

Marli Ferreira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS  
CRISTAIS LÍQUIDOS CURVADOS E  
DISCÓTICOS**

Tese apresentada ao Programa de pós-graduação  
em Química da Universidade Federal de Santa  
Catarina, como requisito parcial para obtenção do  
título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

Coorientador: Dr. Harald Bock

**Florianópolis  
2016**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ferreira, Marli

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS  
CURVADOS E DISCÓTICOS / Marli Ferreira ; orientador, Hugo  
Gallardo ; coorientador, Harald Bock. - Florianópolis, SC,  
2016.

180 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.  
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Química Orgânica. 3. Cristal Líquido. I.  
Gallardo, Hugo. II. Bock, Harald. III. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Química. IV. Título.

Marli Ferreira

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS CURVADOS E DISCÓTICOS

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de Doutora em  
Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade  
Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 04 de março de 2016.

---

Prof. Dr. Vanderlei G. Machado  
Coordenador do Programa

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Hugo Gallardo  
Orientador (DQ-UFSC)

---

Prof. Dr. Fernando Molin  
Relator (DAQB- UTFPR)

---

Dr. Harald Bock  
Coorientador (CRPP-CNRS)

---

Prof. Dr. Antônio L. Braga  
(DQ-UFSC)

---

Prof. Dr. Vanderlei G. Machado  
(DQ-UFSC)

---

Prof. Dr. Eduard Westphal  
(DAQB- UTFPR)

---

Prof. Dr. Ivan H. Bechtold  
(DF-UFSC)



Esta Tese é dedicada aos meus queridos  
pais e ao meu grande amor, Luciano.



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao bondoso Deus por todas as bênçãos concedidas.

Ao meu orientador de tese Prof. Dr. Hugo Gallardo, por sua orientação, desde o período de iniciação científica e pelos importantes ensinamentos, os quais foram fundamentais para elaboração deste trabalho, bem como para a minha formação acadêmica.

Ao meu coorientador Dr. Harald Bock, por me receber em seu grupo de pesquisa e se preocupar com o meu bem estar, por todos os ensinamentos, apoio e motivação. Ao Dr. Fabien Durola, pelos ensinamentos e contribuições para a realização deste trabalho. Agradeço aos demais integrantes do grupo de *Materiaux Moléculaires et Magnétisme* pelo período adorável no CRPP, destacando: Dr. Rodolphe Clérac, Dr<sup>a</sup>. Elizabeth Hillard, Dr. Edivandro Giroto, Antoine Robert, Marília Gabriela Cabral, Petru Apostol, Pierre Mathey e Jayson Bordelo pelas importantes discussões científicas e também pelos momentos descontraídos.

Agradeço a todos os meus amigos do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos pelos ótimos anos de convivência e por ser minha segunda família. Ainda, gostaria de agradecer em especial, aos que contribuíram diretamente no desenvolvimento deste trabalho: Edivandro, Eduard, Patrícia (Japa) e Saúl.

Ao Prof. Dr. Ivan Bechtold do Departamento de Física e ao seu grupo por todas as contribuições. Especialmente à Juliana e Gisele, pela amizade ao longo destes anos.

Aos demais amigos da UFSC que contribuíram para a minha formação. Em especial, às *Glamorous* por todo apoio, incentivo e carinho.

Agradeço também aos professores: Antônio Luiz Braga, Eduard Westphal, Fernando Molin, Ivan Bechtold e Vanderlei G. Machado por aceitarem participar da banca examinadora e pelas contribuições a este trabalho.

À UFSC, aos professores do Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química. À Grace e ao Jadir da Secretaria de Pós-Graduação em Química.

Ao CNPq, CAPES e CAPES-COFECUB pelo suporte financeiro e ao CEBIME pelas análises realizadas.

Por fim, gostaria de agradecer à minha família e ao meu marido pelo amor, compreensão e apoio durante todas as etapas da minha vida acadêmica.





## RESUMO

Nesta tese de doutorado, três projetos diferentes foram desenvolvidos, os quais diferem na forma e tipo de núcleo mesogênico: i) Dez novas moléculas curvadas contendo duas unidades do 1,3,4-oxadiazol são reportadas. A fim de entender a relação entre a estrutura e o comportamento mesomórfico, moléculas contendo uma variedade de substituintes polar (ex.: I, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OH) no centro do núcleo rígido foram preparadas. A força motriz para a automontagem pode ser explicada por microsegregação entre as partes alifáticas e partes polares, produzindo um disco supramolecular; ii) Dez novas moléculas discóticas derivadas do perileno foram sintetizadas. O ácido perileno-1,3,6,8-tetracarboxílico foi condensado primeiro com *o*-ácido bromofenilacético e, em seguida, com alquilaminas  $\alpha$ -ramificadas para se obter os compostos-alvo. Os correspondentes tetra-alkil ésteres mostram mesofases monotrópicas, por outro lado, as diimidas exibem mesofase colunar hexagonal enantiotrópica, que podem ser modificadas, com uma escolha apropriada da cadeia alquílica racêmica ramificada, para persistir à temperatura ambiente. As amidas têm níveis de energia do HOMO e LUMO muito elevadas e poderiam ser consideradas para os dispositivos de heterojunção em combinação com perileno-1,3,6,8-tetracarboxílicas; iii) A síntese de três novos oxadiazóis alquílicos a partir do ácido pireno-1,3,6,8-tetracarboxílico e o estudo sobre a relação entre estrutura química e comportamento mesomórfico são descritos, a fim de se obter cristais líquidos discóticos com elevada fluorescência para usar na construção de diodos orgânicos emissores de luz.

**Palavras-chave:** 1,3,4-oxadiazol; perileno; pireno; cristal líquido.



## ABSTRACT

In this PhD. thesis work, three different projects have been developed, which differ in the shape and type of mesogenic core: i) Ten new bent-core molecules containing two units of 1,3,4-oxadiazoles are reported. In order to understand the relationship between the structure and the mesomorphic behavior, molecules containing a variety of polar substituents (i.e., I, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OH) on the central rigid core were prepared. The driving force for self-assembly can be explained by microsegregation between the aliphatic parts and the polar parts, producing a supramolecular disc; ii) Ten new discotic molecules derived from perylene were synthesized. The perylenylenediglyoxylic acid is condensed first with *o*-bromophenylacetic acid and then with  $\alpha$ -branched alkylamines to yield the target compounds. The corresponding tetraalkyl esters show monotropic mesophases, on the other hand the diimides exhibit enantiotropic hexagonal columnar mesophases that can be modified to persist at room temperature with an appropriate choice of racemically branched alkyl chains. The imides have rather high-lying HOMO and LUMO energy levels and could be considered for heterojunction devices in combination with perylenetetracarboxydiimides; iii) The synthesis of three new alkyl oxadiazoles from pyrene 1,3,6,8-tetracarboxylic acid and the study regarding the relationship between chemical structure and mesomorphic behavior are described, in order to obtain discotic liquid crystal with high fluorescence to use in the construction of organic light-emitting diodes.

**Keywords:** 1,3,4-oxadiazole; perylene; pyrene; liquid crystal.



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura química do benzoato de colesterila ( <i>1</i> ), o primeiro cristal líquido relatado. <sup>6</sup> .....	34
<b>Figura 2.</b> Representação do arranjo molecular de LLCs nas mesofases lamelar e hexagonal inversa, <sup>11</sup> bem como um exemplo de molécula desta classe ( <i>2</i> ). <sup>14</sup> .....	35
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática da anisometria da molécula de um CLC (dimensões $a \gg b$ e $c$ ) e um exemplo de mesógeno calamítico ( <i>3</i> ). <sup>16</sup> .....	36
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática da fase nemática (N) com as moléculas orientadas na direção do vetor unitário $n$ diretor. <sup>17</sup> .....	37
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática dos arranjos moleculares na mesofase esméctica A (SmA), com as moléculas orientadas perpendicularmente ao plano das camadas e na mesofase esméctica C (SmC), na qual as moléculas apresentam um ângulo de inclinação $\theta$ em relação à normal da camada ( $k$ ). <sup>17</sup> .....	38
<b>Figura 6.</b> Representação da anisometria geométrica de um DLC (dimensão $a \ll b$ e $c$ ) e um exemplo de um mesógeno discótico ( <i>4</i> ). <sup>20</sup> .....	39
<b>Figura 7.</b> Esquema representando as principais fases formadas por moléculas discóticas. <sup>19</sup> Col <sub>r</sub> = mesofase colunar retangular; Col <sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal; N <sub>D</sub> = mesofase nemática discótica. ....	40
<b>Figura 8.</b> Representação esquemática de um cristal líquido policatenar, bem como um exemplo de mesógeno hexacatenar ( <i>5</i> ). <sup>31</sup> .....	41
<b>Figura 9.</b> Orientação das moléculas dadas pelo vetor $n$ com relação a normal do plano das camadas $k$ e a polarização $P$ . Regra da mão direita indicando quiralidade positiva, quando a rotação de $k$ para $n$ é no sentido anti-horário, enquanto que a regra da mão esquerda apresenta quiralidade negativa quando a rotação de $k$ para $n$ ocorre no sentido horário. <sup>39</sup> .....	42
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática de um mesógeno curvado aquiral e a direção da sua polarização $P$ , juntamente com um exemplo de LC desta classe ( <i>6</i> ). <sup>38</sup> .....	42
<b>Figura 11.</b> Representação esquemática do empacotamento molecular na mesofase SmCP <sub>A</sub> quiral (vetores de polarização encontram-se em	

direções opostas) e SmCP <sub>F</sub> quiral (vetores de polarização apontando para a mesma direção). <sup>38</sup> .....	43
<b>Figura 12.</b> Exemplo de mesógeno com anisometria em forma de cone (7) e sua automontagem supramolecular, resultando na mesofase cúbica (Cub). <sup>41</sup> .....	44
<b>Figura 13.</b> Exemplos de LCs em forma de borboleta (8) <sup>42</sup> e anel (9). <sup>43</sup>	45
<b>Figura 14.</b> Diagrama de Jablonski. S <sub>0</sub> = estado fundamental singlete, S <sub>1</sub> = primeiro estado excitado singlete, S <sub>2</sub> = segundo estado excitado singlete, T <sub>1</sub> = primeiro estado excitado tripleto, T <sub>2</sub> = segundo estado excitado tripleto, IC = conversão interna, VR = relaxação vibracional, ISC = cruzamento intersistemas. <sup>52</sup> .....	46
<b>Figura 15.</b> Exemplos de cristais líquidos discóticos derivados do pireno (10-13). <sup>68-71</sup> .....	48
<b>Figura 16.</b> Exemplos de cristais líquidos derivados do perileno (14-17). <sup>85,86,90,91</sup> .....	49
<b>Figura 17.</b> Exemplos de heterociclos de cinco membros empregados em diferentes estruturas moleculares de cristais líquidos. <sup>93-95</sup> .....	50
<b>Figura 18.</b> Estrutura química do heterociclo 1,3,4-oxadiazol-2,5-dissubstituído, na qual a bisettriz do núcleo curvado (134°) é coincidente com o forte momento dipolar lateral (~ 4 D). <sup>111</sup> .....	53
<b>Figura 19.</b> Moléculas-alvo derivadas do heterociclo 1,3,4-oxadiazol..	55
<b>Figura 20.</b> Estrutura molecular do composto <b>NO2-2C6</b> obtida através dos dados cristalográficos, mostrando a curvatura e planaridade do núcleo rígido aromático. ....	58
<b>Figura 21.</b> Espectros de RMN de <sup>1</sup> H dos oxadiazóis de quatro cadeias alcoxi, mostrando o deslocamento de alguns sinais, na região aromática, devido à presença de diferentes grupos polares. Solvente CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz para <b>NH2-4C6</b> , <b>OH-4C6</b> e 400 MHz para os demais. ....	59
<b>Figura 22.</b> DSC do composto <b>NO2-2C6</b> , referente ao segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a 10 °C min <sup>-1</sup> . Cr = fase cristal; N = mesofase nemática; Iso = líquido isotrópico. No detalhe, textura <i>schlieren</i> da mesofase nemática coexistindo com a cristalização, observada por POM durante o resfriamento em 106 °C (a porção preta da textura é devido à presença de bolhas de ar). ....	64
<b>Figura 23.</b> DSC do composto <b>OH-2C6</b> mostrando o comportamento enantiotrópico durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento	

da amostra. Cr = fase cristal; Col <sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal; Iso = líquido isotrópico. ....	65
<b>Figura 24.</b> Texturas observadas, durante o resfriamento a partir do líquido isotrópico, em diferentes regiões da amostra. Fenol <b>OH-2C12</b> nas temperaturas de 226 °C (topo a esquerda) e em 224 °C mostrando textura esferulítica com as cruces de malta (topo a direita); para <b>OH-2C6</b> nas temperaturas de 210 °C e 179 °C exibindo a textura focal cônica <i>fan-shaped</i> (inferior direita e esquerda). ....	66
<b>Figura 25.</b> Espectro de XRD do fenol <b>OH-2C6</b> , obtido em 220 °C durante o resfriamento a partir do líquido isotrópico. No detalhe, ampliação da região de alto ângulo. ....	67
<b>Figura 26.</b> Espectro de XRD do fenol <b>OH-2C12</b> , obtido em 200 °C durante o resfriamento a partir do líquido isotrópico. ....	67
<b>Figura 27.</b> Representação esquemática de uma rede hexagonal e os espaçamentos $d$ das reflexões (10), (11) e (20) <sup>28</sup> bem como as posições das mesmas em um difratograma. Na região de alto ângulo encontram-se dois sinais largos referentes: à distância lateral média entre as cadeias periféricas (~20°); à distância dos mesogenos vizinhos dentro de uma mesma coluna (~25°). ....	69
<b>Figura 28.</b> DSC do composto <b>H-4C12</b> , obtido durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, mostrando o comportamento monotrópico abaixo de 110 °C. Cr = fase cristal; Col = mesofase colunar; Iso = líquido isotrópico. ....	71
<b>Figura 29.</b> Textura focal cônica com defeitos lineares da mesofase colunar exibidas pelo composto <b>H-4C12</b> durante o resfriamento rápido (20 °C/min) a partir do líquido isotrópico. ....	72
<b>Figura 30.</b> Série hexacatenar derivada do ácido isoftálico ( <b>18-22</b> ) descrita por Cheng e Tschierske. Cr = fase cristal; Col <sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal; Iso = líquido isotrópico. <sup>117</sup> ....	73
<b>Figura 31.</b> DSC do composto <b>NH2-4C6</b> , mostrando o comportamento monotrópico abaixo de 144 °C, durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento da amostra. Cr = fase cristal; Col = mesofase colunar; Iso = líquido isotrópico. ....	74
<b>Figura 32.</b> Texturas da mesofase colunar, com presença de defeitos lineares, apresentadas pela anilina <b>NH2-4C6</b> , durante o resfriamento da amostra, domínios crescendo a partir do líquido isotrópico, na temperatura de 148 °C, em regiões diferentes da amostra. ....	75

- Figura 33.** DSC do composto **OH-4C6**, mostrando o comportamento enantiotrópico durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, X = transição não identificada, Iso = líquido isotrópico..... 75
- Figura 34.** Texturas exibidas pelo fenol **OH-4C6**, durante o resfriamento a partir do líquido isotrópico, mostrando o crescimento de domínios dendríticos com regiões de alinhamento homeotrópico, parte preta da textura (esquerda) e largas regiões de alinhamento homeotrópico observadas com os polarizadores levemente descruzados (direita)..... 76
- Figura 35.** Espectro de XRD do fenol **OH-4C6**, obtido na temperatura de 200 °C, durante o resfriamento da amostra a partir do líquido isotrópico. .... 77
- Figura 36.** Espectro de XRD do fenol **OH-4C12**, obtido na temperatura de 215 °C, durante o resfriamento da amostra a partir do líquido isotrópico. .... 77
- Figura 37.** Exemplos de tetraésteres e diimidas carboxi-funcionalizados descritos por Bock e colaboradores. Números ímpares: tetraésteres (X=2OR); números pares: diimidas (X=NCHR<sub>2</sub>); R=*n*-alquil.<sup>143-145</sup> .... 81
- Figura 38.** Perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimidas (PTCDIs, **36**).<sup>78</sup> .... 82
- Figura 39.** Estrutura do éster perilenileno-digloxiílico **16**, obtido pela dupla acilação Friedel-Crafts do perileno com ClCOCO<sub>2</sub>Et. No cristal (uma das duas moléculas cristalograficamente não-equivalentes) C cinza, H branco, O vermelho. .... 85
- Figura 40.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **19** mostrando sinais fortemente alargados para a maioria dos hidrogênios aromáticos e também para os alifáticos; 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>..... 86
- Figura 41.** Regiões de ArH e OCH<sub>2</sub> do espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **20a** (topo) e do composto **21** (em baixo); 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>. 88
- Figura 42.** DSC do composto **20a**, segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, mostrando a mesofase monotrópica que surge no resfriamento da amostra. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, Iso = líquido isotrópico..... 89
- Figura 43.** DSC do composto **20e**, segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, mostrando a mesofase monotrópica no resfriamento do material. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, Iso = líquido isotrópico. .... 92



- Figura 44.** DSC do composto **20f** mostrando mesofases monotrópica durante o resfriamento. Análise referente ao segundo ciclo de aquecimento e resfriamento. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, Iso = líquido isotrópico. .... 93
- Figura 45.** Espectros de SAXS do composto **20a**, obtidos no resfriamento a partir do líquido isotrópico. Topo: na mesofase, mostrando a ampliação das reflexões secundárias de fraca intensidade; Inferior: na fase cristal..... 94
- Figura 46.** DSC do composto **22a**. Topo: resfriamento a partir do líquido isotrópico. Inferior: subsequente reaquecimento, mostrando o comportamento enantiotrópico, bem como a cristalização no reaquecimento, seguido por fusão e ponto de clareamento. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, Iso = líquido isotrópico. 95
- Figura 47.** Espectros de SAXS, obtidos no resfriamento a partir do líquido isotrópico para o composto **22a**. Topo: na mesofase, o detalhe indica a ampliação das reflexões secundárias de fraca intensidade; Inferior: fase cristal. .... 96
- Figura 48.** DSC do composto **22b**. Topo: resfriamento a partir do líquido isotrópico. Inferior: subsequente reaquecimento, mostrando o comportamento enantiotrópico com cristalização no reaquecimento, seguido por fusão e ponto de clareamento. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, Iso = líquido isotrópico. .... 97
- Figura 49.** Espectros de SAXS do composto **22b**, obtidos no resfriamento a partir do líquido isotrópico. Topo: na mesofase; Meio: análise obtida após resfriamento lento da amostra; Inferior: na mesofase após resfriamento rápido e três dias de repouso à T.a. .... 98
- Figura 50.** Domínios da mesofase crescendo a partir do líquido isotrópico, entre lamínas de vidro do éster **20a** (esquerda, com textura homeotrópica), éster **20e** (centro, com domínios homeotrópicos predominantes e partes com orientação planar birrefringente) e imida **22b** (direita, com domínios homeotrópicos). POM com polarizadores levemente descruzados, 0,24 nm × 0,30 mm. .... 98
- Figura 51.** DSC do composto **22c**. Topo: resfriamento a partir do líquido isotrópico, mostrando presença de mesofase monotrópica; Inferior: subsequente reaquecimento. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, Iso = líquido isotrópico. .... 99

<b>Figura 52.</b> Espectro de absorção para os tetraésteres <b>20a</b> (cinza) e <b>21</b> (pontilhado) e para diimida <b>22a</b> (preto), 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em $\text{CHCl}_3$ .....	100
<b>Figura 53.</b> Voltamograma de pulso diferencial para <b>22a</b> em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , suplementado com 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ de $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ; eletrodo de trabalho de disco de Pt de 1,6 mm; amplitude de modulação de 0,010 V. ....	101
<b>Figura 54.</b> Valores de energia encontrados referentes ao HOMO e LUMO dos compostos <b>22</b> e para PTCDis.....	103
<b>Figura 55.</b> Ésteres derivados do ácido pireno-1,3,6,8-tetracarboxílico ( <b>41-48</b> ) <sup>24</sup> e suas propriedades líquido-cristalinas. Cr = fase cristal, Col = mesofase colunar, Iso = líquido isotrópico. Valor entre colchetes refere-se à mesofase monotrópica. ....	105
<b>Figura 56.</b> Estrutura genérica de um novo núcleo mesogênico: <i>tetrakis</i> -(alquil-oxadiazolil)-pireno ( <b>PyOXA</b> ); $\text{R}^1$ e $\text{R}^2 = n$ -alquil. ....	107
<b>Figura 57.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ confirmando a formação do tetraéster <b>27</b> ; 400 MHz, $\text{CDCl}_3$ . ....	108
<b>Figura 58.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ confirmando a formação da hidrazida <b>32a</b> ; 400 MHz, $\text{DMSO}[D_6]$ . ....	110
<b>Figura 59.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ confirmando a formação do produto <b>33a</b> ; 400 MHz, $\text{CDCl}_3$ .....	111
<b>Figura 60.</b> Texturas exibidas pelo oxadiazol <b>33a</b> na mesofase colunar hexagonal, durante o resfriamento, a partir do líquido isotrópico com a amostra entre lâminas de vidro. Crescimento de domínio homeotrópico, em 315 °C (esquerda) e textura dendrítica homeotrópica, com residual birrefringência, obtida em 300 °C (direita). Polarizadores levemente descruzados, 0,24 nm $\times$ 0,30 mm.....	112
<b>Figura 61.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ confirmando a formação do produto <b>33b</b> , com traços de impureza presente tanto na região aromática (10,0-9,0 ppm), como na alifática (5,1-2,3 ppm); 400 MHz, $\text{CDCl}_3$ . ....	113
<b>Figura 62.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ confirmando a formação do produto <b>33c</b> , juntamente com sinais de impurezas na região aromática (10,0-9,0 ppm) e alifática (5,2-2,3 ppm); 400 MHz, $\text{CDCl}_3$ .....	114
<b>Figura 63.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ confirmando a formação do intermediário <b>41</b> ; 200 MHz, $\text{DMSO}[D_6]$ . ....	117
<b>Figura 64.</b> Estrutura de raios X do empacotamento intermolecular das moléculas do composto <b>NO2-2C6</b> . Mostrando a presença de quatro moléculas por cela unitária. ....	178

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Temperaturas de transição, variação de entalpia e temperaturas de decomposição para os oxadiazóis de cadeias alcoxi de seis carbonos. ....	60
<b>Tabela 2.</b> Temperaturas de transição, variação de entalpia e temperaturas de decomposição para os oxadiazóis de cadeias alcoxi de doze carbonos. ....	62
<b>Tabela 3.</b> Dados obtidos pela análise de XRD para os fenóis de duas e quatro cadeias alcóxi. ....	78
<b>Tabela 4.</b> Dados do cristal e refinamento de estrutura para o composto <b>NO2-2C6</b> . ....	173
<b>Tabela 5.</b> Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para <b>NO2-2C6</b> . $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor ortogonalizado $U^{ij}$ . ....	174
<b>Tabela 6.</b> Comprimentos de ligação [ $\text{Å}$ ] e ângulos [ $^\circ$ ] para <b>NO2-2C6</b> .....	175
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros anisotrópicos de deslocamento ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para <b>NO2-2C6</b> . ....	177



## ÍNDICE DE ESQUEMAS

- Esquema 1.** Reação de ciclodesidratação de 1,2-diacilhidrazinas (**II**) para formar o heterociclo 1,3,4-oxadiazol (**III**). ..... 54
- Esquema 2.** Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol (**III**) através da reação entre um cloreto de ácido e um ariltetrazol (**I**). 54
- Esquema 3.** Rota sintética para obtenção dos tetrazóis **5** e **6**. Para **1**: R=H; **2**: R=OH; **3**: R=H; **4**: R=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **5**: R=H; **6**: R=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. Condições da reação: a) *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, butanona, refluxo, 24 h, 73% (**3**), 92% (**4**); b) NaN<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, DMF, 100 °C, 24 h, 91 % (**5**), 90 % (**6**). ..... 56
- Esquema 4.** Rota sintética para a obtenção dos oxadiazóis. Para **7,11**: R=H; **8,12**: R=NO<sub>2</sub>; **9,13**: R=I; **10,14**: R=OAc; **H-2C6**: R=R<sup>1</sup>=H; **H-4C6**: R= H, R<sup>1</sup>=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **I-2C6**: R=I, R<sup>1</sup>=H; **I-4C6**: R= I, R<sup>1</sup>=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **NO2-2C6**: R=NO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>=H; **NO2-4C6**: R=NO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **OAc-2C6**: R=OAc, R<sup>1</sup>=H; **OAc-4C6**: R=OAc, R<sup>1</sup>=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. Condições da reação: a) SOCl<sub>2</sub>, DMF, refluxo, 4 h; b) piridina seca, tetrazol **4** ou **5**, refluxo 24 h, 42-85 % . ..... 56
- Esquema 5.** Rota sintética para a obtenção das anilinas-alvo. Para **NH2-2C6**: R<sup>1</sup>=H; **NH2-4C6**: R<sup>1</sup>=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. Condições da reação: a) SnCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, EtOH, acetato de etila ou butanona, refluxo, 4 h, 76 % (**NH2-2C6**), 68 % (**NH2-4C6**). ..... 57
- Esquema 6.** Rota sintética para a obtenção dos fenóis-alvo. Para **OH-2C6**: R<sup>1</sup>=H; **OH-4C6**: R<sup>1</sup>=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. Condições da reação: a) NaOH, H<sub>2</sub>O, refluxo, 2 h; b) HCl, 77 % (**OH-2C6**), 20 % (**OH-4C6**); duas etapas. .... 57
- Esquema 7.** Segunda reação de acilação do 2-oxo-2-(piren-1-il)acetato de etila. Condições da reação: a) ClCOCO<sub>2</sub>Et, AlCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, 24 h; b) EtOH, SOCl<sub>2</sub>, refluxo, 3 h, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HCl, 16 h.<sup>71</sup> ..... 83
- Esquema 8.** Síntese do regioisomero-3,9 (**16**). Condições da reação: a) ClCOCO<sub>2</sub>Et, AlCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, 64 h, em seguida, EtOH, SOCl<sub>2</sub>, refluxo, 16 h, 86 % . ..... 84
- Esquema 9.** Síntese do éster tetra-*n*-butil bismaleico **19**. Condições da reação: a) NaHCO<sub>3</sub>, EtOH-H<sub>2</sub>O, refluxo, 16 h, 98 %; b) NEt<sub>3</sub>, Ac<sub>2</sub>O, THF, refluxo, 16 h, em seguida, BuOH, BuBr, DBU, refluxo, 2 h, 78 %; ..... 85

**Esquema 10.** Síntese dos ésteres dinaftoperilenotetracarboxílico **20a** e **21**. Condições da reação: a) Pd(OAc)<sub>2</sub>, PCy<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMA, 110 °C, 17 h, 55 % (**20a**) + 13 % (**21**). ..... 87

**Esquema 11.** Reação de transesterificação. Condições da reação: a) LiBr, THF, DBU, ROH, RBr, refluxo, 16 h; b) NaHCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, ROH, RBr, refluxo, 12 h; c) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ROH, RBr, refluxo, 24 h..... 90

**Esquema 12.** Síntese dos ésteres dinaftoperilenotetracarboxílicos **20b-f**. Para **20b**: R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et; **20c**: R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHMeEt; **20d**: R=Et; **20e**: R=Pr; **20f**: R=*n*-octil. Condições da reação: a) KOH, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, refluxo, 16 h, HCl; b) RBr, ROH, DBU, THF, refluxo, 16 h, 30-85 % (2 etapas). ..... 90

**Esquema 13.** Síntese das dinaftoperilenotetracarboxidiimidazidas **22**. Para **22a**: R<sup>1</sup>= R<sup>2</sup>=C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>; **22b**: R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>; **22c**: R<sup>1</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>. Condições da reação: a) R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>CHNH<sub>2</sub>, imidazol, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>12</sub>, refluxo, 16 h, 80-83%. ..... 95

**Esquema 14.** Rota sintética para a obtenção do tetraéster **27**. Condições da reação: i) Br<sub>2</sub>, PhNO<sub>2</sub>, 130 °C, 18 h; ii) BnCN, CuCN, refluxo, 5 h; iii) KOH, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, refluxo, 16 h, HCl; iv) SOCl<sub>2</sub>, EtOH, refluxo, 18 h, 10 % . ..... 108

**Esquema 15.** Rota sintética para a obtenção das hidrazidas alifáticas **30**. Para os compostos **28-30** tem-se **a**: R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; **b**: R<sup>1</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **c**: R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. Condições da reação: i) SOCl<sub>2</sub>, DMF, Py, EtOH, refluxo, 16 h; ii) NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, EtOH, refluxo, 72 h, 21-37 % ..... 109

**Esquema 16.** Rota sintética para a obtenção das hidrazidas **32**. Para os compostos **30** e **32** tem-se **a**: R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; **b**: R<sup>1</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **c**: R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. Condições da reação: i) KOH, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, refluxo, 18 h, HCl; ii) SOCl<sub>2</sub>, DMF, refluxo, 20 h; iii) THF seco, piridina seca, 40 °C, 24 h, 69-88 % ..... 109

**Esquema 17.** Rota sintética para a obtenção dos oxadiazóis alquílicos **33**. Para **32** e **33** tem-se **a**: R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; **b**: R<sup>1</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **c**: R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. Condições da reação: i) SOCl<sub>2</sub>, refluxo, 18 h, 45-66 % ..... 110

**Esquema 18.** Rota sintética para a obtenção das nitrilas e dos correspondentes tetrazóis. Onde **a**: R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; **b**: R<sup>1</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **c**: R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; **36b**: 45 %; **36c**: 44 %; **38a**: 93 %; **38b**: 74 %; **38c**: 95 %; **39b**: 92 %; **39c**: 85 %; **40b**: 65 %. Condições da

reação: i) DBU, benzeno, T.a., 24 h; ii) DBU, DMF, T.a., 24 h; iii) NaOH, EtOH, 24 h, HCl; iv) DMF, 150 °C, 17 h, NaN<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, LiCl, 120 °C, 4 dias, HCl. .... 115

**Esquema 19.** Rota sintética para a obtenção dos oxadiazóis **33** via tetrazóis alifáticos. Para o composto **40** e **33** tem-se **a**: R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; **b**: R<sup>1</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **c**: R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. Condições da reação: i) KOH, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, refluxo, 20 h, HCl; ii) SOCl<sub>2</sub>, DMF, refluxo, 20 h; iii) Piridina seca, DMAP, refluxo, 48 h. .... 116

**Esquema 20.** Rota sintética para a obtenção dos oxadiazóis **33** via hidrazida aromática. Para **33** tem-se **a**: R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; **b**: R<sup>1</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **c**: R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. Condições da reação: i) NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, MeOH, sob argônio e refluxo, 72 h, 90 %; ii) Piridina seca, 40 °C, 24 h, em seguida, refluxo, 24 h. .... 116

**Esquema 21.** Rota sintética para a obtenção dos oxadiazóis **33** em uma única etapa. Para os compostos **28** e **33** tem-se **a**: R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; **b**: R<sup>1</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **c**: R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. Condições da reação: i) POCl<sub>3</sub>, refluxo, 48 h. .... 119

**Esquema 22.** Rota sintética para a obtenção das hidrazidas **32** via reação entre éster alifático e hidrazida aromática. Para **29** e **32** tem-se **a**: R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; **b**: R<sup>1</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **c**: R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; R<sup>2</sup>=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. Condições da reação: i) DMSO, 60 °C, 24 h. .... 119





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ar	aromático
$a$	parâmetro de cela unitária
APPI	fotoionização à pressão atmosférica ( <i>Atmospheric Pressure Photoionization</i> )
$c$	velocidade da luz
CLC	cristal líquido calamítico ( <i>Calamitic Liquid Crystal</i> )
cmc	concentração micelar crítica
Col	mesofase colunar
Col <sub>hex</sub>	mesofase colunar hexagonal
Col <sub>r</sub>	mesofase colunar retangular
Cr	fase cristal
Cub	mesofase cúbica
CV	voltametria cíclica ( <i>Cyclic Voltammetry</i> )
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
D <sub>col</sub>	mesofase colunar discótica
dd	duplo duplete
DLC	cristal líquido discótico ( <i>Discotic Liquid Crystal</i> )
DMA	<i>N,N</i> -dimetilacetamida
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DNA	ácido desoxirribonucleico ( <i>deoxyribonucleic acid</i> )
DPV	voltametria de pulso diferencial ( <i>Differential Pulse Voltammetry</i> )
DSC	calorimetria diferencial de varredura ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
$E_{\text{HOMO}}$	níveis de energia do orbital molecular ocupado de mais alta energia
$E_{\text{LUMO}}$	níveis de energia do orbital molecular não ocupado de mais baixa energia
$E_{\text{oxid}}$	potencial de oxidação
$E_{\text{red}}$	potencial de redução
$h$	constante de Planck
HOMO	orbital molecular ocupado de mais alta energia ( <i>Highest</i>

	<i>Occupied Molecular Orbital</i> )
HRMS	espectro de massas de alta resolução ( <i>High Resolution Mass Spectra</i> )
IC	conversão interna ( <i>Internal Conversion</i> )
ISC	cruzamento intersistemas ( <i>Intersystem Crossing</i> )
Iso	líquido isotrópico
IV	infravermelho
<i>J</i>	constante de acoplamento
LC	crystal líquido ( <i>Liquid Crystal</i> )
LCD	mostrador de cristal líquido ( <i>Liquid Crystal Display</i> )
LLC	crystal líquido liotrópico ( <i>Lyotropic Liquid Crystal</i> )
LUMO	orbital molecular não ocupado de mais baixa energia ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
<i>M</i>	massa molar
N	mesofase nemática
N*	mesofase nemática quiral ou colestérica
$N_A$	constante de Avogadro
$N_D$	mesofase nemática discótica
$N_D^*$	mesofase nemática discótica quiral
OFETs	transistores de efeito de campo ( <i>Organic Field Effect Transistors</i> )
OLEDs	diodos orgânicos emissores de luz ( <i>Organic Light Emitting Diodes</i> )
OSCs	células solares orgânicas ( <i>Organic Solar Cells</i> )
POM	microscopia óptica de luz polarizada ( <i>Polarizing Optical Microscopy</i> )
ppm	parte por milhão
PTCDIs	perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimidaz
RMN	ressonância magnética nuclear
RMN de $^{13}\text{C}$	ressonância magnética nuclear de carbono
RMN de $^1\text{H}$	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
<i>s</i>	simpleto
SAXS	espalhamento de raios X a baixo ângulo ( <i>Small-angle X-ray Scattering</i> )
Sm	mesofase esmética
SmA	mesofase esmética A

SmB	mesofase esmética B
SmC	mesofase esmética C
SmCP	mesofase esmética C polar
SmCP <sub>A</sub>	mesofase esmética C polar antiferroelétrica
SmCP <sub>F</sub>	mesofase esmética C polar ferroelétrica
T.a.	temperatura ambiente
TGA	análise termogravimétrica ( <i>thermogravimetric analysis</i> )
THF	tetrahidrofurano
TLC	crystal líquido termotrópico ( <i>Thermotropic Liquid Crystal</i> )
tt	triplo tripleto
UV	ultravioleta
UV/Vis	ultravioleta e visível ( <i>Ultraviolet-Visible</i> )
VR	relaxação vibracional ( <i>Vibrational Relaxation</i> )
XRD	difratometria de raios X ( <i>X-ray diffraction</i> )
Z	número de mesógenos por disco
$\delta$	deslocamento químico
$\Delta H$	variação de entalpia
$\lambda$	comprimento de onda
$\rho$	densidade
$E_g^{opt}$	<i>band gap</i> óptico
2D	duas dimensões



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>33</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>33</b>
1.1 O QUE SÃO CRISTAIS LÍQUIDOS?.....	33
<b>1.1.2 História dos Cristais Líquidos</b> .....	<b>33</b>
1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS .....	34
<b>1.2.1 Cristais Líquidos Liotrópicos</b> .....	<b>34</b>
<b>1.2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos</b> .....	<b>36</b>
1.3 FUNCIONALIZAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS .....	45
<b>1.3.1 Cristais Líquidos Luminescentes</b> .....	<b>45</b>
<b>1.3.2 Pireno Como Núcleo Mesogênico</b> .....	<b>47</b>
<b>1.3.3 Perileno Como Núcleo Mesogênico</b> .....	<b>48</b>
<b>1.3.4 Cristais Líquidos Contendo Heterociclos</b> .....	<b>49</b>
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>51</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>51</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	51
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	51
<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>53</b>
<b>3. COMPOSTOS CURVADOS CONTENDO O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL</b> .....	<b>53</b>
3.1 INTRODUÇÃO.....	53
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
<b>3.2.1 Planejamento das moléculas-alvo curvadas</b> .....	<b>55</b>
<b>3.2.2 Síntese e Caracterização</b> .....	<b>55</b>
3.3 CONCLUSÃO.....	79
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>81</b>
<b>4. DERIVADOS DO PERILENO CARBOXI-FUNCIONALIZADOS</b> .....	<b>81</b>
4.1 INTRODUÇÃO.....	81
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	82
<b>4.2.1 Síntese e caracterização</b> .....	<b>83</b>
<b>4.2.2 Investigação do caráter doador/aceitador das diimidazóis</b> .....	<b>100</b>
4.3 CONCLUSÃO.....	104

<b>CAPÍTULO V.....</b>	<b>105</b>
<b>5. PIRENO FUNCIONALIZADO COM O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL.....</b>	<b>105</b>
5.1 INTRODUÇÃO .....	105
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	106
5.2.1 Planejamento das moléculas-alvo .....	106
5.2.2 Síntese e caracterização .....	107
5.3 CONCLUSÃO .....	120
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>121</b>
<b>6. CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>121</b>
<b>CAPÍTULO VII .....</b>	<b>123</b>
<b>7. SEÇÃO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>123</b>
7.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	123
7.1.1 Materiais .....	123
7.1.2 Espectroscopia de Infravermelho .....	123
7.1.3 Análises Térmicas.....	123
7.1.4 Análises de Espectrometria de Massas.....	124
7.1.5 Análises de Difração de Raios X .....	124
7.1.6 Estudos de raios X feitos na mesofase .....	124
7.1.7 Estudos feitos na fase cristal.....	124
7.1.8 Ressonância Magnética Nuclear .....	125
7.1.9 Medidas de UV .....	125
7.1.10 Caracterização Eletroquímica.....	125
7.2 SÍNTESE.....	125
<b>CAPÍTULO VIII.....</b>	<b>153</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>153</b>
<b>CAPÍTULO IX.....</b>	<b>173</b>
<b>9. ANEXOS .....</b>	<b>173</b>
9.1 DADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPOSTO NO2-2C6 173	
9.2 ARTIGO PUBLICADO COM CONTEÚDO DA TESE.....	179
9.2.1 ColumnarLiquid-Crystalline Dinaphthoperylenetetracarboxdiimides .....	179
9.3 ARTIGO PUBLICADO DURANTE O DOUTORADO.....	180

**9.3.1 Plank-Shaped Column-Forming Mesogens with Substituents on One Side Only..... 180**





## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

Os cristais líquidos (LCs - Liquid Crystals) são materiais que apresentam a propriedade intrínseca de auto-organização. Tal propriedade confere a estes materiais elevada sensibilidade frente a pequenas perturbações externas, por exemplo, campo elétrico e magnético ou efeito de superfície, as quais são a base para a aplicação em mostradores de informações.<sup>1</sup>

Estes materiais se tornaram conhecidos no mundo inteiro devido aos mostradores de cristais líquidos (LCDs - Liquid Crystal Displays), porém sua aplicação vai muito além, pois envolve pesquisa em temas multidisciplinares, resultando em uma variedade de aplicações práticas tais como interruptores eletroópticos, sensores ferroelétricos e piroelétricos, suporte de catalisadores, detergentes, terapia genética, músculos e peles artificiais,<sup>2,3</sup> entre outros.

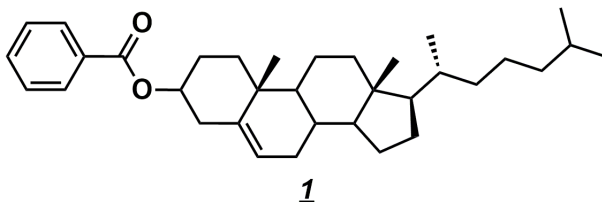
#### 1.1 O QUE SÃO CRISTAIS LÍQUIDOS?

Os LCs são “materiais moles” que possuem tanto ordem como mobilidade.<sup>1,3,4</sup> O estado líquido-cristalino é intermediário ao sólido cristalino, tridimensionalmente organizado, e o líquido isotrópico desordenado.

As fases líquido-cristalinas são designadas como “mesofases”<sup>4,5</sup> e os seus constituintes de mesógenos.<sup>1</sup> Estas fases apresentam ordem orientacional de longo alcance, assim como observado para os sólidos cristalinos, entretanto, a ordem posicional pode ser reduzida ou completamente perdida dependendo do tipo de mesofase.

##### 1.1.2 História dos Cristais Líquidos

O fenômeno foi observado pela primeira vez pelo botânico Friederich Reinitzer em 1888, durante um estudo com derivados do colesterol. O cientista observou que o benzoato de colesterila (*I*) fundia para um líquido turvo em 145,5 °C e, posteriormente, transitava para um líquido transparente na temperatura de 178,5 °C (Figura 1). O cientista observou também o surgimento de coloração durante o resfriamento da amostra.<sup>6</sup>



**Figura 1.** Estrutura química do benzoato de colesterila (**1**), o primeiro cristal líquido relatado.<sup>6</sup>

Com o intuito de caracterizar melhor os materiais, Friederich enviou amostras para o físico Otto Lehmann, um especialista no design e desenvolvimento de microscópio polarizado. Ao analisar as amostras, o cientista percebeu que o material, durante a fusão, apresentava anisotropia óptica, característica dos cristais. Um ano mais tarde Otto Lehmann criou o termo “cristal fluido”,<sup>7</sup> o qual originou o termo cristal líquido.

Trinta e quatro anos depois, em 1922 o cristalógrafo e mineralogista francês Georges Friedel publica um longo artigo de revisão, no qual sintetiza as observações feitas nessa época, sobre este tipo de material. O trabalho publicado leva por título “Os estados mesomórficos da matéria” (do francês *Les états mésomorphes de la matière*) e a partir dessa publicação se estabelecem as bases sólidas para a compreensão da estrutura dos cristais líquidos, onde os mesmos são identificados como um estado intermediário da matéria, estando entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico.<sup>8</sup>

## 1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os materiais que apresentam propriedades líquido-cristalinas são enquadrados em duas grandes categorias: cristais líquidos liotrópicos (LLCs - Lyotropic Liquid Crystals) e cristais líquidos termotrópicos (TLCs - Thermotropic Liquid Crystals), essa classificação é feita de acordo com as condições que proporcionam suas transições de fase.<sup>9</sup>

### 1.2.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

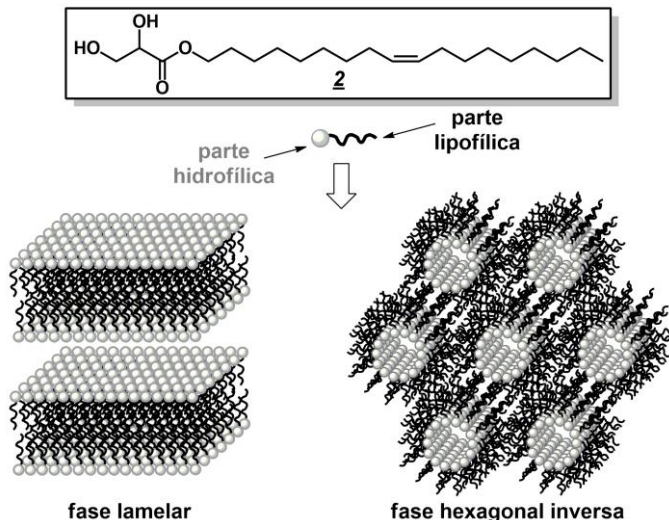
As fases líquido-cristalinas liotrópicas são formadas a partir de misturas de moléculas anfífilas em um solvente, as quais em determinadas condições de temperatura e concentração, apresentam a

formação de agregados moleculares com algum grau de ordem. O solvente usualmente presente é a água.<sup>5,10</sup>

As moléculas anfifílicas são aquelas que apresentam uma parte hidrofílica e outra lipofílica, com região polar e apolar, respectivamente (Figura 2).

Nas condições de formação do LLCs, acima da concentração micelar crítica (cmc), as moléculas anfifílicas se auto-organizam formando superestruturas para minimizar o contato entre a região apolar da molécula e o solvente polar, no caso a água, resultando em uma riqueza de estruturas complexas. Além disso, fatores como: estrutura e concentração do mesógeno, tipo de solvente, interações iônicas, pH e temperatura induzem o surgimento de diferentes mesofases.

Um exemplo desta auto-organização é a interação iônica entre lipídios catiônicos e o ácido desoxirribonucleico (DNA - deoxyribonucleic acid) que promove a formação de estrutura lamelar ou hexagonal inversa,<sup>11</sup> as quais apresentam potencial para aplicação em terapia genética.<sup>3,12,13</sup> A Figura 2 mostra um exemplo de molécula anfifílica (**2**)<sup>14</sup> e uma representação esquemática das mesofases lamelar e hexagonal inversa.



**Figura 2.** Representação do arranjo molecular de LLCs nas mesofases lamelar e hexagonal inversa,<sup>11</sup> bem como um exemplo de molécula desta classe (**2**).<sup>14</sup>

A compreensão de como ocorre a formação destas estruturas supramoleculares permite um avanço em estudos envolvendo liberação controlada de medicamentos,<sup>12,15</sup> biocatálise<sup>12</sup>, sensores<sup>1</sup> entre outros.

Os LLCs não serão discutidos em maiores detalhes neste trabalho, visto que todos os compostos investigados são TLCs.

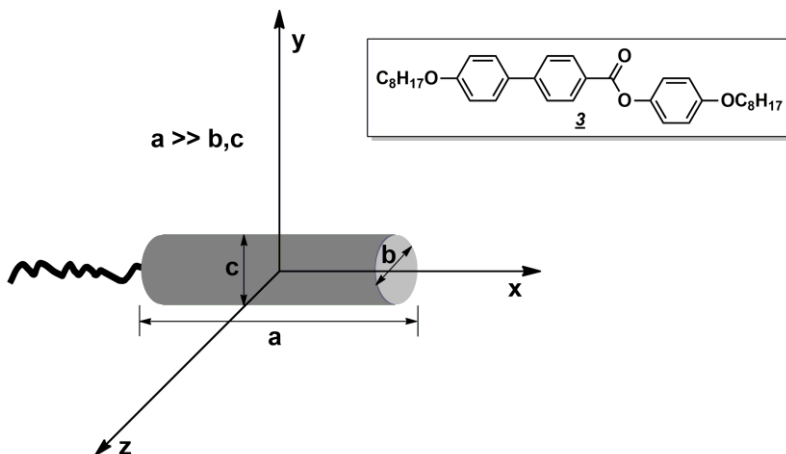
## 1.2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

Diferentemente dos liotrópicos, os termotrópicos são formados por moléculas, ou mistura de moléculas e exibem mesomorfismo em função da temperatura.<sup>5,10</sup>

O requisito fundamental para que ocorra o mesomorfismo é a anisometria molecular. Os TLCs são divididos em grupos de acordo com a sua estrutura e arranjos moleculares na mesofase, sendo eles: calamíticos, discóticos, policatenares, curvados e não-convencionais.

### 1.2.2.1 Cristais Líquidos Calamíticos

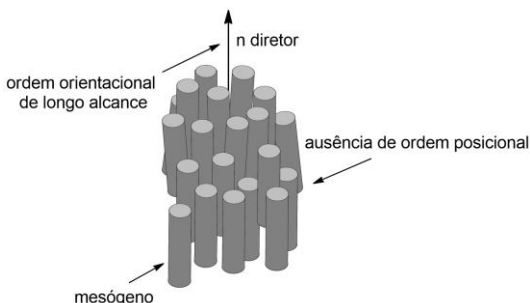
Os cristais líquidos calamíticos (CLCs - Calamitic Liquid Crystals), de forma geral, possuem um núcleo rígido alongado e conectado às suas extremidades, cadeias longas e flexíveis, resultando em uma anisometria da molécula semelhante à de um bastão (dimensões  $a \gg b$  e  $c$ ). Na Figura 3 é mostrado, de forma esquemática, um CLC e um exemplo de mesógeno desta classe (**3**).<sup>16</sup>



**Figura 3.** Representação esquemática da anisometria da molécula de um CLC (dimensões  $a \gg b$  e  $c$ ) e um exemplo de mesógeno calamítico (**3**).<sup>16</sup>

Os mesógenos desta classe apresentam três tipos principais de mesofase: esmética (Sm), nemática (N) e nemática quirral (N\*).

A fase nemática apresenta ordem unidimensional, na qual as moléculas tendem a se alinhar paralelamente uma às outras, com os seus longos eixos moleculares orientados em uma direção preferencial, a qual associa-se um vetor unitário  $n$ , denominado de  $n$  diretor, sendo que as direções  $n$  e  $-n$  são equivalentes<sup>17</sup> (Figura 4). Porém, as moléculas não apresentam ordem posicional de longo alcance, estão livres para girar em torno de seus longos eixos moleculares e, até certo ponto, sobre seus eixos curtos, simultaneamente.<sup>17</sup> Esta fase geralmente apresenta baixa viscosidade e é a que mais se aproxima do líquido isotrópico.

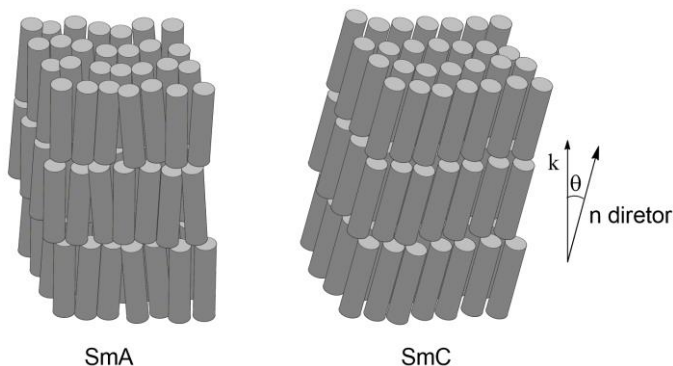


**Figura 4.** Representação esquemática da fase nemática (N) com as moléculas orientadas na direção do vetor unitário  $n$  diretor.<sup>17</sup>

Em sistemas com presença de quiralidade, a fase nemática é denominada de fase colestérica ou fase nemática quirral (N\*).

As fases esméticas apresentam, além da ordem orientacional de longo alcance, também ordem posicional de curto alcance, por esta razão, as moléculas arranjam-se em camadas.<sup>17</sup>

Das fases esméticas, as mais observadas são as mesofases SmA, com os longos eixos moleculares orientados perpendiculares ao plano das camadas e SmC, com arranjo molecular que apresenta um ângulo de inclinação  $\theta$  em relação à normal da camada ( $k$ ) (Figura 5).

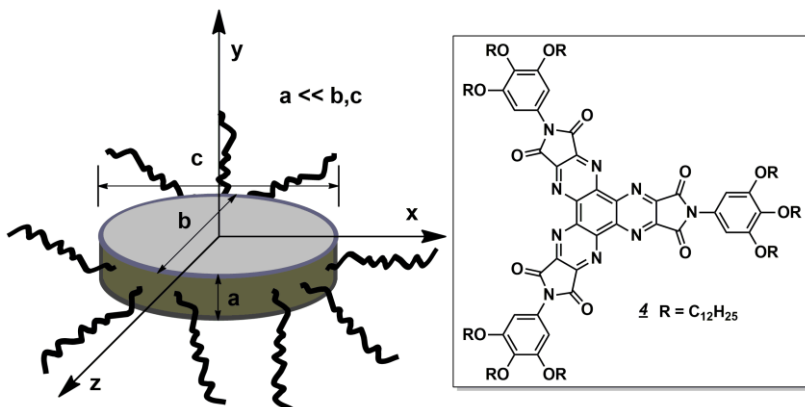


**Figura 5.** Representação esquemática dos arranjos moleculares na mesofase esmética A (SmA), com as moléculas orientadas perpendicularmente ao plano das camadas e na mesofase esmética C (SmC), na qual as moléculas apresentam um ângulo de inclinação  $\theta$  em relação à normal da camada ( $k$ ).<sup>17</sup>

#### 1.2.2.2 Cristais Líquidos Discóticos

Em 1977, Chandrasekhar *et al.* relataram pela primeira vez que moléculas com anisotropia em forma de disco também poderiam apresentar mesomorfismo.<sup>18</sup>

Um mesógeno discótico típico é geralmente composto por um centro aromático funcionalizado com cadeias periféricas flexíveis.<sup>19</sup> A Figura 6 apresenta um esquema da anisotropia da molécula de um cristal líquido discótico (DLC - Discotic Liquid Crystal), onde o eixo molecular  $a \ll b$  e  $c$ , bem como um exemplo de mesógeno desta classe (**4**)<sup>20</sup> que apresenta propriedade líquido-cristalina à temperatura ambiente.

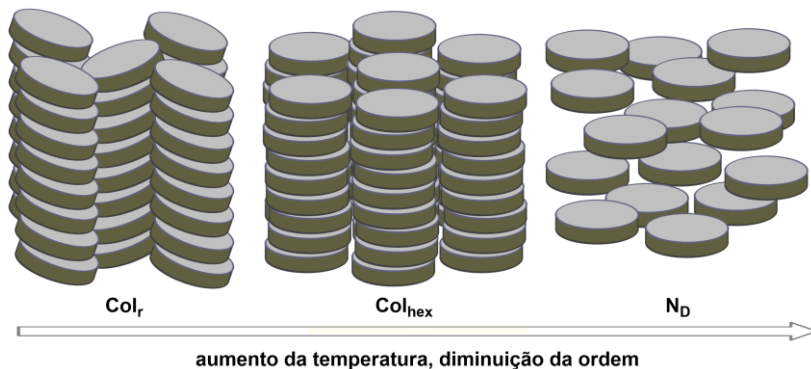


**Figura 6.** Representação da anisometria geométrica de um DLC (dimensão  $a \ll b$  e  $c$ ) e um exemplo de um mesógeno discótico (4).<sup>20</sup>

Cristais líquidos discóticos exibem dois principais tipos de mesofase: a nemática e a colunar.

Na fase nemática, os discos apresentam liberdade rotacional em torno de seus eixos moleculares curtos, estes por sua vez, estão orientados, mais ou menos, paralelos uns com os outros, em uma direção preferencial dada pelo vetor  $n$  diretor, enquanto que os seus centros de massa estão isotropicamente distribuídos na mesofase. Assim como observado para os CLCs, moléculas discóticas quirais apresentam mesofase nemática discótica quiral ( $N_D^*$ ).<sup>4</sup> Porém esta fase é relativamente rara e existem poucos exemplos conhecidos.<sup>21</sup>

Por outro lado, os discos podem apresentar ordem posicional de curto alcance e se empacotar em colunas e estas, por sua vez, se auto-organizarem em estruturas bidimensionais, resultando nas mesofases colunares, tais como colunar hexagonal ( $Col_{hex}$ ) e colunar retangular ( $Col_r$ ),<sup>19</sup> conforme representado na Figura 7.



**Figura 7.** Esquema representando as principais fases formadas por moléculas discólicas.<sup>19</sup>  $Col_r$  = mesofase colunar retangular;  $Col_{hex}$  = mesofase colunar hexagonal;  $N_D$  = mesofase nemática discótica.

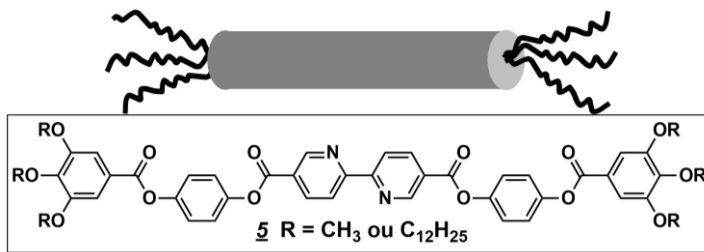
A organização em colunas é a mais comumente observada. Estas podem ser capazes de transportar carga, praticamente unidimensional, devido à elevada sobreposição dos orbitais  $\pi$  do núcleo aromático e, também, pela presença de cadeias periféricas que atuam como isolantes.<sup>19,22</sup>

A singular propriedade de auto-organização dos DLCs resulta em uma vasta gama de aplicações em dispositivos orgânicos, tais como: diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs - Organic Light Emitting Diodes),<sup>23,24</sup> transistores de efeito de campo (OFETs - Organic Field Effect Transistors),<sup>25</sup> armazenamento óptico de dados,<sup>26</sup> sensores e mostradores eletroluminescentes<sup>27</sup> e células solares orgânicas (OSCs - Organic Solar Cells).<sup>28,29</sup>

### 1.2.2.3 Cristais Líquidos Policatenares

Cristais líquidos policatenares apresentam uma arquitetura molecular semelhante aos calamíticos, porém, com mais de uma cadeia alquílica em cada extremidade do núcleo rígido.<sup>30</sup> A Figura 8 apresenta, de forma esquemática, a anisotropia de um LC policatenar, bem como um exemplo de mesógeno desta classe (**5**).<sup>31</sup> Estes materiais são designados como tri-, tetra-, penta e hexacatenar, de acordo com o número de cadeias conectadas às extremidades do centro rígido.<sup>32</sup>





**Figura 8.** Representação esquemática de um cristal líquido policatenoar, bem como um exemplo de mesógeno hexacatenar (**5**).<sup>31</sup>

De acordo com as características estruturais, estes mesógenos podem ser considerados como híbridos de calamíticos e discóticos<sup>32,33</sup> e, por este motivo, exibem mesofases, tais como: nemática, esmética, cúbica, ortorrômbica e colunar, em uma mesma série ou em um único composto.<sup>30,32,33,34</sup>

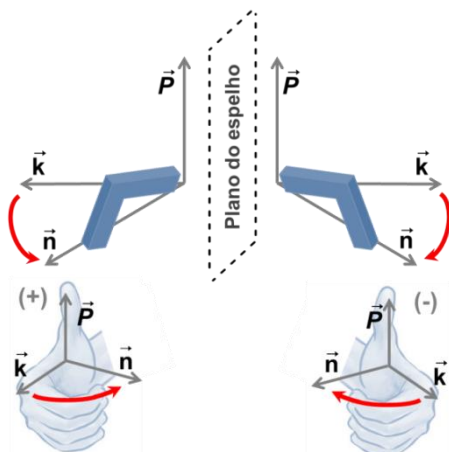
A automontagem em diferentes mesofases é resultado da microsegregação, induzida pela incompatibilidade de espaço necessário para acomodar o núcleo rígido e as cadeias alquílicas flexíveis,<sup>35</sup> o empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre a porção central aromática, bem como pelo preenchimento eficiente dos espaços vazios.<sup>33</sup>

#### 1.2.2.4 Cristais Líquidos Curvados

Cristais líquidos curvados apresentam estruturas moleculares muito semelhantes às mencionadas para os calamíticos, sendo que diferem somente pela presença de um centro curvado.

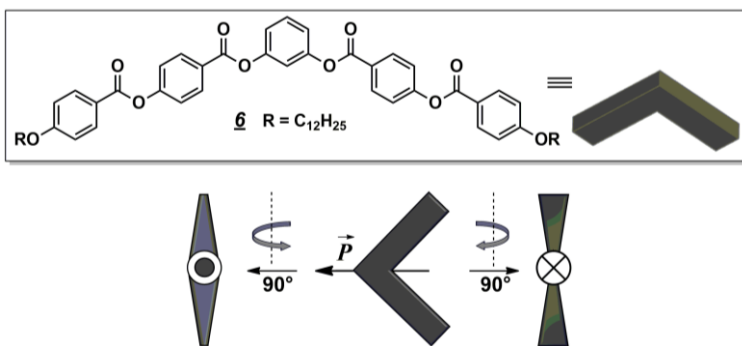
Nos últimos anos o interesse por esta classe de mesógenos cresceu abruptamente, devido à possibilidade de auto-organização dos mesmos em mesofases polares quirais a partir de moléculas aquirais<sup>36,37,38</sup>. A combinação do empacotamento polar e a inclinação do plano molecular geram as camadas esméticas quirais.<sup>39</sup>

A Figura 9 mostra a relação entre a normal do plano das camadas ( $k$ ), o sentido da inclinação ( $n$ ) e do eixo polar ( $P$ ), onde essa relação define a quiralidade do sistema, podendo esta ser positiva (regra da mão direita) ou negativa (regra da mão esquerda).<sup>39</sup>



**Figura 9.** Orientação das moléculas dadas pelo vetor  $\vec{n}$  com relação a normal do plano das camadas  $\vec{k}$  e a polarização  $\vec{P}$ . Regra da mão direita indicando quiralidade positiva, quando a rotação de  $\vec{k}$  para  $\vec{n}$  é no sentido anti-horário, enquanto que a regra da mão esquerda apresenta quiralidade negativa quando a rotação de  $\vec{k}$  para  $\vec{n}$  ocorre no sentido horário.<sup>39</sup>

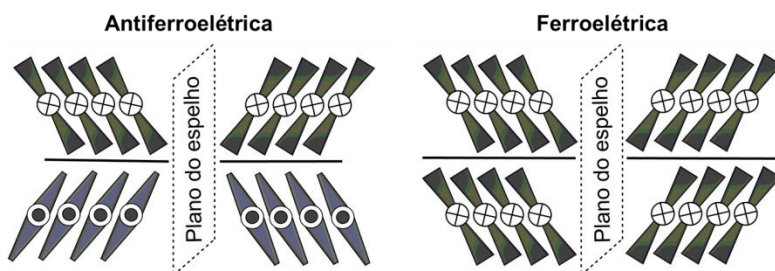
A curvatura molecular restringe a rotação dos mesógenos sobre seus eixos longitudinais, dentro de cada camada, resultando, assim, em camadas fortemente polares. A polarização ocorre no plano da camada ao longo do momento dipolar molecular transversal, resultando em uma polaridade macroscópica<sup>37</sup> e, conseqüentemente, no surgimento de propriedades ferroelétricas ou antiferroelétricas, antes observadas somente para compostos quirais (Figura 10).<sup>38</sup>



**Figura 10.** Representação esquemática de um mesógeno curvado aquiral e a direção da sua polarização  $\vec{P}$ , juntamente com um exemplo de LC desta classe (Q).<sup>38</sup>

As camadas esméticas polares podem apresentar duas organizações distintas: ferroelétrica e antiferroelétrica, sendo a primeira quando a orientação das camadas adjacentes aponta para a mesma direção (paralela) e a segunda, quando apontam em direções alternadas (antiparalela).<sup>38</sup> A mesofase comumente observada para esse tipo de mesógeno é a esmética C polar (SmCP).<sup>38</sup>

A Figura 11 apresenta, de forma esquemática, o empacotamento molecular da mesofase SmCP, mostrando o arranjo dentro das camadas nas fases antiferroelétrica quiral (SmCP<sub>A</sub>) e ferroelétrica quiral (SmCP<sub>F</sub>).



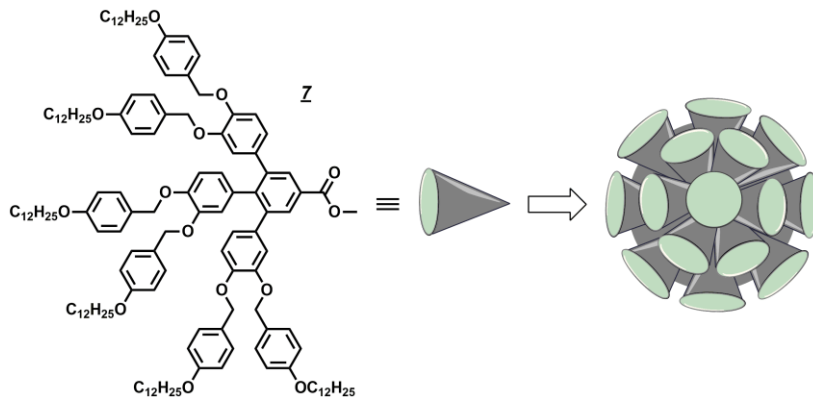
**Figura 11.** Representação esquemática do empacotamento molecular na mesofase SmCP<sub>A</sub> quiral (vetores de polarização encontram-se em direções opostas) e SmCP<sub>F</sub> quiral (vetores de polarização apontando para a mesma direção).<sup>38</sup>

Atualmente, os LCs curvados são intensamente estudados devido a gama de possibilidade de aplicações tecnológicas em dispositivos de óptica não-linear e de armazenamento de dados.<sup>37,40</sup>

#### 1.2.2.5 Cristais Líquidos Não-Convencionais

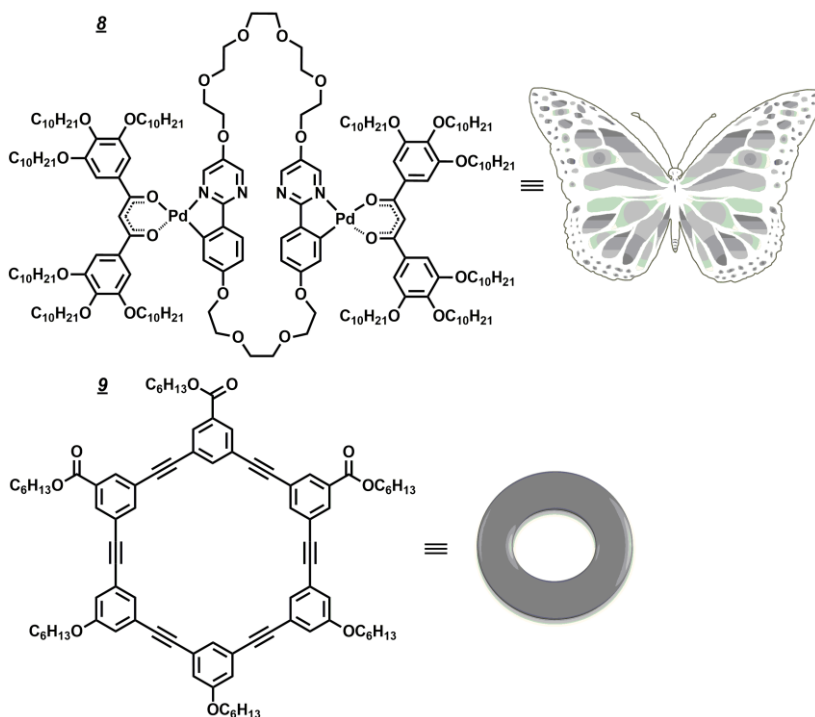
A descoberta de sistemas moleculares curvados que apresentam novas famílias de mesofases conduziu a uma investigação detalhada sobre a relação entre a estrutura molecular e as propriedades mesomórficas. Cada vez mais a estrutura do LC desvia radicalmente da clássica anisotropia em forma de bastão e disco.<sup>2,3</sup>

A Figura 12 apresenta um exemplo de molécula com anisotropia em forma de cone (**Z**), que forma uma estrutura dendrítica esférica supramolecular.<sup>41</sup>



**Figura 12.** Exemplo de mesógeno com anisotropia em forma de cone ( $Z$ ) e sua automontagem supramolecular, resultando na mesofase cúbica (Cub).<sup>41</sup>

A introdução de macrociclos na estrutura de um cristal líquido com capacidade de empacotamento em colunas gera um material com uma cavidade que permite acomodar moléculas e íons, o que pode reforçar o potencial em aplicações tecnológicas no campo de eletrônica orgânica, fotônica e transporte de íons.<sup>42,43</sup> A Figura 13 apresenta dois exemplos de LCs contendo macrociclo em sua estrutura, um em forma de borboleta (**8**)<sup>42</sup> e o outro de anel (**9**),<sup>43</sup> que apresentam o comportamento mesomórfico típico de DLC.



**Figura 13.** Exemplos de LCs em forma de borboleta (**8**)<sup>42</sup> e anel (**9**).<sup>43</sup>

### 1.3 FUNCIONALIZAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os LCs apresentam uma riqueza de possibilidades de funcionalização, por exemplo: a incorporação de fluoróforos (foto ou eletroluminescente), de carga<sup>44</sup> e grupos capazes de fazer ligação de hidrogênio,<sup>45,46,47</sup> resultando em materiais funcionais dinâmicos.<sup>48</sup>

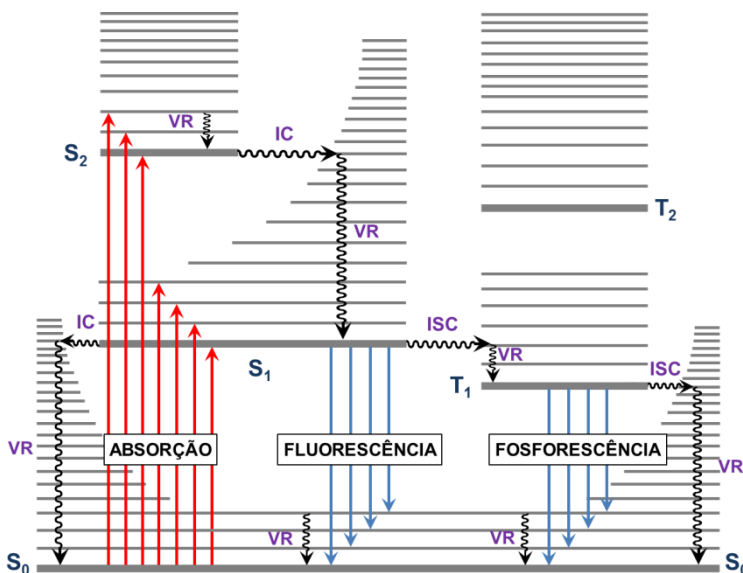
#### 1.3.1 Cristais Líquidos Luminescentes

A síntese de LCs luminescentes é muito interessante, pois combina a propriedade de luminescência com a capacidade intrínseca de auto-organização molecular.<sup>49</sup> Tais propriedades tornam estes materiais possíveis candidatos para aplicações em OLEDs, devido a alta mobilidade de carga e capacidade de desenvolver camadas livres de defeitos.<sup>50</sup> Além disso, estes LCs podem ser empregados em materiais condutores, OFETs e OSCs.<sup>51</sup>

Luminescência é uma emissão de luz nas regiões ultravioleta, visível ou infravermelho, por espécies eletronicamente excitadas. A excitação de elétrons pode ser promovida por diferentes modos, tais como: absorção de luz (fotoluminescência), campo elétrico (eletroluminescência), reação química (quimioluminescência), energia térmica (termoluminescência), entre outros.<sup>52</sup>

A fotoluminescência é subdividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência. A primeira é observada quando o *spin* do elétron mantém sua orientação original no estado excitado e a liberação da energia luminosa ocorre de forma rápida ( $10^{-9}$  s). A segunda ocorre quando o *spin* do elétron no estado excitado é invertido, resultando no estado tripleto, com liberação de energia de forma mais lenta ( $10^{-3}$  s).<sup>52,53,54</sup>

O princípio dos processos eletrônicos em moléculas pode ser ilustrado esquematicamente com o diagrama clássico de Jablonski, o qual foi proposto pela primeira vez por Alexander Jablonski em 1935 para descrever a absorção e emissão de luz (Figura 14).<sup>52</sup>



**Figura 14.** Diagrama de Jablonski. S<sub>0</sub> = estado fundamental singlete, S<sub>1</sub> = primeiro estado excitado singlete, S<sub>2</sub> = segundo estado excitado singlete, T<sub>1</sub> = primeiro estado excitado tripleto, T<sub>2</sub> = segundo estado excitado tripleto, IC = conversão interna, VR = relaxação vibracional, ISC = cruzamento intersistemas.<sup>52</sup>

Quando uma molécula é excitada do estado fundamental ( $S_0$ ) para um nível de energia vibracional mais elevado ( $S_1, S_2, \dots$ ), através da absorção da luz, a espécie excitada pode liberar a sua energia para o estado fundamental por processos radiativos ou não radiativos.

Uma espécie excitada pode apresentar desativação não radiativa através de conversão interna (IC - Internal Conversion) seguida pela relaxação vibracional (VR- Vibrational Relaxation). No primeiro caso, ocorre transição da espécie excitada entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de *spin* e de mesma energia. No segundo caso, a espécie excitada passa para um nível de menor energia, dentro do mesmo estado eletrônico, resultando na liberação de energia.

Desta forma, a espécie excitada pode alcançar o estado fundamental com liberação de energia não radiativa ou apresentar emissão radiativa (fluorescência  $S_1 \rightarrow S_0$ ).

Outro caminho para de-excitação a partir do  $S_1$  é o cruzamento intersistemas (ISC - Intersystem Crossing), levando ao estado tripleto ( $T_1$ ). ISC é a transição, não radiativa, entre dois níveis vibracionais de mesma energia, os quais pertencem a dois estados eletrônicos de diferente multiplicidade de *spin* ( $S_1 \rightarrow T_1 \dots T_1 \rightarrow S_0$ ). A de-excitação, com emissão de fóton, a partir do estado tripleto ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) resulta no fenômeno de fosforescência.

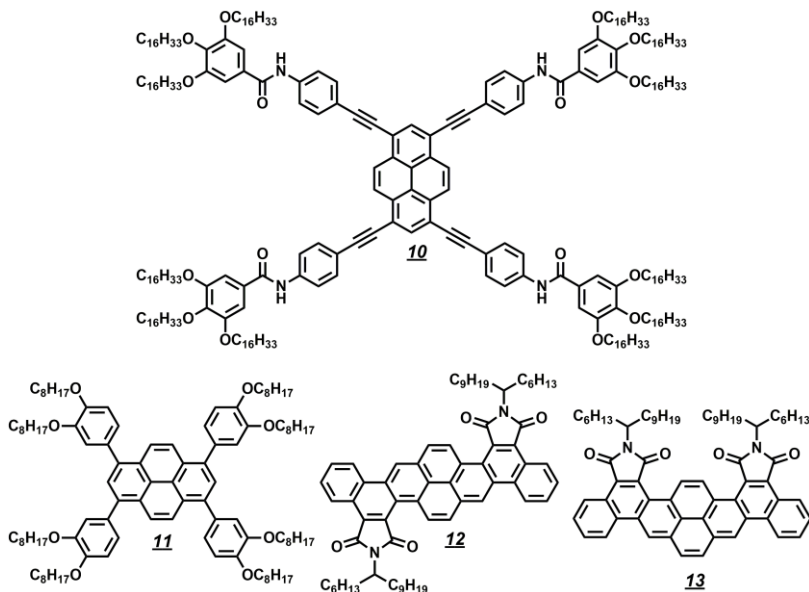
É possível fazer algumas modificações na estrutura química de um fluoróforo para alterar as energias do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital) e do orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e, por conseguinte, ajustar a cor da luz emitida, variando da região do azul ao vermelho.<sup>55,56</sup>

### 1.3.2 Pireno Como Núcleo Mesogênico

Pireno é uma molécula plana altamente conjugada, sendo uma das moléculas orgânicas mais estudadas quanto a suas propriedades fotofísicas. Nos últimos anos se destaca no campo de eletrônica orgânica devido ao seu elevado rendimento quântico de fluorescência.<sup>57</sup> Diversas aplicações têm sido relatadas para derivados do pireno, por exemplo: em sensores,<sup>58,59</sup> fotocondutores,<sup>60,61</sup> sondas genéticas,<sup>62,63</sup> OLEDs,<sup>64,65,66</sup> etc.

Apesar da ampla aplicação deste núcleo, o fato de absorver e emitir na região do UV se mostra como uma grande desvantagem. Entretanto, o pireno possui o ponto positivo de ser facilmente

funcionalizado nas posições 1, 3, 6, e 8, resultando em uma variedade de DLCs (Figura 15).<sup>67,68,69,70,71</sup>



**Figura 15.** Exemplos de cristais líquidos discóticos derivados do pireno (10-13).<sup>68-71</sup>

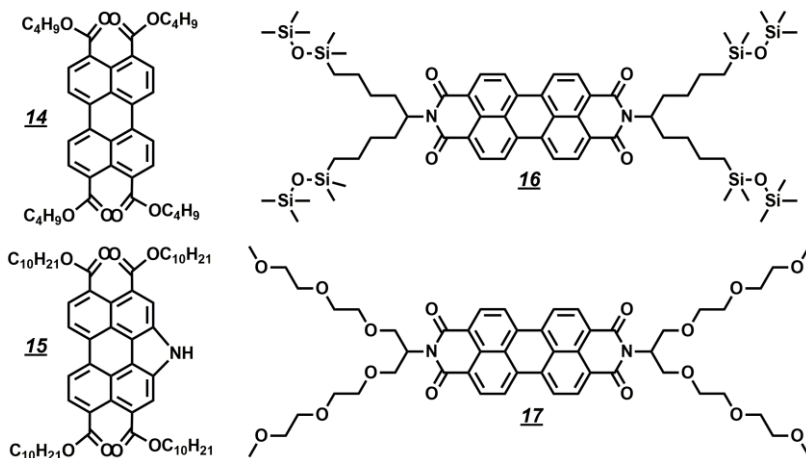
A funcionalização apropriada deste núcleo rígido, através do alargamento da conjugação  $\pi$ , permite que a absorção e características de emissão possam ser batocromicamente ajustados para a região do visível. A elevada conjugação pode ser obtida pela inserção de tripla ligação,<sup>72,73,74</sup> por exemplo, o mesógeno 10<sup>68</sup> ou, ainda, pelo aumento do sistema arílico, observado para os mesógenos 12 e 13.<sup>71</sup>

### 1.3.3 Perileno Como Núcleo Mesogênico

Semelhante ao mencionado para o pireno, os derivados do perileno também têm diversas aplicações em eletrônica orgânica,<sup>75</sup> tais como: OSCs,<sup>76,77,78,79</sup> OFETs,<sup>80,81</sup> OLEDs, entre outras.<sup>82,83,84</sup> É um cromóforo de baixo custo, robusto e fácil de funcionalizar.<sup>85</sup> Materiais contendo perileno exibem alto coeficiente de absorção e boas propriedades de fluorescência. Dependendo do grau e natureza dos padrões de substituição, os derivados de perileno podem exibir fluorescência em diferentes partes do espectro do visível (do amarelo ao



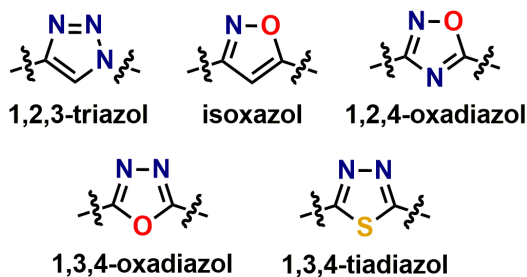
vermelho).<sup>21</sup> Além disso, estes materiais apresentam habilidade para formar fases líquido-cristalinas interessantes. LCs contendo perileno em sua estrutura são basicamente de dois tipos: à base de éster, por exemplo, os mesógenos **14**<sup>86</sup> e **15**<sup>85</sup> e à base de imida,<sup>87,88,89</sup> exemplificado pelos mesógenos **16**<sup>90</sup> e **17**<sup>91</sup> (Figura 16).



**Figura 16.** Exemplos de cristais líquidos derivados do perileno (**14-17**).<sup>85,86,90,91</sup>

### 1.3.4 Cristais Líquidos Contendo Heterociclos

Compostos líquido-cristalinos contendo anéis heterociclos são largamente sintetizados por diversos grupos de pesquisa devido à sua versatilidade e ampla gama de aplicações em diferentes áreas tais como biológica, óptica e eletrônica.<sup>92,93</sup> De modo geral, heterociclos de cinco membros são empregados como constituinte do núcleo de moléculas curvadas, calamíticas ou discóticas.<sup>93,94,95</sup> A Figura 17 apresenta alguns exemplos de heterociclos empregados em cristais líquidos, como o 1,2,3-triazol,<sup>96,97,98</sup> isoxazol,<sup>99,100,101</sup> 1,2,4-oxadiazol,<sup>102,103,104</sup> 1,3,4-oxadiazol,<sup>93,105,106</sup> e o 1,3,4-tiadiazol.<sup>107,108,109</sup>



**Figura 17.** Exemplos de heterociclos de cinco membros empregados em diferentes estruturas moleculares de cristais líquidos.<sup>93-95</sup>

Tais heterociclos permitem a confecção de mesógenos curvados e uma variação no momento dipolar da molécula, o que resulta em fortes influências nas propriedades físicas e químicas, bem como no comportamento mesomórfico.<sup>95,110,111</sup>

## CAPÍTULO II

### 2. OBJETIVOS

#### 2.1 OBJETIVO GERAL

A presente tese tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar moléculas com diferentes estruturas químicas capazes de apresentar comportamento líquido-cristalino, bem como investigar as propriedades de semicondutor orgânico a fim de aplicar em eletrônica orgânica.

#### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Síntese e caracterização de moléculas curvadas contendo duas unidades do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, para obter forte momento dipolar e induzir o mesomorfismo;
- ❖ Síntese e caracterização de novas moléculas discóticas carboxi-funcionalizadas derivadas do perileno, buscando corantes aceitadores de elétrons, quimicamente estáveis e com mesofases colunares com larga faixa de mesomorfismo;
- ❖ Síntese e caracterização de oxadiazóis alquílicos a partir do ácido pireno 1,3,6,8-tetracarboxílico, almejando corantes fortemente luminescentes e com larga faixa de mesomorfismo através da combinação do forte momento dipolar do oxadiazol com a intensa luminescência do núcleo pireno;
- ❖ Caracterização dos compostos intermediários e finais por meio de ponto de fusão, infravermelho, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e espectrometria de massas;
- ❖ Estudo das propriedades térmicas e mesomórficas dos compostos finais através de análise termogravimétrica, microscopia óptica de luz polarizada, calorimetria diferencial de varredura e difratometria de raios X.



## CAPÍTULO III

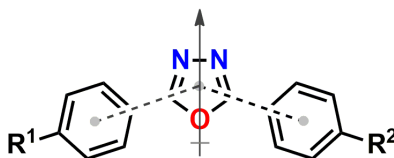
### 3. COMPOSTOS CURVADOS CONTENDO O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Materiais semicondutores orgânicos com elevada mobilidade de carga e os emissores de luz orgânicos com alta eficiência na emissão, são desejáveis para diferentes aplicações em optoeletrônica.<sup>22</sup> Porém, o emprego destes materiais é bastante restrito, devido à baixa condutividade elétrica e baixa eficiência na emissão de luz da grande maioria dos compostos orgânicos conhecidos.<sup>112</sup>

Derivados do 1,3,4-oxadiazol têm sido largamente empregados devido ao favorecimento na formação de mesofases estáveis e variadas, excelente estabilidade química e térmica, bem como, por apresentar propriedades de transporte de carga e elevado rendimento quântico de luminescência.<sup>32,92,93,113,114</sup>

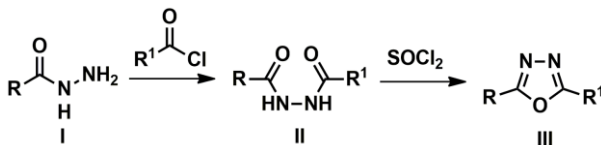
As moléculas contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol no seu centro rígido apresentam uma forte curvatura, com um ângulo, entre os substituintes, por volta de  $134^\circ$  (Figura 18). O forte momento dipolar lateral, observado para este heterociclo, de aproximadamente  $\mu = 4 \text{ D}$ ,<sup>111,115,116</sup> favorece as interações laterais das moléculas, facilitando o empacotamento das mesmas nas fases colunares, esmétricas polares e biaxiais.<sup>32,117,118</sup>



**Figura 18.** Estrutura química do heterociclo 1,3,4-oxadiazol-2,5-dissubstituído, na qual a bisetriz do núcleo curvado ( $134^\circ$ ) é coincidente com o forte momento dipolar lateral ( $\sim 4 \text{ D}$ ).<sup>111</sup>

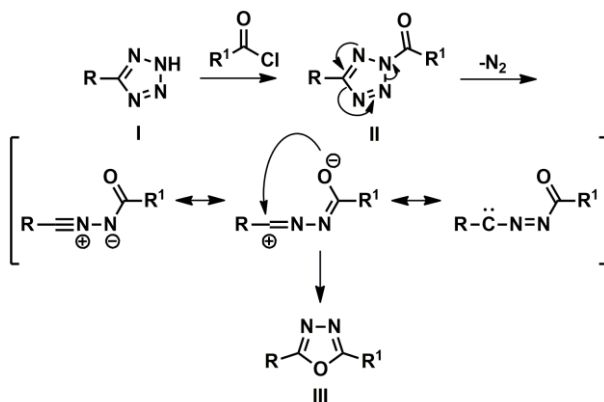
O heterociclo 1,3,4-oxadiazol é extremamente versátil podendo ser obtido por diferentes rotas sintéticas.<sup>119</sup> No entanto, as mais empregadas, devido a praticidade e bons rendimentos, são através da ciclodesidratação de 1,2-diacilhidrazinas<sup>49,112,117,120</sup> e pela reação entre um cloreto de acila e um aril tetrazol.<sup>44,46,114,121</sup>

No primeiro caso, um derivado de hidrazida (**I**) reage com um cloreto de ácido gerando a 1,2-diacilhidrazina (**II**), a qual sofre posterior reação de ciclização, utilizando um reagente desidratante, por exemplo,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Esquema 1). É também comum encontrar na literatura a reação entre uma hidrazida e um ácido carboxílico para formar o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.<sup>122,123,124,125</sup>



**Esquema 1.** Reação de ciclodesidratação de 1,2-diacilhidrazinas (**II**) para formar o heterociclo 1,3,4-oxadiazol (**III**).

Conforme já comentado, a reação entre um cloreto de ácido e o aril tetrazol (**I**) também fornece o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. A reação inicia-se pelo ataque nucleofílico do nitrogênio tetrazólico à carbonila do cloreto de ácido, gerando o composto **II** (Esquema 2). Em seguida, ocorre um rearranjo, resultando na eliminação de gás nitrogênio, o qual pode ser observado na reação, sendo inclusive um indicativo do progresso da reação. Por último, um ataque intramolecular resulta na formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol (**III**) (Esquema 2).<sup>126</sup>

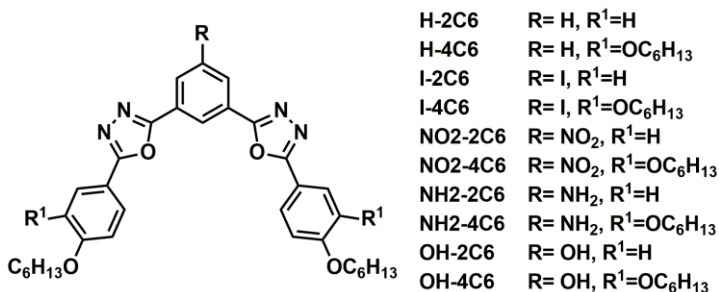


**Esquema 2.** Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol (**III**) através da reação entre um cloreto de ácido e um ariltetrazol (**I**).

## 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.2.1 Planejamento das moléculas-alvo curvadas

Baseando-se em estudo prévio realizado com moléculas curvadas, derivadas do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, contendo cadeias alquílicas de doze carbonos,<sup>127</sup> propôs-se ampliar o estudo com compostos homólogos (Figura 19), buscando investigar o efeito do comprimento da cadeia alquílica na estabilização da mesofase.

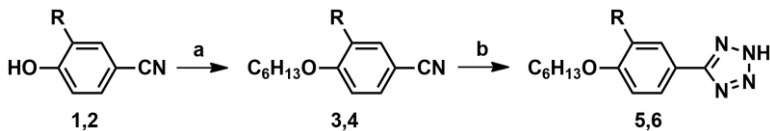


**Figura 19.** Moléculas-alvo derivadas do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Para o preparo dos materiais foi escolhida a segunda metodologia de síntese, a reação entre um cloreto de ácido e um tetrazol (Esquema 2), devido à facilidade de obtenção dos reagentes necessários, bem como pela praticidade de acompanhar o curso da reação em função da liberação de nitrogênio.

### 3.2.2 Síntese e Caracterização

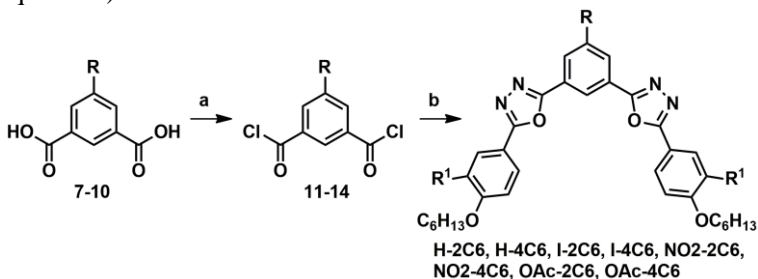
Para a obtenção dos compostos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, primeiramente, foram preparados os tetrazóis intermediários **5** e **6**, conforme a rota sintética apresentada no Esquema 3. A síntese teve início pela reação de eterificação de Williamson dos fenóis **1** e **2** utilizando 1-bromohexano como agente alquilante, carbonato de potássio como base e butanona como solvente. Em seguida, através da reação de cicloadição 1,3 dipolar, o grupo nitrila foi convertido no correspondente tetrazol através da reação com o ânion azida (gerado *in situ* a partir da azida de sódio e cloreto de amônio) em dimetilformamida (DMF).



**Esquema 3.** Rota sintética para obtenção dos tetrazóis **5** e **6**. Para **1**: R=H; **2**: R=OH; **3**: R=H; **4**: R=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **5**: R=H; **6**: R=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. Condições da reação: a) *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, butanona, refluxo, 24 h, 73% (**3**), 92% (**4**); b) NaN<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, DMF, 100 °C, 24 h, 91 % (**5**), 90 % (**6**).

Com o intuito de obter uma comparação do efeito de grupos polares na auto-organização molecular, foram utilizados diferentes ácidos carboxílicos derivados do ácido isoftálico. O ácido isoftálico (**7**) e o ácido 5-nitroisoftálico (**8**) foram obtidos de fonte comercial, enquanto que o ácido 5-iodoisoftálico (**9**) e o 5-acetoxiisoftálico (**10**) foram preparados de acordo com o descrito na parte experimental (Seção 7.2).

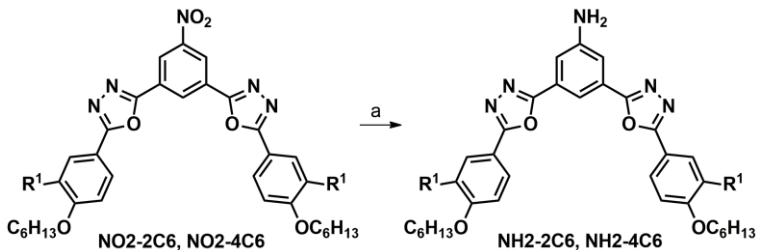
A formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol teve início pela conversão dos ácidos carboxílicos em seus respectivos cloretos de ácido na presença de SOCl<sub>2</sub> e quantidade catalítica de DMF. Em seguida, os tetrazóis **4** e **5** foram reagidos com os cloretos de ácidos **11-14**, recém preparados, na presença de piridina seca, formando os compostos-alvo (Esquema 4).



**Esquema 4.** Rota sintética para a obtenção dos oxadiazóis. Para **7,11**: R=H; **8,12**: R=NO<sub>2</sub>; **9,13**: R=I; **10,14**: R=OAc; **H-2C6**: R=R<sup>1</sup>=H; **H-4C6**: R=H, R<sup>1</sup>=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **I-2C6**: R=I, R<sup>1</sup>=H; **I-4C6**: R=I, R<sup>1</sup>=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **NO2-2C6**: R=NO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>=H; **NO2-4C6**: R=NO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; **OAc-2C6**: R=OAc, R<sup>1</sup>=H; **OAc-4C6**: R=OAc, R<sup>1</sup>=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. Condições da reação: a) SOCl<sub>2</sub>, DMF, refluxo, 4 h; b) piridina seca, tetrazol **4** ou **5**, refluxo 24 h, 42-85 %.

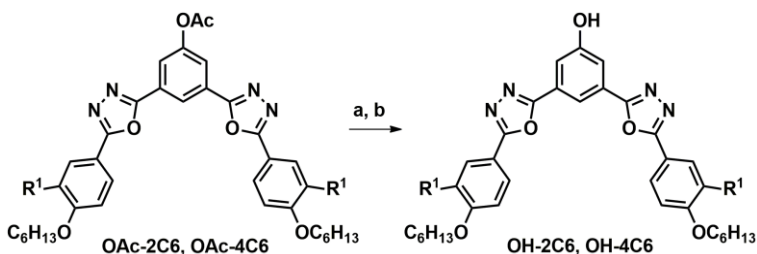
As anilinas **NH2-2C6** e **NH2-4C6** foram obtidas a partir da redução dos respectivos nitro compostos (**NO2-2C6**, **NO2-4C6**) empregando-se, para isso, cloreto de estanho (II) dihidratado, conforme mostra o Esquema 5.





**Esquema 5.** Rota sintética para a obtenção das anilinas-alvo. Para **NH<sub>2</sub>-2C6**: R<sup>1</sup>=H; **NH<sub>2</sub>-4C6**: R<sup>1</sup>=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. Condições da reação: a) SnCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, EtOH, acetato de etila ou butanona, refluxo, 4 h, 76 % (**NH<sub>2</sub>-2C6**), 68 % (**NH<sub>2</sub>-4C6**).

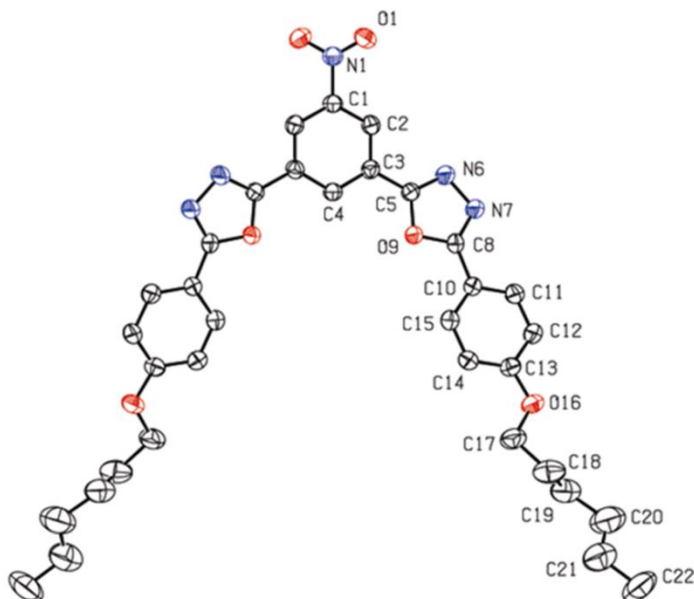
Os compostos **OAc-2C6** e **OAc-4C6** não foram isolados, sendo os fenóis-alvo **OH-2C6** e **OH-4C6** preparados *in situ* a partir da reação de hidrólise do grupo acila, utilizando-se hidróxido de sódio, seguido da acidificação do meio reacional (Esquema 6).



**Esquema 6.** Rota sintética para a obtenção dos fenóis-alvo. Para **OH-2C6**: R<sup>1</sup>=H; **OH-4C6**: R<sup>1</sup>=OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. Condições da reação: a) NaOH, H<sub>2</sub>O, refluxo, 2 h; b) HCl, 77 % (**OH-2C6**), 20 % (**OH-4C6**); duas etapas.

Todos os compostos-alvo, derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, foram caracterizados por infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) e espectrometria de massas de alta resolução (HRMS - High Resolution Mass Spectra). Além disso, um monocristal do composto **NO<sub>2</sub>-2C6** pôde ser obtido, por meio da lenta cristalização em tetrahidrofurano (THF), o que possibilitou a determinação da estrutura cristalográfica do composto. A partir dos dados cristalográficos (Anexo I), é possível observar que a molécula apresenta a geometria molecular na forma mais curvada, onde os oxigênios do heterociclo estão dirigidos para o centro da molécula e os anéis aromáticos e os heterociclos estão praticamente no mesmo plano, com apenas leve distorção de alguns anéis, como pode ser observado pelo ângulo diedro de 10,89(19) graus entre os planos do anel

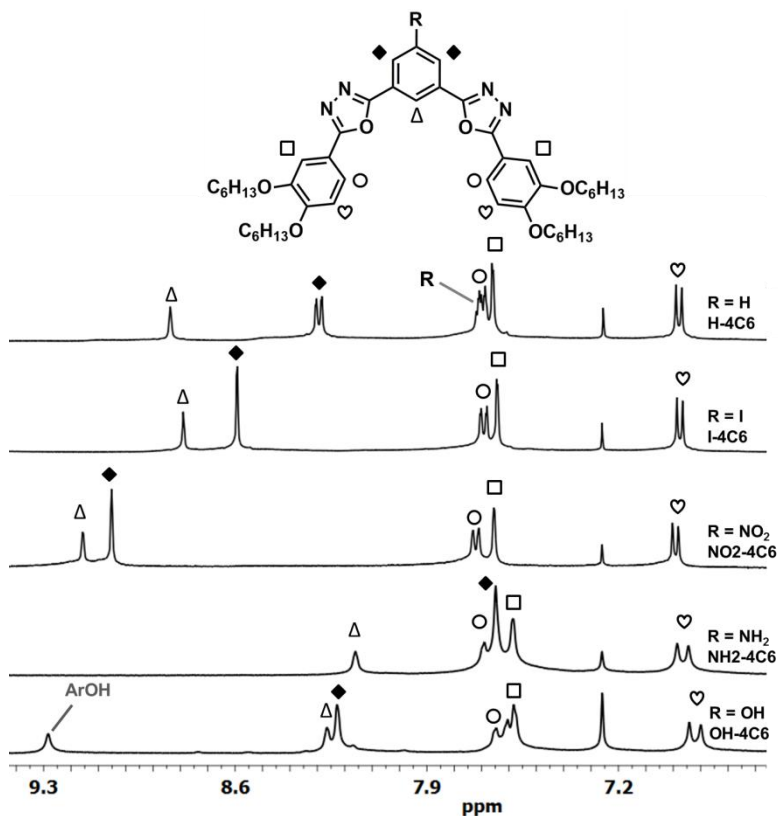
central e heterociclo e o ângulo diedro de 6,36(18) graus entre os planos que contém o anel substituído com a cadeia alcóxi e o heterociclo. Além disso, os planos de ambos os heterociclos estão rotacionados um em relação ao outro por 18,90(16) graus, enquanto os planos de ambos os anéis, com o substituinte alcóxi, apresentam-se rotacionados com relação um ao outro por 30,77(11) graus (Figura 20).



**Figura 20.** Estrutura molecular do composto **NO2-2C6** obtida através dos dados cristalográficos, mostrando a curvatura e planaridade do núcleo rígido aromático.

A obtenção dos oxadiazóis foi confirmada por diversas técnicas, dentre as quais cita-se a de RMN. Conforme pode ser observado, pela ampliação da região aromática (Figura 21), a presença de diferentes grupos substituintes na posição-5 do anel central, tem forte influência sobre a densidade eletrônica dos anéis e, por consequência, sobre os deslocamentos químicos dos hidrogênios. Tomando-se o **H-4C6** como padrão, o efeito no deslocamento químico provocado pelos grupos R, é discutido a seguir. O espectro referente ao composto **NO2-4C6** evidencia o efeito retirador de elétrons do grupo nitro ( $\text{NO}_2$ ), o qual provoca uma desproteção dos hidrogênios das posições 4, 6 ( $\blacklozenge$ ) e 2 ( $\Delta$ ) do anel central (0,75 e 0,32 ppm, respectivamente). No caso do

composto **I-4C6**, o substituinte iodo (I) proporciona uma leve proteção dos hidrogênios das posições 4 e 6 (0,29 ppm) e uma proteção, praticamente insignificante, do hidrogênio da posição 2 do anel central (0,05 ppm). Por outro lado, o maior efeito no deslocamento químico é observado para o composto **NH2-4C6**, onde o grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) protege, praticamente de maneira igual, os hidrogênios das posições 4, 6 e 2 do anel central (0,63 e 0,68 ppm, respectivamente). O fenol **OH-4C6** apresenta um efeito de proteção menos pronunciado nas posições 4, 6 e 2 do anel central (0,07 e 0,57 ppm, respectivamente).



**Figura 21.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos oxadiazóis de quatro cadeias alcoxi, mostrando o deslocamento de alguns sinais, na região aromática, devido à presença de diferentes grupos polares. Solvente  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz para **NH2-4C6**, **OH-4C6** e 400 MHz para os demais.

A estabilidade térmica dos compostos-alvo foi investigada por análise termogravimétrica (TGA - thermogravimetric analysis), onde os materiais foram considerados estáveis até o início da perda de massa. Os dados são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Temperaturas de transição, variação de entalpia e temperaturas de decomposição para os oxadiazóis de cadeias alcoxi de seis carbonos.

Composto	$T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ ] <sup>a</sup>	$T_{\text{dec}}/^\circ\text{C}$
<b>H-2C6</b>	Cr-160[40,9]-Iso Iso-145[-41,0]-Cr	334
<b>H-4C6</b>	Cr-117[3,0]-Cr'-132[52,0]-Iso Iso-97[-54,7]-Cr <sup>b</sup>	379
<b>I-2C6</b>	Cr-153[68,47]-Iso - <sup>c</sup>	367
<b>I-4C6</b>	Cr-134[37,3]-Iso Iso-103[-36,6]-Cr	324
<b>NO2-2C6</b>	Cr-155[39,9]-Iso Iso-109[-24,3]-N <sup>d</sup> -Cr	339
<b>NO2-4C6</b>	Cr-127[3,4]-Cr'-149[42,3]-Iso Iso-117[-42,0]-Cr'	331
<b>NH2-2C6</b>	Cr-173[25,6]-Iso Iso-161[-25,3]-Cr	367
<b>NH2-4C6</b>	Cr-154[33,7]-Iso Iso-144[-2,1]-Col <sub>hex</sub> -123[-31,1]-Cr	378
<b>OH-2C6</b>	Cr-209[10,4]-Col <sub>hex</sub> -227[25,4]-Iso Iso-226[-15,5]-Col <sub>hex</sub> -189[-6,9]-Cr	371
<b>OH-4C6</b>	Cr-185[38,0]-Col <sub>hex</sub> -229[4,4]-Iso Iso-228[-4,4]-Col <sub>hex</sub> -159[-3,5]-X-151[-26,9]-Cr	379

<sup>a</sup>Transição determinada por DSC (temperatura obtida pelo *onset*) segundo ciclo de aquecimento (primeira linha) e resfriamento (segunda linha): Cr = fase cristalina; Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal; N = mesofase nemática; X = transição de fase não identificada; Iso = líquido isotrópico.

<sup>b</sup>Dois picos sobrepostos, valor referente a ambos picos.

<sup>c</sup>Não foi detectado pico de cristalização no resfriamento, porém surgem dois picos exotérmicos no reaquecimento com  $\Delta H$  de 21,8 kJ mol<sup>-1</sup> e 9,7 kJ mol<sup>-1</sup>;

<sup>d</sup>A transição foi observada por POM; picos sobrepostos no DSC. Surge pico de cristalização no aquecimento  $\Delta H = 2,1$  kJ mol<sup>-1</sup>;

Os dados de TGA mostram que os oxadiazóis com cadeias alcoxi de seis carbonos apresentam elevada estabilidade térmica, com temperatura de decomposição acima de 324 °C, estando de acordo com as temperaturas descritas na literatura para derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.<sup>113,128</sup>

Comparando os resultados encontrados para os compostos de cadeias alquílicas de seis carbonos com os homólogos de doze carbonos (Tabelas 1 e 2), é possível observar que os materiais apresentam estabilidade térmica semelhante, com exceção do **H-4C12** e **NO2-4C12** que apresentaram início da decomposição em temperaturas mais baixas 249 °C e 288 °C, respectivamente, e ambos perdem 5 % de massa acima de 330 °C, desta forma todos os materiais podem ser considerados com boa estabilidade térmica.<sup>46</sup> É importante ressaltar que as temperaturas de decomposição para os compostos da série homóloga com cadeias de doze carbonos, com exceção do composto **H-2C12** ( $T_{dec}$  = valor do *onset*),<sup>129</sup> aparecem com valores de decomposição inferiores aos anteriormente descritos.<sup>127</sup> Isso ocorre porque optou-se por tomar o início da perda de massa como sendo de 1 % e não o valor do *onset*<sup>128,130</sup> ou de 5 %<sup>113,131,132,133</sup> de decomposição, geralmente descrito na literatura. O motivo principal é que a presença de qualquer impureza, oriunda do processo de decomposição térmica, pode causar alteração nas propriedades mesomórficas do material em estudo.<sup>44</sup> Além disso, todas as análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC - Differential Scanning Calorimetry) foram refeitas, por esta razão, ocorrem diferenças no tratamento dos dados, principalmente com relação às temperaturas de transição de fase, as quais foram tomadas pelo *onset* a partir da análise de DSC e não por análise de microscopia óptica de luz polarizada (POM - Polarizing Optical Microscopy), como anteriormente descrito.<sup>127</sup>

Por meio das análises de DSC e POM, é possível afirmar que os compostos de duas cadeias alquílicas **H-2C6**, **I-2C6** e **NH2-2C6** não apresentam nenhum tipo de mesofase, tais observações também foram feitas para os compostos homólogos **H-2C12**, **I-2C12** e **NH2-2C12**.

A ausência de mesomorfismo pode ser explicada em função da falta de linearidade na estrutura molecular, devido à presença dos oxadiazóis nas posições 1 e 3 do anel central, impedindo estabilizar qualquer tipo de mesofase típica de cristal líquido calamítico.<sup>127,129</sup>

**Tabela 2.** Temperaturas de transição, variação de entalpia e temperaturas de decomposição para os oxadiazóis de cadeias alcoxi de doze carbonos.

Composto	$T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ ] <sup>a</sup>	$T_{\text{dec}}/^\circ\text{C}$
<b>H-2C12</b>	Cr- <b>143</b> -Iso Iso- <b>142</b> -Cr	452 <sup>c</sup>
<b>H-4C12</b>	Cr- <b>124</b> [44,0]-Iso Iso- <b>110</b> [-5,8]-Col- <b>105</b> [-30,4]-Cr	249
<b>I-2C12</b>	Cr- <b>115</b> [14,8]-Cr'- <b>125</b> [30,8]-Iso Iso- <b>76</b> [-9,1]-Cr'- <b>67</b> [-11,4]-Cr <sup>b</sup>	374
<b>I-4C12</b>	Cr- <b>142</b> [40,6]-Iso Iso- <b>125</b> [-40,8]-Cr	347
<b>NO2-2C12</b>	Cr- <b>144</b> [43,9]-Iso Iso- <b>134</b> [-4,7]-SmA- <b>107</b> [-31,4]-Cr	331
<b>NO2-4C12</b>	Cr- <b>118</b> [43,4]-Col <sub>hex</sub> - <b>146</b> [3,0]-Iso Iso- <b>145</b> [-3,3]-Col <sub>hex</sub> - <b>95</b> [-42,4]-Cr	288
<b>NH2-2C12</b>	Cr- <b>168</b> [30,2]-Iso Iso- <b>160</b> [30,6]-Cr	359
<b>NH2-4C12</b>	Cr- <b>77</b> [7,2]-Cr'- <b>138</b> [25,8]-Col <sub>hex</sub> - <b>159</b> [2,0]-Iso Iso- <b>153</b> [-2,0]-Col <sub>hex</sub> - <b>124</b> [-24,4]-Cr'- <b>70</b> [-6,9]-Cr	326
<b>OH-2C12</b>	Cr- <b>159</b> [3,0]-Col <sub>hex</sub> - <b>226</b> [10,1]-Iso Iso- <b>225</b> [-9,9]-Col <sub>hex</sub> - <b>159</b> [-3,0]-Cr	371
<b>OH-4C12</b>	Cr- <b>107</b> [2,8]-Cr'- <b>163</b> [39,8]-Col <sub>hex</sub> - <b>215</b> [4,3]-Iso Iso- <b>213</b> [-4,2]-Col <sub>hex</sub> - <b>149</b> [-36,9]-Cr'- <b>90</b> [-2,9]-Cr	379

<sup>a</sup>Transição determinada por DSC (temperatura obtida pelo *onset*) durante o segundo ciclo de aquecimento (primeira linha) e resfriamento (segunda linha) a 10 °C min<sup>-1</sup>: Cr = fase cristal; Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal; SmA = mesofase esméctica A; Iso = líquido isotrópico;

<sup>b</sup>Pico de cristalização no aquecimento  $\Delta H = 3,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;

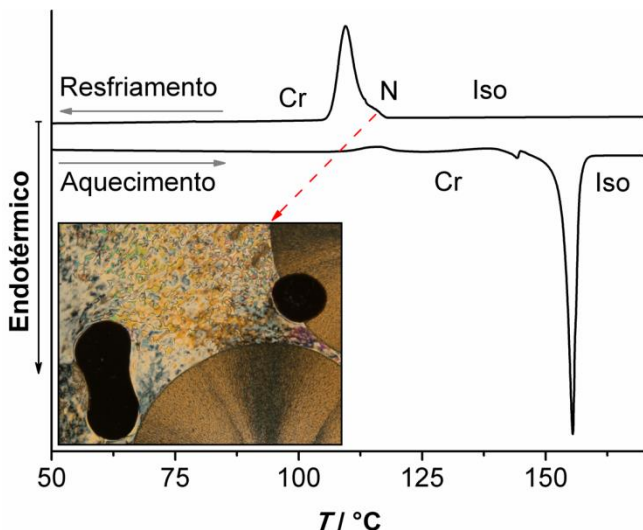
<sup>c</sup>Valor obtido por *onset*.<sup>129</sup>

Pelos dados apresentados nas Tabelas 1 e 2 é possível fazer uma comparação interessante com relação aos pontos de fusão. A redução do comprimento da cadeia alquílica levou a um aumento no ponto de fusão, com exceção do composto **I-4C6**. Além disso, a série de cadeia alquílica de seis carbonos apresenta maior ponto de fusão para os compostos de duas cadeias alquílicas, quando comparado com os de quatro cadeias. O mesmo comportamento pôde ser observado para os homólogos de

cadeias alquílicas de doze carbonos, apenas os compostos **I-4C12** e **OH-4C12** fogem a essa regra. De modo geral, os compostos das duas séries apresentam um ponto de fusão menor com o aumento da massa molecular. Estas observações podem ser atribuídas a algum efeito estéreo, dificultando a auto-organização molecular e resultando na diminuição na temperatura de fusão.

A análise de POM mostra que o composto **NO2-2C6** funde diretamente do estado sólido para o líquido isotrópico, porém, durante o resfriamento o composto apresenta uma mesofase nemática monotrópica, ou seja, inexistente no aquecimento. Esta transição de fase foi identificada durante o resfriamento rápido da amostra, a qual apresentou elevada fluidez, bem como uma textura *schlieren*, tais observações são características de uma mesofase nemática (Figura 22). É interessante destacar que, se o resfriamento for feito de modo lento, a cristalização é observada ao invés do comportamento líquido-cristalino.

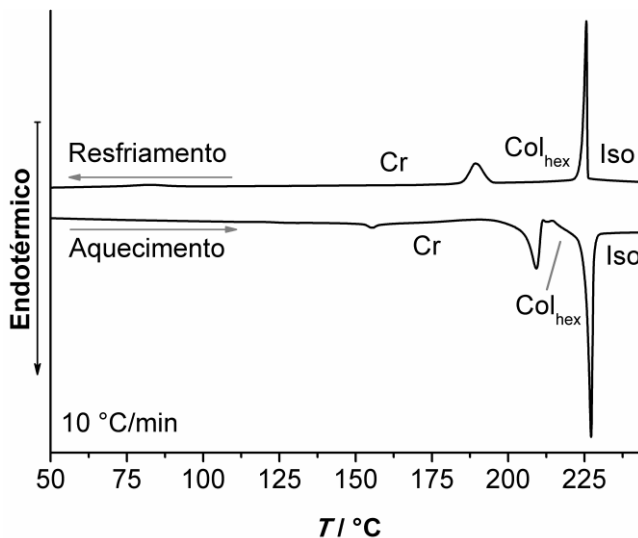
O encurtamento da cadeia alquílica favoreceu o surgimento da mesofase nemática para o composto **NO2-2C6**, enquanto a cadeia mais longa, no caso do homólogo **NO2-2C12**, resultou na formação da mesofase SmA monotrópica. Este comportamento era esperado, pois em geral o mesomorfismo esmétrico é favorecido com o aumento do número de átomos de carbonos da cadeia alifática em detrimento da fase nemática e vice versa.<sup>92,134</sup> As observações feitas para os compostos **NO2-2C6** e **NO2-2C12**, indicam que a estrutura curvada (Figura 20) não favorece o mesomorfismo característico de cristal líquido calamítico, pois é observado apenas mesofases monotrópicas.



**Figura 22.** DSC do composto **NO<sub>2</sub>-2C6**, referente ao segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a 10 °C min<sup>-1</sup>. Cr = fase cristal; N = mesofase nemática; Iso = líquido isotrópico. No detalhe, textura *schlieren* da mesofase nemática coexistindo com a cristalização, observada por POM durante o resfriamento em 106 °C (a porção preta da textura é devido à presença de bolhas de ar).

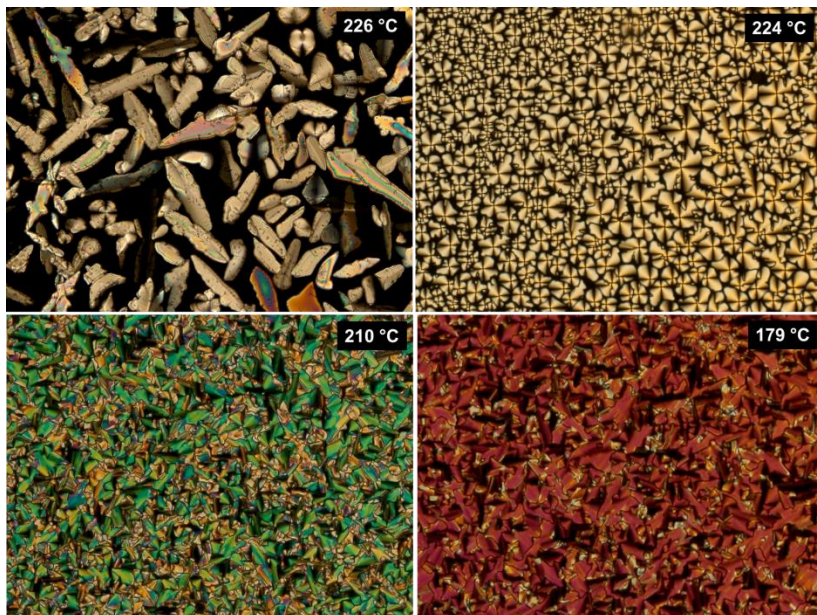
Contrariando o observado para os compostos de duas cadeias alquílicas contendo os grupos polares I, NO<sub>2</sub> e NH<sub>2</sub> (**I-2C6**, **I-2C12**, **NO<sub>2</sub>-2C6**, **NO<sub>2</sub>-2C12**, **NH<sub>2</sub>-2C6** e **NH<sub>2</sub>-2C12**), o fenol **OH-2C6** apresenta uma mesofase enantiotrópica, com mesomorfismo entre o ponto de fusão em 209 °C e o ponto de clareamento em 227 °C. Em comparação, o fenol contendo cadeias mais longas (**OH-2C12**) apresenta ponto de clareamento semelhante. Entretanto, o alongamento das cadeias alifáticas promoveu um abaixamento do ponto de fusão para 159 °C, resultando em uma faixa de mesoformismo de 67 °C, sendo esta maior do que a observada para o **OH-2C6**. A análise de DSC sugere que o composto **OH-2C6** apresenta uma mesofase muito organizada, haja visto que a energia envolvida na transição da fase cristal para a mesofase colunar é muito pequena e da mesofase para o líquido isotrópico é muito elevada. (Figura 23 e Tabela 1). Este comportamento é similar ao observado para o homólogo **OH-2C12** (Tabela 2), sendo consistente com o comportamento descrito para outros cristais líquidos discóticos.<sup>70,90,91</sup>





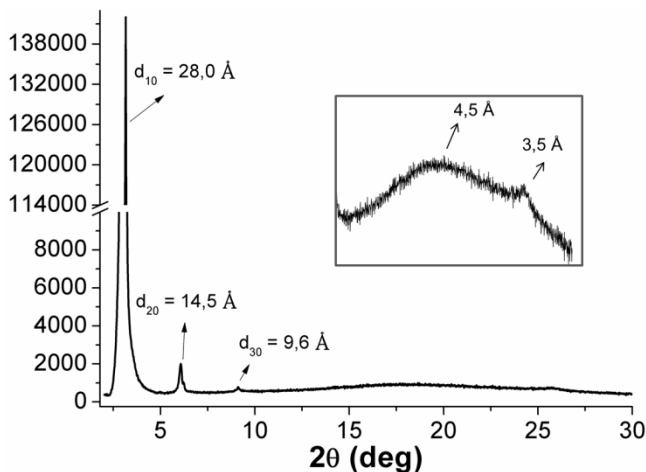
**Figura 23.** DSC do composto **OH-2C6** mostrando o comportamento enantiotrópico durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento da amostra. Cr = fase cristal; Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal; Iso = líquido isotrópico.

A partir da análise de POM foi possível obter texturas com crescimento de domínios da mesofase colunar para ambos os fenóis (Figura 24). O composto **OH-2C12** apresenta a textura esferulítica com as cruces de Malta, a qual é observada para mesofase colunar hexagonal (direita superior),<sup>91,117</sup> enquanto o composto **OH-2C6** exibe textura focal cônica *fan-shaped* (pseudofocal cônica), a qual é característica de simetria hexagonal.<sup>28</sup>



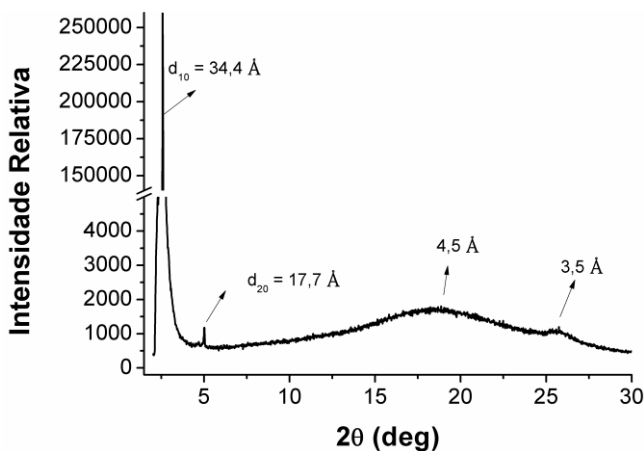
**Figura 24.** Texturas observadas, durante o resfriamento a partir do líquido isotrópico, em diferentes regiões da amostra. Fenol **OH-2C12** nas temperaturas de 226 °C (topo a esquerda) e em 224 °C mostrando textura esferulítica com as cruzes de malta (topo a direita); para **OH-2C6** nas temperaturas de 210 °C e 179 °C exibindo a textura focal cônica *fan-shaped* (inferior direita e esquerda).

A análise de difratometria de raios X (XRD - X-ray diffraction) do fenol **OH-2C6** mostra dois picos secundários com razão de dois e três, quando relacionados ao primeiro pico. Estas razões podem ser, tanto de uma mesofase esmética, como de uma colunar, no entanto, analisando a região de alto ângulo observam-se sinais alargados por volta de 4,5 Å e 3,5 Å, respectivamente (Figura 25). O valor de 3,5 Å é associado às interações do tipo  $\pi$ -stacking que ocorrem entre mesógenos vizinhos dentro de uma mesma coluna, enquanto que o sinal largo em 4,5 Å se refere à distância lateral média entre as cadeias alquílicas.



**Figura 25.** Espectro de XRD do fenol **OH-2C6**, obtido em 220 °C durante o resfriamento a partir do líquido isotrópico. No detalhe, ampliação da região de alto ângulo.

Para o caso do composto **OH-2C12** a análise de XRD indica uma mesofase mais desordenada, com um pico secundário de razão aproximadamente dois em relação ao pico principal (Figura 26). Para este composto, também foram observados sinais alargados em alto ângulo, em torno de 3,5 e 4,5 Å.



**Figura 26.** Espectro de XRD do fenol **OH-2C12**, obtido em 200 °C durante o resfriamento a partir do líquido isotrópico.

Para mesofase colunar de simetria hexagonal, a análise de XRD comumente mostra apenas um pico de Bragg ( $d_{10}$ ) de elevada intensidade, sendo o mesmo observado na região de baixo ângulo.<sup>135</sup>

Com base nas informações obtidas pela análise de XRD, é possível calcular a distância entre as colunas dentro da mesofase colunar hexagonal, denominada como parâmetro da cela unitária ( $a$ ), por meio da Equação 1.<sup>28</sup>

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}} (d_{10} + \sqrt{3} d_{11} + 2 d_{20} + \dots) \quad (1)$$

onde  $n$  é o número de picos de Bragg obtidos a partir do difratograma.

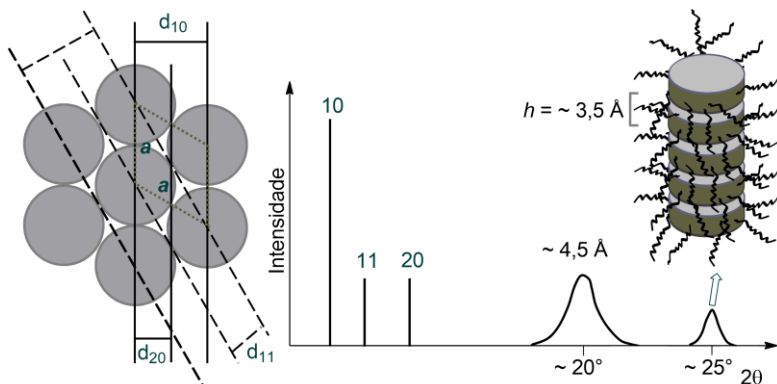
A Figura 27 mostra uma representação esquemática do parâmetro de rede ( $a$ ) com os planos de rede 2D, os quais correspondem às reflexões (10), (11) e (20) com os espaçamentos  $d_{10}$ ,  $d_{11}$  e  $d_{20}$  para um cristal líquido colunar hexagonal. O espaçamento  $d$  é obtido aplicando-se a lei de Bragg ( $2d \sin\theta = n\lambda$ ) ao ângulo de difração  $\theta$  no qual o pico é observado, sendo  $\lambda$  o comprimento de onda de raios X e  $n$  é um número inteiro de comprimentos de onda.

Os espaçamentos  $d_{10}$  e  $d_{11}$  se correlacionam pela Equação 2.

$$d_{11} = \frac{d_{10}}{2 \cos 30^\circ} = \frac{d_{10}}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

Assim, os espaçamentos  $d$  das reflexões (10) e (11) mostram a razão  $1: \frac{1}{\sqrt{3}}$ . Mais considerações geométricas resultam em razões características de  $1: \frac{1}{\sqrt{3}}: \frac{1}{\sqrt{4}}: \frac{1}{\sqrt{7}}: \frac{1}{\sqrt{9}}: \frac{1}{\sqrt{12}}: \frac{1}{\sqrt{13}}$  para os espaçamentos  $d$  das reflexões (10), (11), (20), (21), (30), (22) e (31), respectivamente, para uma rede hexagonal 2D na região de baixo ângulo.<sup>28</sup>

Os difratogramas de ambos os fenóis não apresentaram um pico, de segunda ordem, referente à razão  $1: \frac{1}{\sqrt{3}}$ , a qual ratificaria uma simetria hexagonal, apesar disso é possível sugerir a mesofase Col<sub>hex</sub>. Tal sugestão é feita com base nas texturas e viscosidade observadas por POM.



**Figura 27.** Representação esquemática de uma rede hexagonal e os espaçamentos  $d$  das reflexões (10), (11) e (20)<sup>28</sup> bem como as posições das mesmas em um difratograma. Na região de alto ângulo encontram-se dois sinais largos referentes: à distância lateral média entre as cadeias periféricas ( $\sim 20^\circ$ ); à distância dos mesógenos vizinhos dentro de uma mesma coluna ( $\sim 25^\circ$ ).

Os valores referentes à distância entre os centros de cada coluna ( $a$ ) foram de 32,3 e 39,7 Å, para o **OH-2C6** e **OH-2C12**, respectivamente. Para entender melhor como estas moléculas curvadas podem se auto-organizar formando um disco e em seguida empacotar-se em colunas, é interessante estimar quantas moléculas são necessárias para a obtenção deste disco supramolecular. O número de mesógenos por disco, definido por  $Z$ , pode ser obtido através da Equação 3.<sup>117,136,137</sup>

$$Z = \frac{a^2}{2} \sqrt{3} h \frac{N_A}{M} \rho \quad (3)$$

onde  $Z$  está relacionado com o parâmetro da cela unitária ( $a$ ), com a distância dos mesógenos vizinhos dentro de uma mesma coluna ( $h$ ), com a constante de Avogadro ( $N_A$ ), com a massa molar ( $M$ ) e com a densidade ( $\rho$ ), a qual é considerada para os compostos orgânicos como  $1 \text{ g cm}^{-3} = 10^{-24} \text{ g Å}^{-3}$ .

A partir da Equação 3 foi possível estimar o número de mesógeno por disco para os fenóis, considerando-se  $h = 3,5 \text{ Å}$ . Sendo encontrado  $Z = 3,3$  e  $3,8$  moléculas por disco para **OH-2C6** e **OH-2C12**, respectivamente. O motivo do valor de  $Z$  não ser um valor inteiro pode estar relacionado com a aproximação dos cálculos matemáticos ou, ainda, pelo fato de cristais líquidos apresentarem-se como um sistema dinâmico, podendo existir discos de tamanhos distintos.

O parâmetro da cela unitária ( $a$ ) aumentou para o composto **OH-2C12**, o que está de acordo com o esperado, pois as cadeias alifáticas são mais longas. Além disso, uma distância intercolunar maior é necessária, para acomodar um número maior de mesógenos no disco.

A automontagem em mesofases colunares é um complexo equilíbrio entre o empilhamento molecular, resultante das interações  $\pi$ - $\pi$  do núcleo rígido, e a natureza flexível de cadeias alquílicas apropriadas. Para os fenóis em questão, um disco formado por seis (**OH-2C6**) ou oito cadeias alquílicas (**OH-2C12**) é o suficiente para induzir uma mesofase colunar.

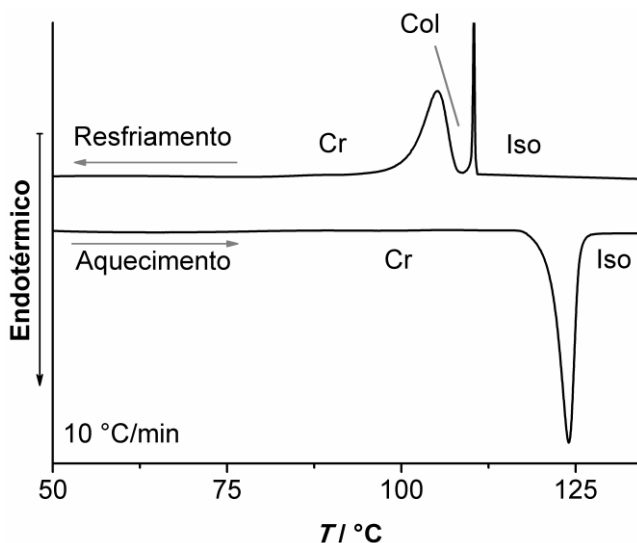
Os resultados obtidos, com relação ao comportamento mesomórfico, para os compostos contendo duas cadeias alquílicas de seis carbonos, estão de acordo com os observados para os homólogos de cadeias alquílicas de doze carbonos. Em ambos os casos os materiais não se mostraram adequados para estabilizar uma fase líquido-cristalina, com exceção dos fenóis que exibem mesomorfismo enantiotrópico colunar. A estabilização dessa mesofase, para os fenóis de duas cadeias alquílicas, pode ser explicada por meio de ligações de hidrogênio, as quais justificam a elevada energia envolvida na transição da mesofase colunar para o líquido isotrópico, observada pela análise de DSC (Figura 23 e Tabela 1 e 2). As anilinas de duas cadeias alquílicas, **NH2-2C6** e **NH2-2C12**, não exibem interações de hidrogênio tão efetivas como os fenóis e, desta forma, não são capazes de estabilizar uma mesofase colunar.

Analisando os materiais de quatro cadeias alquílicas, pelas técnicas de DSC e POM, observa-se que os compostos **H-4C6**, **I-4C6** e **NO2-4C6** não apresentam mesofase.

O composto **I-4C6** comporta-se como um sólido ordinário, estando de acordo com o apresentado pelo homólogo **I-4C12** (Tabela 1 e 2). A ausência de propriedade líquido-cristalina, para ambos os materiais, pode ser explicada por repulsões estéricas geradas pelo substituinte iodo, impedindo a formação de um disco.

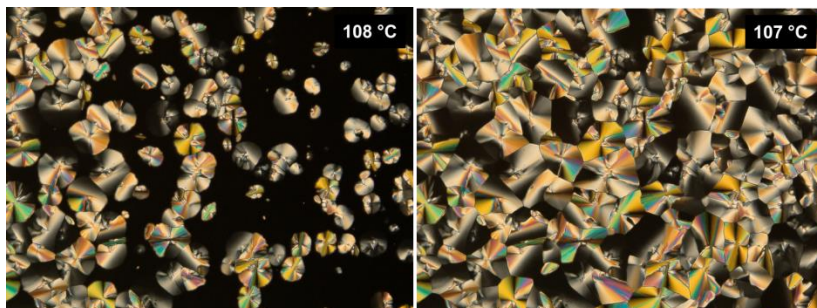
Para o composto **NO2-4C6** esperava-se, pelo menos, um comportamento monotrópico, já que o seu homólogo **NO2-4C12** exibe uma mesofase colunar hexagonal enantiotrópica, com uma faixa de mesomorfismo de 28 °C. De acordo com estas observações, fica evidenciado que a estabilização de uma mesofase colunar, está fortemente relacionada com o tamanho da cadeia alquílica, onde a cadeia de seis carbonos se mostrou muito curta para induzir o mesomorfismo colunar no caso do nitrocomposto **NO2-4C6**.

O composto **H-4C12**, apresentou um comportamento curioso, anteriormente havia sido descrito como um sólido ordinário,<sup>127</sup> entretanto, uma investigação mais criteriosa e cuidadosa, através da técnica de DSC aliada a POM, revelaram que o composto exibe, na verdade, uma mesofase colunar monotrópica abaixo de 110 °C (Figura 28).



**Figura 28.** DSC do composto **H-4C12**, obtido durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, mostrando o comportamento monotrópico abaixo de 110 °C. Cr = fase cristal; Col = mesofase colunar; Iso = líquido isotrópico.

Ao resfriar rapidamente a amostra do composto **H-4C12**, a partir do líquido isotrópico, é possível obter texturas características de mesofase colunar (Figura 29). É importante ressaltar que este comportamento não é observado se a amostra é resfriada de forma lenta. Entretanto, devido à instabilidade da mesofase, aliada à forma como as medidas de XRD são realizadas, não foi possível obter um difratograma para a correta e acurada identificação do tipo de organização dentro da mesofase colunar. Em todas as tentativas, o processo de cristalização ocorreu imediatamente após o surgimento da mesofase.



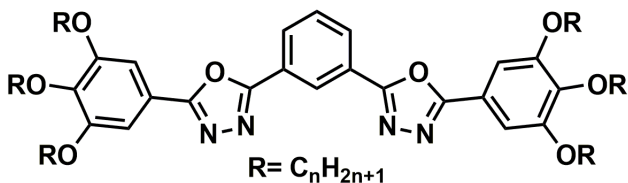
**Figura 29.** Textura focal cônica com defeitos lineares da mesofase colunar exibidas pelo composto **H-4C12** durante o resfriamento rápido (20 °C/min) a partir do líquido isotrópico.

Com base nas propriedades mesomórficas exibidas pelo composto **H-4C12** e considerando que o homólogo **H-2C12**, descrito por Gallardo *et al.*,<sup>129</sup> não apresentou nenhuma propriedade líquido-cristalina, sendo o mesmo observado para os compostos **H-2C6** e **H-4C6**, é válido fazer uma comparação com os derivados do ácido isoftálico **18-22** descritos por Cheng e Tschierske,<sup>117</sup> os quais apresentam uma mesofase colunar enantiotrópica (Figura 30). É possível observar que a redução no número de cadeias alquílicas de seis para quatro desestabiliza significativamente as propriedades mesomórficas, o que pode ser evidenciado pela ausência de mesomorfismo para o composto **H-4C6** e apenas uma mesofase colunar monotrópica para o composto **H-4C12**. Concordantemente, os compostos com duas cadeias alquílicas (**H-2C12** e **H-2C6**) não são capazes de estabilizar nenhum tipo de mesofase.

De modo interessante, observa-se um grande decréscimo das temperaturas de fusão em função do aumento do número de cadeias alifáticas, por exemplo, 160, 132 e 77 °C, para **H-2C6**, **H-4C6** e **18**, respectivamente.

Além do número de cadeias alquílicas, o comprimento das mesmas apresenta um papel importante nas propriedades mesomórficas, o qual é observado pelo desaparecimento da mesofase no caso do composto **H-4C6**, enquanto que o homólogo **H-4C12** exhibe, pelo menos, uma mesofase colunar monotrópica, contrastando com o observado para o composto **18**, o qual apresenta a maior faixa de mesomorfismo da série hexacatenar.<sup>117</sup>

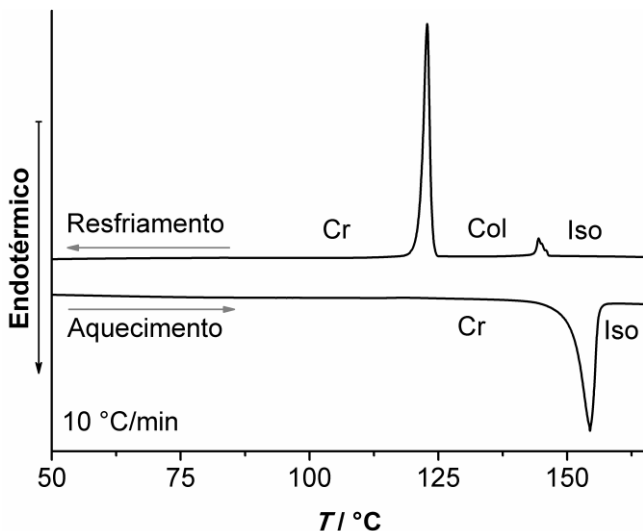




composto	n	T/°C
<u>18</u>	6	Cr 50 Col <sub>hex</sub> 77 Iso
<u>19</u>	8	Cr 67 Col <sub>hex</sub> 80 Iso
<u>20</u>	10	Cr 67 Col <sub>hex</sub> 79 Iso
<u>21</u>	14	Cr 66 Col <sub>hex</sub> 84 Iso
<u>22</u>	16	Cr 69 Col <sub>hex</sub> 82 Iso

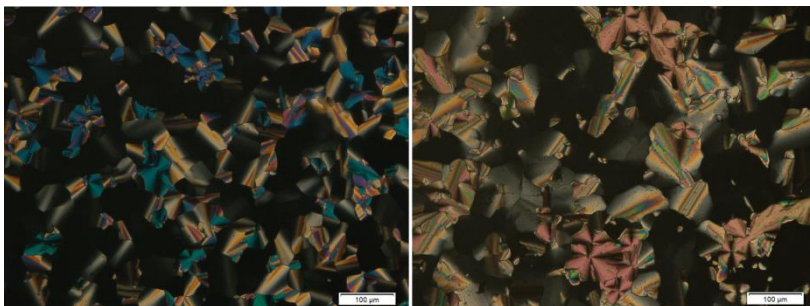
**Figura 30.** Série hexacatenar derivada do ácido isoftálico (18-22) descrita por Cheng e Tschierske. Cr = fase cristal; Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal; Iso = líquido isotrópico.<sup>117</sup>

Outro exemplo de desestabilização por encurtamento da cadeia alifática é observado para a anilina **NH2-4C6**, que exibe uma mesofase monotrópica abaixo de 144°C, após resfriar a amostra a partir do líquido isotrópico logo após a fusão da fase cristal em 154 °C (Figura 31). Enquanto que o composto homólogo **NH2-4C12** exibe uma mesofase colunar hexagonal enantiotrópica, com uma faixa de mesomorfismo de 21 °C.



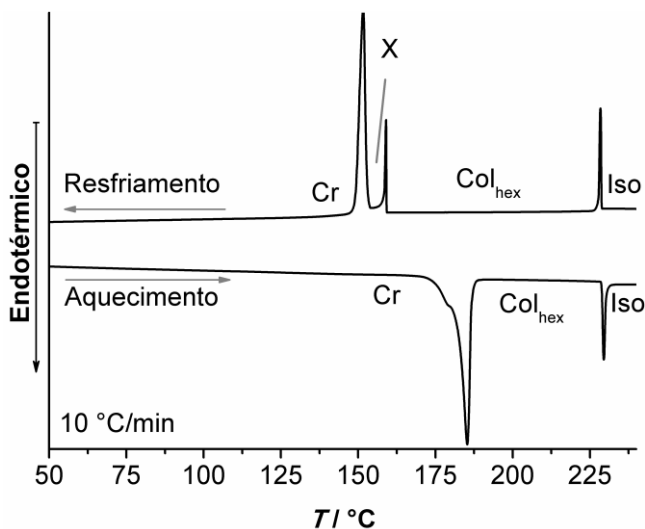
**Figura 31.** DSC do composto **NH<sub>2</sub>-4C<sub>6</sub>**, mostrando o comportamento monotrópico abaixo de 144 °C, durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento da amostra. Cr = fase cristal; Col = mesofase colunar; Iso = líquido isotrópico.

Por meio da análise de POM é possível afirmar que o composto **NH<sub>2</sub>-4C<sub>6</sub>** apresenta mesomorfismo colunar, pois exibe texturas com defeitos com linhas retas, os quais são característicos de mesofase colunar hexagonal<sup>28</sup> (Figura 32). Porém, o material cristaliza logo após o aparecimento da mesofase, impedindo assim a obtenção de um difratograma que permita a caracterização acurada. Por conseguinte, não foi possível afirmar categoricamente qual tipo de mesofase colunar a anilina apresenta.



**Figura 32.** Texturas da mesofase colunar, com presença de defeitos lineares, apresentadas pela anilina **NH<sub>2</sub>-4C6**, durante o resfriamento da amostra, domínios crescendo a partir do líquido isotrópico, na temperatura de 148 °C, em regiões diferentes da amostra.

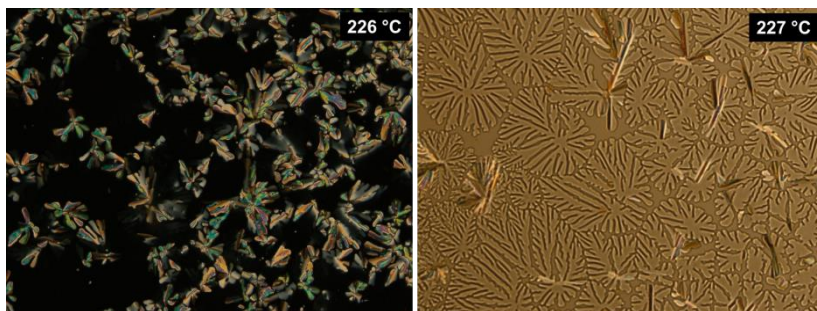
A presença de uma mesofase para a anilina **NH<sub>2</sub>-4C6** pode ser explicada em função de possíveis ligações de hidrogênio. O mesmo pode ser sugerido para o fenol **OH-4C6**, pois este apresenta uma mesofase enantiotrópica entre o ponto de fusão em 183 °C e o ponto de clareamento em 225 °C, conforme é observado pela análise de DSC (Figura 33).



**Figura 33.** DSC do composto **OH-4C6**, mostrando o comportamento enantiotrópico durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, X = transição não identificada, Iso = líquido isotrópico.

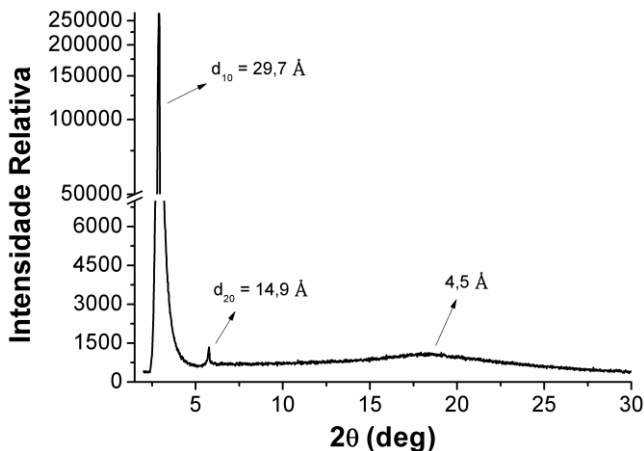
Pela análise de POM, foi facilmente possível caracterizar a mesofase exibida pelo fenol **OH-4C6**, observando-se texturas características da mesofase colunar hexagonal, com crescimento de domínio dendrítico, bem como largas regiões de alinhamento homeotrópico (Figura 34).

Através da análise de DSC (Figura 33), é possível observar uma transição bem próxima à cristalização do material, em 159 °C, a qual não pode ser observada por POM, já que o material transita diretamente da mesofase colunar hexagonal para a fase cristal. Este pico pode estar associado a uma transição cristal-cristal<sup>91,138</sup> ou a uma transição da mesofase colunar hexagonal para a colunar plástica,<sup>139</sup> seguido pela cristalização do material.



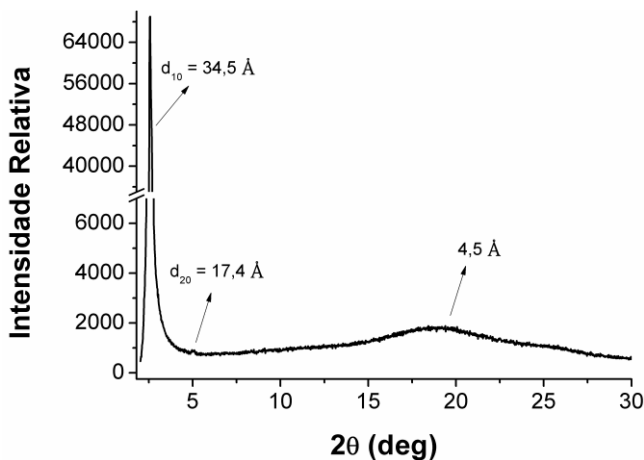
**Figura 34.** Texturas exibidas pelo fenol **OH-4C6**, durante o resfriamento a partir do líquido isotrópico, mostrando o crescimento de domínios dendríticos com regiões de alinhamento homeotrópico, parte preta da textura (esquerda) e largas regiões de alinhamento homeotrópico observadas com os polarizadores levemente descruzados (direita).

A análise de XRD do composto **OH-4C6** mostra uma mesofase pouco ordenada, tal como indicado pela presença de apenas um pico secundário de razão dois em relação ao pico principal e um sinal largo em torno de 4,5 Å, referente à ordem entre as cadeias alquílicas (Figura 35). Além deste sinal largo, não foi observado mais nenhum pico ou sinal alargado que pudesse ser atribuído às interações  $\pi$ -stacking, indicando, assim, a falta de periodicidade dos discos dentro de cada coluna.



**Figura 35.** Espectro de XRD do fenol **OH-4C6**, obtido na temperatura de 200 °C, durante o resfriamento da amostra a partir do líquido isotrópico.

É interessante fazer uma comparação entre os difratogramas obtidos para o fenol **OH-4C6** (Figura 35) e **OH-4C12** (Figura 36), pois em ambos os casos a mesofase é desordenada. Para o fenol de cadeias alquílicas de doze carbonos é também observado apenas um pico de baixa intensidade, com razão de dois em relação ao pico principal e um sinal largo por volta de 4,5 Å.



**Figura 36.** Espectro de XRD do fenol **OH-4C12**, obtido na temperatura de 215 °C, durante o resfriamento da amostra a partir do líquido isotrópico.

Com base nos estudos de XRD dos fenóis de quatro cadeias alcóxi, foram feitos os cálculos do parâmetro da cela unitária ( $a$ ) e também foi estimado o número de mesógeno por disco. Conforme mencionado anteriormente, os fenóis de quatro cadeias alquílica apresentam somente um sinal largo na região de alto ângulo, por volta de 4,5 Å. Desta forma, para estimar o número de mesógeno por disco foi utilizado o valor 4,5 Å. Na Tabela 3 encontram-se, de forma resumida, os resultados obtidos através de XRD para os quatro fenóis.

**Tabela 3.** Dados obtidos pela análise de XRD para os fenóis de duas e quatro cadeias alcóxi.

Composto	Distância de empilhamento ( $h$ )/ Å	Parâmetro da cela unitária ( $a$ )/ Å	Número de mesógeno por disco ( $Z$ )
<b>OH-2C6</b>	3,5	32,3	3,3
<b>OH-2C12</b>	3,5	39,7	3,8
<b>OH-4C6</b>	4,5	34,3	3,2
<b>OH-4C12</b>	4,5	39,8	3,3

O parâmetro da cela unitária ( $a$ ) aponta para discos maiores no caso dos mesógenos de cadeias alquílicas de doze carbonos, o que está de acordo, já que os mesmos possuem tamanhos moleculares maiores em função da cadeia alquílica. Pelos valores estimados para  $Z$ , observa-se que o tamanho da cadeia alquílica não afetou o número de mesógeno por disco para o caso dos fenóis de quatro cadeias alquílicas, sendo encontrado, aproximadamente, três por disco. Por outro lado, para o fenol **OH-2C12** foi encontrado, aproximadamente, quatro mesógenos por disco e para **OH-2C6** foi estimado três mesógenos por disco.

A força motriz para a formação de um disco supramolecular, a partir de três e quatro mesógenos curvados, pode ser explicada por meio de microsegregação entre as partes polares do centro rígido e as cadeias alifáticas, resultando em uma fase colunar enantiotrópica.<sup>140</sup>

De acordo com os resultados obtidos, é possível notar a importância do comprimento da cadeia alquílica na estabilização da mesofase colunar, sendo doze carbonos um comprimento praticamente ideal, justificando, dessa forma, a ausência de mesomorfismo para o composto **H-4C6** e **NO2-4C6**. Por outro lado, observa-se um efeito pronunciado do grupo funcional nas propriedades líquido-cristalinas, o que pode ser devido a possíveis ligações de hidrogênio entre os mesógenos. É válido ressaltar que no caso do fenol **OH-4C6**, a presença do grupo OH oferece uma forte estabilização da mesofase colunar

hexagonal, o que praticamente compensa a desestabilização por encurtamento da cadeia alifática.

### 3.3 CONCLUSÃO

Os compostos curvados derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol mostraram uma forte tendência ao mesomorfismo colunar hexagonal. A capacidade de exibir este comportamento mesomórfico, apesar de sua forma curvada, pode ser explicada através de momento de dipolo pronunciado, microsegregação entre a porção aromática e alifática e ligações de hidrogênio, resultando em discos supramoleculares. Ao compararmos o mesomorfismo entre compostos de cadeias alcóxi de seis e doze carbonos, é possível observar que o encurtamento da cadeia alquílica desestabiliza significativamente a mesofase colunar.



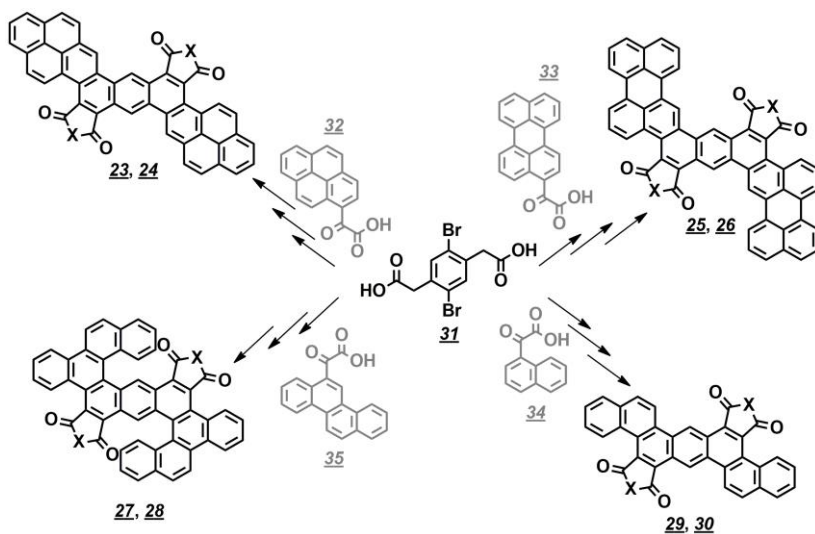


## CAPÍTULO IV

### 4. DERIVADOS DO PERILENO CARBOXI-FUNCIONALIZADOS

#### 4.1 INTRODUÇÃO

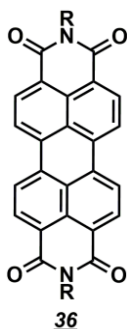
A reação de Perkin, envolvendo a reação de condensação de um ácido arilglioixílico com um ácido arilacético na presença de base e anidrido acético,<sup>141,142</sup> é um meio poderoso de construção de arenos policíclicos carboxi-funcionalizados. Na Figura 37 encontram-se exemplos de tetraésteres e diimidas, não mesogênicos sintetizados por Bock *et. al.* através da reação de condensação de Perkin seguida por reação de ciclodesidrobromação catalisada por paládio.<sup>143,144,145</sup>



**Figura 37.** Exemplos de tetraésteres e diimidas carboxi-funcionalizados descritos por Bock e colaboradores. Números ímpares: tetraésteres ( $X=2OR$ ); números pares: diimidas ( $X=NCHR_2$ );  $R=n$ -alquil.<sup>143-145</sup>

Os produtos ciclizados carboxi-funcionalizados podem ser obtidos por reação de desidrobromação catalisada por paládio, a qual necessita de um substituinte bromo na posição *orto* do ácido arilacético ou do arilglioixílico ou, ainda, por reação de fotociclização oxidativa,<sup>143,144,145,146</sup> a qual, não necessita de grupo funcional adicional

no ácido precursor. Se qualquer um dos dois precursores for um diácido, dupla reação de condensação de Perkin e dupla reação de ciclização podem render tetraésteres ou diimidas. Esses compostos policíclicos aromáticos apresentam elevada conjugação, podendo ser interessantes como corantes transportadores de carga para eletrônica orgânica, em analogia aos derivados do perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimidas (PTCDIs, **36**), largamente utilizados (Figura 38).<sup>78</sup>



**Figura 38.** Perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimidas (PTCDIs, **36**).<sup>78</sup>

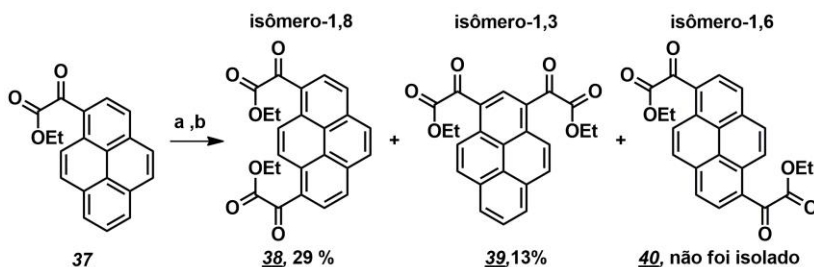
Materiais do tipo PTCDIs apresentam elevada estabilidade fotoquímica e forte caráter aceitador de elétrons, porém, tais compostos não têm tendência a apresentar propriedades líquido-cristalinas, devido ao fato de apenas dois grupos imidas não ser, em na maioria das vezes, suficientes para induzir o mesomorfismo. Contudo, sabe-se que a utilização de substituintes imida com cadeia alquílica  $\alpha$ -ramificada  $RR'CHN(CO-)_2$  pode resultar em mesofases colunares.<sup>91,147</sup>

Se a unidade aromática no diácido precursor for suficientemente grande, os ésteres e imidas resultantes podem se automontar em mesofases colunares, característica desejável para eletrônica orgânica, devido ao aumento na mobilidade unidimensional de carga e éxciton ao longo do eixo da coluna.<sup>148,149,150,151,152</sup>

## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O ácido 2,5-dibromofenileno-1,4-diacético (**31**) permite a síntese dos ésteres policíclicos arenotetracarboxílicos e suas respectivas imidas, apresentados na Figura 39, através da dupla condensação com os ácidos glioxílicos derivados do pirenil (**32**), perileno (**33**), naftil (**34**) e crisenil (**35**).<sup>144,145,153</sup> A abordagem inversa, partindo da condensação de um

ácido arilenodigloxílico com o ácido 2-bromofenilacético (**18**), é dificultada pelo fato da acilação direta dos arenos policíclicos não substituídos, tais como pireno ou perileno,<sup>143</sup> resultar mais seletivamente no produto monoacilado do que para reações envolvendo os cloretos de ácido convencionais.<sup>143,154</sup> Conforme foi observado, por Bock *et al.*,<sup>71</sup> para a reação do pireno monoacilado (**37**) na presença de 2-cloro-2-oxoacetato de etila e  $AlCl_3$ , onde obteve-se uma mistura de isômeros após 24 h de reação. Dessa mistura foi possível isolar apenas os compostos **38** e **39**, com baixos rendimentos (Esquema 7). Um aumento no tempo de reação não melhora os rendimentos e, ainda, passa a ocorrer decomposição do produto na presença de  $AlCl_3$ . Além disso, o uso de quantidade equimolar do ácido de Lewis não resulta em formação significativa de isômeros dissustituídos.



**Esquema 7.** Segunda reação de acilação do 2-oxo-2-(piren-1-il)acetato de etila. Condições da reação: a)  $ClCOCO_2Et$ ,  $AlCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ , 25 °C, 24 h; b) EtOH,  $SOCl_2$ , refluxo, 3 h,  $CH_2Cl_2$ , HCl, 16 h.<sup>71</sup>

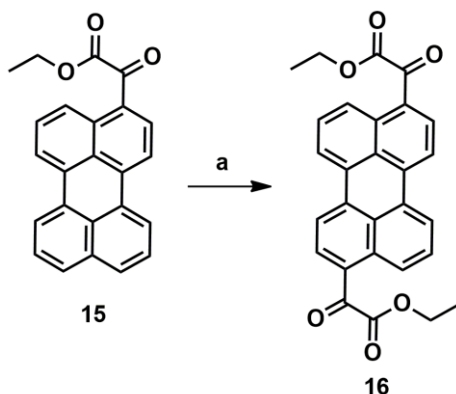
A baixa reatividade observada pode ser atribuída ao efeito desativante, consideravelmente maior, de um substituinte  $-COCO_2R$  na segunda reação de acilação em comparação a um substituinte  $-COR$ .

Trabalhos recentemente publicados apresentam a obtenção de ácidos arilenodigloxílicos através da reação entre derivados dos arenos dibromados com BuLi e dietil oxalato.<sup>144,145</sup> Porém, não foi encontrado nenhuma publicação referente à dupla reação de acilação de forma direta.

#### 4.2.1 Síntese e caracterização

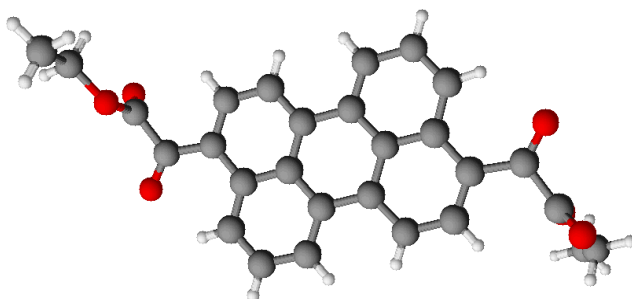
Apesar da dupla acilação de Friedel-Crafts de arenos com clorogloxilato de etila ser dificultada pela forte desativação do primeiro substituinte glicoxílico, conforme mencionado anteriormente, a dupla reação é bem sucedida com perileno reativo, se o etil perilenil-3-

glioxilato (**15**) for submetido à reação com  $\text{ClCOCO}_2\text{Et}$  e  $\text{AlCl}_3$  em diclorometano, durante aproximadamente três dias (Esquema 8). Em contrapartida, foi observado que após longos tempos reacionais o éster,  $\text{ArCOCO}_2\text{Et}$ , recém formado, se converte parcialmente no cloreto do glioxílico e etanol. Por esta razão, a mistura do produto bruto resultante foi submetida à reação com cloreto de tionila em etanol sob refluxo, para re-esterificar os grupos glioxílicos.



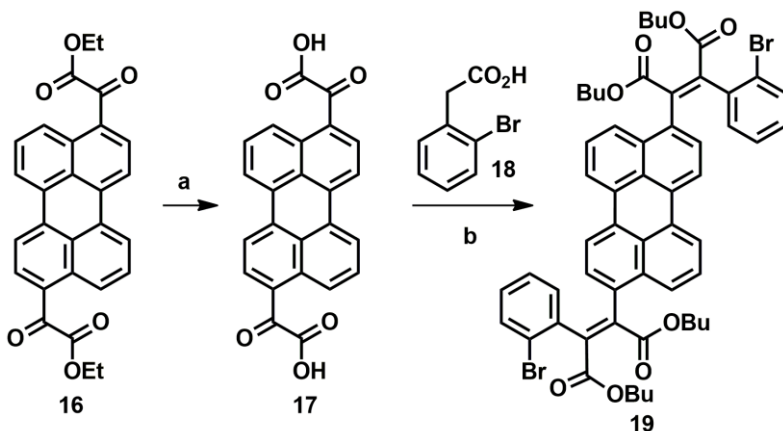
**Esquema 8.** Síntese do regioisomero-3,9 (**16**). Condições da reação: a)  $\text{ClCOCO}_2\text{Et}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 64 h, em seguida,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{SOCl}_2$ , refluxo, 16 h, 86 %.

Surpreendentemente, a reação com  $\text{ClCOCO}_2\text{Et}$  é regioespecífica, resultando exclusivamente em um regioisômero. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostra, na região aromática, somente quatro dupletos e um tripleto. Como esta análise não permite a distinção entre os possíveis produtos 3,9- e 3,10-dissubstituídos, a caracterização inequívoca se deu pela obtenção de um monocristal, por meio da cristalização em acetato de etila, o que possibilitou a determinação da estrutura cristalográfica do composto formado, provando, assim, se tratar do transoide **16** (Figura 39).



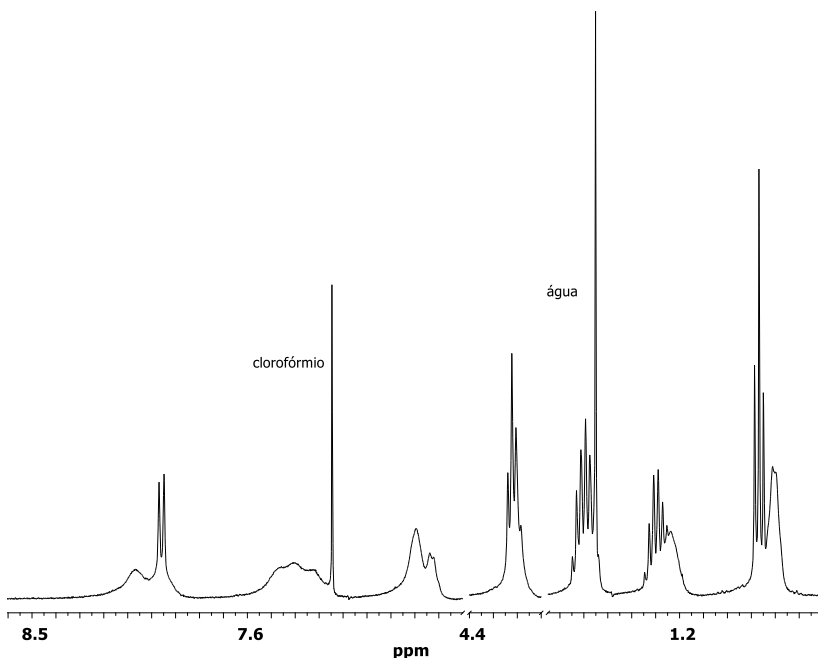
**Figura 39.** Estrutura do éster perilenileno-digloxiílico **16**, obtido pela dupla acilação Friedel-Crafts do perileno com  $\text{ClCOCO}_2\text{Et}$ . No cristal (uma das duas moléculas cristalograficamente não-equivalentes) C cinza, H branco, O vermelho.

A partir da obtenção do bloco de construção **16** foi possível fazer a dupla reação de Perkin seguido da reação de ciclização e assim preparar os ésteres-alvo **20**. Primeiramente, o ácido perilenilnodigloxiílico **17**, obtido por hidrólise básica do éster **16**, foi condensado com duas moléculas do ácido 2-bromofenilacético **18** em presença de anidrido acético, trietilamina<sup>155</sup> e THF. Em seguida, o produto da reação de Perkin foi esterificado *in situ* com excesso de 1-butanol e de 1-bromobutano na presença de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), resultando no éster tetra-*n*-butil bismaleico **19** em 78 % de rendimento (Esquema 9).



**Esquema 9.** Síntese do éster tetra-*n*-butil bismaleico **19**. Condições da reação: a)  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ , refluxo, 16 h, 98 %; b)  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{Ac}_2\text{O}$ , THF, refluxo, 16 h, em seguida, BuOH, BuBr, DBU, refluxo, 2 h, 78 %;

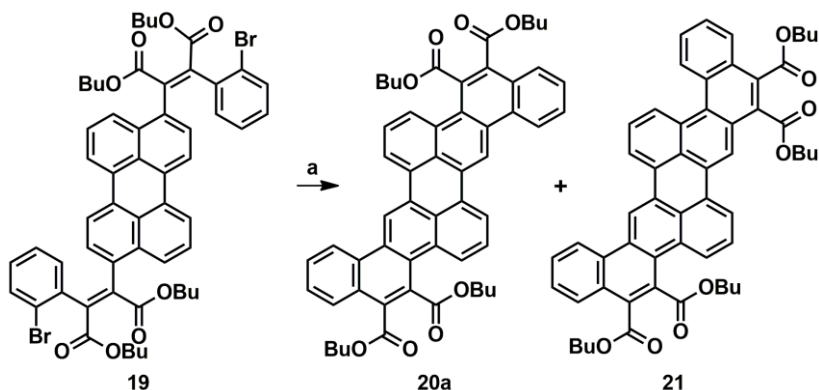
O intermediário bismaleico **19** foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 40). É possível notar que o espectro apresenta sinais fortemente alargados para a maioria dos hidrogênios aromáticos e também para os hidrogênios alifáticos, referentes às cadeias alquílicas não equivalentes. Tal observação aponta para uma rotação fortemente restringida em torno das ligações simples C-C aril-vinil, a qual é justificada por forte efeito estérico.<sup>143</sup>



**Figura 40.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **19** mostrando sinais fortemente alargados para a maioria dos hidrogênios aromáticos e também para os alifáticos; 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ .

A dupla ciclodesidrobromação na presença de quantidade catalítica de acetato de paládio (II) ativado com triciclohexilfosfina<sup>156</sup> em *N,N*-dimetilacetamida (DMA) a 110 °C rendeu o tetraéster dinaftoperileno **20a** em 55 % de rendimento (Esquema 10), acompanhado por um produto lateral isomérico (**21**), de simetria reduzida, que pôde ser isolado em 13 % de rendimento como a primeira fração eluente de uma cuidadosa coluna cromatográfica em diclorometano (com estabilizante amileno). É importante ressaltar que

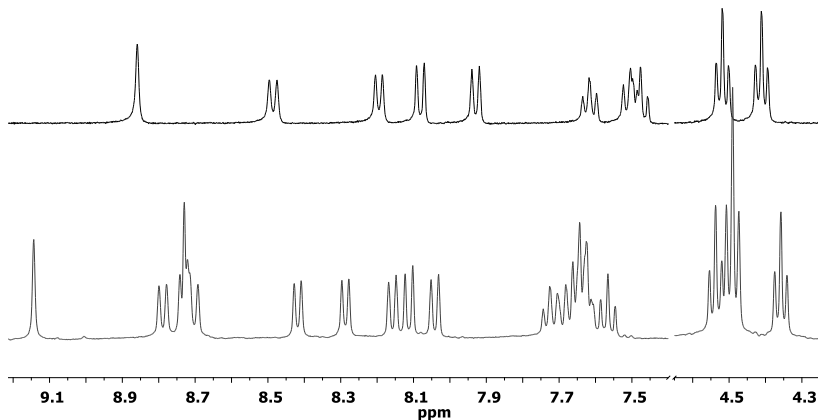
qualquer variação na polaridade do solvente impede a separação dos isômeros.



**Esquema 10.** Síntese dos ésteres dinaftoperileno tetracarboxílico **20a** e **21**. Condições da reação: a) Pd(OAc)<sub>2</sub>, PCy<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMA, 110 °C, 17 h, 55 % (**20a**) + 13 % (**21**).

A confirmação da formação completa dos derivados ciclizados é evidenciada pelo surgimento de sinais bem definidos, observados nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H (Figura 41), indicando a ausência de multiplicidade conformacional.

O espectro de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C do produto lateral, com o dobro do conjunto de sinais comparado com **20a**, está de acordo com a estrutura **21** (Esquema 10), comprovando que um dos dois substituintes bromofenilmaleato do intermediário **19** migrou da posição-3 do núcleo perileno para a posição-2 e, em seguida, ocorreu a reação de ciclização na posição-3. Tal comportamento está de acordo com o descrito na literatura para reação de dupla desidrobromação catalisada por paládio.<sup>145</sup>

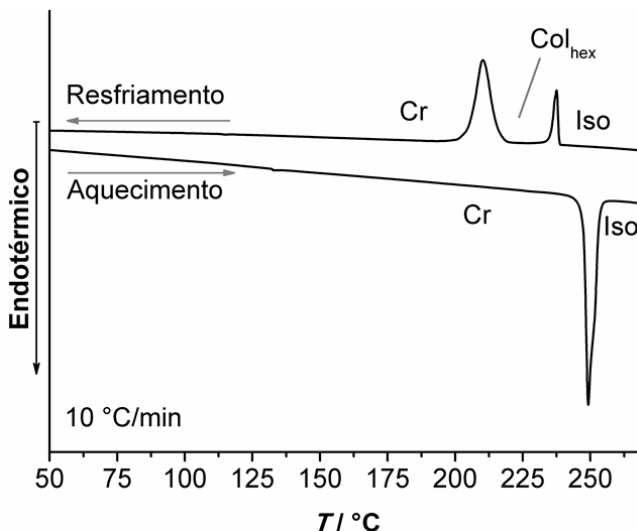


**Figura 41.** Regiões de ArH e OCH<sub>2</sub> do espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **20a** (topo) e do composto **21** (em baixo); 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

É importante notar que o composto **21** apresenta o sistema rígido com simetria reduzida, conforme pode ser observado pelo surgimento de vários sinais no espectro de RMN de <sup>1</sup>H em comparação com o composto **20a**. Este comportamento é observado porque os anéis aromáticos não estão coplanares, resultando em um momento de dipolo. Porém, apesar do composto **21** ser mais polar, ele migra ligeiramente mais rápido que o composto **20a** durante a cromatografia em sílica gel com diclorometano. Isto pode ser atribuído à, presumivelmente, agregação muito mais forte em solução do composto plano **20a**, levando à separação dominada por tamanho, devido à formação de agregados, em vez de separação controlada por polaridade.

Em contraste com os ésteres e imidas não mesogênicos **23-30** (Figura 37), descritos por Bock *et. al.*,<sup>143,144,145</sup> a análise de POM do éster tetra-*n*-butil **20a** mostra uma fase líquido-cristalina colunar monotrópica abaixo de 238 °C, quando a amostra é resfriada a partir do líquido isotrópico, a qual é obtida após a fusão do estado cristalino em 250 °C (Figura 42).

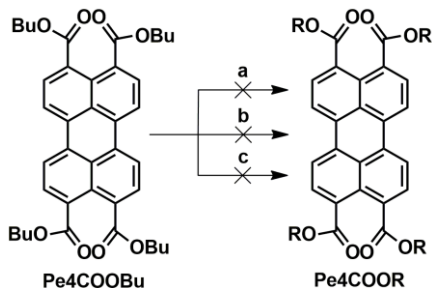




**Figura 42.** DSC do composto **20a**, segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, mostrando a mesofase monotrópica que surge no resfriamento da amostra. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, Iso = líquido isotrópico.

O racemato 2-etilhexil provou ser uma cadeia alquílica particularmente eficiente, para uma variedade de arenotetracarboxilatos policíclicos, para estabilizar a fase colunar à temperatura ambiente.<sup>24,87,157,158,159</sup>

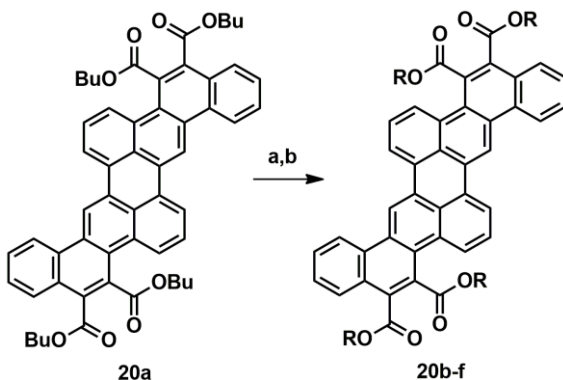
Com o intuito de sintetizar diferentes ésteres com cadeia alquílica ramificada a partir do éster **20a**, utilizou-se a reação de transesterificação como o caminho mais apropriado para a obtenção dos compostos-alvo. Desta forma, foram feitos diferentes testes reacionais com o perileno-3,4,9,10-tetracarboxilato de tetra-*n*-butila (**Pe4COOBu**) em busca da melhor condição para a reação de transesterificação, conforme apresentado no Esquema 11. No entanto, nenhuma das condições empregadas resultou no produto desejado.



**Esquema 11.** Reação de transesterificação. Condições da reação: a) LiBr, THF, DBU, ROH, RBr, refluxo, 16 h; b) NaHCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, ROH, RBr, refluxo, 12 h; c) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ROH, RBr, refluxo, 24 h.

Através das tentativas de transesterificação percebeu-se que o perileno-3,4,9,10-tetracarboxilato de tetra-*n*-butila (**PeCOOBu**) não estava sofrendo reação de saponificação, sendo assim, decidiu-se refluxar o éster (**PeCOOBu**) e KOH em etilenoglicol, o que resultou na formação do correspondente sal. O etilenoglicol foi escolhido por solubilizar bem o KOH e apresentar elevado ponto de ebulição (197 °C).

Com base nos resultados encontrados, fez-se a hidrólise e re-esterificação do composto **20a** para a obtenção do éster *tetrakis*(2-etil-hexil) **20b**, conforme apresentado no Esquema 12. Ao contrário do que era esperado, o composto **20b** não exibiu qualquer mesofase, sendo pela primeira vez observada a ausência de mesomorfismo para um éster contendo o 2-etil-hexil e a presença para o homólogo de cadeia linear.



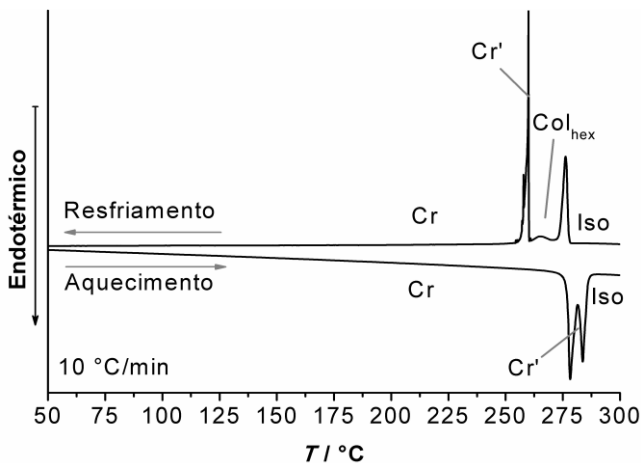
**Esquema 12.** Síntese dos ésteres dinaftoperileno-3,4,9,10-tetracarboxílicos **20b-f**. Para **20b**: R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Et; **20c**: R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHMeEt; **20d**: R=Et; **20e**: R=Pr; **20f**: R=*n*-octil. Condições da reação: a) KOH, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, refluxo, 16 h, HCl; b) RBr, ROH, DBU, THF, refluxo, 16 h, 30-85 % (2 etapas).

Diferentemente de todas as famílias mesogênicas de éster arenotetracarboxílico anteriormente estudadas,<sup>24,87,157,158,159</sup> dois dos quatro ésteres do composto **20** estão situados em posições *bay*, onde os substituintes ramificados 2-etilhexil podem ser muito volumosos para manter a forma molecular suficientemente plana e, por conseguinte, não favorece o surgimento de mesofase. Por esta razão, mudou-se o ponto de ramificação racêmica para um carbono à frente e, além disso, reduziu-se o tamanho da ramificação substituinte de etil para metil, escolhendo-se o 3-metilpentil como grupo alquil, entretanto, o tetraéster resultante **20c** não apresentou nenhuma propriedade mesomórfica.

As cadeias alquílicas ramificadas empregadas não foram capazes de induzir mesomorfismo, ao passo que o tetraéster **20a** com cadeia alquílica *n*-butil apresenta, pelo menos, uma mesofase monotrópica. Devido a este resultado, decidiu-se investigar como o encurtamento ou alongamento da cadeia poderia influenciar na estabilidade da mesofase.

É possível observar que cadeias alquílicas muito curtas têm se mostrado particularmente úteis no preparo de cristais líquidos discóticos, por exemplo, etil foi a única cadeia linear encontrada capaz de induzir a mesofase colunar em ésteres tri-*n*-alquil trifenileno-2,6,10-tricarboxílico.<sup>24</sup> Por conta disso, foram preparados os homólogos **20d-f**, os quais possuem os substituintes etil, *n*-propil e *n*-octil, respectivamente.

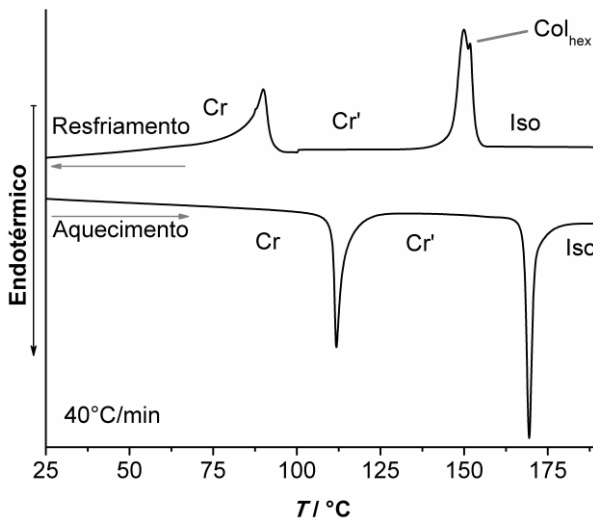
O homólogo **20d**, com substituinte etil, apresenta ponto de fusão acima de 320 °C, não sendo possível estudar as propriedades mesomórficas devido à elevada temperatura de clareamento. Porém, o homólogo **20e**, com substituinte *n*-propil, possui uma temperatura de fusão acessível de 285 °C e exhibe uma mesofase monotrópica, durante o resfriamento a partir do líquido isotrópico, abaixo de 277 °C (Figura 43).



**Figura 43.** DSC do composto **20e**, segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, mostrando a mesofase monotrópica no resfriamento do material. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, Iso = líquido isotrópico.

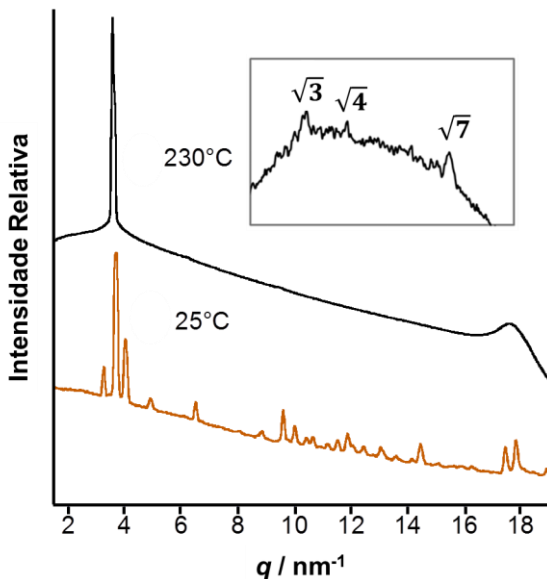
O emprego de uma cadeia alquílica longa resulta em uma significativa redução da temperatura de fusão, levando o homólogo **20f**, com substituinte *n*-octil, fundir em 170 °C, porém, não melhora as propriedades líquido-cristalinas do composto, pois o mesmo exibe apenas uma mesofase monotrópica, no resfriamento, em 155 °C (Figura 44).

Assim, a diferença entre a temperatura de fusão e a transição do líquido isotrópico para a mesofase, no resfriamento, aumenta ligeiramente nos homólogos com substituinte *n*-propil, *n*-butil e *n*-octil, respectivamente.



**Figura 44.** DSC do composto **20f** mostrando mesofases monotrópica durante o resfriamento. Análise referente ao segundo ciclo de aquecimento e resfriamento. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, Iso = líquido isotrópico.

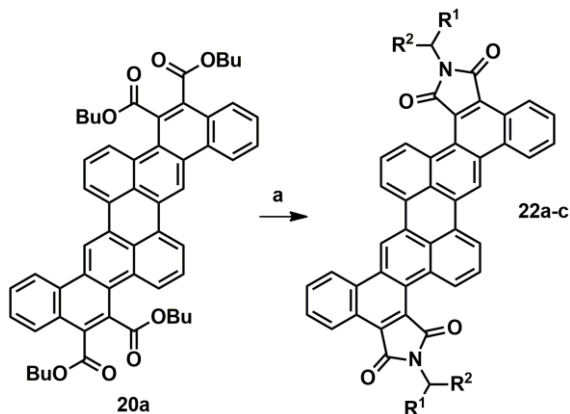
Concordantemente com a histerese térmica observada, a cristalização imediatamente segue o surgimento da mesofase no homólogo com substituinte *n*-octil, visto que a nucleação dos cristais a partir da mesofase é mais lenta para os homólogos com substituinte *n*-butil e *n*-propil. Foi possível investigar, por meio da análise de difratometria de raios X de baixo ângulo (SAXS - Small-angle X-ray Scattering), a organização na mesofase do composto **20a** em 230 °C (Figura 45).



**Figura 45.** Espectros de SAXS do composto **20a**, obtidos no resfriamento a partir do líquido isotrópico. Topo: na mesofase, mostrando a ampliação das reflexões secundárias de fraca intensidade; Inferior: na fase cristal.

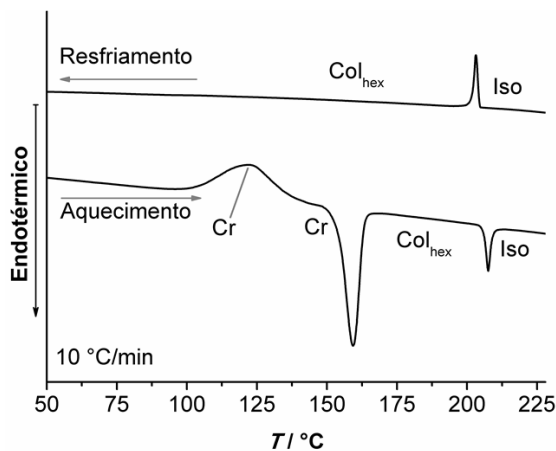
O difratograma mostra somente um pico principal, na região de baixo ângulo, relacionado à organização colunar acompanhado por picos secundários de fraca intensidade com espaçamentos recíprocos de  $\sqrt{3}$ ,  $\sqrt{4}$  e  $\sqrt{7}$  vezes o pico principal, típico da simetria da fase hexagonal. Além destes picos, observa-se um sinal largo correspondente ao espaçamento médio entre os discos, dentro de uma mesma coluna, de 3,6 Å. O espaçamento entre os centros das colunas foi obtido como 20,4 Å.

Tendo em vista que os tetraésteres **20** se apresentaram fracamente líquido-cristalinos, exibindo somente mesofases monotrópicas, optou-se pelo preparo de um derivado diimida com maior coplanaridade com o núcleo perileno e, conseqüentemente, mais deficiente de elétrons,<sup>160</sup> almejando a estabilização da mesofase colunar. Deste modo, o tetraéster **20a** foi refluxado com um excesso de 12-aminotricosano e imidazol na presença de *o*-diclorobenzeno, resultando na diimida **22a** (Esquema 13). Surpreendentemente, a diimida **22a** exibe uma mesofase colunar enantiotrópica entre o ponto de fusão em 154 °C e o ponto de clareamento em 205 °C.



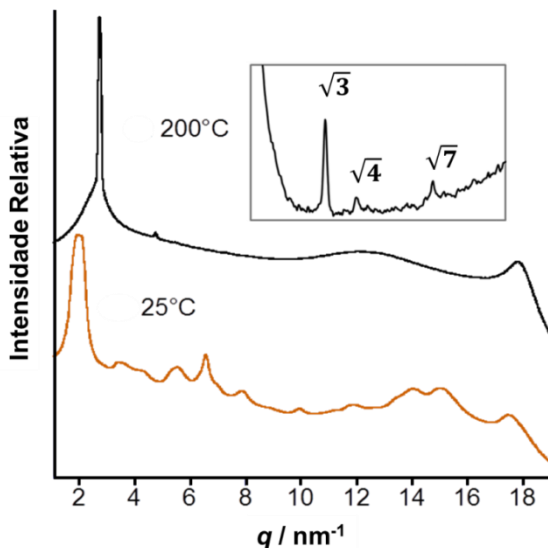
**Esquema 13.** Síntese das dinaftoperilenotetracarboxidiimidas **22**. Para **22a**:  $R^1 = R^2 = C_{11}H_{23}$ ; **22b**:  $R^1 = C_6H_{13}$ ,  $R^2 = C_9H_{19}$ ; **22c**:  $R^1 = C_4H_9$ ,  $R^2 = C_{11}H_{23}$ . Condições da reação: a)  $R^1R^2CHNH_2$ , imidazol, *o*- $C_6H_4C_{12}$ , refluxo, 16 h, 80-83%.

A análise de DSC da diimida **22a** não apresentou variação de entalpia referente ao processo de cristalização durante o resfriamento ( $-10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ), porém, mediante o aquecimento imediato ( $+10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) observa-se, por volta de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , um pico exotérmico referente à cristalização do material (Figura 46).



**Figura 46.** DSC do composto **22a**. Topo: resfriamento a partir do líquido isotrópico. Inferior: subsequente aquecimento, mostrando o comportamento enantiotrópico, bem como a cristalização no aquecimento, seguido por fusão e ponto de clareamento. Cr = fase cristal,  $Col_{hex}$  = mesofase colunar hexagonal, Iso = líquido isotrópico.

A partir do comportamento térmico observado por DSC, esperava-se que a mesofase fosse suficientemente viscosa à temperatura ambiente para suprimir a cristalização, no entanto, a análise de SAXS revelou que, após o material repousar durante um dia à temperatura ambiente, é possível observar a cristalização (Figura 47).



**Figura 47.** Espectros de SAXS, obtidos no resfriamento a partir do líquido isotrópico para o composto **22a**. Topo: na mesofase, o detalhe indica a ampliação das reflexões secundárias de fraca intensidade; Inferior: fase cristal.

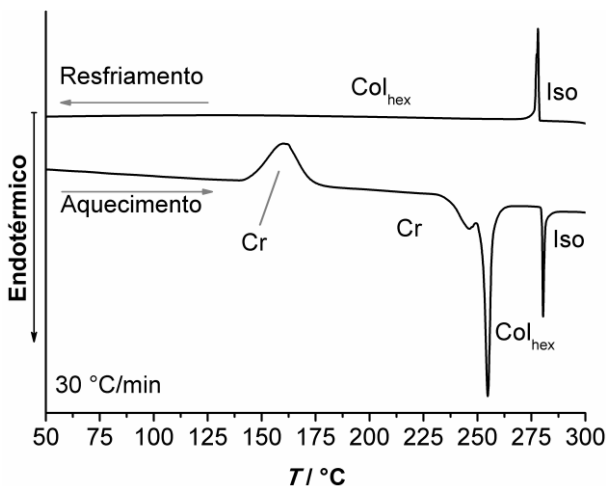
Os picos secundários de espaçamento recíproco de  $\sqrt{3}$ ,  $\sqrt{4}$  e  $\sqrt{7}$  vezes o pico principal do SAXS a 200 °C confirmam a simetria hexagonal da mesofase, com espaçamentos entre os centros das colunas e entre discos, dentro de uma mesma coluna, de 26,4 e 3,5 Å, respectivamente.

Para estabilizar a mesofase da diimida à temperatura ambiente, recorreu-se ao uso de cadeias racêmicas  $\alpha$ -ramificadas, as quais dificultam a cristalização. Além disso, reduziu-se o tamanho da cadeia alquílica com o intuito de aumentar a viscosidade à temperatura ambiente.

De acordo com o almejado, o composto **22b**, com cadeia alquílica derivada do racemato 7-aminohexadecano, exibe uma fase colunar

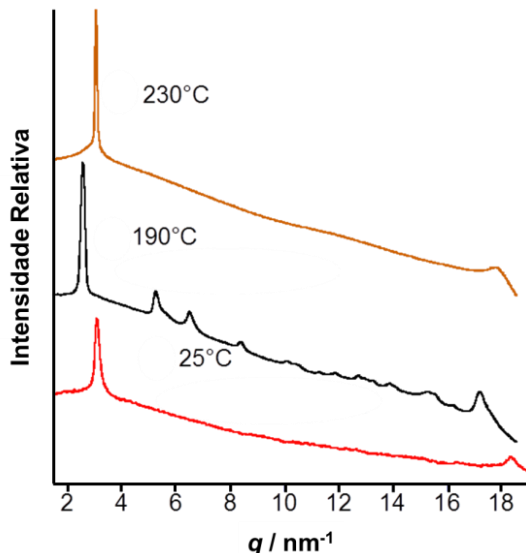


enantiotrópica entre o ponto de fusão em 253 °C e o ponto de clareamento em 279 °C (Figura 48).



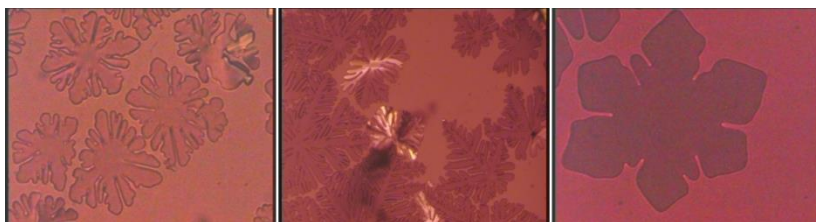
**Figura 48.** DSC do composto **22b**. Topo: resfriamento a partir do líquido isotrópico. Inferior: subsequente reaquecimento, mostrando o comportamento enantiotrópico com cristalização no reaquecimento, seguido por fusão e ponto de clareamento. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, Iso = líquido isotrópico.

Em contraste com a diimida **22a**, o composto **22b** permanece na mesofase, após resfriamento rápido, a partir da faixa de temperatura enantiotrópica, conforme ratificado por SAXS após três dias repousando à temperatura ambiente (Figura 49).



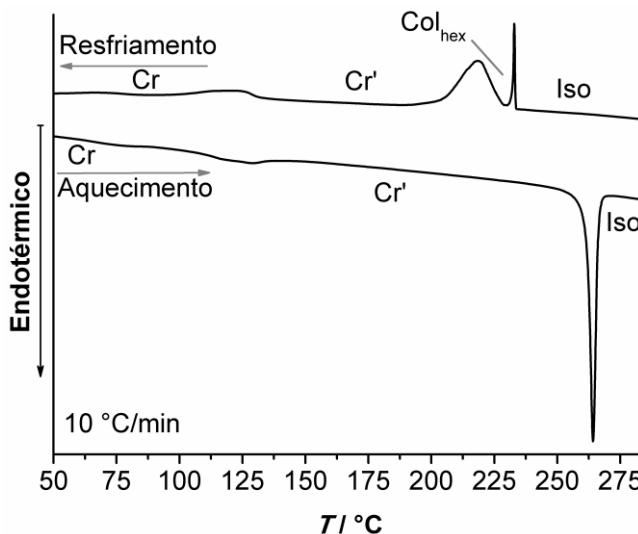
**Figura 49.** Espectros de SAXS do composto **22b**, obtidos no resfriamento a partir do líquido isotrópico. Topo: na mesofase; Meio: análise obtida após resfriamento lento da amostra; Inferior: na mesofase após resfriamento rápido e três dias de repouso à T.a.

A mesofase da diimida **22b** é mais desordenada que a da diimida **22a**, como indicado no difratograma, pela ausência de qualquer pico secundário, além dos picos principais correspondentes às distâncias entre os centros das colunas e entre discos de 23,4 e 3,4 Å, respectivamente, à temperatura ambiente. Todavia, o crescimento em alinhamento homeotrópico sem birrefringência aparente aponta para uma mesofase de simetria hexagonal (Figura 50, direita).



**Figura 50.** Domínios da mesofase crescendo a partir do líquido isotrópico, entre laminas de vidro do éster **20a** (esquerda, com textura homeotrópica), éster **20e** (centro, com domínios homeotrópicos predominantes e partes com orientação planar birrefringente) e imida **22b** (direita, com domínios homeotrópicos). POM com polarizadores levemente descruzados, 0,24 nm × 0,30 mm.

Um novo aumento na dissimetria da cadeia alquílica pelo uso do 5-aminohexadecano resulta em uma mesofase monotrópica para a diimida **22c**, a qual funde em 263 °C e exibe a mesofase colunar no resfriamento abaixo de 233 °C e rapidamente cristaliza (Figura 51).



**Figura 51.** DSC do composto **22c**. Topo: resfriamento a partir do líquido isotrópico, mostrando presença de mesofase monotrópica; Inferior: subsequente reaquecimento. Cr = fase cristal, Col<sub>hex</sub> = mesofase colunar hexagonal, Iso = líquido isotrópico.

Por meio da análise de POM, foi facilmente possível inferir o tipo de organização molecular dentro da mesofase para todos os materiais sintetizados. Durante o resfriamento das amostras, domínios homeotrópicos não birrefringentes, característicos de uma mesofase hexagonal, crescem a partir do líquido isotrópico (Figura 50). Além disso, os espectros de SAXS apresentam perfis que apontam para simetria típica de fase hexagonal, ratificando as observações feitas por POM.

Comparado com os tetraésteres **20**, as diimidas **22** exibiram uma mesofase com estabilidade surpreendentemente superior, com a mesofase do composto **22b** persistindo à temperatura ambiente.

## 4.2.2 Investigação do carácter doador/aceitador das diimidaz

### 4.2.2.1 Medidas de absorbância

Os espectros de absorção dos compostos **20a** e **21**, apresentados na Figura 52, são muito semelhantes, mostrando os comprimentos de onda máximos de absorção em torno de 476 nm, enquanto que a transformação do composto laranja **20a**, na correspondente diimida vermelha **22** resulta em um deslocamento batocrômico de 69 nm.

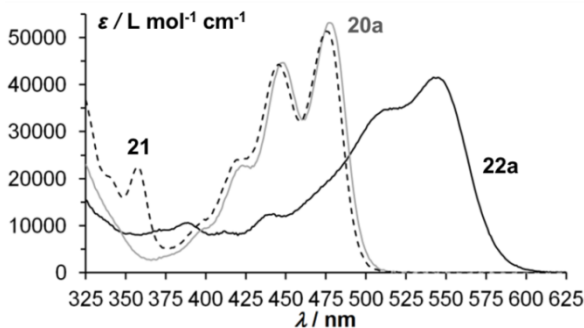
O grupo substituinte éster não apresenta uma conjugação tão efetiva com o sistema aromático, devido à livre rotação desse grupo. Por outro lado, o composto **22** apresenta o substituinte imida coplanar ao sistema arílico, resultando em uma extensão de conjugação  $\pi$  e, conseqüentemente, um deslocamento para o vermelho. Tal deslocamento evidencia o decréscimo usual no *band gap* óptico ( $E_g^{opt}$ ) ao transformar o éster na correspondente diimida.<sup>144,145</sup>

A energia do *band gap* óptico foi determinada através do espectro de absorção a partir do comprimento de onda de absorção de menor energia ( $\lambda$ ), a qual corresponde às transições  $\pi$ - $\pi^*$ , de acordo com a Equação 4.

$$E_g^{opt} = \frac{h c}{\lambda} \quad (4)$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $h = 4,136 \times 10^{-15}$  eV s) e  $c$  é a velocidade da luz ( $c = 2,998 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>).

O valor de  $E_g^{opt}$  encontrado para a diimida **22a**, foi de 2,03 eV, calculado em relação ao comprimento de onda de absorção de 610 nm.

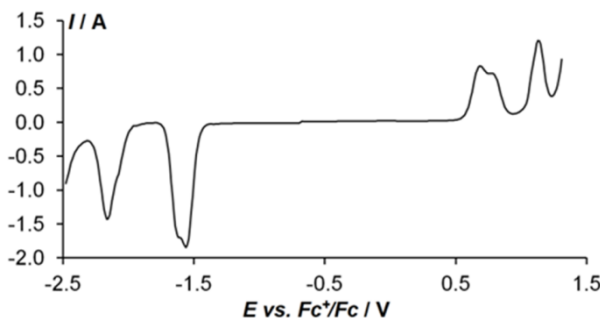


**Figura 52.** Espectro de absorção para os tetraésteres **20a** (cinza) e **21** (pontilhado) e para diimida **22a** (preto), 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em  $\text{CHCl}_3$ .

#### 4.2.2.2 Caracterização eletroquímica

Com a finalidade de averiguar o caráter doador/aceitador das diimidaz **22**, o comportamento redox do composto **22a** foi estudado por voltametria cíclica (CV - Cyclic Voltammetry) e voltametria de pulso diferencial (DPV - Differential Pulse Voltammetry) em uma solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (hexafluorofosfato de tetra-*n*-butilamônio), utilizado como eletrólito de suporte, em diclorometano, juntamente com o eletrodo de platina, empregado como eletrodo de trabalho. Os potenciais foram calibrados em relação ao par redox  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (ferroceno/ferrocênio), o qual foi empregado como padrão interno.

Três oxidações foram observadas no voltamograma obtido por CV, das quais as duas primeiras aparecem praticamente sobrepostas. Por esta razão foi necessária a análise de DPV (Figura 53), a qual é mais sensível e permitiu distinguir melhor os picos de oxidação e redução que aparecem sobrepostos no voltamograma obtido por CV.



**Figura 53.** Voltamograma de pulso diferencial para **22a** em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , suplementado com  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ; eletrodo de trabalho de disco de Pt de 1,6 mm; amplitude de modulação de 0,010 V.

A partir da análise de DPV, foram observados três picos de oxidações, sendo dois picos a +0,69 e +0,78 V e, o terceiro, a +1,13 V *versus*  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . O composto **22a** também mostra três reduções com os potenciais encontrados foram -1,56 e -1,62 V e a terceira redução foi encontrada a -2,16 V.

Como o potencial do par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , em relação ao nível de vácuo é conhecido, tendo o valor de -4,8 eV, é possível calcular o valor para os níveis de energia do orbital molecular ocupado de mais alta energia ( $E_{\text{HOMO}}$ ) e do orbital molecular não ocupado de mais baixa energia ( $E_{\text{LUMO}}$ ) através da relação  $E_{\text{HOMO}} = -4,8 - E_{\text{oxid}}$  e  $E_{\text{LUMO}} = -4,8 - E_{\text{red}}$ .<sup>161,162</sup>

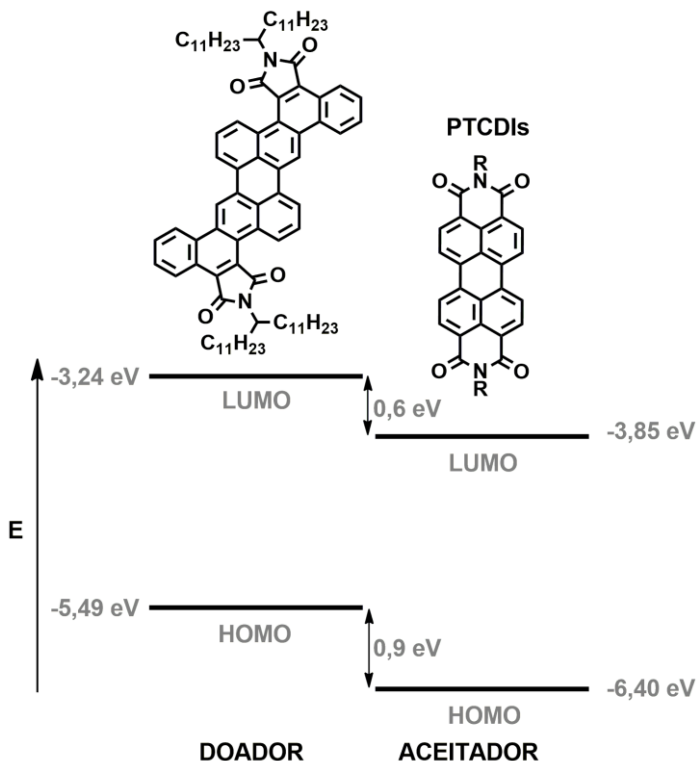
Desta forma, os potenciais da primeira oxidação e redução correspondem aos níveis  $E_{\text{HOMO}}$  e  $E_{\text{LUMO}}$  de -5,49 e -3,24 eV, respectivamente, rendendo um *band gap* eletroquímico de 2,25 eV.

Na maioria dos casos, o *band gap* estimado por CV é mais elevado do que o obtido a partir dos espectros de absorção óptica. A diferença pode ser causada pela barreira de interface para a injeção de carga entre o material e a superfície do eletrodo.<sup>163,164</sup>

A diferença encontrada entre os *band gaps*, óptico e eletroquímico, foi de 0,22 eV, a qual é atribuída à energia de ligação do éxciton,<sup>87</sup> que, por sua vez, refere-se a energia necessária para dissociar o buraco e o elétron em portadores de carga livres móveis. Para materiais orgânicos, a energia de ligação do éxciton é relatada na ordem de 0,1 a 1 eV.<sup>165,166</sup> Materiais com pequenas energias de ligação do éxciton geralmente exibem alta eficiência de separação de carga, a qual é desejável para aplicações fotovoltaicas, ao passo que o oposto pode ser favorável para dispositivos emissores de luz.<sup>89</sup>

Os valores de energia encontrados referentes ao HOMO e LUMO dos compostos **22** são consideravelmente maiores que os compostos, largamente estudados, da classe perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimidas (PTCDIs), mostrando, assim, que as diimidas **22** são significativamente menos deficientes em elétron que os análogos PTCDIs (Figura 54).<sup>167</sup>

Os PTCDIs são mais deficientes em elétrons devido aos grupos retiradores de elétrons estarem diretamente ligados ao perileno, resultando na diminuição das energias do HOMO e LUMO. Estas observações indicam que o posicionamento da imida tem uma significativa influência sobre a estrutura eletrônica, o que está de acordo com o observado para outros arenos policíclicos descritos na literatura.<sup>144</sup>



**Figura 54.** Valores de energia encontrados referentes ao HOMO e LUMO dos compostos **22** e para PTCDI's.

Um valor de 0,6 eV é considerado como uma separação de carga suficiente entre os níveis de energia dos HOMOs, doadores, e LUMOs, aceptores, em dispositivos de heterojunção e está de acordo com as células solares mais eficientes.<sup>168</sup>

Em combinação com materiais colunares do tipo PTCDI's,<sup>87,91</sup> as diimidaz **22** abrem uma perspectiva de heterojunções doador-aceitador entre duas imidas líquido-cristalinas colunares eletronicamente complementares.

Imidas são conhecidas pela sua excelente estabilidade química, obtida pela elevada energia de ressonância que excede até mesmo as amidaz, além disto, apresentam um fator extra de estabilização conferido por sua incorporação em um anel heterocíclico de cinco ou seis membros. A presença do anel na estrutura da imida é essencial para a estabilidade térmica dos materiais, já que a ruptura de uma ligação neste

heterociclo não conduzirá a degradação térmica, devido à rápida recombinação dos fragmentos reativos, resultando no fechamento do heterociclo.<sup>169</sup>

Levando-se em consideração que as imidas são quimicamente mais robustas que os ésteres e éteres, heterojunções imida-imida podem ser interessantes para dispositivos eletrônicos orgânicos com maior estabilidade.

### 4.3 CONCLUSÃO

A reação de condensação de Perkin entre o ácido perilenileno-3,9-digloxiílico **17** com o ácido 2-bromofenilacético **18**, seguida pela reação de ciclização catalisada por paládio, resultou no tetraéster simétrico **20** e no tetraéster rearranjado dissimétrico **21**, dos quais o primeiro exibiu mesofase colunar hexagonal monotrópica. A transformação dos compostos **20** nas dialquilimidas **22** leva a uma surpreendente estabilização da mesofase, a qual pode persistir à temperatura ambiente se for feita uma escolha adequada do grupo alquílico ramificado. As diimidas **22** têm elevados níveis de energia do HOMO e LUMO e poderiam ser consideradas para dispositivos de heterojunção em combinação com materiais do tipo PTCDI.

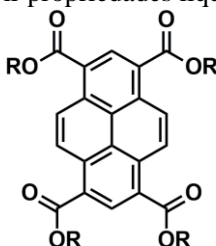


## CAPÍTULO V

### 5. PIRENO FUNCIONALIZADO COM O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL

#### 5.1 INTRODUÇÃO

Tetraésteres derivados do ácido pireno-1,3,6,8-tetracarboxílico contendo cadeias lineares longas ou ramificadas são descrito como não mesogênicos.<sup>21</sup> No entanto, alguns tetraésteres quirais exibem uma mesofase colunar monotrópica.<sup>170</sup> Surpreendentemente, ésteres de cadeia alquílica linear curta (**41**, **42**), e o éster derivado do racemato 2-etilhexil (**48**), são descritos como cristais líquidos colunares (Figura 55).<sup>24</sup> De acordo com estas observações, é possível afirmar que, materiais derivados do ácido pireno-1,3,6,8-tetracarboxílico apresentam uma fraca tendência a exibir propriedades líquido-cristalinas.



- 41** R = metil  $\Rightarrow$  Cr-266-[Col-262]-Iso  
**42** R = etil  $\Rightarrow$  Cr-190-Col-204-Iso  
**43** R = *n*-propil  $\Rightarrow$  Cr-181-Iso  
**44** R = *n*-butil  $\Rightarrow$  Cr-101-Iso  
**45** R = *n*-pentil  $\Rightarrow$  Cr-101-Iso  
**46** R = *n*-hexil  $\Rightarrow$  Cr-104-Iso  
**47** R = *n*-octil  $\Rightarrow$  Cr-88-Iso  
**48** R = *rac*-2-etilhexil  $\Rightarrow$  Col-94-Iso

**Figura 55.** Ésteres derivados do ácido pireno-1,3,6,8-tetracarboxílico (**41-48**)<sup>24</sup> e suas propriedades líquido-cristalinas. Cr = fase cristal, Col = mesofase colunar, Iso = líquido isotrópico. Valor entre colchetes refere-se à mesofase monotrópica.

Existem diferentes fatores que afetam as propriedades mesomórficas, por exemplo, o tamanho da cadeia alquílica é um fator chave na indução de mesomorfismo, já que pequenas variações podem resultar em uma grande influência nas propriedades mesomórficas.<sup>69,171</sup>

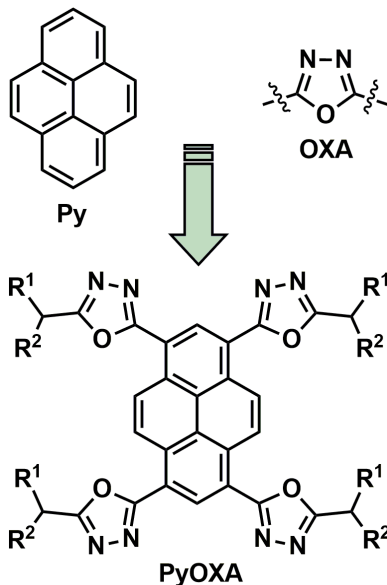
Além disso, o emprego de cadeias alquílicas ramificadas têm sido descrito como responsáveis pelo aumento da estabilização da fase líquido-cristalina, podendo resultar em um cristal líquido a temperatura ambiente.<sup>24,91,147,172</sup> Outro quesito, de considerável importância na geração de mesomorfismo, é o emprego de grupos polares entre o núcleo rígido e as cadeias alquílicas flexíveis periféricas.<sup>140,173</sup>

## 5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.2.1 Planejamento das moléculas-alvo

Dado o exposto, e considerando que o tetra-ácido **26** (Esquema 14) se mostra como um bom material de partida para a obtenção de quatro unidades de oxadiazóis em uma única molécula, projetou-se um novo núcleo mesogênico, o qual apresenta os requisitos necessários para a obtenção de uma mesofase colunar estável (Figura 56).

É válido ressaltar as propriedades interessantes que ambos os materiais apresentam, tais como boa estabilidade química e térmica e elevada fluorescência, além disso, o oxadiazol possui propriedade aceitadora de elétrons, enquanto o pireno é um núcleo rígido com grande potencial para cristais líquidos colunares. A junção das propriedades citadas em um mesmo material resulta em um bom candidato para o emprego em OLEDs.

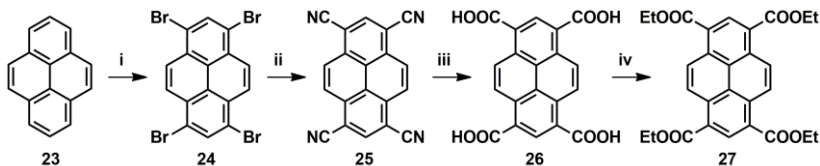


**Figura 56.** Estrutura genérica de um novo núcleo mesogênico: *tetrakis*-(alquil-oxadiazolil)-pireno (**PyOXA**); R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> = *n*-alquil.

Por meio da obtenção de oxadiazóis alquílicos, a partir do ácido pireno-1,3,6,8-tetracarboxílico (**26**) é possível fazer um estudo relacionando a influência da estrutura química nas propriedades mesomórficas e, também, avaliar se o oxadiazol é um grupo polar melhor para induzir o empacotamento colunar que o grupo éster.

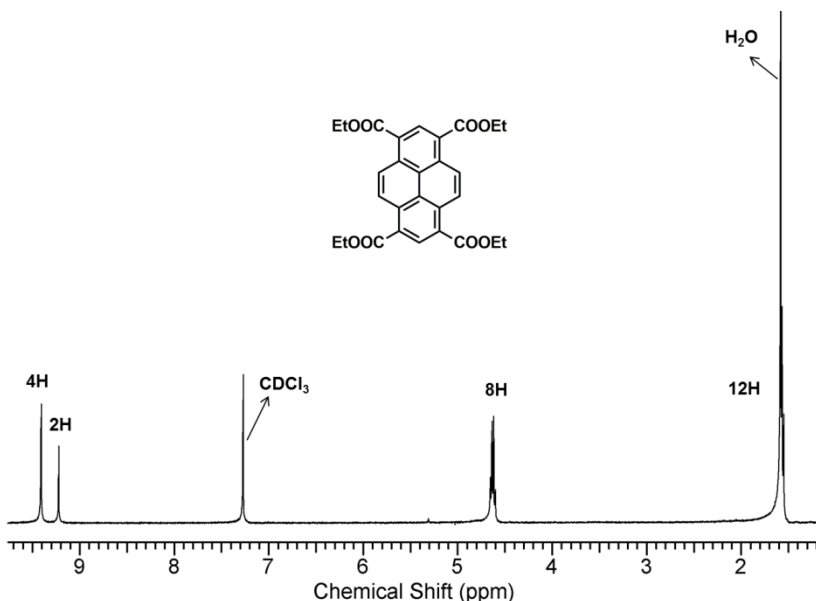
### 5.2.2 Síntese e caracterização

O tetra-ácido **26** foi sintetizado seguindo o procedimento descrito por Vollmann *et. al.*,<sup>174</sup> onde, primeiramente, foi feita a tetrabromação do pireno **23** e em seguida, utilizando-se CuCN e benzonitrila, sintetizou-se o intermediário **25**, o qual foi saponificado e esterificado com SOCl<sub>2</sub> e EtOH para resultar no composto **27**.



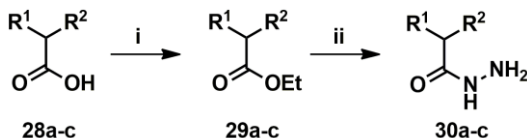
**Esquema 14.** Rota sintética para a obtenção do tetraéster **27**. Condições da reação: i)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{PhNO}_2$ ,  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , 18 h; ii)  $\text{BnCN}$ ,  $\text{CuCN}$ , refluxo, 5 h; iii)  $\text{KOH}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , refluxo, 16 h,  $\text{HCl}$ ; iv)  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{EtOH}$ , refluxo, 18 h, 10 %.

O composto **27** foi preparado somente para a obtenção de um produto possível de ser purificado e caracterizado por RMN, já que os compostos **24-26** são insolúveis. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  apresenta apenas dois simpletos na região aromática, entre 9,41-9,22 ppm o que indica a formação do produto puro (Figura 57). O composto **27** foi transformado no tetra-ácido **26**, por meio de hidrólise básica, e reagido com  $\text{SOCl}_2$  para formar o correspondente cloreto de ácido (**31**).



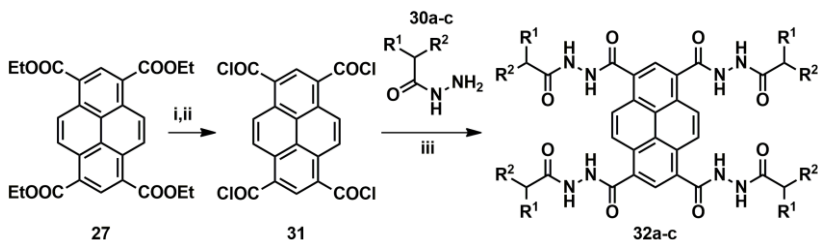
**Figura 57.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  confirmando a formação do tetraéster **27**; 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ .

Para o preparo da porção alquílica dos oxadiazóis-alvo, os ácidos carboxílicos comerciais **28** foram convertidos nos correspondentes ésteres **29** e reagidos com  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em EtOH para obtenção das hidrazidas alifáticas **30** (Esquema 15).



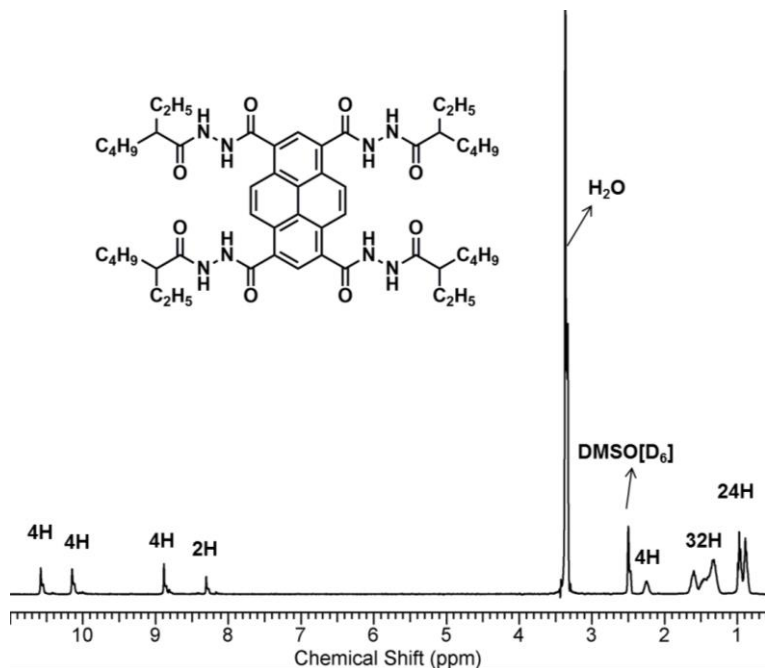
**Esquema 15.** Rota sintética para a obtenção das hidrazidas alifáticas **30**. Para os compostos **28-30** tem-se **a**:  $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}^2=\text{C}_4\text{H}_9$ ; **b**:  $\text{R}^1=\text{C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_{13}$ ; **c**:  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_{13}$ ;  $\text{R}^2=\text{C}_8\text{H}_{17}$ . Condições da reação: i)  $\text{SOCl}_2$ , DMF, Py, EtOH, refluxo, 16 h; ii)  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , EtOH, refluxo, 72 h, 21-37 %.

A reação entre o cloreto de ácido **31** e a hidrazida alifática apropriada (**30**) em uma mistura de THF e piridina, a temperatura de 40 °C, durante um dia, resulta no intermediário **32**, com rendimento do produto bruto de 69-88 % (Esquema 16).



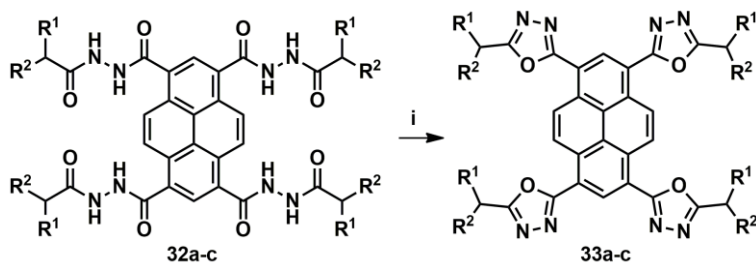
**Esquema 16.** Rota sintética para a obtenção das hidrazidas **32**. Para os compostos **30** e **32** tem-se **a**:  $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}^2=\text{C}_4\text{H}_9$ ; **b**:  $\text{R}^1=\text{C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_{13}$ ; **c**:  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_{13}$ ;  $\text{R}^2=\text{C}_8\text{H}_{17}$ . Condições da reação: i) KOH,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , refluxo, 18 h, HCl; ii)  $\text{SOCl}_2$ , DMF, refluxo, 20 h; iii) THF seco, piridina seca, 40 °C, 24 h, 69-88 %.

A hidrazida aromática **32** é muito insolúvel na maioria dos solventes orgânicos testados, entretanto apresenta-se pouco solúvel em dimetilsulfóxido (DMSO), o que tornou possível sua caracterização por RMN de  $^1\text{H}$ . Na Figura 58 pode ser observado o espectro referente à hidrazida **32a**. Onde é observado, na região aromática, os hidrogênios do grupo hidrazida acima de 10 ppm e os hidrogênios do núcleo pireno entre 8,88-8,30 ppm. Na região entre 2,40-0,80 ppm encontra-se os hidrogênios das cadeias alquílicas.



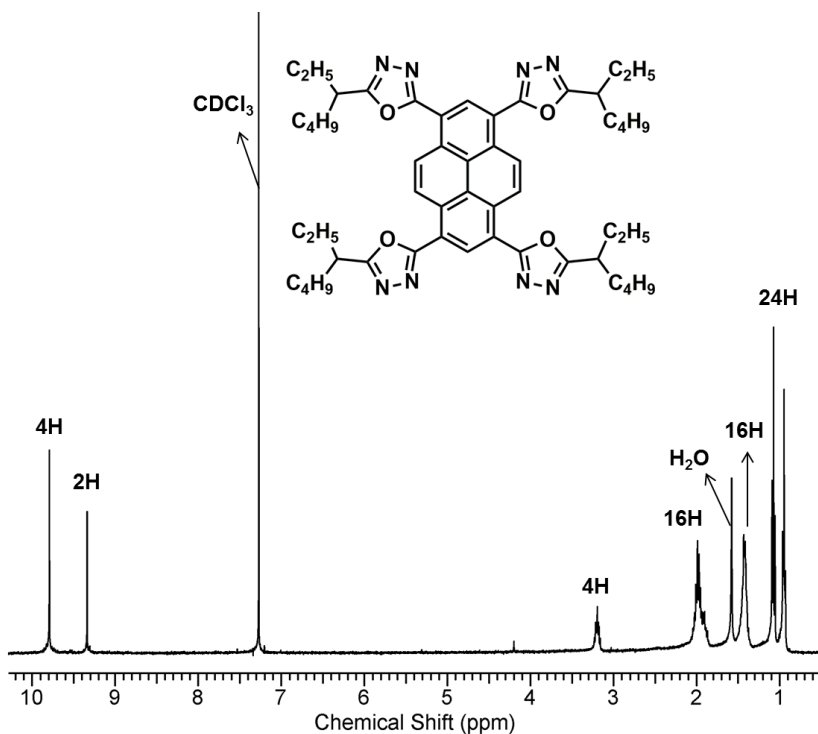
**Figura 58.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  confirmando a formação da hidrazida **32a**; 400 MHz,  $\text{DMSO}[\text{D}_6]$ .

Devido à baixa solubilidade apresentada, não foi realizado nenhum tipo de purificação, por conseguinte, as hidrazidas **32** foram refluxadas em  $\text{SOCl}_2$  por 18 h, para resultar nos oxadiazóis **33** (Esquema 17).



**Esquema 17.** Rota sintética para a obtenção dos oxadiazóis alifáticos **33**. Para **32** e **33** tem-se **a**:  $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}^2=\text{C}_4\text{H}_9$ ; **b**:  $\text{R}^1=\text{C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_{13}$ ; **c**:  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_{13}$ ;  $\text{R}^2=\text{C}_8\text{H}_{17}$ . Condições da reação: i)  $\text{SOCl}_2$ , refluxo, 18 h, 45-66 %.

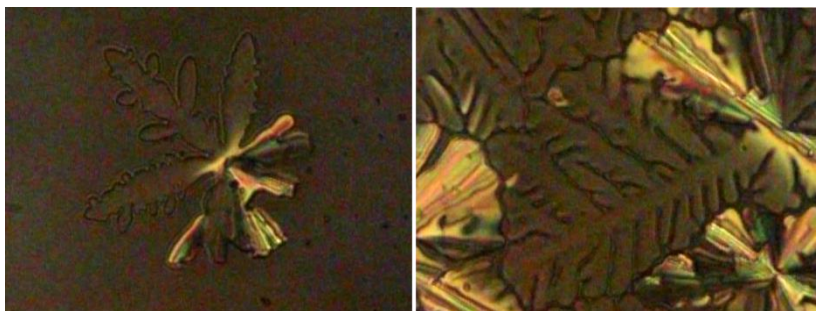
Ao contrário do observado para os intermediários **32**, os oxadiazóis **33** apresentam boa solubilidade em diferentes solventes orgânicos e intensa luminescência azul. A obtenção do oxadiazol **33a** foi confirmada por RMN, conforme mostrado na Figura 59. O espectro apresenta os dois simpletos referentes aos hidrogênios do núcleo pireno entre 9,79-9,34 ppm, o sinal do hidrogênio ligado ao carbono alfa ao oxadiazol centrado em 3,19 ppm, bem como os sinais relacionados aos demais hidrogênios das cadeias alquílicas entre 2,10-0,95 ppm.



**Figura 59.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  confirmando a formação do produto **33a**; 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ .

Por meio da análise de POM é possível notar que o composto **33a** possui mesomorfismo enantiotrópico apresentando o ponto de clareamento em 325 °C. O composto exibe texturas características da mesofase colunar hexagonal, com crescimento de domínio dendrítico, bem com regiões de alinhamento homeotrópico (Figura 60). O material

não pôde ser caracterizado por DSC e XRD por não apresentar uma temperatura acessível.

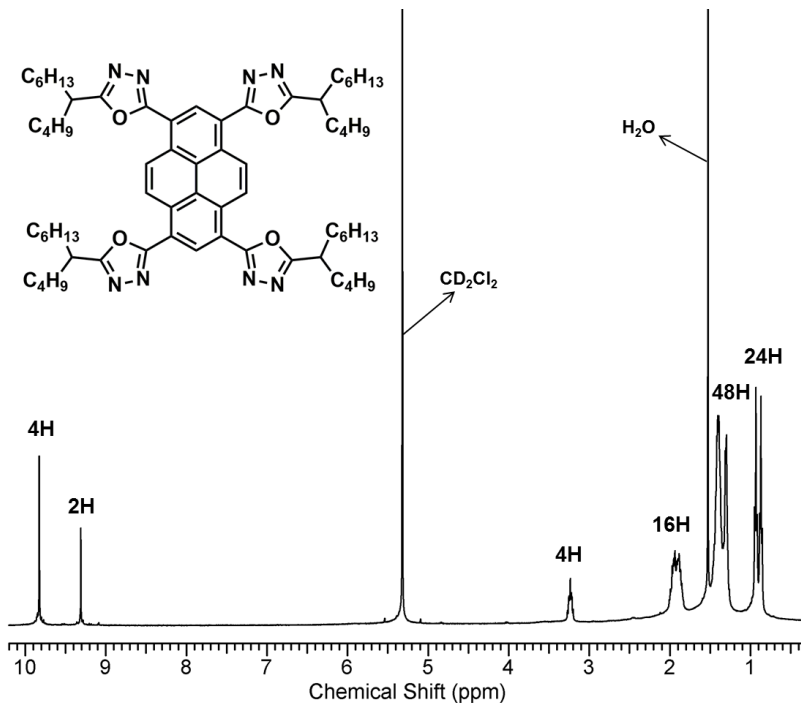


**Figura 60.** Texturas exibidas pelo oxadiazol **33a** na mesofase colunar hexagonal, durante o resfriamento, a partir do líquido isotrópico com a amostra entre lâminas de vidro. Crescimento de domínio homeotrópico, em 315 °C (esquerda) e textura dendrítica homeotrópica, com residual birrefringência, obtida em 300 °C (direita). Polarizadores levemente descruzados, 0,24 nm × 0,30 mm.

Por outro lado, um aumento na dissimetria da cadeia alquílica, pelo uso da 2-butiloctanohidrazida, resulta em uma significativa diminuição na temperatura de clareamento, passando de 325 °C para aproximadamente 200 °C. Além disso, o composto **33b** apresenta um mesomorfismo enantiotrópico colunar hexagonal com forte tendência ao alinhamento homeotrópico em toda a amostra analisada, sendo, desta forma, um candidato muito interessante para o estudo no campo de eletrônica orgânica.

A obtenção do composto **33b** foi confirmada por RMN, onde a parte aromática do espectro mostra dois simpletos referentes aos hidrogênios do pireno, entre 9,83-9,31 ppm e em 3,23 ppm aparece o sinal referente ao hidrogênio ligado ao carbono alfa ao oxadiazol, seguido pelos sinais relacionados aos demais hidrogênios das cadeias alquílicas posicionados entre 2,09-0,80 ppm (Figura 61). No entanto, foram observados traços de impureza, tanto na região aromática como na alifática. Tais impurezas são claramente observadas durante a análise da amostra por POM e não possibilitaram definir com clareza as temperaturas de transição de fase e, por esta razão, não foi feito nenhum tipo de caracterização adicional da mesofase.



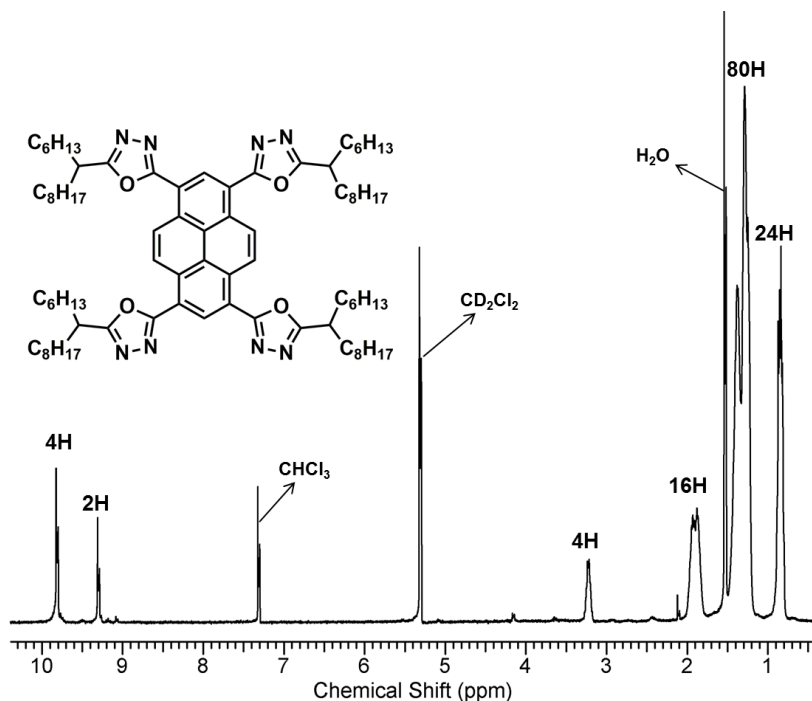


**Figura 61.** Espectro de RMN de  $^1H$  confirmando a formação do produto **33b**, com traços de impureza presente tanto na região aromática (10,0-9,0 ppm), como na alifática (5,1-2,3 ppm); 400 MHz,  $CDCl_3$ .

Com o intuito de se obter um cristal líquido à temperatura ambiente com uma temperatura de clareamento acessível para a adequada caracterização, um novo aumento na dissimetria da cadeia alquílica foi realizado por meio da utilização da 2-hexildecano-hidrazida. Isto resultou no composto **33c**, o qual exibe uma mesofase colunar hexagonal enantiotrópica com a temperatura de clareamento em torno de 100 °C.

A confirmação da formação do produto **33c** deu-se por análise de RMN. A Figura 62 apresenta o espectro de RMN de  $^1H$ , onde nota-se dois simpletos na região aromática, referente aos hidrogênios do núcleo pireno (9,82-9,31 ppm), o sinal referente ao hidrogênio ligado ao carbono alfa ao oxadiazol (3,23 ppm) e os demais sinais referentes as cadeias alquílicas entre 1,90-0,80 ppm. Apesar dos excelentes resultados com relação ao abaixamento na temperatura de transição para o líquido isotrópico, a análise de RMN mostra a presença de impurezas, tanto na

região aromática como na alifática (Figura 62). Essas impurezas também foram observadas por POM e da mesma forma que ocorreu para o composto **33b**, impediram uma identificação adequada com relação às propriedades mesomórficas.



**Figura 62.** Espectro de RMN de  $^1H$  confirmando a formação do produto **33c**, juntamente com sinais de impurezas na região aromática (10,0-9,0 ppm) e alifática (5,2-2,3 ppm); 400 MHz,  $CDCl_3$ .

Por meio de uma análise mais detalhada das rotas sintéticas empregadas, é possível afirmar que as impurezas observadas, para ambos os oxadiazóis, podem ter origem na etapa da formação da hidrazida **32**, já que este intermediário não foi purificado. Sendo bem provável ter origem de uma reação de saponificação incompleta do tetraéster **27** e, ou ainda, de produto lateral formado pela presença de etilenoglicol residual, o qual pode reagir com o intermediário **31** gerando um produto reesterificado. Além destas possibilidades, a reação de ciclização incompleta de um ou mais grupos da hidrazida **32** deve ser

levada em consideração, pois, isto também resultaria em sinais de impureza, tanto na região aromática, como na alifática.

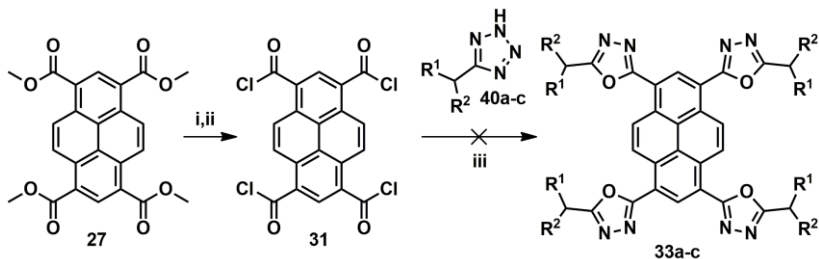
Na busca de materiais com grau de pureza adequado, para a aplicação em eletrônica orgânica, foram feitas diversas tentativas de purificação, tanto por cromatografia, como recristalização, todavia, percebeu-se que as impurezas em questão apresentam polaridade e solubilidade muito similares aos oxadiazóis de interesse, tornando impossível a purificação dos mesmos. Além das semelhanças mencionadas, um dos problemas encontrados durante o processo de recristalização foi que os produtos **33b-c** não cristalizam, apenas precipitam na forma de um sólido seroso, o que não ocorreu com o composto **33a**, o qual apresenta aspecto mais cristalino e, por esta razão, foi obtido com um grau de pureza mais elevado.

Após exaustivas tentativas de purificação dos materiais e nenhum resultado positivo, optou-se por mudar a rota sintética. Assim sendo, foi escolhida uma rota alternativa, buscando-se evitar o intermediário **32**, na qual as hidrazidas alifáticas foram substituídas por tetrazóis alifáticos. Primeiramente, foi feito a síntese das nitrilas precursoras dos tetrazóis alifáticos, já que as mesmas não estão disponíveis comercialmente. As reações de alquilação para a obtenção dos compostos **36** e **38** foram feitas seguindo o procedimento descrito por Ono *et al.*,<sup>175</sup> conforme apresentado no Esquema 18.



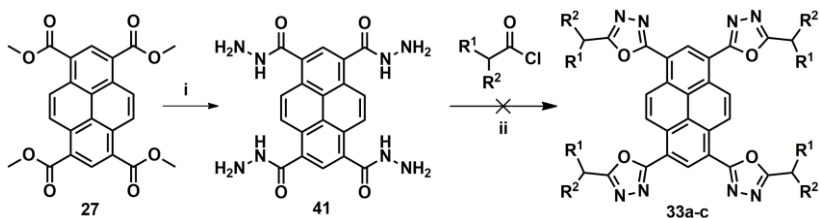
**Esquema 18.** Rota sintética para a obtenção das nitrilas e dos correspondentes tetrazóis. Onde **a**:  $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2=\text{C}_4\text{H}_9$ ; **b**:  $\text{R}^1=\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_{13}$ ; **c**:  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}^2=\text{C}_8\text{H}_{17}$ ; **36b**: 45 %; **36c**: 44 %; **38a**: 93 %; **38b**: 74 %; **38c**: 95 %; **39b**: 92 %; **39c**: 85 %; **40b**: 65 %. Condições da reação: i) DBU, benzeno, T.a., 24 h; ii) DBU, DMF, T.a., 24 h; iii) NaOH, EtOH, 24 h, HCl; iv) DMF, 150 °C, 17 h,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , LiCl, 120 °C, 4 dias, HCl.

Após a obtenção das nitrilas **39**, foi feito a reação de descarboxilação seguido do preparo do tetrazol alquílico **40**, conforme procedimento descrito por Quast *et al.*<sup>176</sup> Então, o tetrazol alifático obtido foi reagido com o intermediário **31** e quantidade catalítica de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) na presença de piridina seca, em refluxo, durante dois dias (Esquema 19), no entanto, ao contrário do esperado, não ocorreu formação do produto almejado.



**Esquema 19.** Rota sintética para a obtenção dos oxadiazóis **33** *via* tetrazóis alifáticos. Para o composto **40** e **33** tem-se **a**:  $R^1=C_2H_5$ ,  $R^2=C_4H_9$ ; **b**:  $R^1=C_4H_9$ ,  $R^2=C_6H_{13}$ ; **c**:  $R^1=C_6H_{13}$ ,  $R^2=C_8H_{17}$ . Condições da reação: i) KOH, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, refluxo, 20 h, HCl; ii) SOCl<sub>2</sub>, DMF, refluxo, 20 h; iii) Piridina seca, DMAP, refluxo, 48 h.

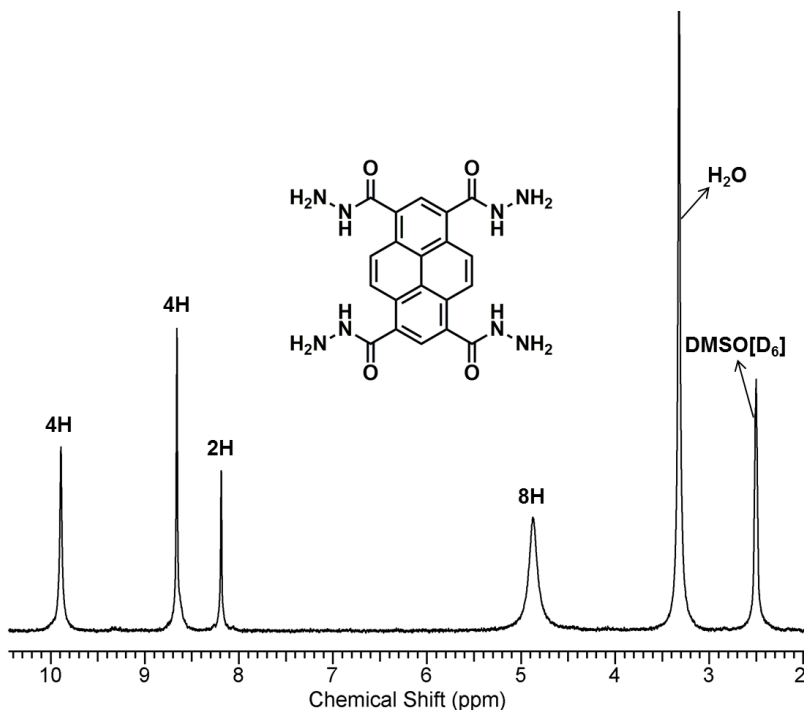
Para contornar o problema da falta de reatividade dos tetrazóis alifáticos e, também, conforme anteriormente mencionado, evitar a saponificação incompleta do tetraéster **27** e ou de produto reesterificado, projetou-se uma inversão da primeira rota sintética, conforme apresentado no Esquema 20. A reação do tetréster **27** com NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O tinha sido inicialmente evitada devido ao elevado custo para a obtenção deste éster, elevado preço dos reagentes envolvidos, alta toxicidade e rendimento global moderado. Porém, devido às dificuldades para a obtenção dos compostos-alvo e a certeza das excelentes propriedades mesomórficas de tais materiais, o composto **41** foi sintetizado.



**Esquema 20.** Rota sintética para a obtenção dos oxadiazóis **33** *via* hidrazida aromática. Para **33** tem-se **a**:  $R^1=C_2H_5$ ;  $R^2=C_4H_9$ ; **b**:  $R^1=C_4H_9$ ;  $R^2=C_6H_{13}$ ; **c**:  $R^1=C_6H_{13}$ ;  $R^2=C_8H_{17}$ . Condições da reação: i) NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, MeOH, sob argônio e refluxo, 72 h, 90 %; ii) Piridina seca, 40 °C, 24 h, em seguida, refluxo, 24 h.

O tetraéster **27** foi refluxado durante três dias em metanol e NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, sob argônio resultando em 90 % de rendimento do produto bruto, o qual apresentou boa solubilidade em DMSO, sendo possível a caracterização apropriada por RMN (Figura 63). O espectro

de RMN de  $^1\text{H}$  da hidrazida **41** apresenta um simpleto em 9,89 ppm referente ao hidrogênio ligado ao nitrogênio posicionado alfa a carbonila ( $\text{HNCOAr}$ ), seguido por dois simpletos, que correspondem aos hidrogênios do núcleo do pireno (8,80-8,10 ppm) e um sinal largo centrado em 4,87 ppm, o qual se refere aos hidrogênios ligados ao nitrogênio posicionado beta a carbonila ( $-\text{NH}_2$ ).



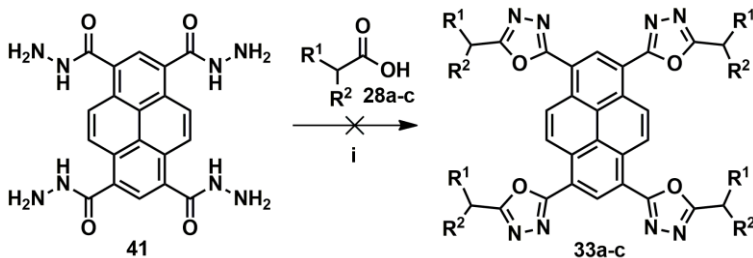
**Figura 63.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  confirmando a formação do intermediário **41**; 200 MHz,  $\text{DMSO}[D_6]$ .

A partir da confirmação da obtenção da hidrazida aromática **41**, a mesma foi reagida com o cloreto de ácido apropriado, derivado do ácido carboxílico **28**, e mantida em piridina seca a 40 °C durante um dia, porém, nenhuma alteração foi observada. Por conseguinte, a reação foi aquecida até atingir o refluxo e mantida por mais um dia, entretanto, não foi possível obter o produto desejado. Nenhuma explicação plausível para a falta de reatividade foi encontrada, já que a abordagem inversa, discutida anteriormente, rendeu o produto.

Em um primeiro momento, levou-se em consideração que a mistura de solventes poderia favorecer a reação, em função de polaridade e ou alterar a solubilidade dos reagentes envolvidos, desta forma, utilizou-se a mesma mistura de solventes, piridina e THF, anteriormente empregada, porém, não teve nenhuma alteração na reatividade. Além disso, foi adicionado DMSO à mistura de piridina e THF e a reação foi refeita, sendo mantida a 60 °C durante 48 h, com ausência de umidade, apesar disso, o produto não foi obtido. Também foi feito uma tentativa com DMSO puro, previamente seco, o qual solubiliza completamente a hidrazida **41**, entretanto, a mudança para este solvente não proporcionou nenhuma alteração na reação que pudesse favorecer a formação do produto.

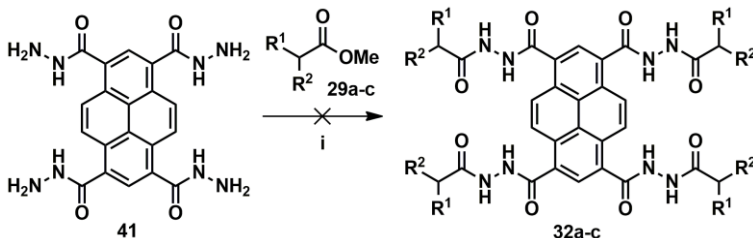
É importante notar que, aparentemente, não se trata de um problema de solubilidade dos reagentes envolvidos, pois foram feitos diferentes misturas de solventes, sem nenhum sucesso. Para a primeira situação, onde foi feito a reação entre as hidrazidas alifáticas **30** e o cloreto de ácido **31**, em uma mistura de piridina e THF, obteve-se uma suspensão de coloração amarela, a qual aos poucos se tornou esbranquiçado até formar um precipitado completamente branco. Da mistura heterogênea tem-se o cloreto de ácido amarelo **31**, o qual é completamente insolúvel no meio reacional e a hidrazida alifática branca **30** totalmente solúvel.

Considerando-se que nenhuma tentativa com cloreto de ácido alifático funcionou, optou-se por reagir os ácidos carboxílicos **28** com a hidrazida **41** na presença de POCl<sub>3</sub> para a obtenção do oxadiazol em apenas uma etapa (Esquema 21), conforme descrito na literatura.<sup>122,123,124,125</sup> Primeiramente, a reação foi feita em uma mistura de POCl<sub>3</sub> em tolueno seco, porém, nenhum produto foi observado. Posteriormente, testou-se o emprego de POCl<sub>3</sub> como agente desidratante e solvente da reação, no entanto, não ocorreu a formação do produto.



**Esquema 21.** Rota sintética para a obtenção dos oxadiazóis **33** em uma única etapa. Para os compostos **28** e **33** tem-se **a**:  $R^1=C_2H_5$ ;  $R^2=C_4H_9$ ; **b**:  $R^1=C_4H_9$ ;  $R^2=C_6H_{13}$ ; **c**:  $R^1=C_6H_{13}$ ;  $R^2=C_8H_{17}$ . Condições da reação: i)  $POCl_3$ , refluxo, 48 h.

Foi também levado em consideração a possibilidade dos ésteres **29** serem capazes de reagir com a hidrazida aromática **41**, conforme apresentado no Esquema 22, mas nenhum produto foi observado.



**Esquema 22.** Rota sintética para a obtenção das hidrazidas **32** via reação entre éster alifático e hidrazida aromática. Para **29** e **32** tem-se **a**:  $R^1=C_2H_5$ ;  $R^2=C_4H_9$ ; **b**:  $R^1=C_4H_9$ ;  $R^2=C_6H_{13}$ ; **c**:  $R^1=C_6H_{13}$ ;  $R^2=C_8H_{17}$ . Condições da reação: i) DMSO, 60 °C, 24 h.

A partir dos resultados obtidos e das diferentes rotas empregadas para a obtenção dos oxadiazóis **33** é possível notar que, aparentemente, a melhor alternativa para a síntese dos compostos-alvo, de maneira pura, é repetir a primeira rota sintética empregada (Esquema 16) e macerar exaustivamente as hidrazidas **32** em diferentes solventes a quente, já que estas são apenas pouco solúveis em DMSO. Tal purificação pode eliminar impurezas anteriores à reação de ciclização e, desta forma, resultar no produto tão desejado.

Apesar da obtenção de oxadiazóis com presença de impurezas, é possível fazer algumas comparações simples com os tetraésteres descritos na literatura,<sup>24</sup> no que diz respeito ao comportamento mesomórfico. A troca do grupo polar éster pelo heterociclo 1,3,4-

oxadiazol resultou em uma grande variação no momento dipolar da molécula, causando uma forte interação intermolecular, o que, conseqüentemente, elevou a temperatura do ponto de clareamento dos compostos investigados. Este efeito é facilmente observado quando comparamos o tetraéster **48** ( $R = rac\text{-}2\text{-etilhexil}$ ) com os oxadiazóis **33**, sendo o primeiro cristal líquido à temperatura ambiente, apresentando o ponto de clareamento em 94 °C.<sup>24</sup> O composto **33a**, com cadeia alquílica ramificada contendo sete carbonos ( $R^1 = \text{etil}$ ,  $R^2 = n\text{-butil}$ ), apresenta o ponto de clareamento acima de 300 °C, enquanto o composto **33b**, com o substituinte alquílico possuindo onze carbonos ( $R^1 = n\text{-butil}$ ,  $R^2 = n\text{-hexil}$ ), exibe a transição para o líquido isotrópico por volta de 200 °C e somente o composto **33c**, com o substituinte alquílico de quinze carbonos ( $R^1 = n\text{-hexil}$ ,  $R^2 = n\text{-octil}$ ), apresenta temperatura similar ao tetraéster em questão (**48**), pois o ponto de clareamento é em torno de 100 °C.

### 5.3 CONCLUSÃO

A funcionalização do pireno com quatro grupos 1,3,4-oxadiazol, resultou em um mesógeno com forte momento dipolar e um mesomorfismo colunar hexagonal enantiotrópico com elevada tendência ao alinhamento homeotrópico. Além disso, os oxadiazóis **33** exibem intensa luminescência azul, indicando serem bons candidatos para a aplicação em OLEDs, desta forma, a síntese e purificação adequada destes materiais são de grande relevância.



## CAPÍTULO VI

### 6. CONCLUSÃO GERAL

No presente trabalho, foram sintetizados vinte e três compostos finais inéditos. A confirmação da obtenção dos materiais intermediários e finais se deu por meio das técnicas espectrométricas de IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e espectrometria de massas. As propriedades térmicas e mesomórficas foram avaliadas por: POM, DSC, TGA e XRD. O caráter doador/aceitador das diimidazidas derivadas do perileno foi investigado por CV e DPV.

Na primeira parte desta tese (Capítulo III), dez moléculas curvadas inéditas contendo duas unidades do heterociclo 1,3,4-oxadiazol foram sintetizadas. Foi feito um estudo sistemático com relação à influência da estrutura molecular nas propriedades mesomórficas exibidas por estes materiais. Tais moléculas curvadas apresentam-se como um interessante núcleo mesogênico para induzir mesofases colunares através da formação de discos supramoleculares. Além disso, a maioria destes materiais podem ser importantes precursores para a formação de cristais líquidos discóticos de maior complexidade.

Na segunda parte desta tese (Capítulo IV), dez compostos discóticos inéditos, derivado do perileno, foram preparados. Por meio dos resultados obtidos, foi possível observar que o perileno contendo dois grupos imida é capaz de estabilizar uma mesofase colunar hexagonal enantiotrópica à temperatura ambiente, por outro lado, o grupo éster desestabiliza fortemente a mesofase, resultando em uma mesofase colunar monotrópica. As energias do HOMO e LUMO das diimidazidas investigadas são consideravelmente maiores que os já bem estabelecidos PTCDis. Este resultado mostra que as diimidazidas são candidatas para a aplicação em células solares.

Na terceira parte desta tese (Capítulo V), é descrito a síntese de três compostos discóticos derivados do pireno mostrando um estudo comparativo entre os grupos polares éster e o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. De acordo com o comportamento mesomórfico exibido pelos compostos-alvo, verificou-se que o heterociclo 1,3,4-oxadiazol é um excelente grupo polar para induzir o empacotamento colunar hexagonal e, além disso, resultar em materiais com forte luminescência e promissores para o emprego em OLEDs.



## **CAPÍTULO VII**

### **7. SEÇÃO EXPERIMENTAL**

#### **7.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS**

##### **7.1.1 Materiais**

Os reagentes foram obtidos de fontes comerciais e usados sem purificações prévias. Solventes orgânicos foram de grade comercial sem prévia purificação, exceto nos casos em que foi necessário o emprego de solvente seco, por exemplo, a piridina que foi seca por destilação sob KOH e o DMSO que foi seco com sulfato de magnésio anidro e mantido em peneira molecular 3 Å. Em geral, os compostos foram purificados por recristalização em solventes de grau comercial P.A. e/ou por coluna cromatográfica utilizando ar comprimido com sílica gel 60 para cromatografia flash (tamanho do poro 60; tamanho da partícula 35-75 mm) ou ainda sílica gel 70-230 mesh (Vetec ou Macherey-Nagel) sem o uso do ar comprimido.

##### **7.1.2 Espectroscopia de Infravermelho**

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em um aparelho Perkin-Elmer, modelo 283 e, em um espectrômetro Brucker, modelo Alpha Transmittance FT-IR com módulo universal de amostras, em pastilhas de KBr.

##### **7.1.3 Análises Térmicas**

As temperaturas de transição e as texturas mesomórficas foram analisadas em um microscópio de luz polarizada Olympus BH-2 ou em um BX50, equipado com uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage. Enquanto que, as análises de DSC foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer DSC7 ou em um DSC-Q 2000. A análise de TGA, por sua vez, foi realizada por meio de um analisador Shimadzu com o módulo TGA-50.

#### 7.1.4 Análises de Espectrometria de Massas

Os espectros de massa foram obtidos em um espectrômetro de massa QStar Elite ou em um equipamento MicrOTOF QII Bruker, com a fonte de ionização APPI (Atmospheric Pressure Photoionization).

#### 7.1.5 Análises de Difração de Raios X

#### 7.1.6 Estudos de raios X feitos na mesofase

Os difratogramas das moléculas curvadas, derivadas do 1,3,4-oxadiazol, foram coletados em um difratômetro X'PERT-PRO (Panalytical), equipado com detector X'Celerator e utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com potência aplicada de 1,2 kVA. As varreduras foram feitas de modo contínuo a partir de 2° até 30° (ângulo 2 $\theta$ ). A amostra de CL foi colocada sobre uma lâmina de vidro e aquecida até a fase isotrópica e então, resfriada até a temperatura ambiente resultando em um filme. O qual foi colocado no difratômetro sobre uma placa com temperatura controlada (TCU2000 – Anton Paar). As medidas foram obtidas durante o resfriamento dos materiais em suas respectivas mesofases. Os difratogramas, referentes aos compostos derivados do perileno, foram obtidos em um equipamento Rigaku Nanoviewer (XRF gerador microfente, MicroMax 007HF), com um ânodo rotativo de 1200-W acoplado a um espelho *confocal* Max-Flux<sup>®</sup> Osmic (Applied Rigaku Technologies, Austin, USA) e um detector de imagem MAR345 (MARResearch, Norderstedt, Germany). As amostras foram depositadas em um capilar de vidro e foram expostas ao feixe de raios X, em um forno com elevada temperatura; o detector foi posicionado a uma distância de 309 mm fornecendo acesso a ângulos 2 $\theta$  em uma faixa de 0,5–29°.

#### 7.1.7 Estudos feitos na fase cristal

Os dados cristalográficos do monocristal do éster perilenileno-diglicoxílico **16** obtido por recristalização em acetato de etila, encontra-se depositado em Cambridge Crystallographic Data Centre. CCDC 1032901 e podem ser obtidos *via* [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). O monocristal do composto **NO2-2C6** foi obtido a partir de lenta recristalização em THF e a análise cristalográfica foi obtida em um difratômetro CAD-4 Enraf-Nonius equipado com grafite monocromador centrado no caminho da radiação MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ).

### 7.1.8 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um espectrômetro JEOL ECS-40 ou em um Varian Mercury Plus 400 MHz ou, ainda, em um Bruker AC-200F operando em 200 MHz. Os deslocamentos químicos, apresentados em parte por milhão (ppm), são relativos ao tetrametilsilano (TMS).

### 7.1.9 Medidas de UV

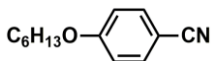
Os espectros de absorção na região do UV/Vis foram obtidos com um espectrômetro Unicam UV 4.

### 7.1.10 Caracterização Eletroquímica

As análises de CV e DPV foram realizadas em uma cela com três eletrodos utilizando um potenciostato Autolab PGStat20, monitorado por um *software* GPES (General Purpose Electrochemical System, Version 4.4, EcoChemie B.V., Utrecht, The Netherlands), um contra eletrodo de fio de platina, um eletrodo de trabalho de disco de platina 1.6 mm e um eletrodo de referência não aquoso, composto por um fio de prata em uma solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de perclorato de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila. Os analitos foram dissolvidos em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  complementados com  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de hexafluorofosfato de tetra-*n*-butilamônio e desoxigenados através da purga de argônio antes de cada análise.

## 7.2 SÍNTESE

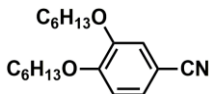
### 4-(hexiloxi)benzonitrila (3)



Uma mistura de 4-hidroxibenzonitrila (7,00 g,  $119,1 \text{ g mol}^{-1}$ , 58,8 mmol), 1-bromohexano (11,65 g,  $165,1 \text{ g mol}^{-1}$ , 70,6 mmol) e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (20,32 g,  $138,2 \text{ g mol}^{-1}$ , 147,0 mmol) em 250 mL de butanona foi refluxada e agitada por 24 h. Então, a suspensão foi filtrada e lavada com butanona quente e o solvente foi evaporado. O produto bruto foi purificado por cristalização em metanol gelado. Rendimento: 8,70 g ( $203,3 \text{ g mol}^{-1}$ , 42,8 mmol, 73 %) de um sólido branco. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\text{max}} = 2933, 2827, 2225, 1608, 1510, 1469, 1303, 1259, 1172, 835$

$\text{cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7,55$  (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 6,92 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 3,98 (t,  $J = 7$  Hz, 2H), 1,78 (quint,  $J = 7$  Hz, 2H), 1,45 (quint,  $J = 7$  Hz, 2H), 1,38-1,27 (m, 4H), 0,90 (t,  $J = 7$  Hz, 3H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 162,5$ ; 133,2; 119,3; 115,2; 103,6; 68,4; 31,5; 29,0; 25,6; 22,6; 14,0 ppm. p.f.: 26-28 °C, (lit., 32 °C).<sup>177</sup>

#### 3,4-(dihexiloxi)benzonitrila (**4**)

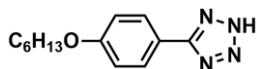


Uma mistura de 3,4-dihidroxibenzonitrila (6,00 g, 135,1  $\text{g mol}^{-1}$ , 44,4 mmol), 1-bromohexano (17,60 g, 165,1  $\text{g mol}^{-1}$ , 106,6 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (30,68 g, 138,2  $\text{g mol}^{-1}$ , 222,0 mmol) e brometo de tetra-*n*-butilamônio (0,71 g, 322,4  $\text{g mol}^{-1}$ , 2,2 mmol) em 200 mL de butanona foi agitada sob refluxo por 24 h. Em seguida, a suspensão foi filtrada e lavada com butanona quente. O solvente foi evaporado e o sólido resultante recristalizado em acetona. Rendimento: 12,40 g (303,4  $\text{g mol}^{-1}$ , 40,8 mmol, 92 %) de um sólido branco. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\text{max}}$ : 2934, 2859, 2221, 1597, 1518, 1469, 1421, 1279, 1244, 1138, 811  $\text{cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7,22$  (dd,  $J = 8$  Hz,  $J = 2$  Hz, 1H), 7,07 (d,  $J = 2$  Hz, 1H), 6,87 (d,  $J = 8$  Hz, 1H), 4,02 (t,  $J = 7$  Hz, 2H), 3,98 (t,  $J = 7$  Hz, 2H), 1,83 (quint,  $J = 7$  Hz, 2H), 1,81 (quint,  $J = 7$  Hz, 2H), 1,48 (quint,  $J = 7$  Hz, 2H), 1,46 (quint,  $J = 7$  Hz, 2H), 1,38-1,30 (m, 8H), 0,91 (t,  $J = 7$  Hz, 3H), 0,90 (t,  $J = 7$  Hz, 3H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 153,1$ ; 149,0; 126,3; 119,4; 116,0; 112,7; 103,5; 69,4; 69,1; 31,5; 28,9; 25,6; 22,6; 14,0 ppm. p.f.: 64 °C.

#### Procedimento geral para o preparo dos tetrazóis (**5** e **6**)

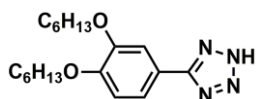
Uma mistura de 34,5 mmol da nitrila apropriada (**3** ou **4**),  $\text{NaN}_3$  (6,73 g, 65,0  $\text{g mol}^{-1}$ , 103,5 mmol),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5,54 g, 53,5  $\text{g mol}^{-1}$ , 103,5 mmol) em 100 mL de DMF, foi refluxada sob forte agitação por 24 h. A suspensão foi resfriada à temperatura ambiente, vertida em 400 mL de água/gelo e o pH da mistura foi ajustado para 2 com solução aquosa de HCl (10 %), em seguida o precipitado foi filtrado, lavado com água abundante e purificado.

## 5-(4-hexiloxifenil)tetrazol (5)



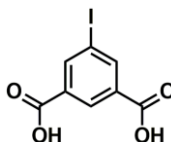
O produto foi recristalizado em acetonitrila. Rendimento: 7,70 g (246,3 g mol<sup>-1</sup>, 31,3 mmol, 91 %) de cristais brancos. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\max}$  = 2924, 2855, 2749, 2648, 1612, 1506, 1468, 1258, 1185, 1057, 1032, 842 cm<sup>-1</sup>. RMN de <sup>1</sup>H (Acetona [D6], 400 MHz):  $\delta$  = 8,04 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H), 7,13 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H), 4,10 (t,  $J$  = 7 Hz, 2H), 1,80 (quint,  $J$  = 7 Hz, 2H), 1,49 (quint,  $J$  = 7 Hz, 2H), 1,41-1,30 (m, 4H), 0,90 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H) ppm. RMN de <sup>13</sup>C (Piridina [D5], 100 MHz):  $\delta$  = 162,2; 157,7; 129,8; 118,6; 116,2; 68,9; 32,2; 29,8; 26,4; 23,3; 14,7 ppm. p.f.: 173-175 °C.

## 5-(3,4-dihexiloxifenil)tetrazol (6)



O composto foi recristalizado em acetona. Rendimento: 10,80 g (346,5 g mol<sup>-1</sup>, 31,2 mmol, 90 %) de um sólido branco. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\max}$  = 2956, 2924, 2858, 2750, 2488, 1608, 1511, 1465, 1272, 1237 cm<sup>-1</sup>. RMN de <sup>1</sup>H (Piridina [D5], 400 MHz):  $\delta$  = 8,58 (s, 1H), 8,00 (dd,  $J$  = 8 Hz,  $J$  = 2 Hz, 1H), 7,97 (d,  $J$  = 2 Hz, 1H), 7,20 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H), 4,04 (t,  $J$  = 7 Hz, 2H), 3,95 (t,  $J$  = 7 Hz, 2H), 1,77 (quint,  $J$  = 7 Hz, 2H), 1,76 (quint,  $J$  = 7 Hz, 2H), 1,43 (quint,  $J$  = 7 Hz, 2H), 1,40 (quint,  $J$  = 7 Hz, 2H), 1,31-1,15 (m, 8H), 0,85 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H), 0,85 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H) ppm. RMN de <sup>13</sup>C (Piridina [D5], 100 MHz):  $\delta$  = 157,9; 152,4; 121,2; 118,8; 114,4; 113,0; 69,6; 32,1; 30,0; 26,4; 23,3; 14,6 ppm. p.f.: 171-172 °C.

## ácido 5-iodoisoftálico (9)



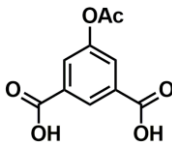
O ácido **5-aminoisoftálico** (10,00 g, 181,1 g mol<sup>-1</sup>, 55,2 mmol) foi refluxado em metanol (300 mL) e ácido sulfúrico (4,00 mL) por 24 h. Após este período, o solvente foi evaporado e o produto bruto dissolvido em clorofórmio e lavado com uma solução aquosa de NaOH 5 % (3 ×

100 mL) e também com água destilada ( $1 \times 100$  mL). A fase orgânica foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o solvente evaporado e o produto recristalizado em uma mistura de  $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ . Rendimento: 10,28 g ( $209,2 \text{ g mol}^{-1}$ , 49,1 mmol, 80 %) de cristais, em forma de agulhas, na cor bege. p.f. 178-180 °C.

Uma solução de  $\text{NaNO}_2$  (3,46g,  $69,0 \text{ g mol}^{-1}$ , 50,2 mmol) em 10 mL de água foi gotejada para uma suspensão do **5-aminoisoftalato de dimetila** (10,0 g,  $209,2 \text{ g mol}^{-1}$ , 47,8 mmol) em ácido clorídrico 10 % (170 mL) a 0 °C. A mistura foi mantida por 1 h sob agitação a 0 °C, em seguida, 80 mL de uma solução aquosa de KI (31,54 g,  $166,0 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,19 mol) foram lentamente gotejados, então a mistura reacional foi mantida, sob forte agitação, à temperatura ambiente por mais 12 h. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água abundante e recristalizado em metanol, resultando em um sólido branco. Rendimento: 13,60 g ( $320,1 \text{ g mol}^{-1}$ , 42,5 mmol, 89 %). p.f. 102-103 °C (lit., 103-105 °C).<sup>178</sup> RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO[ $\text{D}_6$ ], 200 MHz):  $\delta = 8,68\text{-}8,61$  (m, 3H), 3,93 (s, 6H) ppm.

O **5-iodoisoftalato de dimetila** (13,00 g,  $320,1 \text{ g mol}^{-1}$ , 40,6 mmol) foi refluxado em metanol e NaOH durante 2 h, então o pH foi ajustado para 3 e o precipitado foi filtrado, lavado com água destilada e seco a vácuo. Rendimento: 11,26 g ( $292,0 \text{ g mol}^{-1}$ , 38,6 mmol, 95 %) de um sólido branco. p.f. 286-287 °C (lit., 285-287 °C).<sup>179</sup> RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO[ $\text{D}_6$ ], 200 MHz):  $\delta = 8,4$  (m, 3H) ppm.

ácido 5-acetoxiisofáltico (**10**)



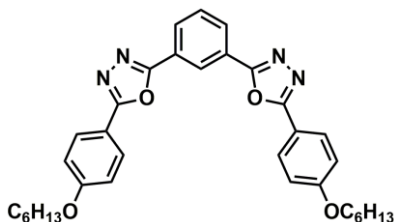
O **ácido 5-hidroxiisofáltico** (7 g,  $182,1 \text{ g mol}^{-1}$ , 38,4 mmol) foi dissolvido em 26 mL de uma mistura de piridina e anidrido acético (1:1) e agitado à temperatura ambiente por 1 h. Então, a solução foi vertida em 300 mL de uma solução de HCl 10 %, o composto extraído com acetato de etila ( $3 \times 100$  mL) e a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio e o solvente evaporado. O produto bruto foi recristalizado em água. Rendimento: 6,81 g ( $224,2 \text{ g mol}^{-1}$ , 30,4 mmol, 79 %) de um sólido branco. p.f. 238-240 °C.<sup>180</sup>



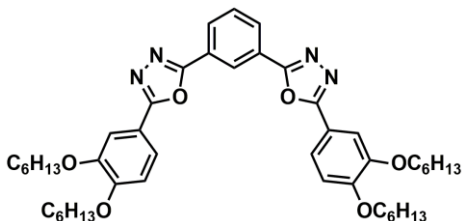
### Procedimento geral para o preparo dos 1,3,4-oxadiazóis

Uma mistura de 0,50 g do ácido carboxílico **7-10**,  $\text{SOCl}_2$  (3 mL) e 1 gota de DMF foi refluxada na ausência de umidade por 6 h. O excesso de  $\text{SOCl}_2$  foi destilado e 2,4 equivalentes molar do tetrazol apropriado (**5,6**) juntamente com 7 mL de piridina seca foram adicionados e a mistura reacional foi refluxada por mais 24 h. Após este período, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e vertida em 150 mL de água/gelo, o precipitado formado foi filtrado, lavado com água abundante e purificado. Para os compostos **OAc-2C6** e **OAc-4C6**, a saponificação foi feita *in situ* com 4 equivalentes de NaOH e 5 mL de água. A mistura foi mantida sob refluxo por 2 h, em seguida, o pH foi ajustado para 5, através de uma solução aquosa de HCl (10 %). O produto reacional foi tratado semelhantemente ao já descrito para os demais oxadiazóis.

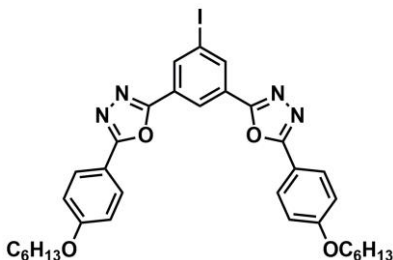
### 1,3-bis[5-(4-hexiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno **H-2C6**



O produto bruto foi purificado por maceração em acetonitrila quente e por cromatografia em coluna com sílica gel e uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (98:2). Rendimento: 1,45g ( $566,7 \text{ g mol}^{-1}$ , 2,6 mmol, 85 %) de um sólido branco. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\text{max}} = 2947, 2852, 1614, 1497, 1464, 1302, 1258, 1170, 1029, 836, \text{ cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8,83$  (s, 1H), 8,31 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 8,11 (d,  $J = 8,0 \text{ Hz}$ , 4H), 7,71 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H), 7,05 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 4H), 4,05 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,83 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,50 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,41-1,31 (m, 8H), 0,93 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 165,0; 163,1; 162,2; 129,9; 129,5; 128,9; 125,1; 124,8; 115,7; 115,0; 68,3; 31,6; 29,1; 25,7; 22,6; 14,0$  ppm. Q-TOF:  $m/z$  calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 567,2966; obtido: 567,2960. p.f.: 160-162 °C.

1,3-bis[5-(3,4-dihexiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno **H-4C6**

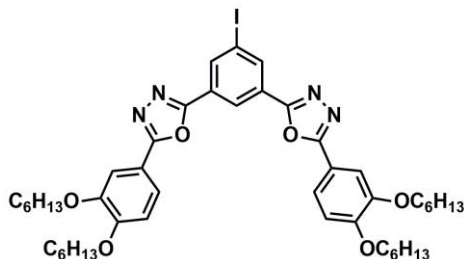
O precipitado resultante foi purificado por maceração em propanona quente, seguido de cromatografia em coluna com sílica gel e clorofórmio. Rendimento: 1,61g ( $767,0 \text{ g mol}^{-1}$ , 2,1 mmol, 70 %) de um sólido branco. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\text{max}} = 2926, 2857, 1604, 1496, 1461, 1273, 1217, 1138 \text{ cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8,85$  (t,  $J = 2 \text{ Hz}$ , 1H), 8,31 (dd,  $J = 8 \text{ Hz}$ ,  $J = 2 \text{ Hz}$ , 2H), 7,71 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H), 7,70 (dd,  $J = 8 \text{ Hz}$ ,  $J = 2 \text{ Hz}$ , 2H) 7,68 (d,  $J = 2 \text{ Hz}$ , 2H), 6,99 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 4,13 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 4,09 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,89 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,88 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,53 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,51 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,44-1,30 (m, 16H), 0,92 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 12H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 165,2; 163,2; 152,4; 149,3; 129,9; 129,5; 125,1; 124,8; 120,6; 115,9; 112,8; 111,6; 69,5; 69,1; 31,6; 31,5; 29,1; 29,0; 25,7; 25,6; 22,6; 14,02; 14,00$  ppm. Q-TOF:  $m/z$  calculado para  $\text{C}_{46}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{O}_6$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 767,4742; obtido: 767,4735. p.f.: 132-134 °C.

3,5-bis[5-(4-hexiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]iodobenzeno **I-2C6**

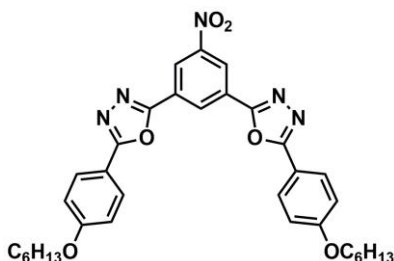
O sólido obtido foi purificado por maceração em acetonitrila quente, seguido de cromatografia em coluna com alumina neutra e clorofórmio. Rendimento: 0,62g ( $692,6 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,89 mmol, 52 %) de um sólido branco. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\text{max}} = 2925, 2862, 1614, 1499, 1470, 1303, 1257, 1174, 833, 736 \text{ cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8,76$  (t,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 1H), 8,60 (d,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 2H), 8,10 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 4H), 7,04 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 4H), 4,05 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,83 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,60-1,28 (m, 12H), 0,93 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,

100 MHz):  $\delta = 165,3; 162,3; 161,7; 137,7; 128,9; 126,6; 123,7; 115,5; 115,0; 94,7; 68,3; 31,5; 29,1; 25,6; 22,6; 14,0$  ppm. Q-TOF:  $m/z$  calculado para  $C_{34}H_{38}IN_4O_4$   $[M+H]^+$ : 693,1932; obtido: 693,1925. p.f.: 153-155 °C.

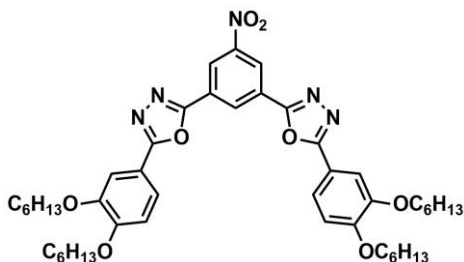
3,5-bis[5-(3,4-dihexiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]iodobenzeno **I-4C6**



O composto foi purificado por maceração em propanona quente, seguido por cromatografia em coluna com alumina neutra e clorofórmio. Rendimento: 0,65g ( $892,9 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,73 mmol, 42 %) de um sólido amarelo claro. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\max} = 2929, 2855, 1604, 1498, 1467, 1268, 1306, 1222, 1135, 735 \text{ cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8,80$  (t,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 1H), 8,60 (d,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 2H), 7,70 (dd,  $J = 9 \text{ Hz}$ ,  $J = 2 \text{ Hz}$ , 2H), 7,65 (d,  $J = 2 \text{ Hz}$ , 2H), 7,98 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H), 4,12 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 4,08 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,89 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,87 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,53 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,51 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,45-1,29 (m, 16H), 0,92 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 12H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 165,4; 161,8; 152,6; 149,3; 137,7; 126,6; 123,8; 120,7; 115,5; 112,7; 111,5; 94,6; 69,4; 69,1; 31,6; 31,5; 29,12; 29,01; 26,7; 25,6; 22,6; 14,02; 14,00$  ppm. Q-TOF:  $m/z$  calculado para  $C_{46}H_{62}IN_4O_6$   $[M+H]^+$ : 893,3709; obtido: 893,3702. p.f.: 134-136 °C.

3,5-bis[5-(4-hexiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]nitrobenzeno **NO2-2C6**

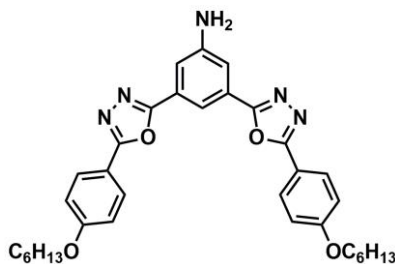
O produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel e diclorometano. Rendimento: 1,07 g ( $611,7 \text{ g mol}^{-1}$ , 1,75 mmol, 74 %) de cristais amarelo claro. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\text{max}} = 2952, 2867, 1611, 1533, 1495, 1467, 1360, 1306, 1259, 1173, 840, \text{ cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 9,15$  (s, 1H), 9,06 (s, 2H), 8,12 (d,  $J = 9$  Hz, 4H), 7,06 (d,  $J = 9$  Hz, 4H), 4,06 (t,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,84 (quint,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,50 (quint,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,44-1,28 (m, 8H), 0,93 (t,  $J = 7$  Hz, 6H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 165,8; 162,6; 161,4; 149,2; 129,5; 129,1; 127,0; 123,4; 115,2; 68,4; 31,5; 29,1; 25,7; 22,6; 14,0$  ppm. Q-TOF:  $m/z$  calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_6$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 612,2817; obtido: 612,2822. p.f.: 156-157 °C. Mesofase nemática monotrópica no resfriamento abaixo de 110 °C.

3,5-bis[5-(3,4-dihexiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]nitrobenzeno **NO2-4C6**

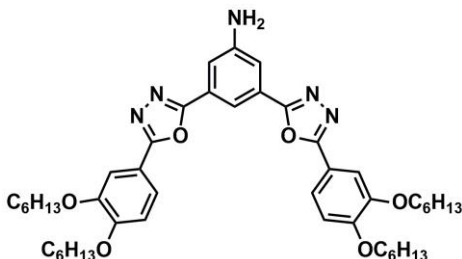
O precipitado obtido foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel e diclorometano. Rendimento: 1,00 g ( $812,0 \text{ g mol}^{-1}$ , 1,23 mmol, 52 %) de um sólido amarelo claro. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\text{max}} = 2929, 2859, 1605, 1533, 1511, 1466, 1348, 1274, 1219, 1131, 726 \text{ cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 9,17$  (s, 1H), 9,06 (s, 2H), 7,73 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 7,66 (s, 2H), 7,00 (d,  $J = 9$  Hz, 2H), 4,13 (t,  $J = 7$  Hz, 4H), 4,09 (t,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,89 (quint,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,87 (quint,  $J = 7$  Hz,

4H), 1,53 (quint,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,52 (quint,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,46-1,29 (m, 16H), 0,93 (t,  $J = 7$  Hz, 12H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 165,8; 161,5; 152,8; 149,4; 149,1; 129,5; 126,9; 123,4; 120,9; 115,2; 112,7; 111,5; 69,5; 69,1; 31,6; 31,5; 29,1; 29,0; 25,7; 25,6; 22,6; 14,03; 14,01$  ppm. Q-TOF:  $m/z$  calculado para  $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{N}_5\text{O}_8$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 812,4593; obtido: 812,4581. p.f.: 149-151 °C.

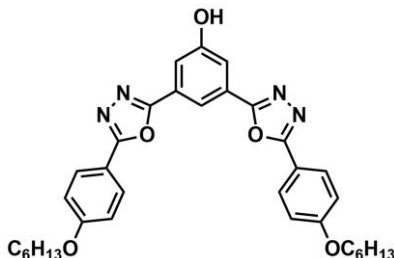
### 3,5-bis[5-(4-hexiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]anilina **NH2-2C6**



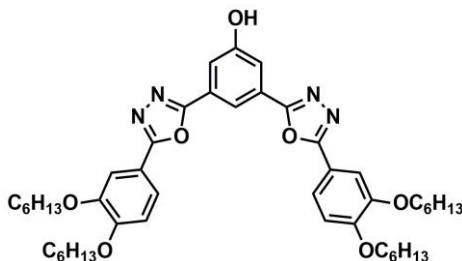
Uma mistura do nitro **NO2-2C6** (0,50 g,  $611,7 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,82 mmol),  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,92 g,  $225,6 \text{ g mol}^{-1}$ , 4,09 mmol) em 50 mL de butanona e 25 mL de etanol, foi refluxada por 4 h. A suspensão foi resfriada à temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água/gelo, basificada, com uma solução de NaOH 10 %, até pH 8 e mantida sob forte agitação por 2 h. Em seguida, a fase orgânica foi extraída com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 50 \text{ mL}$ ), lavada com NaOH 5 % ( $2 \times 50 \text{ mL}$ ) e água ( $3 \times 50 \text{ mL}$ ) e seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e o solvente evaporado. O produto resultante foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel e uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (50:50). Rendimento: 0,36 g ( $581,7 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,62 mmol, 76 %) de um sólido amarelo pálido. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\text{max}} = 3466, 3335, 2932, 2859, 1612, 1546, 1497, 1467, 1253, 1175, 836 \text{ cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 8,15$  (s, 1H), 8,08 (d,  $J = 9$  Hz, 4H), 7,60 (s, 2H), 7,03 (d,  $J = 9$  Hz, 4H), 4,19 (br, 2H), 4,04 (t,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,83 (quint,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,58-1,22 (m, 12H), 0,93 (t,  $J = 7$  Hz, 6H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 164,9; 163,5; 162,1; 147,7; 128,8; 125,9; 115,9; 115,3; 115,0; 114,7; 68,3; 31,6; 29,1; 25,7; 22,6; 14,1$ . Q-TOF:  $m/z$  calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{O}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 582,3075; obtido: 582,3083. p.f.: 174-176 °C.

3,5-bis(5-(3,4-dihexiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)anilina **NH2-4C6**

O nitro **NO2-4C6** (0,50 g, 812,0 g mol<sup>-1</sup>, 0,62 mmol) e o SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,69 g, 225,6 g mol<sup>-1</sup>, 3,08 mmol) foram refluxados em uma mistura de 50 mL de acetato de etila e 10 mL de etanol por 4 h. A mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente, vertida em 100 mL de água/gelo, basicada até pH 8, com uma solução de NaOH 10 %, e mantida sob forte agitação por 2 h. Em seguida, a fase orgânica foi extraída com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 50 mL), lavada com uma solução de NaOH 5 % (2 × 50 mL) e água (3 × 50 mL) e seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e o solvente evaporado. O produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel e uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (75:15). Rendimento: 0,33 g (782,0 g mol<sup>-1</sup>, 0,42 mmol, 68 %) de um sólido amarelo. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\max}$  = 3437, 3354, 2931, 2859, 1608, 1500, 1467, 1269, 1216, 735 cm<sup>-1</sup>. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 8,17 (s, 1H), 7,68 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7,66 (s, 2H), 7,59 (s, 2H), 6,97 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 4,20 (s, 2H), 4,12 (t, *J* = 7 Hz, 4H), 4,08 (t, *J* = 7 Hz, 4H), 1,98-1,71 (m, 8H), 1,64-1,18 (m, 24), 0,92 (br, 12H) ppm. RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 165,0; 163,6; 152,4; 149,4; 147,7; 125,9; 120,6; 116,0; 115,4; 114,8; 112,9; 111,7; 69,5; 69,1; 31,6; 29,2; 29,1; 25,7; 22,6; 14,0 ppm. Q-TOF: *m/z* calculado para C<sub>46</sub>H<sub>64</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 782,4851; obtido: 782,4840. p.f.: 155-157 °C. Mesofase colunar monotrópica no resfriamento abaixo de 246 °C.

3,5-bis(5-(4-hexiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenol **OH-2C6**

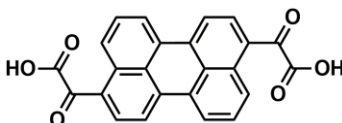
O produto bruto foi macerado com acetronitrila quente, filtrado a quente e purificado por cromatografia em coluna com sílica gel e uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (80:20), seguido de recristalização em BuOH. Rendimento: 1,00 g ( $582,7 \text{ g mol}^{-1}$ , 1,72 mmol, 77 %) de um sólido branco. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\text{max}} = 3423, 2940, 2859, 1612, 1498, 1259, 1177, 832 \text{ cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO  $[\text{D}_6]/\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 10,39$  (s, 1H), 8,12 (s, 1H), 8,02 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 4H), 7,65 (s, 2H), 7,07 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 4H), 4,02 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,75 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 1,54-1,20 (m, 12H), 0,88 (t,  $J = 6,6 \text{ Hz}$ , 6H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO  $[\text{D}_6]/\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 164,1; 162,6; 161,5; 158,5; 128,4; 125,6; 116,0; 115,2; 114,9; 67,7; 30,9; 28,4; 25,0; 21,9; 13,7$  ppm. Q-TOF:  $m/z$  calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 583,2915; obtido: 583,2909. Mesofase enantiotrópica entre o ponto de fusão a  $209 \text{ }^\circ\text{C}$  e o ponto de clareamento a  $229 \text{ }^\circ\text{C}$ .

3,5-bis(5-(3,4-dihexiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenol **OH-4C6**

O sólido resultante foi macerado em acetona quente, filtrado a quente, recristalizado em metilisobutilcetona e purificado por cromatografia em coluna a quente com sílica gel e uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (85:15), seguido por dupla recristalização em tolueno. Rendimento: 0,27 g ( $783,0 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,34 mmol, 20 %) de um sólido branco. IV (pastilha de KBr):  $\nu_{\text{max}} = 3429, 2930, 2859, 1608, 1500,$

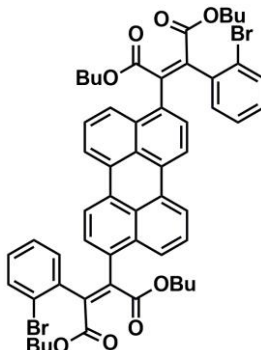
1467, 1271  $\text{cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 9,29 (s, 1H), 8,28 (s, 1H), 8,24 (s, 2H), 7,64 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7,59 (s, 2H), 6,93 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 4,11 (t,  $J$  = 6 Hz, 4H), 4,04 (t,  $J$  = 6 Hz, 4H), 1,98-1,69 (m, 8H), 1,64-1,27 (m, 24H), 0,93 (t,  $J$  = 6 Hz, 12H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  = 165,0; 163,0; 158,1; 152,6; 149,3; 125,7; 120,6; 117,7; 115,4; 112,7; 111,4; 69,4; 69,1; 31,7; 29,2; 29,1; 25,8; 25,7; 22,6; 14,0 ppm. Q-TOF:  $m/z$  = calculado para,  $\text{C}_{46}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{O}_7$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 783,4691; obtido: 783,4694. Mesofase colunar enantiotrópica entre o ponto de fusão a 183  $^\circ\text{C}$  e o ponto de clareamento a 227  $^\circ\text{C}$ .

### Ácido perilenileno-3,9-digloxiílico (**17**)



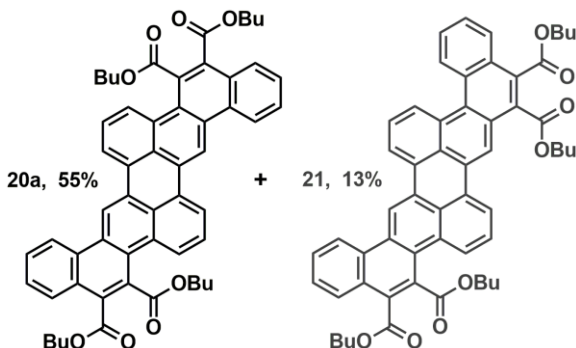
Uma solução de bicarbonato de sódio (50,00 g,  $106,0 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,47 mol) em 0,50 L de água foi adicionada para uma suspensão, sob refluxo e agitação, do diéster **16** (10,00 g,  $452,4 \text{ g mol}^{-1}$ , 22,1 mmol) em etanol (0,50 L), e a reação foi mantida sob refluxo e agitação por 16 h. Após este período, a mistura heterogênea foi resfriada a temperatura ambiente e cuidadosamente acidificada com 100 mL de ácido clorídrico concentrado. O precipitado foi filtrado e lavado, primeiro com ácido clorídrico diluído e então com água. Para remover resíduos de água, acetona foi adicionada e evaporada ( $4 \times 100 \text{ mL}$ ). O sólido vermelho obtido (fracamente solúvel em THF quente) foi usado sem nenhuma purificação. Rendimento: 8,64 g ( $396,3 \text{ g mol}^{-1}$ , 21,8 mmol, 98 %); RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO  $[\text{D}_6]$ , 400 MHz):  $\delta$  = 8,94 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 8,39 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 8,27 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7,83 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7,74 (t,  $J$  = 8 Hz, 2H) ppm (hidrogênio ácido não detectado). RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO  $[\text{D}_6]$ , 100 MHz):  $\delta$  = 191,0; 166,8; 135,9; 134,5; 131,3; 129,4; 129,1; 127,5; 126,8; 126,6; 124,0; 120,7 ppm. p.f.:  $>320 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Tetra-*n*-butil perilenilene-3,9-bis[(2-bromofenil)maleato] (**19**)

Os compostos **16** (8,64 g, 396,3 g mol<sup>-1</sup>, 21,8 mmol), **17** (11,70 g, 215,0 g mol<sup>-1</sup>, 54,2 mmol), anidrido acético (17,40 g, 102,1 g mol<sup>-1</sup>, 0,17 mol), e trietilamina (13,24 g, 101,2 g mol<sup>-1</sup>, 0,13 mol) foram mantidos sob refluxo e agitação em 150 mL de THF seco por 16 h. Então, a solução de 1-bromobutano (59,40 g, 137,0 g mol<sup>-1</sup>, 0,43 mol), 1-butanol (48,20 g, 74,1 g mol<sup>-1</sup>, 0,65 mol) e DBU (33,00 g, 152,2 g mol<sup>-1</sup>, 0,22 mol) em 100 mL de THF seco foi adicionada à temperatura ambiente e, em seguida, a reação foi mantida sob refluxo por 2 h. A mistura reacional foi vertida em 400 mL de diclorometano e foram adicionados 300 mL de ácido clorídrico 10 %. As fases foram separadas, a fase orgânica foi lavada com água e seca com sulfato de magnésio, o solvente foi evaporado, 500 mL de metanol foram adicionados, e o precipitado foi filtrado, secado e purificado por cromatografia em sílica gel com diclorometano e recristalizado em 300 mL de metanol/isopropanol (2:1). Rendimento: 17,25 g (1014,8 g mol<sup>-1</sup>, 17,0 mmol, 78 %) de cristais cor de laranja. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8,20-7,87 (br, 4H), 7,96 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H) 7,60-7,20 (br, 6H), 7,04-6,76 (br, 6H), 4,23 (t,  $J$  = 7 Hz, 4H), 4,25-4,15 (br, 4H), 1,67-1,53 (m, 8H), 1,30 (sext,  $J$  = 7 Hz, 4H), 1,35-1,17 (br, 4H), 0,87 (t,  $J$  = 7 Hz, 6H), 0,85-0,75 (br, 6H) ppm; o forte alargamento do sinal, devido à rotações lenta, evidente a partir do espectro de RMN de <sup>1</sup>H, não permitiu a obtenção de um espectro adequado de RMN de <sup>13</sup>C. FD-HRMS:  $m/z$  calculado para C<sub>56</sub>H<sub>54</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [M]<sup>+</sup>: 1012,2185; obtido: 1012,2141. p.f.: 157-162 °C.

Tetra-*n*-butil dinafto[1,2-*b*;1,2-*k*]perileno-5,6,15,16-tetracarboxilato (**20a**) e Tetra-*n*-butil dinafto[2,1-*b*;1,2-*k*]perileno-5,6,11,12-tetracarboxilato (**21**)



A mistura de bismaleato **19** (2,03 g, 1014,8 g mol<sup>-1</sup>, 2,0 mmol), diacetato de paládio (0,09 g, 224,5 g mol<sup>-1</sup>, 0,4 mmol), triciclohexilfosfina (0,25 g, 280,4 g mol<sup>-1</sup>, 0,9 mmol) e carbonato de potássio (2,76 g, 138,2 g mol<sup>-1</sup>, 20 mmol) em 40 mL de dimetilacetamida seca foi aquecida até 110 °C e mantida sob argônio e agitação por 17 h. Após a mistura reacional atingir a temperatura ambiente, foi dissolvida em clorofórmio quente e os sais insolúveis foram filtrados e descartados. O clorofórmio foi evaporado e o produto foi precipitado pela adição de metanol e separado por cromatografia em sílica gel com diclorometano (sem etanol, amileno como estabilizante). Composto **21** eluiu primeiro, seguido pelo **20a**. Ambos os produtos foram purificados separadamente por recristalização em 1-butanol.

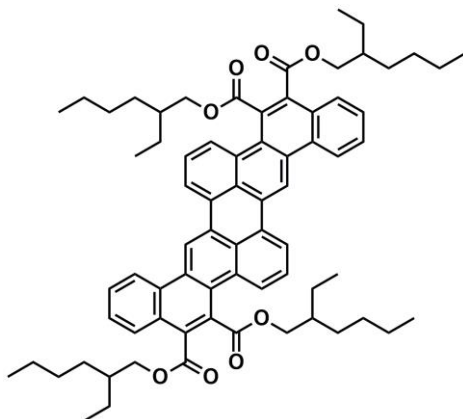
Tetra-*n*-butil **20a**: Rendimento: 0,94 g (853,0 g mol<sup>-1</sup>, 1,10 mmol, 55 %) de um sólido alaranjado. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8,87 (s, 2H), 8,50 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8,21 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 8,10 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7,94 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7,62 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7,51 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7,48 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 4,53 (t, *J* = 7 Hz, 4H), 4,42 (t, *J* = 7 Hz, 4H), 1,85 (quint, *J* = 7 Hz, 4H), 1,68 (quint, *J* = 7 Hz, 4H), 1,53 (sext, *J* = 7 Hz, 4H), 1,32 (sext, *J* = 7 Hz, 4H), 1,02 (t, *J* = 7 Hz, 6H), 0,88 (t, *J* = 7 Hz, 6H) ppm. RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 170,7; 168,7; 131,3; 130,6; 130,4; 130,2; 130,1; 128,3; 127,5; 127,4; 127,3; 127,1; 126,7; 126,3; 125,8; 124,0; 122,9; 122,0; 114,8; 66,3; 66,2; 30,8; 30,4; 19,4; 19,3; 13,9; 13,8 ppm. FD-HRMS: *m/z* calculado para C<sub>56</sub>H<sub>52</sub>O<sub>8</sub> [M]<sup>+</sup>: 852,3662; obtido: 852,3635. p.f.: 249-250 °C. Mesofase colunar monotrópica no resfriamento abaixo de 238 °C.

Tetra-*n*-butil **21**: Rendimento: 0,23 g ( $853,0 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,27 mmol, 13 %) de um sólido alaranjado. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 9,16$  (s, 1H), 8,80 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H), 8,73 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H), 8,73 (s, 1H), 8,71 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H), 8,43 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H), 8,30 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H), 8,17 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H), 8,13 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H), 8,06 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H), 7,73 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H), 7,71-7,60 (m, 4H), 7,57 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 1H), 4,55 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H), 4,51 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H), 4,37 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H), 1,95-1,75 (m, 6H), 1,64 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H), 1,58-1,44 (m, 6H), 1,28 (sext,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H), 1,09-0,93 (m, 9H), 0,86 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 170,5$ ; 168,5; 168,3; 168,2; 131,4; 131,0; 130,8; 130,6; 130,5; 130,43; 130,40; 130,2; 130,0; 129,5; 129,4; 129,0; 128,6; 128,4; 128,21; 128,16; 127,9; 127,8; 127,64; 127,60; 127,4; 127,2; 126,8; 126,7; 126,6; 126,5; 126,2; 126,0; 124,2; 123,0; 122,42; 122,38; 118,3; 115,2; 66,24; 66,21; 66,16; 66,1; 30,9; 30,82; 30,75; 30,3; 19,45; 19,39; 19,2; 13,9; 13,8 ppm. FD-HRMS:  $m/z$  calculado para  $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{O}_8$   $[\text{M}]^+$ : 852,3662; obtido: 852,3685. p.f.: 168-171 °C.

#### Procedimento geral para a transesterificação do composto **19a** em **20b-f**

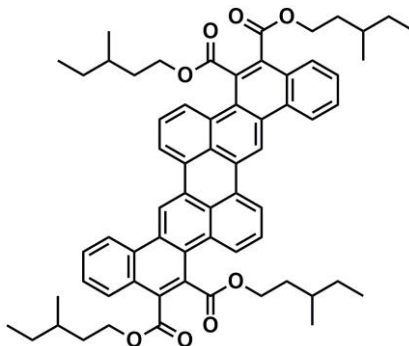
O éster tetra-*n*-butil **20a** (0,25 g,  $853,0 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,29 mmol) foi aquecido até refluxo sob argônio com hidróxido de potássio (0,33 g,  $56,1 \text{ g mol}^{-1}$ , 5,9 mmol) em etilenoglicol (40 mL) por 16 h. A mistura heterogênea foi resfriada à temperatura ambiente e vertida em 200 mL de uma solução de ácido clorídrico 10 % e mantida sob agitação. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água. Para remover resíduo de água, foi adicionada acetona e evaporada ( $4 \times 50 \text{ mL}$ ). Então, uma solução de DBU (0,36 g,  $152,2 \text{ g mol}^{-1}$ , 2,3 mmol), o álcool apropriado (6 mmol), e o correspondente brometo de alquila (6 mmol) em 50 mL de THF seco foi adicionada e a mistura foi agitada sob refluxo e ausência de umidade por 16 h. Após resfriar à temperatura ambiente, a mistura foi vertida em 150 mL de uma solução de ácido clorídrico 10 % e o produto foi extraído com clorofórmio ( $3 \times 100 \text{ mL}$ ). A solução foi seca com sulfato de sódio anidro, o solvente evaporado e o produto precipitado com metanol. O precipitado foi filtrado e purificado por cromatografia em sílica gel com clorofórmio e, em seguida, recristalizado em 1-butanol.

*tetrakis*(2-etilhexil) dinafto[1,2-*b*;1,2-*k*]perileno-5,6,15,16-tetracarboxilato (**20 b**)



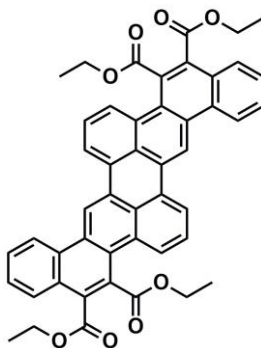
Rendimento: 0,10 g ( $1077,4 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,09 mmol, 30 %). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8,99$  (s, 2H), 8,59 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 8,30 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 8,14 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 7,99 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 7,67 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 7,55 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 7,54 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 4,50-4,39 (m, 4H), 4,37-4,25 (m, 4H), 1,80 (sept,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 2H), 1,54-1,08 (m, 34H), 0,98 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H), 0,91 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H), 0,82 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H), 0,77 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 170,8$ ; 168,9; 131,6; 130,8; 130,6; 130,4; 130,3; 128,3; 127,5; 127,43; 127,37; 126,9; 126,4; 125,9; 124,2; 123,0; 122,1; 115,0; 69,1; 68,9; 39,0; 38,6; 30,5; 30,4; 29,1; 29,0; 23,9; 23,7; 23,2; 23,0; 14,2; 14,1; 11,1, 11,0 ppm. FD-HRMS:  $m/z$  calculado para  $\text{C}_{72}\text{H}_{84}\text{O}_8$   $[\text{M}]^+$ : 1076,6166; obtido: 1076,6194. p.f.: 128-131 °C.

tetrakis(3-metilpentil) dinafto[1,2-*b*;1,2-*k*]perileno-5,6,15,16-tetracarboxilato (**20c**)



Rendimento: 0,14 g (965,2 g mol<sup>-1</sup>, 0,14 mmol, 50 %). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8,78 (s, 2H), 8,42 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8,2 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8,07 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7,91 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7,59 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7,50 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7,48 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 4,67-4,40 (m, 8H), 1,98-1,84 (m, 2H), 1,81-1,60 (m, 6H), 1,38-1,23 (m, 8H), 1,21-1,09 (m, 4H), 1,02 (d, *J* = 6 Hz, 6H), 0,93 (t, *J* = 7 Hz, 6H), 0,89 (d, *J* = 6 Hz, 6H), 0,81 (t, *J* = 7 Hz, 6H) ppm. RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 170,8; 168,8; 131,4; 130,72; 130,5; 130,33; 130,31; 130,2; 128,4; 127,52; 127,48; 127,4; 127,2; 126,8; 126,4; 125,8; 124,0; 123,0; 122,1; 114,9; 65,1; 65,0; 35,4; 35,0; 31,7; 31,6; 29,7; 29,6; 19,4; 19,2; 11,5; 11,4 ppm. FD-HRMS: *m/z* calculado para C<sub>64</sub>H<sub>68</sub>O<sub>8</sub> [M]<sup>+</sup>: 964,4914; obtido: 964,4895. p.f.: 232-234 °C.

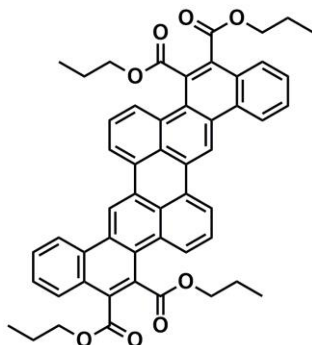
Tetraetildinafto[1,2-*b*;1,2-*k*]perileno-5,6,15,16-tetracarboxilato (**20d**)



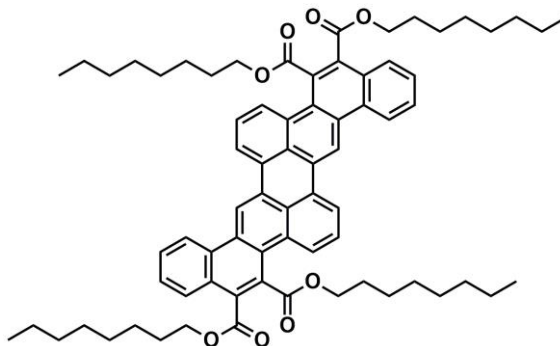
Rendimento: 0,10 g (740,8 g mol<sup>-1</sup>, 0,13 mmol, 46 %). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8,98 (s, 2H), 8,59 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8,30 (d, *J* =

8 Hz, 2H), 8,14 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,99 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,68 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,56 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,52 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 4,64-4,56 (m, 4H), 4,55-4,47 (m, 4H), 1,52 (t,  $J = 7$  Hz, 6H), 1,38 (t,  $J = 7$  Hz, 6H) ppm; devido a baixa solubilidade não foi possível obter espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ . FDHRMS: m/z calculado para  $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{O}_8$   $[\text{M}]^+$ : 740,2410; obtido: 740,2423. p.f.:  $>320$  °C.

Tetra-*n*-propildinafto[1,2-*b*;1,2-*k*]perileno-5,6,15,16-tetracarboxilato  
(**20 e**)



Rendimento: 0,13 g ( $796,9$  g mol $^{-1}$ , 0,16 mmol, 58 %). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8,91$  (s, 2H), 8,53 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8,24 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8,11 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,97 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,65 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,54 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,51 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 4,49 (t,  $J = 7$  Hz, 4H), 4,38 (t,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,91 (sext,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,74 (sext,  $J = 7$  Hz, 4H), 1,10 (t,  $J = 7$  Hz, 6H), 0,90 (t,  $J = 7$  Hz, 6H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 170,7$ ; 168,7; 131,2; 130,5; 130,3; 130,18; 130,15; 130,0; 128,3; 127,4; 127,3; 127,2; 127,1; 126,6; 126,2; 125,7; 123,9; 122,8; 122,0; 114,7; 68,0; 67,8; 22,2; 21,8; 10,8; 10,7 ppm. FDHRMS: m/z calculado para  $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{O}_8$   $[\text{M}]^+$ : 796,3036; obtido: 796,3008. p.f.: 284-286 °C. Mesofase colunar monotrópica, no resfriamento, abaixo de 277 °C.

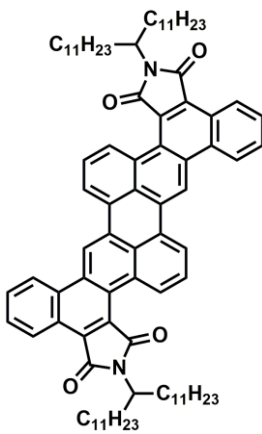
Tetra-*n*-octildinafto[1,2-*b*;1,2-*k*]perileno-5,6,15,16-tetracarboxilato (**20f**)

Rendimento: 0,27 g (1077,4 g mol<sup>-1</sup>, 0,25 mmol, 85 %). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 8,88 (s, 2H), 8,50 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8,22 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8,10 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7,95 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7,64 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7,52 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 7,49 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 4,52 (t, *J* = 7 Hz, 4H), 4,41 (t, *J* = 7 Hz, 4H), 1,86 (quint, *J* = 7 Hz, 4H), 1,75-1,63 (m, 4 H), 1,52-1,44 (m, 4H), 1,43-1,09 (m, 36H), 0,87 (t, *J* = 7 Hz, 6 H), 0,75 (t, *J* = 7 Hz, 6H) ppm. RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 170,7; 168,7; 131,2; 130,6; 130,4; 126,23; 130,20; 130,1; 128,3; 127,41; 127,37; 127,3; 127,1; 126,6; 126,3; 125,7; 124,0; 122,9; 122,0; 114,8; 66,6; 66,4; 32,0; 31,9; 29,5; 29,4; 29,3; 28,8; 28,4; 26,22; 26,18; 22,8; 22,7; 14,2; 14,1 ppm. FD-HRMS: *m/z* calculado para C<sub>72</sub>H<sub>84</sub>O<sub>8</sub> [M]<sup>+</sup>: 1076,6166; obtido: 1076,6149. p.f.: 169-170 °C. Mesofase colunar monotrópica, no resfriamento, abaixo de 155 °C.

Procedimento geral para a transformação do éster **20a** nas imidas **22a-c**

O éster **19a** (0,15 g, 853,0 g mol<sup>-1</sup>, 0,18 mmol), a amina apropriada (0,53 mmol), e imidazol (5,50 g) foram refluxados sob argônio e agitação em *o*-diclorobenzeno (8,20 g) por 16 h. Então, a mistura foi vertida em clorofórmio quente (200 mL) e a solução foi lavada com uma solução de ácido clorídrico 10 % (100 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio, o solvente evaporado e o produto vermelho foi purificado por cromatografia em sílica gel com clorofórmio e, em seguida, recristalizado em 1-butanol (**22a**) ou tolueno/1-butanol 1:2 (**22b**, **22c**).

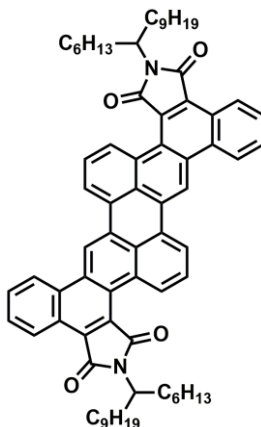
*N,N'*-bis(1-undecildodecil) dinafto[1,2-*b*;1,2-*k*]perileno-5,6:15,16-tetracarboxidiimida (**22a**)



Rendimento: 0,17 g ( $1235,8 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,14 mmol, 80 %). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 9,31$  (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 9,20 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 8,86 (s, 2H), 8,63 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 8,39 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 7,90-7,73 (m, 6H), 4,31 (tt,  $J = 10 \text{ Hz}$ , 5 Hz, 2H), 2,26-2,11 (m, 4H), 1,90-1,77 (m, 4H), 1,46-1,11 (m, 72H), 0,82 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 12H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 169,7$ ; 169,6; 133,5; 132,4; 131,5; 131,3; 129,5; 129,2; 129,0; 128,8; 127,7; 127,4; 127,2; 126,7; 126,3; 126,2; 124,2; 123,3; 122,9; 115,2; 52,7; 32,8; 32,0; 29,8; 29,6; 29,5; 27,1; 22,8; 14,2 ppm. FD-HRMS:  $m/z$  calculado para  $\text{C}_{86}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$ : 1234,8466; obtido: 1234,8476. Mesofase colunar enantiotrópica entre o ponto de fusão a  $154 \text{ }^\circ\text{C}$  e o ponto de clareamento a  $205 \text{ }^\circ\text{C}$ .

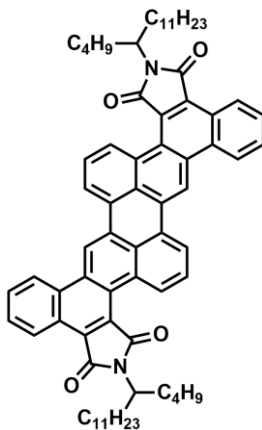


*N,N'*-bis(1-hexildecil) dinafto[1,2-*b*;1,2-*k*]perilene-5,6:15,16-tetracarboxidiimida (**22 b**)



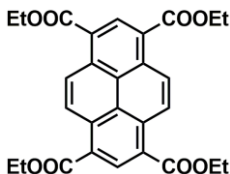
Rendimento: 0,15 g ( $1039,4 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,14 mmol, 80 %). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 9,29$  (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 9,18 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8,81 (s, 2H), 8,60 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8,35 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,88-7,73 (m, 6H), 4,32 (tt,  $J = 10$  Hz, 5 Hz, 2H), 2,26-2,09 (m, 4H), 1,93-1,75 (m, 4H), 1,46-1,14 (m, 44 H), 0,85 (t,  $J = 7$  Hz, 6 H), 0,81 (t,  $J = 7$  Hz, 6H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 169,6$ ; 169,5; 133,2; 132,2; 131,3; 131,1; 129,3; 129,0; 128,8; 128,7; 127,5; 127,2; 126,9; 126,6; 126,2; 126,0; 124,0; 123,2; 122,7; 114,9; 52,6; 32,8; 32,7; 32,01; 31,95; 29,8; 29,6; 29,4; 29,3; 27,1; 27,1; 22,81; 22,79; 14,2 ppm. FD-HRMS:  $m/z$  calculado para  $\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$ : 1038,6275; obtido: 1038,6296. Mesofase colunar enantiotrópica entre o ponto de fusão a 253 °C e o ponto de clareamento a 279 °C.

*N,N'*-bis(1-butildodecil) dinafto[1,2-*b*;1,2-*k*]perileno-5,6:15,16-tetracarboxidiimida (**22 c**)



Rendimento: 0,16 g ( $1039,4 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,15 mmol, 83 %). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 9,26$  (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 9,15 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 8,67 (s, 2H), 8,52 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 8,26 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H), 7,87-7,70 (m, 6H), 4,31 (tt,  $J = 10 \text{ Hz}$ , 5Hz, 2H), 2,26-2,10 (m, 4H), 1,93-1,77 (m, 4H), 1,48-1,12 (m, 44H), 0,91 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H), 0,82 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 169,7$ ; 169,5; 133,4; 132,4; 131,5; 131,2; 129,4; 129,1; 128,9; 128,8; 127,6; 127,4; 127,1; 126,7; 126,3; 126,1; 124,1; 123,3; 122,8; 115,1; 52,6; 32,8; 32,5; 32,0; 29,79; 29,75; 29,6; 29,5; 29,3; 27,1; 22,8; 22,7; 14,2 ppm. FD-HRMS:  $m/z$  calculado para  $\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$ : 1038,6275; obtido: 1038,6224. p.f.: 262-264 °C. Mesofase colunar monotrópica, no resfriamento, abaixo de 233 °C.

Pireno-1,3,6,8-tetracarboxilato de tetraetila (**27**)



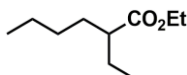
Sob forte agitação e temperatura entre 25-60 °C, 20,5 mL de  $\text{Br}_2$  (63,9 g,  $159,8 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,4 mol) foram gotejados lentamente sob o pireno **23** (20,2 g,  $202,2 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,10 mol) dissolvido em de nitrobenzeno (500 mL). Após a adição do  $\text{Br}_2$ , a temperatura foi aumentada lentamente até 80 °C, e mantida por 2 h, novamente, de maneira gradativa, a mistura foi

aquecida até 130 °C e mantida por mais 18 h. O produto tetrabromado resultante (**24**) foi filtrado e lavado com etanol e, após estar seco, o produto bruto foi refluxado durante 5 h em benzonitrila (600 mL) e CuCN (40,7 g, 89,6 g mol<sup>-1</sup>, 0,45 mol), em seguida, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e o produto filtrado e lavado abundantemente com EtOH, acetona, solução aquosa de NaOH 10 % e novamete com EtOH, resultando no intermediário **25**. O qual foi refluxado em etilenoglicol (500 mL) e KOH (110 g, 56,1 g mol<sup>-1</sup>, 1,96 mol) por 12 h. Após a mistura resfriar à temperatura ambiente, foi acidificada com HCl e o precipitado foi filtrado e lavado com uma solução de HCl 10 %. Para secar o produto **26**, foi adicionado etanol absoluto e evaporado diversas vezes e, por último, foi seco com acetona (4 × 100 mL). Uma mistura do tetra-ácido **26**, SOCl<sub>2</sub> (700 mL), etanol absoluto (500 mL), piridina seca (65 mL) e THF seco (400 mL) foi refluxada por 24 h. Após este período, o solvente foi destilado e o produto bruto precipitado em etanol, em seguida, purificado por coluna cromatográfica em sílica gel e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e também recristalizado em acetate de etila, para resultar no tetraéster **27**. Rendimento: 4,80 g (490,5 g mol<sup>-1</sup>, 9,78 mmol, 10 %) de um sólido amarelo claro. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 9,41 (s, 4H), 9,22 (s, 2H), 4,63 (q, *J* = 7 Hz, 8H), 1,58 (t, *J* = 7 Hz, 12H) ppm. Mesofase colunar enantiotrópica entre o ponto de fusão a 190 °C e o ponto de clareamento a 204 °C.<sup>24</sup>

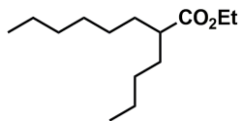
#### Procedimento geral para a síntese dos ésteres alquílicos **29a-c**

A mistura dos ácidos carboxílicos **28a-c** (40,00 mmol), 25 mL de SOCl<sub>2</sub>, 3 gotas de DMF, 4 mL de piridina e 50 mL de etanol absoluto foi refluxada por 16 h. Após este período, o solvente foi removido e o óleo resultante foi passado através de uma pequena coluna de sílica gel e eluído com hexano.

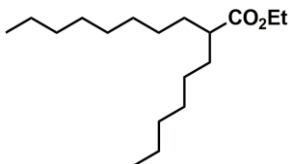
#### 2-etilhexanoato de etila (**29a**)



Rendimento: 6,74 g (172,3 g mol<sup>-1</sup>, 39,12 mmol, 98 %) de um líquido transparente. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 4,09 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 2,20 (tt, *J* = 9 Hz, 5 Hz, 1H), 1,66-1,10 (m, 11H), 0,84 (t, *J* = 6 Hz, 6H) ppm.

2-butiloctanoato de etila (**29b**)

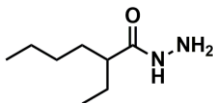
Rendimento: 7,95 g ( $228,4 \text{ g mol}^{-1}$ , 34,81 mmol, 87 %) de um líquido transparente. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 4,11$  (q,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H), 2,28 (tt,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 6 Hz, 1H), 1,57 (sext,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 2H), 1,50-1,16 (m, 13H), 0,86 (t,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 3H), 0,85 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H) ppm.

2-hexildecanoato de etila (**29c**)

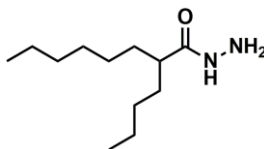
Rendimento: 8,19 g ( $284,5 \text{ g mol}^{-1}$ , 28,79 mmol, 72 %) de um líquido transparente. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 4,13$  (q,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H), 2,30 (tt,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 5 Hz, 1H), 1,68-1,16 (m, 27H), 0,87 (m, 6H) ppm.

Procedimento geral para a síntese das hidrazidas alquílicas 30a-c

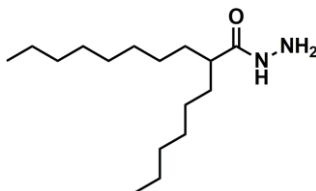
Uma mistura do éster alquílico (25 mmol),  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12,52 g,  $50,1 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,25 mol) e 20 mL de etanol absoluto foi refluxada por 72 h. Após este período, o solvente foi evaporado e o produto bruto foi recristalizado em *n*-hexano.

2-etilhexanohidrazida (**30a**)

Rendimento: 0,83 g ( $158,2 \text{ g mol}^{-1}$ , 5,25 mmol, 21 %) de um sólido branco. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 6,74$  (s, 1H), 2,7 (br, 2H), 1,89 (tt,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 5 Hz, 1H), 1,71-1,15 (m, 8H), 0,88 (t,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 6H) ppm.

2-butiloctanohidrazida (**30b**)

Rendimento: 1,97 g (214,3 g mol<sup>-1</sup>, 9,2 mmol, 37 %) de um sólido branco. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 6,71 (s, 1H), 3,43 (br, 2H), 1,94 (tt,  $J$  = 9 Hz, 5 Hz, 1H), 1,60 (m, 2H), 1,51-1,11 (m, 14H), 0,87 (m, 6H) ppm.

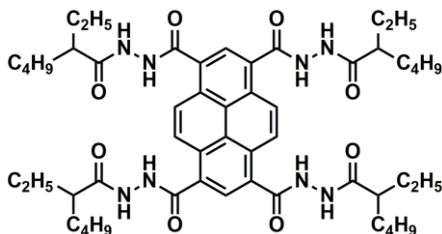
2-hexildecano-hidrazida (**30c**)

Rendimento: 1,98 g (270,4 g mol<sup>-1</sup>, 7,33 mmol, 27 %) de um sólido branco. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 6,69 (s, 1H), 3,28 (br, 2H), 1,95 (tt,  $J$  = 9 Hz, 5 Hz, 1H), 1,60 (m, 2H), 1,43 (m, 2H), 1,35-1,03 (m, 20H), 0,88 (t,  $J$  = 6 Hz, 3H), 0,87 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H) ppm.

Procedimento geral para a síntese das hidrazidas **32a-c**

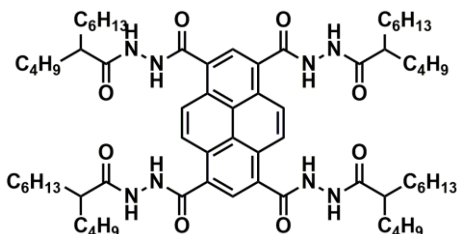
O tetraéster **27** (0,15 g, 490,5 g mol<sup>-1</sup>, 0,31 mmol) foi refluxado com KOH (0,34 g, 56,1 g mol<sup>-1</sup>, 6,12 mmol) em etilenoglicol (30 mL) por 18 h. A solução foi resfriada a temperatura ambiente, acidificada com HCl e o precipitado formado foi filtrado e lavado com água abundante. Para remover água residual, foi adicionada acetona e evaporada (4 × 50 mL). Então, foram adicionados 15 mL de SOCl<sub>2</sub>, 1 gota de DMF e refluxado por 20 h. Após este período, o excesso de SOCl<sub>2</sub> foi destilado e 2,45 mmol da hidrazida alifática apropriada (**30a-c**) foram adicionados juntamente com uma mistura de piridina seca (2 mL) e THF seco (50 mL) e a suspensão resultante foi mantida a 40 °C sob forte agitação durante 24 h. Em seguida, o precipitado foi filtrado e lavado com água e acetona. O produto bruto foi utilizado sem nenhuma purificação adicional.

$N^1, N^3, N^6, N^8$ -*tetrakis*(2-etilhexanoil)pireno-1,3,6,8-tetracarbohidrazida  
(32a)



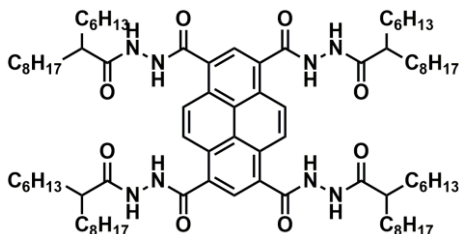
Rendimento: 0,23 g ( $939,2 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,24 mmol, 77 %) de um sólido branco. RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO [ $\text{D}_6$ ], 400 MHz):  $\delta = 10,58$  (s, 4H), 10,15 (s, 4H), 8,88 (s, 4H), 8,30 (s, 2H), 2,25 (m, 4H), 1,69-1,21 (m, 32H), 0,98 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 12H), 0,89 (t,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 12H) ppm.

$N^1, N^3, N^6, N^8$ -*tetrakis*(2-butiloctanoil)pireno-1,3,6,8-tetracarbohidrazida  
(32b)



Rendimento: 0,25 g ( $1163,6 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,21 mmol, 69 %) de um sólido branco. RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO [ $\text{D}_6$ ], 400 MHz):  $\delta = 10,22$  (s, 4H), 9,80 (s, 4H), 8,86 (s, 4H), 8,37 (s, 2H), 2,37 (m, 4H), 1,78-1,20 (m, 64H), 0,90 (m, 24H) ppm.

$N^1, N^3, N^6, N^8$ -*tetrakis*(2-hexildecanoil)pireno-1,3,6,8-tetracarbohidrazida (**32c**)

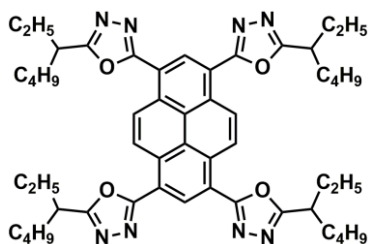


Rendimento: 0,38 g ( $1388,0 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,27 mmol, 88 %) de um sólido branco. RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO  $[\text{D}_6]$ , 400 MHz):  $\delta = 9,98$  (s, 4H), 9,58 (s, 4H), 8,83 (s, 4H), 8,38 (s, 2H), 2,36 (m, 4H), 1,82-1,09 (m, 96H), 0,89 (m, 24H) ppm.

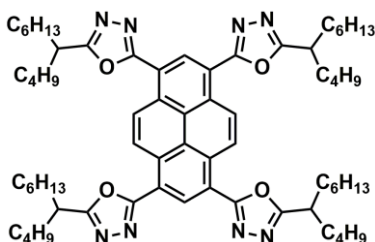
#### Procedimento geral para a síntese dos oxadiazóis 33a-c

A hidrazida **32a-c** foi refluxada em  $\text{SOCl}_2$  (25 mL) por 18 h, em seguida, a solução foi resfriada à temperatura ambiente, o solvente foi destilado e o produto bruto purificado.

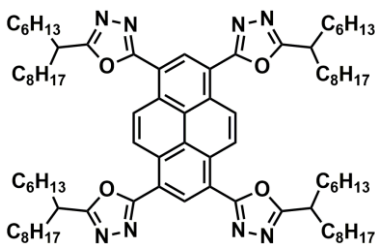
1,3,6,8-*tetrakis*[5-(heptan-3-il)-1,3,4-oxadiazol-2-il]pireno (**33a**)



Purificado por cromatografia em sílica gel com clorofórmio e acetato de etila (90:10) e, em seguida, recristalizado em uma mistura de 30 mL de acetato de etila e metanol (1:2). Rendimento: 0,14 g ( $867,1 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,16 mmol, 52 %) de um sólido amarelo claro. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 9,79$  (s, 4H), 9,34 (s, 2H), 3,19 (tt,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 6 Hz, 4H), 2,10-1,83 (m, 16H), 1,42 (m, 16H), 1,07 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 12H), 0,95 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 12H) ppm.

1,3,6,8-tetrakis[5-(undecan-5-il)-1,3,4-oxadiazol-2-il]pireno (**33b**)

Purificado por cromatografia em sílica gel com clorofórmio, seguido por recristalização em uma mistura de 225 mL de acetato de etila e metanol (1:8). Rendimento: 0,15 g ( $1091,6 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,14 mmol, 45 %) de um sólido amarelo claro. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta = 9,83$  (s, 4H), 9,31 (s, 2H), 3,23 (tt,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 6 Hz, 4H), 2,09-1,79 (m, 16H), 1,50-1,23 (m, 48), 0,93 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 12H), 0,87 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 12H) ppm.

1,3,6,8-tetrakis[5-(pentadecan-7-il)-1,3,4-oxadiazol-2-il]pireno (**33c**)

Purificado por cromatografia em sílica gel com uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (90:10) e, em seguida, recristalizado em uma mistura de 125 mL de acetato de etila e metanol (1:4). Rendimento: 0,27 g ( $1316,0 \text{ g mol}^{-1}$ , 0,20 mmol, 66 %) de um sólido amarelo claro com pequena quantidade de impureza. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta = 9,82$  (s, 4H), 9,31 (s, 2H), 3,23 (tt,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 5 Hz, 4H), 1,90 (m, 16H), 1,48-1,17 (m, 80H), 0,85 (m, 24H) ppm.



## CAPÍTULO VIII

### 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BISOYI, H. K.; KUMAR, S. Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 1, p. 306-319, 2011.
- 2 GOODBY, J. W.; SAEZ, I. M.; COWLING, S. J.; GÖRTZ, V.; DRAPER, M.; HALL, A. W.; SIA, S.; COSQUER, G.; LEE, S.-E.; RAYNES, E. P. Transmission and Amplification of Information and Properties in Nanostructured Liquid Crystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 15, p. 2754-2787, 2008.
- 3 KATO, T.; MIZOSHITA, N.; KISHIMOTO, K. Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 1, p. 38-68, 2006.
- 4 BISOYI, H. K.; KUMAR, S. Discotic nematic liquid crystals: science and technology. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 264-285, 2010.
- 5 TSCHIERESKE, C. Development of Structural Complexity by Liquid-Crystal Self-assembly. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 34, p. 8828-8878, 2013.
- 6 GRAY, G. W. Introduction and Historical Development. In: (Ed.). **Handbook of Liquid Crystals Set**: Wiley-VCH Verlag GmbH, v.1, 1998. cap. I, p.1-14.
- 7 DIERKING, I. Introduction. In: (Ed.). **Textures of Liquid Crystals**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. p.1-218.
- 8 FRIEDEL, G. The mesomorphic states of matter. **Annales Physique**, v. 18, p. 273-474, 1922.
- 9 FLEISCHMANN, E.-K.; ZENTEL, R. Liquid-Crystalline Ordering as a Concept in Materials Science: From Semiconductors to Stimuli-Responsive Devices. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 34, p. 8810-8827, 2013.
- 10 CHANDRASEKHAR, S.; MADHUSUDANA, N. V. Liquid Crystals. **Annual Review of Materials Science**, v. 10, n. 1, p. 133-155, 1980.
- 11 KOLTOVER, I.; SALDITT, T.; RADLER, J. O.; SAFINYA, C. R. An inverted hexagonal phase of cationic liposome-DNA complexes related to DNA release and delivery. **Science**, v. 281, n. 5373, p. 78-81, 1998.

- 12 FONG, C.; LE, T.; DRUMMOND, C. J. Lyotropic liquid crystal engineering-ordered nanostructured small molecule amphiphile self-assembly materials by design. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 3, p. 1297-1322, 2012.
- 13 GENTILE, L.; BEHRENS, M. A.; BALOG, S.; MORTENSEN, K.; RANIERI, G. A.; OLSSON, U. Dynamic Phase Diagram of a Nonionic Surfactant Lamellar Phase. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 13, p. 3622-3629, 2014.
- 14 KIM, D.-H.; JAHN, A.; CHO, S.-J.; KIM, J. S.; KI, M.-H.; KIM, D.-D. Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery: a review. **Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 45, n. 1, p. 1-11, 2015.
- 15 KOTHAMASU, P.; KANUMUR, H.; RAVUR, N.; MADDU, C.; PARASURAMRAJAM, R.; THANGAVEL, S. Nanocapsules: the weapons for novel drug delivery systems. **BioImpacts**, v. 2, n. 2, p. 71-81, 2012.
- 16 GOODBY, J. W.; HUANG, C. C.; COATES, D. Non-Chiral Smectic Liquid Crystals: Synthesis of Non-Chiral Smectic Liquid Crystals. In: (Ed.). **Handbook of Liquid Crystals Set**: Wiley-VCH Verlag GmbH, v.2A, 1998. cap. V, p.411-440.
- 17 GOODBY, J. W. Phase Structures of Calamitic Liquid Crystals. In: (Ed.). **Handbook of Liquid Crystals Set**: Wiley-VCH Verlag GmbH, v.2A, 1998. cap. I, p.3-22.
- 18 CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH, K. A. Liquid crystals of disc-like molecules. **Pramana**, v. 9, n. 5, p. 471-480, 1977.
- 19 KAAFARANI, B. R. Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 378-396, 2010.
- 20 PIETERSE, K.; VAN HAL, P. A.; KLEPPINGER, R.; VEKEMANS, J. A. J. M.; JANSSEN, R. A. J.; MEIJER, E. W. An Electron-Deficient Discotic Liquid-Crystalline Material. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 8, p. 2675-2679, 2001.
- 21 BUSHBY, R. J.; KELLY, S. M.; O'NEILL, M.; EDITORS. **Liquid Crystalline Semiconductors: Materials, Properties and Applications**. [In: **Springer Series in Materials Science, 2013; 169**]. Springer, 2013.
- 22 SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y. H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 12, p. 1902-1929, 2007.

- 23 VOLLBRECHT, J.; KASDORF, O.; QUIRING, V.; SUCHE, H.; BOCK, H.; KITZEROW, H.-S. Microresonator-enhanced electroluminescence of an organic light emitting diode based on a columnar liquid crystal. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 4, p. 043303/1-043303/4, 2013.
- 24 HASSHEIDER, T.; BENNING, S. A.; KITZEROW, H.-S.; ACHARD, M.-F.; BOCK, H. Color-Tuned Electroluminescence from Columnar Liquid Crystalline Alkyl Arenecarboxylates. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 11, p. 2060-2063, 2001.
- 25 CHOUDHURY, T. D.; RAO, N. V. S.; TENENT, R.; BLACKBURN, J.; GREGG, B.; SMALYUKH, I. I. Homeotropic Alignment and Director Structures in Thin Films of Triphenylamine-Based Discotic Liquid Crystals Controlled by Supporting Nanostructured Substrates and Surface Confinement. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 4, p. 609-617, 2011.
- 26 STRACKE, A.; WENDORFF, J. H.; JANIETZ, D.; MAHLSTEDT, S. Functionalized Liquid-Crystalline Donor-Acceptor Triple Compounds Containing Azobenzene for Optical Storage. **Advanced Materials**, v. 11, n. 8, p. 667-670, 1999.
- 27 JEONG, M. J.; PARK, J. H.; LEE, C.; CHANG, J. Y. Discotic Liquid Crystalline Hydrazone Compounds: Synthesis and Mesomorphic Properties. **Organic Letters**, v. 8, n. 11, p. 2221-2224, 2006.
- 28 LASCHAT, S.; BARO, A.; STEINKE, N.; GIESSELMANN, F.; HÄGELE, C.; SCALIA, G.; JUDELE, R.; KAPATSINA, E.; SAUER, S.; SCHREIVOGEL, A.; TOSONI, M. Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 26, p. 4832-4887, 2007.
- 29 BOCK, H.; BUFFET, N.; GRELET, E.; SEGUY, I.; NAVARRO, J.; DESTRUDEL, P. **Novel columnar LCs for a new generation of organic solar cells**. Emerging Liquid Crystal Technologies III. San Jose, CA, 2008. 69110N/1-69110N/8 p.
- 30 YANG, X.; DAI, H.; HE, Q.; TANG, J.; CHENG, X.; PREHM, M.; TSCHIERSCHE, C. Hexagonal columnar mesophases of polycatenar para-phenylene connected bis-oxadiazole-based liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 40, n. 8, p. 1028-1034, 2013.
- 31 E. ROWE, K.; W. BRUCE, D. The synthesis and mesomorphism of di-, tetra- and hexa-catenar liquid crystals based on 2,2[prime or

- minute]-bipyridine. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 331-341, 1998.
- 32 HAN, J. 1,3,4-Oxadiazole based liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 47, p. 7779-7797, 2013.
- 33 WANG, H.; ZHANG, F.; BAI, B.; ZHANG, P.; SHI, J.; YU, D.; ZHAO, Y.; WANG, Y.; LI, M. Synthesis, liquid crystalline properties and fluorescence of polycatenar 1,3,4-oxadiazole derivatives. **Liquid Crystals**, v. 35, n. 8, p. 905-912, 2008.
- 34 EICHHORN, S. H.; PARASKOS, A. J.; KISHIKAWA, K.; SWAGER, T. M. The Interplay of Bent-Shape, Lateral Dipole and Chirality in Thiophene Based Di-, Tri-, and Tetracatenar Liquid Crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 43, p. 12742-12751, 2002.
- 35 GORECKA, E.; POCHIECHA, D.; MIECZKOWSKI, J.; MATRASZEK, J.; GUILLON, D.; DONNIO, B. Axially Polar Columnar Phase Made of Polycatenar Bent-Shaped Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 49, p. 15946-15947, 2004.
- 36 NIORI, T.; SEKINE, T.; WATANABE, J.; FURUKAWA, T.; TAKEZOE, H. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 7, p. 1231-1233, 1996.
- 37 FOLCIA, C. L.; ORTEGA, J.; ETXEBARRIA, J.; RODRIGUEZ-CONDE, S.; SANZ-ENGUITA, G.; GEESE, K.; TSCHIERSCHE, C.; PONSINET, V.; BAROIS, P.; PINDAK, R.; PAN, L.; LIU, Z. Q.; MCCOY, B. K.; HUANG, C. C. Spontaneous and field-induced mesomorphism of a silyl-terminated bent-core liquid crystal as determined from second-harmonic generation and resonant X-ray scattering. **Soft Matter**, v. 10, n. 1, p. 196-205, 2014.
- 38 REDDY, R. A.; TSCHIERSCHE, C. Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 10, p. 907-961, 2006.
- 39 EREMIN, A.; JÁKLI, A. Polar bent-shape liquid crystals – from molecular bend to layer splay and chirality. **Soft Matter**, v. 9, n. 3, p. 615-637, 2013.
- 40 GIMENO, N.; MARTIN-RAPUN, R.; RODRIGUEZ-CONDE, S.; SERRANO, J. L.; FOLCIA, C. L.; PERICAS, M. A.; ROS, M. B. "Click chemistry" as a versatile route to synthesize and modulate

- bent-core liquid crystalline materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 33, p. 16791-16800, 2012.
- 41 PERCEC, V.; CHO, W.-D.; UNGAR, G. Increasing the Diameter of Cylindrical and Spherical Supramolecular Dendrimers by Decreasing the Solid Angle of Their Monodendrons via Periphery Functionalization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 42, p. 10273-10281, 2000.
- 42 HEGMANN, T.; NEUMANN, B.; KAIN, J.; DIELE, S.; TSCHIRSKE, C. Butterfly-mesogens: -cyclophane based macrocyclic metallomesogens forming smectic and columnar liquid crystalline phases. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 2244-2248, 2000.
- 43 MINDYUK, O. Y.; STETZER, M. R.; HEINEY, P. A.; NELSON, J. C.; MOORE, J. S. High Resolution X-ray Diffraction Study of a Tubular Liquid Crystal. **Advanced Materials**, v. 10, n. 16, p. 1363-1366, 1998.
- 44 WESTPHAL, E.; SILVA, D. H. D.; MOLIN, F.; GALLARDO, H. Pyridinium and imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and photophysical systematic investigation. **RSC Advances**, v. 3, n. 18, p. 6442-6454, 2013.
- 45 ZHAO, C.; WANG, H.; RAN, X.; BAI, B.; ZHANG, Y.; LI, M. Liquid Crystalline Behaviours of the Complexes Based on 1,3,4-Oxadiazole Derivative and Benzoic Acid. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 30, n. 4, p. 785-790, 2012.
- 46 VIEIRA, A. A.; GALLARDO, H.; BARBERA, J.; ROMERO, P.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T. Luminescent columnar liquid crystals generated by self-assembly of 1,3,4-oxadiazole derivatives. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 16, p. 5916-5922, 2011.
- 47 HAN, J.; GENG, Q.; CHEN, W.; ZHU, L.; WU, Q.; WANG, Q. Self-assembled liquid crystals formed by hydrogen bonding between non-mesogenic 1,3,4-oxadiazole-based pyridines and substituted benzoic acids. **Supramolecular Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 157-164, 2012.
- 48 SAGARA, Y.; KATO, T. Stimuli-Responsive Luminescent Liquid Crystals: Change of Photoluminescent Colors Triggered by a Shear-Induced Phase Transition. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 28, p. 5175-5178, 2008.
- 49 ZHANG, Y.-D.; JESPERSEN, K. G.; KEMPE, M.; KORNFIELD, J. A.; BARLOW, S.; KIPPELEN, B.; MARDER, S. R. Columnar

- Discotic Liquid-Crystalline Oxadiazoles as Electron-Transport Materials. **Langmuir**, v. 19, n. 16, p. 6534-6536, 2003.
- 50 AHIPA, T. N.; KUMAR, V.; ADHIKARI, A. New columnar liquid crystal materials based on luminescent 2-methoxy-3-cyanopyridines. **Structural Chemistry**, p. 1-10, 2014.
- 51 ACHALKUMAR, A. S.; YELAMAGGAD, C. V. Light emitting, star-shaped tris(N-salicylideneaniline) discotic liquid crystals bearing trans-stilbene fluorophores: synthesis and characterization. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 52, p. 7108-7112, 2012.
- 52 VALEUR, B. **Molecular Fluorescence. Principles and Applications**. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.
- 53 KALINOWSKI, J. **Organic Light-Emitting Diodes: Principles, Characteristics & Processes**. CRC Press, 2005.
- 54 LI, Z.; MENG, H.; EDITORS. **Organic Light-Emitting Materials and Devices**. [In: **Optical Science and Engineering, 2007; 111**]. CRC Press LLC, 2007.
- 55 ZHANG, K.; TIEKE, B.; FORGIE, J. C.; VILELA, F.; SKABARA, P. J. Donor-Acceptor Conjugated Polymers Based onp- ando-Benzodifuranone and Thiophene Derivatives: Electrochemical Preparation and Optical and Electronic Properties. **Macromolecules**, v. 45, n. 2, p. 743-750, 2012.
- 56 HELLSTROM, S.; ZHANG, F.; INGANAS, O.; ANDERSSON, M. R. Structure-property relationships of small bandgap conjugated polymers for solar cells. **Dalton Transactions**, n. 45, p. 10032-10039, 2009.
- 57 TAO, S.; PENG, Z.; ZHANG, X.; WANG, P.; LEE, C.-S.; LEE, S.-T. Highly efficient non-doped blue organic light-emitting diodes based on fluorene derivatives with high thermal stability. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 10, p. 1716-1721, 2005.
- 58 WANG, H.-F.; WU, S.-P. A pyrene-based highly selective turn-on fluorescent sensor for copper(II) ions and its application in living cell imaging. **Sensors and Actuators B**, v. 181, p. 743-748, 2013.
- 59 SARKAR, S.; ROY, S.; SIKDAR, A.; SAHA, R. N.; PANJA, S. S. A pyrene-based simple but highly selective fluorescence sensor for Cu<sup>2+</sup> ions via a static excimer mechanism. **Analyst**, v. 138, n. 23, p. 7119-7126, 2013.
- 60 SIENKOWSKA, M. J.; MONOBE, H.; KASZYNSKI, P.; SHIMIZU, Y. Photoconductivity of liquid crystalline derivatives of pyrene and carbazole. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 14, p. 1392-1398, 2007.

- 61 YU, W.; WANG, X.-Y.; LI, J.; LI, Z.-T.; YAN, Y.-K.; WANG, W.; PEI, J. A photoconductive charge-transfer crystal with mixed-stacking donor-acceptor heterojunctions within the lattice. **Chemical Communications**, v. 49, n. 1, p. 54-56, 2013.
- 62 SMALLEY, M. K.; SILVERMAN, S. K. Fluorescence of covalently attached pyrene as a general RNA folding probe. **Nucleic Acids Research**, v. 34, n. 1, p. 152-166, 2006.
- 63 YAMANA, K.; FUKUNAGA, Y.; OHTANI, Y.; SATO, S.; NAKAMURA, M.; KIM, W. J.; AKAIKE, T.; MARUYAMA, A. DNA mismatch detection using a pyrene-excimer-forming probe. **Chemical Communications**, n. 19, p. 2509-2511, 2005.
- 64 LEE, S. B.; PARK, K. H.; JOO, C. W.; LEE, J.-I.; LEE, J.; KIM, Y.-H. Highly twisted pyrene derivatives for non-doped blue OLEDs. **Dyes and Pigments**, v. 128, p. 19-25, 2016.
- 65 SALUNKE, J. K.; WONG, F. L.; FERON, K.; MANZHOS, S.; LO, M. F.; SHINDE, D.; PATIL, A.; LEE, C. S.; ROY, V. A. L.; SONAR, P.; WADGAONKAR, P. P. Phenothiazine and carbazole substituted pyrene based electroluminescent organic semiconductors for OLED devices. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, p. 1009-1018, 2015.
- 66 CHIDIRALA, S.; ULLA, H.; VALABOJU, A.; KIRAN, M. R.; MOHANTY, M. E.; SATYANARAYAN, M. N.; UMESH, G.; BHANUPRAKASH, K.; RAO, V. J. Pyrene-Oxadiazoles for Organic Light-Emitting Diodes: Triplet to Singlet Energy Transfer and Role of Hole-Injection/Hole-Blocking Materials. **Journal of Organic Chemistry**, v. 81, n. 2, p. 603-614, 2016.
- 67 HIROSE, T.; SHIBANO, Y.; MIYAZAKI, Y.; SOGOSHI, N.; NAKABAYASHI, S.; YASUTAKE, M. Synthesis and Hole Transport Properties of Highly Soluble Pyrene-Based Discotic Liquid Crystals with Trialkylsilylethynyl Groups. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 534, p. 81-92, 2011.
- 68 DIRING, S.; CAMEREL, F.; DONNIO, B.; DINTZER, T.; TOFFANIN, S.; CAPELLI, R.; MUCCINI, M.; ZIESSEL, R. Luminescent Ethynyl-Pyrene Liquid Crystals and Gels for Optoelectronic Devices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 50, p. 18177-18185, 2009.
- 69 HIROSE, T.; TAKAI, H.; WATABE, M.; MINAMIKAWA, H.; TACHIKAWA, T.; KODAMA, K.; YASUTAKE, M. Effect of alkoxy terminal chain length on mesomorphism of 1,6-disubstituted pyrene-based hexacatenar liquid crystals: columnar phase control. **Tetrahedron**, v. 70, n. 34, p. 5100-5108, 2014.

- 70 SIENKOWSKA, M. J.; FARRAR, J. M.; ZHANG, F.; KUSUMA, S.; HEINEY, P. A.; KASZYNSKI, P. Liquid crystalline behavior of tetraaryl derivatives of benzo[c]cinnoline, tetraazapyrene, phenanthrene, and pyrene: the effect of heteroatom and substitution pattern on phase stability. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 14, p. 1399-1411, 2007.
- 71 GIROTTO, E.; FERREIRA, M.; SARKAR, P.; BENTALEB, A.; HILLARD, E. A.; GALLARDO, H.; DUROLA, F.; BOCK, H. Plank-shaped column-forming mesogens with substituents on one side only. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 20, p. 7603-7610, 2015.
- 72 MAEDA, H.; MAEDA, T.; MIZUNO, K.; FUJIMOTO, K.; SHIMIZU, H.; INOUE, M. Alkynylpyrenes as improved pyrene-based biomolecular probes with the advantages of high fluorescence quantum yields and long absorption/emission wavelengths. **Chemistry - A European Journal**, v. 12, n. 3, p. 824-831, 2006.
- 73 XIAO, J.; XU, J.; CUI, S.; LIU, H.; WANG, S.; LI, Y. Supramolecular helix of an amphiphilic pyrene derivative induced by chiral tryptophan through electrostatic interactions. **Organic Letters**, v. 10, n. 4, p. 645-648, 2008.
- 74 KIM, H. M.; LEE, Y. O.; LIM, C. S.; KIM, J. S.; CHO, B. R. Two-Photon Absorption Properties of Alkynyl-Conjugated Pyrene Derivatives. **Journal of Organic Chemistry**, v. 73, n. 13, p. 5127-5130, 2008.
- 75 HUANG, C.; BARLOW, S.; MARDER, S. R. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics. **Journal of Organic Chemistry**, v. 76, n. 8, p. 2386-2407, 2011.
- 76 QIU, B.; YUAN, J.; XIAO, X.; HE, D.; QIU, L.; ZOU, Y.; ZHANG, Z.-G.; LI, Y. Effect of Fluorine Substitution on Photovoltaic Properties of Alkoxyphenyl Substituted Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-Based Small Molecules. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 45, p. 25237-25246, 2015.
- 77 ZHANG, Y.; XIAO, Y.; XIE, Y.; ZHU, L.; SHI, D.; CHENG, C. Fluorene-centered perylene monoimides as potential non-fullerene acceptor in organic solar cells. **Organic Electronics**, v. 21, p. 184-191, 2015.
- 78 KOZMA, E.; CATELLANI, M. Perylene diimides based materials for organic solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 98, n. 1, p. 160-179, 2013.



- 79 LI, C.; WONNEBERGER, H. Perylene Imides for Organic Photovoltaics: Yesterday, Today, and Tomorrow. **Advanced Materials**, v. 24, n. 5, p. 613-636, 2012.
- 80 OHTA, T.; NAGANO, T.; OCHI, K.; KUBOZONO, Y.; SHIKOH, E.; FUJIWARA, A. Variation of output properties of perylene field-effect transistors by work function of source/drain electrodes. **Applied Physics Letters** v. 89, n. 5, p. 053508/1-053508/3, 2006.
- 81 MALENFANT, P. R. L.; DIMITRAKOPOULOS, C. D.; GELORME, J. D.; KOSBAR, L. L.; GRAHAM, T. O.; CURIONI, A.; ANDREONI, W. N-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a N,N'-dialkyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide derivative. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 14, p. 2517-2519, 2002.
- 82 BUCINSKAS, A.; VOLYNIUK, D.; DANYLIV, Y.; GRAZULEVICIUS, J. V.; BARYSHNIKOV, G.; MINAEV, B.; IVANIUK, K.; CHERPAK, V.; STAKHIRA, P. N-annelated perylenes as effective green emitters for OLEDs. **RSC Advances**, v. 5, n. 95, p. 78150-78159, 2015.
- 83 ECCHER, J.; ZAJACZKOWSKI, W.; FARIA, G. C.; BOCK, H.; VON SEGGERN, H.; PISULA, W.; BECHTOLD, I. H. Thermal Evaporation versus Spin-Coating: Electrical Performance in Columnar Liquid Crystal OLEDs. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 30, p. 16374-81, 2015.
- 84 LI, G.; ZHAO, Y.; LI, J.; CAO, J.; ZHU, J.; SUN, X. W.; ZHANG, Q. Synthesis, Characterization, Physical Properties, and OLED Application of Single BN-Fused Perylene Diimide. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 80, n. 1, p. 196-203, 2015.
- 85 GUPTA, R. K.; PATHAK, S. K.; PRADHAN, B.; SHANKAR RAO, D. S.; KRISHNA PRASAD, S.; ACHALKUMAR, A. S. Self-assembly of luminescent N-annelated perylene tetraesters into fluid columnar phases. **Soft Matter**, v. 11, n. 18, p. 3629-3636, 2015.
- 86 MO, X.; CHEN, H.-Z.; SHI, M.-M.; WANG, M. Syntheses and aggregate behaviors of liquid crystalline alkoxy carbonyl substituted perylenes. **Chemical Physics Letters**, v. 417, n. 4-6, p. 457-460, 2006.
- 87 KELBER, J.; ACHARD, M.-F.; GARREAU-DE BONNEVAL, B.; BOCK, H. Columnar Benzoperylene-Hexa- and Tetracarboxylic Imides and Esters: Synthesis, Mesophase Stabilisation and Observation of Charge-Transfer Interactions between Electron-

- Donating Esters and Electron-Accepting Imides. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 29, p. 8145-8155, 2011.
- 88 WICKLEIN, A.; KOHN, P.; GHAZARYAN, L.; THURN-ALBRECHT, T.; THELAKKAT, M. Synthesis and structure elucidation of discotic liquid crystalline perylene imide benzimidazole. **Chemical Communications** v. 46, n. 13, p. 2328-2330, 2010.
- 89 ZUILHOF, H. T.; SCHAAFSMA, T. J.; SUDHOELTER, E. J. R. **Liquid crystalline perylene diimides: highly organized electron carriers**. Novel Materials and Devices for Organic Photovoltaic Applications. San Diego, CA, USA, 2001. 31-40 p.
- 90 FUNAHASHI, M.; SONODA, A. High electron mobility in a columnar phase of liquid-crystalline perylene tetracarboxylic bis-imide bearing oligosiloxane chains. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 48, p. 25190-25197, 2012.
- 91 WICKLEIN, A.; LANG, A.; MUTH, M.; THELAKKAT, M. Swallow-Tail Substituted Liquid Crystalline Perylene Bisimides: Synthesis and Thermotropic Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 40, p. 14442-14453, 2009.
- 92 SELVARASU, C.; KANNAN, P. Bent Shaped 1,3,4-Oxadiazole/Thiadiazole heterocyclic rings containing liquid crystals. **Journal of Chemical Sciences**, v. 127, n. 10, p. 1831-1838, 2015.
- 93 KARAM, N. H.; ATTO, A. T.; AL-DUJAILI, A. H. Synthesis and Mesomorphic Behavior of Two New Homologous Series Containing Azobenzene and 1,3,4-Oxadiazole Units. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 605, n. 1, p. 1-11, 2014.
- 94 PARRA, M.; VERGARA, J.; ZUNIGA, C.; SOTO, E.; SIERRA, T.; SERRANO, J. L. New chiral Schiff's bases with a 1,3,4-thiadiazole ring in the mesogenic core: synthesis, mesomorphic and ferroelectric properties. **Liquid Crystals**, v. 32, n. 4, p. 457-462, 2005.
- 95 LU, L.-Y.; KUO, H.-M.; SHEU, H.-S.; LEE, G.-H.; LAI, C. K. Polarization effects in mesogenic isoxazoles and 1,3,4-oxadiazoles. **Tetrahedron**, v. 70, n. 35, p. 5999-6011, 2014.
- 96 CHOI, J.-W.; HAN, J.-H.; RYU, M.-H.; CHO, B.-K. Oblique columnar assemblies of polycatenar molecules via click chemistry. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 32, n. 3, p. 781-782, 2011.

- 97 GIROTTO, E.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. New liquid crystals derived from thiophene connected to the 1,2,3-triazole heterocycle. **Liquid Crystals**, v. 42, n. 12, p. 1798-1807, 2015.
- 98 GALLARDO, H.; CONTE, G.; TUZIMOTO, P. A.; BEHRAMAND, B.; MOLIN, F.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H. New Luminescent Liquid Crystals Based on 2,1,3-Benzothiadiazole and Bent Five-membered N-Heterocyclic Cores. **Liquid Crystals**, v. 39, n. 9, p. 1099-1111, 2012.
- 99 GOWDA, A. N.; ROY, A.; KUMAR, S. Synthesis and characterisation of novel isoxazole-based banana liquid crystals from naturally occurring curcumin. **Liquid Crystals**, v. 43, n. 2, p. 175-182, 2015.
- 100 HARIPRASAD, S.; SRINIVASA, H. T. Symmetric 3,5-pyrazole and isoxazole heterocycles comprising a bent core unit: synthesis and mesomorphic characterisation. **Liquid Crystals**, v. 42, n. 11, p. 1612-1620, 2015.
- 101 GALLARDO, H.; BRYK, F. R.; VIEIRA, A. A.; FRIZON, T. E.; CONTE, G.; SOUZA, B. S.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H. Optical and thermal properties of unsymmetrical liquid crystalline compounds based on isoxazole. **Liquid Crystals**, v. 36, n. 8, p. 839-845, 2009.
- 102 SUBRAO, M.; BHAGAVATH, P.; BHAT, S. G.; SHARADA RAMACHANDRA, G.; POTUKUCHI, D. M.; MADDASANI, S. Four ring achiral ferroelectric liquid crystals of 1,2,4-oxadiazoles: synthesis and characterisation. **Liquid Crystals**, v. 43, n. 3, p. 400-410, 2015.
- 103 GALLARDO, H.; FERREIRA, M.; VIEIRA, A. A.; WESTPHAL, E.; MOLIN, F.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H. Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings. **Tetrahedron**, v. 67, n. 49, p. 9491-9499, 2011.
- 104 SHANKER, G.; PREHM, M.; NAGARAJ, M.; VIJ, J. K.; WEYLAND, M.; EREMIN, A.; TSCHIERSKE, C. 1,2,4-oxadiazole-based bent-core liquid crystals with cybotactic nematic phases. **Chemphyschem**, v. 15, n. 7, p. 1323-1335, 2014.
- 105 VIEIRA, A. A.; CAVERO, E.; ROMERO, P.; GALLARDO, H.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T. H-bonded complexes containing 1,3,4-oxadiazole derivatives: mesomorphic behaviour, photophysical properties and chiral photoinduction. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 34, p. 7029, 2014.
- 106 WESTPHAL, E.; PREHM, M.; BECHTOLD, I. H.; TSCHIERSKE, C.; GALLARDO, H. Room temperature columnar

- liquid crystalline phases of luminescent non-symmetric star-shaped molecules containing two 1,3,4-oxadiazole units. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 48, p. 8011-8022, 2013.
- 107 HAN, J.; WANG, Q.; WU, J.; ZHU, L.-R. Synthesis and liquid crystalline property of H-shaped 1,3,4-thiadiazole dimers. **Liquid Crystals**, v. 42, n. 1, p. 127-133, 2015.
- 108 TUZIMOTO, P.; SANTOS, D. M. P. O.; MOREIRA, T. D. S.; CRISTIANO, R.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. Luminescent liquid crystals containing a sulphur-based heterocyclic core. **Liquid Crystals**, v. 41, n. 8, p. 1097-1108, 2014.
- 109 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**, v. 593, n. 1, p. 34-42, 2014.
- 110 SUNG, H.-H.; LIN, H.-C. Effect of polar substituents on the properties of 1,3,4-oxadiazole-based liquid crystalline materials containing asymmetric cores. **Liquid Crystals**, v. 31, n. 6, p. 831-840, 2004.
- 111 GALLARDO, H.; WESTPHAL, E. Importance of Organic Synthesis in the Development of Liquid Crystals. **Current Organic Synthesis**, v. 12, n. 6, p. 806-821, 2015.
- 112 QU, S.; LI, M. Columnar mesophases and phase behaviors of novel polycatenar mesogens containing bi-1,3,4-oxadiazole. **Tetrahedron**, v. 63, n. 50, p. 12429-12436, 2007.
- 113 LIN, K.-T.; LEE, G.-H.; LAI, C. K. Mesogenic heterocycles formed by bis-pyrazoles and bis-1,3,4-oxadiazoles. **Tetrahedron**, v. 71, n. 25, p. 4352-4361, 2015.
- 114 ZHENG, Y.; BATSANOV, A. S.; BRYCE, M. R. Unusual Dinuclear and Mononuclear Cyclometalated Iridium Complexes of 2,5-Diaryl-1,3,4-oxadiazole Derivatives. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 8, p. 3354-3362, 2011.
- 115 MADSEN, L. A.; DINGEMANS, T. J.; NAKATA, M.; SAMULSKI, E. T. Thermotropic Biaxial Nematic Liquid Crystals. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 14, p. 145505/1-145505/4, 2004.
- 116 FRANCESCANGELI, O.; VITA, F.; FERRERO, C.; DINGEMANS, T.; SAMULSKI, E. T. Cybotaxis dominates the nematic phase of bent-core mesogens: a small-angle diffuse X-ray diffraction study. **Soft Matter**, v. 7, n. 3, p. 895-901, 2011.

- 117 TANG, J.; HUANG, R.; GAO, H.; CHENG, X.; PREHM, M.; TSCHIRSKE, C. Columnar mesophases of luminescent polycatenar liquid crystals incorporating a 1,3-substituted benzene ring interconnecting two 1,3,4-oxadiazoles. **RSC Advances**, v. 2, n. 7, p. 2842-2847, 2012.
- 118 TSCHIRSKE, C.; PHOTINOS, D. J. Biaxial nematic phases. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 21, p. 4263-4294, 2010.
- 119 AJAY KUMAR, K.; JAYAROOPA, P.; VASANTH KUMAR, G.; AJAY KUMAR, K.; JAYAROOPA, P.; VASANTH KUMAR, G. Comprehensive review on the chemistry of 1,3,4-oxadiazoles and their applications. **International Journal of ChemTech Research**, v. 4, n. 4, p. 1782-1791, 2012.
- 120 WEN, C.-R.; WANG, Y.-J.; WANG, H.-C.; SHEU, H.-S.; LEE, G.-H.; LAI, C. K. Columnar Metallomesogens Derived from 1,3,4-Oxadiazoles and X-ray Crystal Structure of Dichlorobis[2,5-bis(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole]palladium(II). **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 7, p. 1646-1654, 2005.
- 121 PRABHU, D. D.; KUMAR, N. S. S.; SIVADAS, A. P.; VARGHESE, S.; DAS, S. Trigonal 1,3,4-Oxadiazole-Based Blue Emitting Liquid Crystals and Gels. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 43, p. 13071-13080, 2012.
- 122 DORNELLES, L.; RODRIGUES, O. E. D.; HECK, E. F.; BENDER, C. R.; CANSIAN, M. B.; SCHWAB, R. S.; FILHO, W. A. S. Synthesis of 1,3,4-oxadiazole derivatives from  $\alpha$ -amino acid and acyl hydrazides under thermal heating or microwave irradiation conditions. **ARKIVOC** v. 2015, n. 7, p. 131-144, 2015.
- 123 ATA ALAA, R.; HEGDE, G.; ISLOOR, A. M.; CHANDRAKANTHA, B.; MALLADI, S.; YUSOFF, M. M.; KOMITOV, L. Nano-engineering of new photoreactive materials having fluorine units: synthesis and photoalignment of liquid crystals. **Soft Nanoscience Letters**, v. 3, n. 1, p. 1-6, 2013.
- 124 TOMI, I. H. R. Synthesis, characterization and comparative study of mesomorphic properties of some new compounds containing both 1,2,4- and 1,3,4-oxadiazole moieties linked in the same molecule. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 153-159, 2012.
- 125 TOMI, I. H. R.; AL-MAHDAWI, M. T. S.; LATIF, I. A.; KHLILI, F. I.; AL-DUJAILI, A. H. Synthesis and characterization of mesomorphic behaviour of new mesogenic compounds incorporating cholesteryl ester moiety connected to 1,3,4-

- oxadiazole. **Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 5, n. 10, p. 946-955, 2011.
- 126 WESTPHAL, E. **Síntese de cristais líquidos funcionalizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol**. 2013. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 127 FERREIRA, M. **Síntese de moléculas com estrutura curvada derivadas dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol capazes de apresentar mesomorfismo**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 128 HAN, J.; WANG, Q.; CHANG, X.-Y.; ZHU, L.-R. Fluorescent liquid crystalline compounds with 1,3,4-oxadiazole and benzo[b]thiophene units. **Liquid Crystals**, v. 39, n. 6, p. 669-674, 2012.
- 129 CRISTIANO, R.; SANTOS, D. M. P. D. O.; GALLARDO, H. Synthesis and characterization of low molecular mass luminescent liquid crystalline materials with 1,3,4-oxadiazole units. **Liquid Crystals**, v. 32, n. 1, p. 7-14, 2005.
- 130 CRISTIANO, R.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I. H.; TIRONI, C. N.; VIEIRA, A. A.; MOLIN, F.; GALLARDO, H. Luminescent columnar liquid crystals based on tris-triazolotriazine. **Langmuir**, v. 28, n. 31, p. 11590-8, 2012.
- 131 BURY, I.; HEINRICH, B.; BOURGOGNE, C.; GUILLON, D.; DONNIO, B. Supramolecular self-organization of "Janus-like" diblock codendrimers: synthesis, thermal behavior, and phase structure modeling. **Chemistry - A European Journal**, v. 12, n. 32, p. 8396-8413, 2006.
- 132 YE, Q.; CHANG, J.; SHAO, J.; CHI, C. Large core-expanded triazatruxene-based discotic liquid crystals: synthesis, characterization and physical properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 26, p. 13180-13186, 2012.
- 133 LI, T.; YUE, K.; YAN, Q.; HUANG, H.; WU, H.; ZHU, N.; ZHAO, D. Triangular arylene ethynylene macrocycles: syntheses, optical, and thermotropic liquid crystalline properties. **Soft Matter**, v. 8, p. 2405-2415, 2012.
- 134 PUTEROVA, Z.; ROMISZEWSKI, J.; MIECZKOWSKI, J.; GORECKA, E. Synthesis and study of new rod-like mesogens containing 2-aminothiophene unit. **Tetrahedron**, v. 68, n. 39, p. 8172-8180, 2012.

- 135 HAYER, A.; DE HALLEUX, V.; KÖHLER, A.; EL-GAROUGHY, A.; MEIJER, E. W.; BARBERÁ, J.; TANT, J.; LEVIN, J.; LEHMANN, M.; GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; GEERTS, Y. H. Highly Fluorescent Crystalline and Liquid Crystalline Columnar Phases of Pyrene-Based Structures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 15, p. 7653-7659, 2006.
- 136 BELTRÁN, E.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T.; GIMÉNEZ, R. Tris(triazolyl)triazine via Click-Chemistry: A C<sub>3</sub> Electron-Deficient Core with Liquid Crystalline and Luminescent Properties. **Organic Letters**, v. 12, n. 7, p. 1404-1407, 2010.
- 137 BARBERA, J.; PUIG, L.; ROMERO, P.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T. Strict Steric Requirements for the Formation of Helical Mesophases Consisting of H-Bonded Supramolecules. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 14, p. 3763-3771, 2005.
- 138 SHIMOGAKI, T.; DEI, S.; OHTA, K.; MATSUMOTO, A. Columnar mesophases constructed by hierarchical self-organization of rod-like diacetylene molecules. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 29, p. 10730-10737, 2011.
- 139 BASURTO, S.; GARCIA, S.; NEO, A. G.; TORROBA, T.; MARCOS, C. F.; MIGUEL, D.; BARBERA, J.; ROS, M. B.; DE LA FUENTE, M. R. Indene and pseudoazulene discotic liquid crystals: a synthetic and structural study. **Chemistry - A European Journal**, v. 11, n. 18, p. 5362-5376, 2005.
- 140 TSCHIRSKE, C. Non-conventional liquid crystals: the importance of micro-segregation for self-organization. **Journal of Materials Chemistry** v. 8, n. 7, p. 1485-1508, 1998.
- 141 FIELDS, E. K.; BEHREND, S. J.; MEYERSON, S.; WINZENBURG, M. L.; ORTEGA, B. R.; HALL, H. K., JR. Diaryl-substituted maleic anhydrides. **Journal of Organic Chemistry**, v. 55, n. 17, p. 5165-5170, 1990.
- 142 KOELSCH, C. F.; WAWZONEK, S. The reactions and enolization of cyclic diketones. VI. 2,4,5-Triphenyl-4-cyclopentene-1,3-dione and 2,4,5-triphenyl-1,3-cyclopentanedione. **Journal of Organic Chemistry**, v. 6, p. 684-689, 1941.
- 143 SARKAR, P.; DUROLA, F.; BOCK, H. Dipyrreno- and diperyleno-anthracenes from glyoxylic Perkin reactions. **Chemical Communications**, v. 49, n. 68, p. 7552-7554, 2013.
- 144 BOCK, H.; CARRÉ, P.; HILLARD, E. A.; DUROLA, F. Complementary Synthetic Approaches to Elongated Polycyclic Arenes with Regioisomeric Carboxylic Substitution Patterns.

- European Journal of Organic Chemistry**, v. 2015, n. 5, p. 1028-1032, 2015.
- 145 BOCK, H.; HUET, S.; DECHAMBENOIT, P.; HILLARD, E. A.; DUROLA, F. From Chrysene to Double [5]Helicenes. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2015, n. 5, p. 1033-1039, 2015.
- 146 BOCK, H.; SUBERVIE, D.; MATHEY, P.; PRADHAN, A.; SARKAR, P.; DECHAMBENOIT, P.; HILLARD, E. A.; DUROLA, F. Helicenes from Diarylmaleimides. **Organic Letters**, v. 16, n. 6, p. 1546-1549, 2014.
- 147 NOLDE, F.; PISULA, W.; MÜLLER, S.; KOHL, C.; MÜLLEN, K. Synthesis and Self-Organization of Core-Extended Perylene Tetracarboxdiimides with Branched Alkyl Substituents. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 16, p. 3715-3725, 2006.
- 148 WARMAN, J. M.; SCHOUTEN, P. G. Charge carrier dynamics in mesomorphic hexakis(pentyloxy)triphenylene. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 47, p. 17181-17185, 1995.
- 149 CISSE, L.; DESTRUDEL, P.; ARCHAMBEAU, S.; SEGUY, I.; JOLINAT, P.; BOCK, H.; GRELET, E. Measurement of the exciton diffusion length in discotic columnar liquid crystals: Comparison between homeotropically oriented and non-oriented samples. **Chemical Physics Letters**, v. 476, n. 1-3, p. 89-91, 2009.
- 150 DEBIJE, M. G.; PIRIS, J.; DE HAAS, M. P.; WARMAN, J. M.; TOMOVIC, Z.; SIMPSON, C. D.; WATSON, M. D.; MUELLEN, K. The Optical and Charge Transport Properties of Discotic Materials with Large Aromatic Hydrocarbon Cores. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 14, p. 4641-4645, 2004.
- 151 SIMMERER, J.; GLUESSEN, B.; PAULUS, W.; KETTNER, A.; SCHUHMACHER, P.; ADAM, D.; ETZBACH, K. H.; SIEMENSMEYER, K.; WENDORFF, J. H.; ET, A. Transient photoconductivity in a discotic hexagonal plastic crystal. **Advanced Materials**, v. 8, n. 10, p. 815-819, 1996.
- 152 MARKOVITSI, D.; MARGUET, S.; BONDKOWSKI, J.; KUMAR, S. Triplet Excitation Transfer in Triphenylene Columnar Phases. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 7, p. 1299-1306, 2001.
- 153 PRADHAN, A.; DECHAMBENOIT, P.; BOCK, H.; DUROLA, F. Twisted Polycyclic Arenes by Intramolecular Scholl Reactions of C3-Symmetric Precursors. **Journal of Organic Chemistry**, v. 78, n. 6, p. 2266-2274, 2013.



- 154 ZIEGER, H. E. Alkylperylene. The isomeric ethylperylene. **Journal of Organic Chemistry**, v. 31, n. 9, p. 2977-2981, 1966.
- 155 BUCKLES, R. E.; COOPER, J. A. A quantitative study of the Perkin synthesis of  $\alpha$ -phenyl-trans-cinnamic acid. **Journal of Organic Chemistry**, v. 30, n. 5, p. 1588-1592, 1965.
- 156 NASSAR-HARDY, L.; DERAEDT, C.; FOUQUET, E.; FELPIN, F.-X. A Fully Palladium-Mediated Construction of Phenanthrenes and Naphthoxindoles. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2011, n. 24, p. 4616-4622, 2011.
- 157 BOCK, H.; RAJAOARIVELO, M.; CLAVAGUERA, S.; GRELET, É. An Efficient Route to Stable Room-Temperature Liquid-Crystalline Triphenylenes. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2006, n. 13, p. 2889-2893, 2006.
- 158 ALIBERT-FOUET, S.; SEGUY, I.; BOBO, J.-F.; DESTRUDEL, P.; BOCK, H. Liquid-Crystalline and Electron-Deficient Coronene Oligocarboxylic Esters and Imides By Twofold Benzogenic Diels-Alder Reactions on Perylenes. **Chemistry - A European Journal**, v. 13, n. 6, p. 1746-1753, 2007.
- 159 SAÏDI-BESBES, S.; GRELET, É.; BOCK, H. Soluble and Liquid-Crystalline Ovalenes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 11, p. 1783-1786, 2006.
- 160 YANG, L.; SHI, M.; WANG, M.; CHEN, H. Synthesis, electrochemical, and spectroscopic properties of soluble perylene monoimide diesters. **Tetrahedron**, v. 64, n. 22, p. 5404-5409, 2008.
- 161 ASHRAF, R. S.; SHAHID, M.; KLEMM, E.; AL-IBRAHIM, M.; SENFUSS, S. Thienopyrazine-based low-bandgap poly(heteroaryleneethynylene)s for photovoltaic devices. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, n. 17, p. 1454-1459, 2006.
- 162 SEGUY, I.; JOLINAT, P.; DESTRUDEL, P.; FARENC, J.; MAMY, R.; BOCK, H.; IP, J.; NGUYEN, T. P. Red organic light emitting device made from triphenylene hexaester and perylene tetraester. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 10, p. 5442-5448, 2001.
- 163 ZHU, R.; WEN, G.-A.; FENG, J.-C.; CHEN, R.-F.; ZHAO, L.; YAO, H.-P.; FAN, Q.-L.; WEI, W.; PENG, B.; HUANG, W. Di-Channel Polyfluorene Containing Spiro-Bridged Oxadiazole Branches. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, n. 21, p. 1729-1735, 2005.
- 164 CHEN, X.; LIU, B.; ZOU, Y.; XIAO, L.; GUO, X.; HE, Y.; LI, Y. A new benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-based copolymer for efficient

- polymer solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 34, p. 17724-17731, 2012.
- 165 KRANER, S.; SCHOLZ, R.; KOERNER, C.; LEO, K. Design Proposals for Organic Materials Exhibiting a Low Exciton Binding Energy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 40, p. 22820-22825, 2015.
- 166 LEE, J.-C.; CHAI, J.-D.; LIN, S.-T. Assessment of density functional methods for exciton binding energies and related optoelectronic properties. **RSC Advances**, v. 5, n. 123, p. 101370-101376, 2015.
- 167 BATTAGLIARIN, G.; LI, C.; ENKELMANN, V.; MÜLLEN, K. 2,5,8,11-Tetraboronic Ester Perylenediimides: A Next Generation Building Block for Dye-Stuff Synthesis. **Organic Letters**, v. 13, n. 12, p. 3012-3015, 2011.
- 168 VELDMAN, D.; MESKERS, S. C. J.; JANSSEN, R. A. J. The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor–Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 12, p. 1939-1948, 2009.
- 169 LANGHALS, H. Cyclic carboxylic imide structures as structure elements of high stability. Novel developments in perylene dye chemistry. **Heterocycles**, v. 40, n. 1, p. 477-500, 1995.
- 170 BOCK, H.; HELFRICH, W. Field dependent switching angle of a columnar pyrene. **Liquid Crystals**, v. 18, n. 5, p. 707-713, 2006.
- 171 KESTEMONT, G.; HALLEUX, V. D.; LEHMANN, M.; IVANOV, D. A.; WATSON, M.; HENRI GEERTS, Y. Discotic mesogens with potential electron carrier properties. **Chemical Communications**, n. 20, p. 2074-2075, 2001.
- 172 COLLARD, D. M.; LILLYA, C. P. Structure-property relationships for the thermal phase behavior of discotic liquid crystals: the effect of branching and unsaturation in the side chains of disklike molecules. **Journal of the American Chemical Society** v. 113, n. 23, p. 8577-8583, 1991.
- 173 DE HALLEUX, V.; CALBERT, J.-P.; BROCORENS, P.; CORNIL, J.; DECLERCQ, J.-P.; BREDAS, J.-L.; GEERTS, Y. 1,3,6,8-Tetraphenylpyrene derivatives: Towards fluorescent liquid-crystalline columns? **Advanced Functional Materials** v. 14, n. 7, p. 649-659, 2004.
- 174 VOLLMANN, H.; BECKER, H.; CORELL, M.; STREECK, H. Beiträge zur Kenntnis des Pyrens und seiner Derivate. **Justus Liebig's Annalen der Chemie**, v. 531, n. 1, p. 1-159, 1937.

- 175 ONO, N.; YOSHIMURA, T.; SAITO, T.; TAMURA, R.; TANIKAGA, R.; KAJI, A. Nucleophilic substitution reaction in a nonpolar solvent. IV. Alkylation and acylation of active methylene compounds using 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene as a base. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 52, n. 6, p. 1716-1719, 1979.
- 176 QUAST, H.; BALTHASAR, J.; FUSS, A.; NAHR, U.; NUDLING, W. Photochemical formation of heteromethylenecyclopropanes. Part 27. Annulated tetrazolium salts. **Liebigs Annalen/Recueil**, n. 4, p. 671-683, 1997.
- 177 PARTRIDGE, M. W. Antituberculous compounds. III. p-Alkoxy-N-arylbenzamidines. **Journal of the Chemical Society** p. 3043-3046, 1949.
- 178 BAZAGA-GARCIA, M.; COLODRERO, R. M.; PAPADAKI, M.; GARCZAREK, P.; ZON, J.; OLIVERA-PASTOR, P.; LOSILLA, E. R.; LEON-REINA, L.; ARANDA, M. A.; CHOQUESILLO-LAZARTE, D.; DEMADIS, K. D.; CABEZA, A. Guest molecule-responsive functional calcium phosphonate frameworks for tuned proton conductivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 15, p. 5731-5739, 2014.
- 179 PARK, J. S.; WILSON, J. N.; HARDCASTLE, K. I.; BUNZ, U. H.; SRINIVASARAO, M. Reduced fluorescence quenching of cyclodextrin-acetylene dye rotaxanes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 24, p. 7714-7715, 2006.
- 180 GUMBLEY, S. J.; STEWART, R. Effect of substituents at the 5-position on the first and second dissociation constants of isophthalic acid. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions II**, n. 3, p. 529-531, 1984.



## CAPÍTULO IX

### 9. ANEXOS

#### 9.1 DADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPOSTO NO2-2C6

**Tabela 4.** Dados do cristal e refinamento de estrutura para o composto NO2-2C6.

Fórmula empírica	C34 H37 N5 O6
Massa molar	611.69
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0.71069 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
Dimensões da cela unitária	a = 20.583(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 10.965(1) Å $\beta = 103.007(9)^\circ$ c = 14.503(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3189.2(6) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidade calculada	1.274 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorção	0.089 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1296
Tamanho do cristal	0.50 x 0.46 x 0.20 mm <sup>3</sup>
Faixa teta para coleta de dados	2.03 até 25.97°
Faixas índice	-24<=h<=25, -13<=k<=0, -17<=l<=0
Reflexões coletadas	3258
Reflexões independentes	3125 [R(int) = 0.0149]
Correção de absorção	Nenhuma
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	3125 / 0 / 205
Concordância sobre F <sup>2</sup>	1.066
Índices finais R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0702, wR2 = 0.1984
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.1125, wR2 = 0.2269
Maior diferença pico e buraco	0.546 e -0.376 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabela 5.** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para **NO2-2C6**. U(eq) é definido como um terço do traço do tensor ortogonalizado  $U^{ij}$ .

	x	y	z	U(eq)
N(1)	5000	6934(3)	2500	52(1)
O(1)	5426(1)	7452(2)	2181(2)	70(1)
C(1)	5000	5589(4)	2500	44(1)
C(2)	5198(2)	4983(3)	1771(2)	46(1)
C(3)	5191(1)	3718(3)	1772(2)	44(1)
C(4)	5000	3080(4)	2500	45(1)
C(5)	5389(2)	3080(3)	989(2)	45(1)
N(6)	5481(2)	3555(2)	223(2)	59(1)
N(7)	5672(2)	2595(2)	-305(2)	59(1)
C(8)	5678(2)	1620(3)	195(2)	46(1)
O(9)	5501(1)	1855(2)	1037(1)	46(1)
C(10)	5861(2)	398(3)	-25(2)	46(1)
C(11)	6010(2)	185(3)	-908(2)	55(1)
C(12)	6224(2)	-946(3)	-1125(2)	58(1)
C(13)	6296(2)	-1891(3)	-472(2)	52(1)
C(14)	6121(2)	-1705(3)	393(2)	54(1)
C(15)	5908(2)	-564(3)	605(2)	52(1)
O(16)	6538(1)	-2947(2)	-743(2)	70(1)
C(17)	6696(2)	-3933(3)	-66(3)	81(1)
C(18)	7112(3)	-4869(4)	-488(4)	97(2)
C(19)	6727(3)	-5414(4)	-1355(4)	97(1)
C(20)	7184(4)	-6246(6)	-1881(5)	145(3)
C(21)	7407(4)	-7293(6)	-1414(5)	138(2)
C(22)	7733(4)	-8136(6)	-2036(5)	149(3)

**Tabela 6.** Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para **NO2-2C6**

N(1)-O(1)#1	1.219(3)
N(1)-O(1)	1.219(3)
N(1)-C(1)	1.474(5)
C(1)-C(2)#1	1.386(3)
C(1)-C(2)	1.386(3)
C(2)-C(3)	1.387(4)
C(3)-C(4)	1.394(3)
C(3)-C(5)	1.467(4)
C(4)-C(3)#1	1.394(3)
C(5)-N(6)	1.279(4)
C(5)-O(9)	1.362(3)
N(6)-N(7)	1.409(3)
N(7)-C(8)	1.292(4)
C(8)-O(9)	1.374(3)
C(8)-C(10)	1.447(4)
C(10)-C(15)	1.384(4)
C(10)-C(11)	1.402(4)
C(11)-C(12)	1.376(4)
C(12)-C(13)	1.389(4)
C(13)-O(16)	1.354(4)
C(13)-C(14)	1.396(4)
C(14)-C(15)	1.383(4)
O(16)-C(17)	1.448(4)
C(17)-C(18)	1.548(6)
C(18)-C(19)	1.454(7)
C(19)-C(20)	1.618(8)
C(20)-C(21)	1.359(8)
C(21)-C(22)	1.546(8)
O(1)#1-N(1)-O(1)	124.5(4)
O(1)#1-N(1)-C(1)	117.76(19)
O(1)-N(1)-C(1)	117.76(19)
C(2)#1-C(1)-C(2)	122.6(4)
C(2)#1-C(1)-N(1)	118.68(19)
C(2)-C(1)-N(1)	118.68(19)
C(1)-C(2)-C(3)	118.3(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.5(3)
C(2)-C(3)-C(5)	118.1(3)
C(4)-C(3)-C(5)	121.4(3)
C(3)#1-C(4)-C(3)	119.8(4)
N(6)-C(5)-O(9)	112.9(2)

---

N(6)-C(5)-C(3)	126.9(3)
O(9)-C(5)-C(3)	120.3(2)
C(5)-N(6)-N(7)	106.5(2)
C(8)-N(7)-N(6)	106.3(2)
N(7)-C(8)-O(9)	111.9(3)
N(7)-C(8)-C(10)	127.8(3)
O(9)-C(8)-C(10)	120.3(2)
C(5)-O(9)-C(8)	102.5(2)
C(15)-C(10)-C(11)	118.6(3)
C(15)-C(10)-C(8)	122.9(3)
C(11)-C(10)-C(8)	118.5(3)
C(12)-C(11)-C(10)	120.4(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.5(3)
O(16)-C(13)-C(12)	115.5(3)
O(16)-C(13)-C(14)	124.9(3)
C(12)-C(13)-C(14)	119.6(3)
C(15)-C(14)-C(13)	119.4(3)
C(14)-C(15)-C(10)	121.4(3)
C(13)-O(16)-C(17)	118.9(3)
O(16)-C(17)-C(18)	106.6(3)
C(19)-C(18)-C(17)	111.9(4)
C(18)-C(19)-C(20)	112.2(5)
C(21)-C(20)-C(19)	114.1(6)
C(20)-C(21)-C(22)	110.9(6)

---

Transformações de simetria usada para gerar átomos equivalentes:

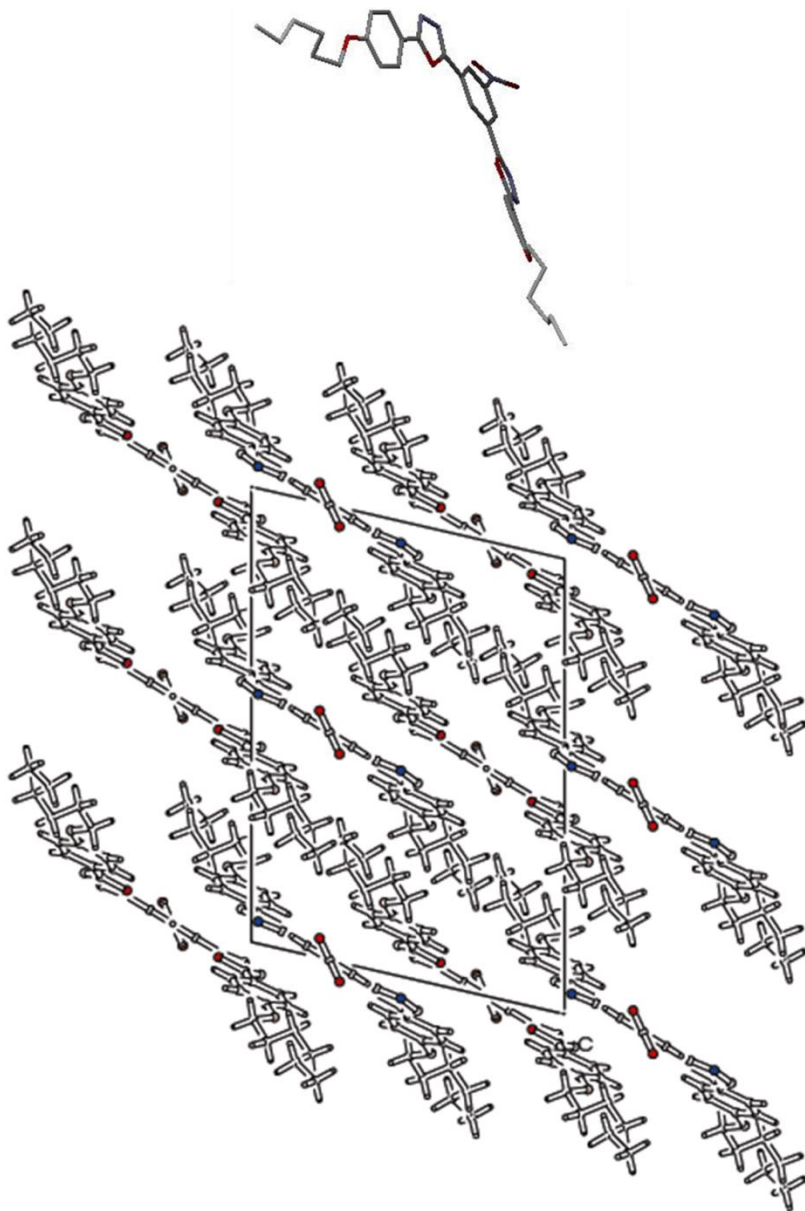
#1 -x+1,y,-z+1/2.



**Tabela 7.** Parâmetros anisotrópicos de deslocamento ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para **NO2-2C6**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N(1)	76(3)	43(2)	38(2)	0	14(2)	0
O(1)	102(2)	51(1)	65(2)	0(1)	34(1)	-15(1)
C(1)	55(2)	38(2)	37(2)	0	7(2)	0
C(2)	55(2)	47(2)	35(1)	4(1)	10(1)	1(1)
C(3)	51(2)	43(2)	37(1)	-1(1)	11(1)	4(1)
C(4)	57(2)	38(2)	40(2)	0	12(2)	0
C(5)	57(2)	40(2)	38(2)	4(1)	14(1)	5(1)
N(6)	92(2)	45(1)	45(1)	3(1)	28(1)	10(1)
N(7)	91(2)	45(2)	48(2)	2(1)	32(1)	7(1)
C(8)	56(2)	47(2)	40(2)	0(1)	19(1)	-1(1)
O(9)	61(1)	41(1)	40(1)	2(1)	18(1)	3(1)
C(10)	54(2)	42(2)	46(2)	-3(1)	19(1)	-1(1)
C(11)	74(2)	47(2)	47(2)	3(1)	21(2)	0(2)
C(12)	79(2)	51(2)	50(2)	-5(1)	28(2)	2(2)
C(13)	57(2)	43(2)	58(2)	-6(1)	16(2)	-1(1)
C(14)	66(2)	45(2)	54(2)	5(1)	21(2)	0(1)
C(15)	63(2)	49(2)	47(2)	-1(1)	21(2)	0(1)
O(16)	102(2)	45(1)	69(2)	-2(1)	33(1)	13(1)
C(17)	115(3)	53(2)	78(3)	7(2)	28(2)	21(2)
C(18)	110(4)	65(3)	106(4)	7(2)	3(3)	14(3)
C(19)	102(3)	68(3)	119(4)	-1(3)	21(3)	-3(2)
C(20)	206(7)	91(4)	138(5)	-7(4)	41(5)	26(5)
C(21)	168(6)	99(4)	151(6)	-4(4)	48(5)	24(4)
C(22)	188(7)	114(5)	155(6)	-33(4)	57(5)	51(5)

O fator expoente anisotrópicos de deslocamento assume a forma:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .



**Figura 64.** Estrutura de raios X do empacotamento intermolecular das moléculas do composto NO<sub>2</sub>-2C<sub>6</sub>. Mostrando a presença de quatro moléculas por cela unitária.

## 9.2 ARTIGO PUBLICADO COM CONTEÚDO DA TESE

### 9.2.1 Columnar Liquid-Crystalline Dinaphthoperylenetetracarboxdiimides



DOI: 10.1002/chem.201406172

**CHEMISTRY**  
A European Journal  
Full Paper

#### ■ Liquid Crystals

### Columnar Liquid-Crystalline Dinaphthoperylenetetracarboxdiimides

Marli Ferreira,<sup>[a, b]</sup> Edivandro Giroto,<sup>[a]</sup> Ahmed Bentaleb,<sup>[a]</sup> Elizabeth A. Hillard,<sup>[a]</sup>  
Hugo Gallardo,<sup>[b]</sup> Fabien Durola,<sup>[a]</sup> and Harald Bock<sup>\*[a]</sup>

**Abstract:** Although the double Friedel–Crafts acylation of arenes with ethyl chloroglyoxylate is hindered by the strongly deactivating effect of the first-entering glyoxylic substituent, the double reaction is successful with the reactive arene perylene under long reaction times and with concomitant ester hydrolysis. The reaction is regioselective, giving the 3,9-regioisomer exclusively. This perylenediglyoxylic acid is condensed first with *o*-bromophenylacetic acid and then with  $\alpha$ -branched alkylamines to yield the title compounds. Whilst the corresponding tetraalkyl esters only show mono-

tropic mesophases, these diimides show enantiotropic columnar mesophases that can be maintained at room temperature if racemically branched alkyl chains of moderate size are used. A palladium-induced C–C bond migration during the build-up of the arene system leads to an isomeric side product of reduced symmetry that can be isolated by aggregation-controlled chromatographic separation. The HOMO and LUMO energies of the title compounds are considerably higher than those of established perylenetetracarboxdiimides.

## 9.3 ARTIGO PUBLICADO DURANTE O DOUTORADO

## 9.3.1 Plank-Shaped Column-Forming Mesogens with Substituents on One Side Only



DOI: 10.1002/chem.201500048

CHEMISTRY  
A European Journal  
Full Paper

## Liquid Crystals

## Plank-Shaped Column-Forming Mesogens with Substituents on One Side Only

Edivandro Giroto,<sup>[a]</sup> Marli Ferreira,<sup>[a, b]</sup> Parantap Sarkar,<sup>[c]</sup> Ahmed Bentaleb,<sup>[a]</sup> Elizabeth A. Hillard,<sup>[a]</sup> Hugo Gallardo,<sup>[b]</sup> Fabien Durolo,<sup>[a]</sup> and Harald Bock<sup>\*[a]</sup>

**Abstract:** Prolonged glyoxylation of pyrenyl-1-glyoxylic acid ethyl ester leads to a mixture of isomers with polar pyrenylene-1,8-diglyoxylic acid as the main product, whereas the centrosymmetric 1,6-isomer is obtained in good yield from the corresponding dibromopyrene. Perkin condensations followed by Pd-catalyzed cyclizations lead to isomeric dinaphthopyrene-tetracarboxydiimides that self-assemble into columnar liquid crystals of hexagonal and rectangular symmetry, of which the rectangular mesophases have unusually

elongated unit cells. The *cisoid* diimides with both alkylimide substituents on the same side of the oblong arene system show a much greater tendency to self-assemble into fluid stacks of disks than their centrosymmetric isomers. With racemically branched alkyl substituents, uniform vertical surface alignment of the columns in the high-temperature hexagonal mesophase is resilient to cycling through the lower-temperature rectangular and crystalline phases.