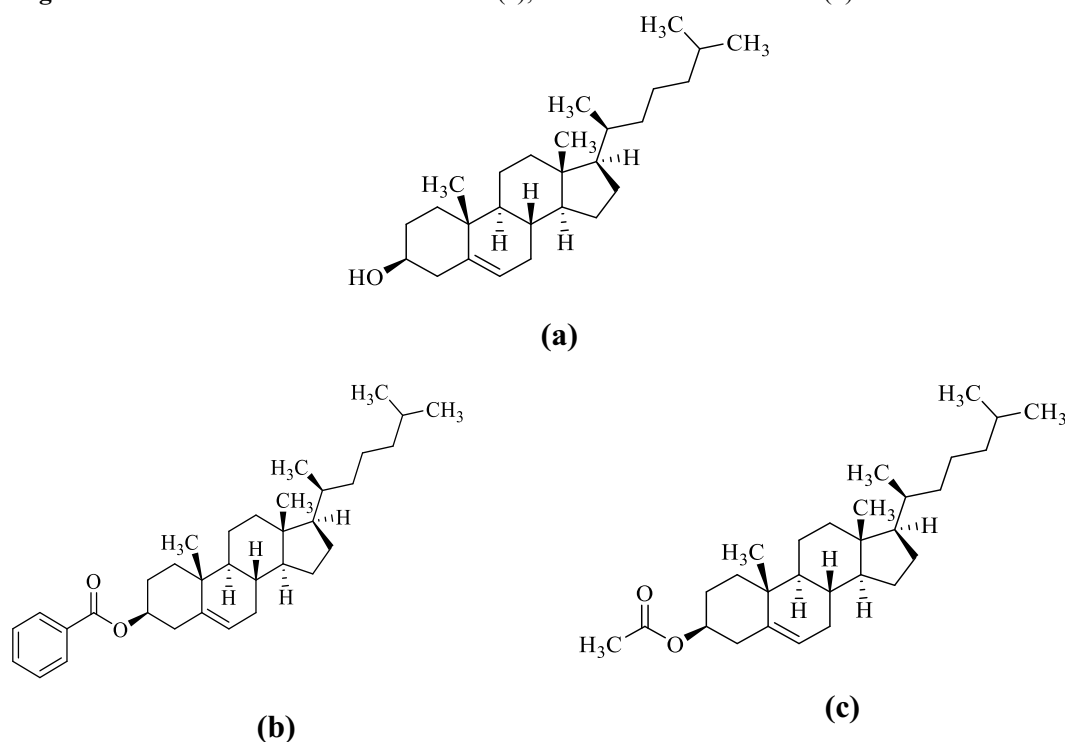
Outras aplicações dos cristais líquidos são relatadas na área biológica, com pesquisas apontando o alto desempenho destes materiais no controle do transporte de fármacos,<sup>19</sup> na produção de músculos<sup>20</sup> e peles artificiais;<sup>21</sup> na marcação de fosfolípidos,<sup>22</sup> na detecção de micróbios,<sup>23</sup> em ligação proteica<sup>24</sup> e na produção de cosméticos.<sup>25</sup>

### 1.3 O Início dos Estudos dos Cristais Líquidos

O estudo dos cristais líquidos se iniciou há mais de 134 anos, mais especificamente em 1888, quando Friderich Reinitzer, um botânico austríaco, juntamente com outros pesquisadores da época, concentraram suas pesquisas na determinação da fórmula estrutural do colesterol encontrado em células vegetais, com o intuito de verificar se era o mesmo colesterol encontrado nas células animais. Reinitzer acabou escolhendo as cenouras para se trabalhar e acreditava que o colesterol poderia se assemelhar estruturalmente ao caroteno e à clorofila, o que não acabou acontecendo.<sup>26-28</sup>

Após a extração do colesterol das cenouras (Figura 2a), Reinitzer realizou reações químicas com o material utilizando reagentes de fórmulas estruturais já conhecidas, a fim de se obter moléculas derivadas para realização de análises comparativas, chegando assim ao benzoato de coleslerila (Figura 2b) e ao acetato de coleslerila (Figura 2c).

**Figura 2:** Fórmulas estruturais do colesterol (a), do benzoato de coleslerila (b) e do acetato de coleslerila (c).

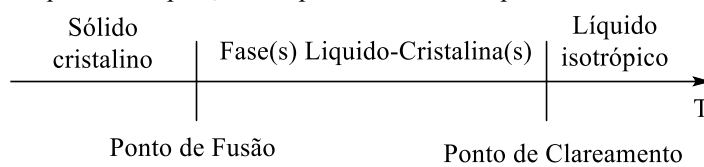


Após purificação, análises térmicas de todos os compostos foram realizadas e fenômenos físicos, que até então não haviam sido explorados a fundo no meio científico, foram observados, como a presença de mais de um ponto de fusão para materiais, algo inusitado para a época, uma vez que materiais orgânicos costumavam apresentar ponto de fusão único em temperaturas bem definidas. Além disso, foi observado também a ocorrência de fenômenos

ópticos de iridescência de colorações lilás e azul com o aquecimento e o resfriamento das amostras.<sup>26-28</sup>

As análises térmicas dos compostos mostraram que para o benzoato de colesterila, o primeiro ponto de fusão observado foi em 145,5 °C e o material que era um sólido branco se fundiu para um líquido de aparência turva. O segundo ponto de fusão foi obtido em 178,5 °C e desta vez o material apresentou a aparência de um líquido translúcido. Já para o acetato de colesterila, o primeiro ponto de fusão foi observado em 94,8 °C e o segundo em 114,3 °C.<sup>26</sup> Para as transições que Reinitzer observou com o aquecimento das amostras, anos depois foram dadas as nomenclaturas de ponto de fusão e ponto de clareamento (ou isotropização) do material, respectivamente, sendo que neste intervalo de temperatura o material está presente em suas fases líquido cristalinas (Figura 3).<sup>10</sup>

**Figura 3:** Representação do aquecimento de um material com propriedades líquido-cristalinas desde o sólido cristalino até o líquido isotrópico, com o ponto de fusão e o ponto de clareamentos indicados.



**Fonte:** Autoria própria.

Além do duplo ponto de fusão, os fenômenos ópticos de iridescência decorrentes da alteração da temperatura dos materiais, deixaram Reinitzer bastante intrigado. Na tentativa de esclarecer melhor estes fenômenos, ele acabou entrando em contato com Otto Lehmann através de cartas extensas documentando suas análises, seguidas do envio de amostras.<sup>26-28</sup>

Otto Lehmann era um físico alemão conhecido na época por seu trabalho com cristalografia e pelo desenvolvimento de microscópios ópticos de luz polarizada (MOLP). Lehmann continha em seu laboratório um MOLP equipado com controlador de temperatura, o que iria facilitar o estudo minucioso dos pontos de fusão dos compostos e relacionar tais acontecimentos com a alteração das texturas observadas microscopicamente.<sup>26-28</sup>

Foi então que em 1889, Lehmann publicou seu artigo intitulado “Über fließende Krystalle” (“Sobre os Cristais Fluêntes”) na revista *Zeitschrift für physikalische Chemie* (Jornal de Físico-química)<sup>28</sup> contendo todas suas observações, dentre elas, de que o líquido turvo possuía simultaneamente atributos de líquidos e cristais e era termodinamicamente estável.<sup>26,29</sup>

No entanto, a existência dos cristais líquidos e sua denominação como um novo estado da matéria não foram aceitas pela comunidade científica da época que duvidaram da pureza do material de Reinitzer. Muitos acreditavam que os cristais líquidos fossem suspensões coloidais, outros, que eram misturas de tautômeros. Porém, com o passar dos anos, diversos outros pesquisadores passaram a observar um comportamento semelhante ao retratado por Otto Lehmann em suas próprias amostras. Com isso, diversas outras publicações foram surgindo, como por exemplo os reviews de 1905 de Schenk, “Kristalline Flüssigkeiten und flüssige Kristalle” (“Líquidos cristalinos e cristais líquidos”) e o de Daniel Vörländer, “Kristallinisch-flüssige Substanzen” (“Substâncias líquidas cristalinas”).<sup>30</sup>

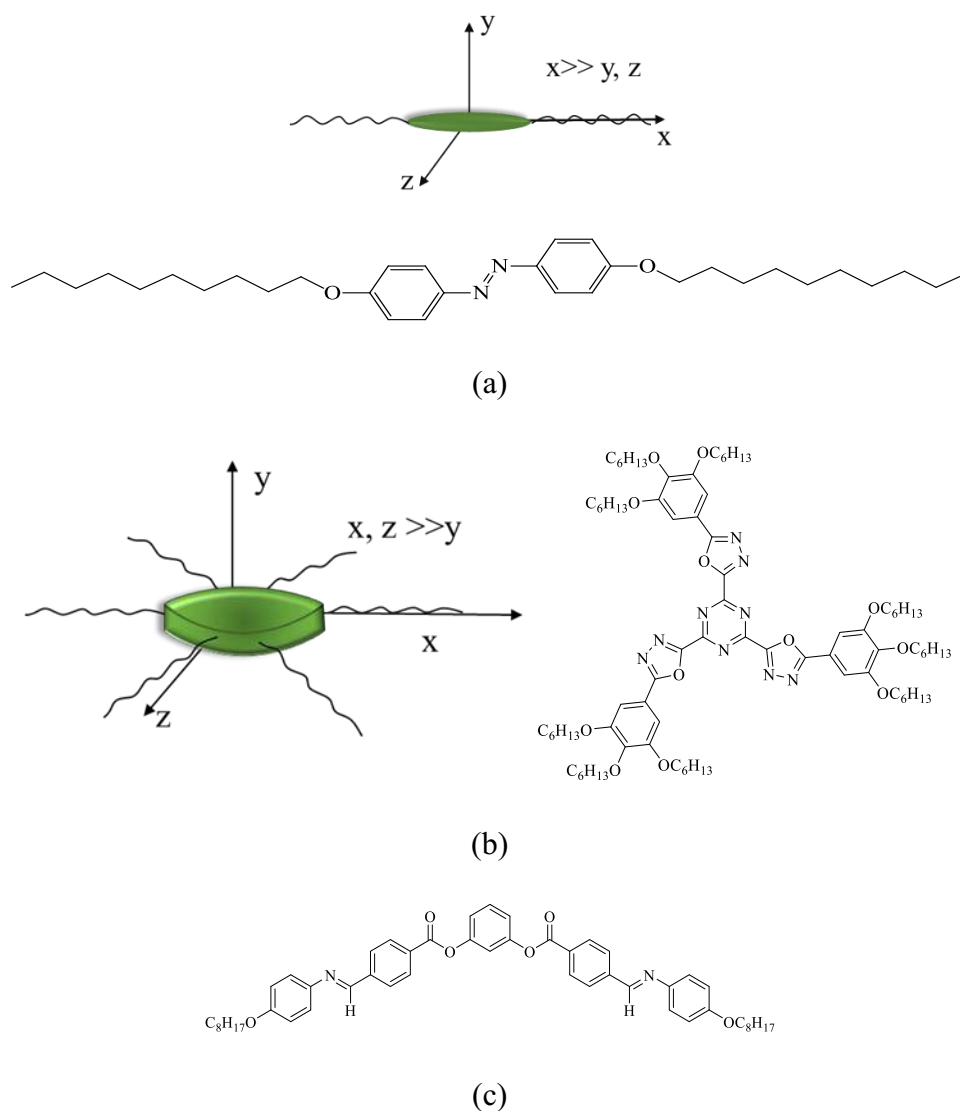
Em 1922, George Friedel em sua publicação intitulada “Les États Mesomorphes de la Matière” (“Os estados mesomórficos da matéria”), classificou e atribuiu nomenclaturas pela primeira vez aos cristais líquidos. Além disso, forneceu diversas informações sobre os materiais e técnicas microscópicas, fazendo com que os CLs passassem a ser melhor aceitos pela comunidade científica da época.<sup>31</sup>

### 1.3 Anisometria Geométrica

Com base nos grandes estudos sistemáticos iniciados por Daniel Vörländer, atualmente se sabe que o ponto chave para que determinado composto apresente propriedades líquido cristalinas, também chamadas de *propriedades mesomórficas*, é a anisometria geométrica. Esta, combinada com as interações intermoleculares não covalentes, fazem com que um sistema auto organizado seja naturalmente favorecido.<sup>30</sup>

A anisometria geométrica, ocorre quando um dos três eixos moleculares se diferencia em questão de tamanho dos demais. É através desta característica que cristais líquidos termotrópicos são classificados quanto à sua estrutura, sendo eles: calamíticos, aqueles que apresentam estrutura semelhante a de um bastão ou a de uma caneta (Figura 4a); os discóticos, que se assemelham a um disco (Figura 4b); os curvados, ou também chamados de banana, cujo formato arqueado se assemelha ao de uma banana (Figura 4c); além de outros formatos mais incomuns, como os em forma de cone, anel,<sup>32</sup> taco de hóquei,<sup>33</sup> e estrela.<sup>34</sup>

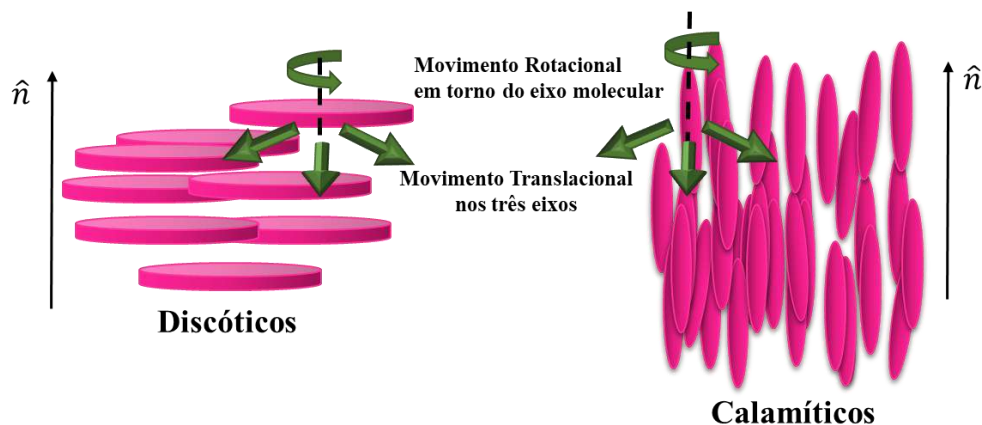
**Figura 4:** (a) Representação genérica da anisotropia geométrica de um CL calamítico (CLC) com  $x \gg y, z$  e fórmula estrutural de um CL calamítico contido na literatura, (b) anisotropia geométrica de um CL discótico (CLD), com  $y \ll x, z$  e fórmula estrutural de um CL discótico, e (c) fórmula estrutural de um CL curvado (c).



**Fontes:** (a) FILLIPI, et al., 2016,<sup>35</sup> (b)ZHANG, et al., 2003,<sup>36</sup> (c) PELZL, et al., 1999.<sup>37</sup>

O requisito da anisotropia geométrica da molécula é essencial para que os sistemas possuam liberdade rotacional em torno de um de seus eixos, e liberdade translacional nos três eixos, o que garante a fluidez dos mesógenos durante a mesofase, porém sem extinguir a organização molecular (Figura 5).<sup>18</sup>

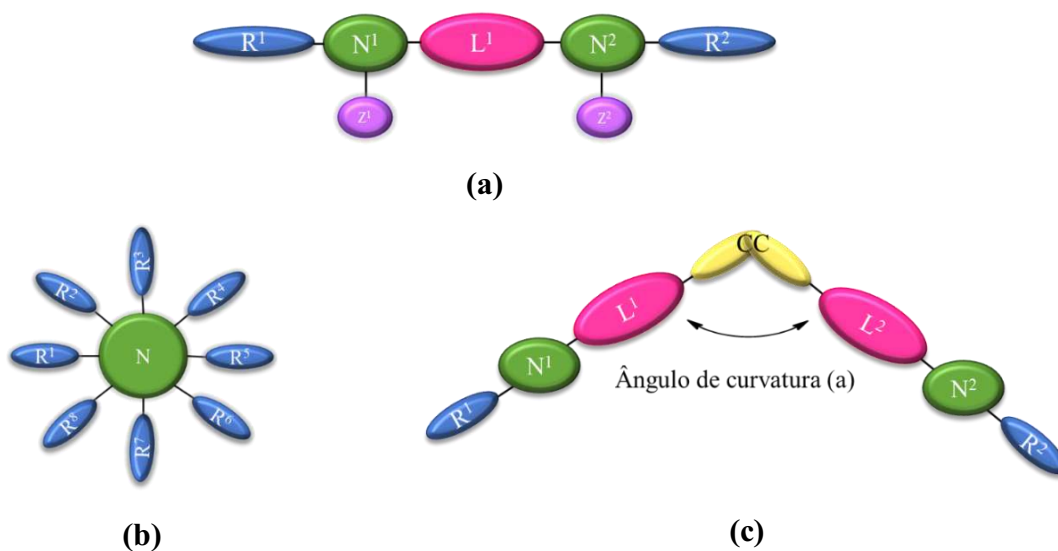
**Figura 5:** Representação dos movimentos rotacional em torno do eixo molecular e translacional nos três eixos cartesianos dos mesógenos discóticos e calamíticos durante as mesofases nemáticas.



Fonte: Autoria própria

Assim, para garantir a anisometria geométrica, CLTs são constituídos estruturalmente por um, ou mais, núcleos rígidos\* (N) conectados um ao outro através de grupos conectores (L). Aos núcleos rígidos, pode ser ligados também substituintes terminais (R) e substituintes laterais (Z), conforme representado esquematicamente na figura 6.<sup>38</sup>

**Figura 6:** Representação genérica da arquitetura molecular de um composto calamítico (a), discótico (b) e curvado (c) em que, N, L, R, Z e CC representam núcleos rígidos genéricos, grupos conectores, cadeias terminais, cadeias laterais e centro gerador de curvatura, respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

Os núcleos rígidos normalmente são constituídos por anéis de 5 ou 6 membros, sendo o benzeno um dos mais comumente observados. Os anéis podem conter em suas estruturas um ou mais heteroátomos como, por exemplo: a piridina<sup>39</sup>, a piridazina,<sup>40</sup> o oxadiazol<sup>41</sup>, entre

\*Quando comparados à flexibilidade das cadeias terminais.

diversos outros. Além disto, os núcleos rígidos também podem ser formados por anéis fundidos, como é o caso do naftaleno, ou serem ligados através de uma ligação sigma como a bifenila.<sup>42</sup>

Os grupos conectores (L) dos núcleos rígidos contribuem para aumentar o tamanho do mesógeno, além de conferir certa flexibilidade e, as vezes, até para tornar a anisometria da molécula do tipo curvada, apesar de que isto é normalmente decorrente do padrão de substituição dos núcleos rígidos, fazendo com que eles passem a ser um centro de curvatura (CC).<sup>43</sup> Além do mais, dependendo da estrutura de (L), pode ocorrer: conjugação com anéis aromáticos, efeitos de polaridade e favorecimento de ligações de hidrogênio, sendo que todos estes fenômenos contribuem para a alteração nas temperaturas de transição de fases dos compostos, bem como de suas características.

Os grupos conectores mais comuns são cadeias alquílicas curtas saturadas (metil ou etil), ou insaturadas como as ligações duplas ( $-C=C-$ ) e triplas ( $-C\equiv C-$ ); ligações do tipo éster ( $-COO-$ ), azo ( $-N=N-$ ), amida ( $-CONH-$ ), imina ( $-CH=N-$ ), entre outros.

Os substituintes laterais (Z) apresentam tamanhos e formas variadas. Auxiliam no alargamento da estrutura do mesógeno, assim como promovem uma modificação do momento de dipolo molecular, podendo assim levar a uma diminuição do ponto de fusão e proporcionar alterações no comportamento mesomórfico. Os substituintes laterais mais comuns são os halogênios, e grupos pequenos como metil, etil, flúor, grupo ciano ( $-CN$ ) e grupo nitro ( $-NO_2$ ).

Já os grupos terminais (R), na maioria das vezes, são cadeias alquílicas ( $-C_nH_{2n+1}$ ) ou cadeias alcoxilas ( $-OC_nH_{2n+1}$ ) compridas e flexíveis que contribuem para evitar o forte empacotamento da parte central da molécula. Isso está relacionado com a baixa barreira energética necessária para a mudança da conformação trans periplanar das cadeias para a conformação gauche, promovendo a grande flexibilidade e movimentação das cadeias, resultando no distanciando espacialmente dos mesógenos.<sup>30</sup> Além disso, o tamanho das cadeias alifáticas influencia bastante no tipo de mesomorfismo observado, sendo que cadeias longas favorecem a formação de empacotamento lamelar, as chamadas mesofases esmélicas.<sup>30</sup>

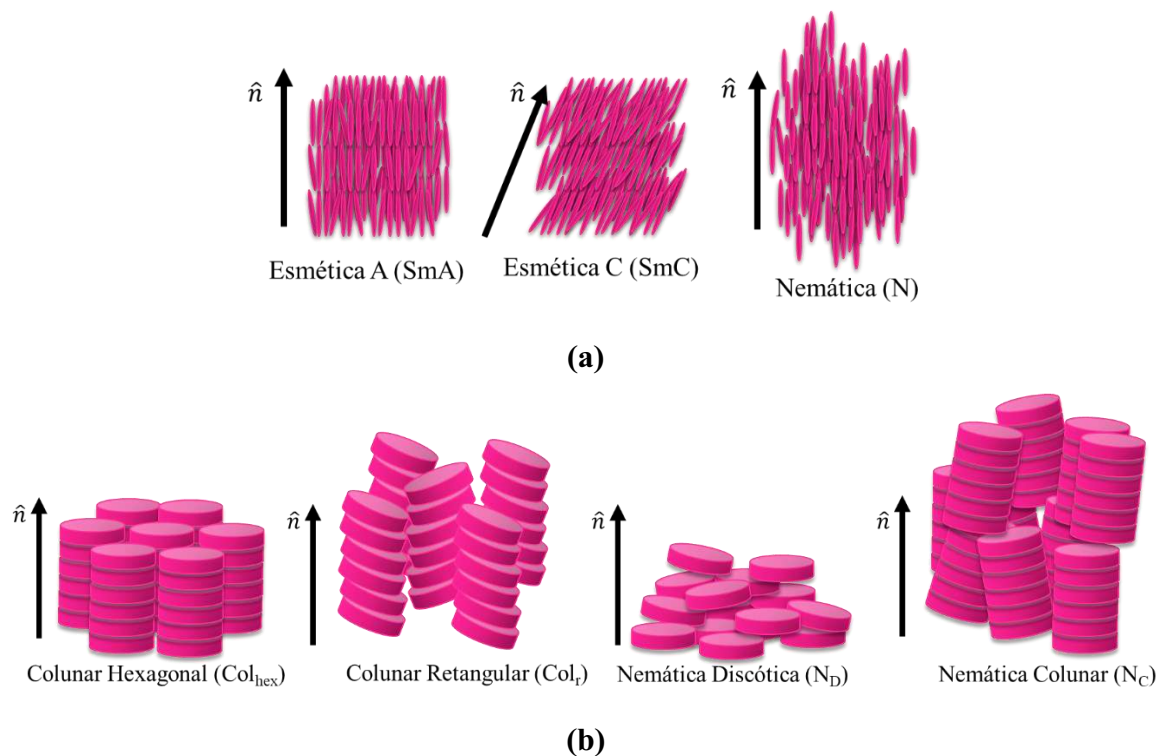
Assim, um correto planejamento da estrutura da molécula deve ser feito para que englobe as propriedades desejadas, sem que as temperaturas se tornem excessivamente altas, em decorrência das interações intermoleculares, ou mesmo com que outras propriedades sejam extintas.



## 1.4 As Fases Líquido-Cristalinas

Cada anisometria dos mesógenos resulta em diferentes tipos de organização molecular, levando à formação de mesofases diferentes que quando observadas sob a técnica de microscopia óptica de luz polarizada geram imagens distintas, chamadas de texturas. Dentre estas mesofases, as mais comuns para os mesógenos calamíticos são as mesofases esméticas e a nemática (Figura 7a). Já para os mesógenos discóticos, as mesofases mais comumente observadas são as colunares (hexagonal e retangular) e as mesofases nemáticas (Figura 7b).<sup>10</sup>

**Figura 7:** Representação genérica da organização dos mesógenos calamíticos durante as mesofases esmética A (SmA), esmética C (SmC) e nemática (N) (a), organização dos mesógenos discóticos durante as mesofases colunares hexagonal (Col<sub>hex</sub>), colunar retangular (Col<sub>ret</sub>), nemática discótica (N<sub>D</sub>) e nemática colunar (N<sub>C</sub>)



Fonte: Autoria própria.

A mesofase nemática é a mais simples dentre as mesofases e tecnologicamente é a mais empregada até o momento. É formada tanto por mesógenos calamíticos como por mesógenos discóticos. Durante a mesofase, as moléculas estão aleatoriamente posicionadas por todo o material, ou seja, não apresentam ordem posicional, porém apresentam ordem orientacional de longo alcance, fazendo com que os mesógenos estejam alinhados segundo um vetor de orientação molecular médio, chamado de vetor diretor ( $\hat{n}$ ).

As mesofases esméticas são posicionalmente mais ordenadas do que a nemática calamítica. Suas formações são favorecidas com o uso de longas cadeias terminais, alquílicas ou alcoxilas, ligadas às extremidades dos mesógenos, isso porque as cadeias compridas se atraem em decorrência das interações intermoleculares de van der Waals e acabam se entrelaçando, o que facilita o empacotamento lado a lado necessário para a geração da fase esmética.<sup>10</sup>

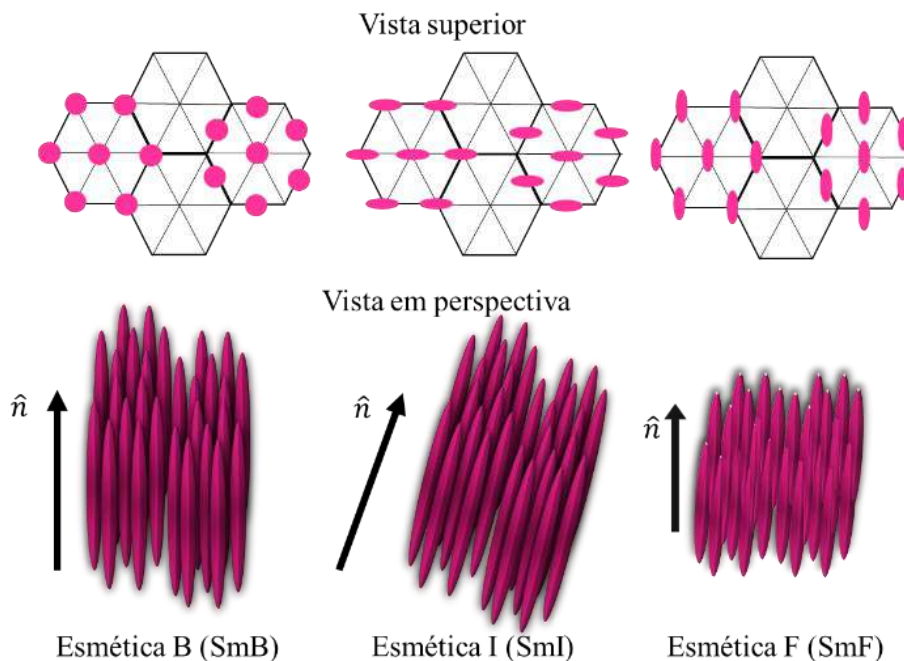
Outro fator que auxilia na organização das mesofases esméticas é o fato das interações intermoleculares existentes lateralmente ( $\pi$ -stacking, ligação de hidrogênio, por exemplo) serem mais intensas do que as interações terminais, contribuindo assim para a organização paralela dos mesógenos, levando à formação das camadas esméticas que, por sua vez, se organizam umas sobre as outras.<sup>10</sup>

Devido a diferentes possibilidades de organizações das moléculas dentro das camadas, e entre as camadas, há diversas modificações esméticas possíveis que receberam nomenclaturas de acordo com o seu descobrimento, sendo as mais comuns: Esmética A (SmA), Esmética B (SmB), Esmética C (SmC), Esmética I (SmI) e Esmética F (SmF).<sup>44</sup>

Na mesofase SmA, os mesógenos se encontram perpendiculares ao plano das camadas esméticas, e todas eles seguem orientados segundo o vetor diretor (Figura 7a).<sup>30</sup> Já durante a mesofase esmética C, o vetor diretor se encontra inclinado com relação ao plano das camadas esméticas, conseqüentemente, os mesógenos também se apresentam inclinados com relação ao plano da camada.

Na mesofase SmB (Figura 8), as moléculas se encontram perpendiculares ao plano da camada esmética, semelhante à mesofase SmA, porém neste caso, a SmB se mostra posicionalmente mais ordenada, pois as moléculas constituintes adotam uma ordenação hexagonal dentro das camadas. A natureza hexagonal da mesofase SmB gera outras duas mesofases distintas: a mesofase SmI e a SmF, em que os mesógenos se encontram inclinados com relação ao plano da camada, com a inclinação apontando para o vértice ou para as faces do hexágono, respectivamente.<sup>10</sup>

**Figura 8:** Representação esquemática das mesofases esmética B, esmética I e esmética F, com as indicações das vistas superiores e os vetores diretores.



Fonte: Autoria própria.

Já os mesógenos discóticos, em decorrência de sua anisometria geométrica e das interações do tipo  $\pi$ -stacking entre os núcleos rígidos, podem acabar se organizando uns em cima dos outros levando a formação de colunas moleculares que, por sua vez, se organizam bidimensionalmente umas com as outras formando as mesofases colunares. Porém a disposição dos mesógenos formando colunas não é um pré-requisito para a formação de mesofases discóticas, em que a mesofase nemática discótica ( $N_D$  - Figura 7b) é bem relatada na literatura.<sup>45</sup>

Na mesofase colunar hexagonal ( $Col_{hex}$ ), as colunas se organizam formando um padrão hexagonal de alinhamento bidimensional. Já no caso da mesofase colunar retangular ( $Col_r$ ), os mesógenos geralmente se encontram levemente inclinados com relação ao eixo da coluna e formam um padrão bidimensional retangular.

A auto-organização em colunas possibilita um bom empacotamento entre os mesógenos, de modo que a distância entre os núcleos rígidos aromáticos está em torno de 3,5 Å, originando uma forte interação entre orbitais moleculares consecutivos. Essa interação, por consequência, pode gerar bandas de condução de elétrons, como em semicondutores, resultando na formação de canais condutores rodeados por cadeias periféricas isolantes. Essa condução unidimensional, como se fossem nanofios, permite que o cristal líquido colunar possa ser empregado onde tais condutores são requeridos, bem como exibir fotocondutividade.<sup>46</sup>

## 1.5 Cristais Líquidos Iônicos

Cristais Líquidos Iônicos (CLIs) combinam características de CLs e líquidos iônicos em um mesmo composto. São mesógenos que possuem cargas iônicas em suas estruturas, ou seja, são formados por cátion(s) e ânion(s); geralmente um cátion orgânico apresentando a anisometria geométrica essencial para as propriedades líquido-cristalinas, e um ânion inorgânico pequeno como contra-íon. Tais cargas promovem interações eletrostáticas extremamente fortes entre os íons, com energias de dissociação entre 200 - 300 kJ·mol<sup>-1</sup> que, por sua vez, geram propriedades versáteis aos materiais.<sup>47,48</sup>

Nas propriedades líquido cristalinas, as cargas na estrutura do mesógeno influenciam no comportamento da mesofase formada, de modo favorecer o aparecimento de mesofases que seriam inexistentes em moléculas semelhantes neutras, pois possibilitam a estabilidade das mesofases através de fenômenos como a nano segregação e interações coulombicas.<sup>49</sup>

O fenômeno da nano segregação consiste, basicamente, na incompatibilidade das partes carregadas e neutras da molécula, causando assim, segregação das fases. Isso influencia fortemente na morfologia da mesofase, que vai depender da natureza, formato e volume dos segmentos incompatíveis.<sup>47,50</sup>

Partindo de um mesógeno iônico inédito e ainda não investigado (ou mesmo de um uma estrutura apenas planejada teoricamente), não existe um método convencional para prever o tipo de mesofase que o composto formará ou a faixa da estabilidade térmica da mesofase antes das análises. Este desconhecimento pode ser atribuído principalmente à falta de compreensão dos muitos fatores moleculares que influenciam a estabilidade da mesofases formadas por compostos iônicos. Há, no entanto, esforços experimentais e teóricos significativos que visam desenvolver tal conjunto de regras para prever o tipo de mesomorfismo bem como a faixa térmica de cristais líquidos iônicos.<sup>50,51-54</sup>

Entre uma enorme variedade de mesógenos iônicos estudados até agora, a maioria é derivada de cátions imidazólio<sup>55</sup>, amônio, fosfônio,<sup>56</sup> piridínio,<sup>57</sup> cátions guanidínio,<sup>58</sup> pirrolidínio,<sup>59</sup> piperidínio<sup>60</sup> e biperidínio.<sup>61</sup> Embora características mesomórficas tenham sido observadas para a maior parte desses materiais, em muitos casos, as temperaturas de transição são da ordem das temperaturas de decomposição dos compostos, fazendo com que suas análises térmicas ficassem restringidas e/ou comprometidas.

A presença das cargas no mesógeno faz com que a principal característica dos cristais líquidos iônicos seja a condutividade iônica, com isso uma das perspectivas de aplicação destes materiais poderia ser na produção de sistemas iônicos automontados, possuindo alta condutividade iônica anisotrópica, como eletrólitos líquidos cristalinos para fabricação de células solares sensibilizadas por corantes altamente eficientes. Esse fenômeno pode ser utilizado na construção de materiais com condutividade elétrica anisotrópica.

Os metalomesógenos de transição tardia, mesógenos que apresentam coordenação de um ligante orgânico a um metal dos grupos 5 – 12 da tabela periódica, podem ser usados para a preparação de filmes de cristais líquidos emissores altamente ordenados para OLEDs fosforescentes. A auto organização de moléculas metalomesogênicas pode melhorar o transporte de buracos diretamente para o centro do metal e, conseqüentemente, a eficiência de um dispositivo OLED fabricado.<sup>48</sup>

## 1.6 Cristais Líquidos Diméricos

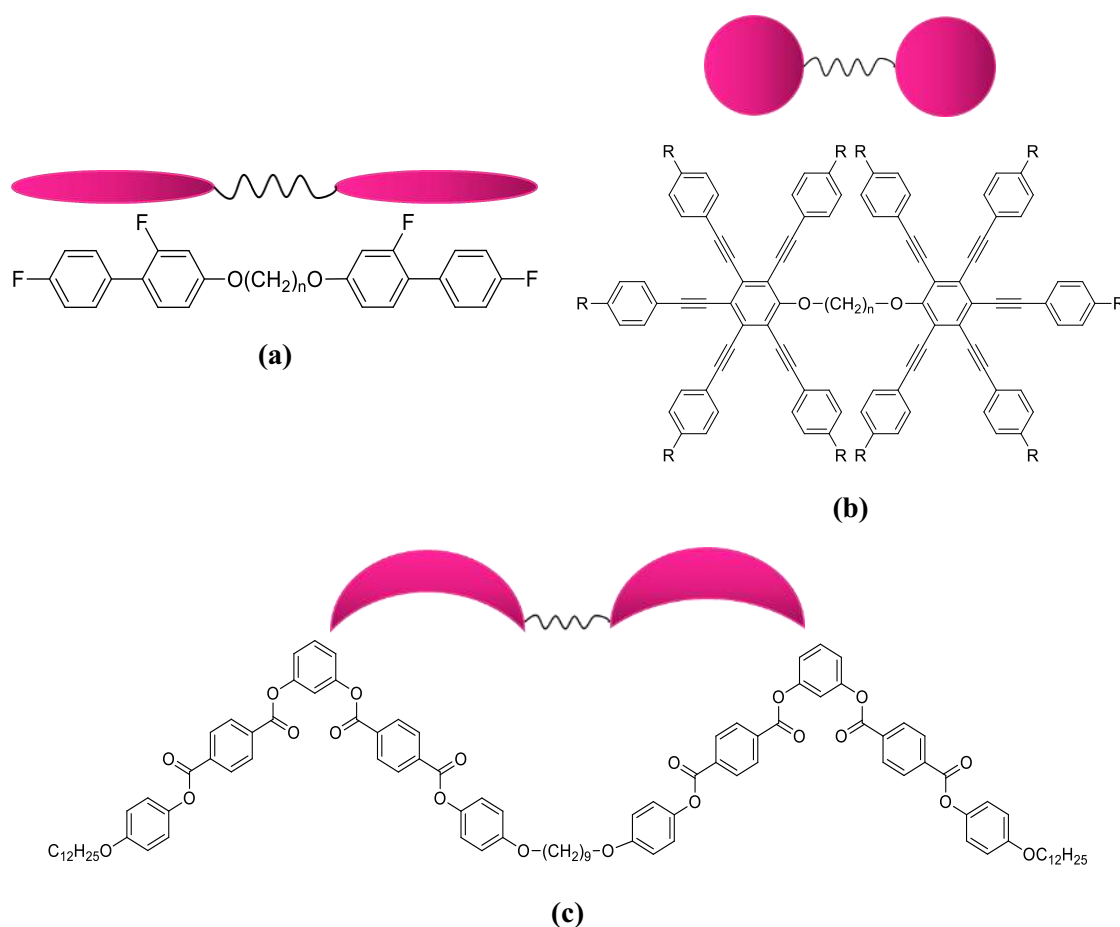
Cristais líquidos diméricos são mesógenos formados por duas unidades mesogênicas, podendo ser estruturas rígidas ou semi rígidas, que estão conectadas entre si por cadeias flexíveis, normalmente cadeias alquílicas ou alcoxila que variam de 3 a 12 carbonos de composição (Figura 9).<sup>62-64</sup>

Os dímeros apresentam propriedades mesomórficas mesmo divergindo do pré-requisito estrutural que existia até então para um CL: os grupos alifáticos conectores, que mantinham os núcleos rígidos conectados, eram pequenos, como grupos metil ou etil, por exemplo.

O estudo dos cristais líquidos diméricos teve início com Griffin e Britt enquanto trabalhavam com cristais líquidos poliméricos.<sup>68</sup> Os pesquisadores inicialmente utilizavam os dímeros como compostos de estruturas mais simples mas que apresentavam propriedades mesomórficas tão interessantes e similares aos cristais líquidos poliméricos.<sup>63</sup>

Com o tempo, esta classe de CL foi se mostrando tão interessante pelas suas próprias propriedades, que eram bem diferentes dos compostos que apresentavam uma única unidade mesogênica.<sup>63,69</sup>

**Figura 9:** Representação genérica dos dímeros calamíticos, discóticos e banana, juntamente com exemplos estruturais reportados na literatura.



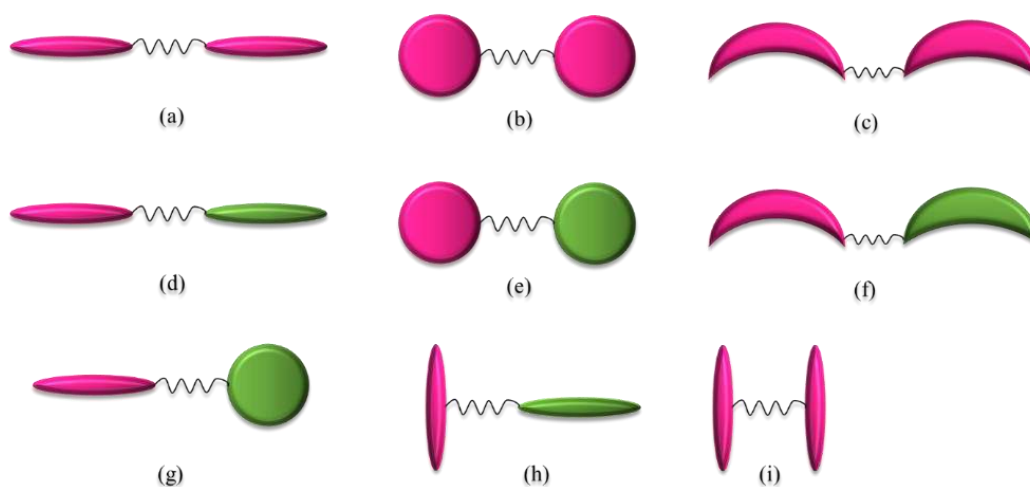
**Fonte:** (a) COLES e PIVNENKO, 2005<sup>65</sup>, (b) KOUWER, 2004<sup>45,66</sup> e (c) ZHANG, 2013.<sup>67</sup>

Com o tempo, esta classe de CL foi se mostrando tão interessante pelas suas próprias propriedades, que eram bem diferentes dos compostos que apresentavam uma única unidade mesogênica.<sup>63,69</sup>

Os dímeros se classificam através da simetria de sua estrutura, sendo eles: *simétricos*, quando as duas unidades mesogênicas são iguais, e *não simétricos* quando as unidades são diferentes uma da outra (Figura 10).

Cada classificação pode ser subdividida de acordo com a anisotropia das unidades mesogênicas, sendo eles: calamíticos, discóticos ou curvados e até mesmo pode ocorrer uma combinação entre estas anisotropias.<sup>69</sup> Além disso, no caso dos calamíticos e dos curvados, normalmente as unidades são conectadas em suas posições terminais. Porém, há casos em que as unidades são conectadas lateralmente, levando a formação de estruturas não convencionais em formato de T ou em formato de H.<sup>62,69</sup>

**Figura 10:** (a) dímero simétrico calamítico, (b) dímero simétrico discótico, (c) dímero simétrico curvado, (d) dímero não simétrico calamítico, (e) dímero não simétrico discótico, (f) dímero não simétrico curvado, (g) dímero não simétrico discótico-calamítico, (h) dímero em formato de T, (i) dímero simétrico em formato de H.



Fonte: Autoria própria.

As propriedades mesogênicas dos cristais líquidos diméricos apresentam uma forte dependência com o comprimento dos espaçadores, dependência esta observada nas temperaturas de transição de fase de diversas séries homólogas<sup>2\*</sup> com mesofases nemáticas. Este efeito é o chamado efeito par-ímpar e está relacionado com o número de átomos presentes nos espaçadores, o que, por consequência, pode alterar o formato do mesógeno e a maneira como eles se empacotam formando as camadas.<sup>70-72</sup>

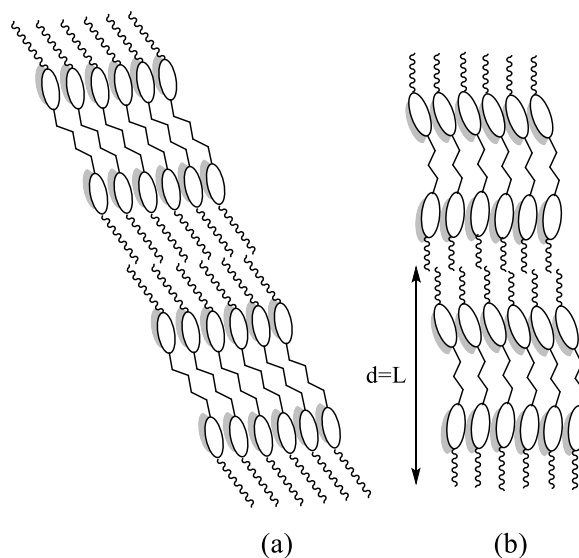
Desta maneira, dímeros com espaçadores com números pares de átomos apresentam formas moleculares em zigue-zague (Figura 11a) e, portanto, mais lineares, resultando em um melhor empacotamento, maiores forças intermoleculares e temperaturas de transição mais elevadas. Por outro lado, os dímeros com número ímpar de átomos espaçadores têm formas moleculares curvadas (Figura 11b), que resultam em pior empacotamento e menores temperaturas.<sup>62,63,69</sup>

Com relação a temperatura de transição de fase de algumas séries homólogas com mesofases nemáticas, foi observado que quanto menor o espaçador, maior a temperatura de transição mesofase nemática – isotrópico ( $T_{NI}$ ). Além disso, foi observado que os membros pares da série exibem os maiores valores de temperatura  $T_{NI}$ , por resultarem em estruturas mais lineares. Entretanto, nota-se que essa alternância é fortemente atenuada pelo aumento da quantidade de

<sup>2\*</sup> Série composta por diversas moléculas orgânicas com pequenas alterações estruturais de uma para a outra.

grupos metila no espaçador, em que, para espaçadores com mais de 14 carbonos, o efeito par-ímpar é quase extinto.<sup>73,74</sup>

**Figura 11:** Representação esquemática da organização dos mesógenos dímeros durante as mesofases esmélicas (a) camada de mesógenos na forma zigue-zague compostos por espaçadores com números pares de carbono (b) camada de mesógenos na forma curvada compostos por espaçadores com números ímpares de carbono, com “d” representando o tamanho da camada esmélica e “L” o tamanho do mesógeno.



**Fonte:** Autoria própria.

A explicação para tal alteração nas temperaturas de transição dos materiais seria na facilidade de empacotamento dos dímeros na sua forma alongada (zigue-zague) nos mesógenos pares em uma camada de cristal líquido em comparação com a forma dobrada dos dímeros ímpares, exigindo assim mais energia para que a transição de fase ocorra.<sup>30,63,74,75</sup>

## 1.7 Luminescência

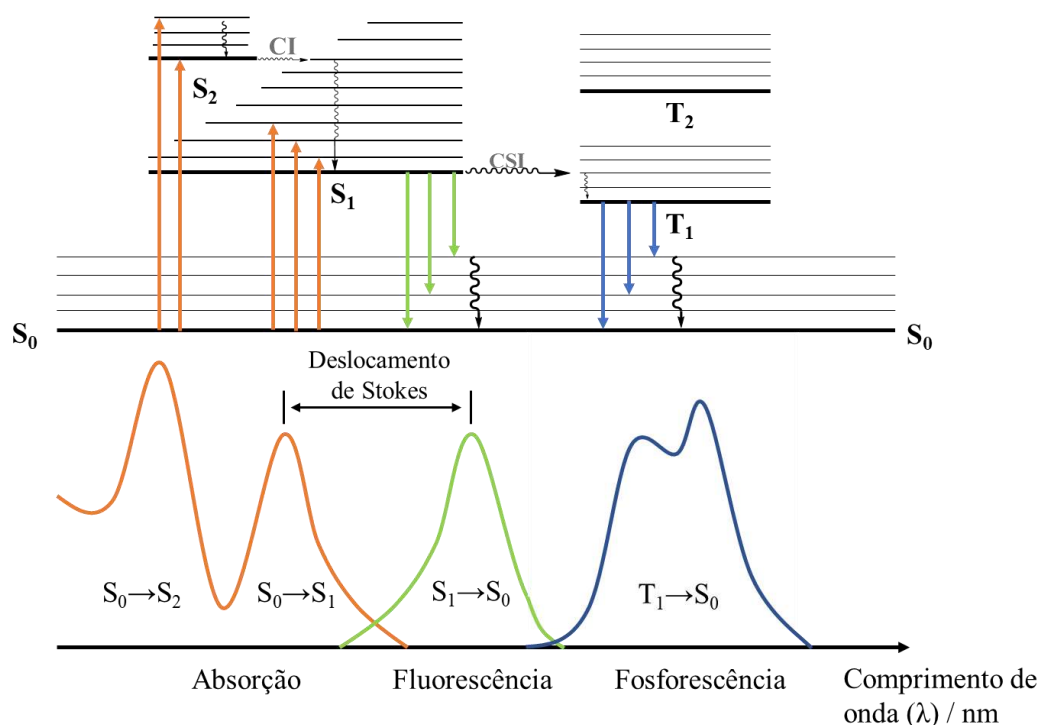
A luminescência é o fenômeno de emissão de fótons com comprimentos de onda na região do ultravioleta, visível ou infravermelho a partir do decaimento de elétrons de estados eletrônicos previamente excitados.

A luminescência se classifica de acordo com o modo de excitação das espécies podendo assim se dividir em: fotoluminescência, cujo modo de excitação é através da absorção de luz; radioluminescência, com a absorção de radiação ionizante; quimiluminescência que ocorre através de processos químicos, como a oxidação das espécies por exemplo; entre outros.<sup>76</sup>



A fotoluminescência, objeto de estudo deste trabalho, por sua vez se divide em dois processos: a fluorescência e a fosforescência, que se diferenciam de acordo com a natureza do estado excitado, singlete ou tripleto, e podem ser melhor observados no diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 12).

**Figura 12:** Diagrama de Perrin-Jablonski indicando os processos de absorção, fluorescência e fosforescência em laranja, verde e azul respectivamente.



**Fonte:** Autoria Própria

No diagrama acima, os estados eletrônicos singletes são representados por  $S_n$ , em que,  $S_0$  representa o estado fundamental da molécula, e os estados tripleto são representados por  $T_n$ , as linhas horizontais mais finas representam os  $n$  níveis vibracionais associados ao estado eletrônico. As setas verticais na região de absorção representam a absorção de um fóton pela espécie química a partir do estado de vibração e  $S_0$  levando-a até estados de vibração excitados ( $S_1$ ,  $S_2$ ...).

“CI” no diagrama de Perrin-Jablonski indica o processo de conversão interna, uma transição não-radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade,  $S_2 \rightarrow S_1$  por exemplo. “CSI” indica o processo de cruzamento intersistema entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades  $S_1 \rightarrow T_1$ , por exemplo.

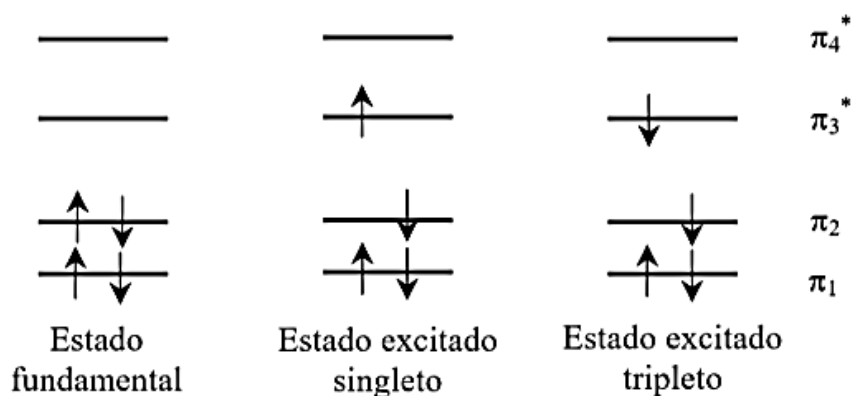
Na fluorescência, a emissão de fótons ocorre a partir de um estado excitado singlete ( $S_1$ ), em que no processo de excitação do elétron não houve mudança em sua orientação de spin que permanecerá desemparelhado. Com isso, o retorno ao seu estado fundamental com a emissão de fótons é permitido, segundo a regra de Hund, e se dá rapidamente com um tempo de vida de  $10^{-8}$  s. Espécies que apresentam o fenômeno de fluorescência são chamadas de *fluoróforos*.<sup>76,77</sup>

O espectro de fluorescência é localizado em regiões com maiores comprimentos de onda e, conseqüentemente, com menores valores de energia, comparado com o espectro de absorção, em decorrência da perda de energia devido à relaxação vibracional (decaimentos não-radiativos) e a diferença entre o comprimento de onda máximo de emissão e o comprimento de onda máximo de absorção é chamado de Deslocamento de Stokes.

A maioria dos compostos fluorescentes são aromáticos, assim como alguns compostos alifáticos altamente insaturados. De um modo geral, um aumento na extensão do sistema de elétrons- $\pi$ , isto é, o grau de conjugação, leva a uma mudança dos espectros de absorção e fluorescência para comprimentos de onda mais longos e a um aumento no rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_F$ ), que é a fração de moléculas no estado excitado que retornam ao estado fundamental  $S_0$  com emissão de fótons.<sup>77,78</sup>

Já a fosforescência é a emissão de fótons a partir de um estado tripleto ( $T_1$ ) cujo elétron no estado excitado possui a mesma orientação de spin que o elétron no estado fundamental ( $S_0$ ). Desta forma, a transição do elétron do estado excitado para o estado fundamental é proibida fazendo com que as taxas de emissão sejam mais longas apresentando valores entre  $10^{-3} - 10^0$  s (Figura 13).<sup>77</sup>

**Figura 13:** Diagrama de energia dos orbitais moleculares representativo para butadieno.



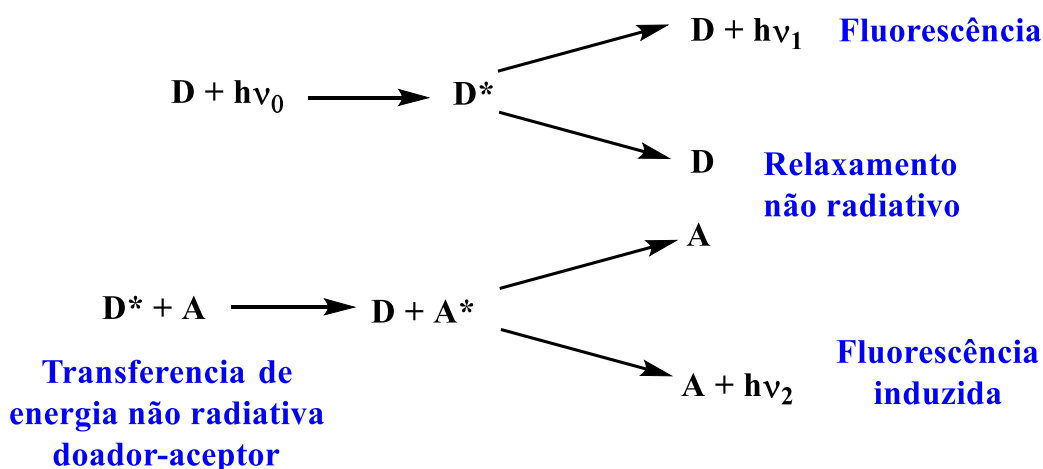
Fonte: Autoria própria.

### 1.7.1 Transferência Ressonante De Energia de Förster (FRET)

A transferência ressonante de energia de Förster (FRET) é um processo de transferência de energia que ocorre através de uma interação dipolo-dipolo entre um par Doador-Aceptor espacialmente próximos. A energia é transferida da espécie doadora (D) em seu estado excitado para a espécie aceptora (A) em seu estado fundamental, sem emissão de um fóton, sendo assim um fenômeno não-radiativo e que não necessita de colisão entre as duas espécies.<sup>79</sup>

Na figura 14 está esquematizado de maneira simplificada o funcionamento da transferência de energia entre o par doador-aceptor assim como os processos de relaxamentos competidores, em que, a ocorrência de um fenômeno não exclui a possibilidade de outro processo ocorrer. Além disto, não há necessidade de a espécie A ser um fluoróforo, apenas um cromóforo. Porém, se A fluorescer, a emissão receberá o nome de *fluorescência induzida* ou *Autofluorescência*.<sup>76,77,80,81</sup>

**Figura 14:** Representação esquemática do processo de excitação do doador (D) juntamente com os diversos tipos de relaxamento, entre eles, a transferência de energia não-radiativa entre o doador e um aceptor (A).



**Fontes:** Autoria própria.

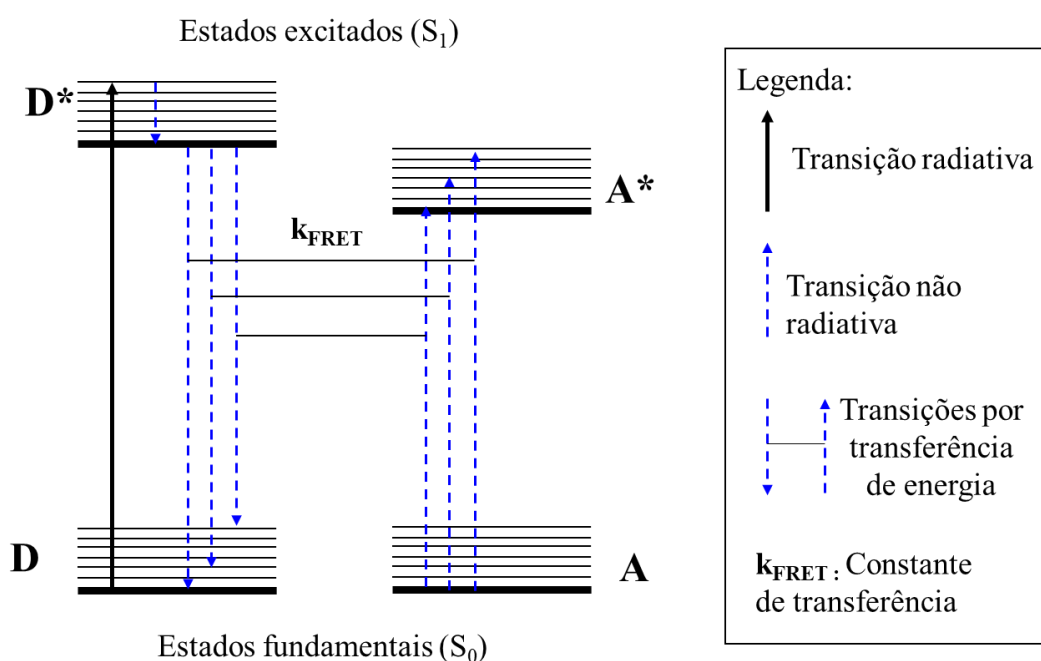
Inicialmente, radiação eletromagnética ( $h\nu_0$ ) é incidida sobre a espécie doadora (D) que irá absorver energia no comprimento de onda adequado e passar para o seu estado excitado ( $D^*$ ). O doador excitado pode então passar por diversos processos de relaxação para seu estado fundamental. O primeiro processo representado na figura 14 é a fluorescência, em que a espécie emitirá parte da energia absorvida na forma de um fóton ( $h\nu_1$ ) (processo radiativo).

O segundo processo que pode ocorrer, é um relaxamento não-radiativo da espécie D para seu estado fundamental através de interações com outras moléculas presentes no meio,

principalmente moléculas de solvente. Já o terceiro processo representado na figura 14, e no diagrama de Perrin-Jablonski na figura 15, é a transferência de energia FRET entre o par D-A de maneira não-radiativa.

Inicialmente, o doador no estado excitado  $S_1$  ocasionará a excitação do acceptor através da interação do campo elétrico gerado pelo dipolo oscilante de D com o dipolo de A. Deste modo, energia é transferida de D para A com uma constante de transferência chamada  $k_{\text{FRET}}$ , fazendo com que A passe para seu estado excitado  $S_1$ , para em seguida relaxar para seu estado fundamental ( $S_0$ ), que pode ser de maneira radiativa ou não.<sup>80,82,83</sup>

**Figura 15:** Representação do diagrama de Perrin-Jablonski para o processo de transferência ressonante de energia por fluorescência exclusivamente.



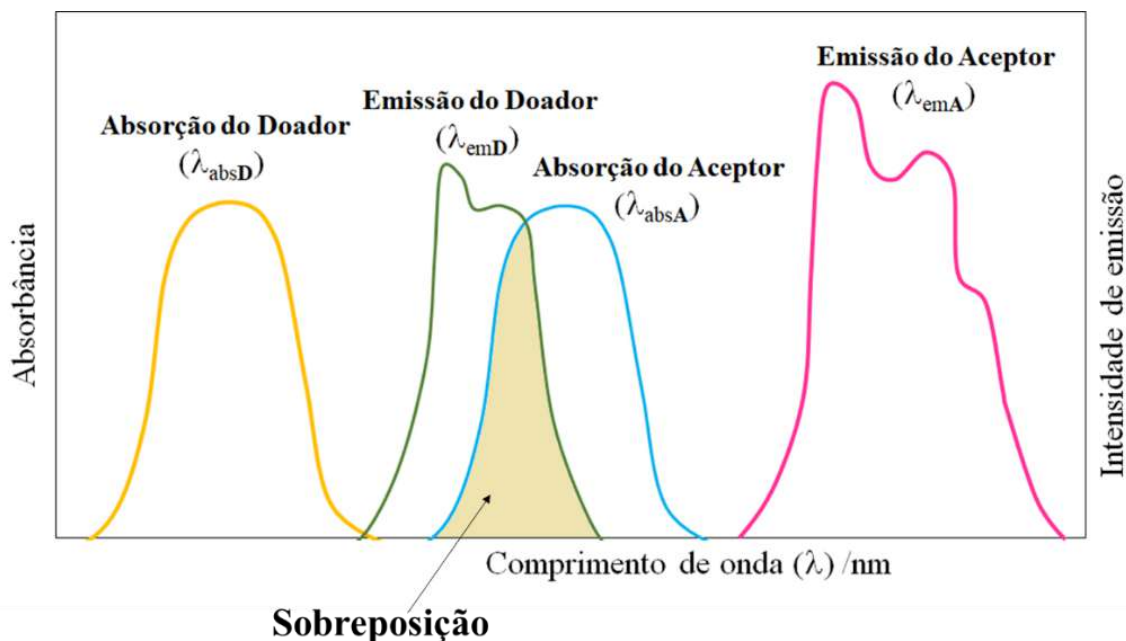
Fonte: Autoria própria.

### 1.7.1.1 Índícios espectrais do processo de Transferência Ressonante de Energia por Förster

Em um gráfico contendo os espectros de absorção e emissão por fluorescência do par doador-acceptor (D-A), o processo de FRET é inicialmente observado quando a banda de emissão do doador se sobrepõe à banda de absorção do acceptor, indicando assim que o acceptor absorve energia no comprimento de onda associado à energia de relaxamento da espécie

doadora (Figura 16). Logo, quanto maior a sobreposição destas bandas no espectro, melhor a eficiência de transferência de energia do doador para o aceptor.<sup>84-86</sup>

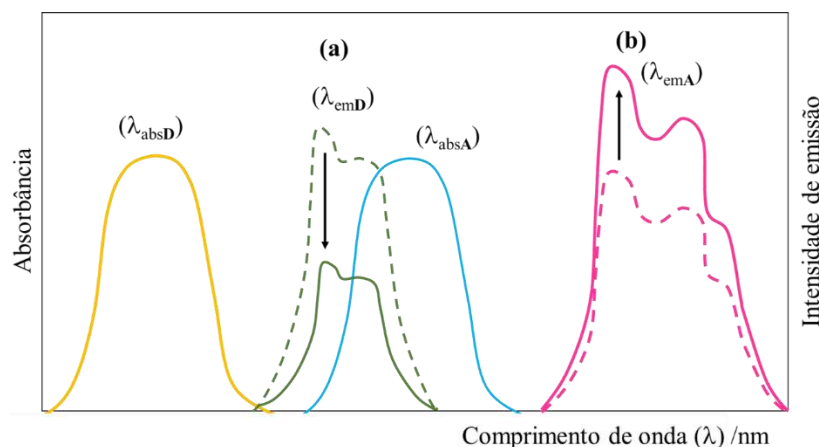
**Figura 16:** Representação esquemática do processo de FRET com a banda de emissão da espécie doadora (banda verde) se sobrepondo à banda de absorção da espécie aceptor (banda azul).



Fonte: Autoria própria.

Outro indício observado espectralmente do FRET é a diminuição da intensidade de emissão por fluorescência da espécie D ( $\lambda_{emD}$ ), quando comparada com a emissão da espécie isolada, ou seja, sem a presença de A no meio (Figura 17a). Isto porque a probabilidade de emissão de um fóton por D é diminuída, uma vez que, parte da energia absorvida por esta espécie está sendo transferida não-radiativamente para A. Quanto maior for o *quenching* de fluorescência de D, maior a eficiência do processo.<sup>79</sup> Além disto, quando ocorre a autofluorescência da espécie A em um dado sistema D-A, nota-se o aumento na intensidade de emissão de A ( $\lambda_{emA}$ ), quando comparada com a emissão da espécie isolada.<sup>80,81</sup>

**Figura 17:** Representação genérica da diminuição da intensidade de emissão de D (a) e aumento na intensidade de emissão de A (b) ocasionada pela transferência de energia ressonante entre o par D–A.



**Fonte:** Autoria própria.

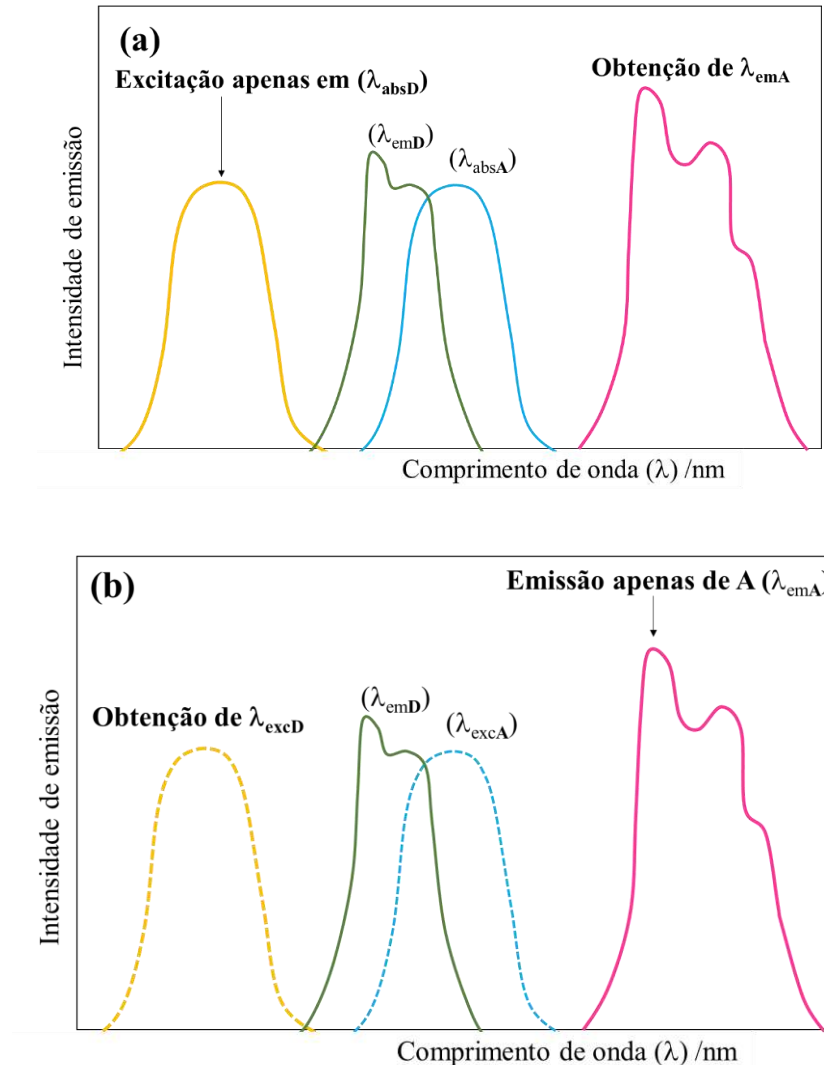
Mais um indicativo de FRET para os sistemas que ocorre a autofluorescência do aceptor, é a obtenção do espectro de emissão de A ao excitar a amostra apenas no comprimento de onda que a espécie D absorve (Figura 18a), demonstrando que a excitação de A (e conseqüentemente seu relaxamento através da emissão de um fóton) está ocorrendo de modo ressonante a partir da excitação de D.<sup>87</sup> Além disto, quando se registra o espectro de excitação do sistema D-A fixando na região onde apenas A emite (banda de maior comprimento de onda), obtém-se uma banda de excitação na região de absorção da espécie D, indicando assim correlação entre as duas espécies (Figura 18b).<sup>76,77,82</sup>

A eficiência do processo de transferência de energia de Förster do doador para o aceptor ( $\eta_{FRET}$ ) é dependente da distância entre as duas espécies ( $r_{DA}$ ), da orientação dos dipolos interagentes e da sobreposição das bandas de emissão do doador e absorção do aceptor. A eficiência pode ser calculada de acordo com a distância doador-aceptor, como representado na equação 1.

$$\eta_{FRET} = \frac{1}{1+(r_{DA}/R_0)^6} \text{ (Equação 1)}$$

$R_0$  na equação 1 representa a distância entre as espécies D e A cuja eficiência de transferência de energia do doador para o aceptor é de 50%

**Figura 18:** (a) Representação genérica de obtenção da banda de emissão de A ( $\lambda_{emA}$ ) quando apenas a espécie doadora é excitada em seu comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{absD}$ ) e (b) obtenção da banda de excitação de D ( $\lambda_{excD}$ ) quando o comprimento de onda fixado para obtenção das bandas de excitação é na região em que apenas a espécie A emite ( $\lambda_{emA}$ ).



**Fonte:** Autoria própria.

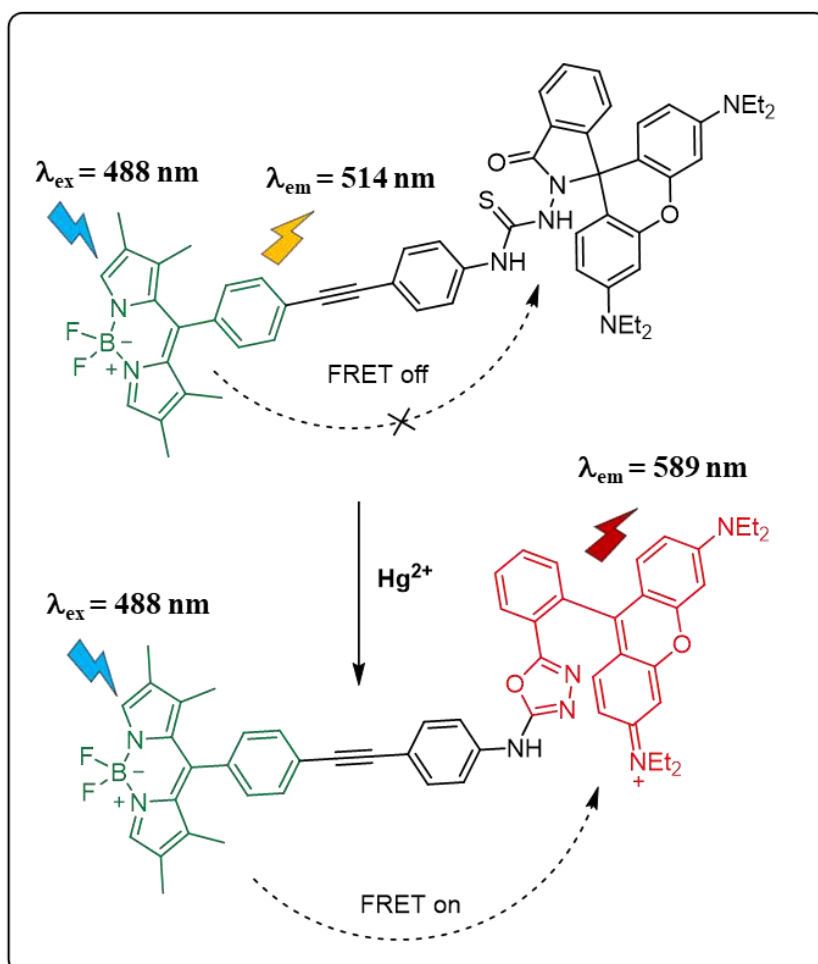
### 1.7.1.2 Aplicações do FRET

O processo de FRET é altamente dependente da distância entre a espécie doadora e a espécie aceptora (10 – 100 Å), viabilizando assim sua aplicação em diversas áreas da ciência, fornecendo informações quantitativas e qualitativas. Através do FRET é possível determinar, por exemplo, as distâncias entre grupos em macromoléculas, a indicação da presença de determinada espécie (D ou A) no sistema, as modificações conformacionais de proteínas, a

isomeria cis – trans de sistemas D-A, e como sensores para indicação da presença de cátions ou ânions.<sup>81,83,88,89</sup>

Um dos exemplos do uso do processo de FRET como sensor de cátion foi proposto por Zhang *et al.* em 2008, ao sintetizar uma molécula contendo as unidades BODIPY e Rodamina covalentemente ligadas para detecção de íons  $\text{Hg}^{2+}$  em células vivas (Figura 19). Ao reagir com os cátions mercúrio II do meio, o grupo funcional tiosemicarbazida da rodamina passa por um processo de ciclização intramolecular levando à formação do grupamento 1,3,4-oxadiazol e a abertura do anel espirolactama. A partir da nova estrutura formada, o processo de transferência de energia por fluorescência passa a ocorrer, indicando assim a presença do cátion tóxico nas células vivas.<sup>90</sup>

**Figura 19:** Funcionamento de um sensor de cátions  $\text{Hg}^{2+}$  em células vivas através do processo de FRET.



Fonte: Adaptado de Zhang, et al. 2008.<sup>90</sup>

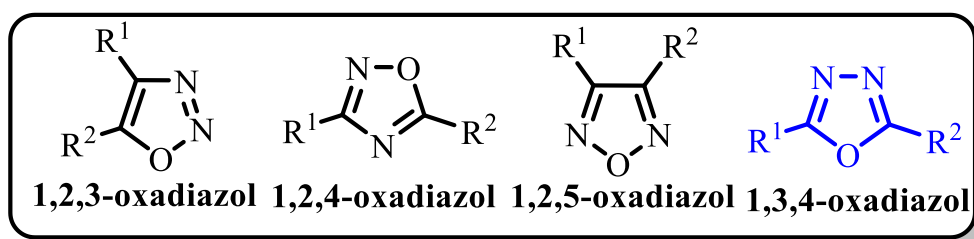


## 1.8 Heterociclo 1,3,4-oxadiazol

Heterociclos são estruturas cíclicas que possuem em sua constituição pelo menos um átomo diferente do carbono, e podem ser aromáticos ou não. Os heterociclos são amplamente empregados na estrutura de diversos materiais por agregarem propriedades como: luminescência, características bactericidas, estabilidade térmica, etc. Já nos cristais líquidos, estas estruturas podem ter influência direta nas propriedades dos mesógenos, conferindo características desejáveis como: estabilidade térmica e química, ângulo de ligação, momento de dipolo, conjugação, planaridade, capacidade para realizar pontes de hidrogênio ou complexar com metais.<sup>38</sup>

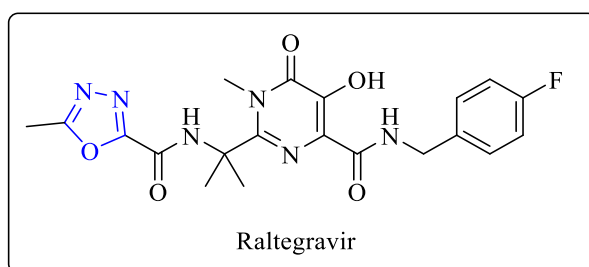
O heterociclo oxadiazol, presente nas estruturas das moléculas deste trabalho, é um fluoróforo aromático composto estruturalmente por 5 átomos, sendo 3 deles heteroátomos que podem estar organizados de quatro maneiras diferentes, gerando 4 isômeros constitucionais cujas representações estruturais estão contidas na Figura 20.

**Figura 20:** Fórmulas estruturais dos isômeros constitucionais do heterociclo oxadiazol



O isômero empregado nas estruturas dos compostos em estudo neste trabalho será o 1,3,4-oxadiazol, um heterociclo com crescente interesse no âmbito científico em decorrência das suas propriedades biológicas relevantes, já sendo empregado na estrutura de fármacos que apresentam propriedades como: anti-HIV (Figura 21),<sup>91</sup> antifúngicas,<sup>92</sup> antibacteriológica e antiinflamatórias,<sup>93</sup> entre outros.

**Figura 21:** Fórmula estrutural do fármaco antirretroviral Raltegravir.

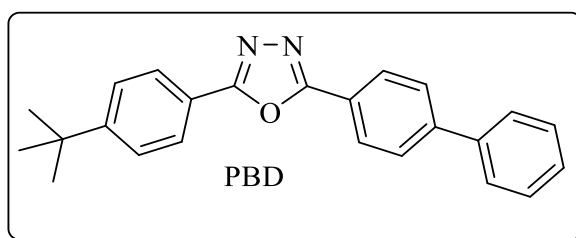


Além das propriedades biológicas, moléculas contendo em sua estrutura o heterociclo 1,3,4-oxadiazol apresentam propriedades optoeletrônicas notáveis, que possibilitam suas aplicações na produção de: camada de transporte de elétrons em dispositivos eletroluminescentes,<sup>94</sup> em diodos emissores de luz de materiais poliméricos<sup>95</sup>, em dispositivos fotovoltaicos,<sup>96</sup> entre outros.

Todas estas aplicações estão associadas com a natureza retiradora de elétrons do heterociclo 1,3,4-oxadiazol e a sua mobilidade eletrônica, o que facilita a injeção e o transporte de elétrons pela estrutura da molécula.<sup>95,97-100</sup> Além desses fatores eletrônicos, o heterociclo é conhecido por sua elevada estabilidade térmica e química, fator também de importância nas aplicações tecnológicas.

Um exemplo de um composto derivado do heterociclo 1,3,4-oxadiazol com aplicações tecnológicas já estabelecidas é o PBD (Figura 22), a primeira molécula derivada do heterociclo a ser utilizada na produção de um OLED em 1989.<sup>101</sup>

**Figura 22:** Fórmula estrutural do primeiro OLED produzido com um composto contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.



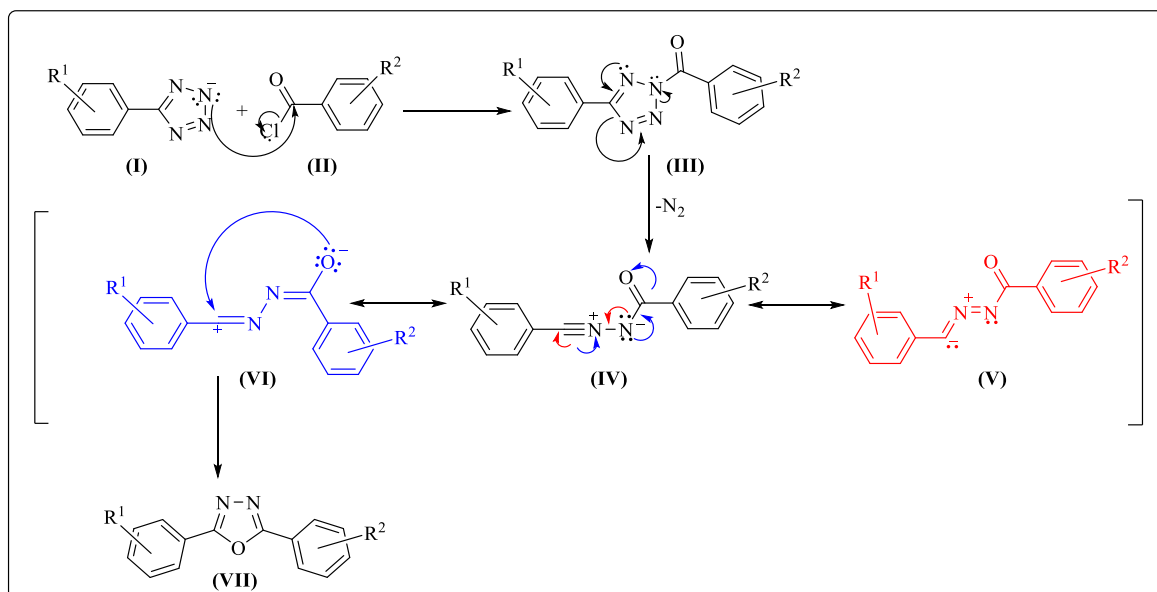
### 1.8.1 Metodologias de síntese do heterociclo 1,3,4-oxadiazol

A síntese do heterociclo 1,3,4-oxadiazol já foi reportada de diversas maneiras na literatura, resultando em artigos de revisão que apresentaram inúmeras metodologias, empregando diferentes reagentes, solventes e condições reacionais.<sup>102,103</sup>

As metodologias utilizadas neste trabalho para a síntese dos compostos possuindo o núcleo 1,3,4-oxadiazol em suas estruturas foram duas: i) por meio da reação entre um ânion tetrazólico com um cloreto de acila e ii) através da desidratação de 1,2-diacilhidrazidas.

O mecanismo reacional da reação entre um núcleo tetrazólico e um cloreto de acila foi reportada em 1958 pelo químico alemão Rolf Huisgen e está apresentado no esquema 1.<sup>104</sup>

**Esquema 1:** Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol através da reação de um ânion tetrazólico com um cloreto de acila.

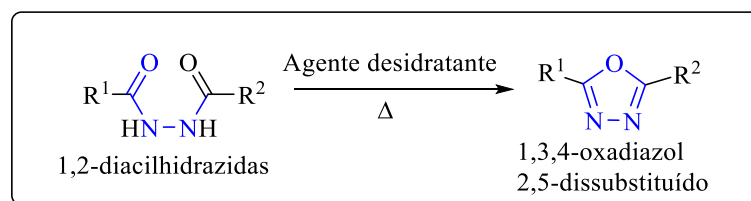


Na primeira etapa do mecanismo da reação, o par de elétrons não ligante de um dos átomos de nitrogênio no ânion tetrazólico ataca o carbono eletrofílico do cloreto de acila, fazendo com que os dois reagentes passem a estarem ligados covalentemente, com a consequente saída do ânion cloreto como grupo abandonador.

A próxima etapa do mecanismo é uma movimentação cíclica intramolecular de elétrons com eliminação de gás nitrogênio, ocasionando a formação de estruturas canônicas representadas entre colchetes no esquema 1. A estrutura canônica que apresenta condições energéticas adequadas (VI) irá ciclizar intramolecularmente, levando a formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol almejado.

A segunda metodologia utilizada na síntese do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, foi através da desidratação de 1,2-diacilhidrazidas, reportado pela primeira vez por Robert Stolle em 1899, utilizando agentes desidratantes (Esquema 2).<sup>105</sup>

**Esquema 2:** Ciclização intramolecular de 1,2-diacilhidrazidas com agentes desidratantes pra formar o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.



Diversos agentes desidratantes para este tipo de reação já foram mencionados na literatura, dentre eles estão: o cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ), o pentóxido de fosforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), o cloreto de fosforila ( $\text{POCl}_3$ ), entre diversos outros. A utilização do cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ) foi o que mais se destacou no atual trabalho dentre os demais agentes utilizados, em decorrência de sua disponibilidade no laboratório, melhores rendimentos e dos menores tempos reacionais.

## 1.9 Géis

Géis moleculares, também chamados de “géis supramoleculares” ou “géis físicos”, são materiais constituídos por moléculas de baixa massa molecular que, juntamente com os cristais líquidos, fazem parte da classe dos soft materials (materiais macios).<sup>106,107</sup>

Géis são compostos estruturalmente por uma rede tridimensional de fibras que aprisionam moléculas de solvente no seu interior. Estas fibras são formadas a partir de forças físicas ou químicas que existem no sistema, tais como: interações intermoleculares, como a ligação de hidrogênio,  $\pi$ -stacking, interações do tipo doador-aceptor, coordenação metálica, forças solvofóbicas, interações coulombianas e interações de van der Waals, no caso dos géis físicos; e ligações covalentes, no caso dos géis químicos, dando origem, por exemplo, aos géis poliméricos.<sup>108</sup>

Em laboratório, um teste simples realizado para identificação da propriedade de gelificação de determinado material é o teste da inversão e consiste em preparar uma solução supersaturada do material em um solvente adequado, normalmente clorofórmio ou decano, sendo necessário o aquecimento para total solubilização. Em seguida, o sistema é resfriado e então ocorre a auto-organização das moléculas levando à formação das fibras, as quais aprisionam o solvente em sua estrutura e resultam no gel. O recipiente que contém o material pode então ser inclinado ou até mesmo virado a  $180^\circ$ , de modo que o gel formado permanecerá um certo período de tempo sem se mover ou cair (Figura 23).<sup>109</sup>

**Figura 23:** Teste da inversão para identificação da formação de gel.



**Fonte:** Autoria própria.

Os géis apresentam amplas aplicações industriais como lubrificantes e aditivos na indústria de polímeros e seus produtos fazem parte do nosso cotidiano, como por exemplo, os cosméticos, os produtos sanitizantes, alimentícios, adesivos, tintas e fármacos. São utilizados também na conservação de obras de arte, na engenharia de tecidos artificiais, em sensores, entre outros.<sup>106</sup>

Dentre as aplicações dos géis moleculares, há um grande interesse no desenvolvimento de géis condutores que apresentem alto potencial para utilização na área de eletrônica orgânica. Isso porque esses materiais podem ser empregados na produção de transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) e células solares orgânicas (OSCs), pois a condutividade gerada por meio de interações intermoleculares na fase gel acarreta na produção nanofios condutores.<sup>110</sup>

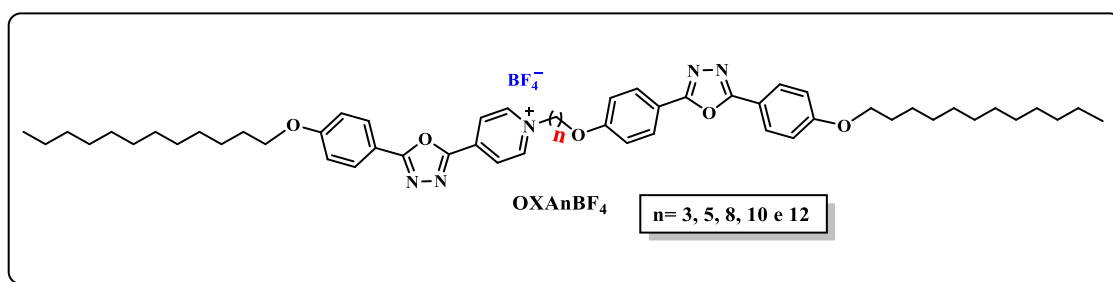
Até então, poucos trabalhos foram publicados sobre cristais líquidos que contém em sua estrutura o heterociclo 1,3,4-oxadiazol e que apresentam propriedades gelificantes, menos ainda quando envolve mesógenos iônicos. Prabhu e Kumar estudaram em 2012 dois mesógenos não iônicos discóticos que apresentaram gelificação em solventes não polares, um deles com gelificação em poucos minutos e o outro levando de uma a duas semanas para gelificar completamente. As fibras formadas foram então analisadas em solução pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão e na forma de xerogel pela técnica de Difractometria de Raios X. Os materiais exibiram mesofase enantiotrópica e luminescência com emissão na região do azul.<sup>111</sup>

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos Gerais

O projeto objetiva a síntese e completa caracterização estrutural, térmica e fotofísica de novas moléculas calamíticas diméricas iônicas não simétricas baseadas no heterociclo 1,3,4-oxadiazol, onde cada unidade do dímero apresentará características distintas e cuja distância entre elas será variada, avaliando-se essas mudanças no comportamento do material (Esquema 3).

**Esquema 3.** Representação genérica da série homóloga dimérica não-simétrica **OXAnBF<sub>4</sub>**



A nomenclatura geral da série de compostos finais deste trabalho se deu da seguinte maneira:

- **OXAnBF<sub>4</sub>**: com *n* representando a quantidade de átomos de carbono presentes na cadeia alcóxila espaçadora das unidades mesogênicas, e **BF<sub>4</sub>** indicando o contra—íon empregado.

### 2.2 Objetivos específicos

- Planejamento, síntese e purificação dos compostos finais;
- Caracterização estrutural de todos os compostos sintetizados neste trabalho através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H e espectroscopia de infravermelho (IV);

- Identificação prévia das transições de fases e análises de texturas através de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP);
- Caracterizações térmicas dos compostos finais através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TGA) e difratometria de raios X (XRD);
- Caracterização fotofísica dos compostos finais e dos compostos intermediários através da espectroscopia de absorção no UV-vis e fluorescência;
- Análise da influência das modificações estruturais sobre as propriedades fotofísicas e mesomórficas dos compostos finais, comparando-se as moléculas entre si e também com resultados disponíveis na literatura.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais e equipamentos

Os solventes e reagentes comerciais utilizados nas reações deste trabalho foram das marcas Vetec, Sigma-aldrich, Merck e Acros, sendo que estes foram utilizados sem previa purificação.

Para o acompanhamento de todas as reações, foi utilizada a técnica de cromatografia de camada delgada (CCD) sendo utilizadas placas de alumínio Machey-Nagel ALUGRAM Xtra SIL G/UV<sub>254</sub> com 0,20 mm de sílica Gel 60 com cuba indicadora de fluorescência UV<sub>254</sub> e UV<sub>356</sub>.

Os pontos de fusão e transições de mesofases foram analisadas em um microscópio de luz polarizada da marca Olympus (modelo BX53), acoplado a uma placa de aquecimento controlado modelo Mettler Toledo FP-82 Hot Stage e uma câmera digital Olympus DP73.

As caracterizações estruturais por RMN <sup>1</sup>H foram realizadas no Espectrômetro Bruker DPX 200 utilizando clorofórmio e dimetilsulfóxido deuterados.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu equipado com o módulo TGA-50. Foi utilizado uma taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup> e um fluxo de nitrogênio de 20 mL·min<sup>-1</sup>

As temperaturas das transições térmicas e os valores de entalpias foram determinados utilizando um equipamento de DSC da marca TA equipado com um módulo Q2000 ou um Perkin Elmer DSC-7. Foram utilizadas taxas de aquecimento/resfriamento de 10 °C·min<sup>-1</sup> e um fluxo de nitrogênio de 50 mL·min<sup>-1</sup>.

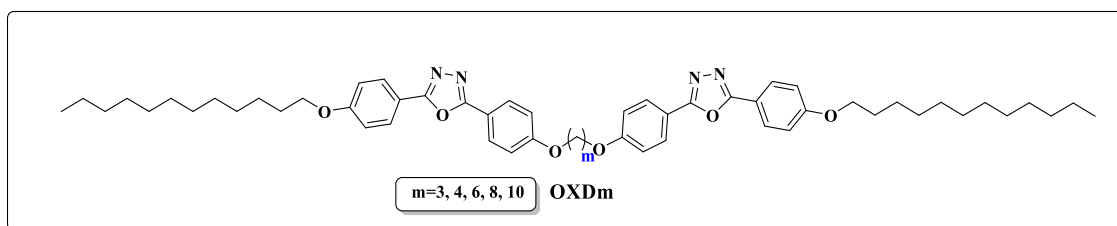
As análises espectroscópicas foram realizadas no espectrofotômetro de UV-vis Carry 50conc da marca Varian e no espectrofotômetro de fluorescência Eclipse da marca Varian com lâmpada de deutério.



### 3.2 Trabalhos Base

A ideia inicial deste projeto de mestrado se baseou em um trabalho publicado pelo grupo de pesquisa do professor Hugo Gallardo em 2008, em que uma série homóloga de dímeros simétricos contendo em suas estruturas o heterociclo 1,3,4-oxadiazol foi sintetizada e suas propriedades mesomórficas e fotofísicas foram avaliadas (Esquema 4).<sup>112</sup>

**Esquema 4** : Representação genérica das moléculas utilizadas como base de comparação para as moléculas deste trabalho. A nomenclatura genérica atribuída no atual trabalho foi de **OXDm** com “m” indicando a quantidade de carbonos presente na cadeia alquílica espaçadora das unidades mesogênicas dos dímeros.

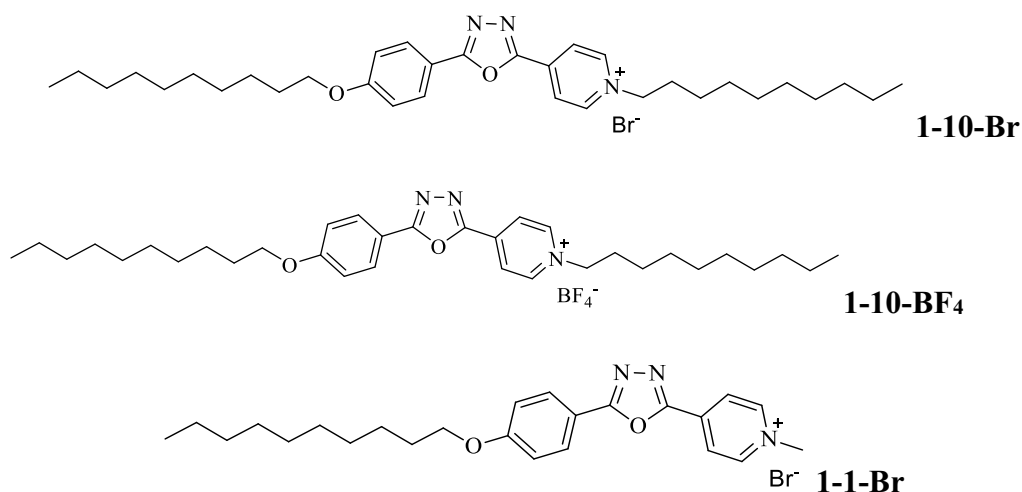


Os compostos da série simétrica, nomeados genericamente de **OXDm** neste trabalho de mestrado, com “m” indicando a quantidade de átomo de carbono na cadeia espaçadora, apresentaram propriedades de luminescência com máximo de absorção em 304 nm, máximo de emissão em 357 nm na região do azul e deslocamento de Stokes de 53 nm.

Foi observado também que as temperaturas de fusão dos compostos apresentaram relação com o tamanho da cadeia espaçadora central, de modo que, quanto maior a cadeia espaçadora central, menor era a temperatura de fusão da molécula. Porém, isso influenciou nas propriedades mesomórficas dos mesmos, uma vez que, com o aumento da cadeia alquílica central, a rigidez dos compostos foi perdida e conseqüentemente suas habilidades de organização. Assim, apenas o mesógeno com 4 átomos de carbono na cadeia alquílica central apresentou propriedades líquido-cristalinas em um curto intervalo de temperatura, com mesofase monotrópica do tipo esméctica C.<sup>112</sup>

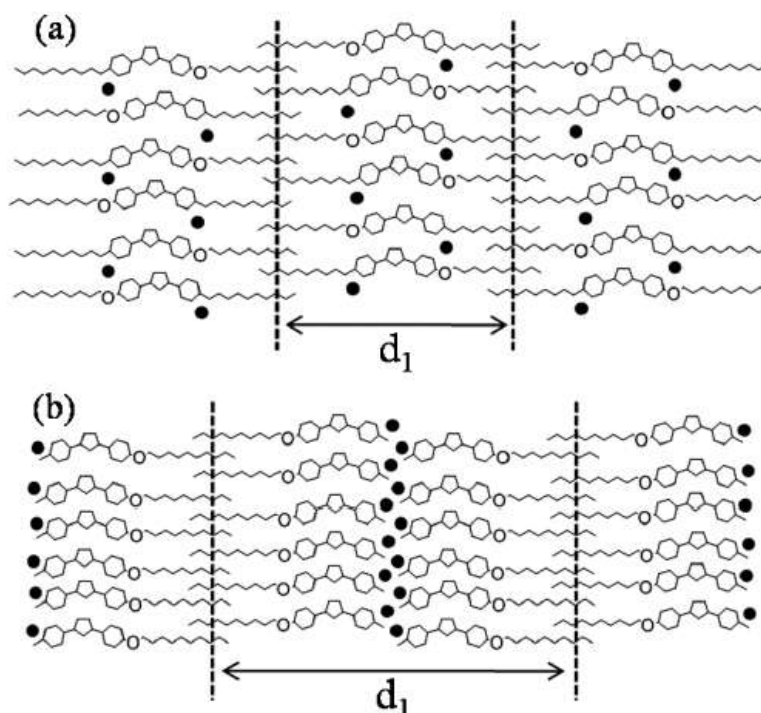
Em outro trabalho que serviu de base para esta dissertação, desta vez publicado pelo professor Eduard Westphal em 2013, mesógenos iônicos calamíticos contendo em suas estruturas o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, foram estudados e analisados por técnicas térmicas e fotofísicas. Na figura 24 estão representadas as estruturas de três moléculas estudadas, nomeadas de **1-10-Br**, **1-10-BF<sub>4</sub>** e **1-1-Br**.<sup>55</sup>

**Figura 24:** Moléculas iônicas utilizadas como base no desenvolvimento deste trabalho.



As análises mostraram que os compostos possuem mesomorfismo favorecendo o aparecimento de mesofase do tipo esmética A com formação de monocamada para o **1-10-Br** e bicamada para o **1-1-Br** (Figura 25). Assim, a organização dos mesógenos durante a mesofase foi dependente do tamanho da cadeia alquílica ligada ao heterociclo piridina, em que, para a cadeia pequena, as cargas se mantiveram próximas e para a cadeia grande as cargas se separaram no meio. É observado também uma pequena interdigitação entre as cadeias terminas dos mesógenos de cada camada nos dois casos.

**Figura 25:** (a) Representação da monocamada formada pelos mesógenos **1-10-Br** durante a mesofase, (b) representação da bicamada formada pelos mesógenos **1-1-Br** durante a mesofase.



Além disto, as características fotofísicas dessas duas moléculas foram interessantes e complexas, apresentando emissão na região do verde e comportamento similar a sistemas doador-receptor possibilitando transferência de carga intramolecular.<sup>55</sup>

Com isso, a série dimérica **OXAnBF<sub>4</sub>** foi planejada com o intuito de se assemelhar estruturalmente às moléculas estudadas pelo professor Hugo Gallardo e pelo professor Eduard Westphal, em que, a junção da parte neutra com a parte iônica permitirá a avaliação da influência de uma carga nas propriedades fotofísicas e mesomórficas dos mesógenos, uma vez que, interações coulômbicas tendem a estabilizar melhor mesofases lamelares.<sup>49</sup>

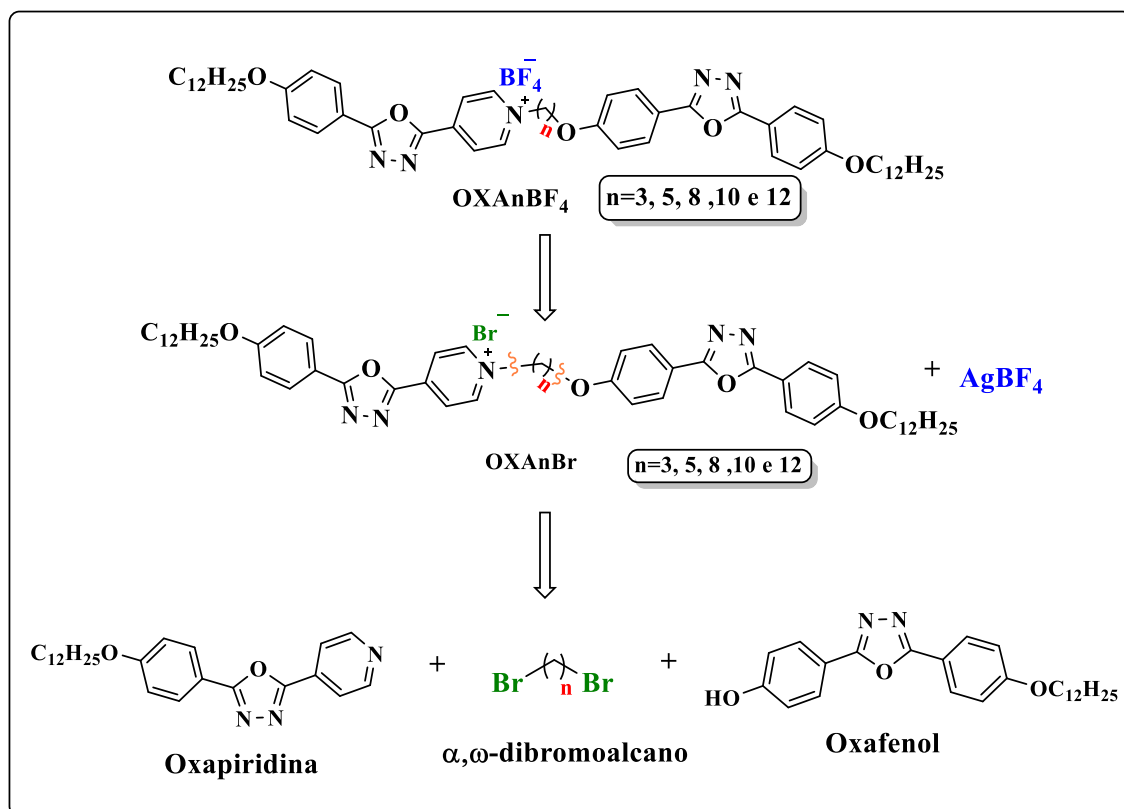
### 3.3 Análise Retrossintética Dos Compostos Finais

Ao realizar a análise retrossintética resumida da série de compostos finais **OXAnBF<sub>4</sub>** (Esquema 5), observa-se que dois compostos nomeados “*compostos intermediários*” são conectados um ao outro através dos respectivos  $\alpha,\omega$ -dibromoalcanos\*, seguido das trocas de contra-íons com tetrafluoroborato de prata. Os compostos intermediários receberam a nomenclatura **Oxapiridina** e **Oxafenol** por se diferenciarem estruturalmente pela presença do grupo piridina e fenol em uma de suas extremidades, respectivamente.

---

\*Nomenclatura genérica utilizada para os dibrometos de alquila indicando a presença de dois átomos de bromo ligados aos dois carbonos das extremidades da cadeia alquílica, com “ $\alpha$ ” indicando o primeiro átomo de carbono e “ $\omega$ ” o último, não importando o tamanho da cadeia carbônica. Ex.: 1,5-dibromopentano.

**Esquema 5:** Análise retrossintética resumida dos compostos finais da série não-simétrica **OXAnBF<sub>4</sub>**



A alteração dos contra-íons da série **OXAnBr** para a série final **OXAnBF<sub>4</sub>** se deu em decorrência de pesquisas não publicadas realizadas previamente por nosso grupo de pesquisa. Nestas, foi demonstrado que o dímero **OXA3Br**, apresentou valores extremamente altos de temperaturas de fusão e de clareamento, que coincidiu com a temperatura de decomposição do material. Assim, as análises térmicas, importante para o desenvolvimento do trabalho, ficaram comprometidas. Com isso, a troca para os contra-íons tetrafluoroborato foram realizadas com o intuito de diminuir as temperaturas transição de fase dos compostos tentando evitar suas decomposições precoces e permitindo a realização de análises térmicas mais detalhadas.<sup>113</sup>

### 3.4 Rotas sintéticas

A síntese da série (**OXAnBF<sub>4</sub>**) se inicia com o preparo do intermediário **Oxafenol** através da metodologia de desidratação de 1,2-diacilhidrazidas com cloreto de tionila (**SOCl<sub>2</sub>**). Diversas tentativas de síntese desse intermediário via reação de tetrazol com cloreto de acila foram realizadas e nenhuma delas gerou resultados satisfatórios devido à problemas na

purificação do composto. Sua síntese começa com a alquilação do composto comercial 4-hidroxibenzoato de propila (**1**) (Esquema 6) por meio de uma eterificação de Williamson, via Substituição Nucleofílica Bimolecular ( $S_N2$ ) levando à formação do composto alquilado (**2**). Posteriormente, o composto (**2**) reage com um excesso de hidrazina hidratada ( $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ ) em uma reação de substituição nucleofílica acílica para formar o composto 4-(dodeciloxi)benzohidrazida (**3**).

Em uma rota paralela, o composto comercial (**1**) é hidrolisado utilizando hidróxido de potássio (KOH) e água para dar origem ao ácido 4-hidroxibenzoico (**4**) que, em uma próxima etapa, tem sua hidroxila na posição *para* no núcleo aromático protegida através da reação de esterificação com anidrido acético e piridina, dando origem ao ácido (**5**).

Convergindo as duas rotas sintéticas, realiza-se a reação entre os compostos (**3**) e (**5**) por meio de uma reação de Steglich, utilizando DCC e DMAP em atmosfera de nitrogênio para se obter a 1,2-diacilhidrazida (**6**) que é, posteriormente, ciclizada intramolecularmente utilizando  $SOCl_2$  como agente desidratante.

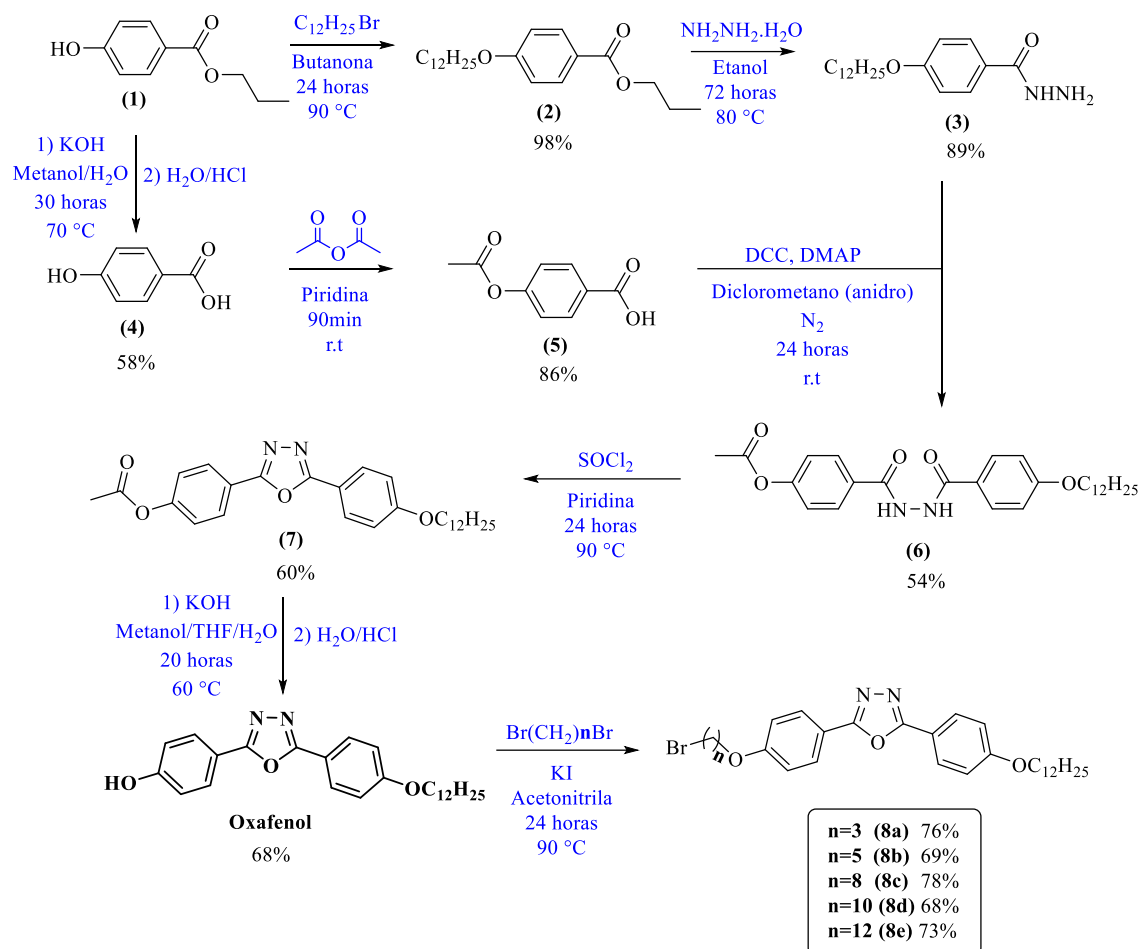
A última etapa reacional na síntese do **Oxafenol** é a desproteção da hidroxila através de uma hidrólise básica KOH e água, dando origem ao composto intermediário de interesse.

Após o preparo do **Oxafenol**, os compostos (**8a-e**) são preparados por meio de uma reação de eterificação de Williamson com diferentes  $\alpha,\omega$ -dibromoalcanos e iodeto de potássio (KI). Vale ressaltar que para assegurar a seletividade da reação de alquilação do **Oxafenol**, 1 equivalente molar deste intermediário é reagido com 3 equivalentes molares do  $\alpha,\omega$ -dibromoalcano, evitando que ambos os lados do dihaleto de alquila sejam substituídos e que dímeros simétricos indesejáveis, neste caso, sejam formados em quantidades significativas.

O KI é utilizado como catalisador da reação, uma vez que o ânion iodeto é um bom nucleófilo e um bom grupo de saída. Com isso, por meio de uma reação via  $S_N2$ , ele substitui os bromos nas moléculas de  $\alpha,\omega$ -dibromoalcano, passando a ser agora um melhor grupo de saída nos dihaletos, quando comparado ao brometo anterior, aumentando assim a velocidade das reações.

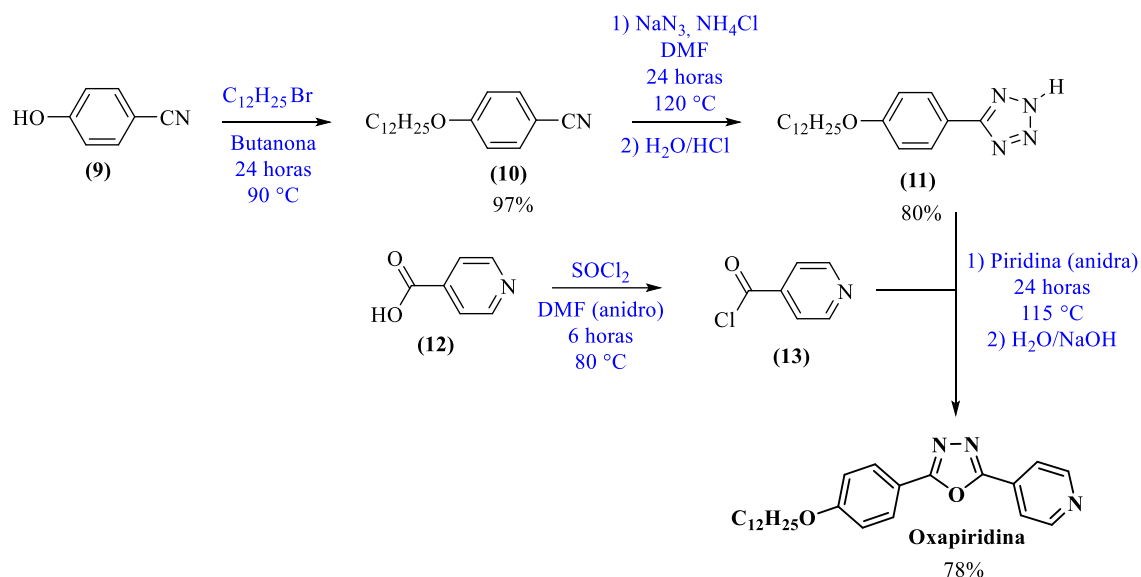
Como a quantidade de ânions brometo no meio ainda é muito superior à dos iodetos, e por estes serem bons grupos de saída, não se observa nos espectros de RMN  $^1H$  das moléculas (**8a-e**) uma mistura de produtos, apenas os sinais das moléculas com o brometo na ponta da cadeia alquílica.

**Esquema 6:** Rotas sintéticas da molécula intermediária **Oxafenol** contendo os reagentes, as condições reacionais e os rendimentos.



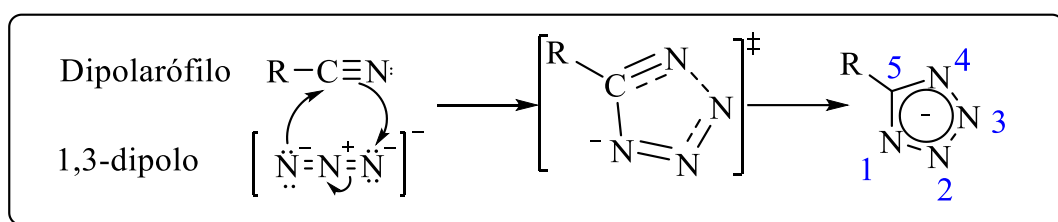
Dando continuidade na síntese dos compostos finais (**OXAnBF<sub>4</sub>**), o composto intermediário **Oxapiridina** é preparado através da reação de formação de heterociclo 1,3,4-oxadiazol via Rearranjo de Huisgen. Assim, sua síntese se inicia com a alquilação do composto comercial 4-hidroxibenzonitrila (**9**) utilizando 1-bromododecano, carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) e KI, através de uma reação via  $\text{S}_{\text{N}}2$  dando origem a molécula (**10**) (Esquema 7).

**Esquema 7:** Rota sintética do intermediário **Oxapiridina** contendo os reagentes, as condições reacionais e os rendimentos.



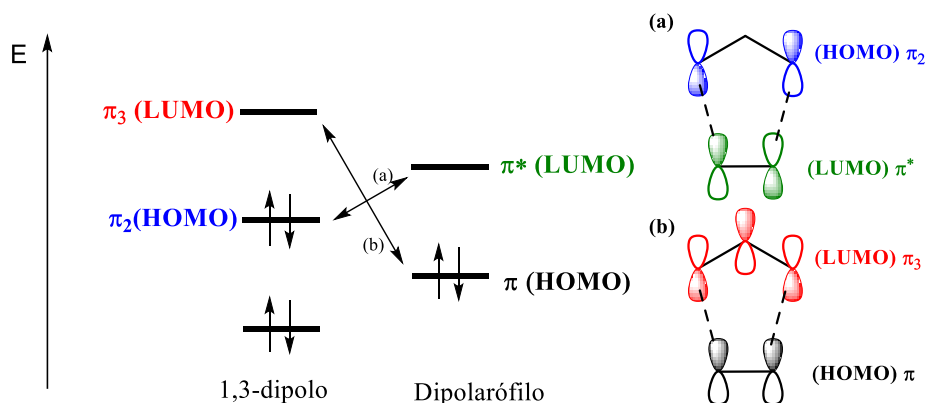
A segunda etapa na síntese do intermediário **Oxapiridina** é o preparo do tetrazol (**11**) utilizando o composto (**10**) juntamente com azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ) e cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) em DMF, com a formação do heterociclo tetrazólico. Esta reação ocorre através de uma reação pericíclica de cicloadição 1,3-dipolar envolvendo um 1,3-dipolo e um dipolarófilo conforme apresentado no esquema 8.

**Esquema 8:** Esquema de formação do composto tetrazólico (**11**).



Para a formação do estado de transição representado no esquema 8, os reagentes se aproximam uns dos outros em planos paralelos ocasionando a interação do orbital HOMO do composto denominado 1,3-dipolo com o orbital LUMO do composto denominado dipolarófilo (Figura 26). O motivo, segundo a teoria dos orbitais moleculares de fronteira, é que orbitais interativos são mais estabilizados quando estão mais próximos de energia.<sup>114</sup> Assim, este seria o caminho que requer menor energia de ativação para ocorrer.<sup>115</sup>

**Figura 26:** Representação das interações entre os orbitais HOMO e LUMO do 1,3-dipolo com o dipolarófilo respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

A próxima fase da síntese da **Oxapiridina** é o preparo do cloreto do ácido isonicotínico (**13**) através de uma reação de substituição nucleofílica acílica utilizando o ácido (**12**),  $\text{SOCl}_2$  e DMF anidro como catalisador da reação.<sup>116</sup>

Convergindo as rotas sintéticas, realiza-se a reação entre os compostos (**11**) e (**13**) por meio da reação de Rearranjo Huisgen,<sup>104</sup> utilizando piridina ( $\text{pK}_{\text{aH}}$  5.5) como base para remoção do próton ácido do núcleo tetrazólico ( $\text{pK}_{\text{a}}$  4.5), dando origem ao ânion tetrazólico, que por sua vez realiza o ataque nucleofílico ao carbono carbonílico do cloreto de ácido isonicotínico, conforme mecanismo descrito no esquema 1, em que o heterociclo 1,3,4-oxadiazol vai ser formado através de um ataque nucleofílico intramolecular.

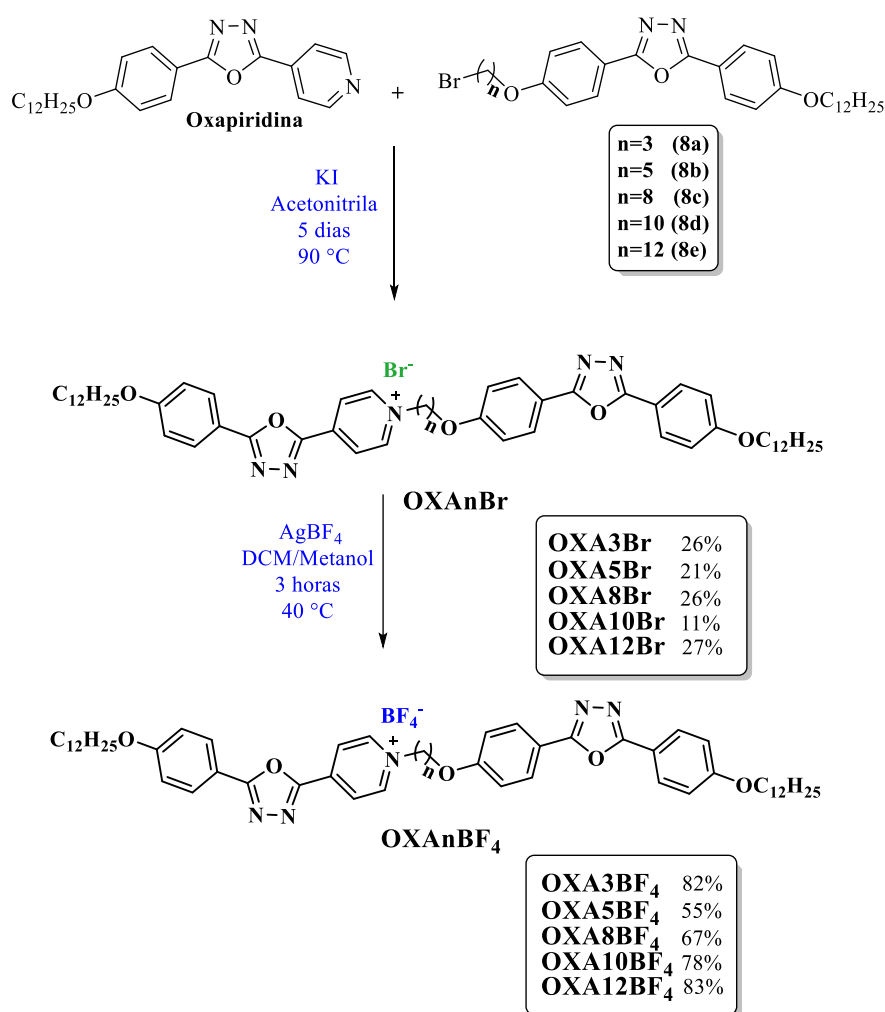
A última etapa da síntese dos compostos finais não-simétricos, é a junção dos compostos monoalquilados (**8a-e**) com o intermediário **Oxapiridina** através de uma reação de Menshutkin, reação de quaternização de nitrogênio, via  $\text{S}_{\text{N}}2$  (Esquema 9).

Nesta reação, quantidades catalíticas (10 mmol%) de iodeto de potássio também são utilizadas para melhorar a habilidade de abandono do grupo de saída, aumentando a velocidade da reação. O par de elétrons não ligantes do nitrogênio da piridina atuam como a espécie nucleofílica, enquanto que átomo de iodo desempenha o papel de grupo abandonador. Porém como a quantidade de íons brometo ainda é muito superior à quantidade de iodeto, não se observa mistura de contra-íons nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos compostos **OXAnBr** formados. Sem a utilização do catalisador, as reações levariam muito mais tempo para acontecerem e, em alguns casos, nem aconteceriam.



Os produtos **OXAnBr** apresentam baixos rendimentos reacionais em decorrência de três fatores somados: i) o grande volume o intermediário **Oxapiridina**, dificultando uma aproximação adequada entre os orbitais das moléculas (**8a-e**) para a formação da nova ligação química; somado à ii) grande liberdade rotacional das cadeias alquílicas contendo o grupo abandonador (brometo) na ponta; e iii) aos diversos processos de purificação destas moléculas, como coluna cromatográfica em sílica gel e recristalização com filtração a quente.

**Esquema 9:** Rota sintética dos compostos finais **OXAnBF<sub>4</sub>** contendo os reagentes, as condições reacionais e os rendimentos.



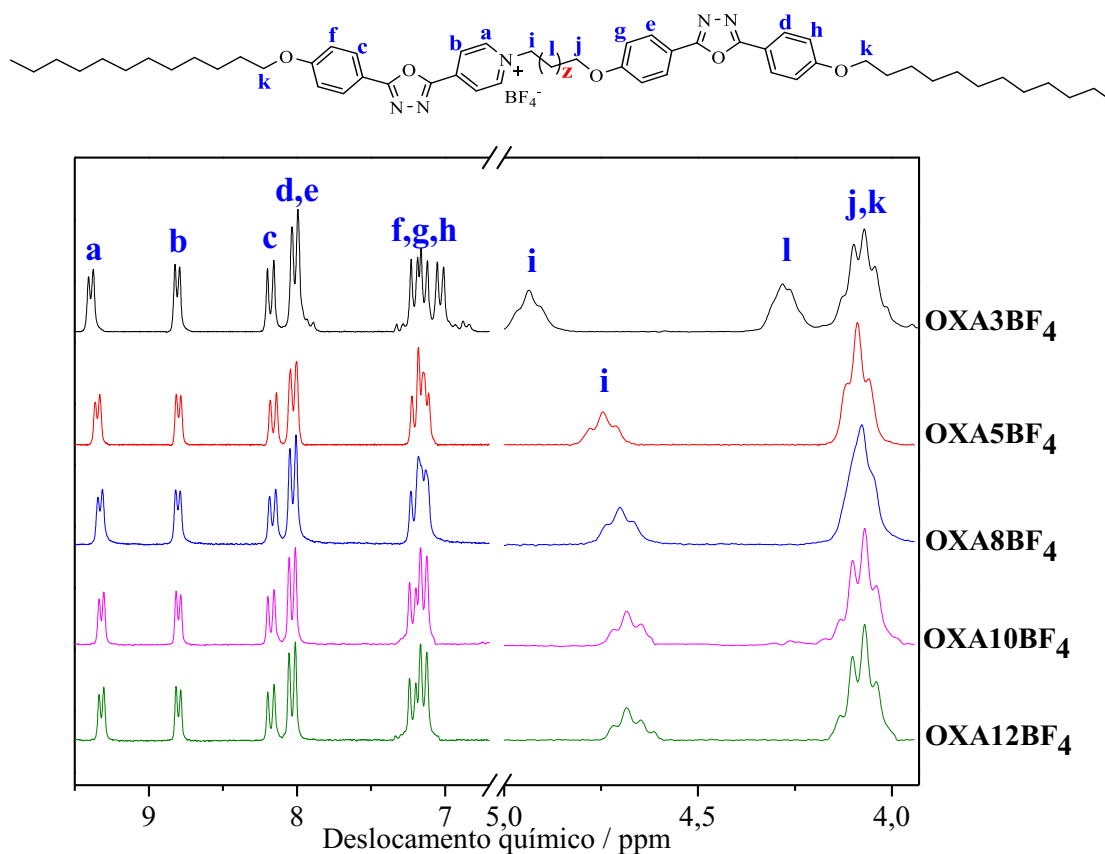
As trocas de contra-íon, para originar as moléculas interesse **OXAnBF<sub>4</sub>** acontecem através de reações de dupla-troca com tetrafluoroborato de prata, em que o sal inorgânico **AgBr** é precipitado no meio, favorecendo a troca dos ânions e formando os sais orgânicos **OXAnBF<sub>4</sub>**.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análises Estruturais

Análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$ ) foram realizadas das moléculas finais indicando a formação adequada dos dímeros não-simétricos da série  $\text{OXAnBF}_4$ . Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  em DMSO deuterado para os compostos estão apresentados na Figura 27, juntamente com a estrutura genérica de representação destes materiais. Os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos e os alifáticos de maior deslocamento químico, estão indicados por letras de **a-l**.

**Figura 27:** Estrutura genérica dos compostos finais não-simétricos  $\text{OXAnBF}_4$  e espectros de RMN  $^1\text{H}$  em DMSO deuterado dos dímeros. Para  $z=1$  a molécula representada é a  $\text{Oxa3BF}_4$ .



Fonte: Autoria Própria.

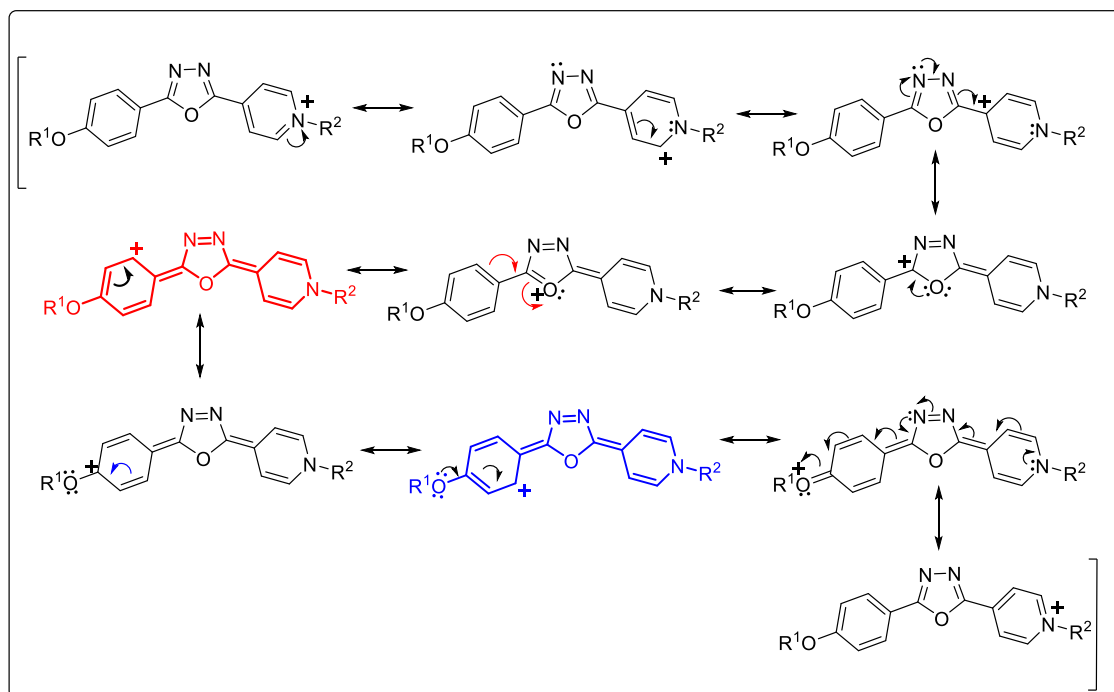
Os dois dubletos referentes aos hidrogênios ligados ao anel piridínico, **a** e **b**, apresentam os maiores valores de deslocamentos químicos nos espectros, aparecendo em 9,34 e 8,79 ppm, respectivamente. Estes altos valores de deslocamentos são ocasionados por três fatores combinados que favorecem a alta desblindagem dos núcleos de hidrogênio: i) a proximidade ao átomo de nitrogênio eletronegativo portador de uma carga positiva, e ii) ao heterociclo 1,3,4-oxadiazol retirador de elétrons, e por fim iii) a influência da corrente de anel do núcleo

aromático, fator este que contribui com o alto deslocamento químico de todos os hidrogênios aromáticos.

Os maiores valores de deslocamentos químicos para estes dois sinais contribuem para a afirmação de que os dímeros foram formados corretamente, uma vez que, sem a formação das moléculas finais e, conseqüentemente, sem presença da carga positiva na estrutura, os sinais referentes aos hidrogênios **a** e **b** apareceriam em 8,83 e 8,07 ppm (vide espectro de RMN  $^1\text{H}$  da molécula **Oxapiridina** em “Anexos”). Além disto, se observa que para a menor molécula (**OXA3BF<sub>4</sub>**), o dupletto **a** apresenta um deslocamento para 9,38 ppm devido à proximidade ao oxigênio da outra unidade mesogênica

Já os hidrogênios sinalizados por **c**, aparecem como o terceiro dupletto de maior deslocamento químico nos espectros. Quando comparados aos hidrogênios **d** e **e**, que igualmente encontram-se próximos ao oxadiazol, os hidrogênios marcados por **c** apresentam maior desblindagem de seus núcleos em decorrência da influência retiradora de elétrons do anel piridínico, por efeitos indutivos e de ressonância, conforme representado na figura 28.

**Figura 28:** Representação de algumas estruturas canônicas da unidade iônica dos dímeros com as estruturas contendo carbocátions ligados aos hidrogênios “c”.



**Fonte:** Autoria própria.

A movimentação dos elétrons por ressonância nas estruturas canônicas faz com que carga positiva também se desloque pela estrutura conjugada, ocasionando a formação de

diversos carbocátions, espécies retiradoras de elétrons, nos quais a dois deles estão ligados os hidrogênios **c** (estruturas vermelha e azul).

Os hidrogênios **d** e **e** apresentam sobreposição de seus sinais nos espectros devido à grande similaridade de seus ambientes químicos, estando estes, por sua vez, mais deslocados em relação aos **f**, **g** e **h** em decorrência da desblindagem ocasionada pela proximidade dos hidrogênios acima mencionados ao grupo oxadiazol.

O sinal representado pela letra **i**, o qual aparece entre 4,78 – 4,69 ppm, é de grande importância no espectro das moléculas finais por ser referente aos dois hidrogênios alifáticos ligados ao carbono adjacente ao grupo piridínio, contribuindo assim para outra afirmação de que os dímeros foram formados corretamente. Este sinal apresenta o maior valor de deslocamento nos espectros dentre os hidrogênios alifáticos em decorrência da forte desblindagem causado pelo efeito indutivo do grupo nitrogenado carregado positivamente, uma vez que os mesmos hidrogênios nos compostos intermediários neutros (**8<sup>a</sup>-c**) aparecem na região entre 3,40 – 3,63 ppm.

Além disto, para a menor molécula, o sinal **i** aparece com deslocamento químico maior (4,93 ppm), quando comparado ao mesmo sinal nos espectros das outras moléculas finais. Este efeito é decorrente da proximidade destes hidrogênios ao oxigênio da outra unidade mesogênica, ocasionando uma maior desblindagem de seus núcleos devido ao caráter retirador de elétrons do oxigênio. Esta influência é observada levemente no mesógeno **OXA5BF<sub>4</sub>**, em que o mesmo sinal aparece em 4,74 ppm. Como nos compostos maiores a distância destes hidrogênios ao átomo de oxigênio da outra unidade mesogênica é maior, esta interferência não é significativa e o sinal **i** aparece somente em (4,70 ppm).

Já os sinais marcados pelas letras **j** e **k** são referentes aos hidrogênios mais próximos dos oxigênios das cadeias alcóxi e aparecem em uma faixa de deslocamento químico entre 4,06 – 4,11 ppm. Para as moléculas maiores, a partir da **OXA5BF<sub>4</sub>**, esse sinal apresenta valor de integração igual a 6, sendo 4 hidrogênios das cadeias terminais e 2 hidrogênios da cadeia alcóxi espaçadora. O sinal representado por **l** aparece apenas para a molécula menor e é correspondente aos dois hidrogênios ligados ao carbono do centro da cadeia espaçadora.

As informações referentes aos hidrogênios com menores valores de deslocamentos químicos podem ser encontradas na seção SÍNTESE e os espectros de <sup>1</sup>H RMN na seção ANEXOS no final deste trabalho.

## 4.2 Análises Térmicas

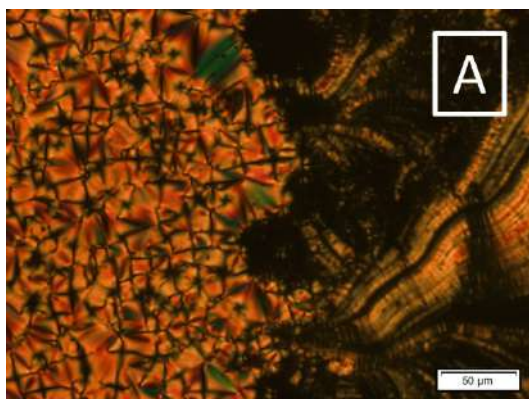
Após o processo de síntese, purificação e confirmação de estrutura e pureza, os compostos finais tiveram suas propriedades térmicas investigadas pelas técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA).

Através das duas primeiras técnicas de análises acima citadas, foi possível verificar que todos os compostos apresentam a formação e a estabilização de mesofases no aquecimento das amostras, após a transição da organização cristalina para a líquido-cristalina, e nos seus resfriamentos, logo após a transição da fase isotrópica para a líquido-cristalina.

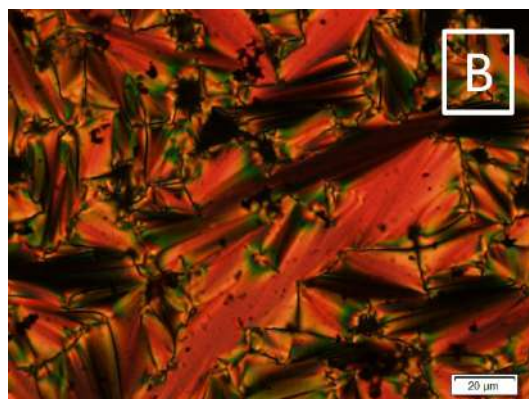
As texturas observadas em MOLP foram a “*Fan Shaped*” (do inglês: *em forma de leque*), característica de mesofase calamítica do tipo esmética A,<sup>117</sup> e a “*Oily Streaks*” (do inglês: *estrias oleosas*), também referente à mesofase SmA<sup>38</sup> e comum para cristais líquidos iônicos calamíticos (Figura 29).<sup>35,55,118–120</sup>

**Figura 29:** Texturas observadas em (MOLP) para os compostos finais **OXA<sub>n</sub>BF<sub>4</sub>**, com aquecimento e resfriamento em uma taxa de 10 °C/min. Lâminas sem tratamento químico prévio.

### OXA3BF<sub>4</sub>



Aquecimento – 250 °C – Fan Shaped e Oily Streaks



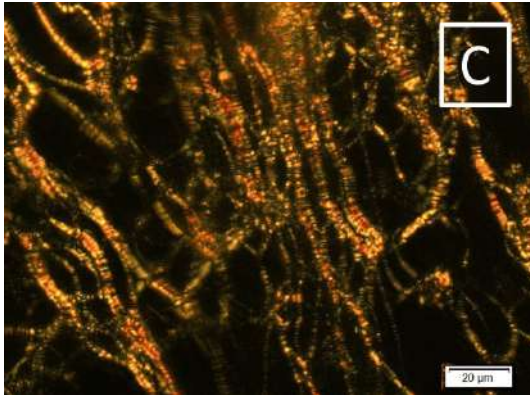
Resfriamento – 240 °C – Fan Shaped

**Continua.**

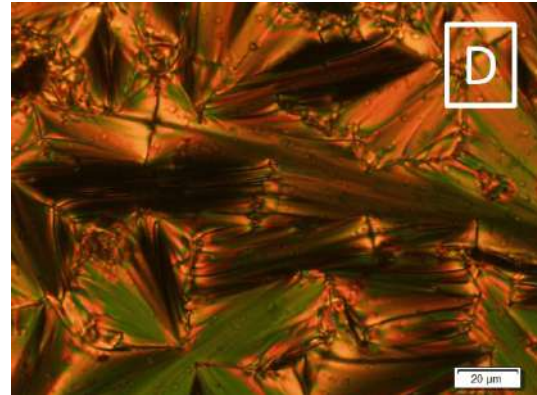


**Continuação Figura 29:** Texturas observadas em (MOLP) para os compostos finais **OXA $n$ BF<sub>4</sub>**, com aquecimento e resfriamento em uma taxa de 10 °C/min. Lâminas sem tratamento químico prévio.

**OXA5BF<sub>4</sub>**

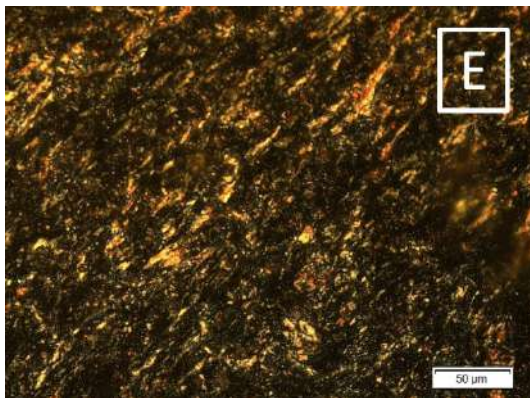


Aquecimento – 205 °C – Oily Streaks

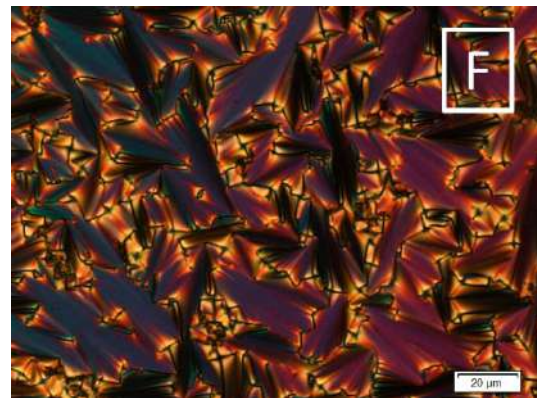


Resfriamento – 170 °C – Fan Shaped

**OXA8BF<sub>4</sub>**

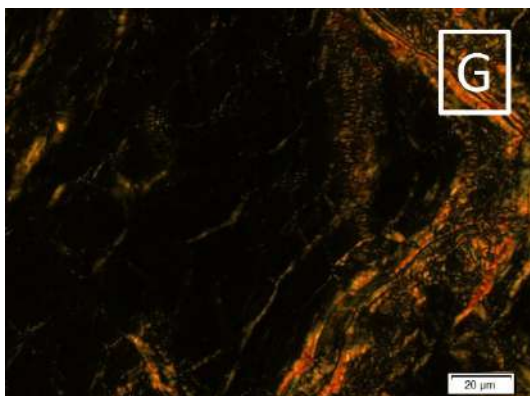


Aquecimento – 156 °C – Oily Streaks

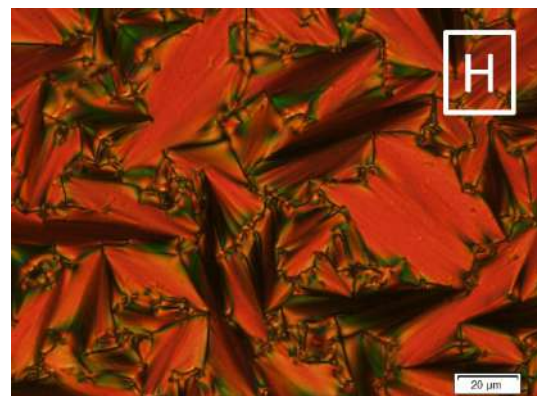


Resfriamento – 181 °C – Fan Shaped

**OXA10BF<sub>4</sub>**



Aquecimento – 176 °C – Fan Shaped

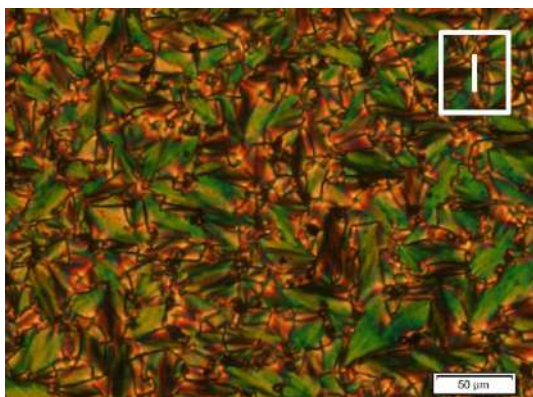


Resfriamento – 191 °C – Fan Shaped

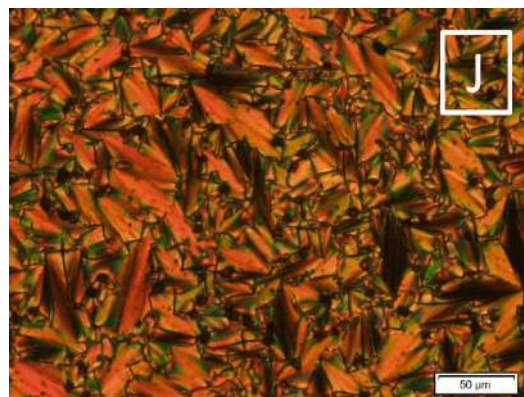
**Continua.**

**Continuação Figura 29:** Texturas observadas em (MOLP) para os compostos finais **OXA $n$ BF<sub>4</sub>**, com aquecimento e resfriamento em uma taxa de 10 °C/min. Lâminas sem tratamento químico prévio.

#### OXA12BF<sub>4</sub>



Aquecimento – 130 °C – Fan Shaped



Resfriamento – 110 °C – Fan Shaped

A figura 29A, referente ao processo de aquecimento do mesógeno **OXA3BF<sub>4</sub>** após a sua temperatura de fusão, apresenta combinação das texturas Fan Shaped e Oily Streaks em decorrência da diferença de espessura<sup>119</sup> e alinhamento das moléculas e, conseqüentemente, de temperatura da amostra na lâmina de análise. Já a figura B apresenta o seu resfriamento, sendo possível observar pequenos pontos pretos situados sobre a textura que são indícios de decomposição térmica deste material.

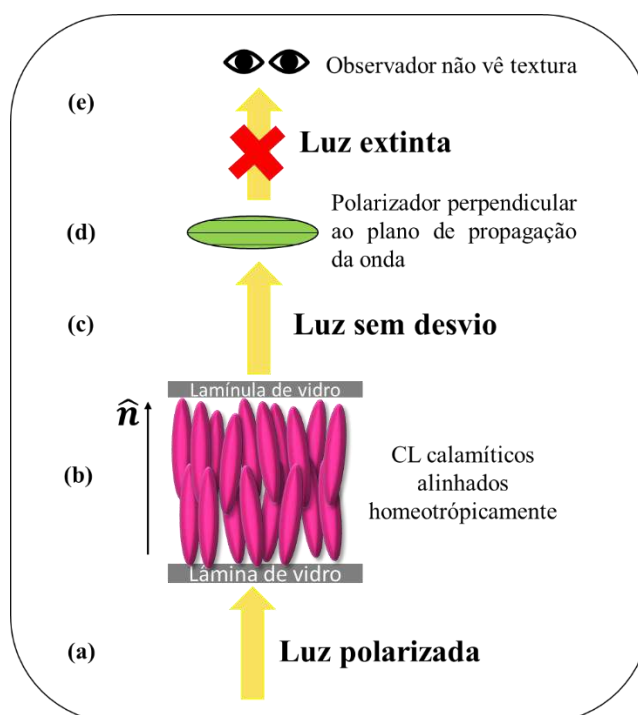
As figuras 29C, E e G exibem a formação da textura Oily Streaks no aquecimento dos compostos **OXA5BF<sub>4</sub>**, **OXA8BF<sub>4</sub>** e **OXA10BF<sub>4</sub>**, respectivamente. Esta textura é caracterizada pela formação de estrias birrefringentes em um fundo pseudo-isotrópico, sugerindo uma fase SmA com alta organização, em que o vetor diretor está orientado perpendicularmente com relação às lâminas de vidro, fazendo com que as moléculas se encontrem em uma configuração homeotrópica ao plano do substrato (Figura 30).

Este alinhamento da amostra faz com que as moléculas estejam paralelas à luz polarizada, e além de estarem rotacionando em torno dos seus eixos moleculares, elas estão distribuídas igualmente em todas as direções, fazendo com que não exista uma birrefringência nestas regiões. Deste modo, a luz polarizada não sofre nenhum desvio, sendo completamente extinta pelo segundo polarizador que se encontra ortogonal ao primeiro. Esta extinção faz com que nenhuma luz chegue ao observador, que passa a enxergar pelo microscópio um fundo preto pseudo-isotrópico.

Já as regiões escurecidas nas texturas fan shaped são decorrentes da extinção do feixe de luz provocada pelo alinhamento do material ao polarizador durante a mesofase. Caso o

substrato (lâmina de vidro) contendo a amostra seja levemente rotacionado, a posição do feixe de extinção muda, pois agora outra região estará alinhada com o polarizador. No caso do alinhamento homeotrópico comentado anteriormente para a textura Oily Streaks, a movimentação do substrato não provocará nenhuma alteração de birrefringência do material pela forma que o material está alinhado no substrato.

**Figura 30:** Representação esquemática da extinção da luz polarizada após a falta de interação com CL calamíticos alinhados homeotrópicamente.



**Fonte:** Autoria Própria.

Conforme comentado anteriormente, as transições de fase foram determinadas através das técnicas de MOLP e DSC, sendo sumarizadas na Tabela 1. Quando o DSC pôde ser obtido de forma satisfatória e sem decomposição significativa, as temperaturas descritas são referentes ao DSC, juntamente com as respectivas entalpias de transição envolvidas. De forma contrária, as temperaturas de transição descritas são referentes ao MOLP.

Tal procedimento foi adotado pois os termogramas de DSC obtidos se mostraram extremamente complexos para alguns dos mesógenos, como já era esperado para cristais líquidos iônicos. A maioria das amostras apresentaram indícios de decomposição já no primeiro ciclo de aquecimento, ocasionando um comportamento anômalo já no próximo ciclo de resfriamento e nos demais processos térmicos.



Um destes comportamentos anormais foi o desaparecimento dos sinais nos termogramas conforme representado na figura 31(a) de DSC do composto **OXA8BF<sub>4</sub>**, em que é possível observar a presença dos sinais endotérmicos relativos às transições de fase no aquecimento até o estado isotrópico, já no resfriamento era esperado sinais referentes às transições para mesofase e para o estado cristalino, respectivamente conforme foi constatado em MOLP. Porém, tais sinais exotérmicos foram extinguidos e apenas um traço reto foi obtido na análise.<sup>57</sup>

**Tabela 1:** Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos produtos da série **OXA<sub>n</sub>BF<sub>4</sub>**.

| Composto                   | Transições – T / °C [ $\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$ ]   | T <sub>dec</sub> <sup>c</sup> /°C |
|----------------------------|--|-----------------------------------|
| <b>OXA3BF<sub>4</sub></b>  | Cr – 146 <sup>a</sup> – SmA – 280 <sup>a</sup> – Iso<br>Iso – 260 <sup>a</sup> – SmA – 110 <sup>a</sup> – Cr                     | 300                               |
| <b>OXA5BF<sub>4</sub></b>  | Cr – 144 <sup>b</sup> [7,5] – SmA – 220 <sup>a</sup> – Iso<br>Iso – 180 <sup>a</sup> – SmA – 100 <sup>a</sup> – Cr               | 305                               |
| <b>OXA8BF<sub>4</sub></b>  | Cr – 105 <sup>b</sup> [24,1] – SmA – 197 <sup>b</sup> [1,2] – Iso<br>Iso – 181 <sup>a</sup> – SmA – 100 <sup>a</sup> – Cr        | 310                               |
| <b>OXA10BF<sub>4</sub></b> | Cr – 114 <sup>b</sup> [37,0] – SmA – 207 <sup>b</sup> [12,8] – Iso<br>Iso – 189 <sup>a</sup> – SmA – 115 <sup>b</sup> [5,1] – Cr | 310                               |
| <b>OXA12BF<sub>4</sub></b> | Cr – 124 <sup>b</sup> [22,8] – SmA – 143 <sup>a</sup> – Iso<br>Iso – 136 <sup>a</sup> – SmA – 104 <sup>b</sup> [28,7] – Cr       | 300                               |

Abreviações: Cr = estado cristalino, Iso = líquido isotrópico, SmA = mesofase Esmética A.

<sup>a</sup> Determinado pela técnica de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) devido a decomposição significativa da amostra.

<sup>b</sup> Determinado por DSC durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, empregando uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

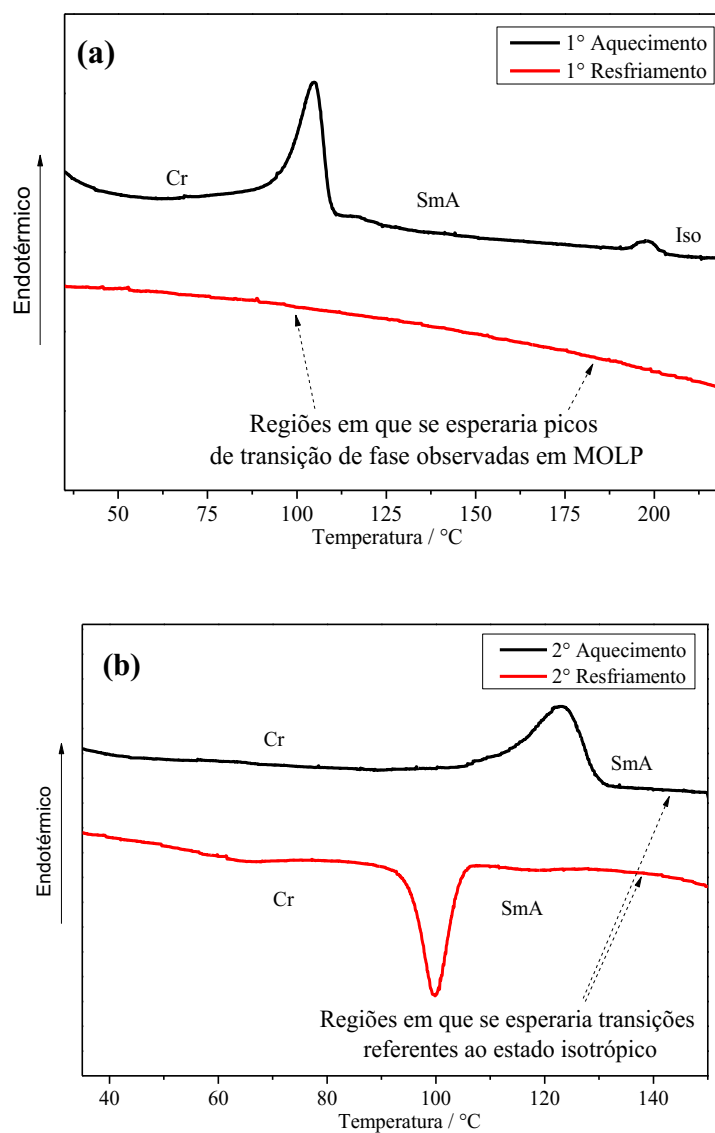
<sup>c</sup> Determinado por TGA em atmosfera de nitrogênio a um aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Os valores se referem à temperatura correspondente ao início da perda de massa do material.

Apenas para o composto **OXA12BF<sub>4</sub>** foi possível obter ciclos de análise bem reprodutíveis (Figura 31b), com sinais de transição para mesofase no aquecimento e de cristalização no resfriamento. Porém o sinal referente a isotropização não foi observado no termograma, conforme havia sido observado em MOLP, podendo indicar uma mesofase esmética já demasiadamente desorganizada, de modo que a entalpia de transição é muito baixa e não detectada pelo DSC.

Com isso, não foi possível obter sinais no DSC que confirmam as transições observadas em MOLP para certos compostos, mas devido à complexidade do sistema e a clara formação

de texturas, pode-se afirmar que os compostos apresentam transições para mesofases em seus aquecimentos e resfriamentos.

**Figura 31:** Termogramas de DSC para os compostos **OXA8BF<sub>4</sub>** (a) e **OXA12BF<sub>4</sub>** (b).

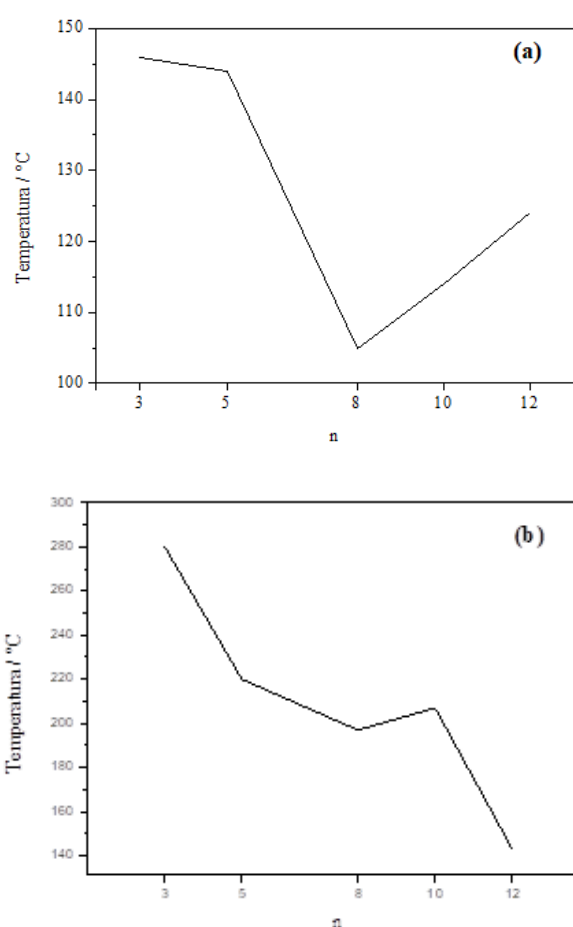


**Fonte:** Autoria própria

De acordo com os dados de temperaturas de transição de fase encontrados na Tabela 1 e nos gráficos de temperatura de fusão (figura 32a) e clareamento (Figura 32b), observa-se que o aumento na quantidade de átomos de carbono na cadeia espaçadora até o mesógeno **OXA8BF<sub>4</sub>** contribuiu para a diminuição das temperaturas de fusão ( $T_{Cr-SmA}$ ). Já a partir do **OXA10BF<sub>4</sub>**, se verifica um aumento nestes valores até o composto **OXA12BF<sub>4</sub>**. Com relação às temperaturas de clareamento ( $T_{SmA-Iso}$ ) dos compostos sintetizados neste trabalho, nota-se

uma forte influência do tamanho da cadeia alcoxila espaçadora entre as unidades mesogênicas, de maneira que o aumento no espaçador ocasionou uma possível diminuição no empacotamento dos mesógenos, reduzindo, conseqüentemente, as temperaturas de transição para o estado isotrópico. Este resultado já era esperado devido ao aumento na liberdade conformacional dos sistemas, que ocasionam uma diminuição do grau de empacotamento das moléculas durante a mesofase, diminuindo conseqüentemente as energias e as temperaturas para que a transição SmA - Iso ocorra.<sup>63,75,121</sup>

**Figura 32:** Gráfico de dependência da quantidade de átomos de carbono na cadeia alcoxila espaçadora (**n**) com a temperatura de fusão (a) e temperatura de clareamento (isotropização) (b) dos materiais.



Com relação às temperaturas de decomposição dos materiais, conforme descrito na Tabela 1, estas não tiveram alterações significativas de um mesógeno para o outro, com valores variando entre 300 e 310 °C, sem seguir um padrão aparente. Essas temperaturas são relativas ao início da perda de massa do material e consideradas altas quando comparadas à outros cristais líquidos iônicos derivados do cátion piridínico.<sup>35,113,122</sup>

Ao se comparar os resultados obtidos com os resultados dos trabalhos base, se observa que a presença de uma carga na estrutura das moléculas **OXAnBF<sub>4</sub>** contribuiu de maneira

fundamental para a formação e a estabilização de mesofases, uma vez que dentre as 5 moléculas diméricas neutras **OXDm\*** estudadas pelo grupo de pesquisa do professor Hugo Gallardo, apenas a molécula com 4 átomos de carbono na cadeia espaçadora (**OXD4**) apresentou propriedades líquido-cristalinas com a formação da mesofase esméctica C (SmC).<sup>112</sup> Com isso, a formação das mesofases para a série **OXAnBF4** foram favorecidas essencialmente pelas interações coulombicas entre os cátions e os ânions.

Comparando com os resultados obtidos pelo professor Eduard Westphal para a molécula estudada **1-10-BF4\***, com a molécula **OXA10BF4** preparada aqui, observa-se uma diminuição das temperaturas de transição de fases com a inserção de mais uma unidade mesogênica. Enquanto a molécula **1-10-BF4** apresenta ponto de fusão e clareamento de 153,1 e 212,7 °C, respectivamente, para a molécula **OXA10BF4** as mesmas transições ocorrem em 114 e 208 °C. Tal diminuição nas temperaturas de transições pode estar associadas ao fato de que a presença de uma unidade mesogênica a mais nas moléculas **OXAnBF4** está contribuindo para uma maior desorganização das moléculas nas camadas durante a mesofase ocasionando um menor empacotamento entre elas. Ou ainda, enquanto para a molécula **1-10-BF4** foi determinado que as camadas são constituídas por mesógenos dispostos de forma aleatória (Figura 25a), para o produto **OXAnBF4** as partes neutras podem se intercalar nas iônicas, desestabilizando a forte interação coulombica e reduzindo as temperaturas de transição.

Análises de raios X com temperatura variada serão importantes para confirmar o tipo de organização molecular dos mesógenos na mesofase, fornecendo informações que possam reforçar a discussão acima, bem como de que forma a variação da cadeia espaçadora afeta a organização molecular.

### 4.3 Propriedades Gelificantes

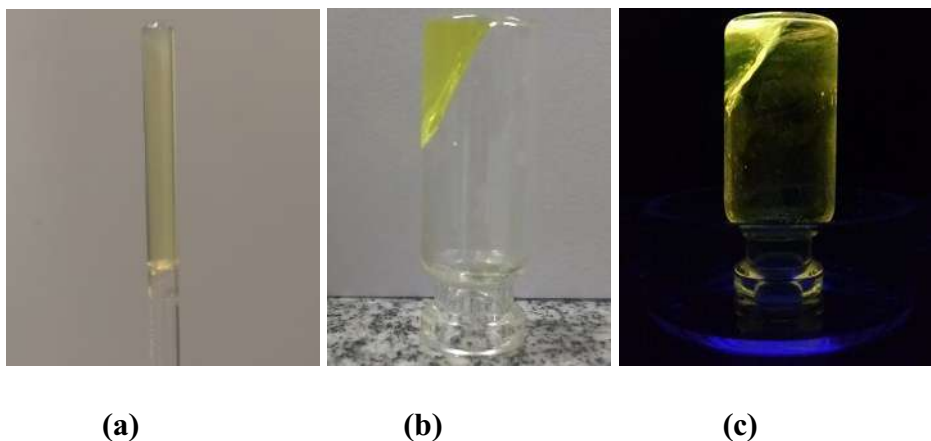
Os compostos apresentaram propriedades de gelificação dentro de poucos minutos quando solubilizados em DMSO e em diclorometano (Figura 33). A propriedade de gelificação dos compostos pode estar associada principalmente às interações coulombianas, mas também a interações do tipo  $\pi - \pi$  stacking e forças de van der Waals que fazem com que agregados moleculares sejam formados e organizados de maneira a formar redes de fibras tridimensionais.

---

\*Trabalhos comentados na seção “Trabalhos base” na Metodologia.

Essas acarretam no aprisionamento do solvente e, conseqüentemente, o aparecimento da textura gelificada do material.<sup>111,123,124</sup>

**Figura 33:** (a) Composto **OXA10BF<sub>4</sub>** gelificado no tubo de ensaio em DMSO, (b) composto **OXA3BF<sub>4</sub>** gelificado em clorofórmio na luz branca e (c) composto **OXA3BF<sub>4</sub>** gelificado em clorofórmio na luz UV a 365 nm.



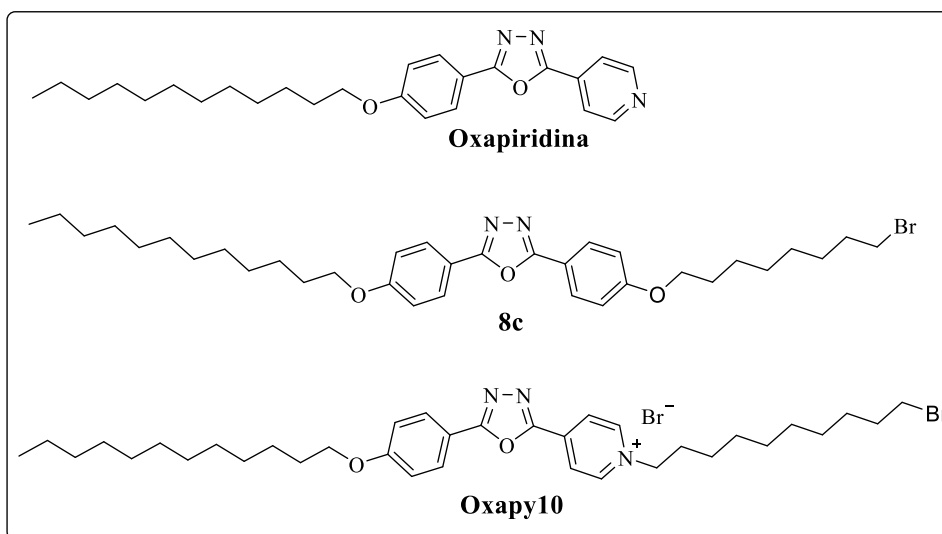
Fonte: Autoria Própria.

#### 4.4 Análises Fotofísicas

Análises de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e emissão por fluorescência foram realizadas em soluções em diclorometano para todos os compostos finais da série **OXAnBF<sub>4</sub>**. Análises fotofísicas em solução das moléculas **OXAnBr**, precursoras das moléculas finais, também foram realizadas, a fim de avaliar a influência que a alteração no contra-íon teria nas propriedades ópticas dos materiais (Tabela 4 em “Anexos”)

Além disso, foram realizados estudos fotofísicos dos intermediários neutros **Oxapiridina** e **8c** (Figura 34), assim como de uma molécula iônica nomeada **Oxapy10**, que foi sintetizada exclusivamente para fins de comparação de propriedades fotofísicas, de maneira a melhor avaliar o efeito das cargas sobre as características espectroscópicas dos compostos.

**Figura 34:** Fórmulas estruturais das moléculas neutras **Oxapiridina** e **8c** e da molécula iônica **Oxapy10**.



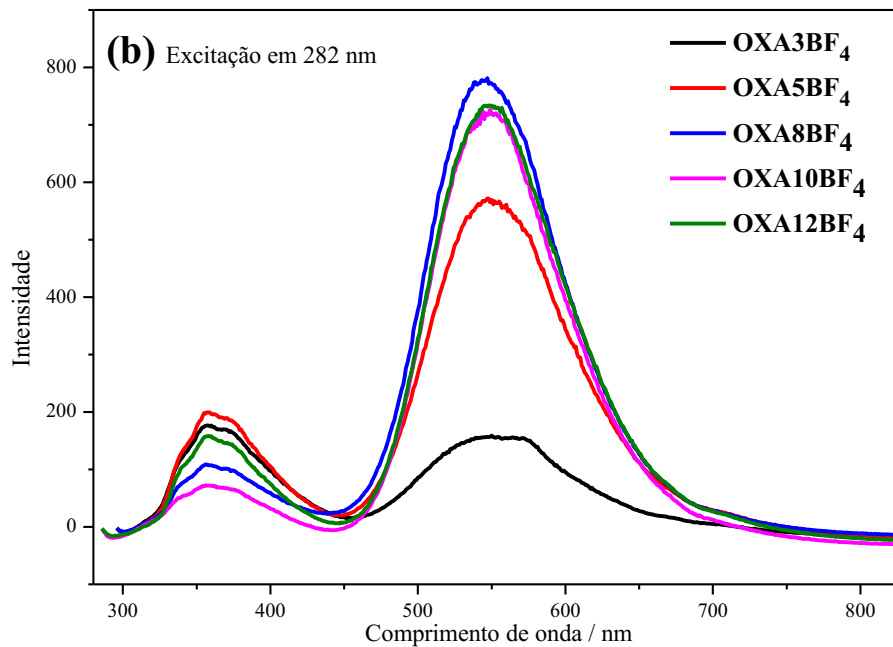
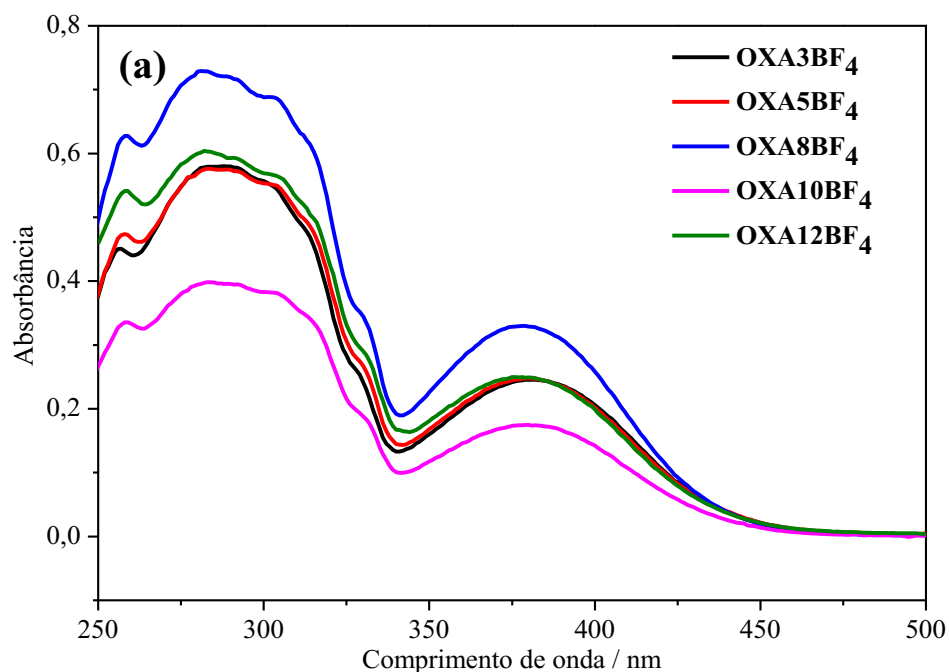
Fonte: Autoria Própria.

#### 4.4.1 Influência do tamanho da cadeia espaçadora

De acordo com os espectros da figura 35, que apresentam os gráficos de absorção (Figura 35a) e emissões com excitações na primeira e na segunda banda de absorção (Figura 35b e 35c), respectivamente, os compostos da série **OXAnBF<sub>4</sub>** não apresentaram alterações significativas nas regiões de absorção e de emissão conforme o aumento no tamanho da cadeia alcóxi espaçadora das unidades mesogênicas.

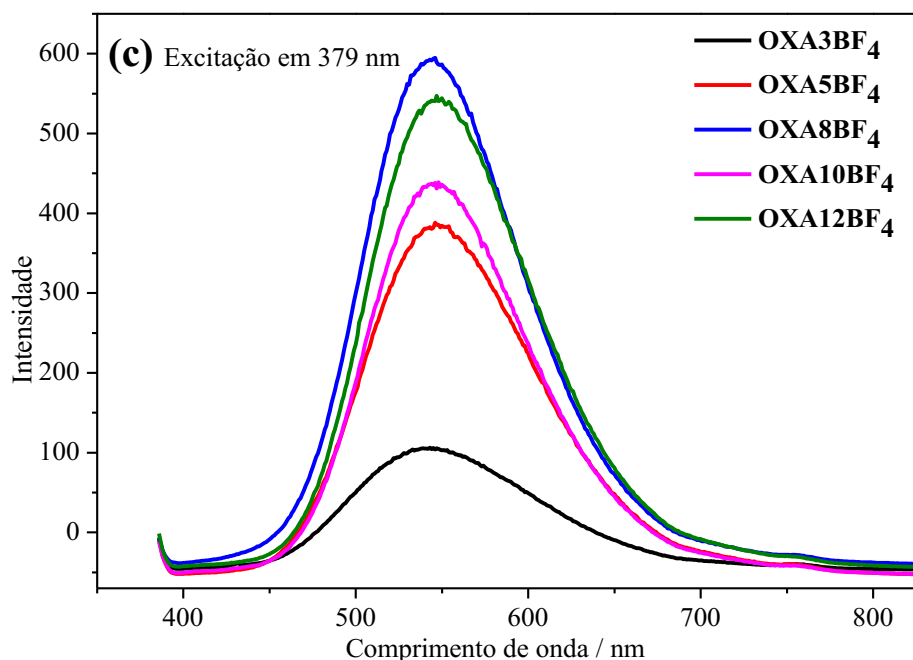
Na tabela 2 estão contidos os valores dos comprimentos de onda máximo de absorção e emissão, absorvidades molares e deslocamentos de Stokes para as moléculas finais **OXAnBF<sub>4</sub>** na concentração de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Já na tabela 3 estão inclusas tais informações para as moléculas **Oxapiridina**, **8c** e **Oxapy10** para soluções a  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Figura 35:** Espectros de absorção (a) e de emissão com excitação na primeira (282 nm) (b) e segunda banda de absorção (379 nm) (c), em soluções de diclorometano com concentração de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Continua.**

**Continuação Figura 35:** Espectros de absorção (a) e de emissão com excitação na primeira (282 nm) (b) e segunda banda de absorção (379 nm) (c), em soluções de diclorometano com concentração de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 2:** Tabela de valores de absorção, absorvância molar, emissão e deslocamento de Stokes para os compostos da série homóloga  $\text{OXAnBF}_4$ .

| Composto                   | Abs <sup>a</sup> $\lambda_{\text{max}}$ / nm ( $\epsilon/10^4$ ) <sup>b</sup> | Emissão <sup>a</sup> | Deslocamento de Stokes <sup>c</sup> /nm |
|----------------------------|---|----------------------|---|
| <b>OXA3BF<sub>4</sub></b>  | 282 (2,9)   | 357 e 547            | 75 <sup>d</sup> e 265 <sup>e</sup>      |
|                            | 379 (1,2)   | 544                  | 165 <sup>f</sup>                        |
| <b>OXA5BF<sub>4</sub></b>  | 282 (2,2)   | 357 e 548            | 75 <sup>d</sup> e 266 <sup>e</sup>      |
|                            | 379 (1,2)   | 546                  | 167 <sup>f</sup>                        |
| <b>OXA8BF<sub>4</sub></b>  | 282 (3,6)   | 356 e 547            | 74 <sup>d</sup> e 265 <sup>e</sup>      |
|                            | 378 (1,6)   | 546                  | 168 <sup>f</sup>                        |
| <b>OXA10BF<sub>4</sub></b> | 284 (2,0)   | 354 e 548            | 75 <sup>d</sup> e 265 <sup>e</sup>      |
|                            | 379 (0,9)   | 546                  | 167 <sup>f</sup>                        |
| <b>OXA12BF<sub>4</sub></b> | 282 (3,0)   | 358 e 548            | 76 <sup>d</sup> e 266 <sup>e</sup>      |
|                            | 376 (1,2)   | 547                  | 171 <sup>f</sup>                        |

<sup>a</sup> Determinada em soluções em diclorometano com concentração a  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

<sup>b</sup> Unidade =  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;

<sup>c</sup> Diferença entre o máximo do espectro de emissão e o máximo da banda de maior comprimento de onda do espectro de absorção;

<sup>d</sup> Deslocamento de Stokes referente ao processo de excitação e relaxamento da unidade neutra;

<sup>e</sup> Deslocamento de Stokes referente ao processo de transferência ressonante de energia de Förster entre o a banda de absorção do doador e a banda de emissão do aceptor;

<sup>f</sup> Deslocamento de Stokes referente ao processo de excitação e relaxamento da unidade iônica.



**Tabela 3:** Tabela de valores de absorção, absortividade molar, emissão e deslocamento de Stokes para os compostos intermediários **Oxapiridina**, **8c** e **Oxapy10**.

| Composto           | Abs <sup>a</sup> $\lambda_{\max}$ / nm<br>( $\epsilon/10^4$ ) <sup>b</sup> | Emissão <sup>a</sup> | Deslocamento de Stokes <sup>d</sup> /<br>nm |
|--------------------|--|----------------------|---|
| <b>Oxapiridina</b> | 305 (2,4)  | 388                  | 81  |
| <b>8c</b>          | 305 (2,0)  | 357                  | 52  |
| <b>Oxapy10</b>     | 272 (2,4)  | 388                  | 116   |
|                    | 374 (1,5)  | 508                  | 134   |

<sup>a</sup> Determinada em soluções em diclorometano com concentração a  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

<sup>b</sup> Unidade =  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;

<sup>c</sup> Diferença entre o máximo do espectro de emissão e o máximo da banda de maior comprimento de onda do espectro de absorção.

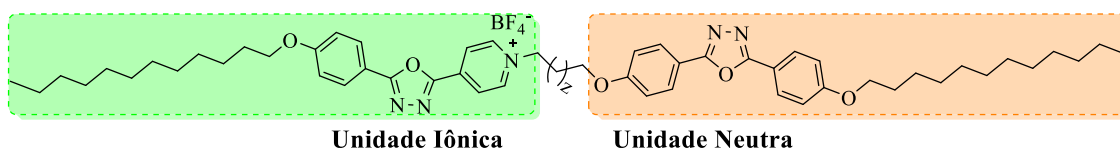
Para todos os compostos finais se observa a presença de duas bandas de absorção: uma mais larga e mais intensa na região do UV com comprimento de onda máximo de absorção em 282 nm; e a segunda na região do violeta, cujos máximos de absorção estão em uma faixa entre 376 – 379 nm.

Com relação aos espectros de emissão por fluorescência, quando se excita as amostras no primeiro comprimento de onda máximo de absorção (282 nm), verifica-se o surgimento de duas bandas de emissão: a primeira e menos intensa na região do violeta entre 354 – 358 nm, e a segunda de maiores intensidades na região o verde em 547 nm. Já quando se excita as amostras no segundo comprimento de onda máximo de absorção, se obtém um espectro de emissão de grande intensidade em 548 nm, se sobrepondo assim à banda na região do verde citada anteriormente.

#### 4.4.2 Influência da carga

Para melhor discussão das propriedades espectroscópicas, as moléculas finais da série **OXAnBF<sub>4</sub>** serão estruturalmente divididas em duas partes que receberão a seguinte nomenclatura: *unidade iônica*, referente à unidade mesogênica contendo o heterociclo piridina carregado positivamente; e a *unidade neutra*, abrangendo a parte relativa ao intermediário **Oxafenol**, conforme esquematizado na figura 36 abaixo.

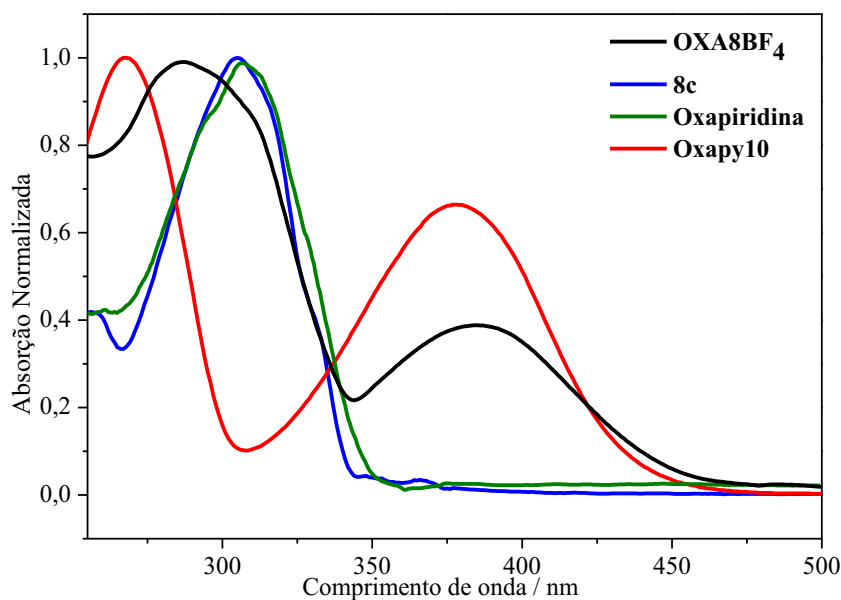
**Figura 36:** Representação de uma molécula genérica da série **OXAnBF<sub>4</sub>** com a indicação das nomenclaturas Unidade iônica e Unidade neutra para a unidade mesogênica contendo a carga e para a unidade sem carga na estrutura, respectivamente.



**Fonte:** Autoria Própria.

A banda de absorção de menor comprimento de onda (282 nm), observada nos espectros de todas as moléculas finais, é referente ao processo de excitação através de uma transição eletrônica do tipo  $\pi - \pi^*$  de todo o sistema  $\pi$  conjugado apenas da unidade neutra.<sup>98,125</sup> A presença desta banda é igualmente constatada nos espectros de absorção das moléculas neutras **8c** e **Oxapiridina** (Figura 37), que passam pelo mesmo processo de transição eletrônica em suas excitações. Deste modo, é possível afirmar que pelo fato do intermediário **Oxapiridina** apresentar a mesma região de absorção da molécula **8c** e da unidade neutra, o heterociclo piridina neutro não está alterando as propriedades espectroscópicas do sistema conjugado.

**Figura 37:** Espectros de absorção normalizado do mesógeno **OXA8BF<sub>4</sub>**, das moléculas neutras **8c** e **Oxapiridina** e da molécula iônica **Oxapy10**.



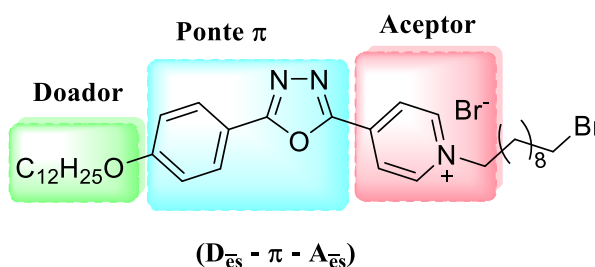
**Fonte:** Autoria Própria.

A segunda banda de absorção dos compostos finais **OXAnBF<sub>4</sub>** em 379 nm, é igualmente referente ao processo de excitação através uma transição eletrônica do tipo  $\pi - \pi^*$ , porém, desta vez relativa apenas ao sistema conjugado da unidade iônica das moléculas.

Tal alegação pode ser baseada na comparação dos espectros de absorção do intermediário **Oxapiridina** e da molécula iônica **Oxapy10** (Figura 37), uma vez que são compostos que apresentam estruturas similares, mas que se diferenciam pela presença de uma carga. De um espectro para o outro, se observa um deslocamento batocrômico\* da banda de absorção da transição  $\pi - \pi^*$  quando ocorre a inserção da carga, fazendo com que o composto iônico **Oxapy10** passe a apresentar absorção em 374 nm, diferentemente do **Oxapiridina** que absorve em 305 nm. Assim sendo, a presença da carga fez com que a banda de absorção do composto (excitado por um mesmo processo de transição eletrônica) se desloque em 69 nm.<sup>113</sup>

O fenômeno que está ocorrendo na molécula **Oxapy10** e na unidade iônica das moléculas iônicas finais é chamado de *Push-Pull*. Este fenômeno ocorre em moléculas que apresentam em suas estruturas uma espécie doadora de elétrons ( $D\bar{e}_s$ ) e uma espécie aceptora de elétrons ( $A\bar{e}_s$ ) ligadas covalentemente, de maneira a facilitar a movimentação de cargas através de uma ponte  $\pi$  (Figura 38).<sup>126</sup>

**Figura 38:** Estrutura da molécula **Oxapy10** com a espécie doadora de elétrons ( $D\bar{e}_s$ ), a ponte  $\pi$  ( $\pi$ ), e a espécie aceptora de elétrons ( $A\bar{e}_s$ ) marcadas em verde, azul e rosa, respectivamente.



Fonte: Autoria Própria.

A interação  $D\bar{e}_s-A\bar{e}_s$ , ou também chamada de transferência de cargas intramolecular (ICT), ocasiona a aproximação dos orbitais HOMO e LUMO (quando comparado com moléculas parecidas, mas que não apresentem este efeito), fazendo com que a energia necessária para a ocorrência de uma transição eletrônica seja menor. Com isso, a molécula que apresentar o push-pull irá exibir absorção em regiões de maiores comprimentos de onda.<sup>126-128</sup>

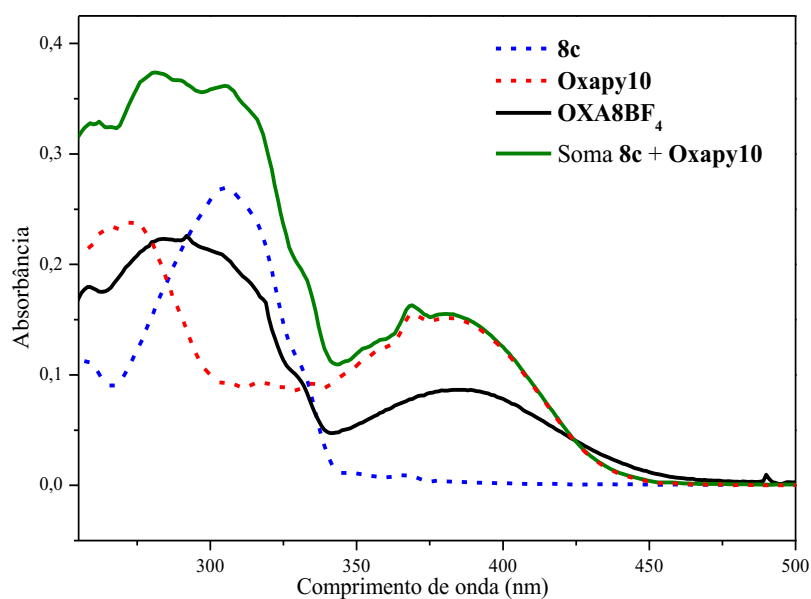
Além disto, fenômeno do push-pull fez com que uma banda nova aparecesse em 272 nm no espectro do **Oxapy10**, que pode estar associada a algum processo de excitação eletrônica que passa a ocorrer na região do espectro estudado, uma vez que para os compostos neutros ela

\*Deslocamento batocrômico (deslocamento para o vermelho): um deslocamento para energia mais baixa ou para comprimento de onda maior.

poderia estar ocorrendo na região encoberta pela absorção do solvente no UV que não está sendo mostrada nos espectros.

Com isso, com toda discussão feita acima, é possível concluir que as moléculas finais da série **OXAnBF<sub>4</sub>** apresentam um comportamento espectroscópico duplo, combinando as características ópticas da unidade neutra e da unidade iônica. Este comportamento pode ser melhor observado quando se realiza a soma dos espectros de absorção da molécula neutra **8c** e da molécula iônica **Oxapy10** e se compara a banda gerada pela soma com a banda de absorção da molécula **OXA8BF<sub>4</sub>** (Figura 39), sendo possível constatar que ambas apresentam o mesmo padrão de absorção.

**Figura 39:** Espectros de absorção da molécula neutra **8c** (linha pontilhada azul), da molécula iônica **Oxapy10** (linha pontilhada vermelha), a somatória de ambas os espectros (linha contínua verde) e absorção da molécula final **OXA8BF<sub>4</sub>** (linha contínua preta). Todas soluções na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



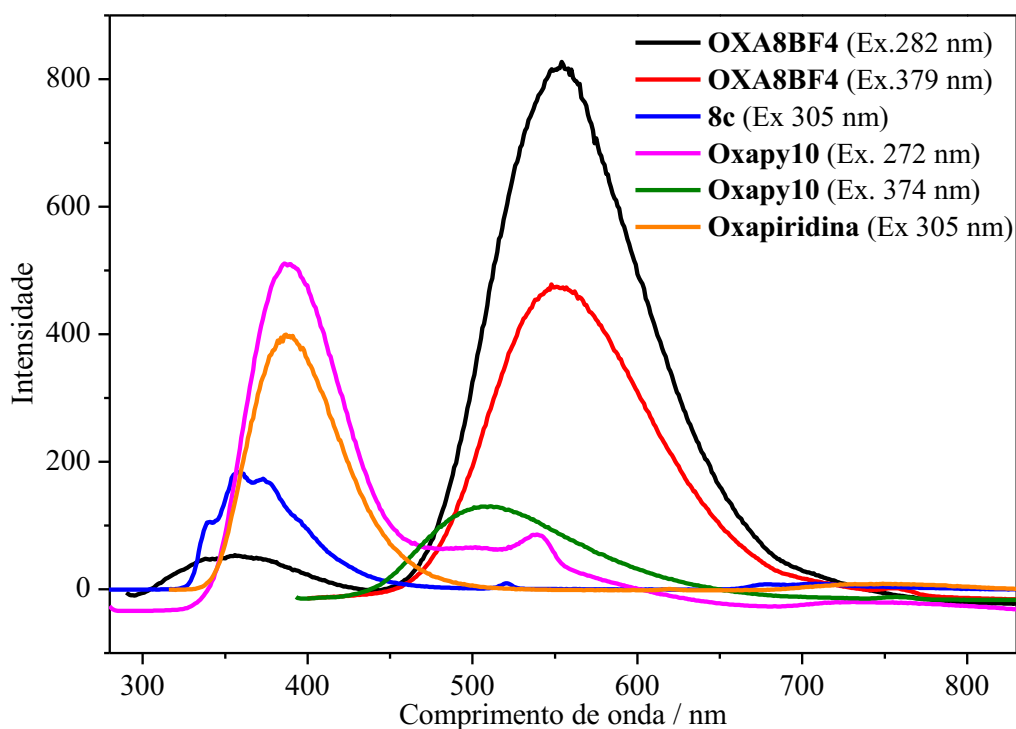
**Fonte:** Autoria Própria.

Já quando se compara os espectros de emissão dos compostos estudados, é possível observar que os compostos neutros **8c** e **Oxapiridina** apresentam uma única banda de emissão na região do UV (Figura 40), e a molécula iônica **Oxapy10** apresenta dupla emissão em 388 e 508 nm.

Ainda de acordo com o gráfico da figura 40, nota-se que a molécula final **OXA8BF<sub>4</sub>**, assim como as demais moléculas da série, exibe um comportamento espectroscópico duplo no processo de emissão por fluorescência, com a primeira banda de emissão obtida em 357 nm

assemelhando-se à banda de emissão da unidade neutra, e outra banda de emissão em 547 nm, que se mostra mais deslocada para o vermelho do que a banda de maior comprimento de onda do composto iônico.

**Figura 40:** Espectros de emissão das moléculas neutras **8c** e **Oxapiridina**, da molécula iônica **Oxapy10** e da molécula final **OXA8BF4**. Todas as soluções a concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . O pequeno pico em 538 nm na curva rosa de emissão do composto **Oxapy10** (ex 272 nm) é referente à interferências do equipamento.



Fonte: Autoria Própria.

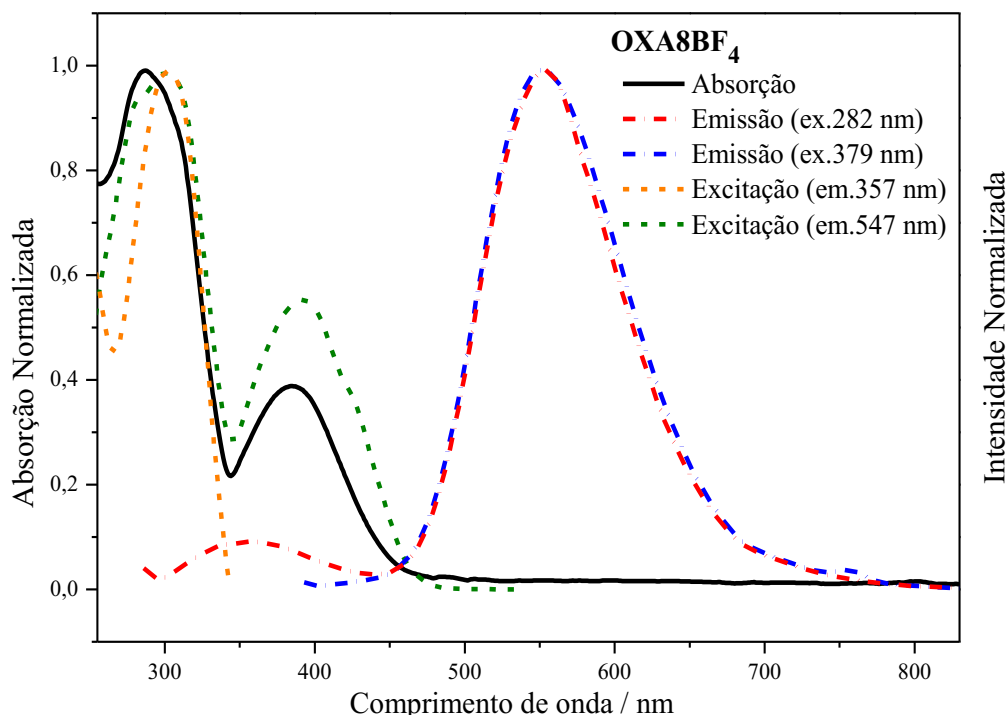
Uma característica interessante analisada é a diminuição na intensidade de emissão da banda em 357 nm da molécula **OXA8BF4**, quando comparada com as intensidades das bandas das moléculas **8c** e **Oxapiridina**. Assim como se percebe o aumento na intensidade das bandas em 547 nm, quando comparada com a banda da molécula **Oxapy10**.

#### 4.4.3 Transferência Ressonante de Energia por Fluorescência (FRET)

Ao se comparar as bandas de absorção, emissão e excitação para um mesmo composto final (Figura 41), um comportamento fotofísico complexo, que se repete para todas as moléculas finais, é observado, que é a sobreposição da banda de emissão da unidade neutra (doadora - banda vermelha ponto e traço em 357 nm) com a banda de absorção referente à

unidade iônica (aceptora - banda preta contínua em 379 nm). A partir desta primeira análise de sobreposição de bandas, é possível considerar a possível existência de um processo de transferência de energia ressonante de Förster (FRET) entre um par Doador-Aceptor (D-A) de energia, já que os requerimentos necessários são satisfeitos.

**Figura 41:** Espectros de absorção, emissão e excitação normalizados para a molécula **OXA8BF<sub>4</sub>**.



**Fonte:** Autoria Própria.

Além da sobreposição das bandas citadas, outro indício do processo de FRET é obtido quando se analisa os espectros de emissão do sistema. É constatado que quando se excita a molécula na região de absorção da espécie doadora, absorção referente à unidade neutra (282 nm), se obtém a emissão da unidade neutra (doadora) em 357 nm mas também a emissão da unidade iônica (espécie aceptora) em 547 nm (linha ponto e traço vermelha na figura 41). Já quando se incide na amostra energia necessária para a excitação do acceptor (379 nm), é obtido apenas uma banda de emissão em 547 nm (linha ponto e traço azul na figura 41) que se sobrepõe à banda do acceptor comentada anteriormente, o que possibilita a associação das duas bandas na mesma região a uma mesma espécie, mas que estão sendo obtidas por processos de excitação diferentes; a primeira por transferência de energia e a segunda por irradiação direta.

Outra evidência do FRET nas moléculas da série **OXAnBF<sub>4</sub>** se obtém através dos espectros de excitação das amostras. Quando se mede o espectro de excitação fixando a emissão do material no comprimento de onda de 357 nm, ou seja, onde apenas a espécie neutra emite (doador), obtém-se um espectro de excitação muito semelhante ao espectro de absorção da unidade neutra e do intermediário neutro **8c**, centrado em torno de 304 nm (linha tracejada laranja na figura 41 em comparação com a linha contínua azul da Figura 40).

Já quando o espectro de excitação é registrado ao se fixar o comprimento de onda da emissão em 547 nm, região onde apenas a espécie iônica emite (linha tracejada verde na figura 41), se observa a obtenção de uma banda de excitação na região onde apenas a unidade iônica absorve em 379 nm, e uma outra em torno de 300 nm que se mostra mais alargada para regiões de maiores valores de energia, quando comparada com a banda tracejada laranja. Este alargamento da primeira banda no espectro de excitação sugere que além da presença da banda de excitação da unidade iônica (aceptora), centrada em 272 nm, obtém-se também a banda de excitação referente à unidade neutra (doadora) que se encontra mais deslocada para a região de 305 nm, conforme comentado no parágrafo acima, a qual não está presente na parte iônica (vide figura 41)

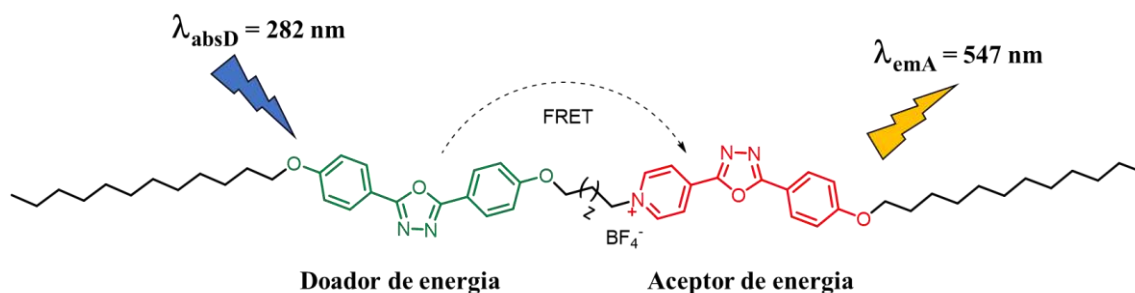
Dessa maneira, fica evidente que o processo de transferência de energia de Förster está realmente ocorrendo nessa molécula, pois em um sistema sem FRET, seria esperado que somente a espécie aceptora fosse responsável pela emissão em 547 nm, de modo que apenas as bandas centradas em 272 nm e 357 nm deveriam estar presentes, mas no caso das moléculas finais com FRET, a espécie neutras e iônica estão sendo responsáveis pela emissão em 547 nm.<sup>82</sup>

Um próximo indicativo de um possível processo de transferência de energia ressonante de Förster é a já discutida diminuição da intensidade da banda de emissão da unidade neutra da molécula **OXAnBF<sub>4</sub>** quando comparada com a emissão na mesma região da molécula neutra **8c** (Figura 41). Todavia, nota-se que parte da energia absorvida está sendo utilizada para uma relaxação radiativa por meio da fluorescência como se é observado, indicando que a eficiência do processo não é de 100%. Além disto, também é verificado um aumento na intensidade de emissão da banda da unidade aceptora quando comparada com a molécula iônica **Oxapy10**.<sup>76,129</sup>

De modo geral, nota-se que a espécie doadora de energia (unidade neutra) absorve energia na região do ultravioleta (em torno de 282 nm), para em seguida relaxar, transferindo

parte da energia absorvida para o aceptor (unidade iônica), referente a um comprimento de onda no violeta (357 nm) que é a região que o aceptor absorve causando a sua excitação (Figura 42).<sup>79,88</sup>

**Figura 42:** Representação de uma molécula da série **OXA $n$ BF<sub>4</sub>** com a indicação da espécie doadora de energia e a espécie aceptora de energia. Para  $z=1$ , a molécula representada é a **OXA3BF<sub>4</sub>**.



Fonte: Autoria própria.

Desta forma, o elétron excitado pela radiação incidida no Doador irá criar um campo elétrico oscilante que irá excitar o elétron do Aceptor por transferência de energia, sem que ocorra a colisão entre as duas espécies. Após excitação, o aceptor irá relaxar para seu estado fundamental de maneira radiativa emitindo um fóton na região do verde.<sup>79</sup>

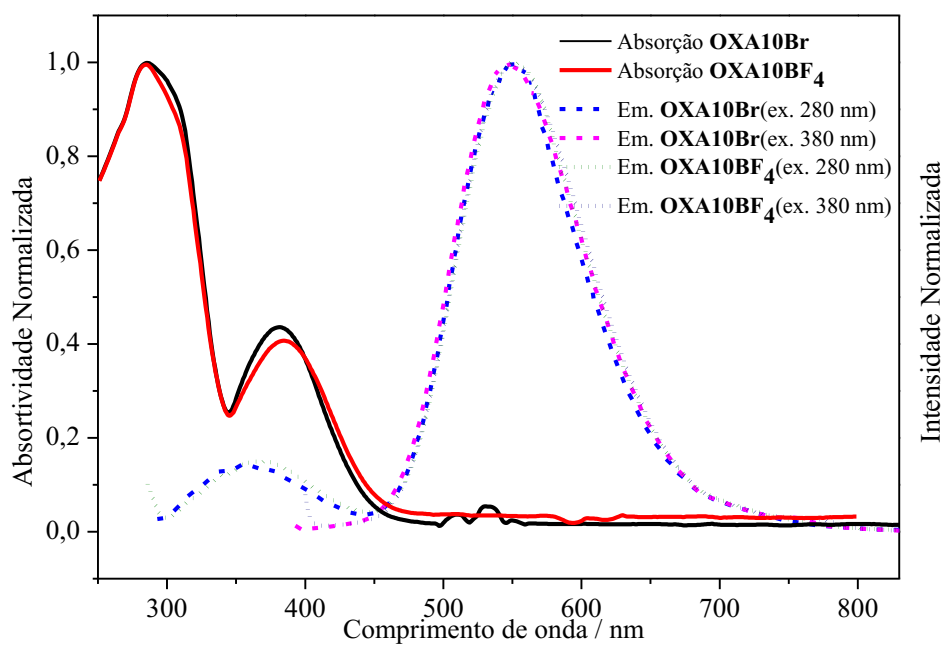
Para as moléculas estudadas neste trabalho, não foi possível observar espectralmente uma variação na eficiência do FRET seguindo um padrão conforme o aumento da cadeia espaçadora da molécula **OXA3BF<sub>4</sub>** até a **OXA12BF<sub>4</sub>**, como seria esperado conforme a equação 1. Isto porque a livre rotação, e as diversas conformações da cadeia alcóxila separadora das unidades neutra e iônica, torna possível diversas distâncias entre as duas partes, e consequentemente diversas orientações de seus dipolos no processo de FRET.

#### 4.4.4 Influência do contra-íon

Analisando o gráfico da figura 43 é possível constatar que a mudança dos contra-íons, de brometo para tetrafluoroborato, não apresentou alterações consideráveis nas regiões de absorção e emissão das moléculas, conforme já era esperado através de estudos realizados com moléculas similares.<sup>55</sup>



**Figura 43:** Espectros de absorção e emissão normalizados das moléculas **OXA10Br** e **OXA10BF<sub>4</sub>**.



## 5. CONCLUSÕES

Cinco novas moléculas derivadas do heterociclo 1,3,4-oxadiazol 2,5-dissubstituído foram planejadas e sintetizadas com êxito. As estruturas de todas as moléculas sintetizadas e todos os produtos finais foram devidamente caracterizadas por técnicas espectrométricas de IV, RMN de  $^1\text{H}$ . As propriedades térmicas e líquido-cristalinas dos materiais foram investigadas por MOLP, DSC e TGA. Em paralelo os produtos finais tiveram suas propriedades fotofísicas estudadas por espectroscopia de absorção e emissão por fluorescência em solução

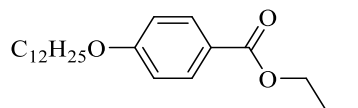
As modificações estruturais planejadas (tipo do contra-íon e tamanho na cadeia alcóxila espaçadora) foram realizadas com êxito. De acordo com um trabalho realizado anteriormente e não publicado com moléculas contendo o contra-íon brometo, a alteração do ânion para tetrafluoroborato não apresentou resultados satisfatórios com relação às temperaturas de transição de fase dos materiais. Já o aumento no tamanho da cadeia espaçadora entre as unidades mesogênicas contribuiu com a diminuição das temperaturas de transição de fase, favorecendo a realização das análises mesomórficas.

Em geral, houve uma predominância de um mesomorfismo do tipo SmA, no aquecimento e no resfriamento dos materiais, com a formação de texturas do tipo Oily Streaks e Fan Shaped. Os mesógenos apresentaram altas estabilidade térmica quando comparados com moléculas da literatura que apresentam o heterociclo piridínico. A formação de fibras luminescentes conferindo textura gelificada para o sistema foi observada quando os compostos eram solubilizados em DMSO ou diclorometano dentro de poucos minutos, cujo estudo aprofundado estaria além do objetivo deste trabalho.

As análises fotofísicas se mostraram interessantes, com as moléculas finais possuindo propriedades ópticas de absorção e emissão combinadas entre as suas partes neutras e iônicas. Apresentando o sistema Push Pull em sua unidade iônica além do fenômeno da transferência de energia ressonante por fluorescência (FRET) entre a unidade neutra doadora de energia e a unidade iônica aceptora de energia. A combinação destes dois fenômenos contribuiu para um comportamento óptico complexo, mas com aplicações promissoras na produção de dispositivos orgânicos flexíveis como transportadores de cargas das moléculas da série **OXAnBF<sub>4</sub>**.

## 6. SÍNTESES

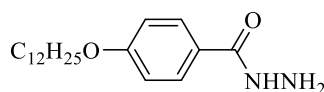
### 4-(dodeciloxi)benzoato de propila (2)



A um balão de fundo redondo de 250 mL, acoplado a um sistema de refluxo com condensador reto, adicionou-se 6,00 g (33,3 mmol) de 4-hidroxibenzoato de propila (**1**), juntamente com 13,80 g (99,9 mmol) de carbonato de potássio, 50 mL de butanona e 9,13 g (36,6 mmol) de 1-bromododecano. A mistura foi agitada magneticamente e aquecida até 90 °C, sendo acompanhada esporadicamente por cromatografia de camada delgada (CCD) por um período de 24 horas. Ao final da reação, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente e o carbonato de potássio remanescente foi filtrado a vácuo e lavado abundantemente com acetona. O solvente filtrado foi removido a pressão reduzida em rotaevaporador, resultando em um material amarelado oleoso que solidifica em baixas temperaturas.<sup>113</sup> A purificação foi realizada através de recristalização do sólido em metanol, rendendo 11,40 g (98 %) de um composto branco puro.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,02 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,21 – 1,34 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 1,39 – 1,51 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,79 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4,00 (t, *J* = 6,1 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,25 (t, *J* = 6,1 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6,90 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, Ar-H), 7,99 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, Ar-H).

### 4-(dodeciloxi)benzohidrazida (3)

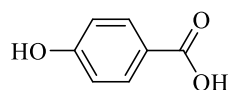


A um balão de fundo redondo de 125 mL, acoplado a um sistema de refluxo com condensador de serpentina, foram adicionados 10,0 g (28,7 mmol) do composto 4-(dodeciloxi)benzoato de propila (**2**) seguido da adição de 50 mL de etanol (98%) sob aquecimento e agitação magnética, até a total dissolução do material sólido. Logo após, 10 mL de hidrazina hidratada foram adicionadas ao balão, mantendo o sistema sob agitação a 80 °C, com acompanhamento por CCD durante 72 horas. Ao final deste período, o conteúdo do balão foi resfriado a temperatura ambiente, levando a precipitação de um material branco com aparência gelificada que foi filtrado sob pressão reduzida em funil de büchner e lavado

abundantemente com etanol. A purificação do material foi realizada através de recristalização em etanol 98% seguida de secagem em estufa a 50 °C por 1 dia, rendendo 8,20 g (89 %) de um sólido alaranjado puro.

**RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,20 – 1,39 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 1,39 – 1,56 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,79 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 3,99 (t, *J* = 6,1 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,92 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,72 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H).

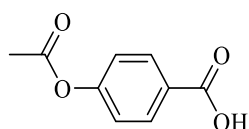
#### Ácido 4-hidroxibenzoico (4)



A um balão de fundo redondo de 250 mL, equipado com sistema de refluxo com condensador reto, adicionou-se 15,0 g (83,3 mmol) do composto comercial 4-hidroxibenzoato de propila (**1**) seguido da adição de 100 mL de metanol, sendo a mistura agitada sob aquecimento a 70 °C até total dissolução do sólido. Logo após, 9,32 g (166,6 mmol) de hidróxido de potássio solubilizados em 15 mL de água deionizada foram adicionados ao sistema. A reação foi mantida nestas condições e acompanhada eventualmente por CCD durante 30 horas. Ao final deste período, o conteúdo do balão foi resfriado a temperatura ambiente, vertido em 400 mL de banho de gelo e o pH do meio ajustado até aproximadamente 3 com HCl (10%), ocasionando na precipitação de um material branco que foi filtrado a vácuo e lavado abundantemente com água deionizada. A purificação do material foi realizada através de recristalização em metanol, rendendo 6,00 g (58 %) de um sólido branco puro.

**RMN-<sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm: 6,84 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar-H), 7,81 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar-H), 10,28 (s, 1H, Ar-OH), 12,48 (s, alargado, 1H, Ar-COOH).

#### Ácido 4-acetoxibenzoico (5)



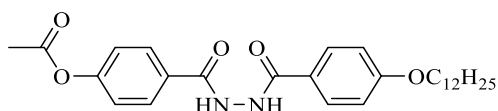
A um 83iridina83r de 100 mL, foram adicionados 5,00 g (27,8 mmol) do ácido 4-hidroxibenzoico (**4**) juntamente com 20 ml de uma mistura 1:1 de piridina/anidrido acético. A solução foi agitada magneticamente a temperatura ambiente até se observar por CCD a formação do produto em grandes quantidades, processo que levou 1h30min. Em seguida, o conteúdo do 83iridina83r foi vertido em 150 mL de banho de gelo e acidificada a pH de

aproximadamente 2 com uma solução de HCl (10 %). A fase orgânica foi extraída da solução aquosa com acetato de etila (3 x 50 mL) e seca com sulfato de sódio anidro. O solvente foi evaporado em rotaevaporador e o sólido resultante recristalizado em acetato de etila, rendendo 5,8 g (86 %) de um sólido cristalino branco.<sup>113</sup>

**IV** (ATR – SeZn)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3068 ( $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ , Aromático), 3000-2544 (O-H), 1747 (C=O), 1679 (C=O), 1316 (C-O), 1290 (C-O), 855 ( $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ , benzeno Di-1,4).<sup>130-132</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 2.32 (s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 7.16 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-H).

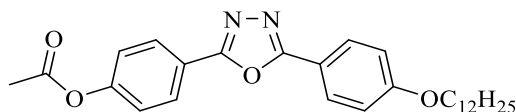
**Acetato de 4-{2-[4-(dodeciloxi)benzoil]hidrazida-1-carbonil}fenila (6)**



A um balão de fundo chato de 150 mL, adicionou-se 1,24 g (6,87 mmol) do ácido 4-acetoxibenzoico (**5**) juntamente com 30 mL de diclorometano seco, sendo a mistura agitada magneticamente a temperatura ambiente até completa dissolução do sólido. Logo após, foram adicionados 1,54 g (7,49 mmol) de DCC e 0,08 g (0,62 mmol) de DMAP ao balão, agitando-o por mais 10 minutos para em seguida, acrescentar lentamente 2,00 g (6,24 mmol) do composto 4-(dodeciloxi)benzohidrazida (**3**). O sistema foi vedado sob atmosfera de nitrogênio e mantido sob agitação por 24 horas. Ao final deste período, o sólido fino branco formado foi filtrado a vácuo e lavado abundantemente com diclorometano. O solvente filtrado foi rotevaporado, e o material sólido formado foi recristalizado duas vezes em metanol puro, dando origem a 1,78 g (54 %) do composto puro de coloração bege.

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,87 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,12 – 1,38 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,38 – 1,55 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,61 – 1,91 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 2,31 (s, 3H,  $-\text{COOCH}_3$ ), 3,97 (t,  $J = 6,1$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6,87 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,12 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,81 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,88 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 9,76 (s, 2H,  $-\text{CONH}$ ).

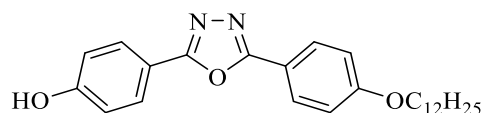
### Acetato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol}fenila (7)



A um balão de fundo redondo, acoplado a um sistema de refluxo com condensador de serpentina e tubo secante ( $\text{CaCl}_2$ ), foi adicionado 1,20 g (2,49 mmol) do composto acetato de 4-{2-[4-(dodeciloxi)benzoi]hidrazina-1-carbonil}fenila (**6**) sendo, em seguida, adicionado sob agitação moderada 10 mL de  $\text{SOCl}_2$  e 0,2 mL de piridina. O sistema foi refluxado por 24 horas a 90 °C. No final da reação, o conteúdo do balão foi resfriado até temperatura ambiente, vertido em 200 mL de banho de gelo e deixado por 2 horas a 4 °C. O material sólido azul-esverdeado formado foi filtrado a vácuo, lavado abundantemente com água deionizada e recristalizado duas vezes em metanol, rendendo 0,70 g (60 %) de um composto puro bege.

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,87 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,12 – 1,38 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,38 – 1,55 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,61 – 1,91 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 2,39 (s, 3H,  $-\text{COCH}_3$ ), 4,02 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7,01 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,01 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,24 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 8,05 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H) 8,14 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H).

### 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}fenol (Oxafenol)

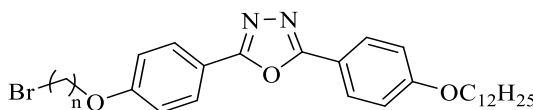


A um balão de fundo redondo de 125 mL, acoplado a um sistema de refluxo equipado com condensador de bolas, foram adicionados 3,88 g (8,35 mmol) do composto acetato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol}fenila (**7**), juntamente com 50 mL de uma mistura metanol/THF (4:1), sendo a mistura agitada magneticamente sob aquecimento até total dissolução do material sólido. Logo após, 1,40 g (25,1 mmol) de KOH solubilizado em 10 mL de água deionizada foi adicionado ao sistema. A reação foi refluxada a 70 °C e acompanhada esporadicamente por CCD por 24 horas. Ao final deste período, o conteúdo do balão foi resfriado até temperatura ambiente, vertido em 200 mL de banho de gelo, acidificado a  $\text{pH} \approx 1$  com HCl (10%) e o material sólido formado foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada em abundância e recristalizado duas vezes em etanol 98%, rendendo 2,4 g (68 %) de um composto bege puro.

IV (ATR – SeZn)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3110 (OH), 2925, 2855, 1606, 1589, 1492, 1469, 1391, 1307, 1290, 1259, 1171, 1105, 1026, 845, 828, 744.

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,12 – 1,38 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,38 – 1,55 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,61 – 1,91 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,03 (t,  $J = 6,1$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7,01 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,05 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 8,00 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 8,04 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H).

**2-[4-(bromoalcóxi)fenil]-5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (8<sup>a</sup>-e)**



A balões de 50 mL, acoplados a condensadores retos, foram adicionados 0,38 g (0,89 mmol) do composto (**Oxafenol**), juntamente com 0,64 g (2,67 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 10 mol% de KI, 2,67 mmol do respectivo  $\alpha,\omega$ -dibromoalcano e 30 mL de acetonitrila. As reações foram mantidas sob agitação e refluxo a 90 °C por 24 horas, até se observar por CCD a formação do produto. Ao final desse período, os sistemas foram resfriados a temperatura ambiente, filtrados a vácuo e os materiais sólidos retidos no funil lavados em abundância com propanona e clorofórmio. Em seguida, a mistura de solventes foi rotaevaporada e os sólidos formados foram purificados através de recristalização em *n*-heptano rendendo materiais de coloração bege clara.<sup>113</sup>

**(8<sup>a</sup>)** (p/ n=3) Rendimento: 76 %.

IV (ATR – SeZn)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2916, 2855, 1612, 1491, 1471, 1419, 1394, 1304, 1252, 1173, 1121, 1097, 1066, 1024, 927, 834, 742.

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,12 – 1,37 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,37 – 1,56 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,77 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 2,36 (m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3,63 (t,  $J = 6,4$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4,03 (t,  $J = 6,1$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 4,19 (t,  $J = 5,7$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 7,01 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,03 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 8,03 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 8,06 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H).

**(8b)** (p/ n=5) Rendimento: 69%.

IV (ATR – SeZn)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2916, 2858, 1619, 1492, 1475, 1419, 1395, 1302, 1250, 1171, 1121, 1096, 1066, 1024, 927, 831, 743.

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,26 – 1,49 (m, 18H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,36 – 1,53 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,59 – 2,03 (m, 6H  $-\text{CH}_2-$ ), 3,46 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3,63 (t,  $J = 6,4$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4,03 (t,  $J = 6,1$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 4,19 (t,  $J = 5,7$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 7,01 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 7,03 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 8,03 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H), 8,06 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Ar-H).

$\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4,03 (t,  $J = 6,0$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 7,01 (d,  $J = 8,9$  Hz, 4H, Ar-H), 8,04 (d,  $J = 8,9$  Hz, 4H, Ar-H).

**(8c)** (p/ n=8) Rendimento: 78%.

**IV** (ATR – SeZn)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2916, 2855, 1611, 1494, 1473, 1420, 1396, 1300, 1252, 1172, 1126, 1100, 1072, 1018, 927, 835, 741.

**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,25 – 1,53 (m, 22H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,55 – 1,61 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,72 – 1,90 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3,42 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4,03 (t,  $J = 6,2$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 7,01 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H), 8,05 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H).

**(8d)** (p/ n=10) Rendimento: 68%.

**IV** (ATR – SeZn)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2925, 2855, 1612, 1496, 1472, 1420, 1396, 1302, 1254, 1170, 1124, 1101, 1068, 1019, 960, 835, 742.

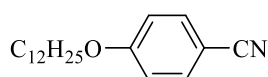
**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,24 – 1,53 (m, 26H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,56 – 1,62 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,82 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3,40 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4,03 (t,  $J = 6,2$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 7,00 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H), 8,04 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H).

**(8e)** (p/ n=12) Rendimento: 73%.

**IV** (ATR – SeZn)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2925, 2855, 1613, 1495, 1470, 1420, 1394, 1303, 1251, 1174, 1124, 1102, 1065, 1022, 960, 833, 741.

**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,25 – 1,53 (m, 30H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,56 – 1,62 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,72 – 1,90 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3,42 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4,03 (t,  $J = 6,2$  Hz, 4H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 7,01 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H), 8,05 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H)

#### 4-(dodeciloxi)benzonitrila (10)



A um balão de 250 mL de fundo redondo, acoplado a um sistema de refluxo com um condensador reto, foi adicionado 2,44 g (20,5 mmol) do composto 4-hidroxibenzonitrila (**9**) seguida da adição de 5,60 g (22,4 mmol) de bromododecano, 8,48 g (61,5 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e 80 mL de butanona. O sistema foi agitado a 90 °C por 24 horas, sendo a formação do produto

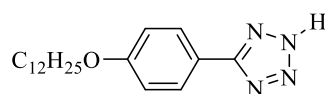


acompanhada por CCD. No final da reação, o conteúdo do balão foi resfriado a temperatura ambiente e filtrado a vácuo, lavando abundantemente o material sólido retido com acetona. Em seguida, o solvente do filtrado foi removido em rotaevaporador e o material sólido obtido foi dissolvido em éter etílico e purificado via extração líquido-líquido em um funil de separação com soluções aquosas de NaOH (5 %) (3 x 25 mL), HCl (10 %) (3 x 25 mL) e H<sub>2</sub>O (3 x 25 mL). A fração orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente, removido em rotaevaporador rendendo 5,70 g (97%) de um sólido branco puro.<sup>113</sup>

**IV** (ATR – SeZn)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2917, 2848, 2220 (C≡N), 1606, 1510, 1462, 1395, 1304, 1255, 1166, 1126, 1029, 830.

**RMN-<sup>1</sup>H:** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 0,88 (t,  $J$  = 6,8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,24 – 1,34 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>), 1,36 – 1,56 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,80 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 3,99 (t,  $J$  = 6,1 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,93 (d,  $J$  = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 7,57 (d,  $J$  = 8,9 Hz, 2H, Ar-H).

#### 5-[4-(dodeciloxi)fenil]-tetrazol (11)

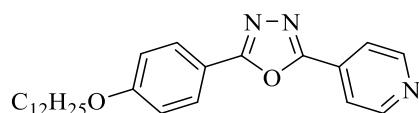


A um balão de fundo redondo de 125 mL, acoplado a um sistema de refluxo com condensador reto e tubo secante (CaCl<sub>2</sub>), foram adicionados 5,37 g (18,3 mmol) do composto 4-dodeciloxi-benzonitrila (**10**) juntamente com 50 mL de DMF anidro sob agitação e aquecimento para total dissolução do sólido. Logo após, 3,00 g (56,1 mmol) de cloreto de amônio e 3,66 g (56,1 mmol) de azida de sódio foram acrescentados ao balão, o sistema por 24 horas, sendo a formação do produto acompanhada por CCD. No final deste período, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e vertido em 200 mL de mistura água e gelo, formando um precipitado branco. A mistura foi acidificada com HCl (10 %) até pH≈3 e filtrada à vácuo, lavando bem o sólido com água deionizada. A purificação do composto foi realizada através de uma recristalização em acetona, resultando em 5,00 g (80 %) do produto sólido bege puro.<sup>113</sup>

**IV** (ATR – SeZn)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2917, 2858, 2549, 2468, 1906, 1616, 1510, 1463, 1396, 1256, 1169, 1055, 984, 832.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> + gotas DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 0,87 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,23 – 1,34 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 1,37 – 1,65 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,80 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4,03 (t, *J* = 6,1 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 7,02 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 7,99 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H).

**2-[4-(dodeciloxi)fenil]-5-(89iridina-4-il)-1,3,4-oxadiazol (Oxapiridina)**

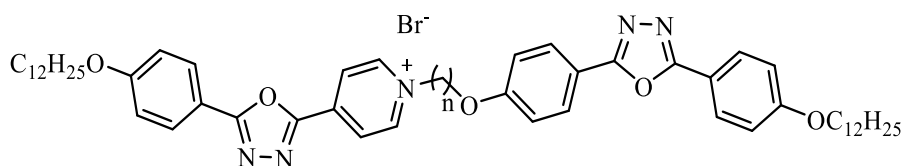


A um balão de fundo redondo de 125 mL, acoplado a um sistema de refluxo equipado com condensador e tubo secante (CaCl<sub>2</sub>), foram adicionados 1,00 g (8,13 mmol) de ácido isonicotínico, 5 mL de SOCl<sub>2</sub> e uma gota de DMF. A mistura foi agitada a 80 °C por 6 horas. Após este período, o cloreto de tionila remanescente foi removido em rotaevaporador e ao balão contendo o cloreto de ácido isonicotínico recém formado, foram adicionados 2,46 g (8,13 mmol) de 5-(4-dodeciloxi)fenil)tetrazol (**11**) e 15 mL de piridina anidra, sendo o sistema refluxado por mais 20 horas. No final da reação, o conteúdo do balão foi resfriado a temperatura ambiente, vertido em 200 mL de água e gelo, basicado até pH ≈ 10 com NaOH (2,0 mol·L<sup>-1</sup>), filtrado à vácuo e o sólido retido lavado abundantemente com água deionizada. A purificação do sólido foi realizada através de recristalização em isopropanol/água, rendendo 3,31 g (78 %) de um sólido bege.<sup>113</sup>

**IV** (ATR – SeZn)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2916, 2855, 1606, 1573, 1538, 1496, 1473, 1417, 1399, 1325, 1303, 1257, 1177, 1063, 1022, 997, 831, 741.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> + gotas de DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,6 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,21 – 1,40 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 1,48 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1,82 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4,04 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 7,03 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 7,98 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 8,07 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H), 8,83 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar-H)

**Brometo de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}fenoxi)alcóxi]90iridina-1-io (OXAnBr)**



A balões de fundo redondo de 50 mL, equipados com sistema de refluxo com condensadores retos, foram adicionados 0,4 mmol dos compostos (**8<sup>a</sup>-e**) juntamente com 0,48 mmol do composto (**Oxapiridina**) e 10 mol% de KI, sendo as misturas refluxadas em 15 mL de acetonitrila e acompanhadas ocasionalmente por CCD durante 5 dias. Ao final deste período, o solvente remanescente foi removido em rota evaporador e do material sólido formado no balão foi preparado uma pastilha em sílica gel para purificação em coluna cromatográfica, utilizando sílica gel como fase estacionária. As fases móveis empregues foram misturas de diclorometano/metanol no gradiente de 99:1 até 80:20, obtendo assim, após concentração das frações, materiais sólidos amarelo-esverdeados que foram posteriormente recristalizados em metanol.

**(OXA3Br)** Rendimento: 26 %.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,6 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,25 – 1,54 (m, 36 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,78 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 2,78 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 4,04 (t, *J* = 6,5 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,34 (m, 2H -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 5,41 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 6,90 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 6,97 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,00 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,90 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,00 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,05 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 8,64 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H), 9,70 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H).

**(OXA5Br)** Rendimento: 21 %.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> + gotas DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ ppm: 0,88 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,20 – 1,39 (m, 34 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,48 (m, 4 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,76 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 4,06 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,86 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 7,04 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,09 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,02 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,13 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,73 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H), 9,54 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H).

**(OXA8Br)** Rendimento: 26 %.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> + gotas DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,6 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,24 – 1,36 (m, 36 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,42 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 1,79 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 2,08 (m, 2H -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-) 4,03 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,90 (t, 2H -CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 7,01 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,05 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,00 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,11 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,70 (d, *J* = 6,1 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H), 9,64 (d, *J* = 6,1 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H).

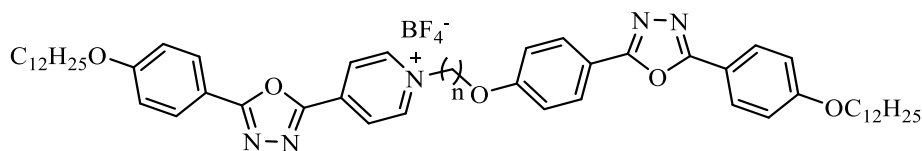
**(OXA10Br)** Rendimento: 11%.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,6 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,24 – 1,46 (m, 48 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,79 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 2,06 (m, 2H -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 4,02 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>O-), 5,06 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 6,99 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,03 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,01 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 8,06 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 8,68 (d, *J* = 6,1 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H), 9,71 (d, *J* = 6,1 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H).

**(OXA12Br)** Rendimento: 17 %.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,91 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,19 – 1,50 (m, 52 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,78 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 2,00 (m, 2H -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir-), 4,06 (t, *J* = 5,6 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>O-), 5,03 (t, *J* = 6,2 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 7,04 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,08 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,05 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,11 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,72 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H), 9,60 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H).

**Tetrafluoroborato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}fenoxy)alcóxi]9]iridina-1-io (OXAnBF<sub>4</sub>)**



A balões de fundo redondo de 50 mL, adicionou-se os respectivos compostos **OXAnBr** juntamente com 20 mL de uma mistura 1:1 de diclorometano/metanol. As misturas foram magneticamente agitadas a 40 °C, até total dissolução dos sólidos e, em seguida, soluções de tetrafluoroborato de prata em metanol foram adicionados gota a gota aos sistemas em excesso estequiométrico de 1,3 equivalentes. A agitação e a temperatura foram mantidas por 3 horas. Ao final deste período, o solvente foi removido em rotaevaporador e o material sólido obtido foi dissolvido apenas em diclorometano. A purificação foi realizada através de uma filtração

em celite, utilizando diclorometano como eluente. Ao final da filtração, o solvente foi rotaevaporado, resultando em materiais sólidos esverdeados puros.

**(OXA3BF<sub>4</sub>)** Rendimento: 82%.

**RMN-<sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,6 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,25 – 1,54 (m, 36 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,78 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), sinal sobreposto pela água residual (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 4,08 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,27 (m, 2H -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 4,92 (m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 7,02 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,14 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,21 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,01 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,17 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 8,80 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H), 9,38 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H).

**(OXA5BF<sub>4</sub>)** Rendimento: 55%.

**RMN-<sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 0,88 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,20 – 1,39 (m, 34 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,48 (m, 4 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,76 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 4,08 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,74 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 7,13 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,16 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,20 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,02 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,15 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,79 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H), 9,34 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H).

**(OXA8BF<sub>4</sub>)** Rendimento: 67%.

**RMN-<sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 0,86 (t, *J* = 6,6 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,24 – 1,36 (m, 44 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,42 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 1,76 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 2,00 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir-) 4,08 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,70 (t, 2H -CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 7,15 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,21 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,03 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,16 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,81 (d, *J* = 6,1 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H), 9,32 (d, *J* = 6,1 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H).

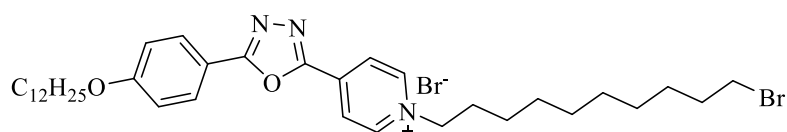
**(OXA10BF<sub>4</sub>)** Rendimento: 78%.

**RMN-<sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 0,87 (t, *J* = 6,6 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,24 – 1,55 (m, 48 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,79 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 2,06 (m, 2H -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir-), 4,07 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,68 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 7,15 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,22 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,03 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 8,18 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 8,80 (d, *J* = 6,1 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H), 9,32 (d, *J* = 6,1 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H).

**(OXA12BF<sub>4</sub>)** Rendimento: 83%.

**RMN-<sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 0,91 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1,19 – 1,50 (m, 52 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,78 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 2,03 (m, 2H -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 4,07 (t, *J* = 5,6 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>O-), 5,03 (t, *J* = 6,2 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 7,14 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,22 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,03 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,19 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,81 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H), 9,32 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, Pir<sup>+</sup>-H).

**Brometo de 1-(10-bromodecil)-4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}piridina-1-  
io (Oxapy10)**



A um balão de fundo redondo de 125 mL acoplado a um sistema de refluxo com condensador reto, adicionou-se 0,50 g do composto Oxapiridina (1,23 mmol) juntamente com 1,10 g (3,68 mmol) do composto 1,10-dibromodecano e 50 mL de acetonitrila. A reação foi refluxada por 48 horas, tendo a formação do produto acompanhada esporadicamente por CCD. Ao final deste período, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente, o solvente residual foi rotaevaporado e o sólido formado foi purificado através de uma recristalização em n-heptano, gerando 0,28 g de um composto amarelo-alaranjado.

Rendimento: 32%.

**RMN-<sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 0,88 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,23 – 1,50 (m, 28 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,80 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 2,12 (m, 2H -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 2,24 (m, 2H -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 4,03 (t, *J* = 6,1 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>O-), 5,09 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>Pir<sup>+</sup>-), 7,02 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 8,06 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 8,71 (d, *J* = 6,4 Hz, 4H, Ar-H), 9,70 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H).

## 7. REFERÊNCIAS

- (1) OLSON, G. B. **Beyond Discovery: Design for a New Material World.** *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 25 (2), 175–190, 2001
- (2) NAVARRO, R. F. **A Evolução Dos Materiais. Parte1: Da Pré-História Ao Início Da Era Moderna.** *Rev. Eletrônica de Materiais e Processos.* v 1, (1), 1–11, 2006
- (3) GARTI, N.; MEZZENGA, R.; SOMASUNDARAN, P. **Self-Assembled Supramolecular Architectures: Lyotropic Liquid Crystals.** John Wiley & Sons, Inc: New Jersey, 2012.
- (4) TSCHERSKE, C. **Amphotropic Liquid Crystals.** *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 7 (5–6), 355–370, 2002.
- (5) GAO, W. et al. **Fully Integrated Wearable Sensor Arrays for Multiplexed in Situ Perspiration Analysis.** *Nature*, 529 (7587), 509–514, 2016.
- (6) ZHAO, Y. et al. **Design and Applications of Stretchable and Self-Healable Conductors for Soft Electronics.** *Nano Converg*, 2019.
- (7) GEFFROY, B.; LE ROY, P.; PRAT, C. **Organic Light-Emitting Diode (OLED) Technology: Materials, Devices and Display Technologies.** *Polym. Int.* 55 (6), 572–582, 2006.
- (8) GONG, X. et al. **Stretchable Energy Storage Devices: From Materials and Structural Design to Device Assembly.** *Adv. Energy Mater.* 2021, 11 (15).
- (9) ZHOU, Z. et al. **Flexible Electronics from Intrinsically Soft Materials.** *Giant*, 6, 100051, 2021
- (10) COLLINGS, P. J.; HIRD, M. **Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics**, 2017.
- (11) SINGH, S. **Phase Transitions in Liquid Crystals.** *Phys. Rep.* 324 (2–4), 107–269, 2000.
- (12) SUN, S. S.; DALTON, L. R. **Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices.** Second Edition. pp 1–1069, 2016.
- (13) MAUNOURY, J. C.; HOWSE, J. R.; TURNER, M. L. **Melt-Processing of Conjugated Liquid Crystals: A Simple Route to Fabricate OFETs.** *Adv. Mater.* 19 (6), 805–809, 2007.
- (14) LI, Q. **Self-Organized Organic Semiconductors: From Materials to Device Applications.** New Jersey: Wiley, 2011.

- (15) LI, Q. **Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications.** Second Edi.; Wiley, 2012.
- (16) HANNA, J. **Towards a New Horizon of Optoelectronic Devices with Liquid Crystals.** *Opto-electronics Rev.* 13 (4), 259–267, 2005.
- (17) SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y. H. **Discotic Liquid Crystals: A New Generation of Organic Semiconductors.** *Chem. Soc. Rev.* 36 (12), 1902–1929, 2007.
- (18) BUSHBY, R. J.; KELLY, S. M. **Liquid Crystalline Semiconductors Materials: Materials, Properties and Applications.** Springer Series. Vol. 104, 2008.
- (19) GUO, C. et al. **Lyotropic Liquid Crystal Systems in Drug Delivery.** *Drug Discov. Today.* 15 (23–24), 1032–1040, 2010.
- (20) BUGUIN, A. et al. **Micro-Actuators: When Artificial Muscles Made of Nematic Liquid Crystal Elastomers Meet Soft Lithography.** *J. Am. Chem. Soc.* 128 (4), 1088–1089, 2006.
- (21) TU, Y. et al. **Preparation and Characterization of Thermosensitive Artificial Skin with a Sandwich Structure.** *Mater. Lett.* 147, 4–7, 2015.
- (22) BRAKE, J. M. et al. **Biomolecular Interactions at Phospholipid-Decorated Surfaces of Liquid Crystals.** *Science (80-. ).* 302 (5653), 2094–2097, 2003.
- (23) MUSHENHEIM, P. C. et al. **Dynamic Self-Assembly of Motile Bacteria in Liquid Crystals.** *Soft Matter.* 10 (1), 88–95, 2014.
- (24) GUPTA, V. K. et al. **Optical Amplification of Ligand-Receptor Binding Using Liquid Crystals.** *Science (80-. ).* 279 (5359), 2077–2080, 1998.
- (25) IWAI, H.; FUKASAWA, J.; SUZUKI, T. **A Liquid Crystal Application in Skin Care Cosmetics.** *Int. J. Cosmet. Sci.* 20 (2), 87–102, 1998.
- (26) SLUCKIN, T. J.; DUNMUR, D. A.; STEGEMEYER, H. **Crystals That Flow: Classic Papers from the History of Liquid Crystals.** p 738, 2004.
- (27) KELKER, H. **History of Liquid Crystals.**; Vol. 21, 1973.
- (28) KELKER, H. **Survey of the Early History of Liquid Crystals.** *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.*, 165 (1), 1–43, 1988.
- (29) DUNMUR, D.; SLUCKIN, T. **Soap, Science, and Flat-Screen TVs.** Oxford University Press, 2011.
- (30) DIERKING, I. **Handbook of Liquid Crystals, Volume 1: Fundamentals of Liquid Crystals.** *Liq. Cryst. Today.* 23 (4), 79–81, 2014.
- (31) FRIEDEL, G. **The Mesomorphic States of Matter.** *Ann. Phys. (Paris).* 474 (18), 162–



- 211, 1922.
- (32) MINDYUK, O. Y. et al. **High Resolution X-Ray Diffraction Study of a Tubular Liquid Crystal**. *Adv. Mater.* 10 (16), 1363–1366, 1998.
- (33) GALLARDO, H. et al. **Non-Symmetrical Luminescent 1,2,4-Oxadiazole-Based Liquid Crystals**. *Liq. Cryst.* 35 (7), 857–863, 2008.
- (34) PRADHAN, B. et al. **Star-Shaped Fluorescent Liquid Crystals Derived from s-Triazine and 1,3,4-Oxadiazole Moieties**. *J. Mater. Chem. C.* 4 (25), 6117–6130, 2016.
- (35) FILIPPI, N. G. et al. **Study of the Mesomorphic Behaviour through the Structure Modification of Azo and Acetylene Pyridinium and Imidazolium-Based Ionic Liquid Crystals**. *Liq. Cryst.* 43 (13–15), 2163–2190, 2016.
- (36) ZHANG, Y. D. et al. **Columnar Discotic Liquid-Crystalline Oxadiazoles as Electron-Transport Materials**. *Langmuir.* 19 (16), 6534–6536, 2003.
- (37) PELZL, G.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W. **Banana-Shaped Compounds - A New Field of Liquid Crystals**. *Adv. Mater.* 11 (9), 707–724, 1999.
- (38) DEMUS, D. et al. **Handbook of Liquid Crystals, Vol.1 Fundamentals**. 2nd ed.; Wiley VCH, 1998.
- (39) ZHENG, C. et al. **Synthesis of Pyridine-Based 1,3,4-Oxadiazole Derivative as Fluorescence Turn-on Sensor for High Selectivity of Ag<sup>+</sup>**. *J. Fluoresc.* 23 (4), 785–791, 2013.
- (40) LONG, R. C.; LONG, K. R.; GOLDSTEIN, J. H. **Orientation and Structure of Pyrazine, Pyrimidine, and Pyridazine in a Lyotropic Liquid Crystal**. *Mol Cryst Liq Cryst.* 21 (3–4), 299–313, 1973.
- (41) HAN, J. et al. **A Roomerature Liquid Crystalline Polymer Based on Discotic 1,3,4-Oxadizole**. *RSC Adv.* 5 (59), 47579–47583, 2015.
- (42) JANG, K. S. **Biphenyl-Based Liquid Crystal Precursors with Alkanoate and Hydroxyl Group**. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 633 (1), 123–128, 2016.
- (43) REDDY, R. A.; TSCHIERKE, C. **Bent-Core Liquid Crystals: Polar Order, Superstructural Chirality and Spontaneous Desymmetrisation in Soft Matter Systems**. *J. Mater. Chem.* 16 (10), 907–961, 2006.
- (44) LAGERWALL, J. P. F. **Structures and Properties of the Chiral Smectic C Liquid Crystal Phases: Ferro- and Antiferroelectricity in Soft Matter**. 2002.
- (45) KOUWER, P. H. J. et al. **The Nematic Discotic Phase in Materials Containing a Siloxane Core**. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 411 (October 2013), 37–41, 2004.

- (46) LASCHAT, S. et al. **Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics**. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (26), 4832–4887, 2007.
- (47) GOOSSENS, K. et al. **Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials**. *Chemical Reviews*. pp 4643–4807, 2016.
- (48) AXENOV, K. V.; LASCHAT, S. **Thermotropic Ionic Liquid Crystals**. *Materials (Basel)*. 4 (1), 206–259, 2010.
- (49) BINNEMANS, K. **Ionic Liquid Crystals**. In *Chemical Reviews*. Goodby, J. W., Collings, P. J., Kato, T., Tschierske, C., Gleeson, H. F., Raynes, P., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Vol. 105, pp 4148–4204, 2005.
- (50) FERNANDEZ, A.; KOUWER, P. H. J. **Key Developments in Ionic Liquid Crystals**. *Int. J. Mol. Sci.* 17 (5), 2016.
- (51) SAIELLI, G. **MD Simulation of the Mesomorphic Behaviour of 1-Hexadecyl-3-Methylimidazolium Nitrate: Assessment of the Performance of a Coarse-Grained Force Field**. *Soft Matter*. 8 (40), 10279–10287, 2012.
- (52) KONDRAT, S.; BIER, M.; HARNAU, L. **Phase Behavior of Ionic Liquid Crystals**. *J. Chem. Phys.* 132 (18), 2010.
- (53) JI, Y. et al. **Effect of the Chain Length on the Structure of Ionic Liquids: From Spatial Heterogeneity to Ionic Liquid Crystals**. *J. Phys. Chem. B* 117 (4), 1104–1109, 2013.
- (54) SAIELLI, G. **Fully Atomistic Simulations of the Ionic Liquid Crystal [C16mim][NO3]: Orientational Order Parameters and Voids Distribution**. *J. Phys. Chem. B* 120 (9), 2569–2577, 2016.
- (55) WESTPHAL, E. et al. **Pyridinium and Imidazolium 1,3,4-Oxadiazole Ionic Liquid Crystals: A Thermal and Photophysical Systematic Investigation**. *RSC Adv.* 3 (18), 6442, 2013.
- (56) SHAKIR, R. M.; ARIFFIN, A.; ABDULLA, M. A. **Synthesis of New 2,5-Di-Substituted 1,3,4-Oxadiazoles Bearing 2,6-Di-Tert-Butylphenol Moieties and Evaluation of Their Antioxidant Activity**. *Molecules*. 19 (3), 3436–3439, 2014.
- (57) STER, D. et al. **Synthesis and Mesophase Behaviour of Ionic Liquid Crystals**. *J. Mater. Chem.* 17 (32), 3393–3400, 2007.
- (58) SAUER, S. et al. **P-Alkoxybiphenyls with Guanidinium Head Groups Displaying Smectic Mesophases**. *Liq. Cryst.* 36 (3), 275–299, 2009.
- (59) XU, F. et al. **Effects of Alkyl Chain Length on Properties of N-Alkyl-N-**

- Methylpyrrolidinium Fluorohydrogenate Ionic Liquid Crystals.** *J. Fluor. Chem.* 135 (x), 344–349, 2012.
- (60) LAVA, K.; BINNEMANS, K.; CARDINAELS, T. **Piperidinium, Piperazinium and Morpholinium Ionic Liquid Crystals.** *J. Phys. Chem. B*, 113 (28), 9506–9511, 2009.
- (61) CASELLA, G. et al. **Viologen-Based Ionic Liquid Crystals: Induction of a Smectic A Phase by Dimerisation.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (11), 5048–5051, 2014.
- (62) BAI, B. L. et al. **Liquid Crystal Dimers.** *Chinese J. Org. Chem.* 28 (11), 1857–1863, 2008.
- (63) LUCKHURST, G. R. **Liquid Crystal Dimers and Oligomers: Experiment and Theory.** *Macromol. Symp.* 96 (1), 1–26, 1995.
- (64) MANDLE, R. J.; STEVENS, M. P.; GOODBY, J. W. **Developments in Liquid-Crystalline Dimers and Oligomers.** *Liq. Cryst.* 2017, 44 (12–13), 2046–2059.
- (65) COLES, H. J.; PIVNENKO, M. N. **Liquid Crystal “blue Phases” with a Wide Temperature Range.** *Nature*, 436 (7053), 997–1000, 2005.
- (66) KOUWER, P. H. J.; MEHL, G. H.; PICKEN, S. J. **Discotic Multipodes with Nematic Mesophases.** *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 411 (October 2014), 37–41, 2004.
- (67) ZHANG, L. Y.; ZHANG, Q. K.; ZHANG, Y. D. **Design, Synthesis, and Characterisation of Symmetrical Bent-Core Liquid Crystalline Dimers with Diacetylene Spacer.** *Liq. Cryst.*, 40 (9), 1263–1273, 2013.
- (68) GRIFFIN, A. C.; BRITT, T. R. **Effect of Molecular Structure on Mesomorphism. 12.1 Flexible-Center Siamese-Twin Liquid Crystalline Diesters-A “Prepolymer” Model.** *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (16), 4957–4959, 1981.
- (69) IMRIE, C. T.; HENDERSON, P. A. **Liquid Crystal Dimers and Higher Oligomers: Between Monomers and Polymers.** *Chem. Soc. Rev.*, 36 (12), 2096–2124, 2007.
- (70) MARČELJA, S. **Chain Ordering in Liquid Crystal: Even-odd Effect.** *J. Chem. Phys.*, 60 (9), 3599–3604, 1974.
- (71) PINK, D. A. **The Even-Odd Effect in Liquid Crystals: A Simple Model.** *J. Chem. Phys.*, 63 (6), 2533–2539, 1975.
- (72) LALANNE, J. R. et al. **The Even-Odd Effect in Liquid Crystals: A Collective or Intrinsic Molecular Property.** *J. Chem. Phys.*, 73 (4), 1927–1931, 1980.
- (73) LUCKHURST, G. R. **Liquid Crystals: A Chemical Physicist’s View.** *Liq. Cryst.*, 32 (11–12), 1335–1364, 2005.
- (74) EMSLEY, J. W. et al. **Preparation And Properties Of The Alpha , Omega -Bis(4,4**

- Prime-Cyanobiphenyloxy)Alkanes: Nematogenic Molecules With A Flexible Core.** Mol. Cryst. Liq. Cryst, 102 (8–9), 223–233, 1984.
- (75) BARNES, P. J.; HEEKS, S. K.; LUCKHURST, G. R. **An Enhanced Odd-Even Effect of Liquid Crystal Dimers Orientational Order in the  $\alpha,\omega$ -Bis(4'-Cyanobiphenyl-4-Yl)Alkanes.** Liq. Cryst, 13 (4), 603–613, 1993.
- (76) VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition.** Paris: Wiley VCH, 2012.
- (77) LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy.** 2<sup>nd</sup> edition. Kluwer Academic, p 698, 1999.
- (78) NAKAEMA, M. K. K.; SANCHES, R. **Fluorometria No Domínio Da Frequencia.** Quim. Nova, 22 (3), 412–416, 1999.
- (79) MEDINTZ, I.; HILDEBRANDT, N. **FRET - Förster Resonance Energy Transfer From Theory to Applications.** 1st ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, Germany, 2014.
- (80) PERIASAMY, A.; N. Day, R. **Molecular Imaging: FRET Microscopy And Spectroscopy.** Mol. Imaging, 312, 2011.
- (81) SHRESTHA, D. et al. **Understanding FRET as a Research Tool for Cellular Studies.** Int. J. Mol. Sci, 16, 6718-6756, 2015.
- (82) ALBANI, J. R. **Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies,** 2004.
- (83) HERNÁNDEZ Martínez, P. L.; GOVOROV, A.; Demir, H. V. **Understanding and Modeling Förster-Type Resonance Energy Transfer (FRET): FRET from Single Donor to Single Acceptor and Assemblies of Acceptors.** Vol. 2; Vol. 2, 2017.
- (84) WOŹNIAK, A. K. et al. **Single-Molecule FRET Measures Bends and Kinks in DNA.** Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 105 (47), 18337–18342, 2008.
- (85) JARES-ERIJMAN, E. A.; JOVIN, T. M. **FRET Imaging.** Nat. Biotechnol. 21 (11), 1387–1395, 2003.
- (86) YOU, X. et al. **Intracellular Protein Interaction Mapping with FRET Hybrids.** Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 103 (49), 18458–18463, 2006.
- (87) VLIET, P. C. van der; PILLAI, S. **Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology.** Vol. 33. The Netherlands: Elsevier, 2009.
- (88) COTLET, M. et al. **Intramolecular Directional Förster Resonance Energy Transfer at the Single-Molecule Level in a Dendritic System.** J. Am. Chem. Soc. 125 (44),

- 13609–13617, 2003.
- (89) WU, L. et al. **Förster Resonance Energy Transfer (FRET)-Based Small-Molecule Sensors and Imaging Agents**. *Chem. Soc. Rev.*, 49 (15), 5110–5139, 2020.
- (90) ZHANG, X.; XIAO, Y.; QIAN, X. **A Ratiometric Fluorescent Probe Based on FRET for Imaging Hg<sup>2+</sup> Ions in Living Cells**. *Angew. Chemie*, 120 (42), 8145–8149, 2008.
- (91) EL-SAYED, W. A. et al. **Anti-HIV Activity of New Substituted 1,3,4-Oxadiazole Derivatives and Their Acyclic Nucleoside Analogues**. *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. C J. Biosci.*, 64 (11–12), 773–778, 2010.
- (92) WANI, M. Y. et al. **Imidazole Clubbed 1,3,4-Oxadiazole Derivatives as Potential Antifungal Agents**. *Bioorganic Med. Chem.*, 23 (15), 4172–4180, 2015.
- (93) OMAR, F. A.; MAHFOUZ, N. M.; RAHMAN, M. A. **Design, Synthesis and Antiinflammatory Activity of Some 1,3,4-Oxadiazole Derivatives**. *Eur. J. Med. Chem.*, 31 (10), 819–825, 1996.
- (94) YANG, Q. et al. **Synthesis, Photophysics, and Electroluminescence of Mesogen-Jacketed 2D Conjugated Copolymers Based on Fluorene Thiophene Oxadiazole Derivative**. *Macromolecules*, 42 (4), 1037–1046, 2009.
- (95) PAUN, A. et al. **1,3,4-Oxadiazoles as Luminescent Materials for Organic Light Emitting Diodes: Via Cross-Coupling Reactions**. *J. Mater. Chem. C*, 4 (37), 8596–8610, 2016.
- (96) WEN, S. et al. **Synthesis of 4,7-Diphenyl-2,1,3-Benzothiadiazole-Based Copolymers and Their Photovoltaic Applications**. *Macromolecules*, 42 (14), 4977–4984, 2009.
- (97) HOMOCIANU, M.; AIRINEI, A. **1,3,4-Oxadiazole Derivatives. Optical Properties in Pure and Mixed Solvents**. *J. Fluoresc.*, 26 (5), 1617–1635, 2016.
- (98) IPATE, A. M. et al. **Photophysical Behavior of Some Aromatic Poly(1,3,4-Oxadiazole-Ether)s Derivatives**. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 123, 167–175, 2014.
- (99) HUGHES, G.; BRYCE, M. R. **Electron-Transporting Materials for Organic Electroluminescent and Electrophosphorescent Devices**. *J. Mater. Chem.*, 15 (1), 94–107, 2005.
- (100) FANG, Y. et al. **New Donor-Acceptor Random Copolymers with Pendent Memory Device Applications**. *Macromolecules*, 2604–2612, 2011.
- (101) ADACHI, C.; TSUTSUI, T.; SAITO, S. **Organic Electroluminescent Device Having a Hole Conductor as an Emitting Layer**. *Appl. Phys. Lett.*, 55 (15), 1489–1491, 1989.

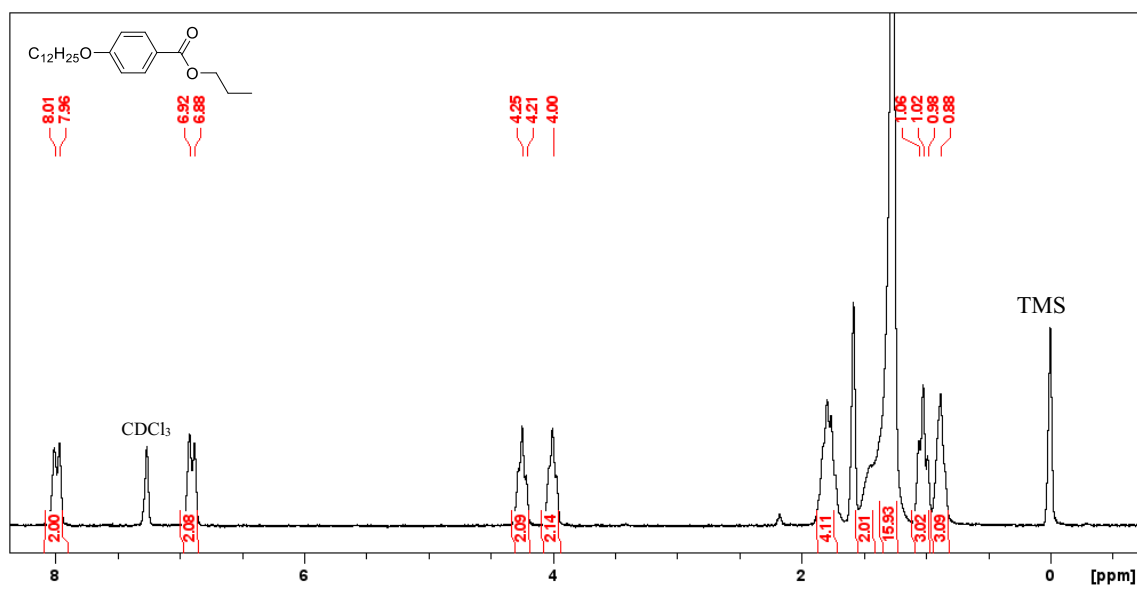
- (102) PATEL, K. D. et al. **Review of Synthesis of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives**. *Synth. Commun.*, 44 (13), 1859–1875, 2014.
- (103) JAKOPIN, Z.; DOLENC, M. **Recent Advances in the Synthesis of 1,2,4- and 1,3,4-Oxadiazoles**. *Curr. Org. Chem.*, 12 (10), 850–898, 2008.
- (104) HUISGEN, R.; SAUER, J.; STURM, H. J. **Acylierung 5-Substituierter Tetrazole Zu 1.3.4-Oxdiazolen**. *Angew. Chemie*, 70 (9), 272–273, 1958.
- (105) ALVAREZ-BUILLA, J.; VAQUERO, J. J.; BARLUENGA, J. **Modern Heterocyclic Chemistry**. Vol. 14, Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- (106) WEISS, R. G.; TERECH, P. **Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks**. The Netherlands: Springer, 2006.
- (107) SAKKA, S. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications vol 1**. Osaka: Kluwer Academic Publishers, 2005.
- (108) SANGEETHA, N. M.; MAITRA, U. **Supramolecular Gels: Functions and Uses**. *Chem. Soc. Rev.*, 34 (10), 821–836, 2005.
- (109) ESCUDER, B.; MIRAVET, J. F. **Functional Molecular Gels**. 1st ed. Hong Kong: The Royal Society of Chemistry, 2014.
- (110) BABU, S. S.; PRASANTHKUMAR, S.; AJAYAGHOSH, A. **Self-Assembled Gelators for Organic Electronics**. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 51 (8), 1766–1776, 2012.
- (111) PRABHU, D. D. et al. **Trigonal 1,3,4-Oxadiazole-Based Blue Emitting Liquid Crystals and Gels**. *J. Phys. Chem. B*, 116, 13071–13080, 2012.
- (113) WESTPHAL, E. **Síntese De Cristais Líquidos Funcionalizados**. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 363, 2013.
- (114) CAREY, A. F.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions And Synthesis**. 5<sup>th</sup> Edition. Springer, 2007.
- (115) SUSTMANN, R. **A Simple Model for Substituent Effects in Cycloaddition Reactions. I. 1,3-Dipolar Cycloadditions**. *Tetrahedron Lett.*, 12 (29), 2717–2720, 1971.
- (116) CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 1st ed. Oxford University Press, 2001.
- (117) DIERKING, I. **Texture of Liquid Crystals**. Manchester: WILEY-VCH, 2003.
- (118) CARDINAELS, T. et al. **1,10-Phenanthroline Ionic Liquid Crystals**. *Langmuir*, 27 (5), 2036–2043, 2011.

- (119) PEDRO, J. A. et al. **Photophysical Study and Theoretical Calculations of an Ionic Liquid Crystal Bearing Oxadiazole**. *J. Mol. Struct.*, 1016, 76–81, 2012.
- (120) HANDY, S. **Progress and Developments in Ionic Liquids**. London: IntechOpen, 2017.
- (121) CASELLA, G. et al. **Ionic Liquid Crystals Based on Viologen Dimers: Tuning the Mesomorphism by Varying the Conformational Freedom of the Ionic Layer**. *Liq. Cryst.*, 43 (9), 1161–1173, 2016.
- (122) HARISTOY, D.; TSIOURVAS, D. **Effect of Counterions on the Thermotropic and Thermochromic Properties of Ionic Liquid Crystals**. *Liq. Cryst.*, 31 (5), 697–703, 2004.
- (123) WEISS, R. G. **The Past, Present, and Future of Molecular Gels. What Is the Status of the Field, and Where Is It Going?** *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 7519–7530, 2014.
- (124) HELLIO, D.; DJABOUROV, M. **Physically and Chemically Crosslinked Gelatin Gels**. *Macromol. Symp.*, 241, 23–27, 2006.
- (125) YANG, Y. et al. **Improved Electroluminescence Efficiency of Polyfluorenes by Simultaneously Incorporating Dibenzothiophene-S,S-Dioxide Unit in Main Chain and Oxadiazole Moiety in Side Chain**. *Polymer*, 55 (7), 1698–1706, 2014.
- (126) BUREŠ, F. **Fundamental Aspects of Property Tuning in Push-Pull Molecules**. *RSC Adv.*, 4 (102), 58826–58851, 2014.
- (127) KUROWSKA, A. et al. **Effect of Donor to Acceptor Ratio on Electrochemical and Spectroscopic Properties of Oligoalkylthiophene 1,3,4-Oxadiazole Derivatives**. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (44), 30263–30276, 2017.
- (128) AHN, M. et al. **Electron Push-Pull Effects on Intramolecular Charge Transfer in Perylene-Based Donor-Acceptor Compounds**. *J. Org. Chem.*, 86 (1), 403–413, 2021.
- (129) JOHANSSON, M. K.; COOK, R. M. **Intramolecular Dimers: A New Design Strategy for Fluorescence-Quenched Probes**. *Chem. - A Eur. J.*, 9 (15), 3466–3471, 2003.
- (130) PAVIA, D. L. et al. **Introdução a Espectroscopia**. 4th ed. Cengage Learning, 2008.
- (131) LOPES, W. A.; FASCIO, M. **Esquema Para Interpretação De Espectros De Substâncias Orgânicas Na Região Do Infravermelho**. *Quim. Nova*, 27 (4), 670–673, 2004.
- (132) FLEMING, I.; WILLIAMS, D. **Spectroscopic Methods in Organic Chemistry**. Seventh Edition. Switzerland: Springer, 2019.

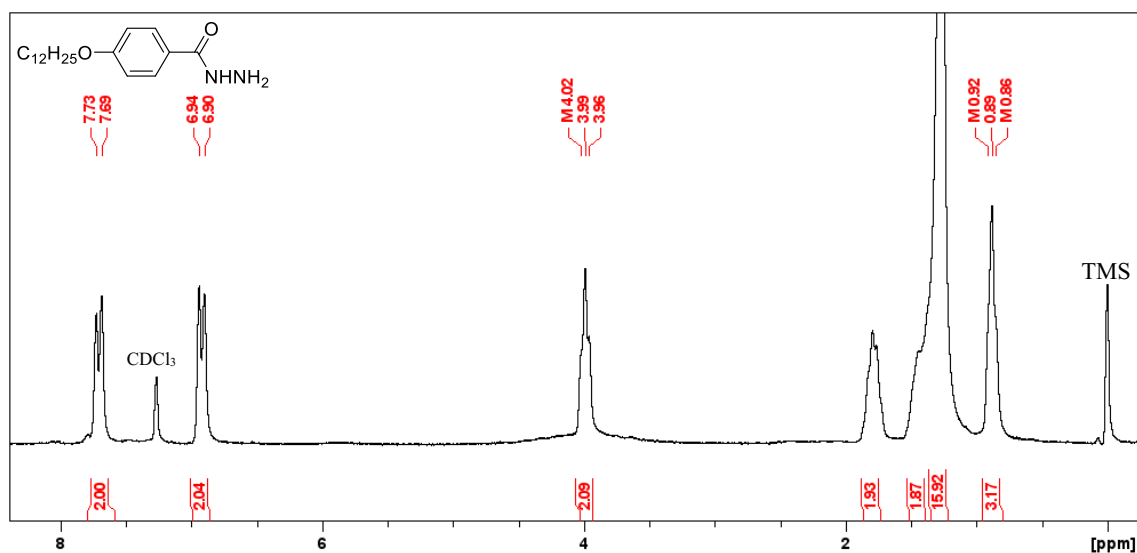
## ANEXOS

 $^1\text{H}$  RMN

**Figura 44:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 4-(dodeciloxi)benzoato de propila (**2**).

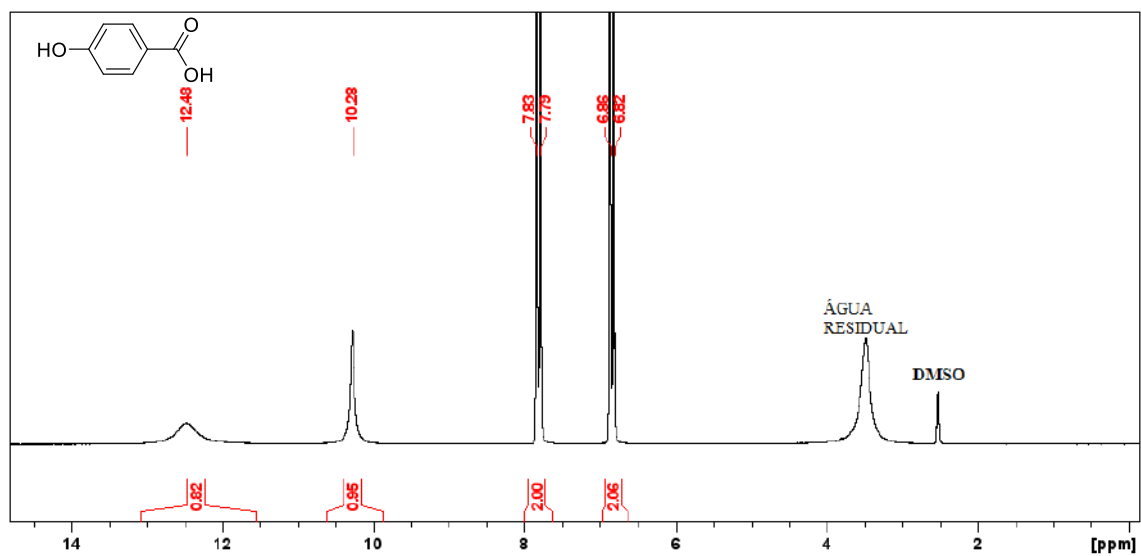


**Figura 45:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz integrado em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 4-(dodeciloxi)benzohidrazida (**3**).

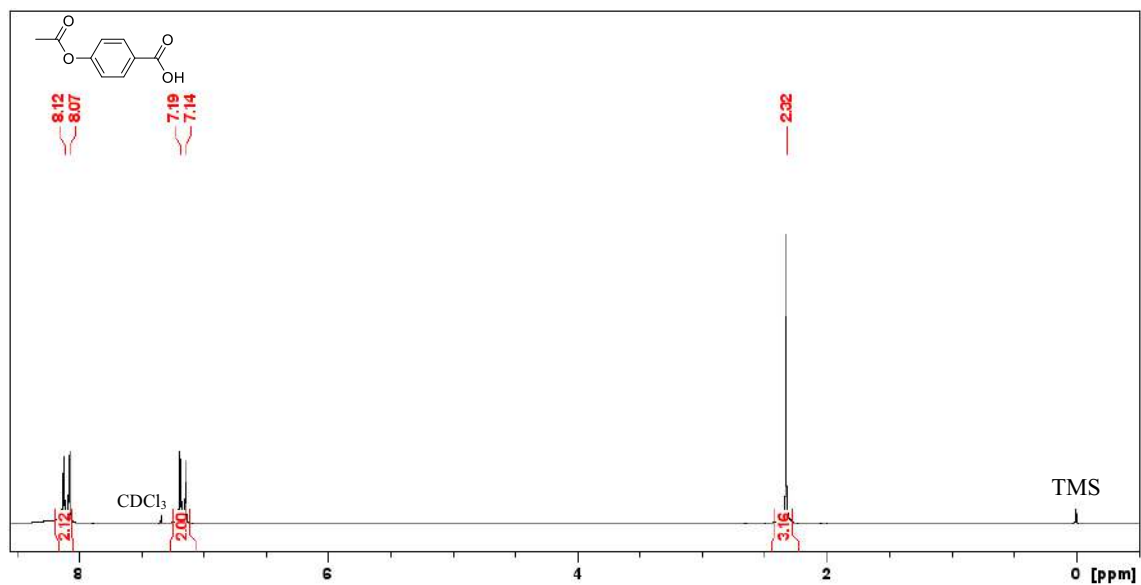




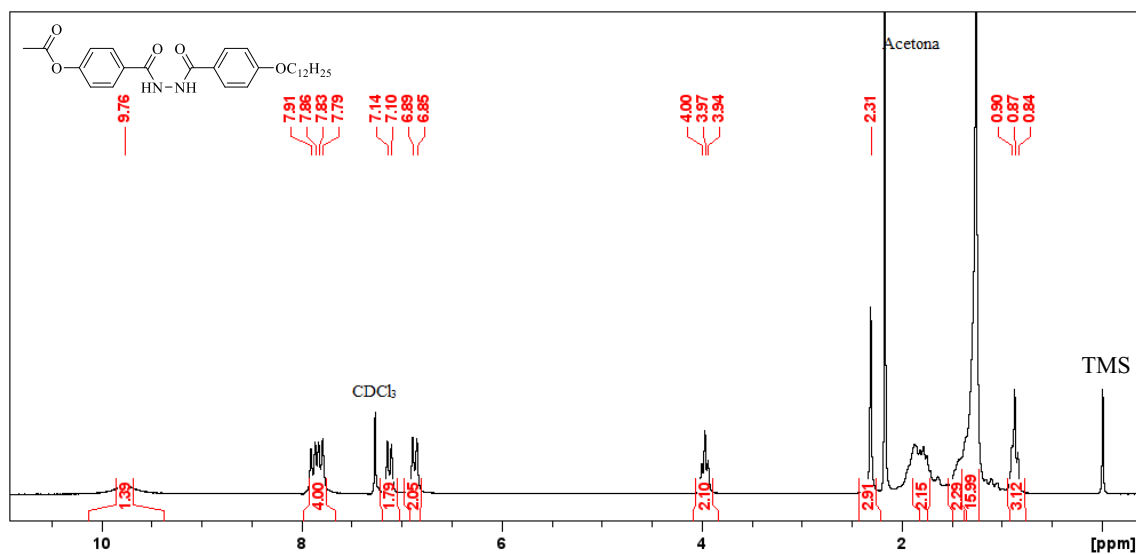
**Figura 46:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio e DMSO deuterados e fórmula estrutural do composto Ácido 4-hidroxibenzoico (**4**).



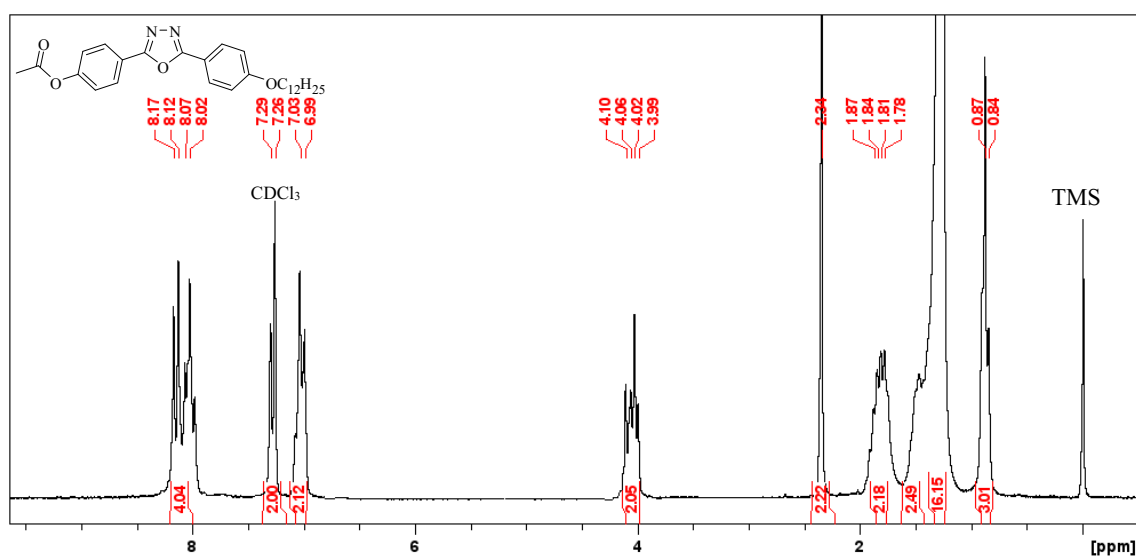
**Figura 47:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Ácido 4-acetoxibenzoico (**5**).



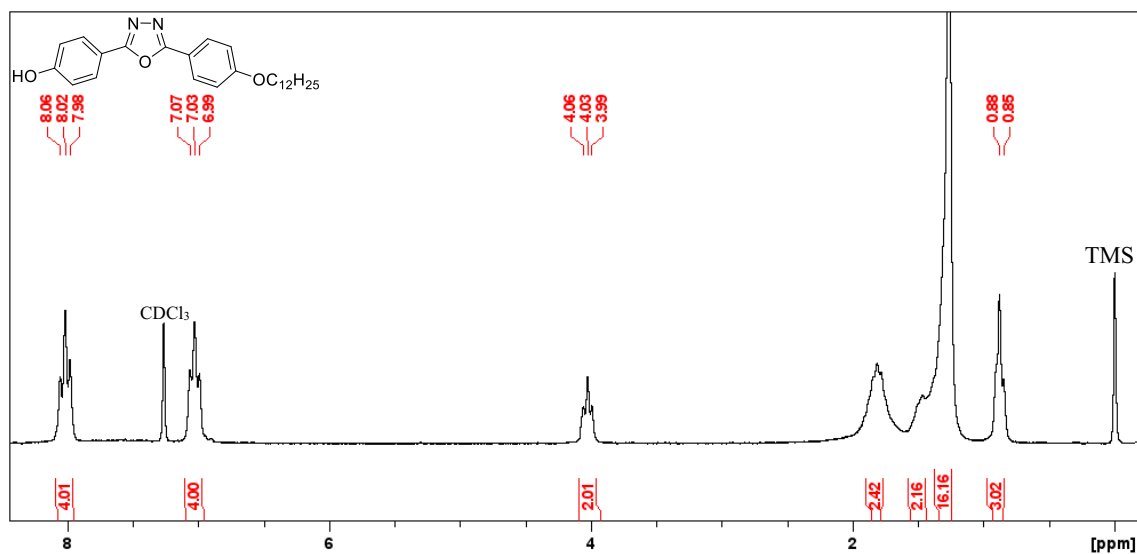
**Figura 48:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Acetato de 4-{2-[4-(dodeciloxi)benzoi]hidrazida-1-carbonil} fenila (6).



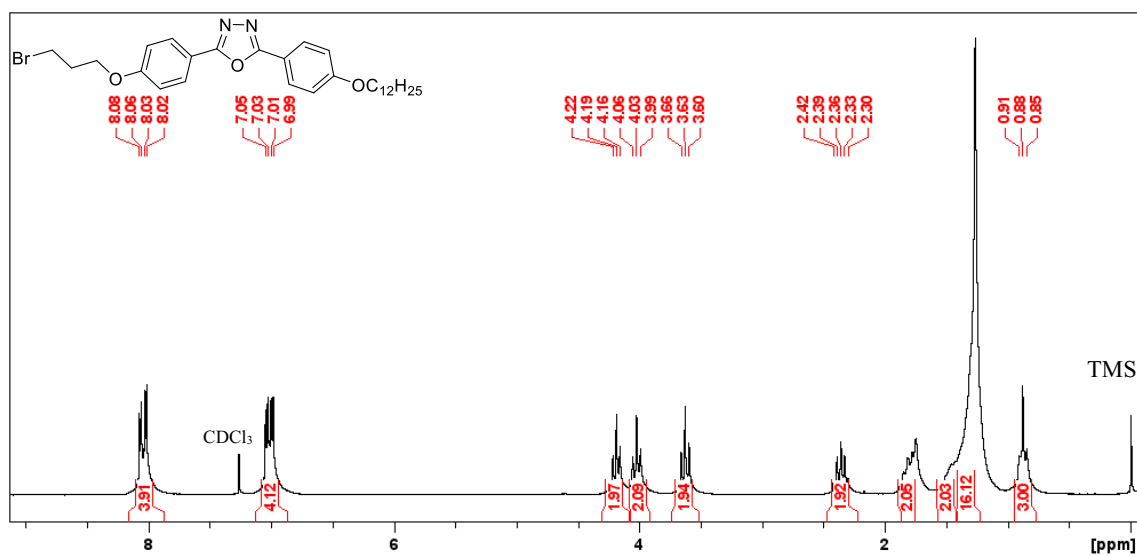
**Figura 49:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Acetato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol} fenila (7).



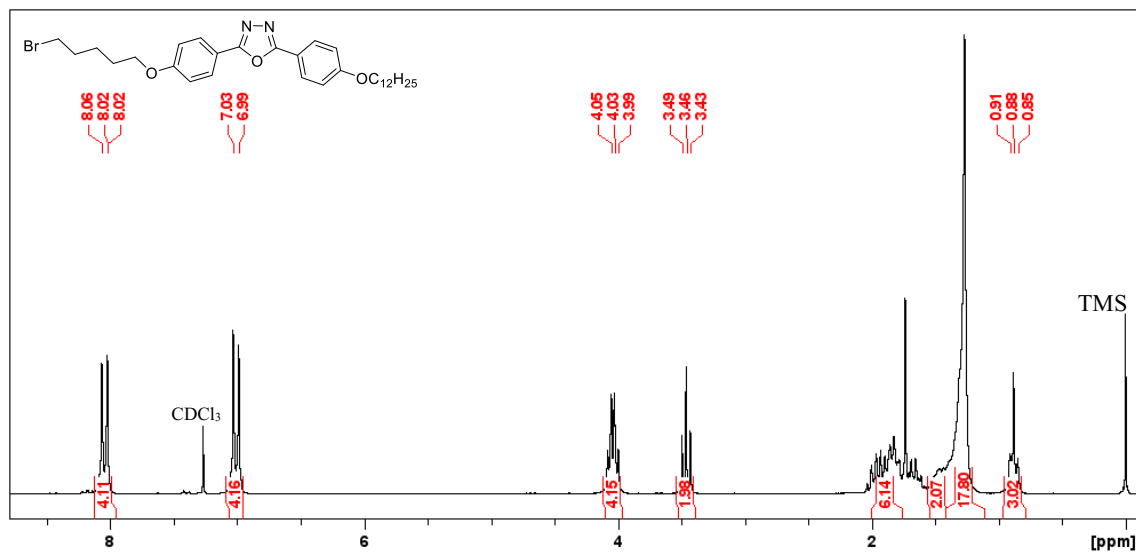
**Figura 50:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}fenol (**Oxafenol**).



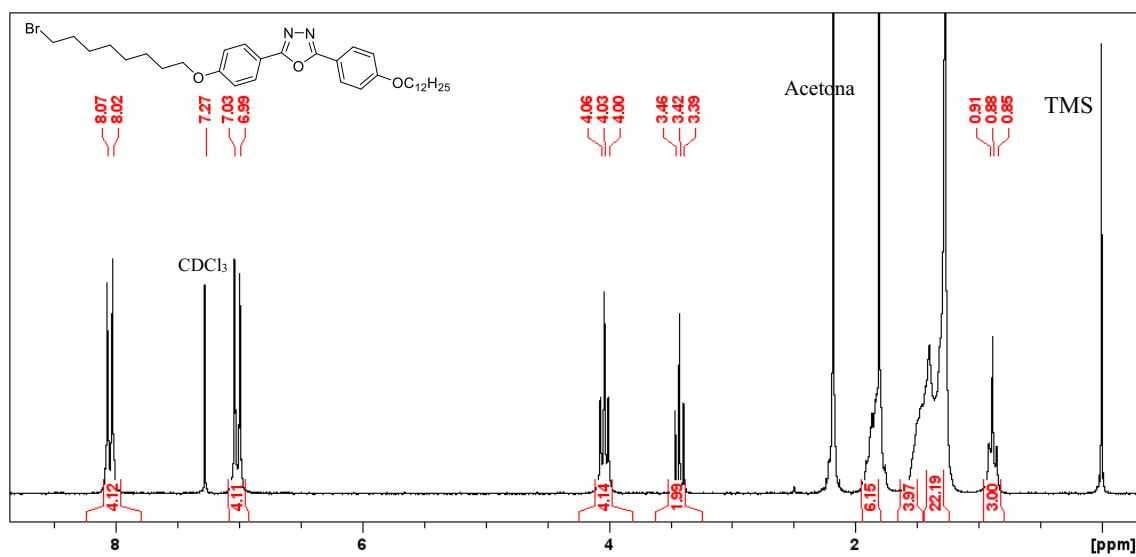
**Figura 51:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 2-[4-(bromopropóxi)fenil]-5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (**8a**).



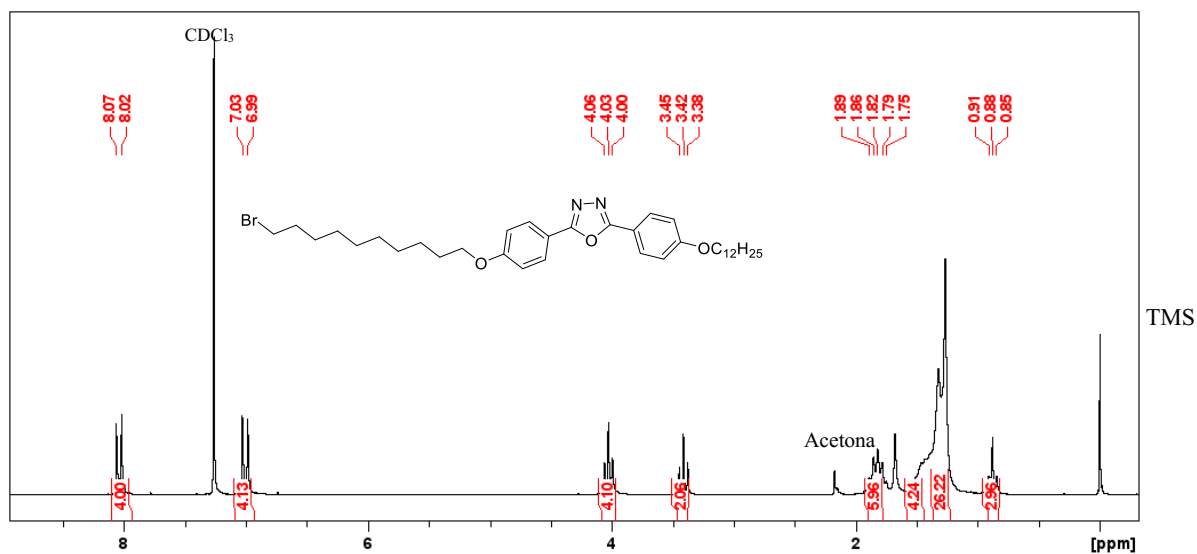
**Figura 52:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 2-[4-(bromopentóxi)fenil]-5-[4-(dodecilóxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (**8b**)



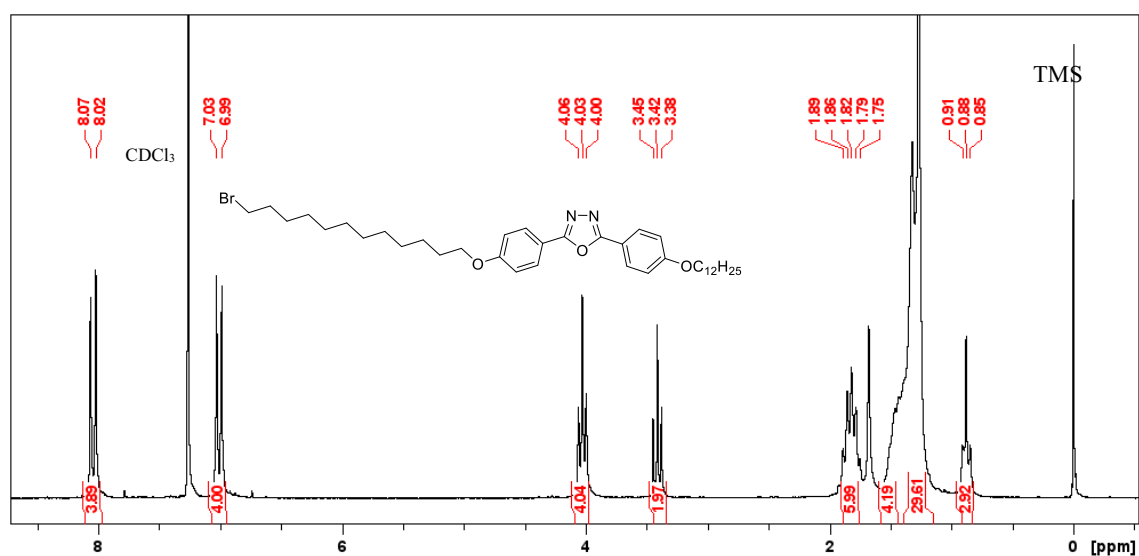
**Figura 53:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 2-[4-(bromooctilóxi)fenil]-5-[4-(dodecilóxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (**8c**)



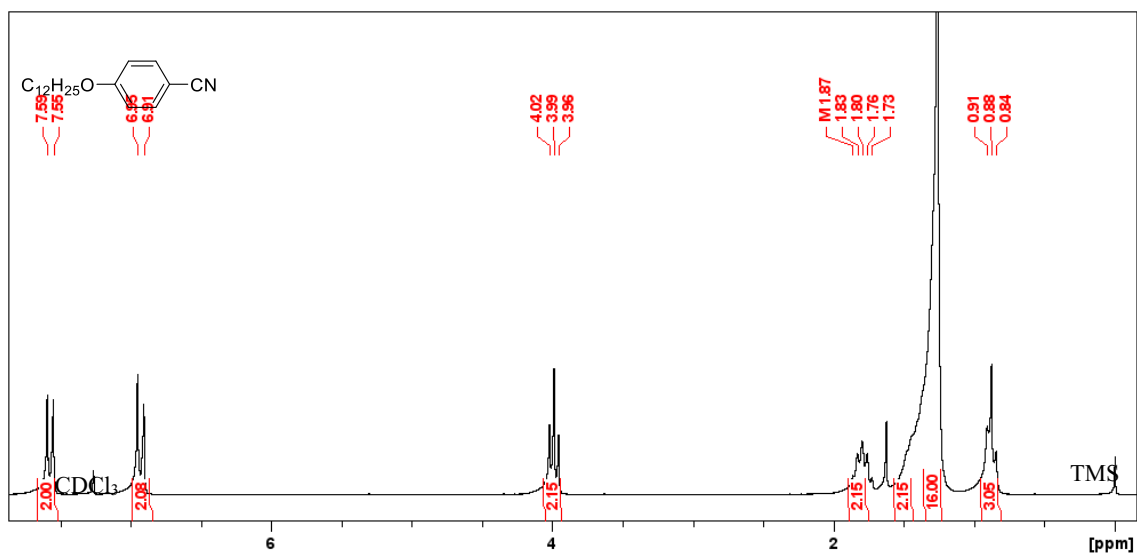
**Figura 54:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 2-[4-(bromododecilóxi)fenil]-5-[4-(dodecilóxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (**8d**)



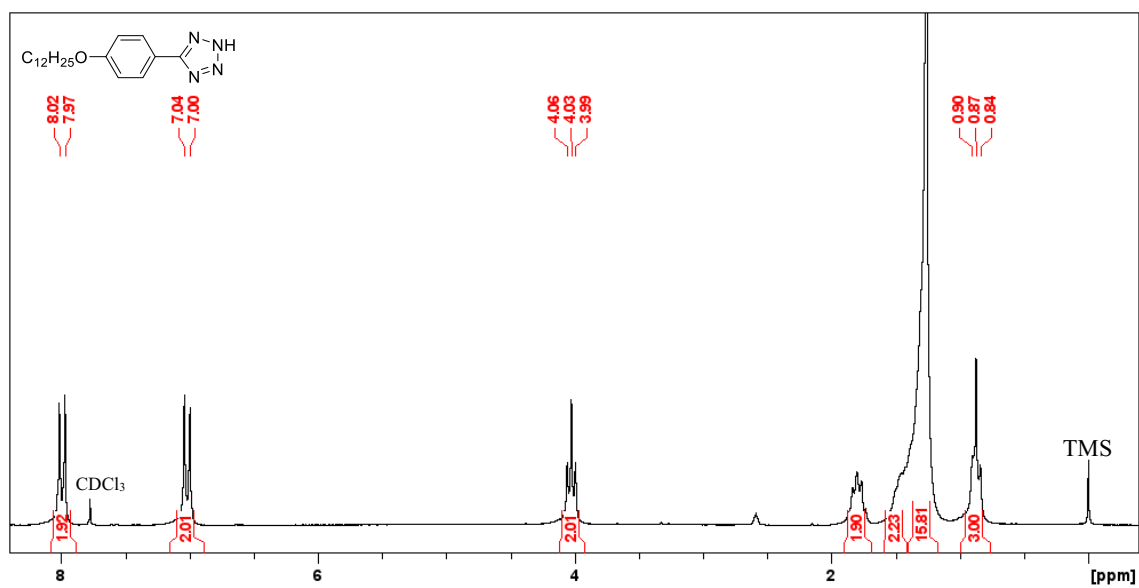
**Figura 55:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 2-[4-(bromododecilóxi)fenil]-5-[4-(dodecilóxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol (**8e**)



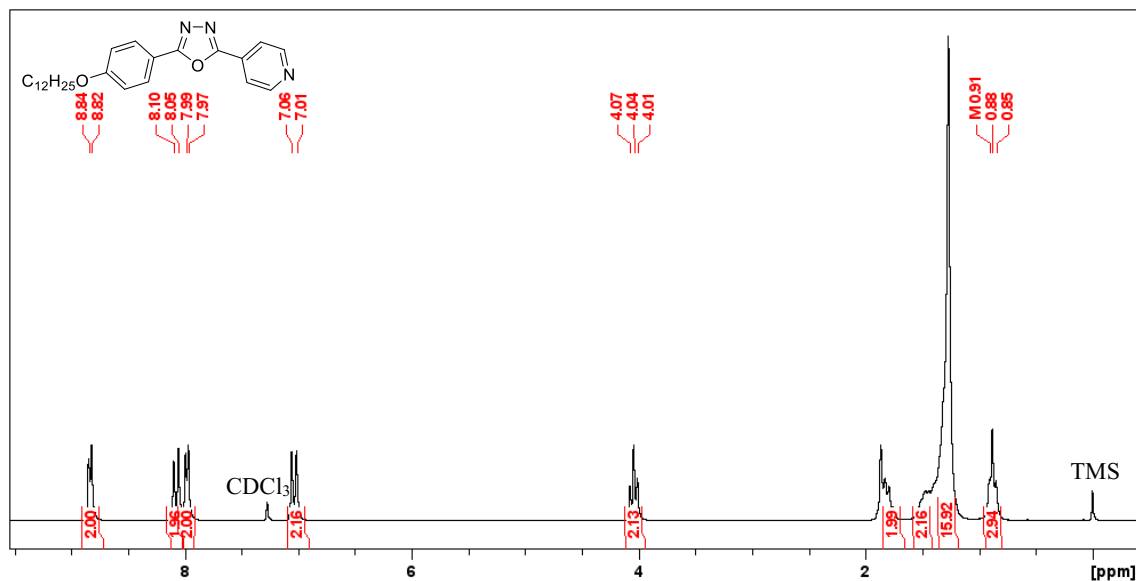
**Figura 56:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 4-(dodeciloxi)benzotrila (**10**)



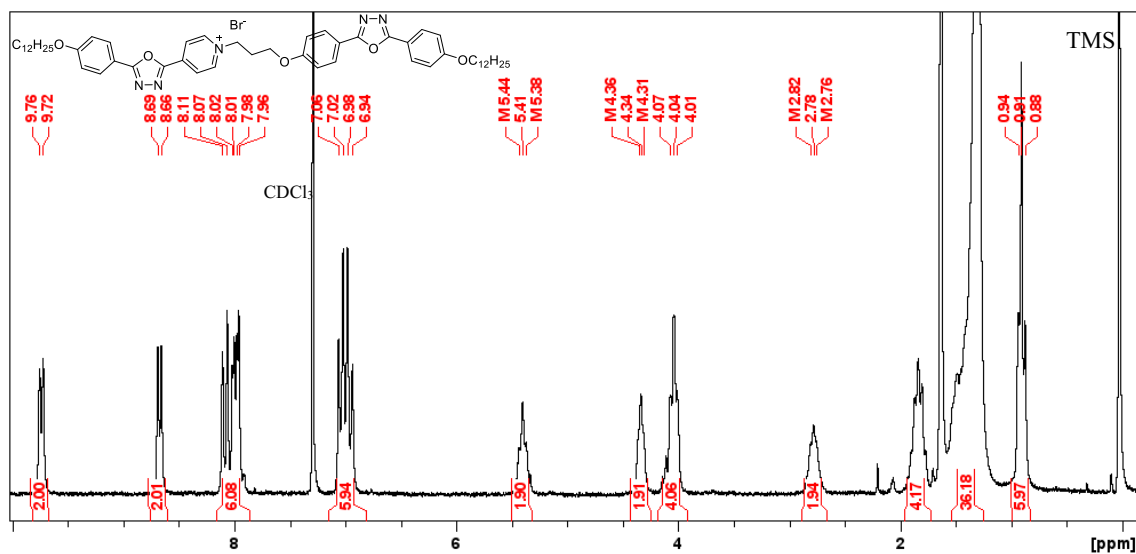
**Figura 57:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio e DMSO deuterados e fórmula estrutural do composto 5-[4-(dodeciloxi)fenil]-tetrazol (**11**)



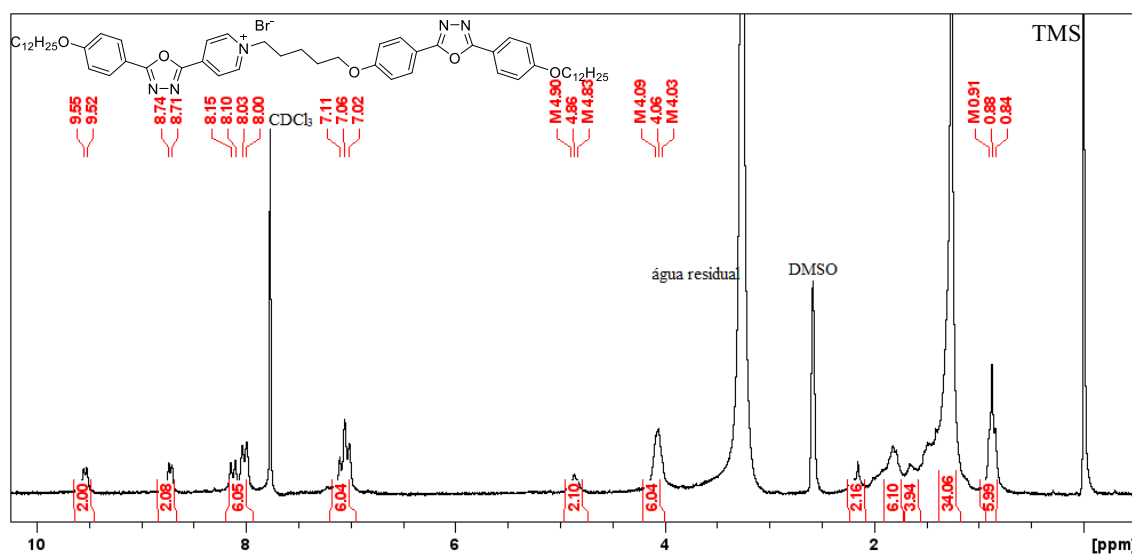
**Figura 58:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto 2-[4-(dodeciloxi)fenil]-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oxadiazol (**Oxapiridina**)



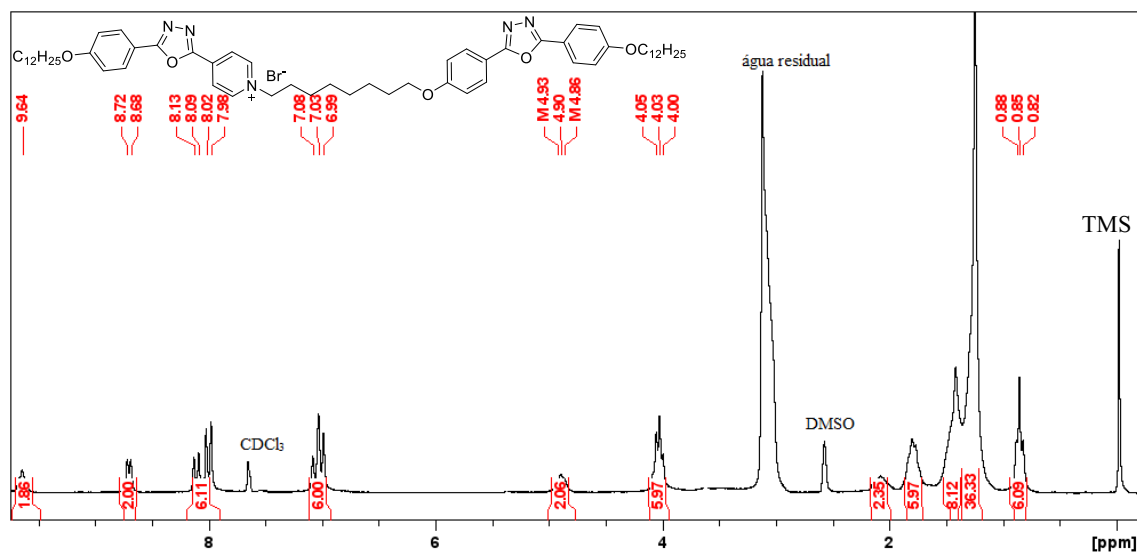
**Figura 59:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Brometo de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)propóxi]piridin-1-íio (**Oxa3Br**)



**Figura 60:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio e DMSO deuterados e fórmula estrutural do composto Brometo de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)pentilóxi]piridin-1-io (**Oxa5Br**)

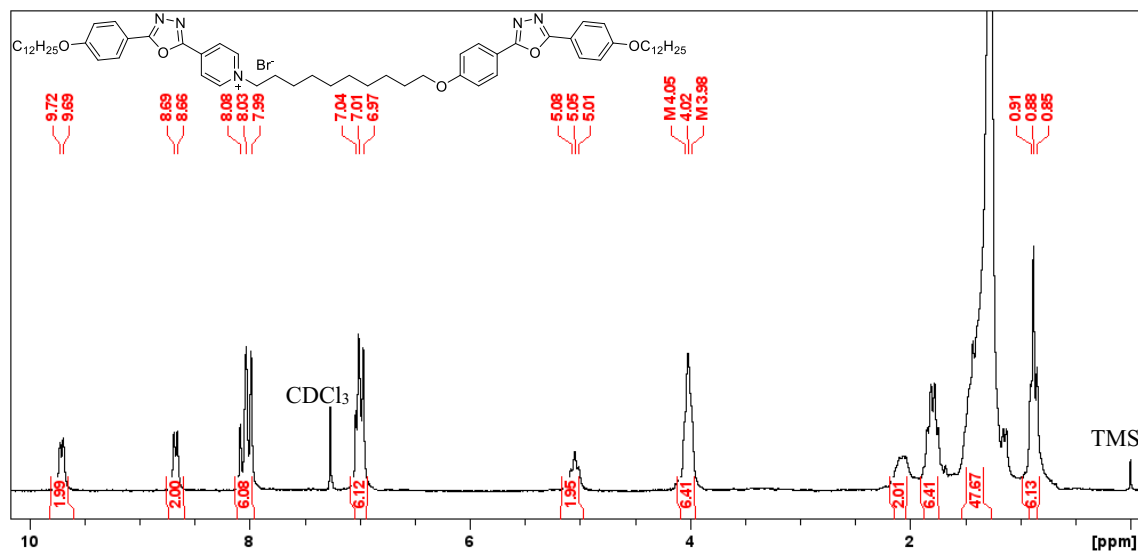


**Figura 61:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio e DMSO deuterados e fórmula estrutural do composto Brometo de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)octilóxi]piridin-1-io (**Oxa8Br**)

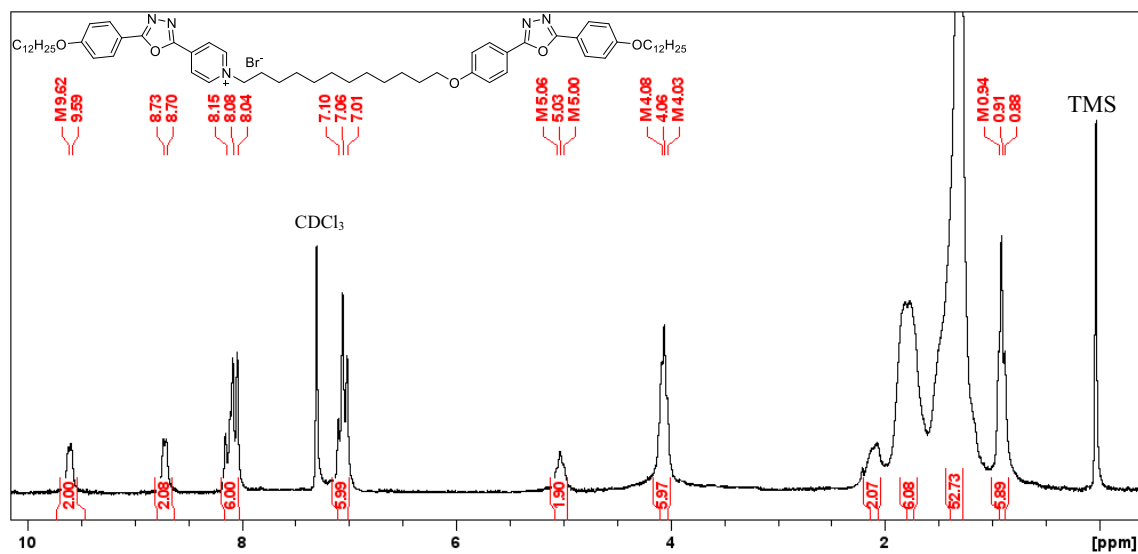




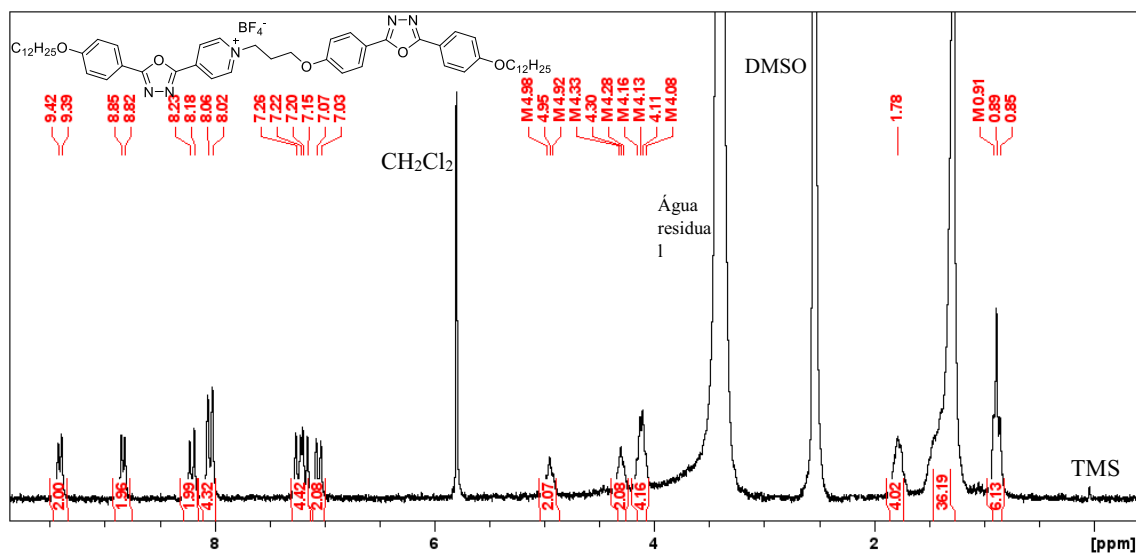
**Figura 62:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Brometo de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)decilóxi]piridin-1-íio (**Oxa10Br**)



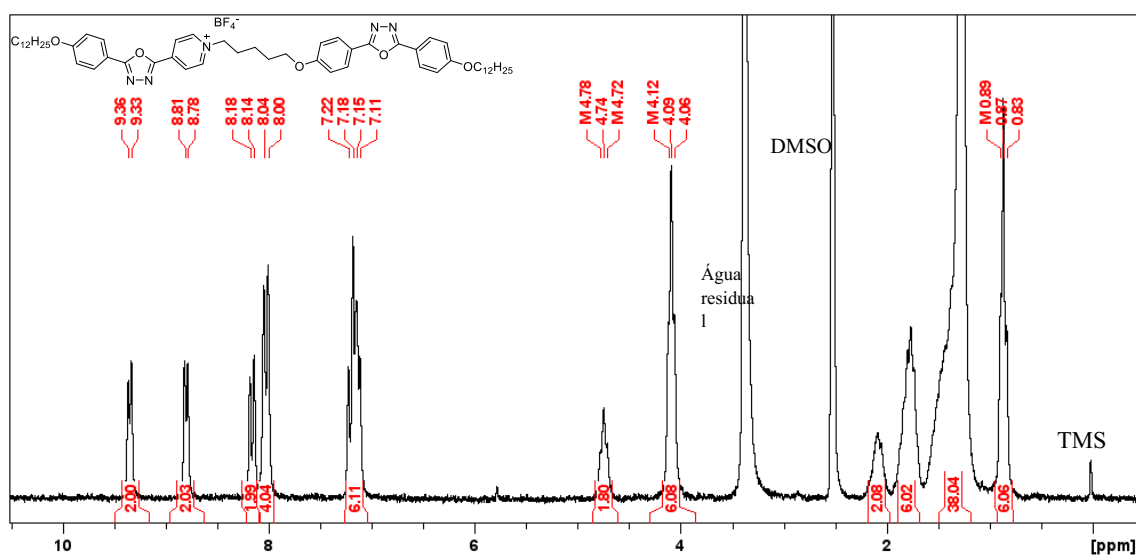
**Figura 63:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Brometo de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} fenoxi)dodecilóxi]piridin-1-íio (**Oxa12Br**)



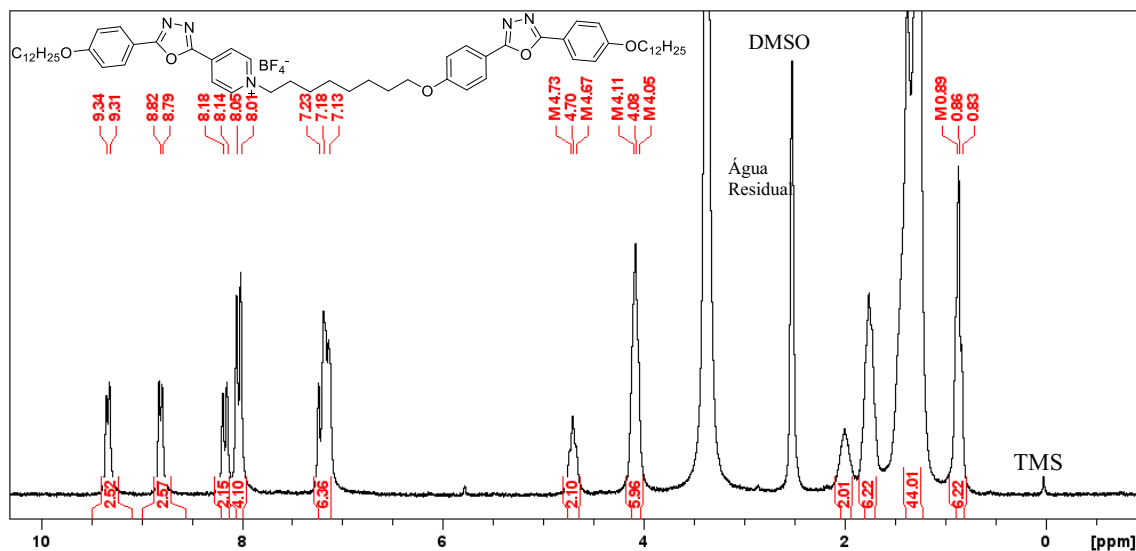
**Figura 64:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em DMSO deuterado e fórmula estrutural do composto Tetrafluoroborato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}fenoxi)propóxi]piridin-1-io (**Oxa3BF<sub>4</sub>**)



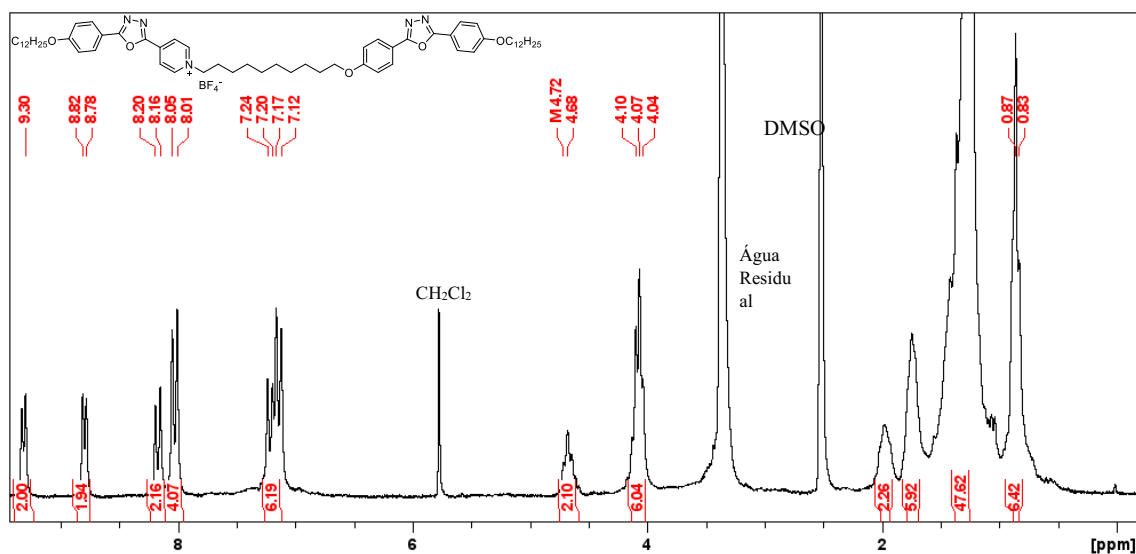
**Figura 65:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em DMSO deuterado e fórmula estrutural do composto Tetrafluoroborato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}fenoxi)pentóxi]piridin-1-io (**Oxa5BF<sub>4</sub>**)



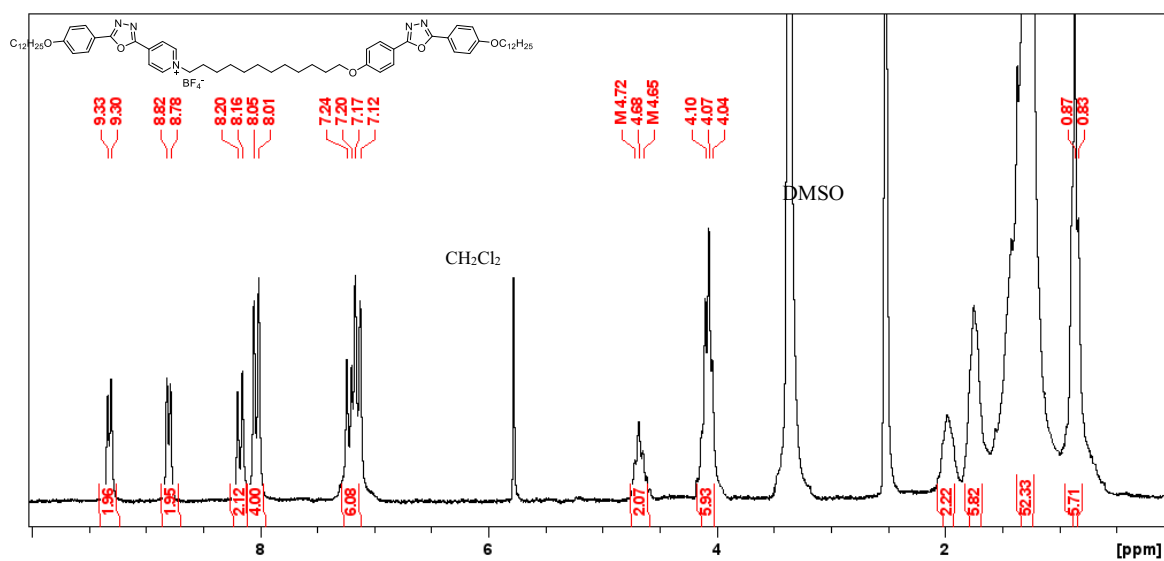
**Figura 66:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em DMSO deuterado e fórmula estrutural do composto Tetrafluoroborato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}fenoxi)octilóxi]piridin-1-io (**Oxa8BF<sub>4</sub>**)



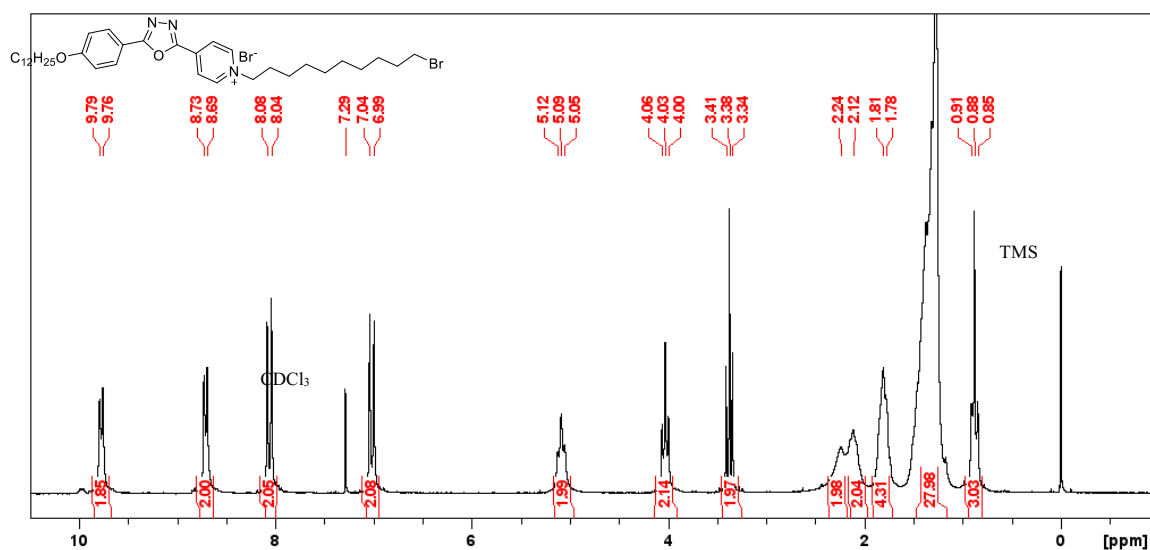
**Figura 67:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em DMSO deuterado e fórmula estrutural do composto Tetrafluoroborato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}fenoxi)decilóxi]piridin-1-io (**Oxa10BF<sub>4</sub>**).



**Figura 68:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em DMSO deuterado e fórmula estrutural do composto Tetrafluoroborato de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-[2-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}fenoxi)dodecilóxi]piridin-1-íio (**Oxa12BF<sub>4</sub>**).



**Figura 69:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  200 MHz em clorofórmio deuterado e fórmula estrutural do composto Brometo de 1-(10-bromodecil)-4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}piridin-1-íio (**Oxapy10**).



Dados espectroscópicos da série **OXAnBr**

**Tabela 4:** Tabela de valores de absorção, absorptividade molar, emissão e deslocamento de Stokes para os compostos da série homóloga **OXAnBr**.

| Composto       | Abs <sup>a</sup> $\lambda_{\max}$ / nm ( $\epsilon/10^4$ ) <sup>b</sup> | Emissão <sup>a</sup> | Deslocamento de Stokes <sup>c</sup> /nm |
|----------------|---|----------------------|---|
| <b>OXA3Br</b>  | 280 (2,1)   | 355 e 543            | 75 <sup>d</sup> e 263 <sup>e</sup>      |
|                | 376 (0,9)   | 544                  | 168 <sup>f</sup>                        |
| <b>OXA5Br</b>  | 280 (1,9)   | 355 e 543            | 75 <sup>d</sup> e 263 <sup>e</sup>      |
|                | 374 (1,0)   | 544                  | 170 <sup>f</sup>                        |
| <b>OXA8Br</b>  | 280 (2,5)   | 355 e 545            | 75 <sup>d</sup> e 265 <sup>e</sup>      |
|                | 376 (1,0)   | 544                  | 168 <sup>f</sup>                        |
| <b>OXA10Br</b> | 280 (1,8)   | 355 e 543            | 75 <sup>d</sup> e 263 <sup>e</sup>      |
|                | 377 (0,6)   | 543                  | 166 <sup>f</sup>                        |
| <b>OXA12Br</b> | 280 (1,7)   | 355 e 545            | 75 <sup>d</sup> e 265 <sup>e</sup>      |
|                | 374 (0,5)   | 553                  | 179 <sup>f</sup>                        |

<sup>a</sup> Determinada em soluções em diclorometano com concentração a  $2,0 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>;

<sup>b</sup> Unidade = L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>;

<sup>c</sup> Diferença entre o máximo do espectro de emissão e o máximo da banda de maior comprimento de onda do espectro de absorção.

<sup>d</sup> Deslocamento de Stokes referente ao processo de excitação e relaxamento da unidade neutra;

<sup>e</sup> Deslocamento de Stokes referente ao processo de transferência ressonante de energia de Förster entre o a banda de absorção do doador e a banda de emissão do aceptor;

<sup>f</sup> Deslocamento de Stokes referente ao processo de excitação e relaxamento da unidade iônica.