



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

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS BASEADOS NO 2-AMINO-1,3,4-
TIADIAZOL**

SABRINA FELIPPE WILL

Florianópolis
Junho de 2024

Sabrina Felipe Will

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS BASEADOS NO
2-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL**

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

Florianópolis
Junho/2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela
BU/UFSC.

Dados inseridos pelo próprio autor.

Will, Sabrina

SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS BASEADOS NO 2-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL / Sabrina Will ; orientador, Eduard Westphal, coorientador, Hugo Gallardo , 2024.

60 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Graduação em Química - Bacharelado, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química - Bacharelado. 2. Cristal líquido. 3. 2-amino-1,3,4-tiadiazol. 4. Discótico. 5. Síntese orgânica. I. Westphal, Eduard . II. Gallardo , Hugo . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. IV. Título.

Sabrina Felipe Will

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS BASEADOS NO
2-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharela e aprovado em sua forma final pelo Curso Química Bacharelado.

Florianópolis, 25 de junho de 2024.

Prof. Miguel Soriano Balparda Caro, Dr.
Coordenador do Programa de Graduação em Química

Banca examinadora

Prof. Dr. Eduard Westphal,
Orientador

Prof. Dr. Ricardo Affeldt,
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos.
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 2024.

Dedicatória

“That all our science, measured against reality, is primitive and childlike – and yet it is the most precious thing we have.” – Albert Einstein, 1951

AGRADECIMENTOS

Por toda a dedicação dos que me cercam e tornaram este trabalho possível, gostaria de agradecer, entre eles, aos professores Eduard Westphal e Hugo Alejandro Gallardo Olmedo pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa de materiais moleculares e mesomórficos (GPM3). Quero agradecer também aos meus colegas e amigos de laboratório: Manuela, André, Wilson, Erica, Antonio, Joice e à Monike por ter realizado as análises de ^1H RMN no Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP/CNRS – França), que foram utilizadas neste trabalho, e ao Feik Amil por me auxiliar com as análises de UV-Vis. Agradeço também ao CNPq pelo suporte financeiro, a CAPES, e aos funcionários da central de análises da universidade.

Gostaria de dedicar também aos meus pais, Natirce Felipe e Afonso Geraldo Will, que não me deixaram faltar nada durante esse processo, e às minhas irmãs Samanta e Sofia. Quero agradecer ao Kevin Rech por ser meu companheiro neste momento, e aos meus amigos Victor, Steffany, Chantal e Gustavo. Gostaria de dedicar uma menção aos meus avós que se foram em meio à pandemia: Querino, Lindina e José, que foram muito importantes para mim, e à Dona Nena, que se foi no mesmo período. Apesar de não ser minha avó biológica, dedicou 10 anos de sua vida a mim e às minhas irmãs. Jamais esquecerei todo o seu carinho e dedicação.

Sumário

1 Introdução	13
2 Revisão da literatura	15
2.1 Cristais líquidos	15
2.2 Cristais líquidos termotrópicos discóticos	17
2.3 Estruturas dos mesógenos	19
2.4 Aplicações futuras	20
2.5 Luminescência	22
3 Objetivos	25
3.2 Objetivos específicos	25
4 Material e métodos	26
4.1 Reagentes	26
4.2 Equipamentos	26
4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	26
4.2.2 Microscópio de luz polarizada (MOLP)	27
4.2.3 Espectroscopia de fluorescência e UV-vis	27
4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	27
4.3 Segurança no laboratório	27
4.4 Rotas sintéticas	28
4.5 Sínteses	32
4.5.1 5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-tiadiazol-2-amina (3-a)	32
4.5.2 5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-tiadiazol-2-amina (3-a)	32
4.5.3 5-[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-tiadiazol-2-amina (3-b)	33
4.5.4 N ² ,N ⁴ ,N ⁶ -tris{5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-tiadiazol-2-il}-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (Triaz-2C)	34
4.5.5 N ¹ ,N ³ ,N ⁵ -tris{5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-tiadiazol-2-il} benzeno-1,3,5-tricarboxamida (Triamid-2C)	35
4.5.6 N ¹ ,N ³ ,N ⁵ -tris{5-[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-tiadiazol-2-il}benzeno-1,3,5-tricarboxamida (Triamid-3C)	36
4.5.7 N ² ,N ⁴ ,N ⁶ -tris{5-[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-tiadiazol-2-il}-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (Triaz-3C)	37
5 Resultados e discussão	38
5.1 Caracterizações	38

5.1.1 Caracterização dos intermediários reacionais	38
5.1.2 Caracterização das moléculas finais	40
5.2 Análises Térmicas	45
5.3 Espectroscopia UV-vis.....	51
6 Conclusão	55
7 Referências	56
8 Apêndices	59

Lista de esquemas

Esquema 1. Metodologia sintética geral	30
Esquema 3. Mecanismo e para a síntese dos mesógenos Triaz-XC	31

Lista de ilustrações

Figura 1. Estruturas moleculares genéricas das moléculas Triaz-XC e Triamid-XC .	14
Figura 2. Estrutura do benzoato de colesterila.	15
Figura 3. Ilustração do grau de organização dos estados sólido cristalino, líquido-cristalino e líquido.	16
Figura 4. Representação da anisometria geométrica para um cristal líquido discótico mostrando a diferença entre o tamanho dos eixos moleculares.	18
Figura 5. Representação das mesofases nemáticas de cristais líquidos discóticos.	18
Figura 6. 2-amino-1,3,4-tiadiazol	19
Figura 7. Representação esquemáticas das diferentes camadas constituintes de um OLED.	21
Figura 8. Diagrama de Perrin-Jablonski.	23
Figura 9. Estrutura das moléculas propostas Triaz-XC e Triamid-XC .	29
Figura 10. Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz da molécula 3-a partindo do composto 1-a em CDCl_3 .	39
Figura 11. Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz da molécula 3-a partindo do 2-a em CDCl_3 .	39
Figura 12. Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz da molécula final Triaz-2X em 1,1,2,2-tetracloreto contendo gotas de DMSO-d_6 a 140°C .	40
Figura 13. IV comparativo dos compostos 3-a e Triaz-2C .	41
Figura 14. Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz da molécula final Triamid-2C em 1,1,2,2-tetracloreto contendo gotas de DMSO-d_6 a 140°C .	42
Figura 15. IV comparativo entre compostos 3-a e Triamid-2C .	43
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz da molécula final Triamid-3C em 1,1,2,2-tetracloreto contendo gotas de DMSO-d_6 a 140°C .	44
Figura 17. IV comparativo entre compostos 3-b e Triamid-3C .	44
Figura 18. Imagens do MOLP dos materiais precursores 3-a,b .	46
Figura 19. Análise de MOLP da amostra Triaz-2C .	46
Figura 20. Análise de MOLP da amostra Triamid-2C .	47
Figura 21. Análise de MOLP da amostra Triamid-3C .	47
Figura 22. TGA amostra Triaz-2C .	49

Figura 23. TGA amostra Triamid-2C	49
Figura 24. TGA amostra Triamid-3C	50
Figura 25. Espectro de emissão para os compostos Triaz-2C , Triamid-2C e Triamid-3C , todas amostras foram estudadas na concentração de $(2,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1})$ e excitação em 330 nm.	52
Figura 26. Espectros normalizados de absorção na região do UV-vis e emissão da molécula Triaz-2C determinação em solução de diclorometano em concentração de $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	53
Figura 27. Espectros normalizados de absorção na região do UV-vis e emissão para as moléculas (a) Triamid-2C e (b) Triamid-3C , determinação em solução de diclorometano em concentração de $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	54
Figura 28. Soluções estoque ($1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) preparadas em CH_2Cl_2 utilizadas para os espectros de absorção e emissão das amostras (a) Triamid-2C e (b) Triamid-3C , excitação em 365 nm.....	54
Figura 29. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) da molécula 3-b em CDCl_3	59

Lista de abreviaturas

CL	Cristal Líquido
CLD	Cristal Líquido Discótico
CLLs	Cristais Líquidos Liotrópicos
CLTs	Cristais Líquidos Termotrópicos
CMC	Concentração Micelar Crítica
Cr	Sólido Cristalino
Col	Mesofase Colunar
Col_r	Mesofase Colunar Retangular
Col_h	Mesofase Colunar Hexagonal
Col_{ob}	Mesofase Colunar Oblíqua
CI	Conversão Interna
CIS	Conversão Intersistema
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura (do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DRX	Difratometria de raios X
EPI	Equipamento de Proteção Individual
EPC	Equipamento de Proteção Coletiva
Iso	Líquido Isotrópico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MOLP	Microscópio Óptico de Luz Polarizada
N_D	Mesofase Nemática Discótica
N_C	Mesofase Nemática Colunar
OLED	Diodos Orgânicos Emissores De Luz (do inglês <i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
PBLG	Poli-γ-benzil-L-glutamato
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
R_f	Fator de retenção (do inglês <i>Retention factor</i>)
S₀	Estado fundamental
S₁	Primeiro estado excitado singleto
S₂	Segundo estado excitado singleto
TGA	Análise Termogravimétrica

T₁	Primeiro estado excitado tripleto
UV-vis	Ultravioleta e Visível

RESUMO

Apesar de Diodos Orgânicos Emissores De Luz (OLEDs) serem dispositivos bem conhecidos e difundidos em nosso cotidiano, sua eficiência ainda é bastante baixa, principalmente pela baixa extração de luz dentro do dispositivo. Uma forma de contornar isso e aumentar sua eficiência significativamente, é através do alinhamento do material emissor de luz. Neste ponto de vista, cristais líquidos (CLs) são candidatos perfeitos, pois apresentam a auto-organização como característica inerente, e suas moléculas podem ser planejadas de modo a apresentarem luminescência. Assim, neste trabalho foi planejada a síntese de quatro moléculas derivadas do grupo 2-amino-1,3,4-tiadiazol denominadas **Triaz-2C**, **Triaz-3C**, **Triamid-2C** e **Triamid-3C**, cuja arquitetura molecular favorece a formação de mesofases líquido-cristalinas discóticas e fluorocromismo. Destas, 3 moléculas foram sintetizadas com sucesso e caracterizadas por RMN de ^1H e IV. Observações em MOLP confirmaram comportamento líquido-cristalino a altas temperaturas, as quais dependem da unidade central utilizada. Por TGA, determinou-se uma boa estabilidade térmica dos materiais. Por fim, propriedades de luminescência foram analisadas utilizando espectroscopia de absorção no UV-vis e emissão por fluorescência, demonstrando que os produtos apresentaram emissão, a qual depende fortemente da unidade central. Os resultados são promissores, porém novos experimentos deverão ser realizados para melhor compreensão do comportamento líquido-cristalino e fotofísico dos produtos.

Palavras-chave: Cristal líquido, 2-amino-1,3,4-tiadiazol, Discótico, Síntese orgânica, Luminescência.

ABSTRACT

Despite Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) being well-known and widely used in our daily lives, their efficiency remains quite low, mainly due to poor light extraction within the device. One way to overcome this and significantly enhance their efficiency is through the alignment of the light-emitting material. From this perspective, liquid crystals (LCs) are perfect candidates because they exhibit inherent self-organization, and their molecules can be engineered to exhibit luminescence. Therefore, in this study, the synthesis of four molecules derived from the 2-amino-1,3,4-thiadiazole group, named **Triaz-2C**, **Triaz-3C**, **Triamid-2C**, and **Triamid-3C**, was planned. Their molecular architecture favors the formation of discotic liquid-crystalline mesophases and fluorochromism. Among these, three molecules were successfully synthesized and characterized by ^1H NMR and IR spectroscopy. Observations using MOLP confirmed liquid-crystalline behavior at high temperatures, which depended on the central unit used. Thermal stability of the materials was determined by TGA, showing good thermal stability. Finally, the luminescence properties were confirmed using UV-vis absorption and fluorescence emission spectroscopy, demonstrating emission characteristics strongly influenced by the central unit. While the results are promising, further experiments are needed to better understand the liquid-crystalline and photophysical behavior of the products.

Keywords: Liquid crystal, 2-amino-1,3,4-thiadiazole, Discotic, Organic synthesis, Luminescence

1 Introdução

Com o advento da revolução tecnológica, cristais líquidos (CLs) se tornaram materiais de importância crucial para o progresso da comunicação, transformando a maneira pela qual a informação é apresentada. Tal fato foi possível por meio do desenvolvimento de dispositivos eletrônicos que utilizam telas feitas de cristais líquidos, tais como os televisores, smartphones e computadores. Revolucionando o mercado de telas mostradoras de informação.¹ Atualmente, uma nova forma de aprimorar significativamente a eficiência das telas de OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores De Luz, do inglês *Organic Light-Emitting Diode*) tem sido vislumbrada, que é pela emissão direcional (anisotrópica) da luz. E com base nisso, os CLs são materiais que apresentam-se promissores pela suas capacidades intrínsecas. Essa tecnologia também impacta na forma como a energia é gerada, evidenciada pelo desenvolvimento de células solares.² Por isso, o desenvolvimento de novos CLs é de primordial importância.

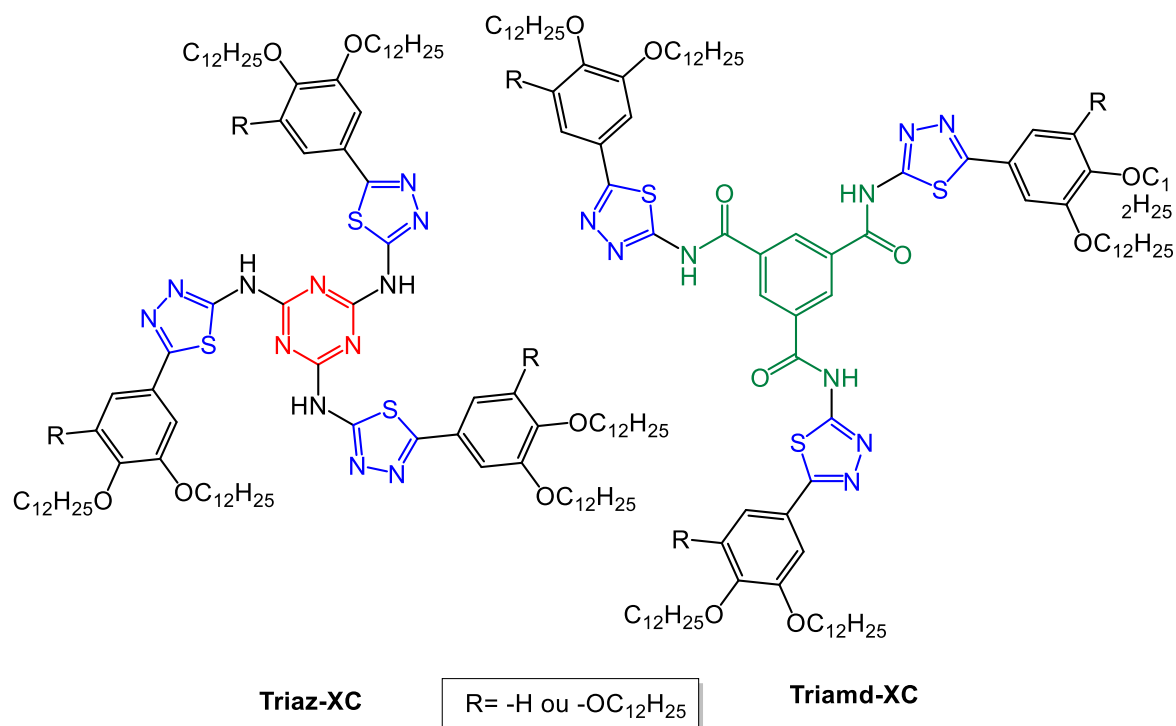
Os CLs são considerados o quarto estado da matéria uma vez que é um estado intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, unindo propriedades de ambos, como a auto-organização e anisometria do sólido, e a fluidez de um líquido. Tais materiais despertam interesse não apenas no âmbito acadêmico, mas também na esfera industrial, sendo muito aplicados na indústria eletrônica e optoeletrônica.³

Os cristais líquidos possuem uma relação significativa entre suas estruturas e suas propriedades, na qual as diferentes organizações possíveis para as moléculas resultam em diferentes aplicações para o material. Além disso, eles possuem a capacidade de responder facilmente a estímulos externos, tais como: variações de temperatura, pressão e campo elétrico, o que leva a alterações em suas propriedades.

O objetivo desse trabalho é o estudo dos cristais líquidos discóticos (CLDs) cujas estruturas são compostas pela 1,3,5-triazina e pelo 1,3,5-Benzenotricarbonil, grupos centrais rígidos deficientes de elétrons. Tais unidades centrais são funcionalizadas com três grupos 2-tio-1,3,4-tiadiazol, e a diferenciação entre as moléculas com mesmo centro são relacionadas com a

variação do número de cadeias alquílicas periféricas, a fim de avaliar e compreender a relação estrutura X propriedades (mesomorfismo e fotofísico) apresentada pelos materiais. Essas moléculas são denominadas **Triaz-XC** e **Triamid-XC**, em que X representa o número de cadeias alcólicas em cada braço (Figura 1)

Figura 1. Estruturas moleculares genéricas das moléculas **Triaz-XC** e **Triamid-XC**.



2 Revisão da literatura

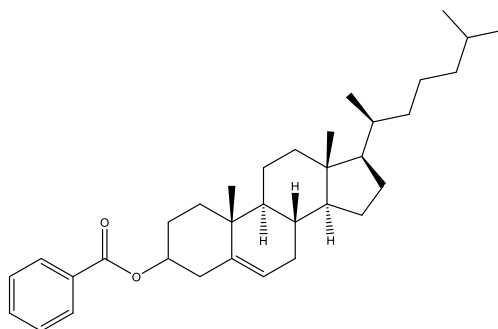
2.1 Cristais líquidos

No final do século XIX, enquanto trabalhava com moléculas derivadas do colesterol extraídas da raiz de cenouras, o botânico Friedrich Reinitzer, com o objetivo de elucidar a estrutura do composto que estudava, observou um comportamento térmico até então não reportado na literatura. Ao aquecer o benzoato de colesterila (Figura 1), Reinitzer constatou a presença de dois pontos de fusão distintos para o material. O primeiro ponto de fusão foi observado a 145,5 °C, em que o sólido branco se tornou um líquido turvo. Continuando o aquecimento, ao atingir a temperatura de 178,5 °C, o líquido turvo fundia novamente passando a ser um fluido translúcido.⁴

Outra observação que chamou sua atenção, foi a presença de iridescência ao realizar o resfriamento da amostra, em que uma cor azul pálida era observada à medida que o líquido transparente voltava a ficar turvo, e depois uma cor azul-violeta brilhante estava presente quando o líquido turvo se cristalizava.⁵

Para aprofundar sua compreensão com relação à essas observações, Reinitzer compartilhou seu trabalho com o físico alemão Otto Lehmann, que investigou as propriedades do material usando a técnica de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP).⁴ Durante seus estudos, Lehmann constatou que o material, no seu estado turvo, apresentava birrefringência, propriedade esta característica do estado cristalino; e fluidez, característica ao estado líquido. Após intensas investigações, Lehmann cunhou o termo “cristal fluente”, que foi posteriormente modificado para “cristal líquido” (CL).

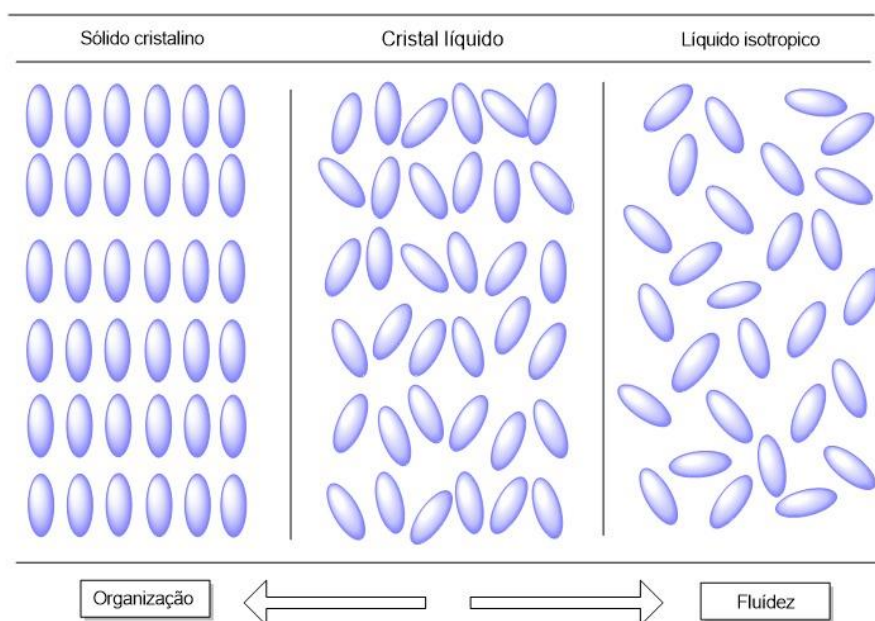
Figura 2. Estrutura do benzoato de colesterila.



Os CLs são considerados um estado adicional da matéria, uma vez que exibem características intermediárias entre um sólido cristalino (Cr) e um líquido isotrópico (Iso) (Figura 3). Essa fase intermediária é chamada de *mesofase*, enquanto moléculas que apresentam tais propriedades são também denominadas como *mesógenos*.

Enquanto o sólido cristalino é um estado no qual seus constituintes mantêm uma ordem posicional de longo alcance, o líquido isotrópico não possui ordem molecular, sendo caracterizado pela sua fluidez. A combinação das características desses dois estados da matéria confere aos cristais líquidos propriedades físicas únicas, como a auto-organização e a anisotropia.^{6,7}

Figura 3. Ilustração do grau de organização dos estados sólido cristalino, líquido-cristalino e líquido.



Fonte: Adaptado de Loureiro, B., 2022.⁸

Atualmente, existe uma ampla variedade de CLs estudados, que podem ser categorizados em dois grandes grupos: os cristais líquidos liotrópicos (CLLs) e os termotrópicos (CLTs).

Para os CLLs a variação da concentração dos mesógenos no meio é determinante para a formação das mesofases. Devido à natureza anfifílica dessas moléculas, quando a concentração ultrapassa um ponto conhecido como

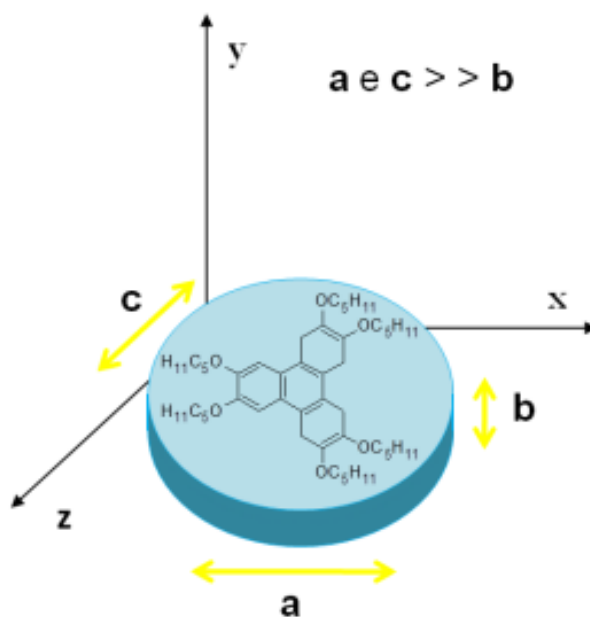
concentração micelar crítica (CMC), as moléculas se organizam, dando origem a uma ampla gama de organizações que exibem propriedades ópticas distintas.⁹ Em contraponto aos CLLs, os CLTs, estudados por Friedrich Reinitzer, apresentam um comportamento mesomórfico através da variação de temperatura do sistema.¹⁰ Durante suas mesofases, os CLTs apresentam ordem orientacional e, em alguns casos, também ordem posicional.⁹

O tipo de organização molecular durante a mesofase depende fortemente da anisometria da molécula e, por consequência, os mesógenos são subdivididos de acordo com o seu formato molecular, sendo os mais comuns os calamíticos, os discóticos e os curvados.

2.2 Cristais líquidos termotrópicos discóticos.

Um dos tipos de CL que vem sendo demasiadamente explorado em decorrência de suas propriedades e aplicabilidade, são os cristais líquidos termotrópicos discóticos, os mesmos que serão abordados nesse trabalho. Neste tipo de anisometria geométrica, os mesógenos apresentam em sua estrutura um centro rígido planar e normalmente aromático, geralmente com seis a nove cadeias alifáticas periféricas conectadas à parte central. Isso resulta em uma anisometria que se assemelha a um disco, apresentando uma dimensão molecular muito menor que as demais,¹¹ conforme esquematicamente ilustrado na figura 4.

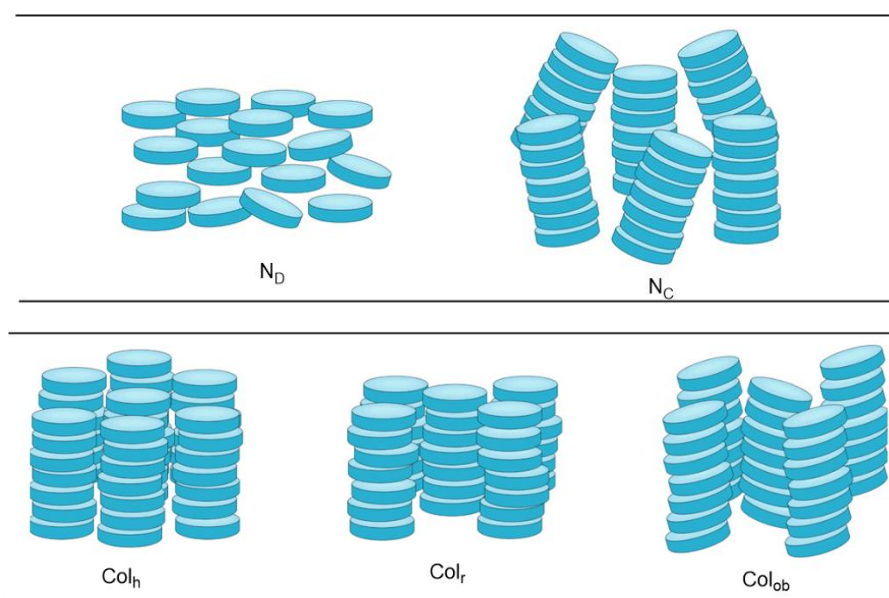
Figura 4. Representação da anisometria geométrica para um cristal líquido discótico mostrando a diferença entre o tamanho dos eixos moleculares.



Fonte: Abatti, Priscila Pazini.,2015⁶

Moléculas que apresentam anisometria discótica podem apresentar diferentes formas de auto-organização, isto é, mesofases, sendo as mais comuns as ilustradas na figura 5.

Figura 5. Representação das mesofases nemáticas de cristais líquidos discóticos



Fonte: Adaptado de Basova. et,al , 2016.¹²

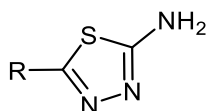
A mesofase nemática discótica (N_D) é a mais simples e desorganizada, apresentando apenas ordem orientacional de longo alcance. Quando a estrutura da molécula permite interações intermoleculares mais fortes, incluindo π -stacking, e uma maior segregação das diferentes partes da molécula (aromático e alifático), os mesógenos tendem a se empilhar formando colunas. Estas colunas podem se organizar lateralmente de diferentes maneiras ocasionando a formação de diferentes mesofases colunares: colunar retangular (Col_r), a colunar hexagonal (Col_h) e a colunar oblíqua (Col_{ob}).

Caso não exista um empacotamento lateral adequado, as colunas podem manter-se desorganizadas, resultando na mesofase nemática colunar (N_c), que apresenta ordem orientacional de longo alcance e ordem posicional de curto alcance.^{10,13}

2.3 Estruturas dos mesógenos

O grupo 2-amino-1,3,4-tiadiazol (Figura 6) já foi bastante investigado para usos como antiviral,¹⁴ antiparasitário¹⁵ e anticancerígeno.¹⁶ Essa estrutura se torna interessante para ser aplicada em cristais líquidos pois apresenta o heterociclo 1,3,4-tiadiazol, região aromática e deficiente de elétrons¹⁷, grupo que auxilia no empacotamento das moléculas e contribui com propriedades de fluorescência, assim como emissão polarizada.¹⁸ Outro ponto a ser discutido na estrutura presente na figura 6, é a presença do grupo amino (NH_2) que pode ser empregado como um ponto de ancoramento em outras moléculas, permitindo a construção de estruturas maiores.

Figura 6. 2-amino-1,3,4-tiadiazol



Já foram reportados na literatura trabalhos que empregam a unidade 2-amino-1,3,4-tiadiazol nas estruturas de mesógenos, sendo que mesofases colunares foram observadas.¹⁹ Entretanto, esse grupo ainda não foi extensamente explorado em cristais líquidos com simetria C_3 e, neste caso,

sendo funcionalizado com dois diferentes centros aromáticos rígidos distintos, sendo eles a 1,3,5-triazina e o 1,3,5-Benzenotricarbonil.

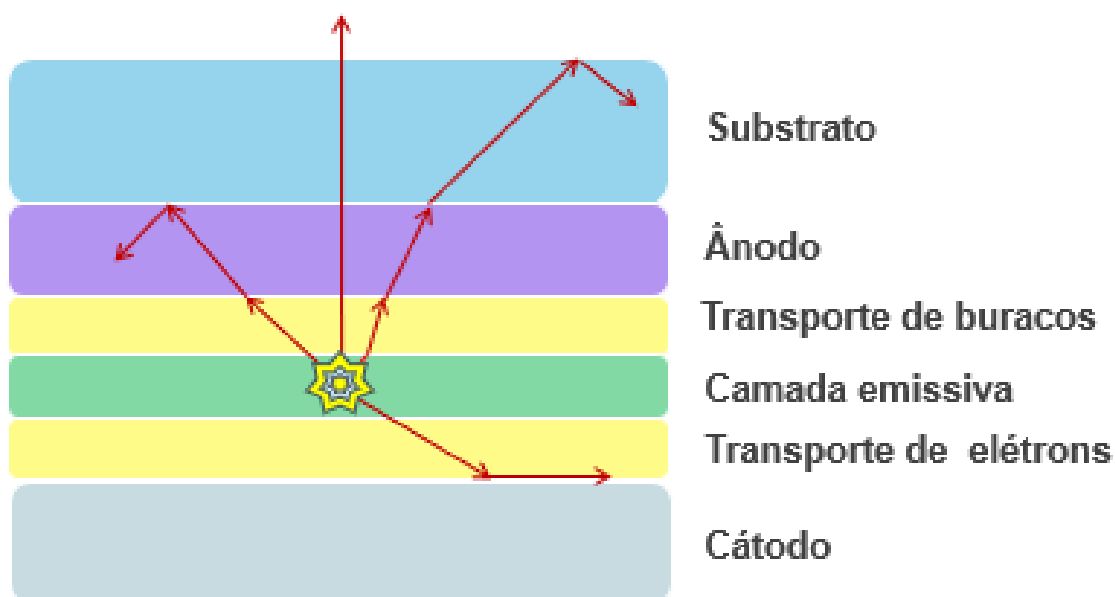
O heterociclo 1,3,5-triazina, que faz parte dos N-heterocíclicos π -conjugados, é amplamente utilizado na construção de cristais líquidos discóticos (CLDs).¹³ Sua natureza retiradora de elétrons gera regiões com densidade eletrônica reduzida, o que os torna interessantes para aplicações em dispositivos optoeletrônicos (materiais do tipo n), materiais luminescentes e até mesmo com fluorescência atrasada²⁰. Além disso, em sistemas líquido-cristalinos, devido à sua aromaticidade e reduzida densidade eletrônica, apresentam capacidade de formar empilhamentos colunares promovidas por interações π - π stacking, podendo resultar em um transporte de carga unidimensional.²¹

Outro mesógeno a ser estudado, será constituído de um centro de 1,3,5-Benzenotricarbonil (BTAs) ligado diretamente ao grupo 1,3,4-tiadiazol por ligações do tipo amida. Por apresentarem um centro aromático e capacidade de promover interações π - π stacking e ligações de hidrogênio, resultam em grande tendência a formar estruturas colunares supramoleculares.¹³

2.4 Aplicações futuras

Os cristais líquidos termotrópicos podem ser aplicados em diversas áreas dependendo das propriedades que os materiais apresentam. Uma possibilidade de aplicação tecnológica e industrial de cristais líquidos que apresentam luminescência é no desenvolvimento de diodos orgânicos emissores de luz (OLED – do inglês, Organic Light Emitting Diodes). Os OLEDs são compostos de diversas camadas: o substrato, que pode ser feito de vidro ou plástico, o último possibilitando o desenvolvimento de OLEDs flexíveis e dobráveis; seguido pela camada do ânodo, uma camada de transporte de buracos, uma camada emissiva, uma camada de transporte de elétrons e uma camada que contém o cátodo, como ilustra a figura 7.²²

Figura 7. Representação esquemática das diferentes camadas constituintes de um OLED.



Fonte: Adaptado de Wang, L (2016)²²

Quando uma corrente elétrica é aplicada em um OLED, elétrons são injetados pelo cátodo e buracos são injetados pelo ânodo. Os elétrons e os buracos passam então a serem transportados pelas camadas transportadoras a fim de se encontrarem na camada emissiva. A recombinação elétron-buraco causa a liberação de energia na forma de fótons, emitindo um feixe de luz contínua.²³ Com isso, o processo de emissão de luz por um OLED é baseado na eletroluminescência.

Um dos problemas que os OLEDs apresentam atualmente é a baixa eficiência luminosa, pois nem todo fóton produzido na camada emissiva é extraído da célula de OLED, uma vez que os materiais utilizados nesta camada emitem a luz de forma desordenada fazendo que parte da luz seja dissipada dentro do próprio OLED. Além disso, as camadas que compõem o display apresentam diferentes índices de refração, e com isso, parte dos feixes de luz são refletidos, fazendo com que a luz fique retida entre essas camadas novamente. Uma forma de minimizar essas perdas é pelo alinhamento dos fluoróforos (unidade molecular presente em uma molécula e que é responsável pelo processo de fluorescência)⁷, para que a emissão seja direcionada e a extração de luz incrementada. Por isso, pela sua capacidade de auto-organização e fácil alinhamento, os cristais líquidos discóticos luminescentes são

promissores candidatos como componentes da camada emissiva para esses novos dispositivos mais eficientes.¹³

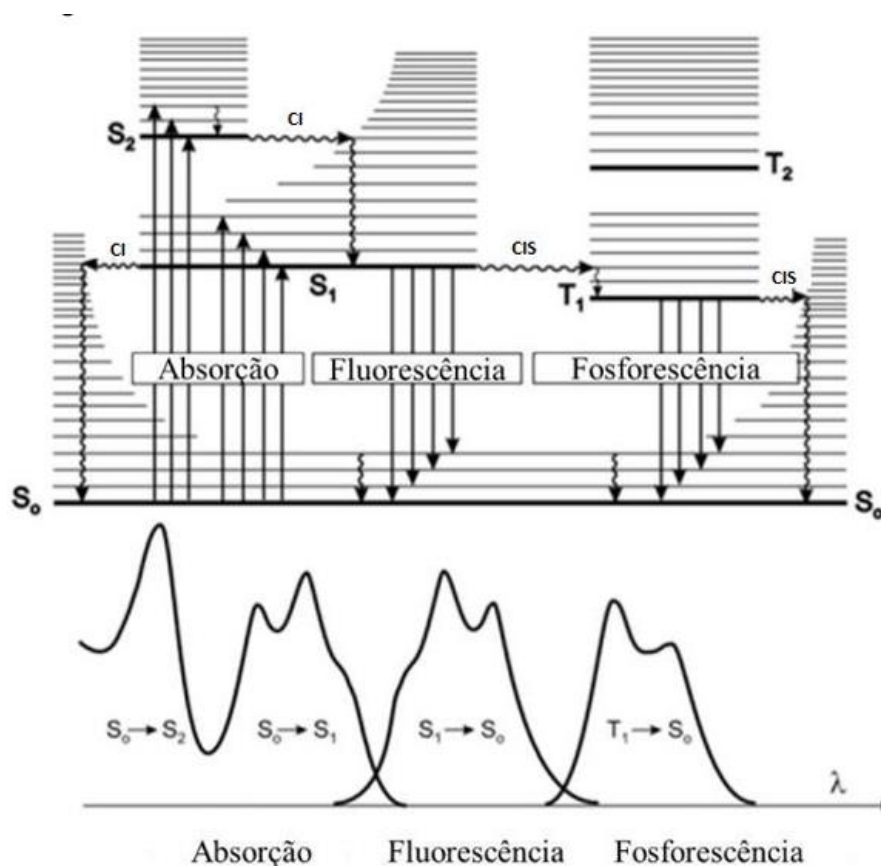
2.5 Luminescência

Para aplicação dos CLTs em OLED, é essencial que esse material exiba luminescência. De acordo com o Gold-book da IUPAC, o fenômeno da luminescência é definido como: "a emissão espontânea de radiação por uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada, que não está em equilíbrio térmico com seu ambiente". Existem diversos tipos de luminescência, que são classificados de acordo com a origem do fenômeno, incluindo a quimioluminescência, a bioluminescência, a fotoluminescência, a eletroluminescência, entre outros.²⁴

Na figura 8 é apresentado o diagrama de Perrin-Jablonski. Através dele é possível representar de forma simplificada os processos de transições eletrônicas da fotoluminescência, e que são importantes para esse trabalho.

No diagrama, S_0 representa o estado fundamental, enquanto S_1 e S_2 correspondem ao primeiro e segundo estado eletrônico excitado singlete. Em cada um desses níveis de energia eletrônica, os fluoróforos apresentam estados intermediários, que correspondem aos níveis de energia vibracional.

Figura 8. Diagrama de Perrin-Jablonski.



Fonte: Adaptada de KUTZ, M., 2019.⁷

Durante o processo de absorção de luz, um elétron do fluoróforo é excitado para um nível vibracional mais elevado dos estados excitados S_1 ou S_2 . Caso o elétron seja excitado para o estado S_2 , ele relaxa não-radiativamente até o estado S_1 por um processo de conversão interna (CI), cujo tempo de vida está na escala de 10^{-11} a 10^{-9} s. Logo após, a substância passa por uma relaxação vibracional, representado por linhas onduladas no diagrama de Perrin-Jablonski, com tempos de vida entre 10^{-12} a 10^{-10} s. Como o tempo de vida da fluorescência é aproximadamente de 10^{-9} a 10^{-8} s, a CI é concluída antes da emissão. Assim, a emissão de fluorescência geralmente resulta de um estado excitado termicamente equilibrado. O retorno ao estado fundamental pode ocorrer de forma radiativa, emitindo luz na forma de fluorescência, ou ainda por CI (não-radiativo), reduzindo a eficiência da emissão de luz.²⁵ O processo emissivo por fluorescência é rápido, pois envolvem transições que são permitidas por spin.

Outra possibilidade de retorno para o estado fundamental é a conversão do spin do elétron no estado S_1 para o primeiro estado tripleto T_1 através de

processo de cruzamento intersistema (CIS). Uma vez no estado tripleto, a transição radiativa de T_1 para o S_0 é denominada fosforescência e é proibida por spin. Como resultado, o tempo de vida do estado excitado é ordens de grandeza maior (10^{-6} a 1 s) quando comparado com a fluorescência, resultando em um processo emissivo mais lento.²⁵ Além disso, a emissão é geralmente deslocada para comprimentos de onda maiores, ou seja, menores energias, em relação à fluorescência.

3 Objetivos

Os objetivos deste projeto é realizar as sínteses e as caracterizações estruturais, térmicas e fotofísicas de moléculas discóticas derivadas do grupo 2-amino-1,3,4-tiadiazol, de modo a investigar suas propriedades ópticas e líquido-cristalinas, assim como avaliar a relação estrutura-propriedade com a adição de grupos amidas no centro da molécula e diferentes quantidades de cadeias alcoxila

3.2 Objetivos específicos

- Realizar a síntese, purificação e caracterização estrutural por RMN de ^1H e IV das moléculas intermediárias;
- Efetuar a síntese, purificação e caracterização estrutural das moléculas finais **Triaz-XC** e **Triamid-XC**;
- Investigar as propriedades térmicas das moléculas finais através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e termogravimetria (TGA);
- Estudar o comportamento óptico dos materiais finais através de análises de absorção na região do UV-vis e emissão por fluorescência.

4 Material e métodos

4.1 Reagentes

Para a realização deste estudo, foram empregados reagentes e solventes provenientes de fornecedores comerciais (Vetec, Sigma-Aldrich, Quimidrol e Synth), todos com elevado grau de pureza e empregados sem necessidade de purificação prévia. A técnica de cromatografia em camada delgada (CCD) foi executada em placas de alumínio revestidas com sílica gel (Merck, Si 60-F254). As purificações foram realizadas por recristalização usando solventes grau P.A. e/ou por cromatografia em coluna, empregando sílica gel 60-200 mesh como fase estacionária.

4.2 Equipamentos

As reações foram realizadas em aquecimento convencional, utilizando chapas de aquecimento (IKA, Alemanha) do modelo RH Basic 2, ou microquímica. Os rotaevaporadores (BUCHI, Alemanha) que foram utilizados para a remoção dos solventes são do modelo HB-140. A linha de vácuo utilizada para a secagem dos produtos está equipada com uma bomba de alto vácuo (VACUUBRAND, Alemanha) do modelo RD 4 (4,3 m³/h).

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H de ¹³C foram feitos em um espectrômetro da marca Bruker avance DRX 400 MHz operando em 400 e 100 MHz, respectivamente, localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Os espectros (RMN) de ¹H para as moléculas finais foram obtidos num espectrômetro JEOL ECS-400 operando a 400 MHz na temperatura de 140 °C, localizado no Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP/CNRS - França). Para obtenção dos espectros, foram empregados solventes deuterados como clorofórmio (CDCl₃), dimetilsulfóxido (DMSO-d₆) e 1,1,2,2-tetracloreto (C₂D₂Cl₄). Os deslocamentos químicos

foram apresentados em parte por milhão (ppm) em relação ao padrão interno tetrametilsilano (TMS) e 1,1,2,2-tetracloroetano ($C_2D_2Cl_4$).

4.2.2 Microscópio de luz polarizada (MOLP).

Os pontos de fusão, transição de mesofases e texturas mesomórficas dos produtos foram analisados em um microscópio óptico de luz polarizada Olympus BX50 equipado com câmera digital Olympus modelo DP73 e acoplado a uma placa de aquecimento controlado Mettler Toledo modelo FP-82 Hot Stage.

4.2.3 Espectroscopia de fluorescência e UV-vis.

Espectros de absorção no Ultravioleta e visível foram medidos com um espectrofotômetro Shimadzu modelo 2600i. Os espectros de fluorescência foram obtidos através do fluorímetro Hitachi modelo F-7000. As amostras foram estudadas utilizando um cubeta de quartzo de quatro faces. Todas as amostras foram preparadas empregado diclorometano como solvente, com concentração de $2.7 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA).

As análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA50. As amostras foram aquecidas até a temperaturas de 700 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹, com fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de platina.

4.3 Segurança no laboratório

Todas as atividades realizadas a fim de concluir esse projeto seguiram as normas pré-estabelecidas pelo manual de segurança da UFSC²⁶. Na etapa de síntese dos compostos foram utilizados conforme a necessidade equipamento

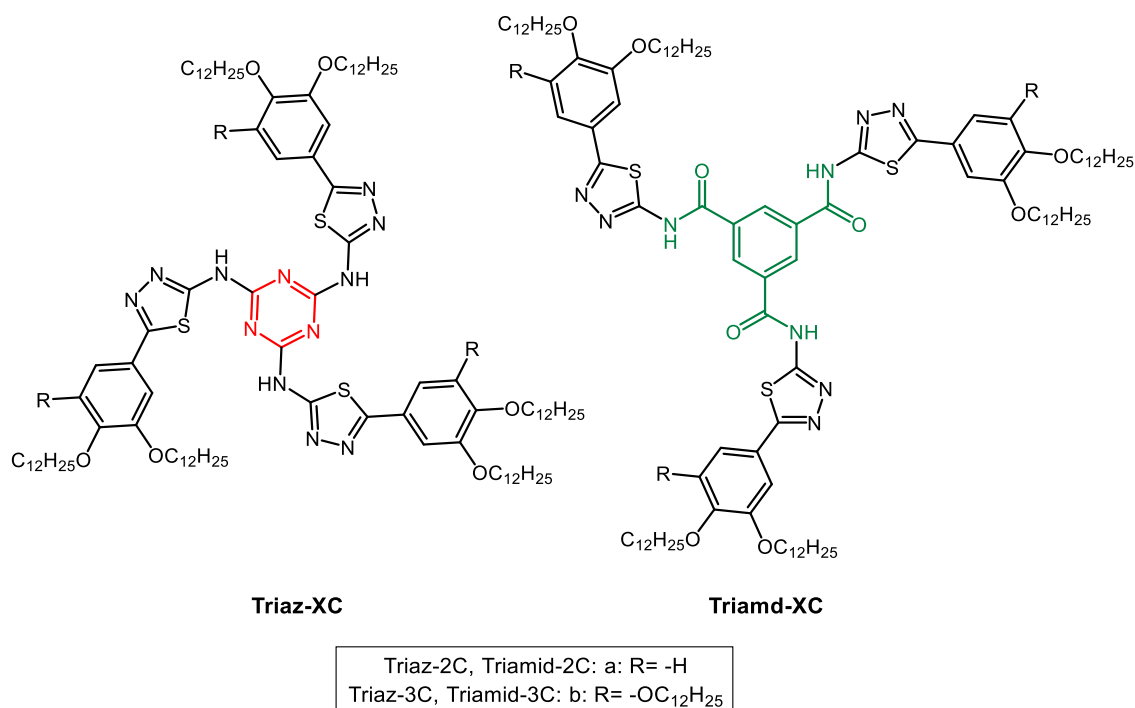
de proteção individual (EPI) adequados que são: óculos de segurança, máscara contra gases, jaleco e luvas nitrílicas. E equipamentos de proteção coletiva (EPC) tais como: chuveiro com lava olhos e caixas de primeiros socorros. Antes de realizar reações e procedimentos empregando reagentes de grande periculosidade, foi realizada a leitura sobre o material com o objetivo de conhecimento dos riscos associados ao manuseio do reagente químico e como proceder com sua utilização, a fim de reduzir os riscos de seu uso.

Os resíduos líquidos gerados foram segregados em halogenados, não halogenados e aquosos, e foram destinados a empresa responsável pelo tratamento sem necessidade de tratamento prévio. Os resíduos sólidos foram separados conforme a sua composição.

4.4 Rotas sintéticas

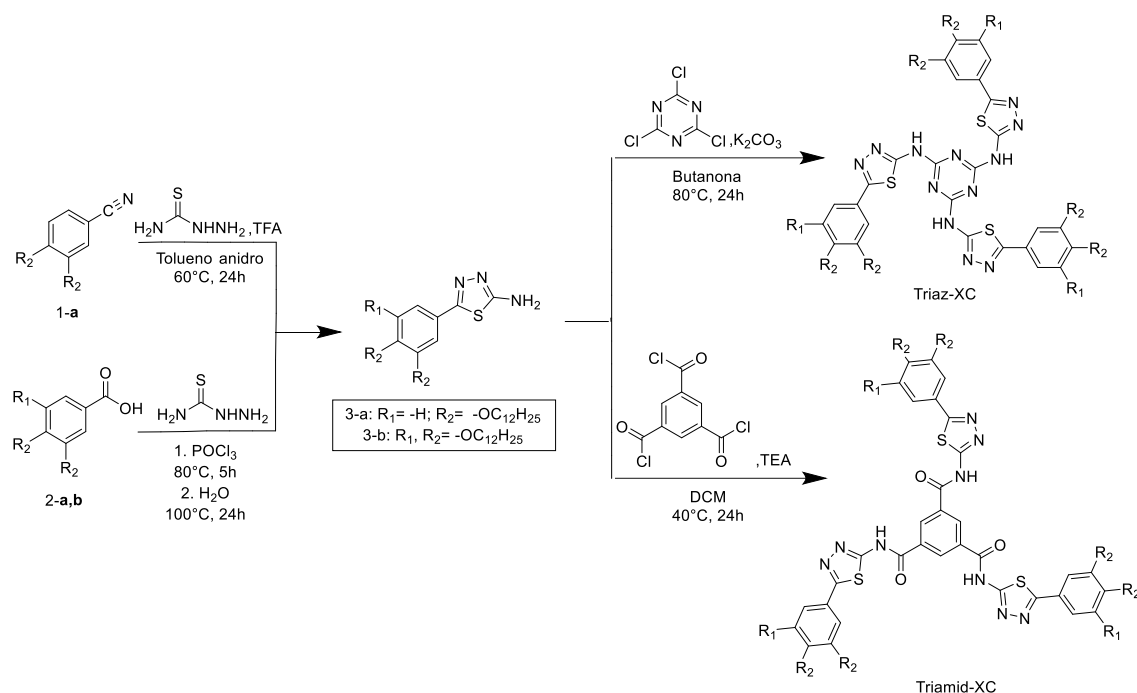
Para o estudo das propriedades líquido-cristalinas foram planejadas quatro moléculas alvos, as quais variaram na unidade central e grupo conector, e no número de cadeias periféricas, conforme ilustradas na figura 9. Na unidade central, foi empregado o grupo 1,3,5-triazina com grupo conector amina, que permite uma maior flexibilidade nos braços, ou 1,3,5-Benzenotricarbonil com conexão por grupos amidas, mais rígidos. Além disso, variou-se o número de cadeias alcóxi periféricas, tentando estabilizar um mesomorfismo e avaliar sua influência nas propriedades do material. As moléculas foram intituladas de **Triaz-XC** e **Triamid-XC** respectivamente, onde X representa o número de cadeias alquilais presentes em cada braço da estrutura.

Figura 9. Estrutura das moléculas propostas **Triaz-XC** e **Triamid-XC**.



A metodologia sintética aplicada neste trabalho, com o objetivo de sintetizar as moléculas **Triaz-XC** e **Triamid-XC**, está apresentada no esquema 1. O índice “a” representa o esquema para as moléculas **Triaz-2X** e **Triamid-2C**, contendo duas cadeias alquílicas em cada braço, enquanto o índice “b” representa a molécula **Triaz-3X** e **Triamid-3C**, que apresenta três cadeias alquílicas.

Esquema 1. Metodologia sintética geral



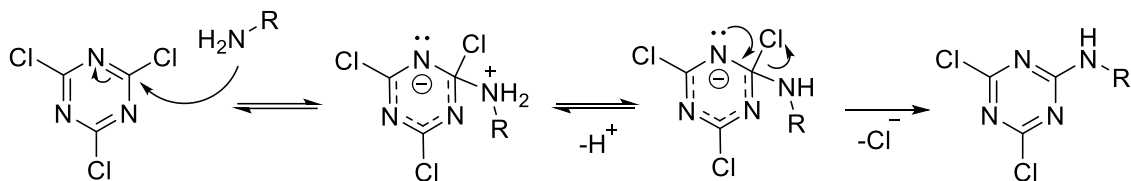
A metodologia sintética geral utilizada para a preparação das moléculas presentes nesse trabalho está ilustrada no esquema 1. O derivado da nitrila **1-a** e dos ácidos carboxílicos **2-a,b** já estavam disponíveis no grupo de pesquisa, tendo sido sintetizados por metodologias já bem estabelecidas e descritas.^{27,28} A rota sintética parte de uma condensação entre a nitrila de duas cadeias (**1-a**) e a tiossemicarbazida seguida de uma ciclização na presença de ácido trifluoroacético (TFA) em tolueno anidro a 60°C , seguindo uma metodologia já empregada no grupo de pesquisa.²⁹

Diante de algumas adversidades de síntese das moléculas **3-a** utilizando o procedimento envolvendo a utilização do TFA, que serão discutidas no tópico 5, as reações para síntese deste bloco construtor tiveram de ser alteradas. Na nova metodologia, o POCl_3 promove o acoplamento entre o ácido carboxílico (**2-a, b**) e a tiossemicarbazida resultando em uma espécie de dihidrazida, que então é desidratada pelo próprio POCl_3 para formar o 1,3,4-tiadiazol (**3-a, b**), de acordo com o que já foi reportado na literatura.³⁰

O preparo dos compostos finais da série **Triaz-XC** ocorre pelo mecanismo de substituição nucleofílica aromática na molécula de cloreto cianúrico (Esquema 2). Os elétrons presentes no nitrogênio do grupo NH_2 dos blocos construtores (**3-a, b**) atacam o carbono ipso ao Cl do cloreto cianúrico, formando um intermediário de Meisenheimer e, após a saída do átomo de cloro, a

aromaticidade é restaurada e o produto de substituição nucleofílica aromática formado.

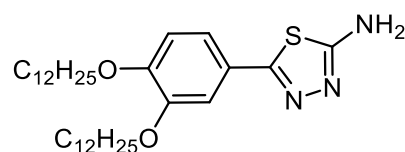
Esquema 2. Mecanismo proposto para a síntese dos mesógenos **Triaz-XC**.



Já para a síntese dos mesógenos **Triamid-XC**, ocorre via substituição nucleofílica acíclica entre os blocos construtores **3-a,b** e o 1,3,5-Benzenotricarbonil triclorado na presença de TEA, em mecanismo típico de formação de amidas. Os elétrons não-ligantes do nitrogênio do grupo NH_2 dos blocos construtores (**3-a,b**) atacam as carbonilas dos grupos cloreto de ácido, levando à formação de um intermediário tetraédrico. A ligação dupla da carbonila é restaurada com os átomos de cloro atuando como os grupos de saída ocasionando a formação das moléculas de interesse.

4.5 Sínteses

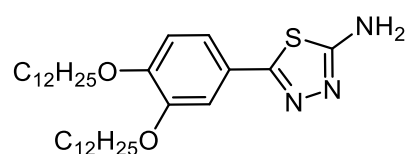
4.5.1 5-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-tiadiazol-2-amina (3-a)



Em um balão de 100 mL acoplado a um condensador, equipado a um tubo secante (CaCl₂) adicionou-se 2,0 g da 3,4-bis(dodeciloxi)benzonitrila (**1-a**) (4,24 mmol), 0,77 g de tiossemecarbazida (8,48 mmol) e 60 mL de uma mistura de tolueno anidro e ácido trifluoracético (2:1 V/V) como solvente. Essa mistura permaneceu sob agitação a temperatura de 60 °C durante 24h.

Após esse período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e o pH foi ajustado para 6 com uma solução de hidróxido de sódio 10 M, gerando um precipitado. O sólido resultante foi filtrado, dissolvido em diclorometano e extraído 3 vezes com 20 mL de água empregando um funil de separação. A fração orgânica foi seca com sulfato de sódio e filtrado via gravidade utilizando papel pregueado e concentrado. O material resultante foi recristalizado em acetato de etila, resultando em 1,64 g de um sólido amarelo. O ponto de fusão observado foi de 85 °C, coerente com o valor encontrado na literatura de 82 °C¹⁹. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7,34 – 7,27 (s, 1H), 7,11 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 6,78 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 4,10 – 3,92 (m, 4H), 1,80 (m, 4H), 1,45 (m, 4H), 1,39 – 1,21 (m, 33H), 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H).

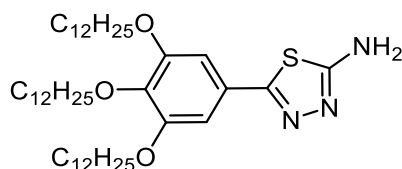
4.5.2 5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-tiadiazol-2-amina (3-a).



Em um balão de 100 mL acoplado a um condensador, equipado com tubo secante (CaCl₂), foram adicionados 2,00 g de ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzóico (**2-a**) (2,96 mmol) e 0,27 g de tiossemecarbazida (2,96 mmol), que foram solubilizados em 5 mL de cloreto de fosforila, sendo a mistura aquecida a 80 °C por 5 horas. Após esse período, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e foi adicionado 50 ml de água deionizada de forma gradual, formando uma mistura heterogênea que permaneceu por 24 horas em refluxo a temperatura de 100 °C. O material resultante foi neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio (10 M) gerando um precipitado que foi filtrado, e purificado através de uma recristalização com etanol. Após a purificação, foi obtido 0,65 g de um sólido rosa pálido, cujo ponto de fusão observado foi de 84 °C, o que condiz com o observado na literatura de 82 °C²³.

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7,46 (d, J = 2,1 Hz, 1H), 7.18 (dd, J = 8,3, 2,1 Hz, 1H), 6,86 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 4,04 (m, 4H), 1,83 (m, 4H), 1,51 – 1,42 (m, 4H), 1,26 (m, 32H), 0,89 (t, J = 6,7 Hz, 6H).

4.5.3 5-[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-tiadiazol-2-amina (**3-b**).

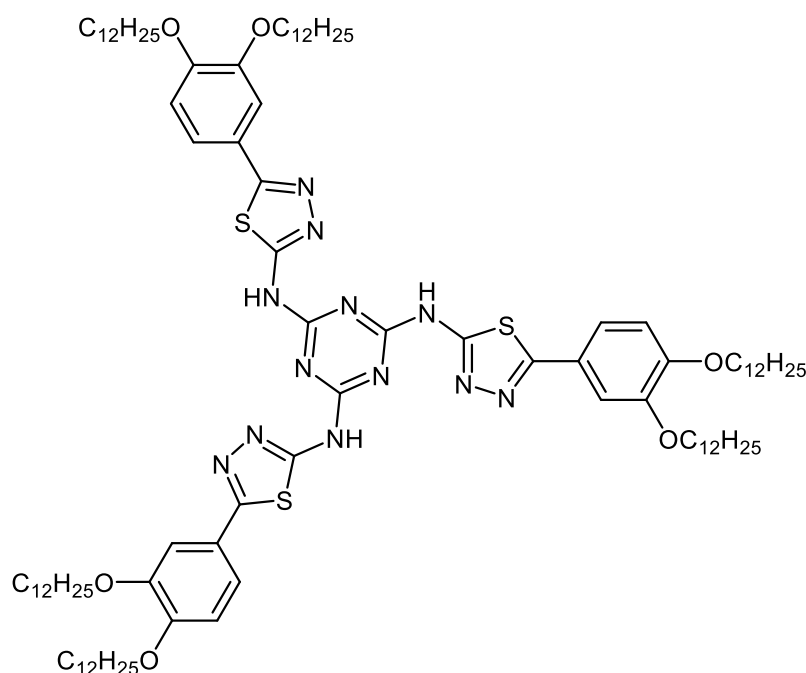


Em um balão de 100 mL acoplado a um condensador, equipado com tubo secante (CaCl₂), foram adicionados 2,00 g de ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (**2-b**) (2,96 mmol) e 0,27 g de tiossemecarbazida (2,96 mmol), que foram solubilizados em 5 mL de cloreto de fosforila, sendo a mistura permaneceu sob agitação a temperatura de 80 °C por 5 horas. Após esse período o sistema foi resfriado, o tubo secante foi retirado e adicionou-se 50 mL de água deionizada de forma gradual, formando uma mistura heterogênea que permaneceu por 24 horas em refluxo a temperatura de 100 °C. O material resultante foi neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio 10 M gerando um precipitado que foi filtrado. O material resultante foi purificado através da

recristalização com etanol, sendo obtido 1,16 g de um sólido branco. O ponto de fusão observado foi de 45 °C.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9,70 (s, 2H), 6,88 (s, 2H), 3,98 (m, 6H) 1,85 – 1,77 (m, 4H), 1,77 – 1,71 (m, 2H), 1,46 (m, 6H), 1,33 – 1,23 (m, 48H), 0,88 (m, 9H).

4.5.4 $\text{N}^2, \text{N}^4, \text{N}^6$ -tris{5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-tiadiazol-2-il}-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (Triaz-2C).

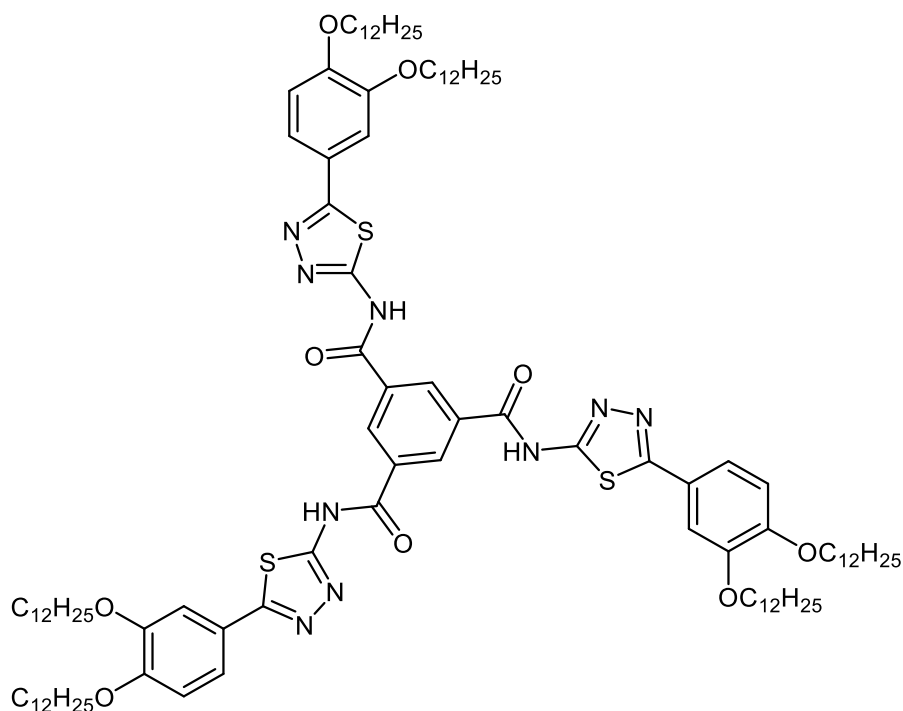


Em um balão de 3 bocas de 125 mL acoplado a um sistema de refluxo e em atmosfera de argônio, foram adicionados 0,6 g do **3-a** (1,1 mmol), 0,27 g de carbonato de potássio (2,0 mmol) e 30 mL de butanona. Em seguida foi adicionado 0,06 g de cloreto cianúrico (0,33 mmol). A mistura reacional permaneceu sob refluxo em atmosfera de argônio durante 1 hora e, após esse período, o sistema de argônio foi substituído por um tubo secante (CaCl_2), permanecendo assim durante 24 horas a 80 °C. A mistura reacional obtida foi diluída em diclorometano, transferida para um funil de separação e lavada 3 vezes com 20 mL de água. Em seguida, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio, filtrada via gravidade, e o solvente removido à pressão reduzida. O

material remanescente foi recristalizado em acetato de etila, resultando em 200 mg (33 %) de um sólido amarelo. **Pf:** Cr - 165,7 °C - Col_x - 235,5 °C - Iso.

RMN de ¹H (400 MHz, tetracloreto, 140 °C) δ ppm: 7,46 (s, 6H), 6,91 (s, 3H), 4,04 (s, 12H), 1,79 (s, 15H), 1,48 (s, 12H), 1,28 (s, 95H), 0,87 (s, 18H).

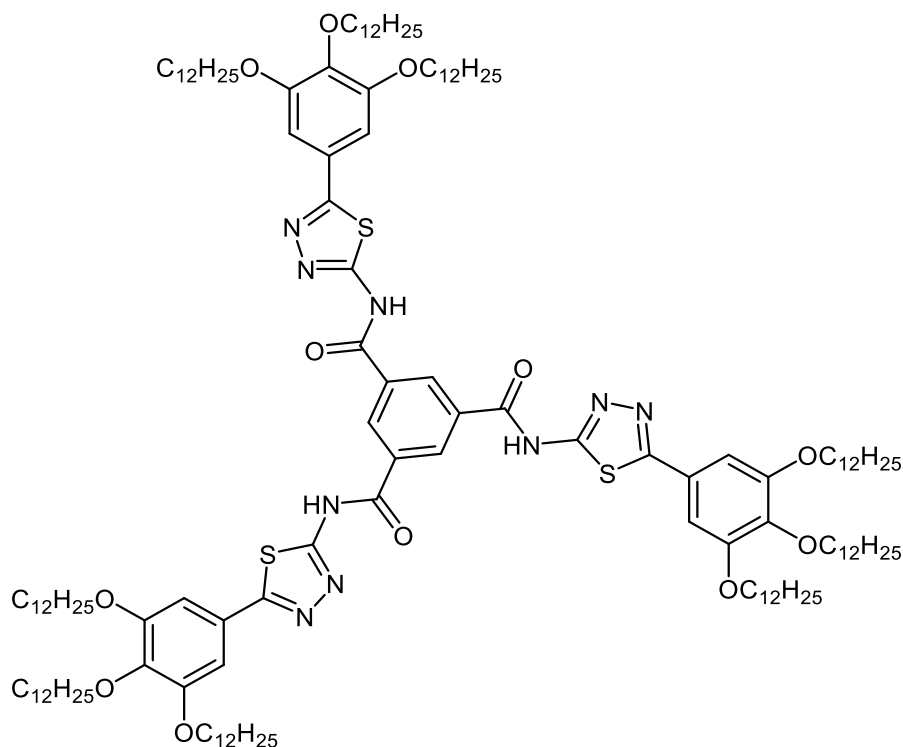
4.5.5 N¹,N³,N⁵-tris{5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-tiadiazol-2-il}benzeno-1,3,5-tricarboxamida (Triamid-2C).



Em um balão de 100 mL, acoplado a um sistema de refluxo sob fluxo de argônio foi adicionado 0,6 g de **3-a** (1,1 mmol) que foi solubilizado em 10 mL diclorometano anidro. Em seguida, foi adicionado 0,088 g de tricloreto de ácido trimésico (0,33 mmol), solubilizado em 10 mL de diclorometano anidro. Posteriormente foi adicionado lentamente 0,46 mL de trietilamina (3,33 mmol). A mistura reacional permaneceu em refluxo por 24 horas a 40 °C. Após esse período a solução foi rotaevaporada, e o sólido obtido foi solubilizado em clorofórmio, forçado sua precipitação com a adição de etanol, e o produto foi isolado via centrifugação. Com isso, foram obtidos 200 mg (33 %) de um sólido bege. **Pf:** Cr - 177,6 °C – Col_h - 256,5 °C - Iso

RMN de ^1H (400 MHz, tetracloreto, 140 °C) δ ppm: 9,17 – 9,01 (m, 2H), 7,53 (s, 3H), 7,43 (s, 3H), 6,94 (s, 3H), 4,07 (m, 12H), 1,82 (m, $J = 9,4$ Hz, 12H), 1,50 (m, 12H), 1,29 (m, 96H), 0,87 (m, 18H).

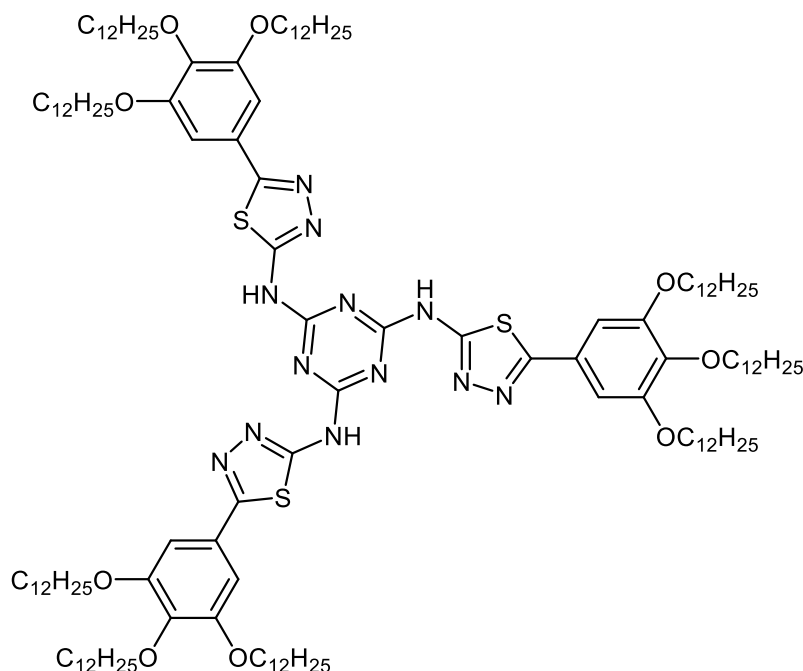
4.5.6 $\text{N}^1, \text{N}^3, \text{N}^5$ -tris{5-[3,4,5-tris(dodeciloxi)]fenil}-1,3,4-tiadiazol-2-il}benzeno-1,3,5-tricarboxamida (Triamid-3C).



Utilizando um balão schlenk de 125 mL com 3 bocas, as quais foram acopladas a um sistema de refluxo e um sistema de gás inerte (argônio), foram adicionados 0,5 g de **3-b** (0,68 mmol) e 0,055 g de tricloreto de ácido trimésico (0,21 mmol). Esses foram solubilizados em 20 ml de diclorometano anidro e, em sequência, foram adicionados lentamente 0,28 ml de trietilamina seca (2,07 mmol), e a mistura reacional permaneceu sob agitação por 24 horas, na temperatura de 40 °C. A solução resultante foi concentrada e recristalizada em acetato de etila, obtendo um sólido ocre com um rendimento de 54 %. **Pf:** Cr – 192 °C - Col_x - 240,6 °C - Iso.

RMN de ^1H (400 MHz, tetracloreto, 140 °C) δ ppm: 8,95 (s, 2H), 8,78 (s, 3H), 6,98 (s, 6H), 3,89 (m, 18H), 1,69 – 1,53 (m, 14H), 1,32 (m, 18H), 1,11 (m, 144H), 0,70 (m, 27H).

4.5.7 $\text{N}^2, \text{N}^4, \text{N}^6$ -tris{5-[3,4,5-tris(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-tiadiazol-2-il}-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (Triaz-3C).



Em um balão Schlenk de 125 mL com 3 bocas e acoplado a um sistema de refluxo, foram adicionados 0,5 g de **3-b** (0,68 mmol), 0,038 g de cloreto cianúrico (0,21 mmol), 20 mL de butanona e 0,17 g de K_2CO_3 (1,24 mmol). A reação foi mantida a 80 °C sob atmosfera de argônio por 24 horas. Em seguida, a solução reacional foi filtrada para remover o excesso de K_2CO_3 presente no meio. Posteriormente, o material foi concentrado e extraído com diclorometano e água. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada via gravidade e a fração líquida concentrada.

Infelizmente, diversos tratamentos foram realizados para purificar a molécula **triaz-3C**, porém sem sucesso, impossibilitando a caracterização do material e demais estudos. Diante disso, as perspectivas para essa molécula incluem a reprodução da síntese futuramente e a investigação de um processo de purificação adequado.

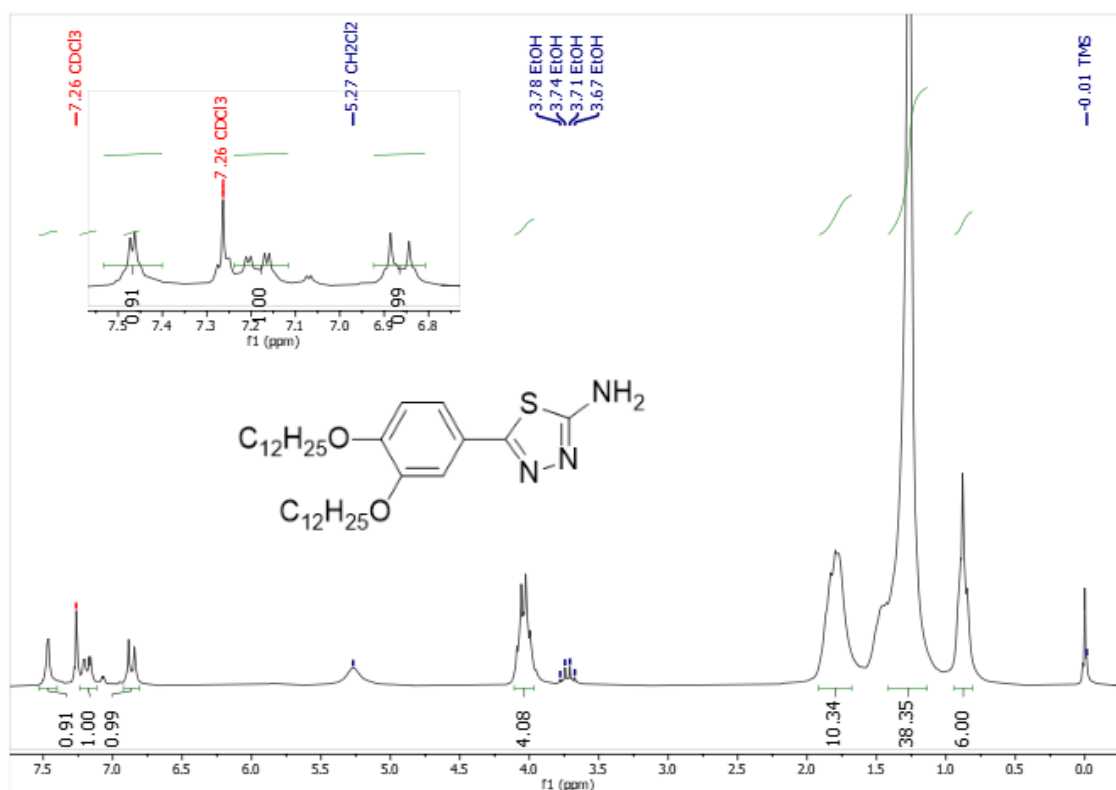
5 Resultados e discussão

5.1 Caracterizações

5.1.1 Caracterização dos intermediários reacionais

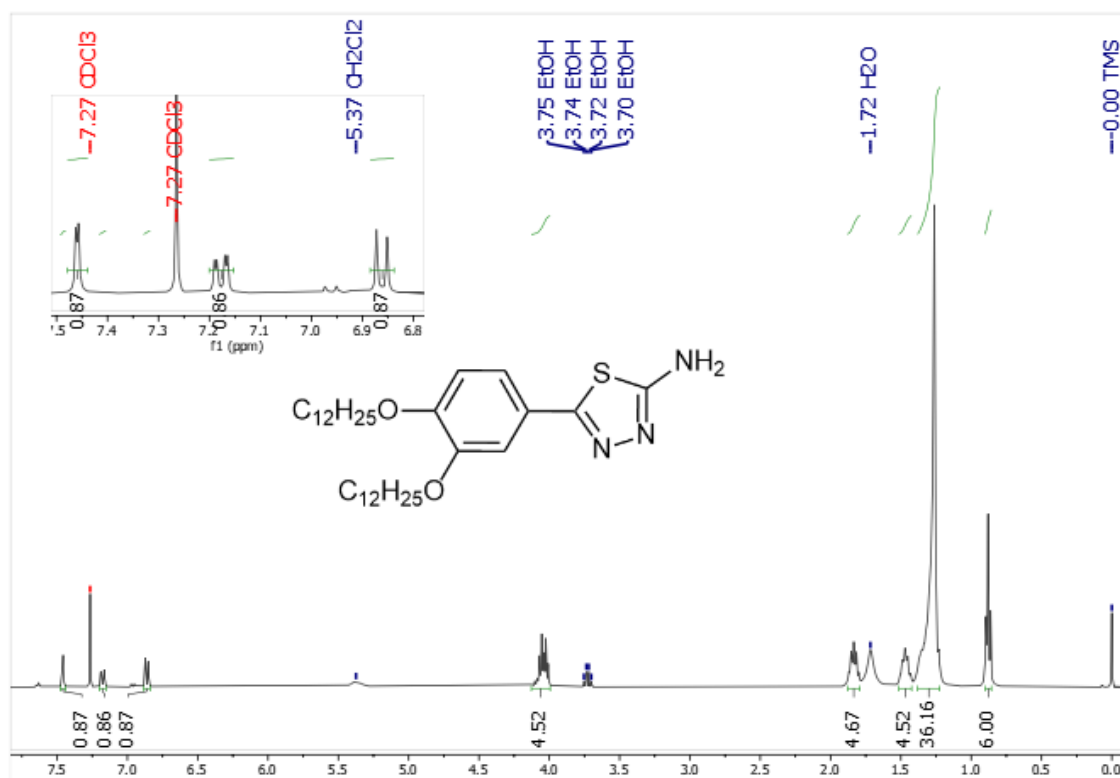
Como apresentado no tópico 4, os intermediários **3-a, b** foram sintetizados através de duas metodologias distintas. Ao aplicar a metodologia com TEA, houve formação da amina de interesse, mas simultaneamente a amida também era formada em altas temperaturas. Isso gerou uma mistura de produtos com um fator de retenção (R_f) semelhante, impedindo a separação dos produtos de forma eficiente através de coluna cromatográfica. No entanto, foi possível contornar esse problema realizando a síntese em temperaturas mais baixas. Assim, a faixa de temperatura de 55 °C a 65 °C se mostrou mais eficiente neste caso, evitando a hidrólise da nitrila à amida primária ou ao ácido carboxílico correspondente.³¹ A figura 10 ilustra o espectro de RMN de ^1H referente à molécula **3-a** partindo da **1-a**, confirmando a obtenção do composto. No espectro é possível observar a presença de sinais referentes à água e a etanol, conforme indicados na figura. Ao comparar com o espectro de RMN de ^1H do mesmo composto, porém, realizado através da metodologia com cloreto de fosforila (**2-a**) (Figura 11), observa-se que os picos apresentados são coerentes. Contudo, a amostra **3-a** partindo de **1-a** apresenta alguma impureza não identificada na forma de uma banda alargada na região de 1,8 ppm, sobrepondo com hidrogênios ligados ao carbono beta ao oxigênio do grupo alcóxila, comprometendo a integração e confirmação de pureza. Como a metodologia sintética utilizando POCl_3 e o precursor **2-a** demonstra maior eficiência para a obtenção do produto de interesse, sem a formação de subprodutos indesejados, simplificando a purificação dos compostos. Por esse motivo, esta metodologia foi aplicada para a síntese do composto análogo com 3 cadeias alquílicas periféricas (**3-b**).

Figura 10. Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz da molécula **3-a** partindo do composto **1-a** em CDCl_3 .



Fonte: Do autor (2024).

Figura 11. Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz da molécula **3-a** partindo do **2-a** em CDCl_3 .



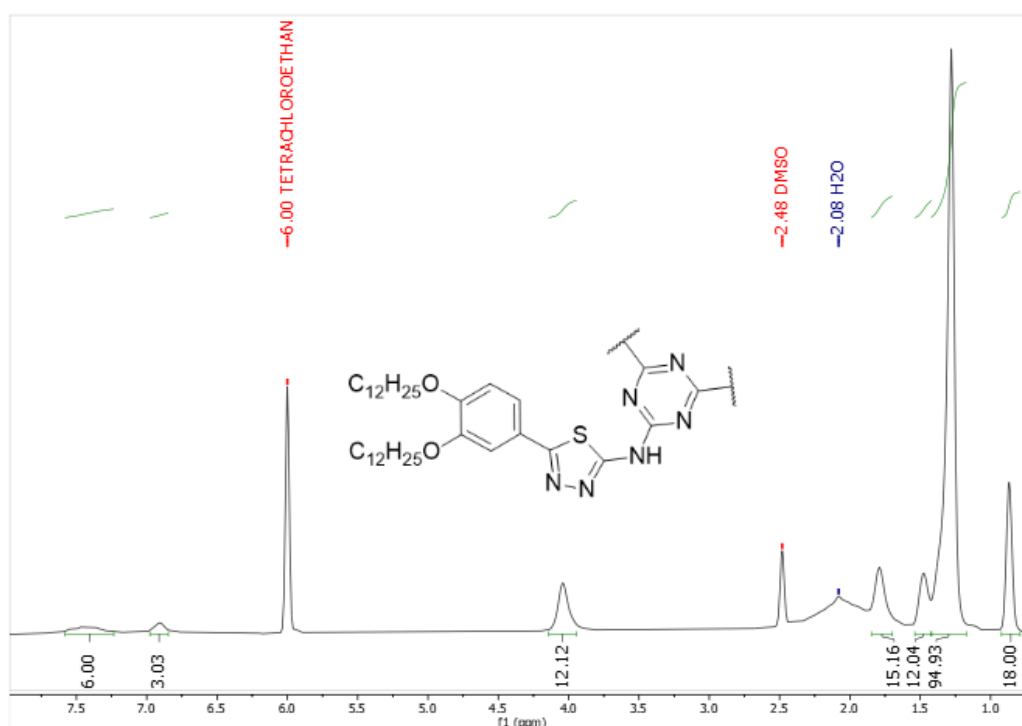
Fonte: Do autor (2024).

5.1.2 Caracterização das moléculas finais

Um grande desafio encontrado neste trabalho foi a caracterização dos compostos finais, uma vez que todos apresentaram forte formação de agregados devido à grande sobreposição dos orbitais π - π e ligações de hidrogênio, dificultando sua caracterização e investigação.³² No entanto, neste trabalho, não foram feitas análises para investigar a formação e tipos de tais agregados.

Essas interações dificultaram a obtenção dos espectros de RMN de ^1H , principalmente na região acima de 6,5 ppm, onde estão localizados os hidrogênios aromáticos. Houve diversas tentativas ao realizar as análises, principalmente pelo uso de misturas de solventes deuterados, algo já bem aplicado no grupo de pesquisa. Porém, todas foram sem sucesso. Diante disso, a forma mais eficaz foi através de aquecimento para tentar desfazer os agregados. Assim, através de uma colaboração com o Dr. Harald Bock, pesquisador do Centre de Recherche Paul Pascal (França), essas moléculas foram analisadas à temperatura de 140 °C, utilizando 1,1,2,2-tetracloreto de etano deuterado com gotas de DMSO- d_6 .

Figura 12. Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz da molécula final **Triaz-2X** em tetracloreto de etano contendo gotas de DMSO- d_6 a 140°C.

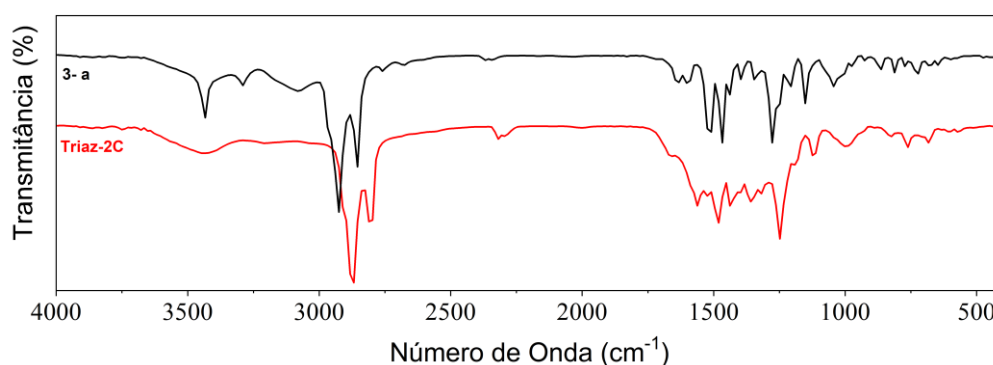


Fonte: Do autor (2024).

Como é observado na figura 12, os picos referentes aos hidrogênios presentes nas cadeias alquílicas apresentam integrais coerentes entre si, exceto o pico em 1,75 ppm, que, por estar sobreposto ao sinal da água, apresenta valor de integração distorcido. Também é observado neste espectro que o pico em 2,08 ppm da água está levemente alargado, o que ocorre devido ao aumento de temperatura. Acima de 6,5 ppm, seria esperado observar 3 picos referentes aos hidrogênios no anel aromático ligados às cadeias alquílicas, sendo eles um singlete, um duplete e um duplo duplete (no caso de ser observado acoplamento 4J). No entanto, a formação de agregados impossibilitou que esses sinais fossem observados de forma nítida. O que é possível analisar é um primeiro sinal singlete coerente com as integrais em 6,9 ppm e uma banda que suprime os outros dois sinais aromáticos esperados, resultando em um único sinal alargado em 7,46 ppm.

Diante das dificuldades de caracterizar a molécula através da análise de RMN de ^1H , a molécula também foi estudada por análise de infravermelho, comparando os espectros para a molécula precursora, que é o **3-a**, e a **triaz-2C**, de acordo com a figura 13.

Figura 13. IV comparativo dos compostos **3-a** e **Triaz-2C**.

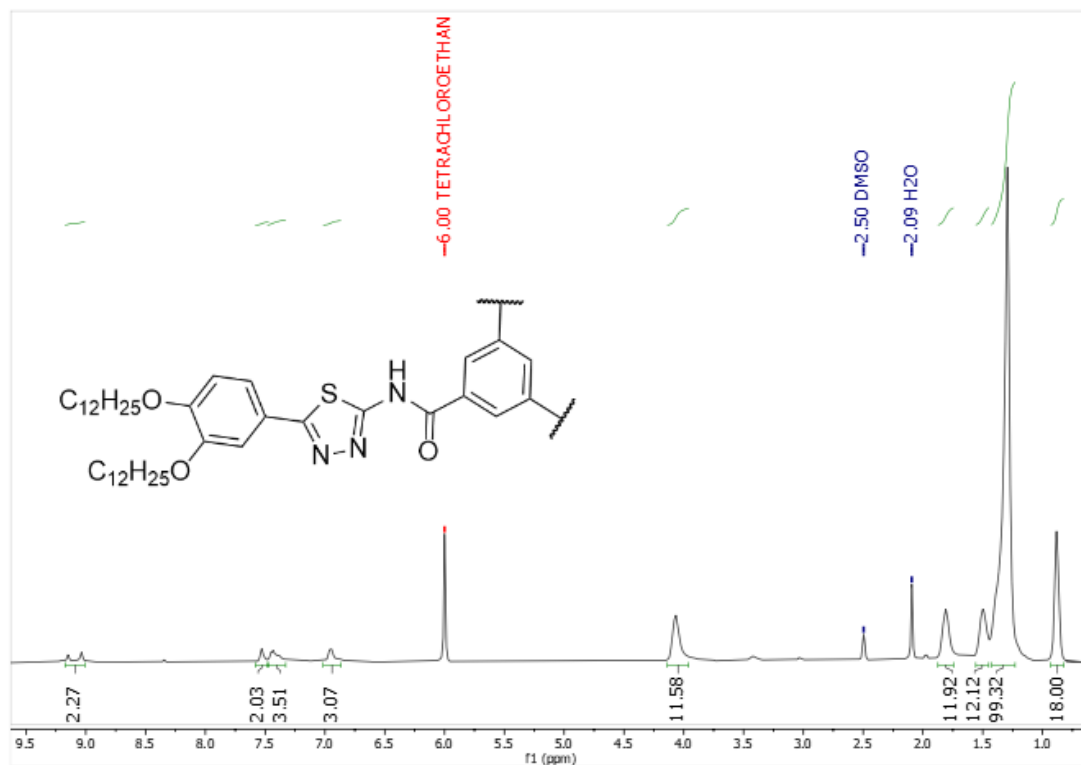


Fonte: Do autor (2024)

Na figura 13, é observado que no espectro da molécula **3-a** há um pico próximo a 3500 cm^{-1} e outro menor em 3400 cm^{-1} ,³³ característicos de uma amina primária. Comparando com o espectro da **Triaz-2C** é observado o desaparecimento dos picos característicos de amina primária e o surgimento de uma banda mais alargada na mesma região característico de uma amina

secundária. Outra característica observada ao comparar os dois espectros é o deslocamento dos sinais referentes aos grupos CH₂ das cadeias alquílicas, que de 2925 cm⁻¹ vão para 2882 cm⁻¹

Figura 14. Espectro de RMN de ¹H de 400 MHz da molécula final **Triamid-2C** em tetracloreto de carbono contendo gotas de DMSO-d₆ a 140°C.



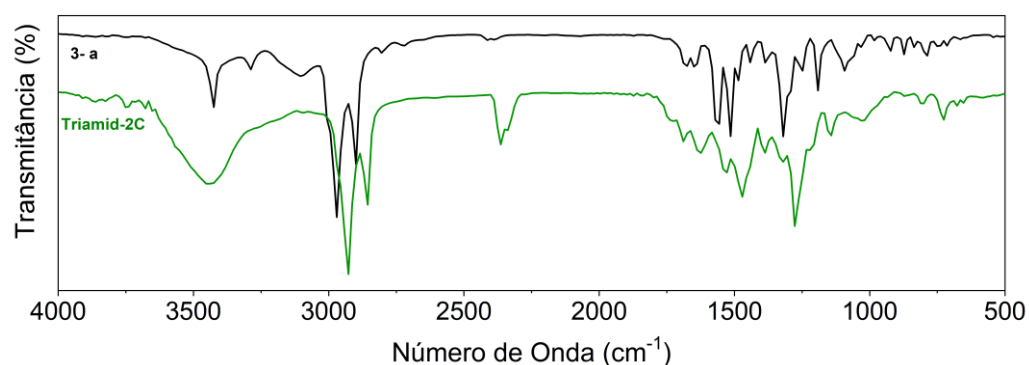
Fonte: Do autor (2024).

O espectro de RMN de ¹H para a **Triamid-2C** (Figura 14) da mesma forma apresenta picos corretos nas cadeias alquílicas do composto, mas não é possível definir a multiplicidade dos sinais na região acima de 6,5 ppm, onde estão presentes os hidrogênios ligados aos anéis aromáticos. A princípio, deveria ser observado sinais de um singlete, um duplete e um duplo duplete nessa região. No entanto, os sinais indicam que esses hidrogênios estão presentes, mas a multiplicidade não pode ser determinada com precisão. Acima de 9 ppm, deveriam ser observados sinais referentes aos hidrogênios do anel aromático central, mas os sinais presentes no espectro não são conclusivos.

Ao analisar o espectro de infravermelho (Figura 15) para a molécula **Triamid-2C**, comparada ao seu precursor **3-a**, é observado o desaparecimento dos picos característicos de amina primária e o surgimento de uma banda mais

alargada na mesma região característico de uma amida secundária. Outro indício da formação do composto de interesse é o surgimento de uma banda em 1689 cm^{-1} , que está associada à carbonila presente no grupo amida, e da mesma foram os picos referentes aos grupos CH_2 também sofrem um deslocamento.

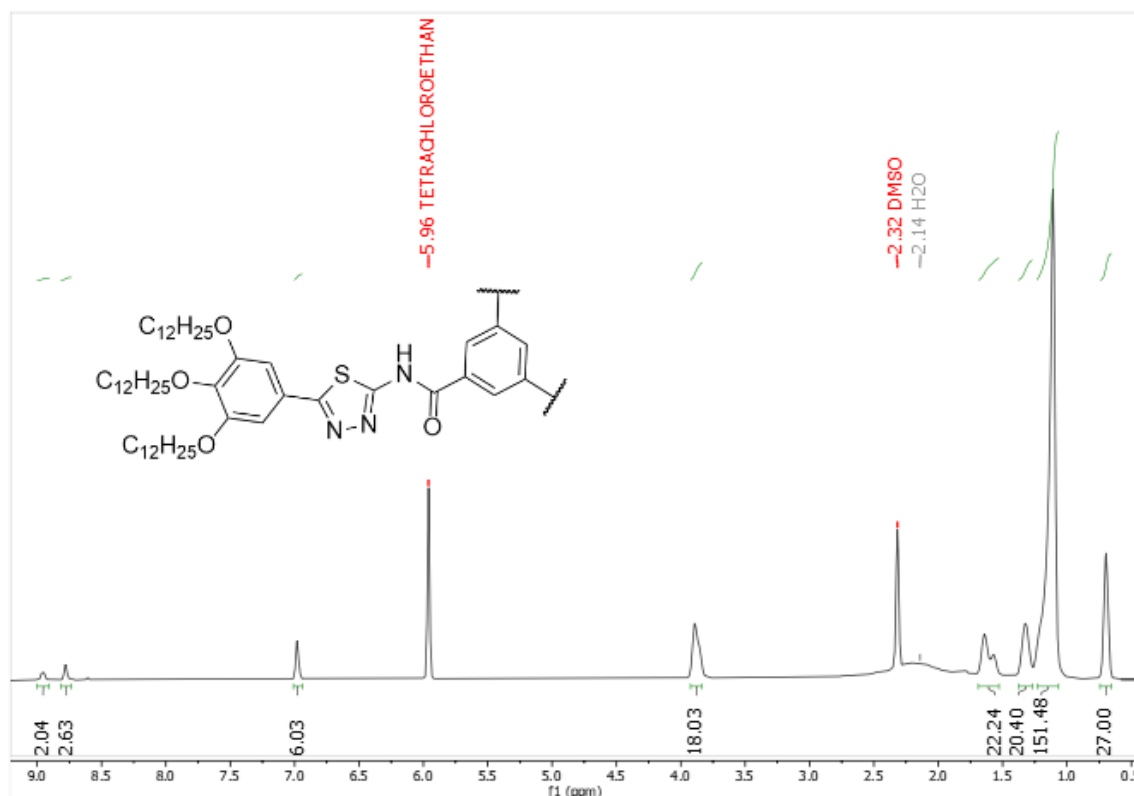
Figura 15. IV comparativo entre compostos **3- a** e **Triamid-2C**.



Fonte: Do autor (2024).

A última amostra caracterizada foi a **Triamid-3C**, na qual a análise foi conduzida da mesma forma que nas demais amostras. No entanto, essa amostra apresentou um espectro de RMN de H^1 mais coerente, no qual todos os sinais coincidem com o esperado, confirmando a formação da molécula de interesse, conforme mostrado na Figura 16.

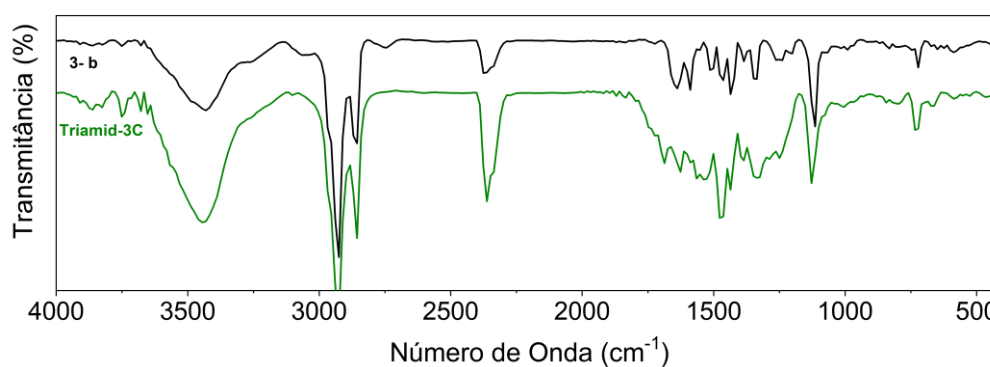
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz da molécula final **Triamid-3C** em tetracloreto de carbono contendo gotas de DMSO-d_6 a 140°C .



Fonte: Do autor (2024).

De acordo com a figura 17, referente aos espectros de infravermelho da **Triamid-3C** e de seu precursor **3-b**, não ficam evidentes os sinais da amina primária, pois devido o alargamento de sinal não aparecem as duas bandas típicas. Sendo assim não é possível confirmar o surgimento da amida. Contudo é observado o surgimento de um pequeno pico em 1650 cm^{-1} , que pode estar relacionado à carbonila do grupo amida.

Figura 17. IV comparativo entre compostos **3-b** e **Triamid-3C**.



Fonte: Do autor (2024).

5.2 Análises Térmicas

O comportamento mesomórfico, tanto dos precursores **3-a, b** quanto das moléculas **Triaz-2C** e **Triamid-XC**, foi estudado por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP). A tabela 1 descreve as temperaturas de transição observadas para os compostos finais neste equipamento. Os dados mostram que o centro benzenotricarbonil resultou em temperaturas de transição levemente maiores do que a triazina, porém com uma maior faixa de mesomorfismo. Já o aumento no número de cadeias periféricas, de 6 (**Triamid-2C**) para 9 (**Triamid-3C**) promoveu efeitos adversos, aumentando a temperatura de fusão e reduzindo o ponto de clareamento e, por consequência, reduzindo a faixa de mesomorfismo. Isso sugere que, para esse tamanho de centro rígido, 6 cadeias alcóxilas periféricas é melhor do que 9.

Tabela 1. Temperaturas de transição medidas por MOLP para as moléculas finais, bem como as respectivas fases observadas, além da temperatura de decomposição térmica do material.

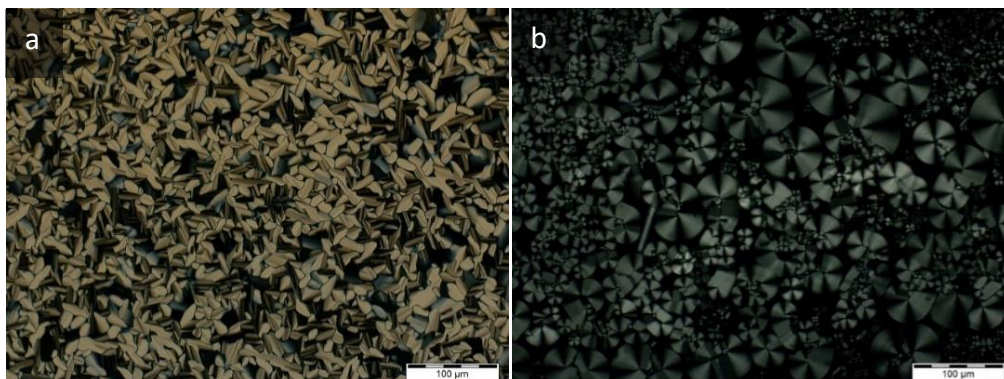
Composto	Transições – T / °C	T _{Dec} /°C
Triaz-2C	Cr - 165,7 - Col _x , - 235,5 - Iso Iso - 220 - Col _x , - 175,8 - Cr	285
Triamid-2C	Cr - 177,6 – Col _x - 256,5 - Iso Iso - 244,5 – Col _x - 175,3 - Cr	280
Triamid-3C	Cr – 192 - Col _x - 240,6 - Iso Iso – 218 - Col _x - 194,5 - Cr	320

Cr: Cristalização; Iso: Líquido isotrópico; Col_x: mesofase colunar não confirmada. A temperatura de decomposição térmica (T_{dec}) foi considerada como sendo o início de perda de massa pelo material, nas medidas de TGA.

As moléculas precursoras já foram reportadas na literatura por Parra et al. (2012)¹⁹. As texturas observadas na figura 18 corroboram com o que já foi publicado, indicando que ambas as estruturas são cristais líquidos e apresentam uma mesofase colunar não identificada. O ponto de fusão para o mesógeno **3-a** descrito na literatura é de 82 °C, que é coerente com o ponto de fusão observado através do MOLP que foi de 85 °C. No entanto, o mesógeno **3-b** apresentou um

ponto de fusão de 45 °C, diferente do que foi reportado, onde é descrita uma mesofase à temperatura ambiente.

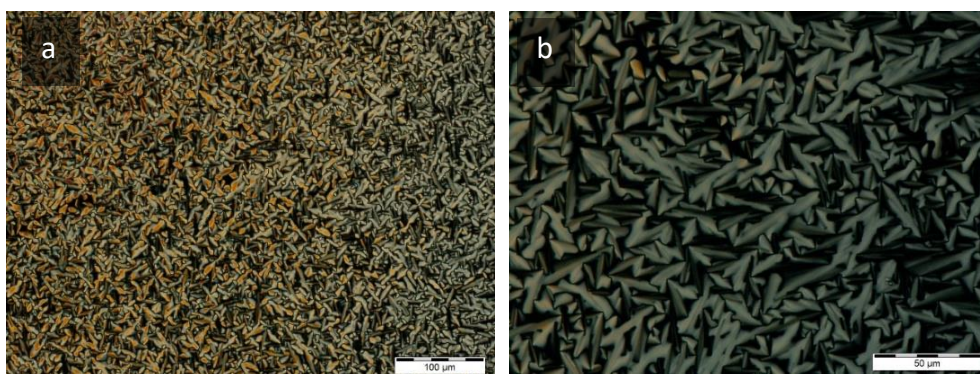
Figura 18. Imagens do MOLP dos materiais precursores **3- a,b**.



Legenda: Texturas observadas para os compostos (a) 3-a a 112 °C e (b) 3-b a 145°C, ambos no resfriamento a partir do estado líquido. Lente: 100X.

Com as análises de MOLP da molécula final **triaz-2C** (Figura 19) é possível observar que o material é um cristal líquido, pois apresenta textura característica de uma mesofase líquido-cristalina colunar, provavelmente do tipo colunar hexagonal (Col_h). Para uma melhor confirmação do tipo de organização molecular, medidas de difratometria de raios X ainda deverão ser realizadas.

Figura 19. Análise de MOLP da amostra **Triaz-2C**.

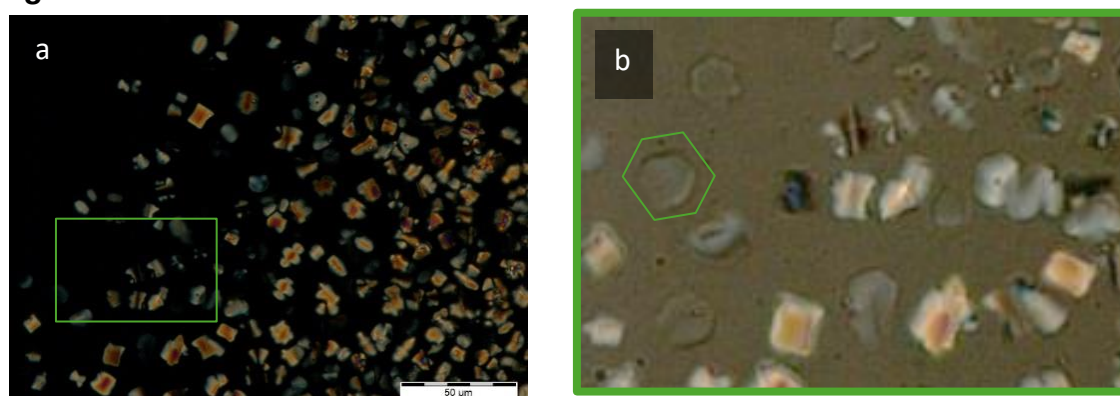


Legenda: (a) lente: 100X, (b) lente 200X, T: 236°C.

A figura 20, referente ao composto **triamid-2C**, demonstra a obtenção de um cristal líquido colunar hexagonal. Na imagem **a** regiões aparentemente vazias são observadas ao analisar o mesógeno com o polarizador completamente cruzado. No entanto, ao analisar a imagem **b**, descruzando o

polarizador a 20 °, observa-se a presença de domínios hexagonais perfeitamente alinhados. Este alinhamento torna o mesógeno incapaz de desviar o plano da luz polarizada, tornando-os imperceptíveis na imagem **a**. Essa característica de grande capacidade organizacional, demonstra que esse mesógeno é promissor para possíveis aplicações com o princípio de transporte unidimensional e emissão unidirecional de luz, ambos discutidos anteriormente.

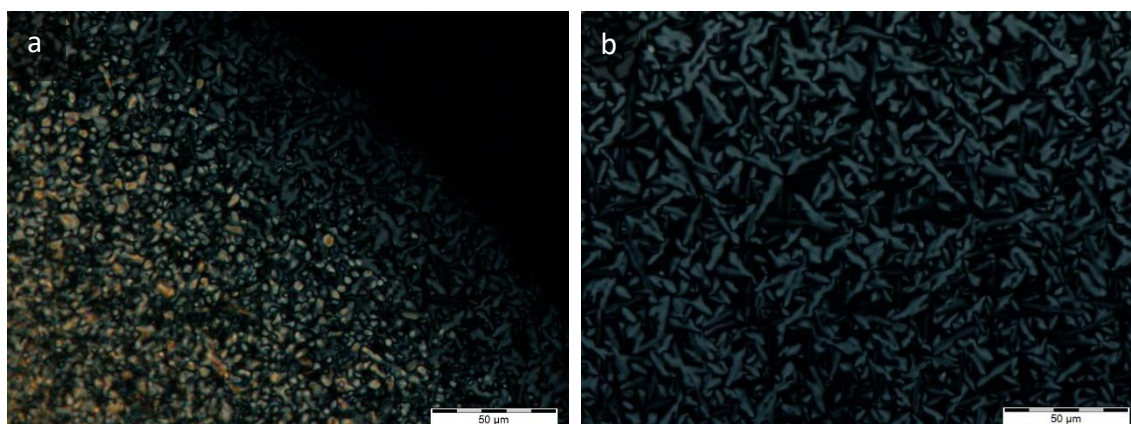
Figura 20. Análise de MOLP da amostra **Triamid-2C**.



Legenda: Texturas observadas no MOLP (200X) para o composto **Triamid-2C** na temperatura de 238,2 °C no resfriamento a partir do líquido isotrópico com (a) polarizadores completamente cruzados. A figura (b) corresponde a uma aproximação da região delimitada da figura (a), com polarizadores descruzados em 20° e com o brilho da foto alterado para facilitar a visualização da textura pseudo isotrópica.

Na Figura 21, referente ao composto **Triamid-3C** é possível observar a obtenção de uma mesofase colunar. No entanto, através de análises prévias, ainda não é possível concluir muitas informações sobre seu grau de organização.

Figura 21. Análise de MOLP da amostra **Triamid-3C**



Legenda: (a) e (b) lente com 500x de aumento, T: 223 °C.

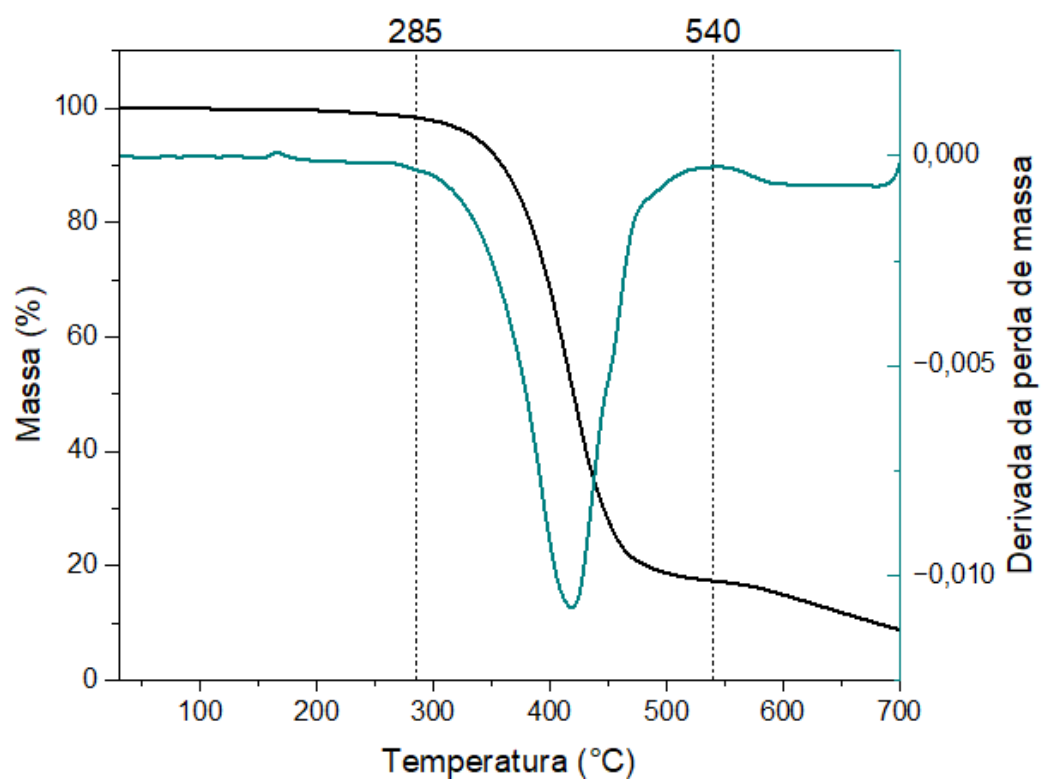
Diante dos resultados observados pelo MOLP, para caracterizar melhor o material, seria necessário analisar esses compostos por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Isso permitiria compreender se as temperaturas observadas no MOLP são coerentes com as temperaturas obtidas no equipamento, assim como para obter valores referentes às respectivas entalpias de transição de fases. Contudo, algumas tentativas foram feitas, mas os resultados não foram conclusivos devido a algum problema na amostra e até defeito no equipamento, que no momento em questão apresentava desvio na linha base, impossibilitando a obtenção de resultados promissores e conclusivos.

Futuramente, os compostos obtidos também serão analisados por difratometria de raios X (DRX), a fim de confirmar a organização molecular na mesofase, complementando as informações obtidas através das texturas observadas pelo MOLP.

Para conhecer melhor a estabilidade térmica dos materiais preparados, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA). Os gráficos estão apresentados abaixo (Figuras 22-24) e as temperaturas de início da decomposição térmica das moléculas são sumarizadas na tabela 1.

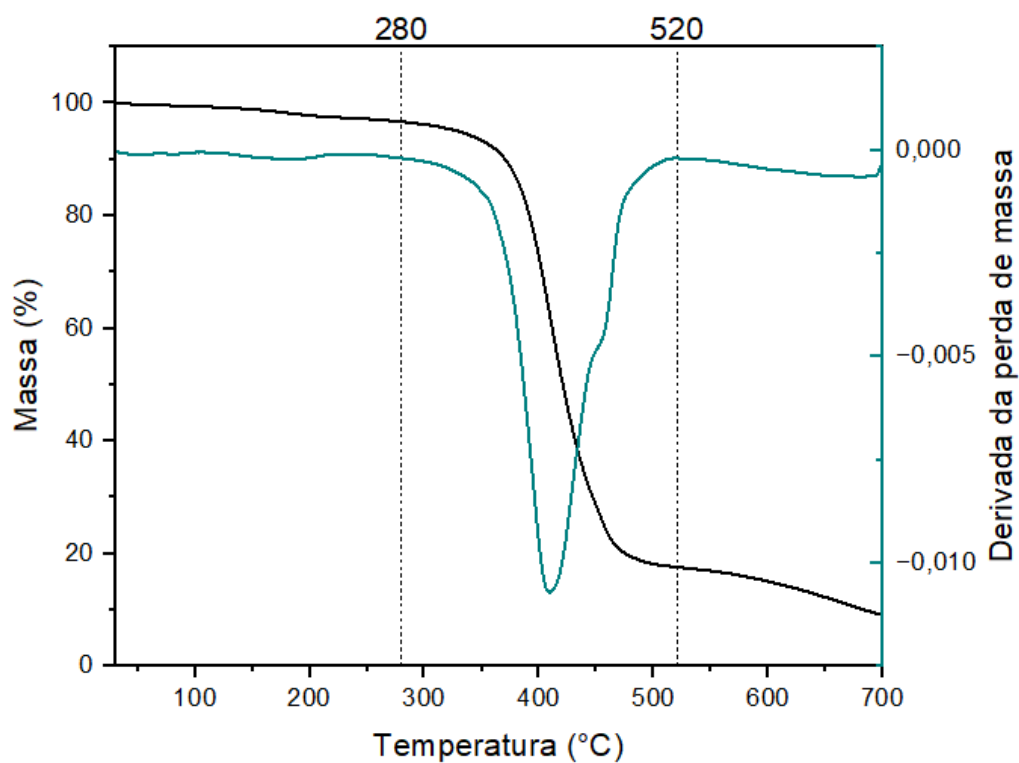
Diante da figura 22, é constatado que a **Triaz-2C** começa a se decompor significativamente a partir da temperatura de 285 °C, e é decomposto completamente a 540 °C. No entanto, antes dessa temperatura, existem pequenas regiões de perda de massa que podem ser referentes a algum solvente residual presente na amostra, ou ainda, em temperaturas mais elevadas o que pode estar atrelado a formação de produtos da decomposição do material que se decompõem posteriormente, de qualquer maneira em suma a análise demonstra que o material apresenta perda de massa em alta temperatura, revelando uma boa estabilidade térmica.

Figura 22. TGA amostra Triaz-2C.



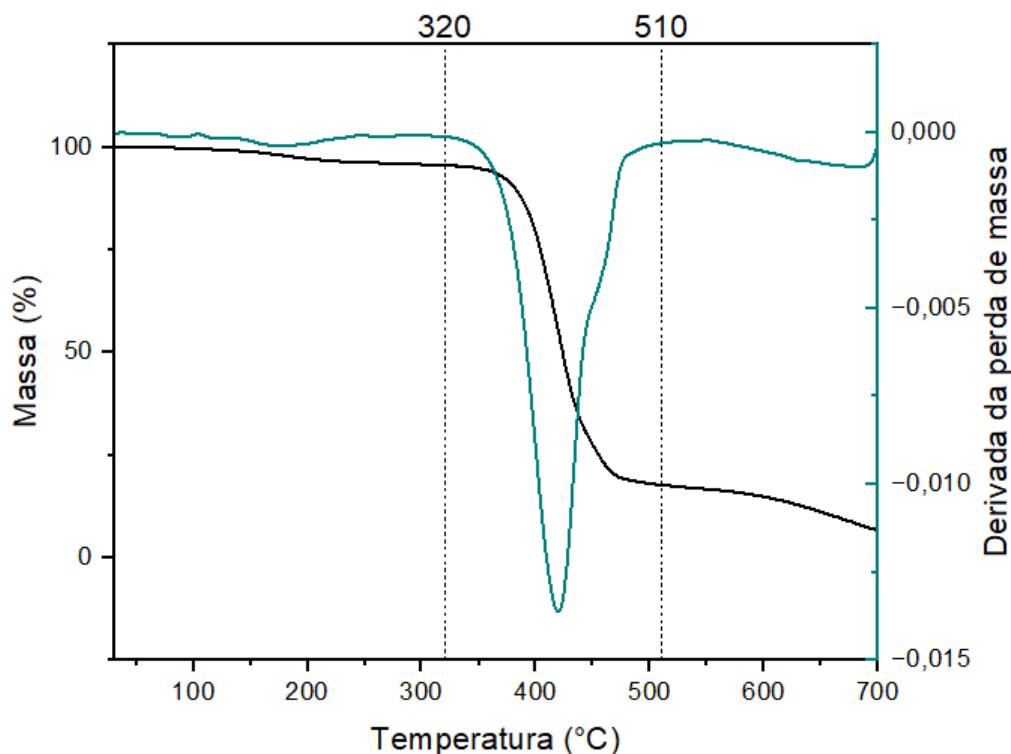
Fonte: Do autor (2024).

Figura 23. TGA amostra Triamid-2C.



Fonte: Do autor (2024).

Figura 24. TGA amostra Triamid-3C.



De forma semelhante, as figuras 23 e 24, referentes às TGAs das amostras **Triamid-2C** e **Triamid-3C**, respectivamente, apresentam análises semelhantes à discutida anteriormente. No entanto, a **Triamid-3C** apresenta maior estabilidade térmica onde a amostra começa a decomposição em 320 °C e termina em 510°C, em comparação com sua análoga de duas cadeias **Triamid-2C** que demonstra o início da sua decomposição em 285 °C e o fim em 520 °C. Assim, o maior número de cadeias alquílicas parece estar associado à maior estabilidade térmica do material.

Ao comparar os dados de transição de fase e início de decomposição térmica descritos na tabela 1, observa-se uma diferença considerável entre as temperaturas de transição para o líquido isotrópico e a temperatura T_{dec} . A exceção é o produto **Triamid-2C**, cujas temperaturas são relativamente próximas (≈ 20 °C). Essas diferenças deveriam permitir um aquecimento do material, por MOLP e DSC, sem que ocorressem problemas de decomposição. Entretanto, por MOLP, observa-se que na transição ao isotrópico ocorre um escurecimento do material, como também formação de pequenas bolhas. Além

disso, as temperaturas de transição começam a ficar menores e a histerese térmica entre transições no aquecimento e resfriamento ficam maiores. Isso sugere que o material já esteja sendo decomposto em temperaturas anteriores às determinadas por TGA. É importante ressaltar que o TGA indica o momento em que a massa do material está sendo reduzida. Entretanto, quebras de ligações e/ou modificações da estrutura do material podem ocorrer sem perda de massa, já sendo responsáveis pela decomposição térmica. Além disso, nas medidas de MOLP, apesar de o material estar sanduichado entre lâminas de vidro, existe presença de oxigênio, enquanto no TGA as medidas são realizadas sob fluxo de N₂, o que pode modificar a estabilidade térmica.

Em suma, apesar de os materiais apresentarem temperaturas de decomposição térmica relativamente altas, como determinado por TGA, o que é relevante para aplicações, o material já inicia sua decomposição em temperaturas menores. Além disso, as temperaturas de transição para a mesofase são altas o que não é conveniente quando se almejam aplicações em OLEDs, uma vez que é importante que os materiais apresentem mesofases líquido-cristalinas à temperatura ambiente. Dessa forma, modificações estruturais poderão ser realizadas futuramente objetivando a manutenção da mesofase e redução nas temperaturas de transição.

5.3 Espectroscopia UV-vis

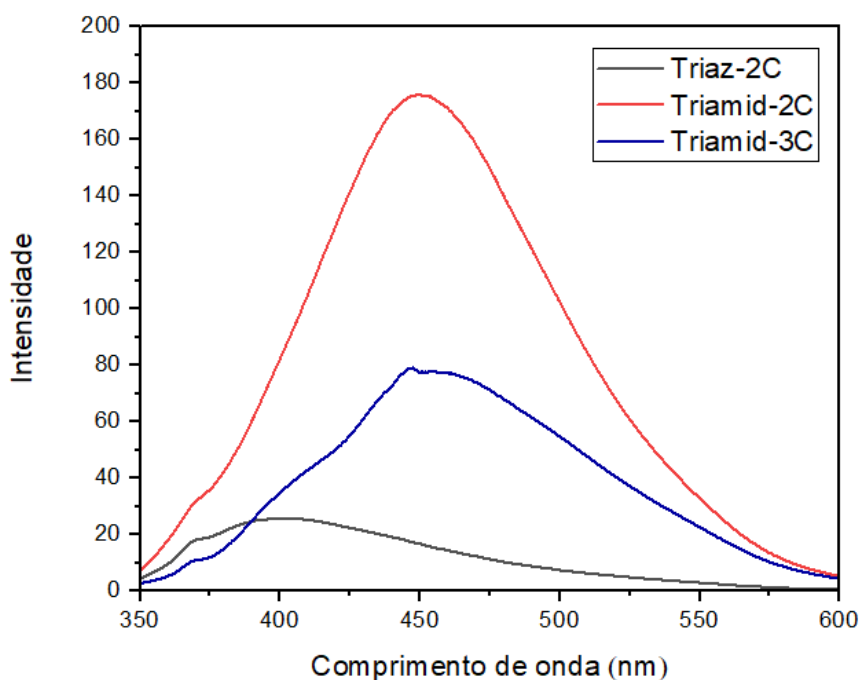
Para se conhecer um pouco melhor as características fotofísicas das moléculas obtidas, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis) e de luminescência. Para estas análises foi utilizado diclorometano como solvente para o preparo das soluções estoque a uma concentração de $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, que foram posteriormente diluídas para $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, a fim de impedir que a presença de agregados, comprometendo as análises. Os resultados gerais obtidos são descritos na tabela 2.

Tabela 2: Tabela de valores de absorbância, absortividade molar, emissão e deslocamento de Stokes, determinados em solução de diclorometano em concentração de ($2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$).

Composto	Abs $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ ($10^{-4} \text{ L mol cm}^{-1}$)	Emissão $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Deslocamento de Stokes (nm)
Triaz-2C	330	19,5	397	67
Triamid-2C	336	67,0	515	179
Triamid-3C	336	73,2	525	189

A figura 25 demonstra a variação de intensidade de emissão entre as três amostras analisadas. O composto **Triamid-2C** apresentou a maior intensidade, seguido pela **Triamid-3C**, o que demonstra que uma menor quantidade de cadeias laterais resulta em uma emissão de maior intensidade. Por outro lado, a **Triaz-2C** mostrou a menor intensidade em relação às outras duas, evidenciando que a mudança do grupo central de benzenotricarbonil para triazina tem um efeito mais significativo na intensidade de emissão do material do que a alteração do número de cadeias alquílicas.

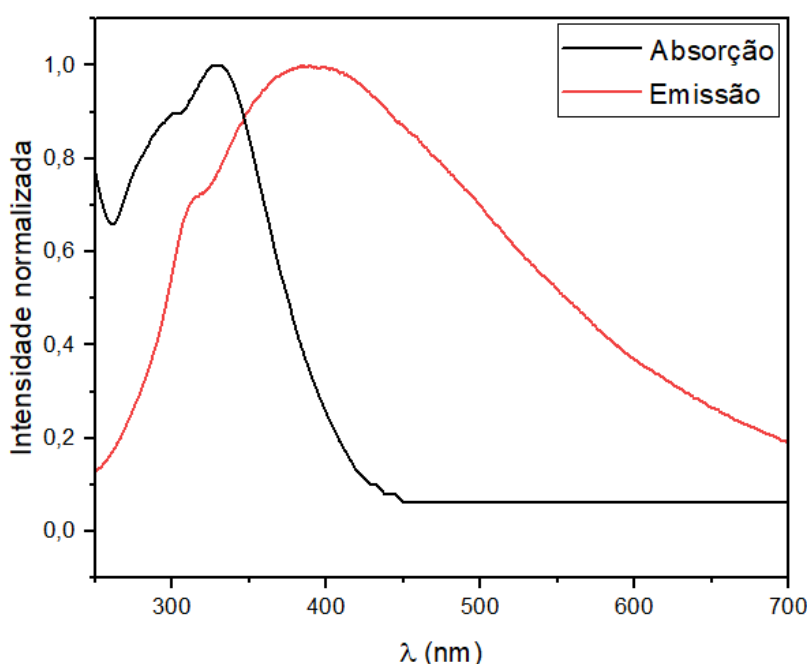
Figura 25. Espectro de emissão para os compostos **Triaz-2C**, **Triamid-2C** e **Triamid-3C**, todas amostras foram estudadas na concentração de ($2,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) e excitação em 330 nm.



Fonte: Autoria própria.

A figura 26 ilustra o espectro de UV-vis para o mesógeno **Triaz-2C**. O composto apresenta máximo de absorção na região de 330 nm, referente ao ultravioleta, e apresenta uma banda larga de emissão com máximo centrado na região de 397 nm, próximo ao azul. Isso resulta em um deslocamento de Stokes de 67 nm. Mais estudos serão realizados futuramente na tentativa de ganhar informações sobre a relação de concentração e formação de agregados, bem como isso interfere na absorção e emissão da amostra.

Figura 26. Espectros normalizados de absorção na região do UV-vis e emissão da molécula **Triaz-2C** determinação em solução de diclorometano em concentração de $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

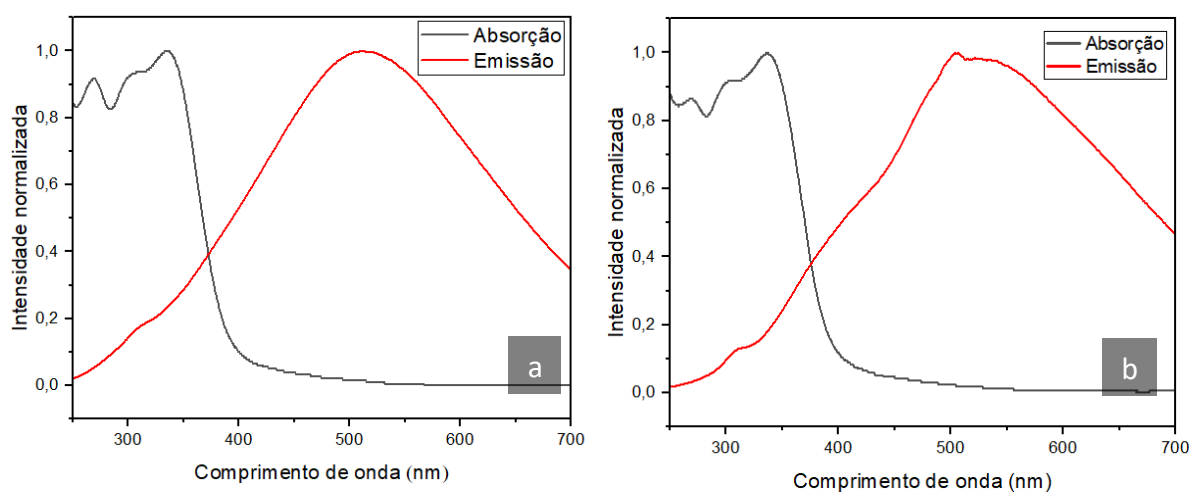


Fonte: Do autor (2024)

A figura 27 apresenta o espectro UV-vis para as moléculas derivadas do centro benzenotricarbonil, **Triamid-2C** e **Triamid-3C**, respectivamente. Ambas apresentam comportamento fotofísico muito semelhante, com máximos de absorção em 336 nm. O produto **Triamid-2C** apresenta uma emissão na região de 515 nm, correspondente ao verde, enquanto o composto **Triamid-3C** emite em 525 nm, referente a um amarelo-verde, como observado na Figura 28. Essa pequena diferença está associada ao número de cadeias alquílicas de cada molécula. Assim, a **Triamid-2C** apresenta um deslocamento de Stokes de 179 nm, um pouco menor do que o observado no espectro da **Triamid-3C**, que é de 189 nm. Uma comparação direta entre os compostos **Triaz-2C** e **Triamid-2C**

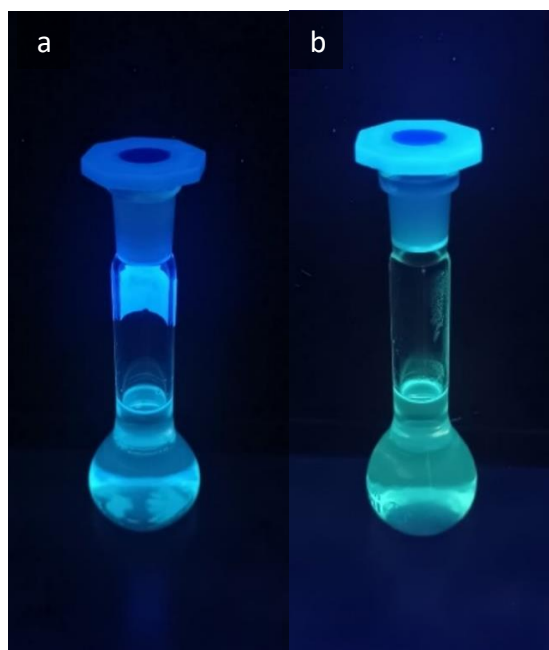
mostra que apesar de terem um máximo de absorção aproximadamente na mesma região, o derivado da triamida (**Triamid-2C**) apresenta uma emissão deslocada significativamente para o vermelho, ou seja, batocromicamente em relação ao derivado da triazina. Futuramente cálculos teóricos deverão ser realizados para compreender melhor essa diferença significativa nas emissões, haja visto que os braços amina-tiadiazol (**3-a**) são os mesmos.

Figura 27. Espectros normalizados de absorção na região do UV-vis e emissão para as moléculas (a)**Triamid-2C** e (b)**Triamid-3C**, determinação em solução de diclorometano em concentração de $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$



Fonte: Do autor (2024).

Figura 28. Soluções estoque ($1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) preparadas em CH_2Cl_2 utilizadas para os espectros de absorção e emissão das amostras (a) **Triamid-2C** e (b) **Triamid-3C**, excitação em 365 nm.



Fonte: Do autor (2024).

6 Conclusão

Neste estudo, os objetivos de sintetizar, investigar o comportamento térmico e a fotofísica de novos compostos baseados no 2-amino-1,3,4-tiazol foram alcançados com sucesso para os mesógenos **Triaz-2C**, **Triamid-2C** e **Triamid-3C**. Apesar dos desafios enfrentados na caracterização, foi possível confirmar a estabilidade térmica dos compostos, embora tenham mostrado uma tendência a decompor-se antes de perder massa de acordo com as análises de TGA e MOLP, além disso, observou-se a presença de mesomorfismo, cujas temperaturas variam conforme o centro e o número de cadeias terminais dos compostos.

A análise fotofísica revelou que esses compostos apresentam emissão, sendo que essa propriedade é influenciada tanto pelo número de cadeias quanto pela unidade central, seja triazina ou benzenocarbonil. No entanto, para um entendimento mais completo, são necessárias melhorias na caracterização, especialmente com técnicas como difração de raios-X para identificação mais precisa das mesofases e medidas mais detalhadas do rendimento quântico e medidas em filme. Além disso, ajustes estruturais futuros são recomendados para reduzir as temperaturas de transição e melhorar as propriedades desejadas para aplicações específicas.

7 Referências

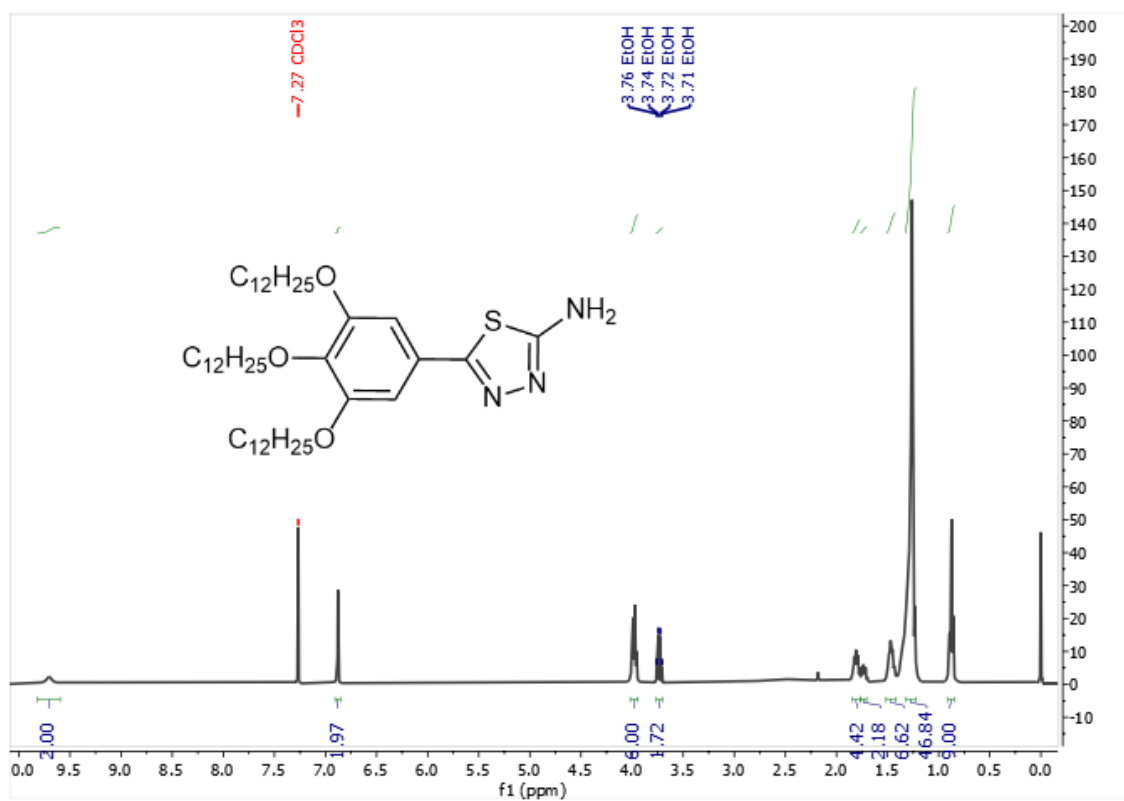
1. TAVARES, V. **Caracterização e processamento de telas de cristal líquido visando a reciclagem.** (Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006).
2. ZHENG, Q. *et al.* **Efficiency improvement in organic solar cells by inserting a discotic liquid crystal.** *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 2200–2205 (2011).
3. KAAFARANI, B. R. **Discotic liquid crystals for opto-electronic applications.** *Chemistry of Materials* **23**, 378–396 (2011).
4. MITOV, M. **Liquid-Crystal Science from 1888 to 1922: Building a Revolution.** *ChemPhysChem*, 1245–1250 (2014).
5. J. COLLINGS, P. & HIRD, M. **Introduction to Liquid Crystals.** vol. 1 (1997, London, 1997).
6. ABATTI, P. P. **Síntese de compostos curvados contendo derivados de enxofre como grupos espaçadores.** Tese (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.
7. KUTZ, M. D. S. **Cristal líquido iônico dimérico não semétrico com propriedades luminescentes.** Tese (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.
8. LOUREIRO, B. da S. M. & MARQUES, E. J. F. **Materiais Híbridos Funcionais Baseados Em Cristais Líquidos e Nanomateriais 2D Orientador.**
9. HAMLEY, I. W. **Introduction to Soft Matter : Synthetic and Biological Self-Assembling Materials.** (John Wiley & Sons, 2007).
10. OLIVEIRA, W. A. de. **Estudo sistemático sobre a inserção de acilhidrazonas em cristais líquidos polícatenares.** Tese (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019
11. Eiseler, A. **Síntese de novos cristais líquidos discóticos derivados do 2,1,3-benzotiadiazol e 1,3,4-oxadiazol.** (UFSC, Florianópolis, 2019).

12. Basova, T., Hassan, A., Durmuş, M., Gürek, A. G. & Ahsen, V. **Liquid crystalline metal phthalocyanines: Structural organization on the substrate surface.** *Coordination Chemistry Reviews* vol. 310 131–153 (2016).
13. WÖHRLE, T. *et al.* **Discotic Liquid Crystals.** *Chemical Reviews* vol. 116 1139–1241 (2016).
14. SERBAN, G. **Synthetic compounds with 2-amino-1,3,4-thiadiazole moiety against viral infections.** *Molecules* vol. 25 (2020).
15. SERBAN, G. **2-Amino-1,3,4-thiadiazoles as prospective agents in trypanosomiasis and other parasitoses.** *Acta Pharmaceutica* **70**, 259–290 (2020).
16. RZESKI, W., Matysiak, J. & Kandefer-Szerszeń, M. **Anticancer, neuroprotective activities and computational studies of 2-amino-1,3,4-thiadiazole based compound.** *Bioorg Med Chem* **15**, 3201–3207 (2007).
17. OLATE, F. A., PARRA, M. L., VERGARA, J. M., Barberá, J. & Dahrouch, M. **Star-shaped molecules as functional materials based on 1,3,5-benzenetriesters with pendant 1,3,4-thiadiazole groups: liquid crystals, optical, solvatofluorochromic and electrochemical properties.** *Liq Cryst* **44**, 1173–1184 (2017).
18. SHARMA, V. S., SHAH, A. P. & Sharma, A. S. **A new class of supramolecular liquid crystals derived from azo calix[4]arene functionalized 1,3,4-thiadiazole derivatives.** *New Journal of Chemistry* **43**, 3556–3564 (2019).
19. PARRA, M. L., EIGUETA, E. Y., Ulloa, J. A., Vergara, J. M. & Sanchez, A. I. **Columnar liquid crystals based on amino-1,3,4-thiadiazole derivatives.** *Liq Cryst* **39**, 917–925 (2012).
20. MICHAEL Y. WONG, E. Z.-C. **Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes.** *Advanced Materials* **29**, 1–54 (2017).
21. CRISTIANO, R. **Materiais moleculares funcionais contendo n-heterociclos: síntese e estudo de suas propriedades ópticas e térmicas.** Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

22. WANG, L., AMANO, J. & HUNG, P.-C. **Simulating Plasmon Effect in Nanostructured OLED Cathode Using Finite Element Method.** KONICA MINOLTA TECHNOLOGY REPORT **13**, 101–106 (2016).
23. FIELDS, S. **Simulation and Modeling: Surface-plasmon modeling drives OLED design, cutting efficiency loss.** Laser Focus World (2017).
24. luminescence. in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 2014).
25. LAKOWICZ, J. R. *Introduction to Fluorescence.* (2006).
26. DEBACHER, N. A. D., SPINELLI, A. & NASCIMENTO, M. da G. *Manual de Segurança Do Departamento de Química Da UFSC.* (2008).
27. WESTPHAL, E., Windisch, A. C., Mezalira, D. Z. & Gallardo, H. **Reaching Room-Temperature Mesomorphism through Expansion of the Tristriazolotriazine Core with Alkoxybenzoate Units.** European J Org Chem **2022**, 1–11 (2022).
28. SANTOS, G. S. & Westphal, E. **Photoisomerizable azobenzene star-shaped liquid crystals: bypassing the absence of hydrogen bonding.** New Journal of Chemistry **2022**, (2022).
29. Gallardo, H. *et al.* **Synthetic pathway for a new series of liquid crystal 2,6-disubstituted imidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazole.** Liq Cryst **40**, 570–580 (2013).
30. AL-MALKI, M. K. S., Hameed, A. S. & Al-Dujaili, A. H. **Synthesis and mesomorphic properties of new columnar liquid crystal containing 1,3,5-triiminebenzene with pendant 1,3,4-thiadiazole Group.** Molecular Crystals and Liquid Crystals **593**, 34–42 (2014).
31. TSAI, Z. H. & Liu, S. T. **Hydrolysis of nitrile catalyzed by a tripalladium complex.** Polyhedron **239**, (2023).
32. MA, S. *et al.* **Organic molecular aggregates: From aggregation structure to emission property.** Aggregate vol. 2 Preprint at (2021).
33. SILVESTEIN, R. M., Webster, F. X. & Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* (2005).

8 Apêndices

Figura 29. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) da molécula **3-b** em CDCl_3 .



Fonte: Do Autor (2024).