



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS
DERIVADOS DA 2,3-DI(1,3,4-OXADIAZOL)PIRAZINA E 2,3DI(1,2,4-
OXADIAZOL)PIRAZINA**

HENRIQUE ANDRADE FIAMONCINI

Florianópolis
Abril/2021

Henrique Andrade Fiamoncini

**SÍNTESE DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS
DERIVADOS DA 2,3-DI(1,3,4-OXADIAZOL)PIRAZINA E 2,3DI(1,2,4-
OXADIAZOL)PIRAZINA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de
Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

HUGO ALEJANDRO GALLARDO OLMEDO

SAÚL OVALLE

Florianópolis
Abril/2021

PREAMBULO

As moléculas prometidas no título deste trabalho não foram alcançadas, devido a pandemia causada pelo vírus Covid-19. Porém durante o trabalho presencial foi possível obter algumas outras moléculas com propriedades interessantes que serão realatada neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Hugo Gallardo por me aceitar em seu laboratório e por sua orientação. Agradeço ao Saúl Ovalle e ao Welisson de Pontes Silva pelos seus ensinamentos os quais foram fundamentais para elaboração deste trabalho e por todo apoio desde meu ingresso no laboratório.

Agradeço a todos os meus professores do curso de química do departamento de química da UFSC pelos ensinamentos recebidos durante minha graduação. Ao CNPq pelo apoio financeiro. E por fim, em especial a toda a minha família e amigos pelo seu amor e companheirismo.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 8 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 9 |
| 2.1 Cristais Líquidos | 9 |
| 2.2 Cristais Líquidos Calamíticos | 10 |
| 2.3 Cristais Líquidos Discóticos | 11 |
| 2.4 Cristais Líquidos Não-Convencionais | 14 |
| 2.5 Funcionalização de Cristais Líquidos | 15 |
| 2.6 Microscopia óptica de luz polarizada | 16 |
| 2.7 Calorimetria diferencial de varredura | 17 |
| 2.8 Análise Termogravimétrica | 18 |
| 2.9 Difração de raios X..... | 19 |
| 3. OBJETIVOS | 20 |
| 3.1 Objetivo geral | 20 |
| 3.2 Objetivo específicos..... | 20 |
| 4. MATERIAL E MÉTODOS | 21 |
| 4.1.1 Instrumentação | 21 |
| 4.1.2. Reagentes | 21 |
| 4.1.3 Equipamentos e Segurança no laboratório | 21 |
| 4.2 Procedimento experimental | 22 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 27 |
| 5.1 Obtenção dos compostos derivados dos ácidos carboxílicos..... | 27 |
| 5.2 Obtenção do intermediário dicarbonitrila..... | 29 |
| 6 PERSPECTIVA..... | 34 |
| 6.1 Formação dos cloretos de ácido..... | 34 |
| 6.2 Rota sintética de formação das moléculas-alvo | 34 |
| 7 CONCLUSÃO..... | 36 |
| 8 REFERENCIAIS | 37 |
| 9 ANEXOS..... | 43 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| <u>Figura 1: Ilustração esquematizada do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal (Cr), cristal líquido e líquido isotrópico (I). N: mesofase nemática, SmA: mesofase esmética A e SmC: mesofase esmética C. Fonte: (CONTE, 2005) ²</u> | 9 |
| <u>Figura 2: Mesofases esméticas (SmA e SmC) e nemática (N) de cristais líquidos calamíticos. (CRISTIANO e colab., 2014) ⁵</u> | 10 |
| <u>Figura 3: Representação esquemática da anisometria geométrica para Cristais Líquidos Discóticos. Fonte: (FERREIRA, 2011) ⁸</u> | 11 |
| <u>Figura 4: Representação esquemática das mesofases nemáticas discóticas. Nemática Discótica (N_D), Nemática Discótica Quiral (N_D[*]) e Nemática Colunar (N_{col}). Fonte: (Paul e colab., 2013) ⁹</u> | 12 |
| <u>Figura 5: Arranjos bidimensional encontrados nas mesofase colunar hexagonal (a), retangular (b) e oblíqua (c). Fonte: (Paul e colab., 2013) ⁹</u> | 13 |
| <u>Figura 6: Estruturas de moléculas de cristais líquidos não convencionais tipos a) forma de V ¹⁴; b) borboleta ¹⁵; c) dimérico ¹⁶</u> | 14 |
| <u>Figura 7: Exemplos de mesogénos contendo diferentes heterociclos e estrutura molecular.</u> | 15 |
| <u>Figura 8: Texturas de cristais líquidos discóticos, observadas no MOLP; a) Textura pseudo cônica focal <i>fan-shaped</i> de uma fase discótica colunar; b) Crescimento dendrítico agregado de uma fase colunar discótica (claro) para o derretimento isotrópico (escuro).</u> | 16 |
| <u>Figura 9: Moléculas alvo contendo na parte rígida o heterociclo pirazina e 1,2,4- e 1,3,4-oxadiazol com diferente comprimento na cadeias periféricas.</u> | 24 |
| <u>Figura 10: Espectro de RMN ¹H (200 MHz) para o ácido 3,4-(dodeciloxi)benzoico (4a) em CDCl₃.</u> | 26 |
| <u>Figura 11: Espectro de RMN ¹H (200 MHz) do composto 5,6-bis[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]pirazina-2,3-dicarbonitrilo (8) em CDCl₃.</u> | 29 |
| <u>Figura 12. Espectro de RMN ¹H (200 MHz) para 3,4-dihidroxibenzoato de etila em DMSO-d₆.</u> | 41 |
| <u>Figura 13. Espectro de RMN ¹H (200 MHz) para 3,4-(dodeciloxi)benzoato de etila em CDCl₃.</u> | 42 |

| | |
|--|----|
| Figura 14. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) 3,4-bis(octiloxi)benzoato de etila em CDCl ₃ . | 43 |
| Figura 15. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para Ácido 3,4-(dodeciloxi)benzoico em CDCl ₃ . | 44 |
| Figura 16. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para Ácido 3,4-bis(octiloxi)benzoico em CDCl ₃ . | 45 |
| Figura 17. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para 1,2-bis(dodeciloxi)benzeno em CDCl ₃ . | 46 |
| Figura 18. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para 1,2-bis[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etano-1,2-diona em CDCl ₃ . | 47 |
| Figura 19. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) para 5,6-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)pirazina-2,3-dicarbonitrilo em CDCl ₃ . | 48 |

LISTA DE ESQUEMAS

| | |
|--|----|
| Esquema 1: Rota de síntese de obtenção dos Ácidos (3a-b) e (4a-b) . Condições: i) EtOH, H ₂ SO ₄ , refluxo (80°C), 24h; ii) 1-bromododecano ou 1-bromooctano, K ₂ CO ₃ , 2-butanona, TBAB, refluxo (80°C) 18h; iii) EtOH, H ₂ O, KOH, refluxo (80°C), 5h. | 24 |
| Esquema 2: Rota sintética de obtenção do 5,6-bis[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]pirazina-2,3-dicarbonitrilo (8) . Condições: i) 1-bromododecano, K ₂ CO ₃ , 2-butanona, TBAB, refluxo (80°C). 48h; ii) CS ₂ , AlCl ₃ , cloreto de oxalila, agitação, t.a., 12h; iii) Diaminomaleonitrila, ácido acético, refluxo. 18h. | 27 |
| Esquema 3: Exemplo de mecanismo de acilação de Friedel-Crafts utilizando benzeno. | 28 |
| Esquema 5: Reações de formação das moléculas-alvo 11a e 11b . Condições: i) NaN ₃ , NH ₄ Cl, DMF, refluxo; ii) piridina, cloretos de ácidos 9(a-b) , refluxo. | 31 |
| Esquema 6: Reações de formação das moléculas-alvo 13a e 13b . Condições: i) NH ₂ OH.HCl, NaOH, CH ₃ OH, refluxo; ii) piridina, cloretos de ácidos 9(a-b) , refluxo. | 32 |

RESUMO

Neste trabalho de conclusão de curso foi planejada a síntese de quatro novas moléculas com possíveis propriedades líquido-cristalinas e luminescentes, eles são os compostos derivados da 2,3-di(1,3,4-oxadiazol)pirazina ou 2,3-di(1,2,4-oxadiazol)pirazina. As moléculas são constituídas pelo centro pirazina, 1,2,4-oxadiazol ou 1,3,4-oxadiazol, alterando o comprimento em suas cadeias alcóxi. A inserção desses heterocíclicos tem como objetivo a obter a propriedades de luminescência, dar estabilidade térmica, assim como ter propriedades líquido-cristalinas. Os compostos foram sintetizados de acordo com metodologias descritas na literatura. Primeiramente, foi realizada a síntese dos ácidos (compostos intermediários) através de reações de esterificação, *O*-alquilação e uma reação de hidrólise para produzir os ácidos 3,4-bis(dodeciloxi)benzoico e 3,4-bis(octiloxi)benzoico. Ao mesmo tempo foi realizado a reação de *O*-alquilação do catecol formando 1,2-bis(dodeciloxi)benzeno e este foi utilizado em uma reação de acilação de Friedel Crafts obtendo o composto intermediário dicarbonilado, 1,2-bis[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etano-1,2-diona, que por fim através de uma reação de condensação à carbonila com diaminomaleonitrila obteve-se o composto intermediário 5,6-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)pirazina-2,3-dicarbonitrilo contendo o grupo funcional nitrila. Outro intermediário sintetizado foi o composto 5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-2*H*-tetrazol, será sintetizado através de *O*-alquilação seguida de uma cicloadição 1, 3-dipolar. Os compostos sintetizados foram totalmente caracterizados por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C .

Palavras-chaves: Cristais Líquidos discóticos; Eletrônica orgânica, N-Heterociclos

1. INTRODUÇÃO

O interesse por moléculas com funcionalidades e propriedades de automontagem e auto-organização vem crescendo por causa de sua grande aplicabilidade tecnológica. Estes materiais são chamados de *soft materials*. Um exemplo deste tipo de material são os Cristais Líquidos Termotrópicos, que podem ser subdivididos em várias categorias sendo os mais comuns os calamíticos e os discóticos. Os cristais líquidos discóticos, que são o foco do presente trabalho.

Moléculas de cristais líquidos contendo unidades de 2,3-di(1,3,4-oxadiazol)pirazina ou 2,3-di(1,2,4-oxadiazol)pirazina. podem apresentar interessantes propriedades fotofísicas, alta estabilidade térmica e química, para ser aplicados como novos materiais semicondutores e luminescentes. Desta forma, o planejamento e a síntese de novas moléculas que apresentem propriedades líquido-cristalinas junto com uma alta luminescência, é de suma importância para tornar-se excelentes candidatos para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, tais como dispositivos emissores de luz orgânicos (do inglês OLEDs: organic light-emitting devices).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Cristais Líquidos

Entre o estado do sólido cristalino, que apresenta ordem posicional tridimensional de longa distância, e o estado líquido isotrópico, onde as moléculas possuem livre rotação em volta de seus eixos moléculares, existe um estado intermediário da matéria, o estado líquido-cristalino que possui um ordenamento intermediário a estes extremos^{1,2}.

Moléculas que apresentam propriedades líquido-cristalinas são chamadas de mesógenos, enquanto a fase intermediária entre a fase sólida e a fase líquida é intitulada como mesofase (**Figura 1**).

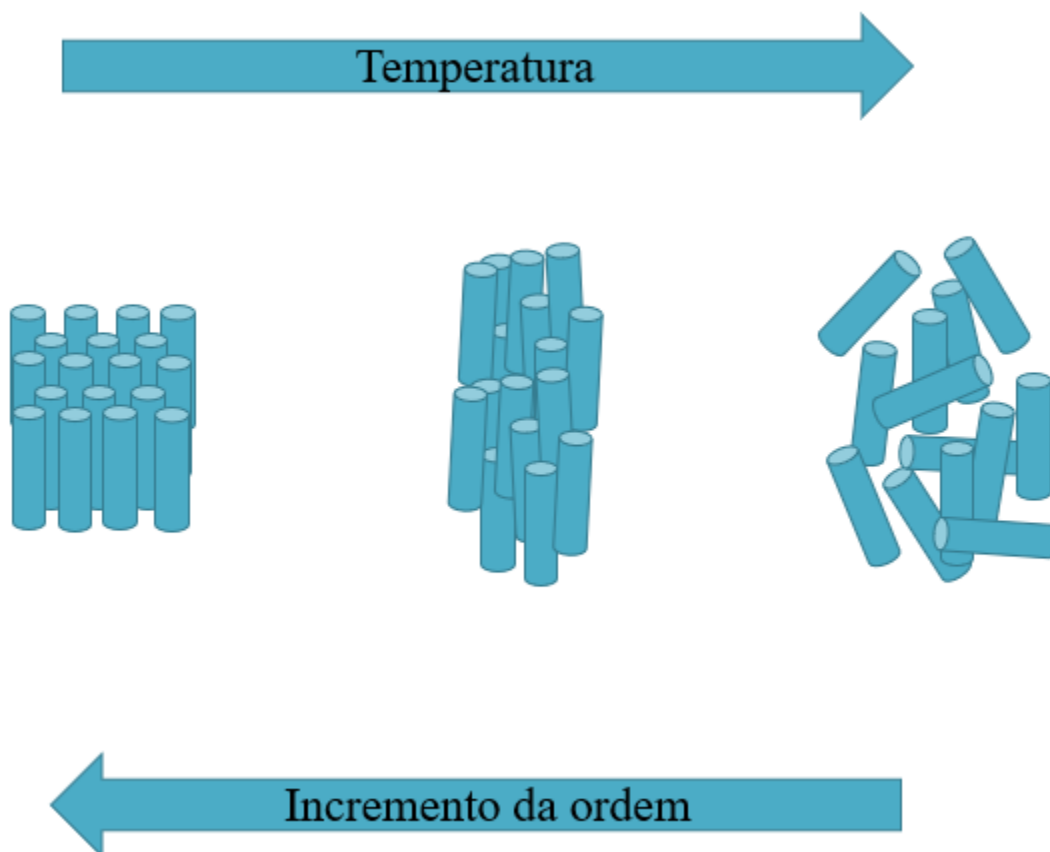


Figura 1: Ilustração esquematizada do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal (Cr), cristal líquido (CL) e líquido isotrópico (I).

Essas mesofases são divididas basicamente em duas classes: os termotrópicos, cuja unidade fundamental geradora da mesofase é a molécula e, como o nome sugere, suas propriedades dependem da temperatura; e os liotrópicos, onde a unidade fundamental geradora da mesofase é um agregado de moléculas em um solvente ³ chamadas de micelas. Os cristais líquidos termotrópicos são divididos em grupos de acordo com a sua estrutura e arranjos moleculares na mesofase, sendo eles calamíticos, discóticos, banana e não-convencionais.

2.2 Cristais Líquidos Calamíticos

Os cristais líquidos calamíticos têm geralmente uma estrutura molecular em formato de cilindro (ou bastão), compostos de uma parte rígida da molécula e nas extremidades desta estão conectadas cadeias flexíveis. As formas mais conhecidas e estudadas de cristais líquidos calamíticos são, a nemática (N) e a esmética (Sm). Na fase nemática, não possuem ordem posicional, mas conseguem se auto-alinhar para ter ordem orientacional. Entretanto, na fase esmética apresenta uma organização mais próxima do sólido cristalino, pois além de possuir ordem orientacional também possuem alguma ordem posicional. A **Figura 2** mostra algumas organizações moleculares para cristais líquidos calamíticos. Em sistemas com presença de quiralidade, a fase nemática, é denominada de fase colestérica ou fase nemática quiral (N*) e na fase esmética (SmC) que é designada pela simbologia SmC* e apresenta ferroeletricidade.⁴

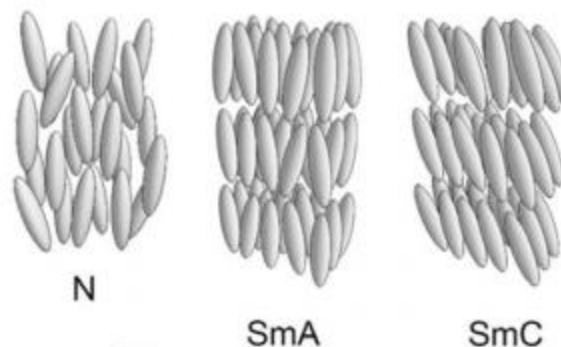


Figura 2: Mesofases esmétricas (SmA e SmC) e nemática (N) de cristais líquidos calamíticos.(TSCHIERSKE, 2013)⁵

A fase esmétrica está formada em camadas e as moléculas estão orientadas paralelamente ou inclinadas em relação ao vetor normal da camada. As duas fases esmétricas mais comuns são chamadas esmétrica A e esmétrica C. Destas a mais simples é a esmétrica A, uma fase ortogonal, ou seja, vetor n diretor paralelo ao vetor normal da camada sem ordem posicional dentro da camada. Já na fase esmétrica C, a orientação média das moléculas está inclinada com um ângulo θ em relação à normal⁶.

2.3 Cristais Líquidos Discóticos

Os Cristais Líquidos Discóticos são geralmente formados por moléculas que possuem geometrias semelhantes a um disco. Um Cristal Líquido Discótico típico, geralmente, é constituído por um núcleo rígido central aromático ou heteroaromático funcionalizado com cadeias alifáticas periféricas flexíveis (**Figura 3**). Essa estrutura molecular confere a molécula uma anisometria planar, de tal forma que os eixos moleculares X e $Z \gg Y$ ^{7,8}

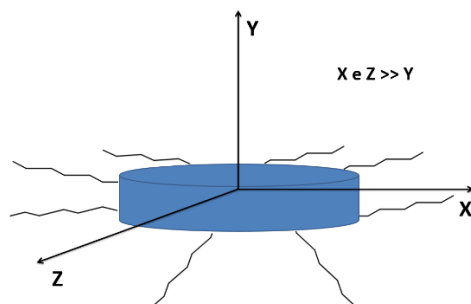


Figura 3 : Representação esquemática da anisometria geométrica para Cristais Líquidos Discóticos.

Os cristais líquidos discóticos podem ser divididos em dois tipos principais de mesofases. A mesofase nemática (N) e a mesofase colunar (Col). A mesofase nemática ainda pode ser subdividida em mais três tipos: Nemática Discótica (N_D), Nemática Discótica Quiral (N_D^*) e Nemática Colunar (N_{col})⁹ como é mostrado na **Figura 4**.

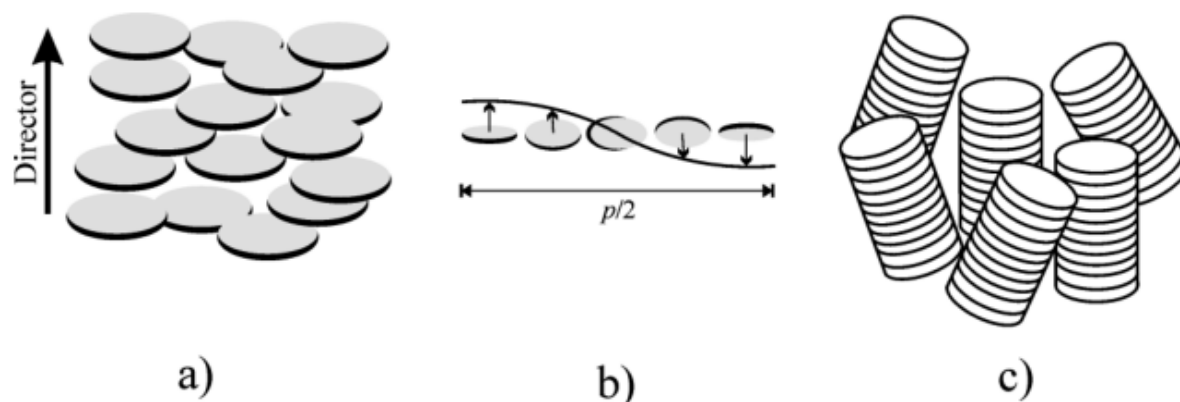


Figura 4: Representação esquemática das mesofases nemáticas discóticas. Nemática Discótica (N_D), Nemática Discótica Quiral (N_D^*) e Nemática Colunar (N_{col}). Fonte: adaptado com a permissão (WÖHRLE e cloab., 2016). Copyright(2021) American Chemical Society ⁸.

Na fase nemática, os mesógenos não possuem ordem posicional, mas conseguem se auto-alinhar para ter ordem orientacional. Assim como para os Cristais Líquidos Calamíticos quirais, a mesofase nemática quiral também apresenta um arranjo

helicoidal em sua estrutura. A mesofase nemática colunar, apresenta colunas, as quais se comportam da mesma forma como bastões de uma mesofase nemática calamítica ¹⁰.

A mesofase colunar, apresenta além de ordem orientacional, ordem posicional, esses mesógenos tendem a formar colunas, por isso o nome de fase colunar (Col). Estas colunas podem se auto-organizar na forma de um hexágono, um retângulo e um paralelogramo, formando assim as fases colunar hexagonal (Col_h), retangular (Col_r) e oblíqua (Col_{ob}), respectivamente ¹¹. No caso das mesofases Col_r e Col_{ob}, os mesógenos geralmente se encontram levemente inclinados com relação ao eixo da coluna formando um padrão bidimensional retangular e oblíquo, respectivamente, como é mostrado na **Figura 5**.

Essas Moléculas têm a propriedade de se auto-organizarem primeiramente em colunas através de interações π -*steking*, interações dipolar e interações de van der Waals entre as cadeias terminais. Posteriormente, as colunas podem se arranjar em um reticulado bidimensional para dar lugar às mesofases, sendo a mais comum a mesofase colunar hexagonal. Na **Figura 5** são exibidos arranjos bidimensionais das colunas a partir do empilhamento de mesógenos discóticos.

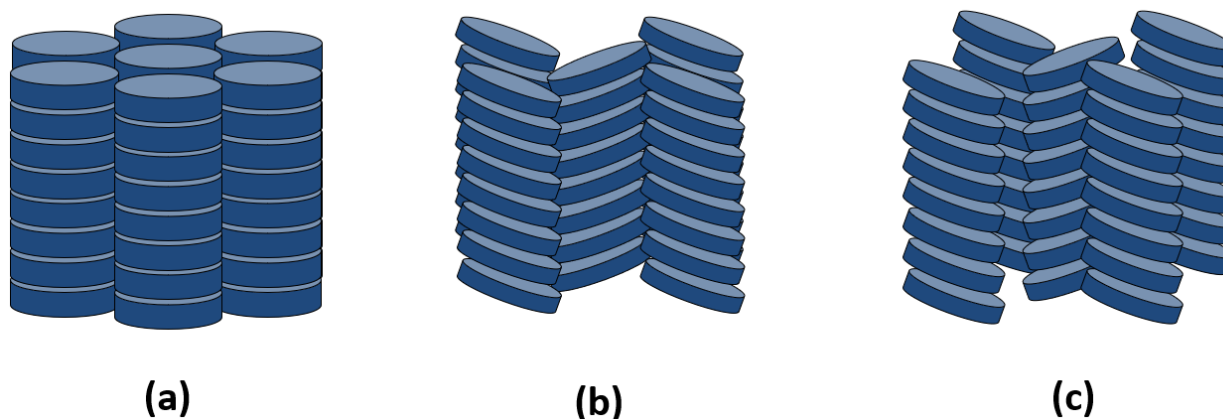


Figura 5: Arranjos bidimensional encontrados nas mesofase colunar hexagonal (a), retangular (b) e oblíqua (c).

Os Cristais Líquidos Discóticos têm uma grande importância na área de dispositivos eletrônicos orgânicos. Sua auto-organização em colunas promove um ótimo empacotamento entre os mesógenos, assim origina uma forte interação entre orbitais moleculares através de interações $\pi - \pi$ -*steking*. Esta interação leva a formação de uma

banda de condução fundamental para semicondutores orgânicos, assim os materiais que geram mesofases discóticas colunares são ótimos transportadores de cargas, sendo estes materiais comparados a nanofios.^{8,9}

Conseqüentemente, a pesquisa destes mesógenos tem aberto portas para aplicações em condutores unidimensionais, OLEDs, células fotovoltaicas e transistores de efeito de campo¹².

2.4 Cristais Líquidos Não-Convencionais

Como apresentado as formas mais comuns dos cristais líquidos são as formas de disco e bastão. No entanto nos últimos anos vêm aparecendo diversos exemplos na literatura de mesógenos com uma geometria molecular das mais diversas formas, essas moléculas são chamadas de cristais líquidos não-convencionais¹³.

Dentro desta classe, tem-se moléculas com geometrias variadas apresentando mesofases tanto lamelares quanto colunares, e mesofases diferentes das demais. Dentre as várias geometrias moleculares podem-se citar os compostos do tipo, forma de V, borboleta, diméricos. A **Figura 6** apresenta algumas estruturas moleculares de moléculas de cristais líquidos não convencionais.

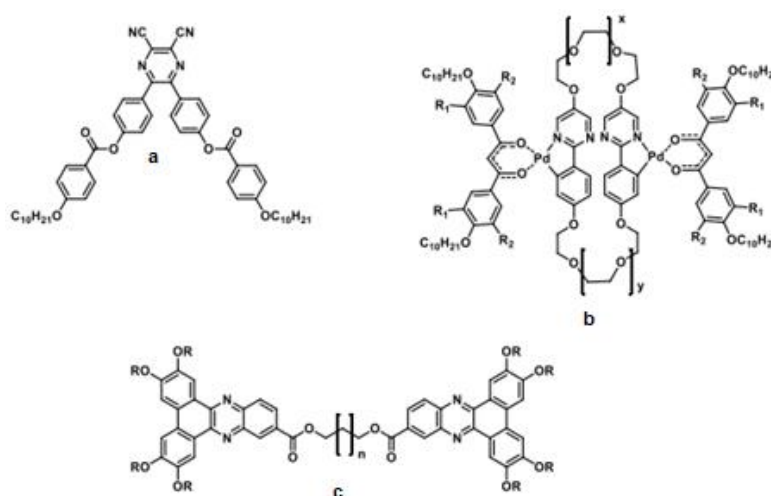


Figura 6: Estruturas de moléculas de cristais líquidos não convencionais tipos a) forma de V¹⁴; b) borboleta¹⁵; c) dimérico¹⁶.

2.5 Funcionalização de Cristais Líquidos

A propriedade intrínseca de organização dos cristais líquidos já exerce um papel grande em sua aplicabilidade e importância, existe outro motivo que faz estes materiais receberem tanta atenção e importância no meio científico e industrial que são a sua fácil e variada forma de funcionalização ¹⁷. A introdução de heterociclos na unidade rígida de cristais líquidos termotrópicos é importante para o planejamento e síntese desses novos materiais funcionais avançados, pois, permite a mudança de geometria molecular, propriedades eletrônicas e de polarização, resultando em uma forte influência sobre suas propriedades físicas e comportamento mesomórfico.

Além disso, a presença de heteroátomos mais polarizáveis que o carbono, como átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, dispostos em uma distribuição não-simétrica, favorece a formação de um momento de dipolo lateral. A literatura reporta diversos exemplos de cristais líquidos contendo heterociclos como núcleo mesogênico com diferentes comportamentos mesofórficos, exibido na **Figura 7**, tais como: **(a)** 1,3,4-tiadiazol ¹⁸; **(b)** pirazina ¹⁹; **(c)** triazol ²⁰; **(d)** 1,2,4-oxadiazol ²¹; **(e)** 1,3,4-oxadiazol ²¹.

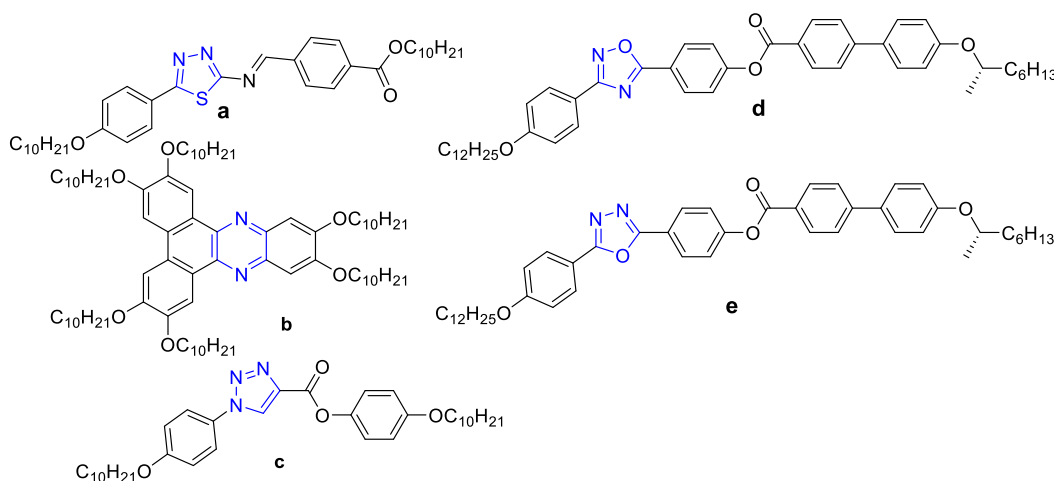


Figura 7: Exemplos de mesogénos contendo diferentes heterociclos e estrutura molecular.

Alguns destes heterocíclis são utilizados para funcionalizar moléculas com o intuito de almejar a propriedade de luminescência e transporte de carga para ser empregados em dispositivos optoeletrônicos como materiais emissores ou semicondutores na eletrônica orgânica.

Os anéis 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol são bons grupos retiradores de elétron, frente a outros heterocíclis, se mostra como um interessante heterociclo, pois proporciona propriedades físico-químicas extremamente atraentes aos mesógenos como sua alta estabilidade térmica e química com altos rendimentos quânticos de fluorescência.²²

A utilização destes heterocíclis traz também resultados interessantes aos cristais líquidos no que diz respeito a curvatura. O fato de ser um anel de 5 membros e a dada disposição dos átomos de nitrogênio e oxigênio, faz com que o ângulo formado seja em torno de 134° (1,2,4-oxadiazol) e 140° (1,3,4-oxadiazol). Conseqüentemente, isto promove a curvatura do centro rígido, região de importância para o desenvolvimento de terminadas mesofases e propriedades.^{23,24}

Pirazina é um heterociclo que possui caráter aromático. A presença de dois átomos de nitrogênio no sistema altera a polarização das moléculas tornando as interações intermoleculares mais fortes que seus análogos hidrocarbonetos. A pirazina também tem a capacidade de transporte de elétrons via conjugação eletrônica fazendo com que seus derivados sejam explorados como materiais moleculares para dispositivos óticos.²⁵

Dado a importância, funcionalização e possíveis aplicações dos cristais líquidos discóticos, assim como uso dos heterocíclis nestes, no presente trabalho foi escolhido os heterocíclis 2,3-di(1,3,4-oxadiazol)pirazina ou 2,3-di(1,2,4-oxadiazol)pirazina para gerar possíveis novos cristais líquidos discóticos.

2.6 Microscopia óptica de luz polarizada

A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) é um método de estudo das texturas das mesofases. O MOLP se difere do microscópio comum por possuir uma platina circular (graduada e giratória) e dois polarizadores. O primeiro é um quartzo

conhecido como polarizador, nele a luz é polarizada e então passa pela amostra e posteriormente, pelo segundo prisma denominado analisador. Quando ambos o polarizador e analisador estão cruzados, nenhuma luz é transmitida até a ocular, a menos que exista uma substância opticamente anisotrópica entre o polarizador e o analisador e quando ambos estão a amostra pode ser observada.²⁶

Os cristais líquidos possuem uma propriedade física chamada birrefringência, nela a luz que atravessa o cristal é dividida em dois feixes refratados, esses feixes são então polarizados e vão se propagar perpendicularmente. Por causa dessas propriedades quando o polarizador e o analisador estão cruzados ocorre uma defasagem nas componentes do campo elétrico da luz, formando assim uma imagem denominada textura, através da observação dessas texturas ópticas é possível identificar as mesofases.²⁷ Na Figura 8 são mostradas texturas encontradas em cristais líquidos discóticos em uma mesofase colunar hexagonal do tipo *fan-shaped* e crescimento dendrítico.

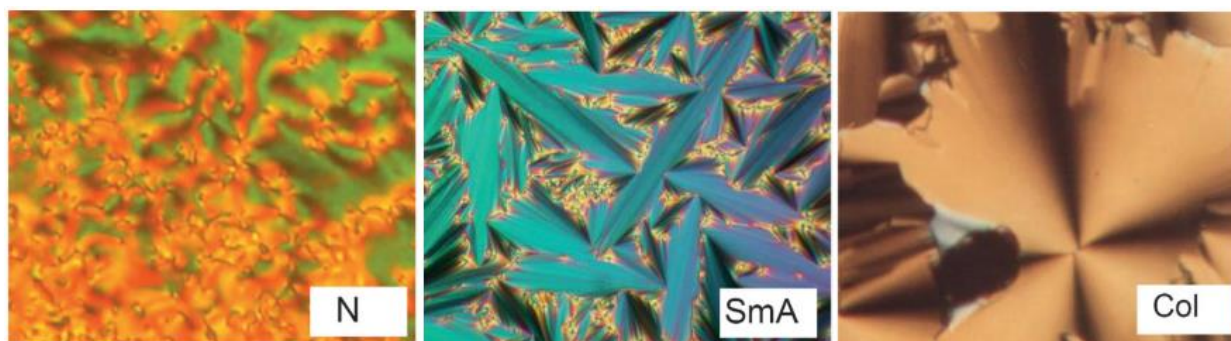


Figura 8: Típicas texturas de cristais líquidos, observadas no MOLP, na esquerda uma nemática (N), no meio uma esméctica (SmA) e na direita uma colunar (Col). (TSCHIRSKE, 2013)⁵

2.7 Calorimetria diferencial de varredura

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica que mede a diferença de energia absorvida ou liberada por uma amostra durante uma transição de fase, em

relação a um material de referência submetido às mesmas condições. Como os cristais líquidos possuem uma grande variedade de fases e de transições de fases, o DSC se torna uma das técnicas mais utilizadas para o estudo das propriedades térmicas destes materiais.

A estrutura de um DSC é dada por um forno em que sua temperatura é variada e controlada através de resistências, em que uma taxa de aquecimento ou resfriamento é pré-determinada. Para fazer uma curva de DSC a amostra e um material de referência são colocados em cadinhos e inseridos dentro do forno. Embaixo dos cadinhos existem sensores que detectam as variações dos valores das temperaturas da amostra e da referência, esta diferença de temperatura entre a amostra e a referência permanece constante, variando apenas durante uma transição de fase.²⁷

Quando a amostra passa pela transição de fase sua temperatura fica constante, porém a temperatura da referência aumenta ou diminui dependendo do processo térmico estudado. No aquecimento é fornecida energia para a amostra durante a transição de fase para compensar a temperatura aumentada na referência. Esta energia é detectada pelo calorímetro como um pico na curva. As variações de temperatura e no fluxo de calor são anotadas pelo instrumento, que geram sinais de transições endotérmicas, no caso anterior, ou exotérmicas para o processo de resfriamento.²⁸

2.8 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica em que a massa é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada em uma atmosfera controlada. O equipamento da análise termogravimétrica é composto de uma termobalança, esse equipamento permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura.²⁸

As faixas de temperatura para TGAs são tipicamente 25°C a 1000 °C. Um gás de purga flui pela balança e cria uma atmosfera inerte, como nitrogênio, argônio ou hélio. Durante a análise, cristais líquidos geralmente exibem perda de massa, essa perda pode ser categorizada entre; componentes voláteis, como umidade absorvida, solventes residuais que geralmente evaporam entre o ambiente e 300 °C; produtos indesejados,

como água, que geralmente se formam entre 100 ° C e 250 ° C. Todos esses processos de perda de massa podem ser caracterizados por TGA para produzir informações como composição, extensão de cura e temperatura de estabilidade. A cinética desses processos também pode ser determinada para modelar e prever cura, estabilidade térmica e envelhecimento devido a processos térmicos e termooxidativos.²⁹

2.9 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é o fenômeno do espalhamento da radiação eletromagnética provocada pelos feixes de raios X e os átomos da matéria ordenada. Quando este feixe se difrata em diferentes ângulos em um cristal gera um padrão, conhecido como difratograma, que é utilizado para determinar sua estrutura cristalina. Caso o cristal não seja bem formado, ocorre alargamento e deslocamento dos picos. Líquidos e sólidos amorfos não apresentam uma periodicidade na rede e seus difratogramas não apresentam picos³⁰. O DRX se fundamenta na lei de Bragg, que é expressada matematicamente na **Equação 1**:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Equação 1: equação de Bragg. λ = comprimento de onda; n = difração dos raios X; d = distância interplanar; θ = ângulo de difração.

A partir desta fórmula é feito um gráfico de intensidade de raios X difratado vs ângulo de difração, ou seja um difratograma. Esse gráfico será usado para calcular as distâncias entre os planos e associando as distâncias entre o primeiro pico encontrado com os demais picos, ajuda a determinar a organização na mesofase.³¹

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é sintetizar, caracterizar e avaliar as propriedades térmicas e óticas para as moléculas propostas, derivadas dos centros 2,3-di(1,3,4-oxadiazol)pirazina e 2,3-di(1,2,4-oxadiazol)pirazina com possíveis propriedades líquido-cristalinas

3.2 Objetivo específicos

- Planejamento da síntese dos compostos laterais derivados do ácido 3,5-dihidroxibenzoico;
- Planejamento e síntese do composto central derivado do catecol;
- Planejamento e síntese das moléculas finais contendo o centro pirazina com o heterociclo 1,3,4- ou 1,2,4-oxadiazol;
- Caracterização de todos os produtos obtidos por ponto de fusão, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas;
- Determinar as temperaturas de transição das moléculas finais e caracterizar as possíveis mesofases através de microscopia ótica de luz polarizada, termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura e difratometria de raios X;
- Realizar os estudos fotofísicos de absorção, emissão e rendimento quântico das moléculas-alvo por espectroscopia de UV-Vis e Fluorescência.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1.1 Instrumentação

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos foram obtidos em um espectrômetro marca Bruker AC 200 operado em 200 e 50 MHz, respectivamente, utilizando TMS como padrão interno. Todos os deslocamentos químicos são dados em parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna. O solvente utilizado para a obtenção dos espectros de RMN foi dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) e clorofórmio deuterado (CDCl_3).

4.1.2. Reagentes

Os solventes e reagentes utilizados nas sínteses foram adquiridos das empresas Sigma-Aldrich, Acros, e Vetec.

4.1.3 Equipamentos e Segurança no laboratório

Os solventes e reagentes utilizados nas sínteses foram adquiridos das empresas Sigma-Aldrich, Acros e Vetec.

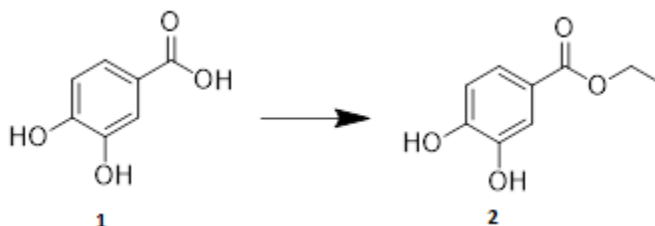
Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetros Bruker Avance 200 operando em 200 MHz (^1H) e 50 MHz (^{13}C).

As reações e as etapas de purificação e caracterização foram realizadas usando sempre os equipamentos de proteção e na presença de responsáveis. O laboratório está equipado com capelas e extintores de incêndio.

O descarte dos resíduos, foram divididos entre os sólidos e líquidos, sendo os sólidos subdivididos em sílica gel, luvas e outros resíduos sólidos. E os líquidos em resíduos aquosos, solventes orgânicos e solventes halogenados. O descarte de soluções ácidas ou básicas será feito após ajuste do pH até a neutralidade com soluções de HCl diluídas ou Na_2CO_3 .

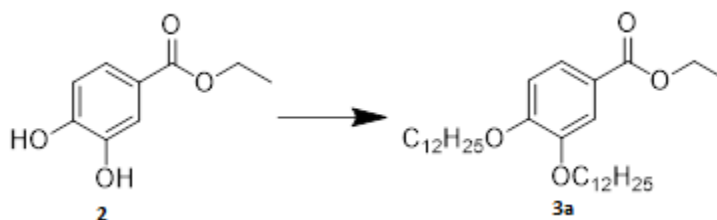
4.2 Procedimento experimental

3,4-dihidroxi benzoato de etila (2)



Para um balão de 250 mL equipado com condensador foram adicionados 10,00 g (64,9 mmol) do ácido 3,5-dihidroxi benzoico (**1**), 150 mL de etanol e 1 mL de H₂SO₄ concentrado. O sistema foi aquecido até refluxo por 24 horas e, ao final deste período, o solvente evaporado. O sólido obtido foi dissolvido em 150 mL de acetato de etila, lavado com H₂O (4 x 50 mL) e seco com sulfato de sódio anidro. Após a evaporação do solvente, foram obtidos 9,52g (89%) de um sólido branco. RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 9,77 (s, 1H), 9,36 (s, 1H), 7,32 (m, 2H), 6,80 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 4,21 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 1,27 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H).

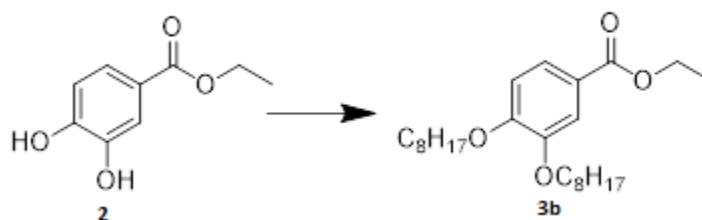
3,4-(dodeciloxi)benzoato de etila (3a)



Para um balão de 250 mL equipado com condensador foram adicionados 3,00 g (16,46 mmol) do 3,5-dihidroxi benzoato de etila (**2**), 90 mL de 2-butanona, 10 mL (39,52 mmol) de 1-bromododecano, 9,10g (65,872 mmol) de K₂CO₃ e por fim foi colocado uma quantidade catalítica de brometo de tetrabutílamônio (TBAB), o sistema foi refluxado por 18 horas. Ao final, a suspensão foi filtrada a quente, lavado com diclorometano, e o foi removido por pressão reduzida no rotoevaporador assim obtendo-se um óleo, o qual lentamente cristalizou. O sólido foi recristalizado com metanol rendendo 6,76 g (79 %)

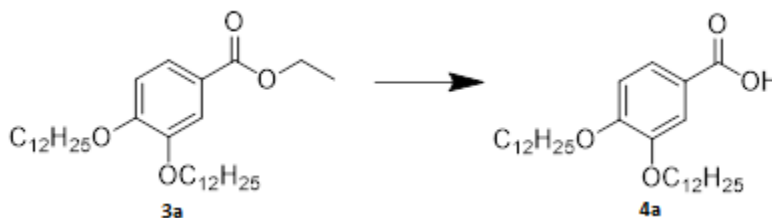
de um sólido branco. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7,64 (d, $J = 8,4$, 1H), 7,54 (s, 1H), 6,86 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 4,35 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 4,04 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H), 1,91 – 1,76 (m, 4H), 1,30 (m, 39H), 0,88 (m, 6H).

3,4-bis(octiloxi)benzoato de etila (3b)



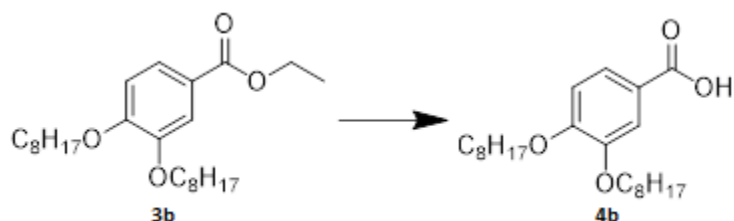
Seguindo o procedimento anterior, utilizando 1-bromooctano, dando um sólido branco, rendendo 4,4 g (66 %). RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7,64 (dd, $J = 8,4$, 1,8 Hz, 1H), 7,54 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H), 6,86 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 4,35 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 4,04 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H), 1,93 – 1,73 (m, 4H), 1,43 – 1,23 (m, 23H), 0,88 (m, 6H).

Ácido 3,4-(dodeciloxi)benzoico (4a)



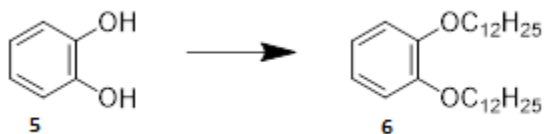
Para um balão de 250 mL equipado com condensador foram adicionados 6,3 g (12,143 mmol) de 3,4-(dodeciloxi)benzoato de etila (**3a**) junto de uma mistura de 200mL de água e etanol (1:1). Em seguida, foi adicionado 1,1 g (19,43 mmol) de KOH, e a solução levada a refluxo por 5 horas. Ao final a solução foi acidificada a $\text{pH} \approx 1$ com HCl concentrado (12 M). O precipitado formado foi filtrado e lavado com bastante água. O sólido obtido foi recristalizado em etanol formando um precipitado branco, rendendo 4,24 g (71,4%) de um sólido branco. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7,73 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7,60 (s, 1H), 6,91 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 4,07 (m, 4H), 1,93 – 1,78 (m, 4H), 1,47 – 1,19 (m, 36H), 0,89 (m, 6H).

Ácido 3,4-bis(octiloxi)benzoico (4b)



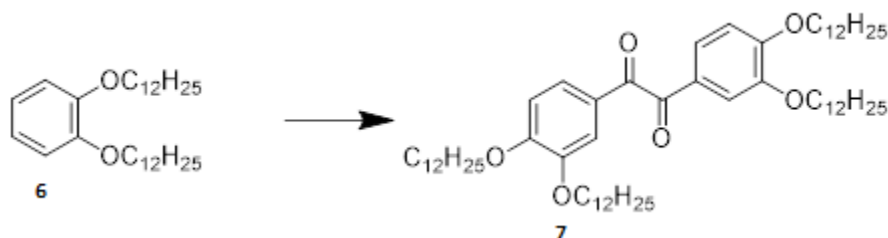
Para a formação desse intermediário foi feito o mesmo procedimento do composto **3b** dando um sólido branco, rendendo 3,5g (59,7%). RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,71 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 7,58 (s, 1H), 6,89 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4,13 – 3,97 (m, 4H), 1,92 – 1,76 (m, 4H), 1,30 (m, 20H), 0,95 – 0,83 (m, 6H).

1,2-bis(dodeciloxi)benzeno (6)



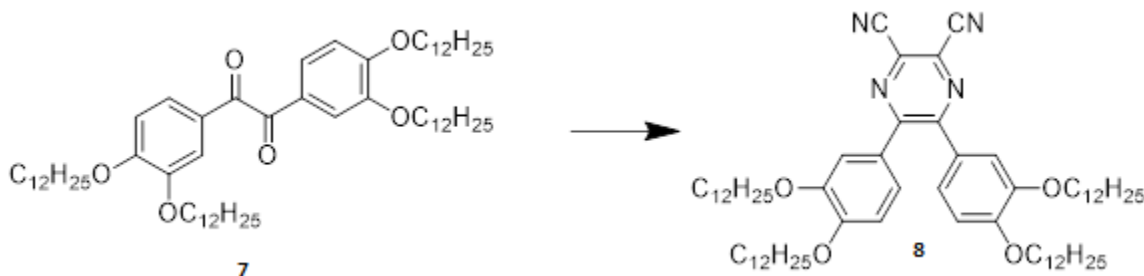
Para um balão sob atmosfera de Ar, foram adicionados 3,0 g (27,3 mmol) de catecol (**5**) e 100 mL de 2-butanona. Nesta solução foi adicionado 18 g (136,5 mmol) K₂CO₃, 13,2 g (60 mmol) 1-bromododecano e uma quantidade catalítica de TBAB. A mistura ficou sob refluxo por 48h. Após o término da reação a mistura foi filtrada em buncher, lavada com diclorometano, o filtrado foi levado ao rotaevaporador, o produto obtido foi recristalizado em etanol obtendo um sólido branco, rendendo 7,58 g (63 %). RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 6,88 (s, 4H), 3,99 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H), 1,89 – 1,73 (m, 4H), 1,26 (m, 36H), 0,88 (m, 6H).

1,2-bis[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]etano-1,2-diona (7)



Para um balão de 3 bocas sob atmosfera de Ar, uma solução contendo 3,2 g (7,18 mmol) de 1,2-bis(dodeciloxi)benzeno (6) e 30 mL de diclorometano seco foi adicionado 1,01 g (7,53 mmol) de cloreto de alumínio. A solução ficou sob agitação por 15 min. Foi adicionado lentamente com o auxílio de um funil de adição 0,35 mL (3,95 mmol) de cloreto de oxalila dissolvido em 20 mL de sulfeto de carbono sob temperatura de 0°C A solução ficou sob agitação à temperatura ambiente por 12 horas. A solução foi levado ao rotaevaporador, e o resíduo foi extraído com CH₂Cl₂/H₂O (1:5). A fase orgânica foi coletada, seca com sulfato de sódio anidro, e então rotaevaporada. O produto obtido foi recristalizado em CH₂Cl₂/MeOH, obtendo um sólido branco, rendendo 1,7 g (51 %). RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 6,88 (s, 4H), 3,99 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H), 1,89 – 1,73 (m, 4H), 1,26 (m, 36H), 0,88 (m, 6H).

5,6-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)pirazina-2,3-dicarbonitrilo (8)



Para um balão de 3 bocas sob atmosfera de Ar foi adicionado 1,5 g (3.11 mmol) do composto (11), 0,43 g (7,8 mmol) de diaminomaleonitrila e 40 mL de ácido acético. A mistura ficou sob refluxo por 18 horas. Após o término da reação a mistura foi transferida para um funil de separação e adicionado 20 mL de clorofórmio e 20 mL

de água, sendo lavado 4x com clorofórmio, as fases orgânicas foram coletadas e seca com sulfato de sódio anidro, e o solvente rotaevaporado, o sólido então foi purificado usando uma coluna cromatográfica em sílica utilizando Hexano:Clorofórmio (3:1) como eluente, dando um sólido amarelo rendendo 0,99 g (61 %). RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 7,16 (m, 4H), 6,82 (t, $J = 11,2$ Hz, 2H), 4,00 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H), 3,84 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H), 1,90 – 1,64 (m, 8H), 1,27 (m, 72H), 0,88 (t, $J = 6,4$ Hz, 12H).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Baseando-se na importância dos cristais líquidos termotrópicos e funcionalização destes para obter propriedades luminescentes e de transporte de carga para ser aplicados na optoeletrônica orgânica, foi proposta a síntese de 4 moléculas alvo contendo o heterociclo pirazina junto com o 1,2,4- ou 1,3,4-oxadiazol no centro rígido e diferente comprimento nas cadeias periféricas, estas moléculas são mostradas na **Figura 7**.

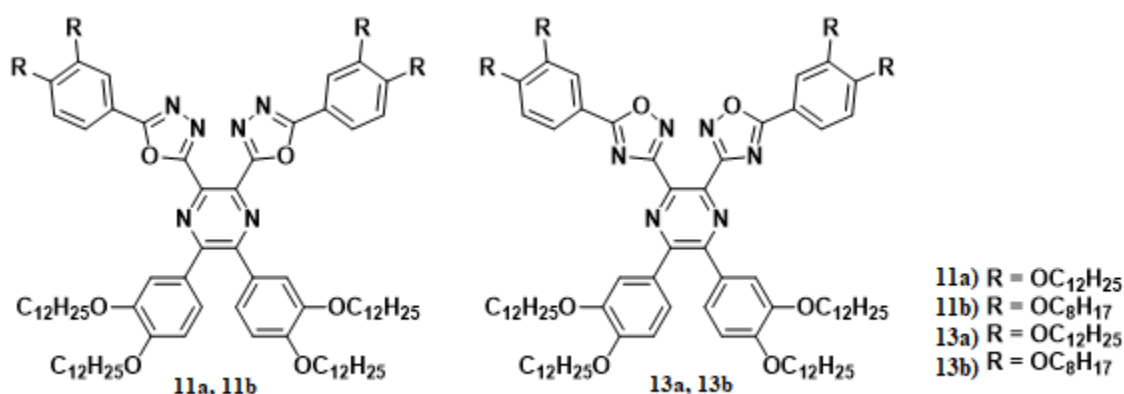
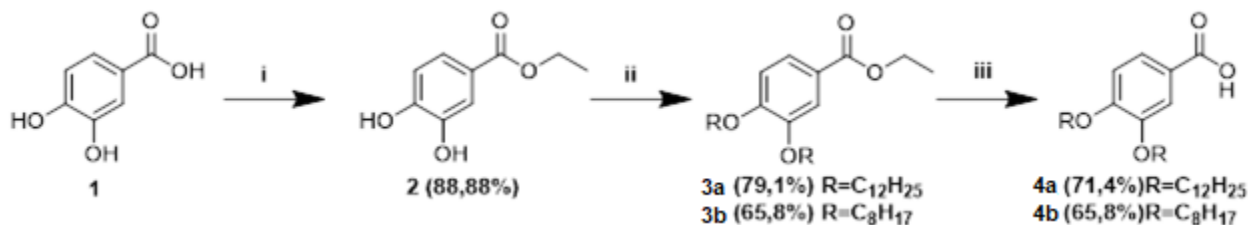


Figura 8: Moléculas alvo contendo na parte rígida o heterociclo pirazina 1,3,4-oxadiazol e 1,2,4-oxadiazol com diferente comprimento na cadeias periféricas.

5.1 Obtenção dos compostos derivados dos ácidos carboxílicos

A síntese das moléculas alvo **11a-b** e **13a-b** começou com a obtenção dos ácidos **4a** e **4b** mostrados no **Esquema 1**.



Esquema 1: Rota de síntese de obtenção dos Ácidos (**3a-b**) e (**4a-b**). Condições: i) EtOH, H₂SO₄, refluxo (80°C), 24h; ii) 1-bromododecano ou 1-bromooctano, K₂CO₃, 2-butanona, TBAB, refluxo (80°C) 18h; iii) EtOH, H₂O, KOH, refluxo (80°C), 5h.

A primeira etapa consiste na proteção do grupo ácido carboxílico através de uma esterificação de Fischer, esse tipo de reação ocorre entre um ácido carboxílico, (ácido 3,5-dihidroxibenzoico), e um álcool (etanol) sendo catalisada por um ácido inorgânico (H_2SO_4), esta reação gera o éster e água. Um fator importante desta reação é o fato dela ser reversível na presença de água, por esse motivo é comum que se coloque excesso de um dos reagentes, assim favorecendo a reação para a formação do éster, obtendo o composto **2**.

Para a formação dos compostos **3a** e **3b** foi feita uma reação de O-alkilação, empregando-se o método de Williamson. Nesta reação, um fator importante é a escolha do solvente. Normalmente usa-se solventes polares apróticos, capazes de solvatar apenas cátions, deixando os ânions livres, e desta forma aumenta a energia do estado fundamental do nucleófilo. Assim o solvente escolhido foi a 2-butanona, além de ser aprótico é fácil remoção desta por destilação.

Os compostos **4a** e **4b** foram formados através da hidrólise do éster em meio básico, utilizando KOH como base, em etanol e água. Nestas condições o éster se transforma no seu respectivo sal, então foi adicionado HCl para acidificar o meio, e assim favorecer a formação do ácido carboxílico. Todos os intermediários foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de RMN 1H .

A **Figura 9** mostra o espectro de RMN 1H do ácido **4a**. No espectro, observa-se dois dubletos, marcados como **a** e **c**, em 7,73 ppm ($J_{ac} = 8,5$ Hz) e 6,90 ppm ($J_{ca} = 8,5$ Hz), respectivamente, que são característicos desse sistema aromático. O ácido também possui um singleto marcado como **b** em 7,60 ppm que é do hidrogênio *orto* ao grupo ácido. Os hidrogênios marcados como **d** em 4,07 ppm refere-se aos hidrogênios do CH_2 ligado ao oxigênio e os hidrogênios mais blindados dos outros metilenos em 2,00-1,10 ppm, sinalizados como (**e**) e (**f**). Por último, os hidrogênios metilas da cadeia alquílica (**g**) em 0,89 ppm.

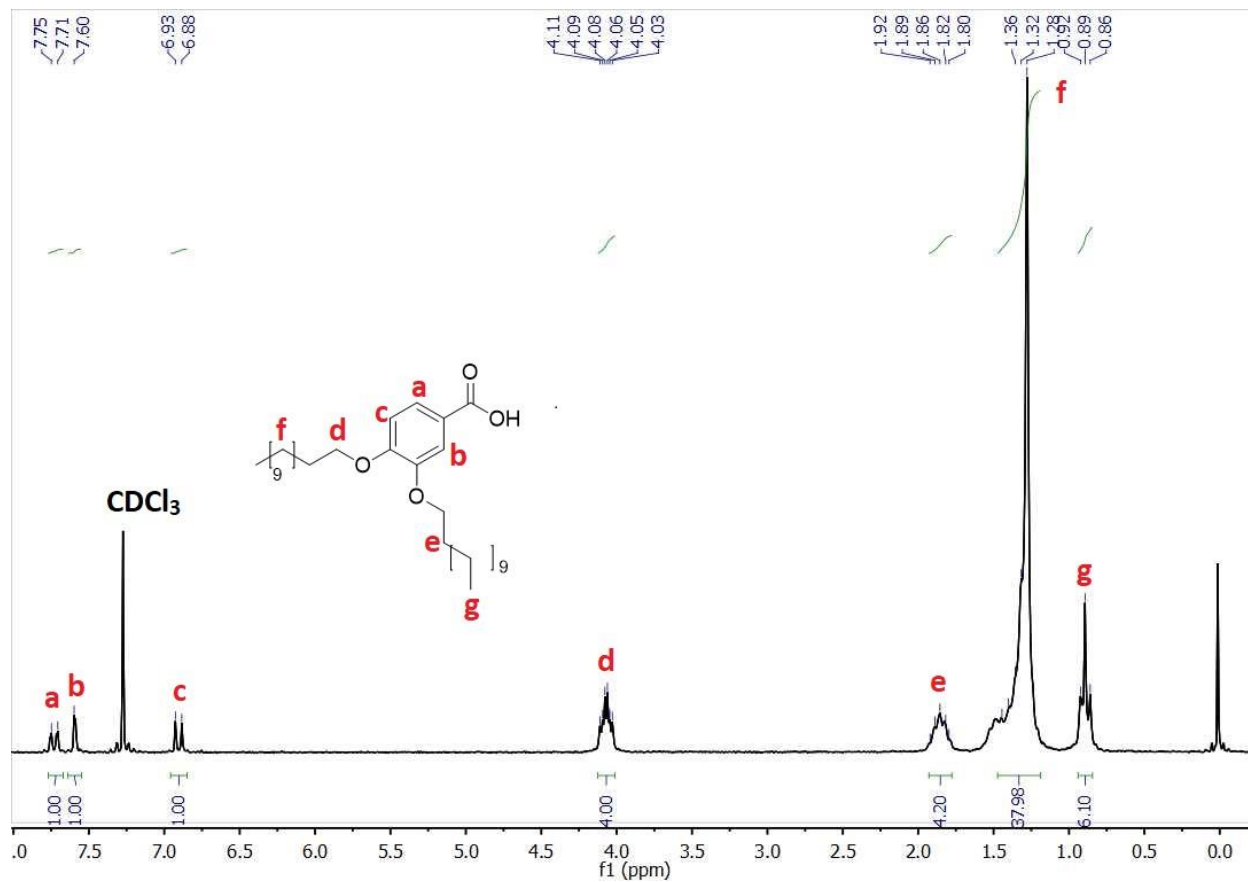
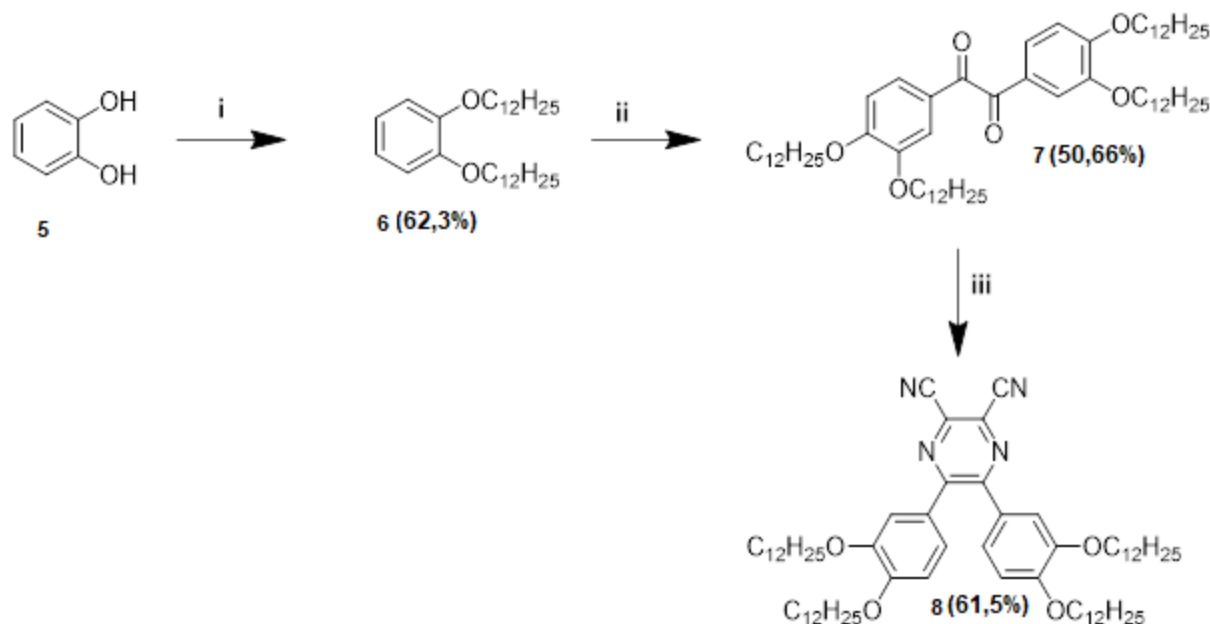


Figura 9: Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para o ácido 3,4-(dodeciloxi)benzoico (**4a**) em CDCl_3 .

5.2 Obtenção do intermediário dicarbonitrila

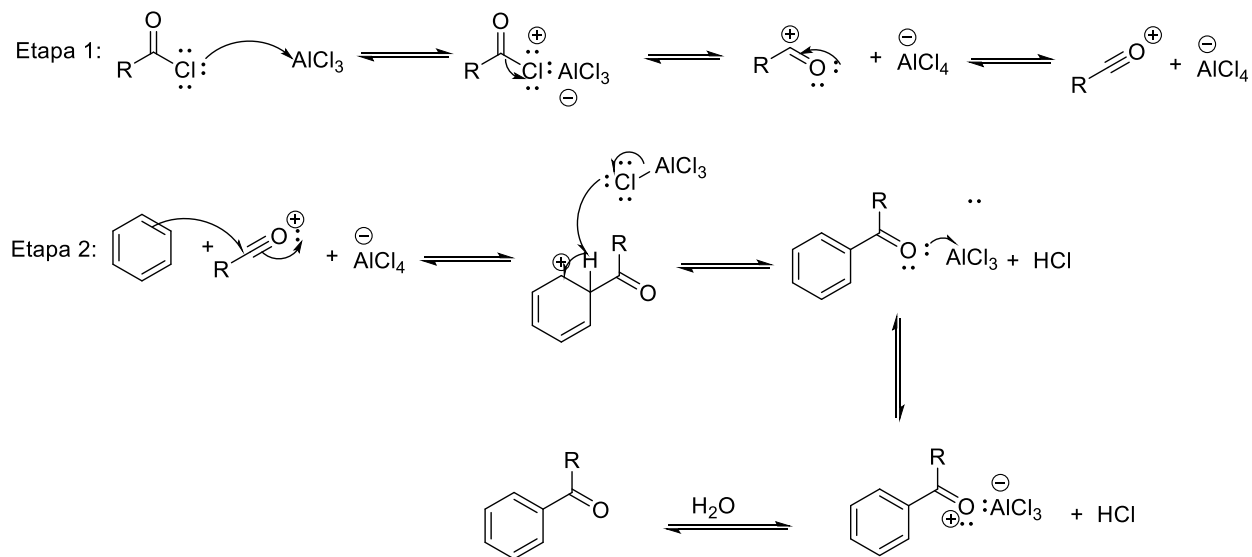
Continuando com a síntese foi obtido o intermediário **8**, o 5,6-bis[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]pirazina-2,3-dicarbonitrila, como é mostrado no **Esquema 4**:



Esquema 2: Rota sintética de obtenção do 5,6-bis[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]pirazina-2,3-dicarbonitrilo (**8**). Condições: i) 1-bromododecano, K_2CO_3 , 2-butanona, TBAB, refluxo ($80^\circ C$). 48h; ii) CS_2 , $AlCl_3$, cloreto de oxalila, agitação, t.a., 12h; iii) Diaminomaleonitrila, ácido acético, refluxo. 18h.

Para a síntese do composto **6** foi realizado uma reação de O-alkilação de Williamson. Para a formação do composto **7** foi feito uma acilação de Friedel Crafts, utilizando cloreto de oxalila e dois equivalente do composto **6**. O mecanismo da acilação de Friedel Crafts é representado no **Esquema 3**. Na Etapa 1 é observado a reação entre o cloreto de acila e o cloreto de alumínio formando o íon acílio que funciona como eletrófilo nesta reação. Na Etapa 2, o íon acílio reage com o benzeno para formar a cetona. O catalisador utilizado nessa reação é um ácido de Lewis, neste caso é o tricloreto de alumínio. Nesta reação o produto cetona reage com o tricloreto de alumínio formando um complexo estável, assim o tricloreto de alumínio não é regenerado na reação, então deve-se por uma quantidade maior do mesmo. O complexo é tratado com água, que libera a cetona e hidrolisa o ácido de Lewis. No caso da reação do composto **6** para gerar o **7** esse processo de acilação ocorre duas vezes devido aos dois grupos cloretos de acila presentes no cloreto de oxalila. Para o isolamento do composto **7** foram feitos alguns testes para mudar o solvente no método de purificação por recristalização, onde o solvente foi substituído de $CH_2Cl_2/MeOH$ por hexano. O composto **7** foi

recristalizado duas vezes para garantir a pureza do produto. Estas mudanças ajudaram a aumentar a pureza do produto como facilitou o processo de purificação.



Esquema 3: Exemplo de mecanismo de acilação de Friedel-Crafts utilizando benzeno.

A próxima etapa consiste da reação de condensação para a formação do heterociclo pizarina **8**, nesta reação o composto dicarbonilado **7** reage com a diaminomaleonitrila. Posteriormente foram feitos uns testes para mudar os métodos de purificação resultando na mudança no tratamento por coluna cromatográfica para uma recristalização em clorofórmio. Com isso foi possível economizar tempo durante o processo de purificação e reduzir o uso de solvente. Porém através das análises o produto apresentou uma pequena impureza. Esse intermediário foi caracterizado por RMN ^1H e ^{13}C e os espectros destes são mostrados na **Figura 10** e **Figura 11** respectivamente.

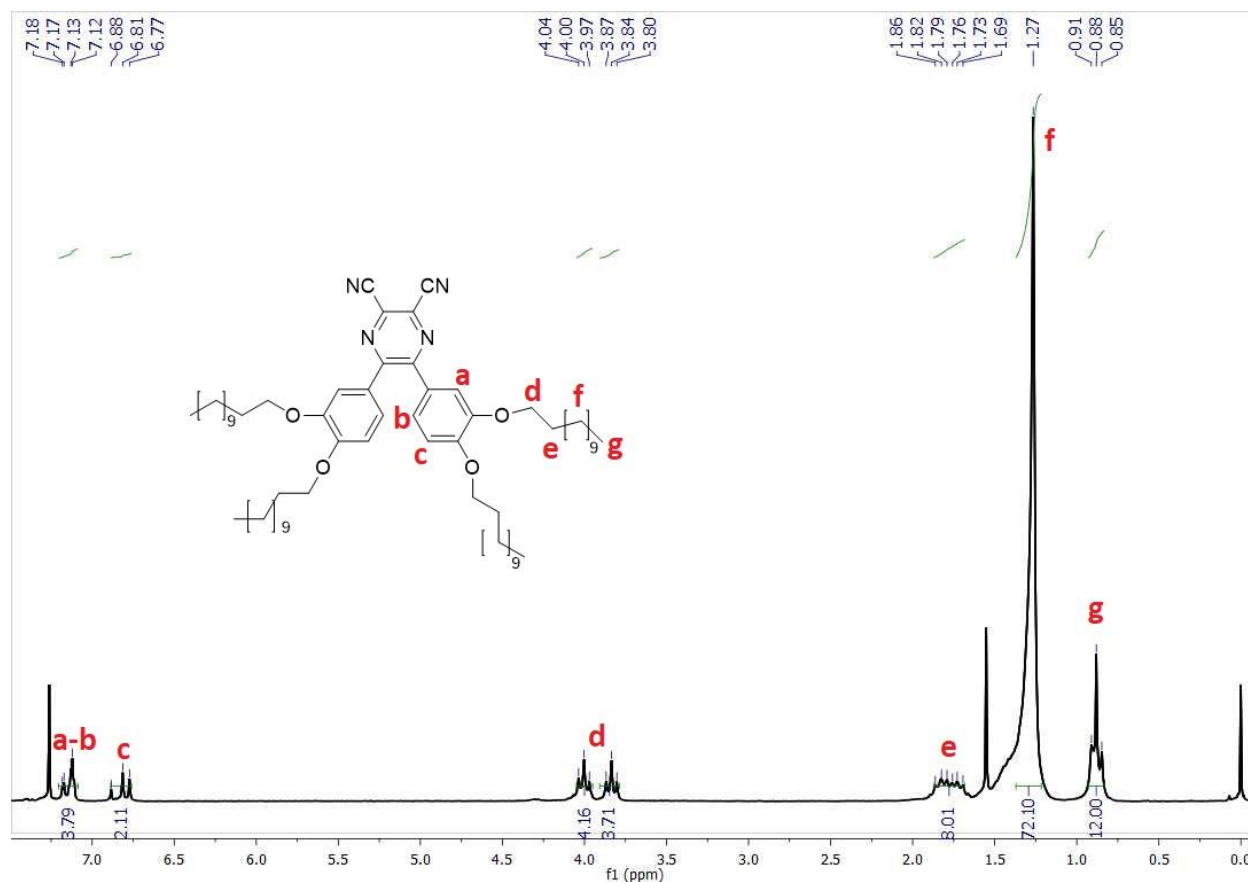


Figura 10: Espectro de RMH ^1H (200 MHz) do composto 5,6-bis[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]pirazina-2,3-dicarbonitrilo (**8**) em CDCl_3 .

No espectro é observado um multipletto marcado como **a** e **b** na região de 7,15 ppm, referentes aos hidrogênios *orto* ao anel pirazina, e em 6,82 ppm um dupletto marcado como **c**, referente ao hidrogênio em *meta* ao anel pirazina e que tem um oxigênio em posição *orto*, sendo característicos do sistema aromático da molécula. E dois tripletos próximo a 3,90 ppm marcados como **d**, estes sendo referentes aos 4 hidrogênios das cadeias alquílicas que estão mais próximas do oxigênio, a presença de 2 tripletos ao invés de 1 indica que um dos grupos fenil não estão no mesmo plano, devido ao impedimento estérico entre os hidrogênios próximos, que estão marcados como **a** e/ou **b**. Os hidrogênios referentes ao resto dos metilenos cadeia alquílica estão marcados como **e** e **f**, e por fim os hidrogênios da metila em 0,88 ppm estão marcados como **g**, aparecendo como um tripletto.

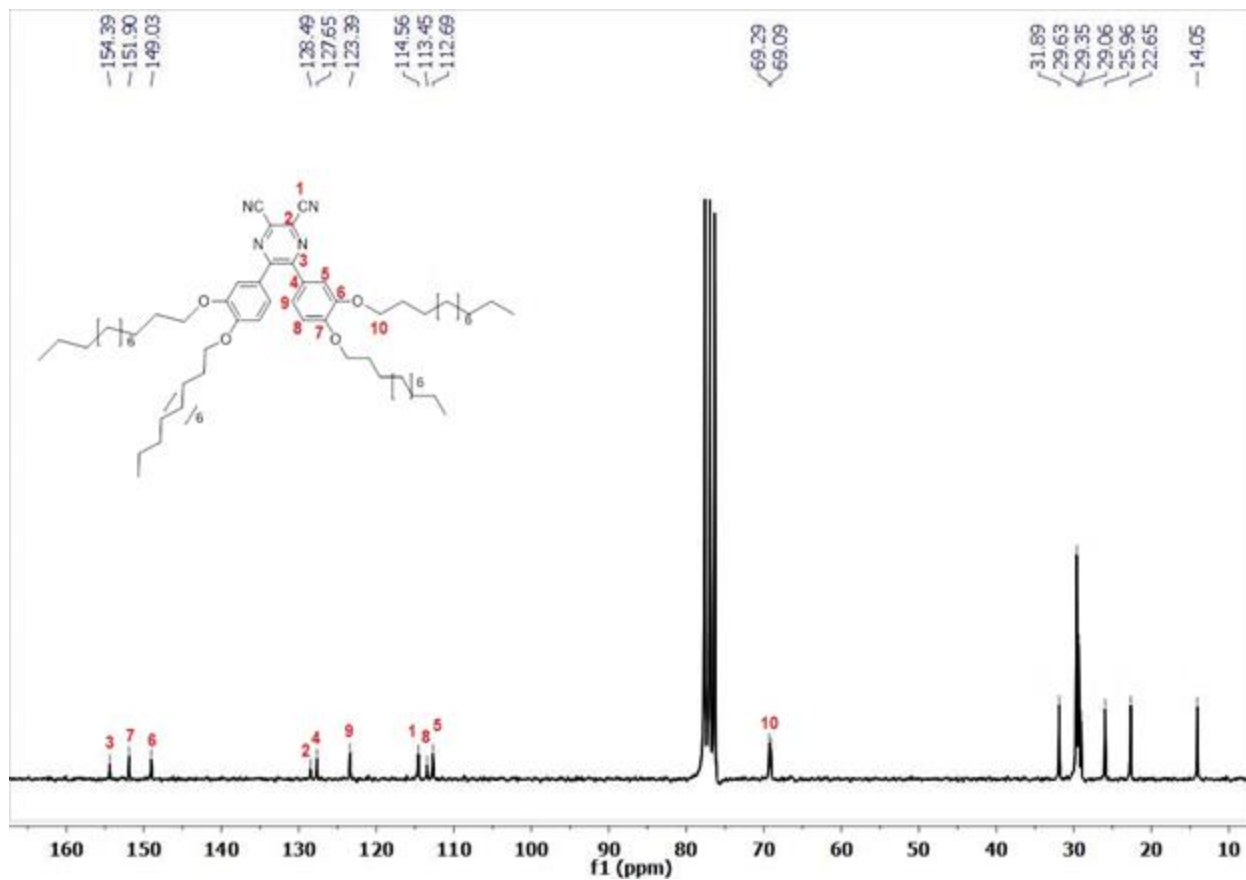


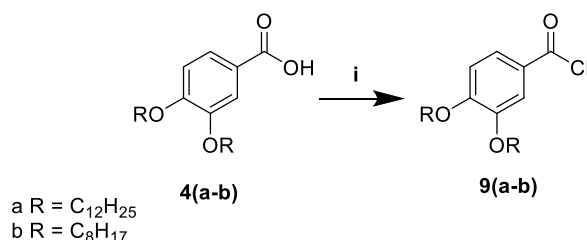
Figura 11: Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) do composto (**8**) em CDCl_3 .

No espectro de RMN ^{13}C é observado um pico em 113,4 ppm marcado como **1** referente ao carbono da nitrila, e os sinais de **2-9** que estão em campo baixo correspondem aos carbonos aromáticos do benzeno e da pirazina. Os picos restantes são referentes aos carbonos das cadeias alquílicas, sendo o pico **10** no carbono ligado ao oxigênio.

6 PERSPECTIVA

6.1 Formação dos cloretos de ácido

No **Esquema 4** o respectivo ácido será dissolvido em SOCl_2 e será adicionado uma quantidade catalítica de DMF. A solução permanecerá sob refluxo e a atmosfera de argônio por 8 horas. Após esse período o excesso de SOCl_2 será removido sob destilação a vácuo. Os cloretos de ácido foram utilizados para a formação das moléculas-alvo.

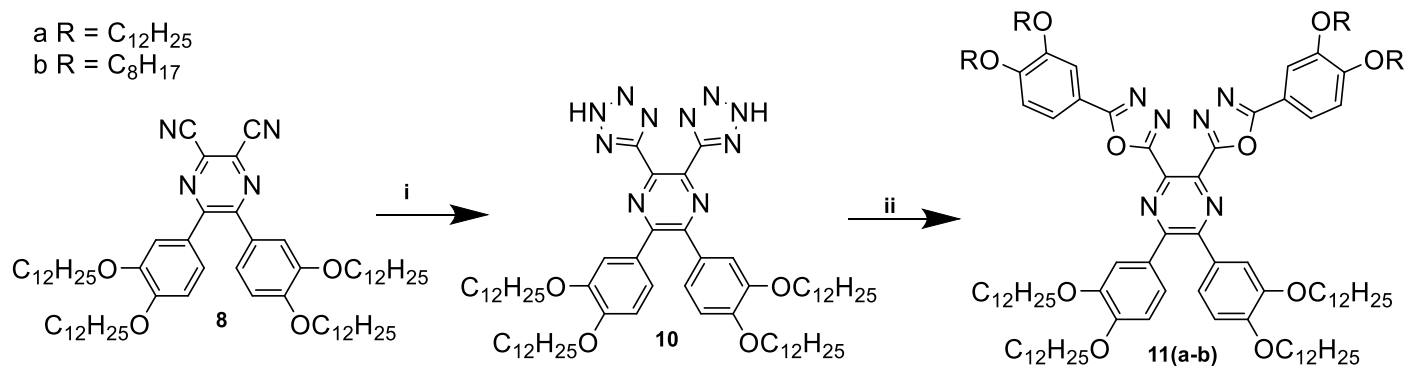


Esquema 4: Síntese dos Cloretos de 3,4-bis(dodeciloxi)benzoila e 3,4-bis(octiloxi)benzoila. Condições: i) SOCl_2 , DMF.

6.2 Rota sintética de formação das moléculas-alvo

Seguindo o **Esquema 5** será formado o composto **10** através de uma reação de cicloadição 1,3-dipolar entre a NaN_3 e as nitrilas, será adicionado NaN_3 , NH_4Cl e utilizando DMF como solvente em um balão sob refluxo por 24 horas. Após a mistura será vertida em água com gelo e acidificada para $\text{pH} \approx 1$ com HCl , então o sólido será filtrado e, por fim, recristalizado em acetona.

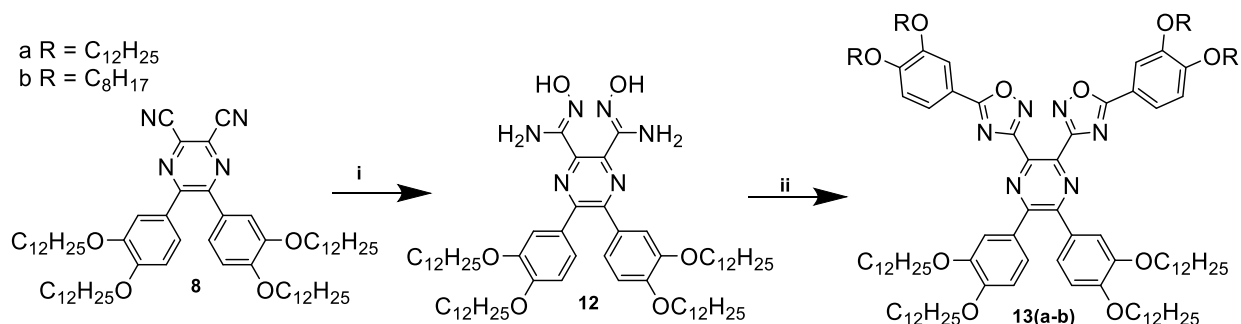
Finalizando o **Esquema 5** se formarão as moléculas finais **11a** e **11b** contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, será feita através da reação entre os cloretos de ácido (**9a-b**) e o tetrazol (**10**). Esta reação sera feita em piridina seca sob refluxo por 18 horas. Após o término da reação à mistura reacional será adicionado diclorometano, lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro e o solvente removido por rotoevaporador, para então ser purificada por coluna cromatográfica.



Esquema 5: Reações de formação das moléculas-alvo **11a** e **11b**. Condições: i) NaN₃, NH₄Cl, DMF, refluxo; ii) piridina, cloretos de ácidos **9(a-b)**, refluxo.

Seguindo o **Esquema 6** será formado o composto **12** será inicialmente misturado o composto **8** com NH₂OH.HCl e metanol, esta mistura será aquecida até total dissolução, então uma mistura de NaOH e metanol será adicionada ao meio reacional e está ficará sob refluxo por 12 horas. Após o término a reação terá seu solvente evaporado por rotaevaporador e o sólido resultante será lavado com água gelado e recristalizado em etanol.

Finalizando o **Esquema 6** para a formação das moléculas finais **13a** e **13b** contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol, será feita através da reação entre os cloretos de ácido(**9a-b**) e da amidoxima (**12**). Esta reação será feita em piridina seca sob refluxo por 18 horas. Após o término da reação à mistura reacional será adicionado diclorometano, lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro e o solvente removido por rotaevaporador, para então ser purificada por coluna cromatográfica.



Esquema 6: Reações de formação das moléculas-alvo **13a** e **13b**. Condições: i) NH₂OH.HCl, NaOH, CH₃OH, refluxo; ii) piridina, cloretos de ácidos **9(a-b)**, refluxo.

7 CONCLUSÃO

Os intermediários chave para obtenção das moléculas finais foram sintetizados e devidamente caracterizados por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C , com exceção dos intermediários tetrazol (**10**) e *N*-hidroxi-imidamida (**12**). As rotas sintéticas utilizadas se mostraram bastante eficientes para os primeiros intermediários com rendimentos de 50,66% para o composto **7** e 61,5% para o composto **8**, e estão sendo testadas metodologias alternativas para a obtenção e melhorar os rendimentos de reação. Devido a pandemia o projeto não foi possível concluir completamente, porém a ideia de obter quatro novas moléculas inéditas contendo os heterocíclicos pirazina, com 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol nos seus centros, é de grande interesse, sendo excelentes candidatos para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, tais como dispositivos emissores de luz orgânicos.

8 REFERENCIAIS

1 - CHANDRASEKHAR, S e MADHUSUDANA, N V. **Liquid Crystals**. Annual Review of Materials Science, v. 10, n. 1, p. 133–155, 1980. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.ms.10.080180.001025>>. Acesso em: 19 jan. 2021

2 - CONTE, Gilmar. **Síntese regioseletiva de cristais líquidos quirais contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol**. [S.l: s.n.], 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/101945>>. Acesso em: 19 jan. 2021

3 - CRISTIANO, Rodrigo e colab. **Síntese de cristais líquidos derivados do nitroazobenzeno: uma proposta de síntese multi-etapas aplicada às aulas de química orgânica experimental**. Química Nova, v. 37, n. 1, p. 181–185, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000100031&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 21 jan. 2021

4 - LUM, Chia-Yuee e ONG, Lye-Hock e ČEPIČ, Mojca. **Quadrupolar Effect on Two Layered Thin Film Antiferroelectric Smectic Liquid Crystal**. 2011, [S.l: s.n.], 2011. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3573695>>. Acesso em: 22 jan. 2021

5 - TSCHERSKE, Carsten. **Development of structural complexity by liquid-crystal self-assembly**. Angewandte Chemie - International Edition. [S.l: s.n.]. 2013. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201300872>>. Acesso em: 23 jan. 2021

6 - JASPER, Christian e SAGE, Ian. **Liquid Crystals for Display Application**. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a15_359.pub2>. Acesso em: 25 jan. 2021

7 - SERGEYEV, Sergey e PISULA, Wojciech e GEERTS, Yves Henri. **Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors**. Chemical Society Reviews, v. 36, n. 12, p. 1902, 2007. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b417320c>>. Acesso em: 25 jan. 2021

8 - WÖHRLE, Tobias e colab. **Discotic Liquid Crystals**. Chemical Reviews, v. 116, n. 3, 2016. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.5b00190>>. Acesso em: 26 jan. 2021

9 - PAL, Santanu Kumar e colab. **Triphenylene-based discotic liquid crystals: recent advances**. Liquid Crystals, v. 40, n. 2013. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02678292.2013.854418>>. Acesso em: 27 jan. 2021

10 - FERREIRA, Marli. **Síntese de moléculas com estrutura curvada derivadas dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol capazes de apresentar mesomorfismo**. [S.l:s.n.], 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/95675>>. Acesso em: 26 jan. 2021

11 - KOUWER, Paul H. J. e colab. **Synthesis and Characterization of a Novel Liquid Crystalline Polymer Showing a Nematic Columnar to Nematic Discotic Phase Transition**. Macromolecules, v. 33, n. 12, p. 4336–4342, 2000. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma991808a>>. Acesso em: 28 jan. 2021

12 - BOSSI, Alberto e colab. **Benzodithienyl Silanes for Organic Electronics: AIE Solid-State Blue Emitters and High Triplet Energy Charge-Transport Materials**. Advanced Optical Materials, 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adom.202001018?af=R>>. Acesso em: 28 jan. 2021

13 - YELAMAGGAD, C. V. e colab. **Bent-core V-shaped mesogens consisting of salicylaldimine mesogenic segments: synthesis and characterization of mesomorphic behaviour.** *Liquid Crystals*, v. 31, n. 7, p. 1027–1036, 2004. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02678290410001716015>>. Acesso em: 10 fev. 2021

14 - CRISTIANO, Rodrigo e colab. **Synthesis and optical/thermal properties of low molecular mass V-shaped materials based on 2,3-dicyanopyrazine.** *Tetrahedron*, v. 63, n. 13, p. 2851–2858, Mar 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040402007001020>>. Acesso em: 12 fev. 2021

15 - HEGMANN, Torsten e colab. **Butterfly-mesogens: para-cyclophane based macrocyclic metallomesogens forming smectic and columnar liquid crystalline phases.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 10, n. 10, p. 2244–2248, 2000. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b003594g>>. Acesso em: 14 fev. 2021

16 - BOZEK, Kevin J. A. e WILLIAMS, Vance E. **Folded discotic dimers.** *Soft Matter*, v. 10, n. 31, p. 5749, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4SM01116C>>. Acesso em: 15 fev. 2021

17 - LEVITSKY, Igor A. e colab. **Exciton Coupling and Dipolar Correlations in a Columnar Liquid Crystal: Photophysics of a Bent-Rod Hexacatenar Mesogen.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 11, p. 2474–2479, 2000. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja993947d>>. Acesso em: 15 fev. 2021

18 - PARRA, M. e colab. **Synthesis and mesomorphic properties of esters derived from Schiff's bases containing 1,3,4-thiadiazole.** *Liquid Crystals*, v. 31, n. 11, p. 1531–1537, 2004. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02678290412331304104>>. Acesso em: 18 fev. 2021

19 - VOISIN, Emilie e colab. **Effects of Symmetry on the Stability of Columnar Liquid Crystals**. Chemistry of Materials, v. 21, n. 14, p. 3251–3261, 28 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm9012443>>. Acesso em: 19 fev. 2021

20 - GALLARDO, Hugo e BORTOLUZZI, Adailton J. e DE OLIVEIRA SANTOS, Deise Maria Pereira. **Synthesis, crystalline structure and mesomorphic properties of new liquid crystalline 1,2,3-triazole derivatives**. Liquid Crystals, v. 35, n. 6, p. 719–725, 3 2008. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02678290802120307>>. Acesso em: 19 fev. 2021

21 - PARRA, M. L. e HIDALGO, P. I. e ELGUETA, E. Y. **Synthesis and mesomorphic properties of oxadiazole esters derived from (R)-2-octanol, (S)-2- n - octyloxypropanol and (2 S ,3 S)-2-chloro-3-methylpentanol**. Liquid Crystals, v. 35, n. 7, p. 823–832, 2008. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02678290802211114>>. Acesso em: 21 fev. 2021

22 - GALLARDO, Hugo e colab. **Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings**. Tetrahedron, v. 67, n. 49, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040402011015638>>. Acesso em: 21 fev. 2021

23 - HAN, Jie e colab. **Synthesis, liquid crystalline and photoluminescent properties of 1,3,4-oxadiazole derivatives: From calamitic monomers, H-Shaped dimers to calix[4]arene-based tetramers**. Dyes and Pigments, v. 154, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720817324907>>. Acesso em: 12 mar. 2021

24 - SCHULZ, Burkhard e colab. **Self-organization of substituted 1,3,4-oxadiazoles in the solid state and at surfaces**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 116, n.

1–3, 2005. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/7635887_Self-organization_of_substituted_134-oxadiazoles_in_the_solid_state_and_at_surfaces >. Acesso em: 15 mar. 2021

25 - AHMAD, Mushtaq e colab. **Synthesis and characterization of novel iminobenzoates with terminal pyrazine moieties**. Chemistry Central Journal, v. 12, n. 1, 2018. Disponível em : < <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29516202/> >. Acesso em: 15 mar. 2021

26 - Dierking, I. **Textures of liquid crystals**. John Wiley & Sons. 2003. Disponível em: < https://www.academia.edu/10848255/Textures_of_liquid_crystals >. Acesso em: 03 abr. 2021

27 - Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G.W.; Spiess, H.W.; Vill, V.: **Handbook of Liquid Crystals**. Wiley-VHC: New York. 1998. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527671403> >. Acesso em: 08 abr. 2021

28 - WAGNER, Matthias. **Thermal Analysis in Praticce**. Hanser Publications, 2017. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/book/9781569906439/thermal-analysis-in-practice>>. Acesso em: 10 abr. 2021

29 - MENCZEL J.; PRIME R. **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications**. Wiley: 2009. Disponível em: < <https://www.wiley.com/en-us/Thermal+Analysis+of+Polymers%3A+Fundamentals+and+Applications-p-9780471769170> >. Acesso em: 15 abr. 2021

30 - ECCHER, Juliana e HELMUTH BECHTOLD, Ivan. **Cristais líquidos discóticos como semicondutores orgânicos para aplicações eletrônicas**. [S.l: s.n.], 2014. Disponível em: < <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/128645> >. Acesso em: 17 abr. 2021

31 - BLINOV, L. M. **Structure and Properties of Liquid Crystals**. Springer, 2011. ISBN 978-90-481-8828-4. Disponível em: <
<https://www.springer.com/gp/book/9789048188284> >. Acesso em: 19 abr. 2021

9 ANEXOS

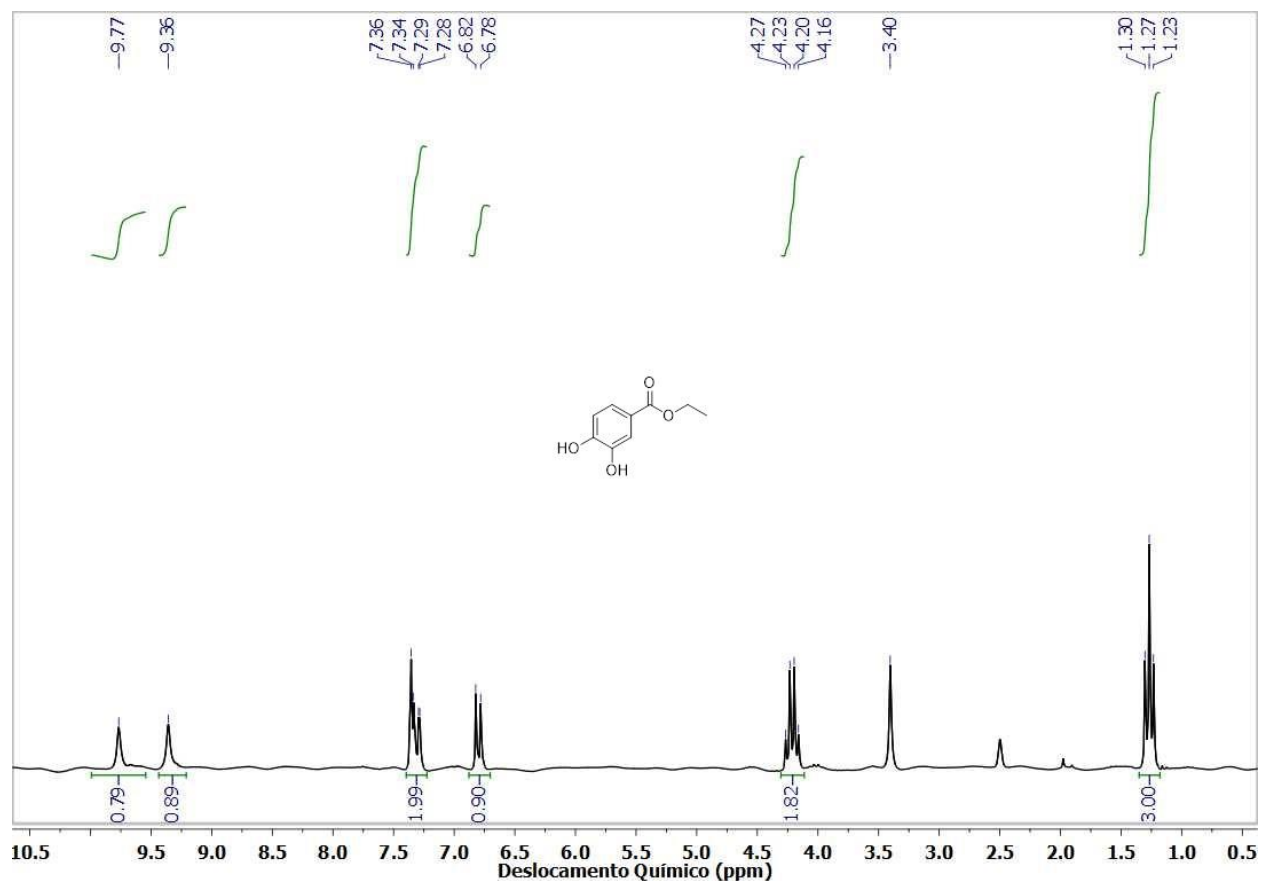


Figura 12. Espectro de RMN ¹H (200 MHz) para 3,4-dihidroxi benzoato de etila (2) em DMSO-d₆.

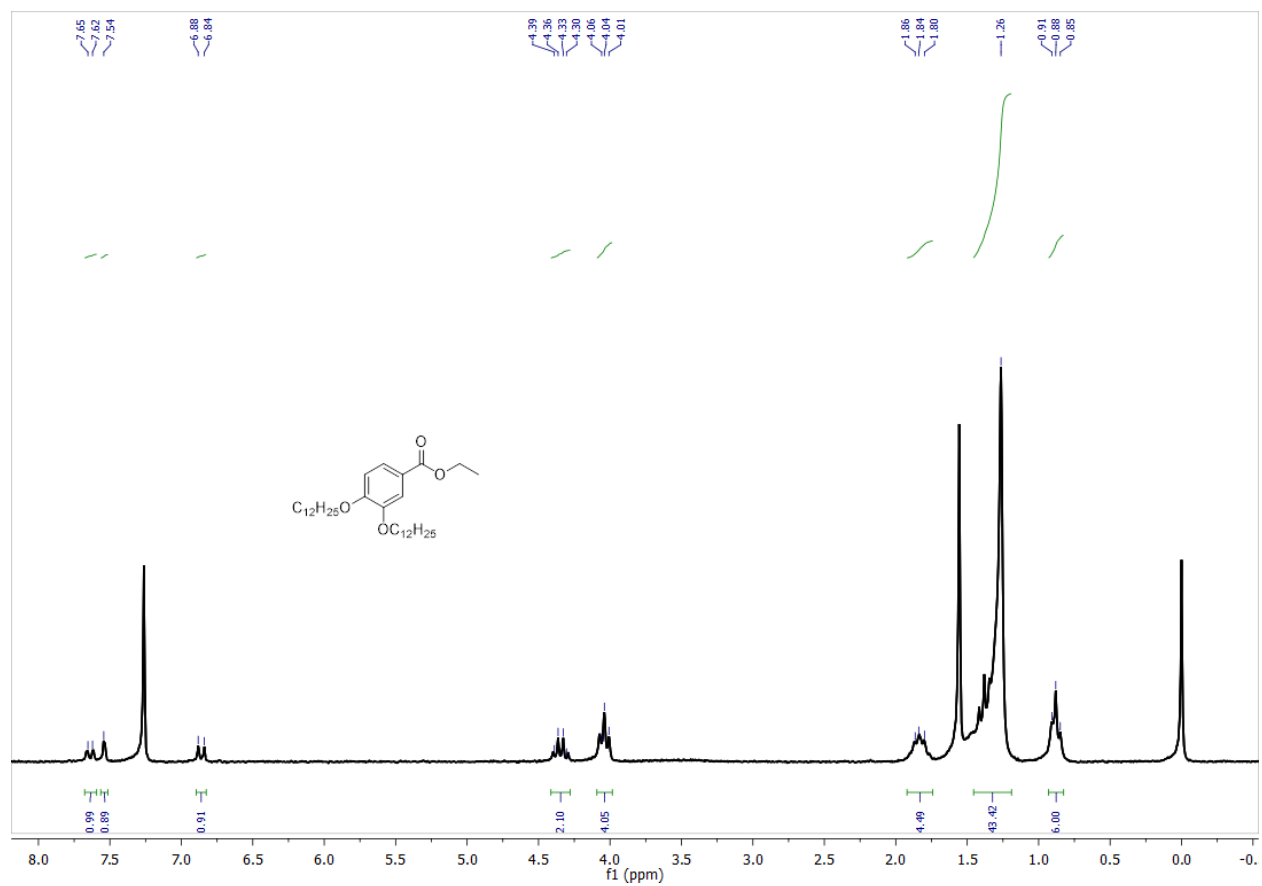


Figura 13. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para 3,4-(dodeciloxi)benzoato de etila (3a) em CDCl_3 .

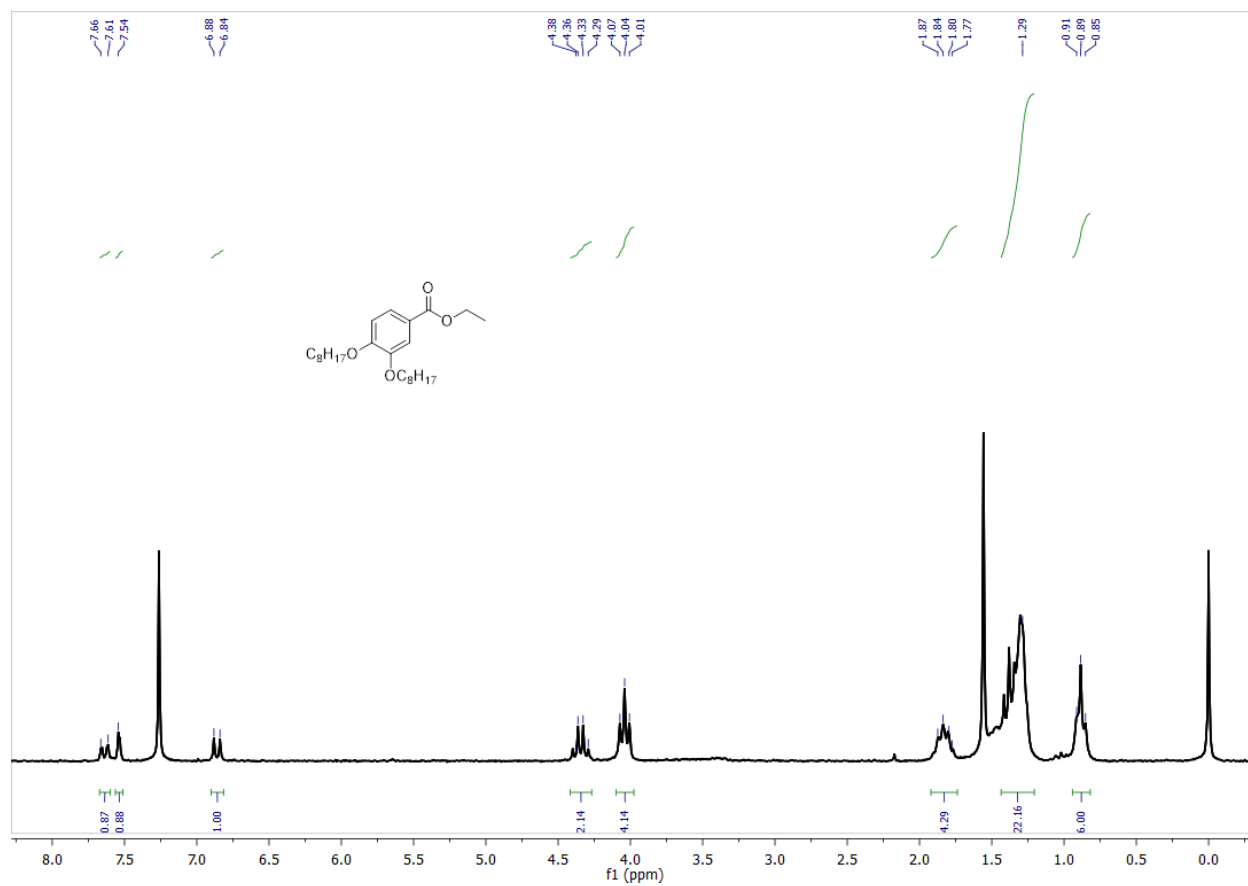


Figura 14. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para 3,4-bis(octiloxi)benzoato de etila (3b) em CDCl_3 .

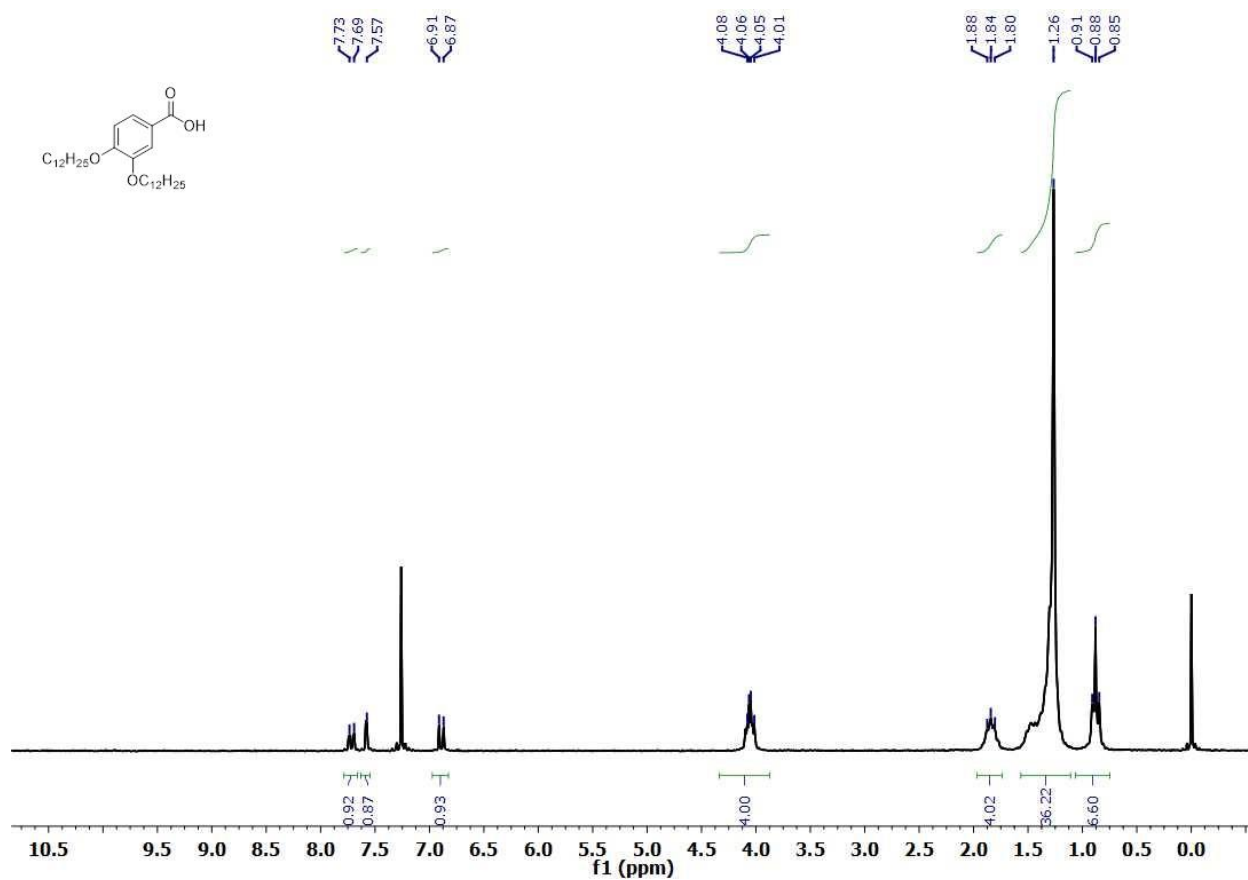


Figura 15. Espectro de RMN ¹H (200 MHz) para ácido 3,4-(dodeciloxy)benzoico (4a) em CDCl₃.

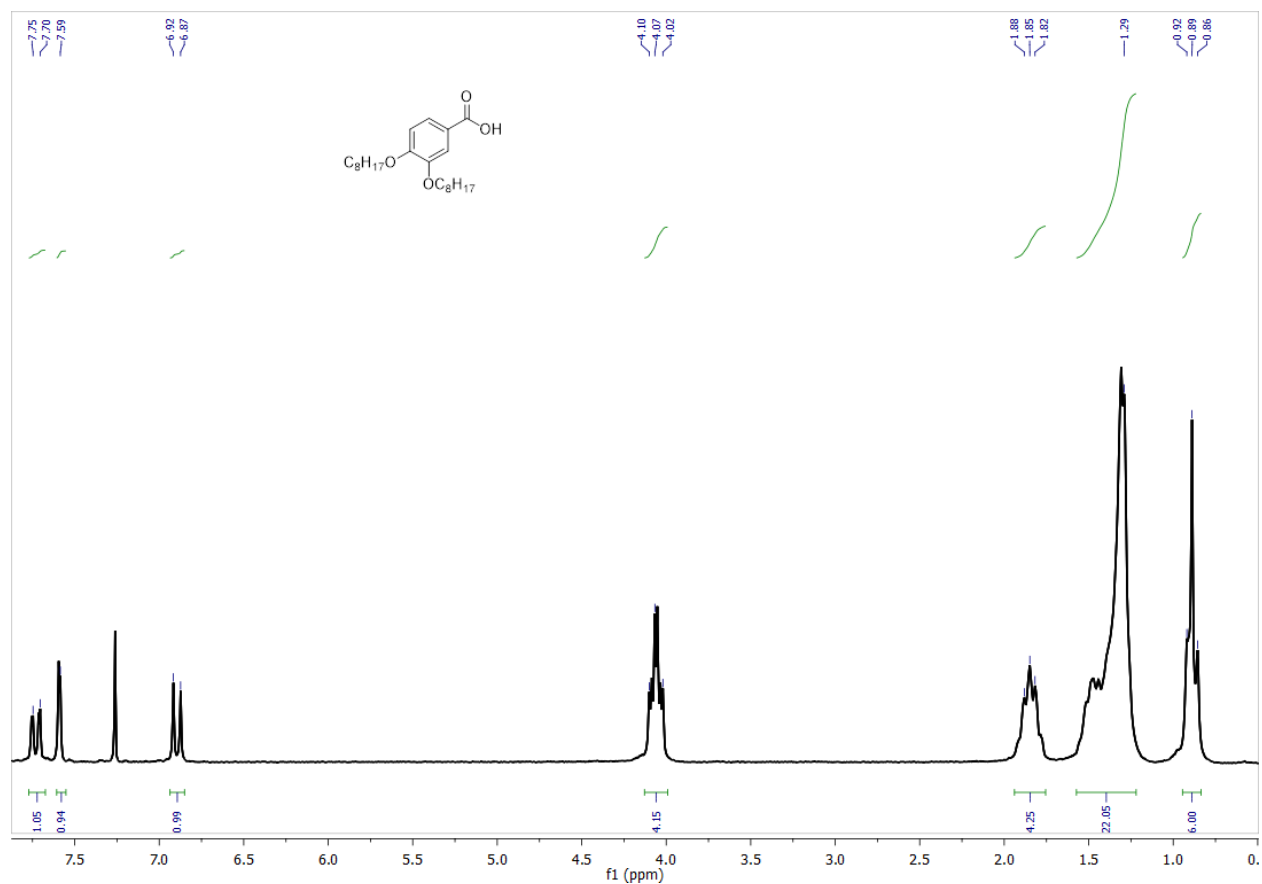


Figura 16. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para ácido 3,4-bis(octiloxi)benzoico (4b) em CDCl_3 .

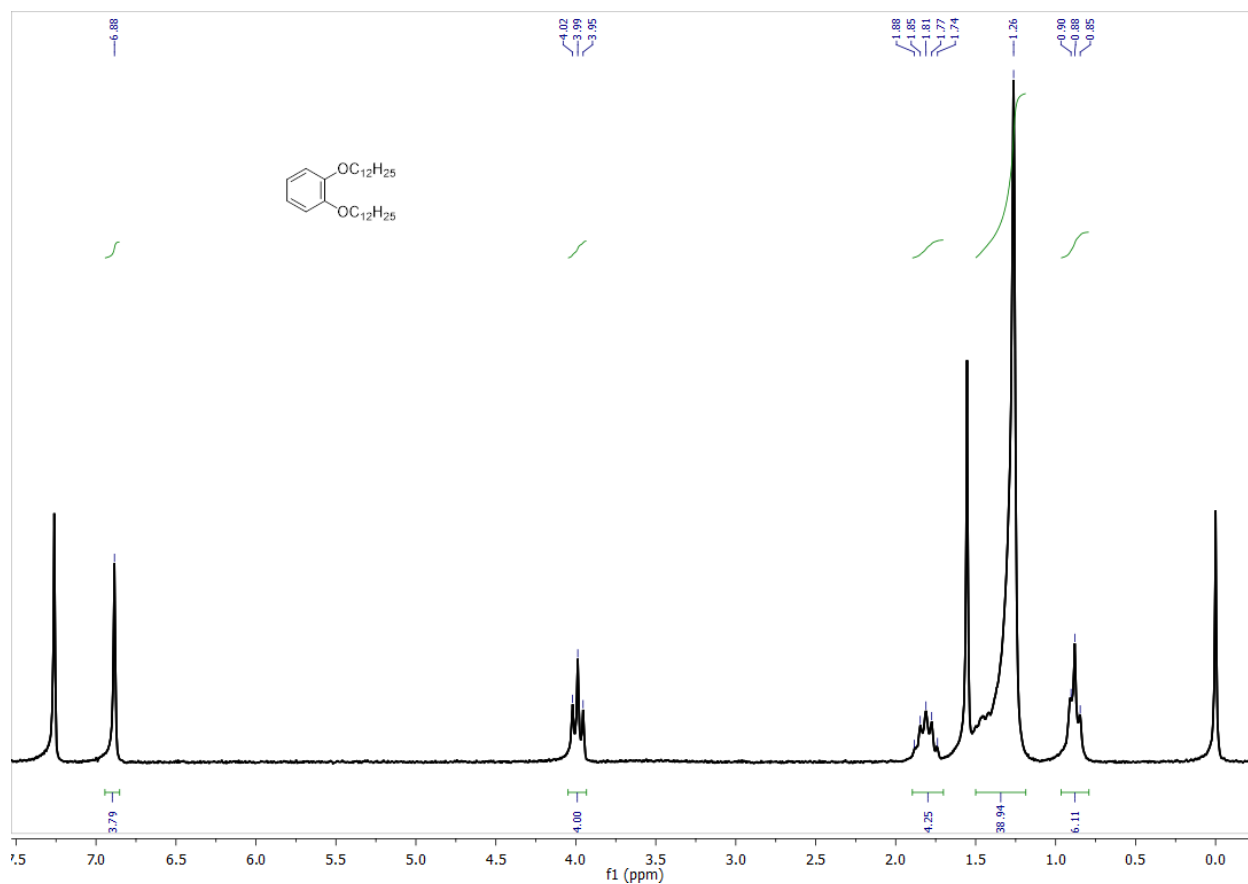


Figura 17. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para 1,2-bis(dodeciloxy)benzeno (6) em CDCl_3 .

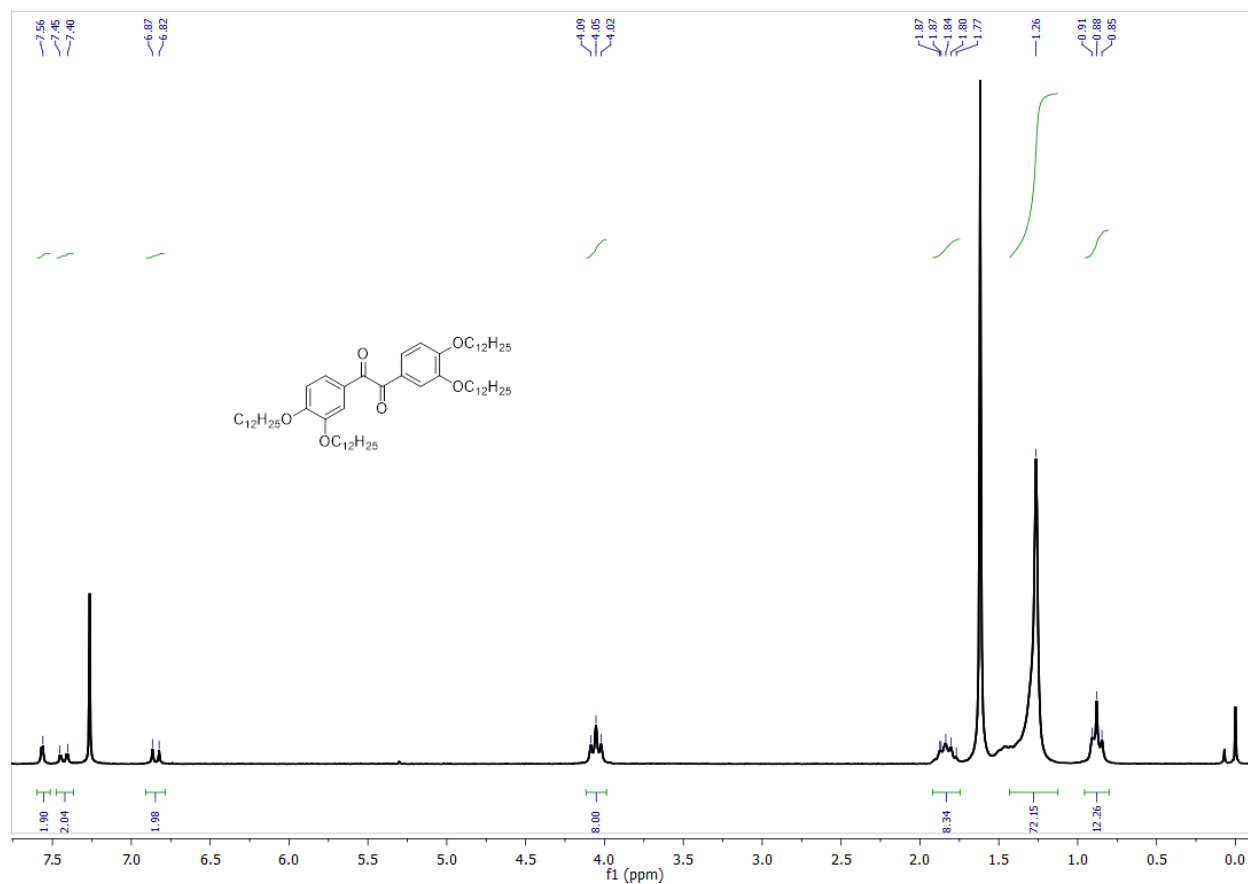


Figura 18. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para 1,2-bis[3,4-bis(dodeciloxy)fenil]etano-1,2-diona (7) em CDCl_3 .

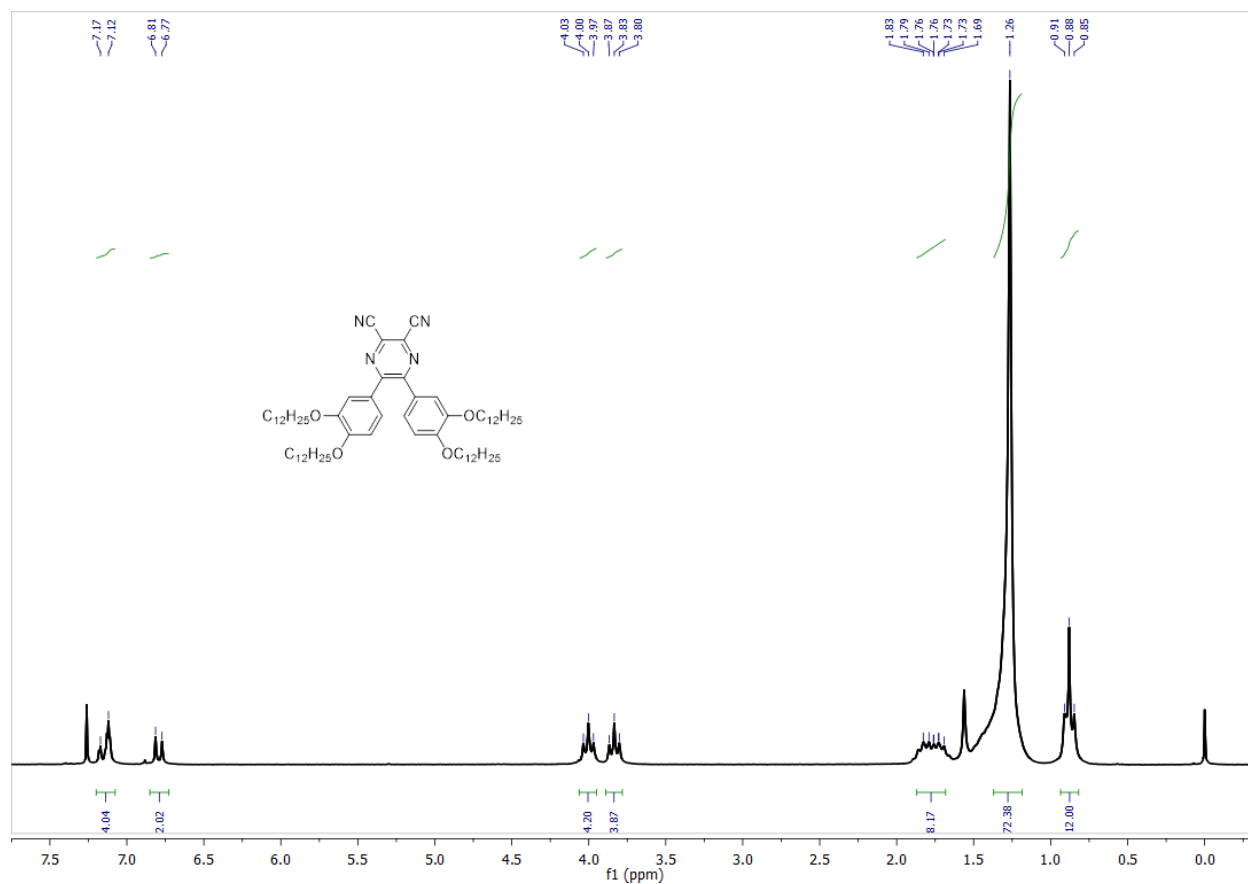



Figura 19. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) para 5,6-bis(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)pirazina-2,3-dicarbonitrilo (8) em CDCl_3 .

Permissões:



Thank you for your order!

Dear Mr. Henrique Fiamoncini,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

Order Summary


Licensee: Mr. Henrique Fiamoncini
Order Date: Apr 21, 2021
Order Number: 5053891017352
Publication: Angewandte Chemie International Edition
Title: Development of Structural Complexity by Liquid-Crystal Self-assembly
Type of Use: Dissertation/Thesis
Order Total: 0.00 USD

View or print complete [details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.


Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
<https://myaccount.copyright.com>



Copyright
Clearance
Center



RightsLink®

Permissão para uso da **Figura 2 e 8**



Copyright
Clearance
Center



RightstLink®

[Home](#) 
[Help](#) 
[Email Support](#) 
[Henrique Ramondini](#)  v

Discoctic Liquid Crystals

Author: Tobias Wöhrlé, Iris Würzbach, Jochen Kirres, et al
 Publication: Chemical Reviews
 Publisher: American Chemical Society
 Date: Feb 1, 2016
 Copyright © 2016, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.
- If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)
[CLOSE WINDOW](#)

Permissão para o uso da **Figura 4**



Documento assinado digitalmente

Henrique Andrade Fiamoncini

Data: 19/05/2021 16:34:20-0300

CPF: 105.937.249-50

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Assinatura do(a) Aluno(a)



Documento assinado digitalmente

Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

Data: 19/05/2021 16:55:47-0300

CPF: 538.221.709-25

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Assinatura do(a) Orientador(a)