

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

André Alexandre Vieira

**CRISTAIS LÍQUIDOS COLUNARES LUMINESCENTES
COM ARQUITETURAS HELICOIDAIS**

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

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

Florianópolis
2011

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

V657c Vieira, André Alexandre

Cristais líquidos colunares luminescentes com arquiteturas helicoidais [tese] / André Alexandre Vieira ; orientador, Hugo Gallardo. - Florianópolis, SC, 2011.

302 p.: il., grafs., tabs.

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

Inclui referências

1. Química. 2. Cristais líquidos. 3. Luminescência. 4. Hélices. 5. Furanos. I. Gallardo, Hugo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

André Alexandre Vieira

CRISTAIS LÍQUIDOS COLUNARES LUMINESCENTES COM
ARQUITETURAS HELICOIDAIS

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de
Doutor em Química no **Programa de Pós-graduação em Química** da
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 25 de março de 2011.

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. Aloir A. Merlo
Relator (DQ-UFRGS)

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
(DQ-UFSC)

Prof. Dr. Ivan Bechtold
(DF-UFSC)

Prof. Dr. Nito A. Debacher
(DQ-UFSC)

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos dessa tese serão divididos em duas partes, assim como foi meu doutorado, uma parte no Brasil e outra na Espanha.

PARTE 1

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha família pela força, amor e carinho, mas sobre tudo pelo respeito. Sei que por muitas vezes eles não entenderam o motivo que me manteve quase 10 anos da minha vida na universidade, mas sempre respeitaram minhas escolhas. Gostaria de agradecer ao meu orientador de tese Prof. Hugo Gallardo, por sua orientação, amizade e seriedade, mas sobre tudo por sua paciência, que durante todos esses anos muitas vezes foi colocada a prova. Fica aqui registrado minha imensa frustração por ter passado tantos anos com o senhor e ainda assim não ter conseguido aprender a distinguir um bom vinho de um mau vinho, enfim, ao menos aprendi que o sangue de boi é ruim. Agradeço também a todos os colegas do laboratório pelo apoio e amizade. Entretanto, gostaria de agradecer em especial a algumas pessoas que de uma forma ou outra colaboraram na execução deste trabalho: Ivan, que desde que chegou ao prédio da colina se mostrou um grande colaborador e amigo, sempre acessível. Seu único defeito é ser flamenguista. Rodrigo (doente), me apresentou os 1,3,4-oxadiazóis, tema dessa tese, e também me ensinou como trabalhar em um laboratório de síntese. Gilmar Conte (O homem-google), se Nilton Santos é a enciclopédia do futebol, Gilmar é a enciclopédia do laboratório. Arrisco dizer que se ele não viu algum reagente, logo, o reagente não existe. Muito obrigado pelas discussões sempre muito produtivas no lab. Gilmar. Deise Maria (DMPOS), sempre muito divertida e ótima colega de lab., quando não estava nervosa. Molin (texugo-albino), se o mau humor tivesse uma foto no dicionário, com certeza, não seria a foto do desse cara. Um cara tranquilo, alto astral, amigo e sempre disposto a aprontar alguma coisa (no bom sentido [ou não]). Baiano (Baiano), quase deixou nosso lab. e minha casa de pernas pro ar em seis meses, mas no final sua profecia se mostrou verdadeira, “-Você ainda vai sentir saudade quando eu for embora André”. Admito velho amigo, sinto saudades de você (às vezes). Muito trabalhador e muito boa pessoa. Japa (Patrícia), amiga de ouro para todas as horas e quebra-galho incondicional, muito obrigado por tudo Japa. Marli, a melhor IC que já tive (acho que foi a única, mas isso não desmerece em nada

você). Eduard, Didi, Brik, Thiago, Behramand, Luisa, Juliana, Neto, Danilo, Alana, Ely, Renato, Ratto, Estela, Roberta a tese já esta grande, mas deixo aqui registrado também meu muito obrigado pela parceria.

Gostaria também de agradecer ao Prof. Alexandre Marletta e ao doutorando Eralci Therézio da Universidade Federal de Uberlândia pelas medidas de LCP, interpretações, atenção e toda a colaboração para com esse projeto.

E finalmente agradeço ao apoio financeiro do CNPQ, CAPES, INCT catálise e UFSC.

PARTE 2

Bueno, ya he hablado de todas personas con quien he trabajado en Brasil, Ahora me toca a agradecer a las personas con quien he trabajado en España. Primero, me gustaría de agradecer al Prof. José Luis Serrano y Prof. Teresa Sierra por la oportunidad de trabajar en un lab. de investigación en España y por la orientación durante mi estancia del doctorado. Ha sido una experiencia increíble de trabajo y vida. Todos los jefes han sido muy majos conmigo, Blanca, Joaquín, Pilar, Mercedes, Raquel, Luis, Milagros y por supuesto Teresa y José Luis. Con los becarios, o como os llamo ahora amigos de Zaragoza, también tengo una grande deuda. No solo por siempre ayudarme con síntesis o documentos, pero por las cervezas y fiestas que hemos hecho en España. Destaco en primer lugar Eduardo Beltrán, con quien he pasado las navidades y Nochevieja de 2010, nunca me olvidaré de eso, muchas gracias tío. Ana Perez y Sandra Moyano con quien he compartido vitrina (Con Sandra despacho también) y me han ayudado un montón en el Lab.. Miguel Lomba, amigo del futbol que juega como un típico brasileño. Miguel Cano, amigo de fiestas y cervezas. Francisco Vera, me ha dicho una frase que ha cambiado mi vida “-no ves perdidos?, Entonces eres tú que estás perdido”. Jorge Vergara, grande amigo sudamericano, nunca me olvidaré del juego que fuimos ver juntos en un bar chileno (Brasil 4 x 2 Chile), creo que Jorge tampoco. Ramón Cervera, grande amigo, un tío super majo que sabe mucho de fútbol. Agradezco también a otros amigos que han ayudado mucho dentro y fuera del lab, pero no puedo hablar de todos aquí porque mi tesis ya está demasiado grande, son ellos: Jordi, Neli, Elisabetta, Silvia, Madalina, Jesus, Suzana, Mariajo, Edurne, Eva, Maria, Julie, Judith, Zulema, Pablito, Carlos Alberto, Guti y Elena.

Muchas gracias chicos por todo, vuelvo a decir lo que ya he dicho en mi ultima cena de grupo en España con una camisa de la roja “-vosotros sois unos tíos de Puta madre”.

Se não puder voar, corra. Se não puder correr,
ande. Se não puder andar, rasteje, mas conti-
nue em frente de qualquer jeito.

Martin Luther King

RESUMO

Neste trabalho, foram projetadas, sintetizadas e caracterizadas duas famílias inéditas de ácidos carboxílicos com estrutura curvada, sendo uma família simétrica (OXD) e a outra assimétrica (XE), ambas derivadas do heterociclo 1,3,4-oxadiazol. Os ácidos finais foram amplamente caracterizados utilizando técnicas espectroscópicas de infravermelho, RMN ^1H , ^{13}C , COSY, DEPT, espectrometria de massas e análise elementar de CHN. A partir da dodecil-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (M) e dos ácidos carboxílicos finais foram preparados complexos supra-moleculares através de ligações de hidrogênio em relação 1:3, respectivamente. Os complexos foram estudados por espectroscopia de IV, RMN ^1H , ^{13}C e DOSY, as análises confirmaram a formação dos complexos supra-moleculares tanto em solução quanto em fase sólida. As propriedades térmicas desses materiais foram investigadas por técnicas de DSC, TGA, MOLP e SAXS. Todos os complexos supra-moleculares apresentaram mesofase. As texturas observadas por MOLP se mostraram pouco conclusivas, porém com birrefringência típica de cristais líquidos. Os termogramas de DSC mostraram mesofases monotrópicas amplamente estáveis para todos os materiais. As faixas de mesomorfismo observadas para os complexos durante o resfriamento tiveram início entre 177-146°C para M-OXD e 78-111°C para M-XE, mantendo-se sem cristalizar até a temperatura ambiente. As estruturas dessas mesofases foram determinadas por SAXS, onde caracterizou-se as como fases colunares, além de exibir uma clara tendência ao mesomorfismo Col_h para os complexos M-OXD e Col_r para os complexos M-XE. Os complexos quirais foram estudados por DC, obtendo-se intensos sinais na região de absorção do anel 1,3,4-oxadiazol. Os dados permitem propor que esses materiais podem assumir arquiteturas helicoidais em mesofase. As propriedades fotofísicas foram avaliadas para os complexos finais em solução, fase sólida e mesofase. Os materiais apresentaram absorvância entre 230-360 nm com $\lambda_{\text{máx}}$ 318 nm e emissão entre 370-540 nm ($\lambda_{\text{máx}}$ 420 nm) em solução. O rendimento quântico calculado foi de 0,42-1,02 para M-OXD e aproximadamente 0,66 para os complexos M-XE. Os espectros de absorvância e emissão para esses materiais em fase sólida e mesofase se mantiveram similares às encontradas em solução, com intensa emissão de luz azul quando excitados em 318nm. Estudos preliminares de elipsometria em mesofase apresentaram valores significativos de emissão de LCP para os complexos quirais M-OXD.

Palavras-chave: Cristais líquidos. Luminescência. Organizações helicoidais. 1,3,4-Oxadiazol.

ABSTRACT

In this work we designed, synthesized and characterized two novel families of carboxylic acids with curved structure, a symmetric family (**OXD**) and one asymmetric (**XE**) derivatives of heterocyclic 1,3,4-oxadiazoles. The final acid have been widely characterized using spectroscopic techniques, IR, NMR ^1H , ^{13}C , COSY, DEPT, mass spectrometric and elemental analysis of CHN. Using the dodecyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (**M**) and the final carboxylic acids were prepared supramolecular complexes through hydrogen bonds in 1:3 ratio, respectively. The complexes were studied by IR, NMR ^1H , ^{13}C and DOSY, the analysis confirmed the formation of supramolecular complexes in solution and solid phase. The thermal properties of these materials were investigated by techniques of DSC, TGA, MOLP and SAXS. All complexes showed supramolecular mesophase. The textures observed by MOLP proved poorly defined, but with typical birefringence of liquid crystals. DSC thermograms showed that the mesophases are broadly stable. The range observed for mesomorphic complexes during cooling began between 177-146°C for **M-OXD** and 78-111°C for **M-XE**, remaining without crystallizing until room temperature. The structures of these mesophases were determined by SAXS, which was characterized as the columnar phases, exhibiting a clear trend to Col_h mesomorphic for the **M-OXD** and Col_l to complexes **M-XE**. The chiral complexes were studied by DC, where intense signals were obtained in the region of absorption of the ring 1,3,4-oxadiazole, these data allow us to propose that these materials may assume helical mesophase architectures. The photophysical properties were evaluated for the final complex in solution, solid phase and mesophase. The materials presented absorbance between 230-360 nm with $\lambda_{\text{máx.}}$ 318nm and emission between 370-540 nm ($\lambda_{\text{máx.}}$ 420 nm) in solution. The quantum yield was calculated at 0.42 to 1.02 for **M-OXD** and ~ 0.66 for the complexes **M-XE**. The absorbance and emission for these materials in solid phase and mesophase remained similar solution, with intense blue light emission when excited at 318nm. Preliminary studies of ellipsometry in mesophase showed a significant emission of LCP to the chiral complexes **M-OXD**.

Key-words: Liquid crystal. Luminescence. Helicoidal organization. 1,3,4-Oxadiazole.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estruturas moleculares helicoidais: (a) vírus do tabaco, (b) três formas do DNA e (c) tripla hélice do colágeno. 39
- Figura 2.** Esquema do arranjo molecular dos estados sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico. 44
- Figura 3.** Dependência da morfologia da mesofase com relação à hidrofobicidade e à lipofobicidade da molécula, mesofases cúbica (Cub), colunar (Col) e esméctica A (SmA). 45
- Figura 4.** Representação gráfica para cristais líquidos calamíticos, onde o eixo $a \gg b$ e c 46
- Figura 5.** Representação das mesofases calamíticas (a) **SmA**, (b) **SmC** e (c) **N** e suas respectivas texturas à direita. 47
- Figura 6.** Representação gráfica para cristais líquidos discóticos, onde a e $c \gg b$ 48
- Figura 7.** Representação gráfica de mesofases (a) nemática discótica (**N_D**), (b) colunar discótica (**Col_D**), (c), colunar hexagonal (**Col_h**) e (d) colunar retangular (**Col_r**). 48
- Figura 8.** Texturas típicas de mesofases colunares, (a) dendrítica e (b) pseudofocal cônica. 49
- Figura 9.** Diferentes maneiras utilizadas para desenhar uma molécula tipo banana. Exemplo de empacotamento molecular em uma mesofase lamelar (SmCP) e uma mesofase colunar (Col_r), em ambos os casos com a ordem polar antiparalela e, portanto, com propriedades antiferroelétrica. 49
- Figura 10.** (a) Representação gráfica das moléculas em mesofases colestérica (Ch); (b) textura característica de mesofase colestérica observada por MOLP tipo *fingerprint*. 51
- Figura 11.** Representação gráfica da organização helicoidal das moléculas em mesofases *blue phase* (a) e texturas características dessa mesofase (b), (c) e (d). 52
- Figura 12.** (a) Representação gráfica da organização helicoidal das moléculas em mesofase SmC* quiral (b) e passo de hélice. 52
- Figura 13.** (a) Representação da organização das moléculas em mesofase TGBA*; (b) imagem de MOLP de uma transição de fase TGBA* entre mesofases N* e SmA*(b). 53
- Figura 14.** Origens estruturais que podem levar à formação de estruturas helicoidais. 54

- Figura 15.** Representação dos quatro tipos de organizações possíveis para a mesofase SmCP, que se diferenciam pelo sentido da inclinação e pela ordem polar. As denominações S e A se referem à sinclinal ou anticlinal, F e A são referentes a ordem ferroelétrica e antiferroelétrica, nessa ordem..... 56
- Figura 16.** Estruturas de núcleos aromáticos clássicos em cristais líquidos colunares: (a) trifenileno, (b) porfirina, (c) ftalocianinas e (d) hexabenzocoronenos. 57
- Figura 17.** Estruturas dos compostos atualmente pesquisados em cristais líquidos discóticos. 58
- Figura 18.** Estruturas de compostos líquido-cristalinos discóticos que apresentam arquiteturas helicoidais, (a) ftalocianinas e (b) perilenobisimidias. 59
- Figura 19.** Estruturas do derivado de floroglucinol em forma de estrela e forma “E” e representação da organização helicoidal adotada em mesofase..... 60
- Figura 20.** Estrutura dos derivados de ciclotrifosfaceno e organização helicoidal em mesofase. 61
- Figura 21.** Estruturas da merocianina que forma agregados fibrilares, que se associam de seis em seis para levar a mesofases colunares..... 62
- Figura 22.** Estruturas de uma helicenobisquinona e esquema de organizações colunares de diferentes tamanhos, dependendo do empacotamento..... 62
- Figura 23.** Geometrias adotadas para as ligações de hidrogênio: (a) linear, (b) curvada, (c) doador bifurcado, (d) receptor bifurcado, (e) trifurcado e (f) bifurcado de três centros..... 64
- Figura 24.** Interações adjacentes a ligações de hidrogênio que podem reforçar a interação D-A, (a) DDD-AAA,(b) DAD-ADA, (c) DAA-ADD. 65
- Figura 25.** Primeiras estruturas de compostos mesomórficos que apresentaram ligações de hidrogênio, (a) dímeros de ácidos, (b) interações heteromolecular (c) e primeiro sistema colunar estudado..... 66
- Figura 26.** Formação dos complexos entre a triazina e diferentes ácidos carboxílicos. 67
- Figura 27.** (a) Molécula funcionalizada com grupos DDA-AAD, capaz de formar mesofases a partir de hexâmeros (c). (b) Vista lateral e (d) central..... 68

Figura 28.	Estruturas de cristais líquidos formados a partir de ligações de hidrogênio entre derivados de calix[4]arenos e ácido cianúrico, em mesofase estruturas em forma de caixa.	69
Figura 29.	Compostos derivados da 3,3'-diamino-2,2'-bipiridina que apresentam ligações de hidrogênio intramolecular e mesofase colunar com organização helicoidal.....	70
Figura 30.	Compostos tautoméricos de tris(N-salicilidenanilinas) com simetria C_{3h} e C_s formando mesofase colunar helicoidal.	71
Figura 31.	Núcleos de 1,3,5-tricarboxamido benzeno ilustrando as três ligações de hidrogênio formadas, (a) vista lateral, (b) vista central.	72
Figura 32.	(a) Estruturas estudadas derivadas do 1,3,5-tricarboxamido-benzeno, (b) vista central do núcleo da moléculas, (c) reflexão seletiva de LCP a 40°C, (d) reflexão seletiva de LCP a 60°C e (e) esquema da mesofase Col_N^*	73
Figura 33.	(a) Composto 1,3,5-benzenotricarboxamidas conectado via cadeias alquílicas com três anéis trifenílicos e (b) sua possível organização em mesofase.....	73
Figura 34.	Posição da fluorescência e fosforescência no plano das interações luz-matéria.....	74
Figura 35.	Representação dos níveis de energia dos orbitais do formaldeído e possíveis transições eletrônicas.	75
Figura 36.	Diagrama de Perri-Jablonski ilustrando absorção e luminescência.....	76
Figura 37.	Estrutura do heterociclo 1,3,4-oxadiazol e respectivos comprimentos e ângulos de ligação.	77
Figura 38.	Os dois métodos mais comuns para preparação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.	78
Figura 39.	Representação de luz não polarizada, luz linearmente polarizada e luz circularmente polarizada.....	79
Figura 40.	Estruturas dos complexos supramoleculares almejados formados a partir de ligações de hidrogênio entre melamina e ácidos carboxílicos [1:3].	83
Figura 41.	Fórmula estrutural dos ácidos carboxílicos simétricos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol e respectivas notações utilizadas para cada ácido final (OXD).	84
Figura 42.	Fórmula estrutural dos ácidos carboxílicos assimétricos formados por ésteres e 1,3,4-oxadiazol e respectivas notações utilizadas para cada ácido final(XE).....	85

Figura 43.	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) para o composto 40 em CDCl_3 (região aromática ampliada em vermelho).	91
Figura 44.	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) para o composto 4d em CDCl_3 (região aromática ampliada em vermelho).	94
Figura 45.	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) para o composto 11 em CDCl_3 (região aromática ampliada em vermelho).	95
Figura 46.	Espectro de COSY (400 MHz) para o composto 2d em CD_2Cl_2	97
Figura 47.	Espectro de RMN ^1H (400 MHz) para o ácido final OXD14 em CDCl_3 (região aromática em vermelho).	98
Figura 48.	Espectro de APT (100 MHz) para o ácido final OXD14 em CDCl_3 (em vermelho região aromática).	99
Figura 49.	Espectros de RMN ^1H (400 MHz) do ácido OXD(S)10* , da associação [1:3] M-OXD(S)10* e M em CDCl_3	101
Figura 50.	Espectros de DOSY da melamina M , ácido OXD(S)10* e a associação [1:3] M-OXD(S)10* em solução de CD_2Cl_2 . A parte superior apresenta os respectivos espectros de RMN ^1H , abaixo são representados os valores de coeficiente de difusão D, expressos em $-\log D$	103
Figura 51.	Espectros de RMN ^{13}C (100 MHz) do ácido OXD(S)10* e M-OXD(S)10* onde são vistos os deslocamentos provocados pela formação da associação em solução de CDCl_3	104
Figura 52.	Espectros de RMN ^1H (500 MHz) para soluções de diferentes concentrações de melamina (M) e ácido OXD em CD_2Cl_2 . Deslocamentos de hidrogênios da melamina assinalados com pontos coloridos.	106
Figura 53.	Gráficos de Job para os sinais relativos aos hidrogênios da melamina deslocados durante a formação da associação M-ácido OXD em solução de CD_2Cl_2	107
Figura 54.	Gráficos de regressão não linear plotados para determinar os valores de K_a para o complexo supramolecular M-OXD(S)10* [1:1].	110
Figura 55.	Fotomicrografias obtidas por MOLP, texturas apresentadas para as associações [1:3] a temperatura ambiente (a) M-OXD212 (b) M-OXD14 , (c) M-OXD12 e (d) M-OXD(S)10*	112
Figura 56.	Termograma de DSC para o complexo M-OXD212 , taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, segundo ciclo.	114

- Figura 57.** (a) Difractogramas de WAXS e (b) SAXS de **M-OXD212** à temperatura ambiente onde é possível identificar os índices de Miller (hk) para uma mesofase Col_h 116
- Figura 58.** Representação da fase Col_h para os complexos **M-OXD** com parâmetros de rede $Z = 1$, onde a é distância intermolecular e h é a distância de empilhamento. 118
- Figura 59.** Espectro de dicroísmo circular obtido para filmes finos dos complexos **M-OXD(R)10*** e **M-OXD(S)10*** a temperatura ambiente, acompanhado pelo seu espectro de absorvância. Material no estado líquido-cristalino..... 119
- Figura 60.** Ângulo θ para $0^\circ < \theta < 90^\circ$ que deve ser formado a partir do empilhamento dos heterociclos 1,3,4-oxadiazol que resulta no sinal de DC. 120
- Figura 61.** Modelo de forma apresentado para os complexos **M-OXD** quirais (a) **M-OXD(S)10*** e (b) **M-OXD(R)10*** em mesofase. 121
- Figura 62.** Espectros de absorvância (linha sólida) e emissão (linha tracejada) para os complexos **M-OXD** em solução de CH_2Cl_2 a $25^\circ C$ 122
- Figura 63.** Espectros de absorvância (linha sólida) e emissão (linha tracejada) normalizados para filmes finos em mesofase dos complexos **M-OXD(S)10*** e **M-OXD212** sob lâminas de quartzo. 124
- Figura 64.** Representação esquemática do sistema experimental utilizado para as medidas de elipsometria. 1. lâmpada de xenônio, 2. conjunto de lentes, 3. polarizador, 4. placa de $\lambda/4$ onda, 5. amostra, 6. espectrofotômetro. 126
- Figura 65.** Espectro de RMN 1H (400 MHz) para o intermediário 22a em $CDCl_3$ (região aromática ampliada em vermelho)... 130
- Figura 66.** Espectro de RMN 1H (400 MHz) para o ácido final **X12E12** em $CDCl_3$ (região aromática em vermelho)..... 133
- Figura 67.** Espectro de COSY (300 MHz) para o ácido final **X12E12(20a)** em $CDCl_3$ 133
- Figura 68.** Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) para o ácido final **X12E12** em $CDCl_3$ (região aromática em vermelho)..... 134
- Figura 69.** Espectros de infravermelho do ácido **X12E12**, associação **M-X12E12** e melamina (**M**). 136
- Figura 70.** Espectros de RMN 1H (400 MHz) do ácido **X(S)10*E(S)10***, da associação [1:3] **M-X(S)10*E(S)10*** e **M** em $CDCl_3$ 137

- Figura 71.** Espectros de DOSY do ácido **X12E(S)10*** e a associação [1:3] **M-X12E(S)10*** em solução de CD_2Cl_2 . A parte superior apresenta os respectivos espectros de RMN ^1H , abaixo são representados os valores de coeficiente de difusão D , expresso em $-\log D$ 138
- Figura 72.** Fotomicrografias obtidas por MOLP, texturas apresentadas para as associações [1:3] a temperatura ambiente (25°C) (a) **M-X12E12** (b) **M-X(S)10*E12**, (c) **M-X(S)10*E12** e (d) **M-X12E(S)10***. 140
- Figura 73.** Termogramas de DSC para os complexos (a) **M-X12E12**, (c) **M-X12E(S)10***, (d) **M-X(S)10*E12** e (b) ácido **X12E12** com taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, segundo ciclo. 142
- Figura 74.** Difrátogramas de WAXS (a); (c), e SAXS (b); (d) de **M-X(S)10*E(S)10*** e **M-X12E(S)10*** a temperatura ambiente onde é possível identificar os índices de Miller (hk) para uma mesofase Col_h e Col_r 145
- Figura 75.** Diferença entre os parâmetros Z para as mesofases Col_h e Col_r , onde a fase Col_r apresenta uma organização helicoidal dupla com as colunas entrelaçadas entre si. 146
- Figura 76.** Espectro de dicroísmo circular obtido para filmes finos dos complexos (a) **M-X(S)10*E12**, (a) **M-X(R)10*E12**, (c) **M-X(S)10*E(S)10*** e (d) **M-X(S)10*E12** a temperatura ambiente e em mesofase. Para os complexos **M-X(S)10*E12** e **M-X(R)10*E12** acompanham os respectivos espectros de absorvância (b). 147
- Figura 77.** Ângulo θ , para $0^\circ < \theta < 90^\circ$ que deve ser formado a partir do empilhamento dos heterociclos 1,3,4-oxadiazol que resulta no sinal de DC. 148
- Figura 78.** Espectros de absorvância (linha sólida) e emissão (linha tracejada) para os complexos **M-XE** em solução de CH_2Cl_2 a 25°C 150
- Figura 79.** Espectros de absorvância (linha sólida) e emissão normalizados (linha tracejada) para filmes finos em mesofase para o complexo **M-X12E12** sob lâmina de quartzo. 152
- Figura A1.** Espectro de RMN ^1H do composto 11 em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna. 233
- Figura A2.** Espectro de RMN ^{13}C do composto 11 em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna. 234

Figura A3.	Espetro de RMN ^1H do composto 13 em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	235
Figura A4.	Espetro de RMN ^{13}C do composto 13 em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	236
Figura A5.	Espetro de RMN ^1H do composto 6d em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	237
Figura A6.	Espetro de APT do composto 6d em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	238
Figura A7.	Espetro de RMN ^1H do composto 5c em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	239
Figura A8.	Espetro de RMN ^{13}C do composto 5c em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	240
Figura A9.	Espetro de RMN ^1H do composto 4e em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	241
Figura A10.	Espetro de COSY do composto 4e em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	242
Figura A11.	Espetro de APT do composto 4e em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	243
Figura A12.	Espetro de RMN ^1H do composto 3b em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	244
Figura A13.	Espetro de RMN ^{13}C do composto 3b em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	245
Figura A14.	Espetro de RMN ^1H do composto 2d em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	246
Figura A15.	Espetro de COSY do composto 2d em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	247
Figura A16.	Espetro de RMN ^{13}C do composto 2d em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	248
Figura A17.	Espetro de RMN ^1H do composto 1c em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	249
Figura A18.	Espetro de RMN ^{13}C do composto 1c em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	250
Figura A19.	Espetro de RMN ^1H do composto 26a em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	251
Figura A20.	Espetro de APT do composto 26a em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	252
Figura A21.	Espetro de RMN ^1H do composto 25a em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	253

Figura A22. Espectro de RMN ^1H do composto 24b em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	254
Figura A23. Espectro de APT do composto 24b em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	255
Figura A24. Espectro de RMN ^1H do composto 23a em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	256
Figura A25. Espectro de APT do composto 23a em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	257
Figura A26. Espectro de RMN ^1H do composto 22b em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	258
Figura A27. Espectro de RMN ^{13}C do composto 22b em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	259
Figura A28. Espectro de RMN ^1H do composto 21a em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	260
Figura A29. Espectro de RMN ^{13}C do composto 21a em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	261
Figura A30. Espectro de RMN ^1H do composto 20e em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.....	262
Figura A32. Espectros de MALDI-TOF (a) OXD(S)10* , (b) OXD(R)10* , (c) OXD12 , (d) OXD212 (e) OXD14	266
Figura A33. Espectros de MALDI-TOF (a) X12E12 , (b) X(S)10*E12 , (c) X(R)10*E12 , (d) X12E(S)10*	268
Figura A34. Espectro 2D em CD_2Cl_2 , representando os deslocamentos químicos versus coeficiente de difusão (escala logarítmica) para o ácido OXD(S)10*	271
Figura A35. Espectro 2D em CD_2Cl_2 , representando os deslocamentos químicos versus coeficiente de difusão (escala logarítmica) para o complexo M-OXD(S)10*	272
Figura A36. Espectro 2D em CD_2Cl_2 , representando os deslocamentos químicos versus coeficiente de difusão (escala logarítmica) para o ácido X12E(S)10*	273
Figura A37. Espectro 2D em CD_2Cl_2 , representando os deslocamentos químicos versus coeficiente de difusão (escala logarítmica) para o complexo M-X12E(S)10*	274
Figura A38. Espectro 2D em CD_2Cl_2 , representando os deslocamentos químicos versus coeficiente de difusão (escala logarítmica) para a melamina (M).....	275
Figura A39. Gráficos de Job para determinação da estequiometria do complexo M-X12E(S)10* em solução de CD_2Cl_2 . A soma das concentrações é mantida constante em 8.2 mM.....	276

- Figura A40.** Espectros de RMN ^1H (500MHz) para diferentes concentrações de melamina (**M**) e ácido **OXD** em CD_2Cl_2 . a) melamina **M** (2.55mM) com b) 2.55 mM, c) 5.11 mM, d) 7.65 mM, e) 10.2 mM e f) 12.75 mM do ácido **X12E(S)10***. 277
- Figura A41.** Gráficos de regressão não linear plotados para determinação do valor de K_a para o complexo supramolecular **M-X12E(S)10*** [1:1] em solução de CD_2Cl_2 278
- Figura A42.** Termogramas de TGA (a) **OXD(S)10***, (b) **OXD(R)10***, (c) **OXD12**, (d) **OXD212** (e) **OXD14**. 279
- Figura A43.** Termogramas de TGA (a) **X12E12**, (b) **X(S)10*E12**, (c) **X(R)10*E12**, (d) **X(S)10*E(S)10***, (e) **X12E(S)10***. 280
- Figura A44.** Termogramas de DSC (a) **M-OXD(S)10***, (b) **M-OXD12**, (c) **M-OXD212**, (d) **M-OXD14**. 282
- Figura A45.** Termogramas de DSC (a) **M-X12E12**, (b) **M-X(S)10*E12**, (c) **M-X(R)10*E12**, (d) **M-X(S)10*E(S)10***, (e) **M-X12E(S)10***. 285
- Figura A46.** Cálculo do sinal de DC esperado para um dieno com um centro quiral. Os orbitais positivos e negativos estão calculados multiplicando o sinal dos orbitais HOMO e LUMO. A quiralidade é negativa porque os vetores de transição têm sentidos opostos. 287
- Figura A47.** (a) A divisão dos estados excitados de dois cromóforos degenerados ligados por um espaçador quiral. (b) Definição da geometria necessária para a previsão do sinal de CD. Espectros de absorção (c) e CD (d) esperados no caso de uma separação exciton como mostrado em (a): componentes isolados nos espectros de linhas em azul e vermelho, espectros resultantes em linhas grossas na cor violeta. 288
- Figura A48.** Acoplamento éxciton calculado para espectros de DC de homodímeros com uma distância entre cromóforos de 7 a 10 Å (esquerda), e de 10 a 30 Å (direita). Uma proximidade grande entre os cromóforos pode deformar o formato do acoplamento éxciton, porém uma maior distância pode diminuir o sinal de DC. 289
- Figura A49.** Espectros de (a) absorbância e (b) DC obtidos a partir de filmes finos em mesofase (25°C) para o complexo **M-X(S)10*E12**, medidas realizadas girando a amostra 60°C no plano perpendicular ao feixe de luz. 290

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Resumo das principais interações supramoleculares.....	64
Tabela 2.	Rendimentos apresentados para as reações envolvidas na síntese dos ácidos carboxílicos simétricos.	97
Tabela 3.	Deslocamentos químicos observados para os hidrogênios H_a e H_b da melamina frente diferentes concentrações de ácido carboxílico OXD(S)10* em CD_2Cl_2	108
Tabela 4.	Temperaturas de fusão e entalpias de transição para os ácidos OXD e a melamina M	111
Tabela 5.	Temperaturas de transição de fases e entalpias para os complexos M-OXD	113
Tabela 6.	Parâmetros de rede medidos por difratometria de raio-x para os complexos M-OXD	115
Tabela 7.	Propriedades ópticas determinadas para os complexos M-OXD em solução e mesofase.	121
Tabela 8.	Valores de emissão de luz linearmente e circularmente polarizada para os complexos M-OXD	127
Tabela 9.	Rendimentos apresentados para as reações envolvidas na síntese dos ácidos assimétricos (XE).	132
Tabela 10.	Temperaturas de fusão e entalpias de transição para os ácidos XE	139
Tabela 11.	Propriedades térmicas para os complexos M-XE	141
Tabela 12.	Parâmetros de rede medidos por difratometria de raio-X para os complexos M-XE	143
Tabela 13.	Propriedades ópticas determinadas para os complexos M-XE	149

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Organograma relacionado aos temas tratados na seção Antecedentes.	43
Esquema 2. Síntese da dodecil-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina.	88
Esquema 3. Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.89	
Esquema 4. Rota sintética para obtenção da molécula 40.	90
Esquema 5. Rota sintética alternativa para síntese das moléculas 3a-e	92
Esquema 6. Mecanismo de formação do anel tetrazol.....	93
Esquema 7. Reação de proteção do ácido 3,5-dihidróxibenzóico com TIPS.....	95
Esquema 8. Preparação dos ácidos carboxílicos OXD finais.	96
Esquema 9. Preparação dos complexos M-OXD a partir dos ácidos OXD e melamina M	100
Esquema 10. Rota sintética para preparação das moléculas 22a e 22b	129
Esquema 11. Preparação dos ácidos carboxílicos assimétricos XE finais.	131
Esquema 12. Preparação dos complexos M-XE a partir dos ácidos XE e melamina M	135

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

- Abs. – Absorbância
CL – Cristal líquido
COSY – Espectroscopia de correlação de hidrogênio
Cr – Cristal
DC – Dicroísmo circular
DCC – *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida
DCM – Diclorometano
Dec. – Decomposição
DMAP – 4-*N,N'*-dimetilaminopiridina
DMF – Dimetilformamida
DNA – *Deoxyribonucleic acid* – ácido desoxirribonucléico
DOSY – *Diffusion Ordered Spectroscopy* – Espectroscopia de difusão ordenada
DPTS – (*N,N*-dimetilamino)piridina-4-toluenosulfônico
DSC – *Differential Scanning Calorimeter* – Calorimetria diferencial de varredura
Em. – Emissão
HOMO – *Highest occupied molecular orbital* - Orbital molecular de mais alta energia ocupado
I – Líquido isotrópico
IV – Infravermelho
LCP – Luz circularmente polarizada
LLP – Luz linearmente polarizada
LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – Orbital molecular de menor energia não ocupado
M – Melamina
m/m – Razão massa sobre massa
MM – Massa molar
MOLP – Microscopia óptica de luz polarizada
N – Mesofase nemática
N* ou Ch – Mesofase nemática quiral ou colestérica
OLEDs – *Organic Light Emitting Diodes* – Diodos orgânicos emissores de luz
OXD – Ácido simétrico derivado do 1,3,4-oxadiazol
Resf. – Resfriamento
RMN – Ressonância magnética nuclear
SAXS – *Small Angle X-ray Scattering* – Raio-X de baixo ângulo

Sm – Mesofase esmética
SmA – Mesofase esmética A
SmC – Mesofase esmética C
SmC* – Mesofase esmética C quiral
SmCP – Mesofase esmética C polar
P – Polarização total resultante
Py – Piridina
T.f. – Temperatura de fusão
TBAF – Fluoreto de tetrabutílamônio
TEA – Trietilamina
Tg – Temperatura de transição vítrea
TGA – *Thermogravimetric analysis* - Análise termogravimétrica
TGB – *Twist Grain Boundary* – Torsão de fronteira de grão
THF – Tetrahydrofurano
TIPS – Triisopropilsilano
TMS – Tetrametilsilano
UV – Ultravioleta
XE – Ácido assimétrico derivado do 1,3,4-oxadiazol

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$ – Graus Celsius

\AA – Angstrom (10^{-10}m)

a – Distância intercolunar hexagonal

a e **b** – Parâmetro de rede bidimensional colunar retangular

B_x – Mesofase banana

Col – Mesofase colunar

Col_h – Mesofase colunar hexagonal

Col_N – Mesofase colunar nemática

Col_r – Mesofase colunar retangular

d_{calc} – Distância calculada

d_{obs} – Distância observada

\mathcal{E} – Absortividade molar

Φ_{FL} – Rendimento quântico de fluorescência

h – Distância de empilhamento

h – Índice de Miller

N_A – Número de Avogrado

V – Volume

Z – Número de moléculas (ou supramoléculas) por célula unitária

δ – Deslocamento químico

θ – Ângulo entre grupos cromóforos

λ – Comprimento de onda máximo

μ – Momento dipolar

ρ – Densidade do material orgânico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	37
2 ANTECEDENTES	43
2.1. Cristais líquidos	43
2.2. Classificação de cristais líquidos	44
2.2.1. Cristais líquidos liotrópicos.....	44
2.2.2. Cristais líquidos termotrópicos	45
2.2.2.1. Cristais líquidos calamíticos.....	46
2.2.2.2. Cristais líquidos discóticos.....	47
2.2.2.3. Cristais líquidos banana.....	49
2.3. Mesofases quirais.....	50
2.3.1. Mesofases calamíticas quirais.....	50
2.3.2. Mesofases colunares quirais.....	54
2.3.3. Mesofases quirais do tipo banana	55
2.3.2.1. Cristais líquidos colunares clássicos	56
2.3.2.2. Cristais líquidos colunares com estruturas não con-	
vencionais	59
2.4. A química supramolecular	63
2.4.1. A química supramolecular e os cristais líquidos	65
2.4.1.1. Preparação de cristais líquidos colunares helicoidais	
a partir de ligações de hidrogênio.....	67
2.4.1.2. Ligações de hidrogênio intramoleculares capazes de	
gerar mesomorfismo colunar	69
2.4.1.3. Ligações de hidrogênio intermolecular que auxiliam	
a formação de mesofases e organizações helicoidais	
71	
2.5. Luminescência.....	74
2.5.1. Fotoluminescência.....	74
2.5.2. Rendimento quântico	76
2.6. O heterociclo 1,3,4-oxadiazol.....	77
2.7. Luz linearmente polarizada e luz circularmente polarizada	78
3 OBJETIVOS	83
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.1. Associações [1:3] entre melamina e ácidos carboxílicos simétricos	
derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.....	87
4.1.1. Síntese	87

4.1.2. Preparação e caracterização das associações M-OXD.....	99
4.1.2.1. Estudo da formação de ligações de hidrogênio em solução.....	105
4.1.3. Propriedades térmicas	110
4.1.4. Estudos de raio-X.....	115
4.1.5. Dicroísmo circular.....	118
4.1.6. Propriedades fotofísicas	121
4.1.7. Medidas de elipsometria	125
4.2. Associações [1:3] entre melamina e ácidos carboxílicos assimétri- cos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.	128
4.2.1. Síntese	128
4.2.2. Preparação das associações M-OXD.....	134
4.2.2.1. Estudo da formação de ligações de hidrogênio em solução.....	138
4.2.3. Propriedades térmicas.....	139
4.2.4. Estudos de raio-X.....	143
4.2.5. Dicroísmo circular.....	146
4.2.6. Propriedades fotofísicas	149
5. CONCLUSÃO	155
6. SEÇÃO EXPERIMENTAL	159
6.1. Instrumentação e equipamentos utilizados	159
6.1.1. Espectroscopia de Infravermelho (IV)	159
6.1.2. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	159
6.1.3. Análise elementar de CHN.....	159
6.1.4. Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP).....	159
6.1.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análises ter- mogravimétricas (TGA)	159
6.1.6. Espectrômetros de UV-visível e fluorescência.....	160
6.1.7. Dicrografos eletrônicos	160
6.1.8. Difractometria de raio-X.....	160
6.2. Materiais	160
6.2.1. Preparação e caracterização dos filmes finos	161
6.3. Síntese.....	161
7. REFERÊNCIAS.....	207
8 ANEXOS.....	233
9 ARTIGO PUBLICADO	295

O único lugar aonde sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.

Albert Einstein

1 INTRODUÇÃO

A presença da quiralidade no mundo que nos rodeia, em particular para sistemas vivos, manifesta-se, inconfundivelmente, na composição e estrutura química das biomoléculas essenciais para a vida. Todos os biopolímeros são construídos a partir de moléculas quirais mais simples (aminoácidos, carboidratos, etc.) que, desde sua estrutura primária até sua estrutura quaternária, estão relacionadas reciprocamente por interações supramoleculares de hidrogênio.

A origem da quiralidade na natureza já foi extensivamente discutida desde os primórdios da química. Entretanto, desde que a química e outras ciências voltaram suas atenções para sistemas naturais, sempre foi destacado o papel desempenhado pelas estruturas supramoleculares quirais. Exemplos desses sistemas podem ser observados nas estruturas das proteínas (α -hélices, β -lâminas, estruturas terciárias e quaternárias), que podem se converter em eficientes catalisadores biológicos, enzimas ou perfeitos agentes de reconhecimento, no caso dos anticorpos. Provavelmente, o maior e mais representativo exemplo de estrutura supramolecular seja o DNA (ácido desoxirribonucleico, em inglês *deoxyribonucleic acid*), cujo formato de dupla hélice pode ser considerado o mais perfeito sistema de armazenamento de informação, o qual abriga todo nosso código genético.

Tradicionalmente, a química orgânica tem investigado a fundo a síntese de sistemas interessantes e de elevada complexidade, onde o pesquisador centra seus esforços na busca de reações capazes de formar ligações covalentes entre moléculas.^{1,2,3,4} A química supramolecular difere da química orgânica contemporânea no sentido de o pesquisador não buscar apenas uma molécula, mas um complexo formado por interações não covalentes. O Prêmio Nobel Jean Marie Lehn definiu a química supramolecular como “a química além da molécula”.⁵

A química supramolecular incorpora todo o poder criativo da química, como uma espécie de obra de arte, e muitas vezes sistemas naturais são tomados como exemplos⁶. O desafio desse tipo de química é desenhar moléculas mais ou menos simples que sejam capazes de apresentar automontagem,⁷ levando a sistemas que tenham determinada forma, propriedade ou função. Essa automontagem é uma ferramenta importante para fabricação de nanosistemas e microsistemas, tanto para sistemas biológicos como para a ciência de materiais tecnológicos. Dentro desse contexto, as interações que vão exercer um papel fundamental para obtenção de tais sistemas são as ligações de hidrogênio, interações π - π , forças de van der

Waals, coordenações metálicas, interações íon-dipolo, etc. Além disso, as condições em torno do material podem afetar essas interações, modificando as propriedades do material.

Os cristais líquidos são materiais úteis para a obtenção de sistemas automontados com estrutura supramolecular controlada.⁸ Dentro dos cristais líquidos, as moléculas apresentam diferentes organizações estabilizadas por interações não covalentes. A introdução de um centro estereogênico na molécula pode provocar grandes mudanças na organização supramolecular de um sistema automontado, e dessa maneira modificar também suas propriedades físicas. Em geral, pequenas mudanças de indução quirais acarretam fenômenos em cascata, que se traduzem em mudanças fundamentais em nível macroscópico.⁹ Muitas mesofases quirais foram estudadas em cristais líquidos calamíticos, sendo as mais comuns as mesofases colestéricas (N*) e esméctica C quirais (SmC*), que exibem arquiteturas helicoidais.

O interesse na pesquisa de cristais líquidos quirais vem aumentando com o passar dos anos devido às suas características estruturais únicas.¹⁰ Recentemente, o foco no desenvolvimento de cristais líquidos discóticos tem se ampliado com a perspectiva da obtenção de organizações colunares em forma de hélices.¹¹

É tido como claro que os cristais líquidos discóticos não podem competir com os cristais líquidos calamíticos em dispositivos eletro-ópticos baseados na mudança de orientação das moléculas mediante aplicação de um campo elétrico externo. Isso se deve ao fato de que as moléculas discóticas que apresentam mesomorfismo não costumam apresentar dipolos suficientemente significativos e, além disso, apresentam maior viscosidade que os cristais líquidos calamíticos. Tais características limitam o desenvolvimento de dispositivos eletro-ópticos com esses materiais.

Entretanto, os cristais líquidos discóticos despertam grande interesse atualmente, por suas características estruturais relacionadas com os sistemas de baixa dimensionalidade, onde estes adquirem alta organização de empilhamento molecular. Esse aspecto converte os cristais líquidos discóticos em materiais únicos que se diferenciam das tradicionais aplicações dos cristais líquidos calamíticos, e permite o desenvolvimento de funcionalidades de interesse prático.

Um dos campos que preveem um grande potencial para a utilização dos cristais líquidos discóticos é a eletrônica orgânica, devido à possibilidade de transporte de cargas^{12,13} (elétrons, buracos ou íons) em uma direção determinada, assim como a transferência de energia através da coluna

devido à sobreposição de elétrons π . Essas propriedades podem levar a interessantes aplicações em sistemas de OLEDs e células fotovoltaicas.¹⁴

A introdução de quiralidade em sistemas discóticos também proporciona importantes consequências na estrutura da mesofase, assim como em suas propriedades. A formação de estruturas helicoidais pode ser controlada por dois fatores: a geometria ou forma da molécula, que provoca o empilhamento das moléculas em colunas; e a presença de centros estereogênicos, que direcionam e organizam a direção preferencial na formação das arquiteturas helicoidais. Por essas características, os cristais líquidos colunares são excelentes pontos de partida para construção de organizações do tipo helicoidais, o que pode promover a amplificação de efeitos quirais,¹⁵ assim como a obtenção de sistemas com alto grau de ordem^{16,17}. Isso permite a funcionalização do material para potencializar suas interações intermoleculares e promover, de forma mais eficiente, os efeitos de transporte de carga, íons ou energia anteriormente mencionado.

Retornando à natureza como fonte de inspiração para a química supramolecular, é possível observar que algumas das moléculas mais importantes para a vida adotam organizações colunares helicoidais, como por exemplo, o vírus mosaico do tabaco,^{18,19} as moléculas do DNA em qualquer de suas organizações possíveis (A, B ou Z),²⁰ ou mesmo a tripla hélice do colágeno²¹ (Figura 1). Isso revela a simplicidade e sofisticação dessas arquiteturas, que podem ser tomadas como base para sistemas funcionais.²²

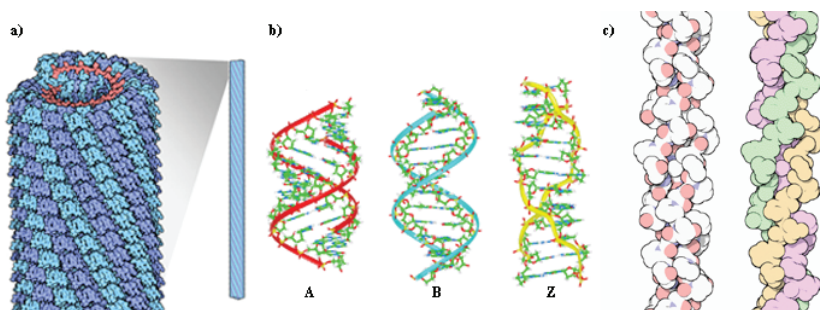


Figura 1. Estruturas moleculares helicoidais: (a) vírus do tabaco, (b) três formas do DNA e (c) tripla hélice do colágeno.

Na realidade, essas estruturas naturais, além de serem exemplos para o desenvolvimento de novos materiais, já foram estudadas do ponto de vista tecnológico.²³ O próprio DNA já foi alvo de estudos como um cristal líquido liotrópico hexagonal²⁴ ou mesmo como transportador de

carga,²⁵ o que mostra que o estudo desses sistemas pode ser bastante interessante para o campo da ciência de materiais ou mesmo para aplicações biológicas, realizando o caminho inverso.

Dentro desse contexto, o presente trabalho pretende estudar materiais cristais líquidos discóticos que apresentam quiralidade supramolecular na forma de arquiteturas helicoidais. A formação dessas arquiteturas é dada a partir da utilização de interações não covalentes, como ligações de hidrogênio, forças de van de Waals e interações π -stacking. Para obter tais estruturas, foram desenhadas duas séries de ácidos carboxílicos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol com formato curvado, capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com a dodecil-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina e, dessa maneira, obter organizações supramoleculares aptas a desenvolver mesomorfismo discótico. O interesse em introduzir o 1,3,4-oxadiazol nesse sistema se dá pela característica fluorescência apresentada por esse heterociclo sob luz ultravioleta. Dessa forma, os principais objetivos do presente trabalho consistem na síntese dos ácidos carboxílicos derivados do 1,3,4-oxadiazol, na caracterização, e preparação dos complexos supramoleculares, caracterização do mesomorfismo e no estudo das propriedades fotofísicas. Como objetivo específico, o trabalho busca avaliar o impacto de arquiteturas helicoidais sobre a emissão de luz.

Esta tese foi realizada no grupo de cristais líquidos da Universidade Federal de Santa Catarina em Florianópolis, em parceria com o grupo de cristais líquidos e polímeros da Universidade de Zaragoza (Espanha). Para facilitar a leitura, compreensão e discussão, a tese foi dividida em sete capítulos e um volume de anexos:

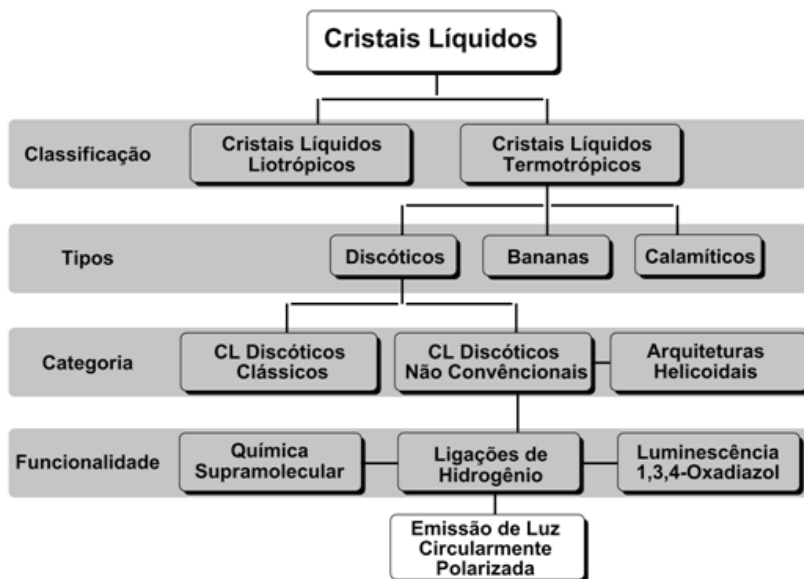
- 2. Antecedentes**
- 3. Objetivos**
- 4. Resultados e discussão**
- 5. Conclusão**
- 6. Seção experimental**
- 7. Referências**
- 8. Volume 2, Anexos**

Posso não ser a favor de nenhuma palavra que tu dizes, mas defenderei até o último instante o direito de dizê-la.

François-Marie Arouet (Voltaire)

2 ANTECEDENTES

Os antecedentes relacionados à presente tese são abordados em distintos temas para melhor exposição; tais temas podem ser organizados conforme o organograma apresentado no Esquema 1.



Esquema 1. Organograma relacionado aos temas tratados na seção Antecedentes.

2.1. CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos representam um estado intermediário da matéria, entre o sólido tridimensionalmente organizado e o líquido isotrópico.^{26,9} Esse estado também é conhecido como mesofase (do grego, *mesos morphe*, entre dois estados). Os cristais líquidos têm como características a combinação única de organização e mobilidade.

Moléculas de uma substância cristalina, quando aquecidas, sofrem vibrações térmicas pelo aumento da energia cinética até que as ordens posicional e orientacional do sólido são perdidas e o material sofre a fusão para a fase líquida. No estado líquido isotrópico, moléculas se movem e se chocam aleatoriamente em movimentos caóticos.

Quando um composto cristal líquido é aquecido, o sólido funde para a mesofase, porém a ordem posicional das moléculas é parcialmente mantida.

A Figura 2 representa um esquema de arranjo molecular em que são representados o estado cristalino, o líquido isotrópico e o estado líquido-cristalino.

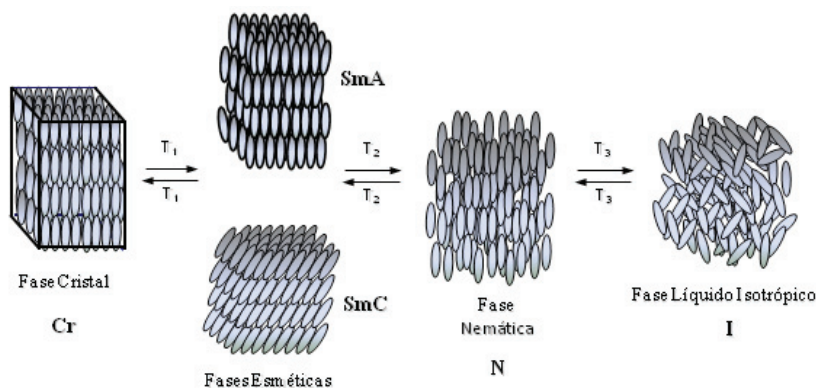


Figura 2. Esquema do arranjo molecular dos estados sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico.

Atualmente, o estudo de cristais líquidos é uma área bem desenvolvida e bastante produtiva. Isso se deve, principalmente, à multidisciplinaridade do tema. Essa área de pesquisa envolve químicos, físicos, engenheiros e biólogos. Devido a essa multidisciplinaridade, as aplicações dos cristais líquidos não estão mais restritas aos mostradores de informação (*displays*). Hoje esses materiais podem ser utilizados como moduladores de luz, semicondutores, materiais fotônicos, polímeros, elastômeros, sensores ferroelétricos e piroelétricos, sabões, detergentes, músculos e pele artificiais, liberação de fármacos, terapia genética, etc.²⁷

2.2. CLASSIFICAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos são divididos em duas categorias: termotrópicos e liotrópicos²⁶. Essa classificação está relacionada com a presença ou ausência de solvente na geração do mesomorfismo. Nos cristais líquidos liotrópicos, as mesofases são observadas em função da temperatura e concentração num determinado solvente; nos cristais líquidos termotrópicos as mesofases são observadas para o composto puro, apenas em função da temperatura.

2.2.1. Cristais líquidos liotrópicos

Cristais líquidos liotrópicos são indispensáveis para a sobrevivência dos organismos vivos, os quais apresentam processos intimamente

depende de sua flexibilidade e organização estrutural. Os glicolípídios presentes nas membranas celulares são os exemplos mais comuns de cristais líquidos liotrópicos presentes em sistemas vivos.²⁸

Os cristais líquidos liotrópicos são moléculas anfifílicas, isto é, são constituídas por uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. A parte hidrofóbica, também chamada de “cauda”, geralmente é constituída por cadeias alquílicas saturadas ou insaturadas. Já a parte hidrofílica, chamada de “cabeça”, pode ser um grupo catiônico, aniônico ou mesmo neutro.²⁹ A relação estrutural entre as partes hidrofóbica e hidrofílica é determinante para a morfologia do mesomorfismo (Figura 3).

Os cristais líquidos liotrópicos apresentam mesomorfismo quando dissolvidos em um solvente apropriado, geralmente água, sob concentração e temperatura adequadas. Isso significa uma versatilidade mesomórfica bastante elevada para esses materiais,³⁰ com moléculas formando desde micelas em baixa concentração até mesofases lamelares para soluções mais concentradas. Os sistemas liotrópicos são de grande importância na indústria de óleos para sistemas de extração, surfactantes e principalmente na indústria farmacêutica onde os cristais líquidos liotrópicos são usados para encapsular determinados fármacos.

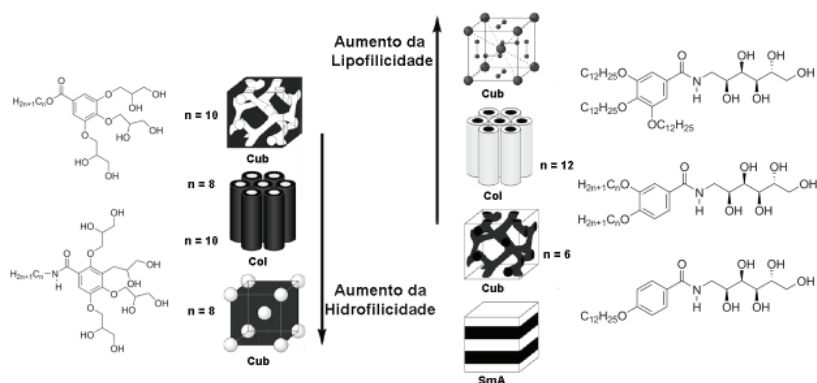


Figura 3. Dependência da morfologia da mesofase com relação à hidrofiliicidade e à lipofiliicidade da molécula, mesofases cúbica (Cub), colunar (Col) e esméctica A (SmA).

2.2.2. Cristais líquidos termotrópicos

Como já foi dito anteriormente, os cristais líquidos termotrópicos são materiais que apresentam mesomorfismo apenas em função da temperatura, sem a presença de solvente¹. Tradicionalmente, esses materiais são

classificados segundo sua estrutura molecular em dois grandes grupos: os calamíticos e os discóticos. Entretanto, ainda existem diferentes estruturas que podem gerar mesomorfismo, dentre as quais se pode destacar as moléculas do tipo banana. Os cristais líquidos do tipo banana poderiam ser classificados como calamíticos, mas devido às suas propriedades singulares e ao diferenciado arranjo supramolecular, são considerados como um grupo independente de cristais líquidos termotrópicos.³¹

Neste trabalho, nosso foco será os cristais líquidos termotrópicos.

2.2.2.1. Cristais líquidos calamíticos

Os cristais líquidos termotrópicos calamíticos são moléculas que se apresentam em forma de bastões ou hastes⁹. São moléculas ou macromoléculas alongadas, capazes de formar mesofases características. Sem dúvida, os compostos calamíticos têm sido a classe mais estudada dentro dos cristais líquidos desde sua descoberta pelo austríaco Friedrich Reinitzer,³² em 1888.

Embora não exista uma fórmula exata para se desenhar cristais líquidos calamíticos, são conhecidos alguns fatores que relacionam a estrutura molecular com o mesomorfismo. Geralmente, os cristais líquidos calamíticos são formados por uma estrutura muito simples de um centro rígido, constituído de pelo menos dois anéis aromáticos, e grupos periféricos, como cadeias alquílicas ou alcofílicas, em suas extremidades. Essa composição confere anisotropia à molécula característica estrutural mais importante para o desenvolvimento das propriedades mesomórficas²⁶ (Figura 4).

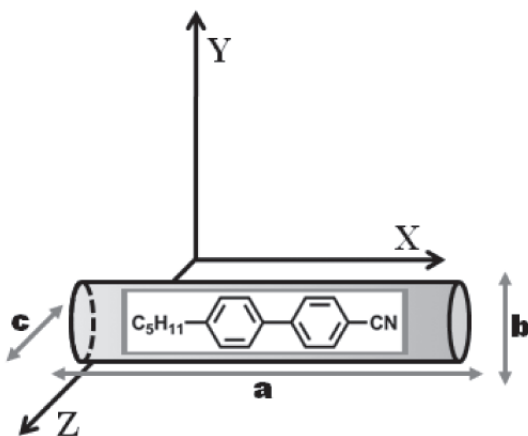


Figura 4. Representação gráfica para cristais líquidos calamíticos, onde o eixo $a \gg b$ e c .

As mesofases observadas para cristais líquidos calamíticos são as esméticas (**Sm**) e a nemática (**N**) (Figura 5).

A fase nemática (**N**) é um fluido unidimensionalmente ordenado²⁶, no qual as moléculas em forma de bastões tendem a estar alinhadas em uma única direção. Geralmente é a ultima fase antes do líquido isotrópico no aquecimento. Fases nemáticas podem ser identificadas por microscopia óptica de luz polarizada devido a sua textura característica na forma de fios e com pontos de singularidade de dois e quatro braços, denominada *Schlieren*. Mesofases esméticas (**Sm**) são mais ordenadas e apresentam organização bidimensional, onde as moléculas estão arranjadas em camadas difusas e mostram ordem orientacional e posicional de curto alcance.³³ As fases esméticas mais observadas são a **SmA**, quando o vetor diretor (**n**) das moléculas é paralelo à normal (**k**), e a **SmC**, onde as moléculas estão inclinadas num ângulo θ com relação ao eixo diretor.

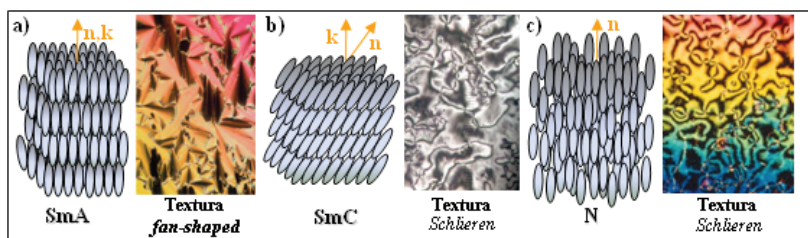


Figura 5. Representação das mesofases calamíticas (a) **SmA**, (b) **SmC** e (c) **N** e suas respectivas texturas à direita.

2.2.2.2. Cristais líquidos discóticos

Cristais líquidos discóticos são moléculas com estruturas que se assemelham a um disco ou prato. Essa classe de estruturas foi descoberta por Chandrasekhar³⁴ em 1977 e sua composição de núcleo aromático e grupos periféricos é semelhante à dos cristais líquidos calamíticos, porém sua estrutura em forma de disco resulta em uma anisometria planar. A Figura 6 apresenta a estrutura básica que um cristal líquido discótico deve apresentar, com dimensões **a** e **c** \gg **b**.

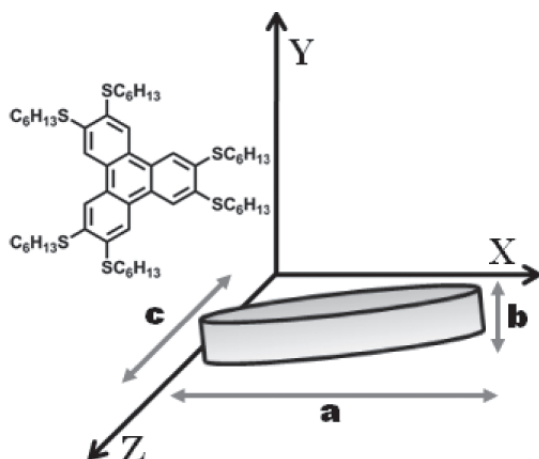


Figura 6. Representação gráfica para cristais líquidos discóticos, onde a e $c \gg b$.

A estrutura das chamadas moléculas discóticas faz com que os cristais líquidos dessa classe apresentem mesofases colunares baseadas no empilhamento dos núcleos aromáticos por interações do tipo π -stacking.

As mesofases colunares bidimensionais são chamadas assim segundo a simetria da rede bidimensional.⁹ As mesofases colunares mais observadas são a nemática discótica (N_D), a colunar nemática (Col_N), a hexagonal (Col_h) e a retangular (Col_r). A representação dessas fases está na Figura 7. Além disso, se a correlação no empilhamento das moléculas é de longa distância diz-se que são mesofases colunares ordenadas.

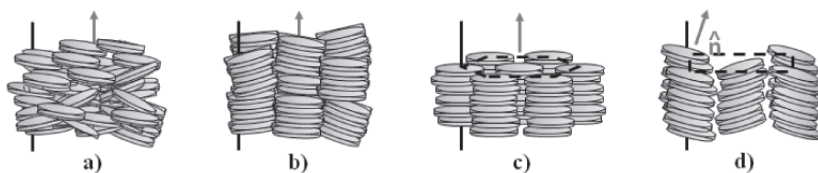


Figura 7. Representação gráfica de mesofases (a) nemática discótica (N_D), (b) colunar discótica (Col_D), (c), colunar hexagonal (Col_h) e (d) colunar retangular (Col_r).

Outras estruturas moleculares geométricas podem apresentar mesofases colunares que não sejam necessariamente na forma de disco³⁰ (Figura 8). Exemplos desse comportamento são semidiscos, cones, hélices de barco, peteca de badminton e estruturas dendríticas; porém, esse comportamento dificilmente pode ser previsto com segurança.

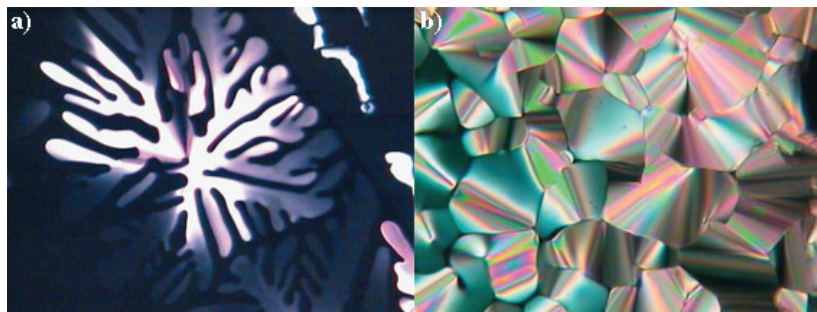


Figura 8. Texturas típicas de mesofases colunares, (a) dendrítica e (b) pseudo-focal cônica.

2.2.2.3. Cristais líquidos banana

No final dos anos 90, Niori et al.³⁵ descobriram o que hoje pode ser considerado uma nova classe de cristais líquidos termotrópicos, uma classe denominada de moléculas tipo banana. Os cristais líquidos do tipo banana podem ser precocemente confundidos com moléculas calamíticas, porém, sua geometria curvada com núcleo em forma de “V” levou à descoberta de uma rica variedade de novas fases líquido-cristalinas. Nestas mesofases, as moléculas são organizadas essencialmente de forma lamelar (Sm) ou colunar (Col), embora com empacotamentos muito diferentes dos convencionais em nível supramolecular o que ocorre devido a uma forte ordem polar (Figura 9).

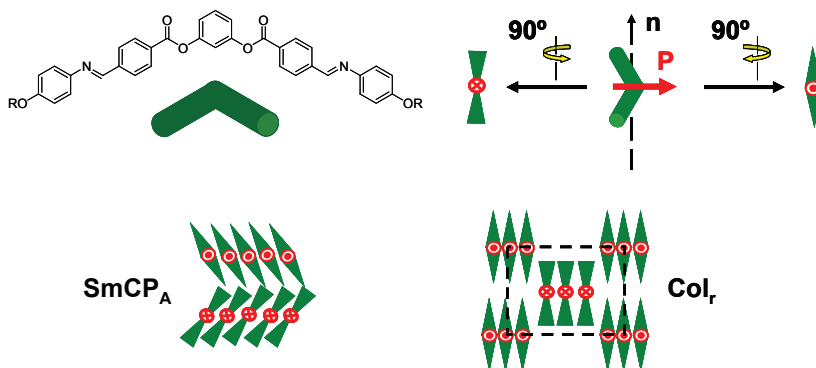


Figura 9. Diferentes maneiras utilizadas para desenhar uma molécula tipo banana. Exemplo de empacotamento molecular em uma mesofase lamelar (SmCP) e uma mesofase colunar (Col_r), em ambos os casos com a ordem polar antiparalela e, portanto, com propriedades antiferroelétrica.

A origem desses empacotamentos distintos reside justamente na curvatura central das moléculas tipo banana. A introdução do ângulo restringe a liberdade de giro em volta da própria molécula, o que ocorre livremente para cristais líquidos calamíticos, e favorece o empacotamento mais compacto das moléculas em mesofase. Essas interações entre as moléculas banana favorecem a organização do material em capas e a aparição de ordem polar em nível macroscópico.

2.3. MESOFASES QUIRAIS

A quiralidade é um parâmetro muito importante a ser considerado em cristais líquidos. Algumas mesofases, sejam elas calamíticas, discóticas ou banana, podem adotar uma superestrutura quiral, ou seja, a quiralidade molecular pode ser transferida para o estado cristal líquido. Na continuação, é discutido o impacto da quiralidade em cada tipo de mesofase.

2.3.1. Mesofases calamíticas quirais

Uma variante da mesofase nemática é a nemática quiral (N^*), também chamada de mesofase de colestérica²⁶ (Ch). As moléculas de um cristal líquido colestérico apresentam espontaneamente uma estrutura macroscópica helicoidal de 360° (Figura 10) sobre seu eixo diretor. A direção do giro da hélice depende da configuração do centro estereogênico R ou S. A distância percorrida perpendicularmente por um giro completo das moléculas é chamada de passo de hélice (p) e depende de fatores como temperatura, pressão aplicada e o tipo de composto.

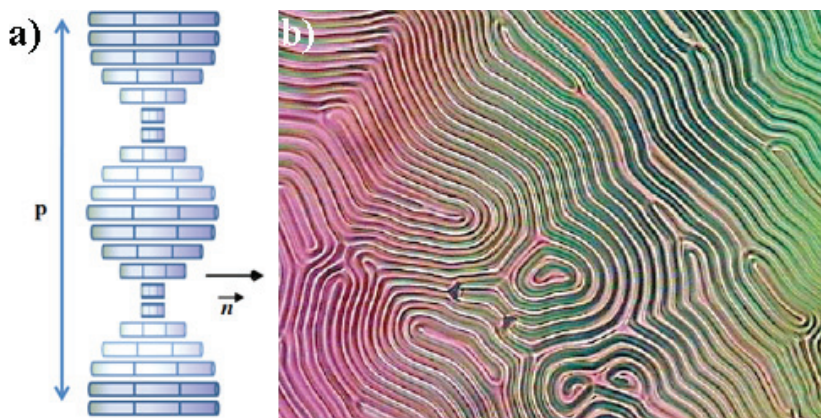


Figura 10. (a) Representação gráfica das moléculas em mesofases colestérica (Ch); (b) textura característica de mesofase colestérica observada por MOLP tipo *fingerprint*.

Uma propriedade muito importante desses compostos é a de refletir uma parte da luz incidida em um comprimento de onda determinado (λ), sendo que essa reflexão depende do passo de hélice (p) e do índice de refração do material (n). Essas propriedades estão relacionadas conforme a seguinte equação:³⁶

$$\lambda = n \cdot p$$

A reflexão da luz obtida de sistemas colestéricos é circularmente polarizada de acordo com o sentido da hélice. Essa reflexão seletiva tem aplicações prática na fabricação de termômetros,^{37,38} espelhos polarizados,³⁹ decoração, pintura,⁴⁰ dispositivos eletro-ópticos,^{41,42} armazenamento de informação,^{43,44} etc.

Ainda dentro do grupo de mesofases colestéricas, é possível destacar as mesofases *blue phase*,⁴⁵ onde a estrutura molecular do estado líquido-cristalino não pode ser descrita somente com um passo de hélice, mas com estruturas helicoidais entrelaçadas perpendiculares entre si. Essa organização é chamada de fase cúbica (Figura 11). Essa mesofase foi chamada de *blue phase* porque os primeiros compostos a serem observados por Coates e Gray⁴⁶ apresentavam forte coloração azul, em função da reflexão de luz. Posteriormente, outros materiais foram preparados com o objetivo de obter mesofases *blue phase* e reflexões de cores verde⁴⁷ e vermelha⁴⁸ também foram observadas.

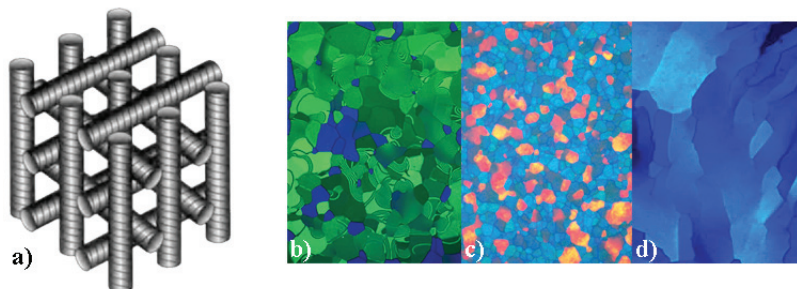


Figura 11. Representação gráfica da organização helicoidal das moléculas em mesofases *blue phase* (a) e texturas características dessa mesofase (b), (c) e (d).

Atualmente, o estudo de mesofases *blue phase* é um campo de pesquisa muito relevante, seja no desenvolvimento de novos sistemas ou na fabricação de mostradores de informação.

A introdução de quiralidade em compostos que apresentam mesofases esmélicas produz mesofases esmélicas quirais (Sm^*). Da mesma forma que a mesofase colestérica (Ch), a mesofase esmélica C^* forma organizações helicodais, porém com camadas de moléculas torçionadas.²⁶ Na Figura 12 é possível ver a estrutura da mesofase SmC^* , onde se observa a torção das capas de moléculas com relação ao vetor diretor (\mathbf{n}) levando à formação de um cone sobre o eixo diretor.

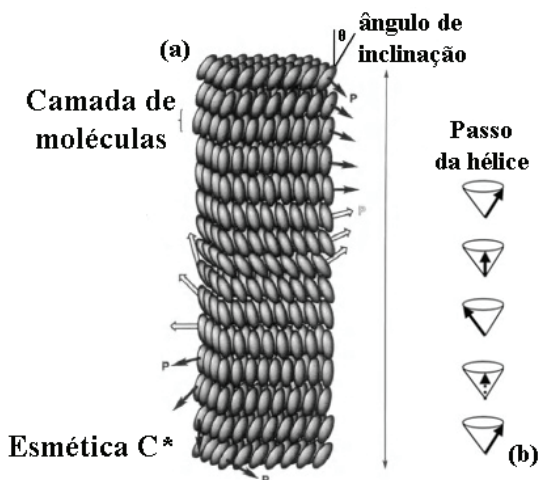


Figura 12. (a) Representação gráfica da organização helicoidal das moléculas em mesofase SmC^* quiral (b) e passo de hélice.

Essas condições de simetria podem levar à aparição de uma polarização espontânea desses materiais e, dessa maneira, as moléculas podem apresentar propriedades ferroelétricas, conforme foi proposto por Meyer et al..^{49,50}

A última família de mesofases calamíticas quirais foi descoberta em 1988,⁵⁰ chamada de TGB (*twist grain boundary*, torção de fronteira de grão). Essas mesofases tendem a aparecer entre as fases quirais nemática e esmética (Figura 13b). Esse estado frustrado geralmente ocorre como resultado da competição entre a necessidade que as moléculas quirais têm de formarem estruturas helicoidais e a tendência dessas moléculas em formar camadas. Consequentemente, essas moléculas adotam uma estrutura intermediária de semi-hélice formada por camadas de moléculas na forma de parafuso (Figura 13). Uma propriedade importante dessas estruturas é a reflexão de luz circularmente polarizada,⁵¹ da mesma maneira que as mesofases colestéricas, porém com resultados mais interessantes pelo fato de haver maior organização em camadas.

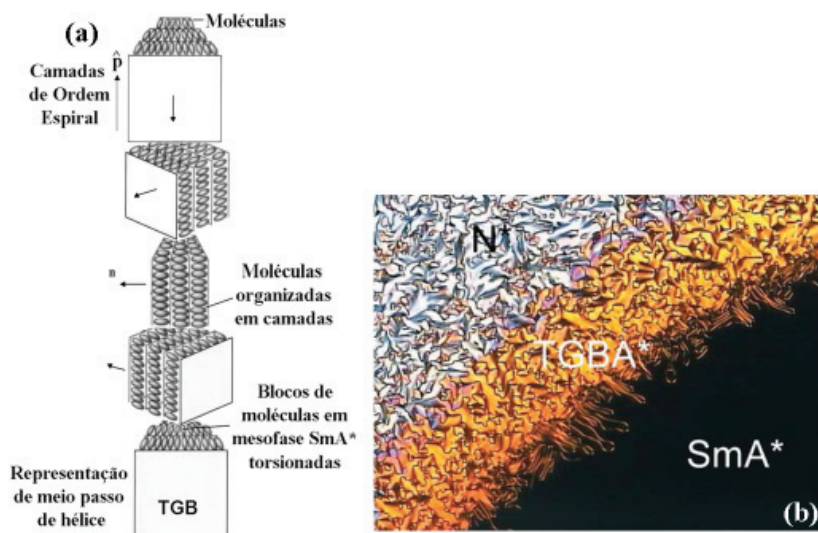


Figura 13. (a) Representação da organização das moléculas em mesofase TGBA*; (b) imagem de MOLP de uma transição de fase TGBA* entre mesofases N* e SmA*(b).

2.3.2. Mesofases colunares quirais

A presença de centros estereogênicos em moléculas capazes de apresentar mesomorfismo colunar pode levar à formação de arquiteturas helicoidais.

As estruturas dessas mesofases não estão completamente elucidadas se comparamos com as informações disponíveis sobre mesofases quirais calamíticas, porém, existem várias estruturas helicoidais descritas a partir de sistemas colunares. As técnicas mais utilizadas para estudar essas organizações são difratometria de raio-X, microscopia óptica de luz polarizada e dicroísmo circular.

São propostos alguns modelos de estruturas helicoidais que podem justificar a aparição dessas arquiteturas dentro das colunas⁵² (Figura 14).

Destrade propõe que os centros de gravidade das moléculas discóticas podem formar uma espécie de escada em espiral, onde os núcleos são deslocados paralelamente uns com relação aos outros formando uma hélice.

Levelut postula que haja um giro constante dos núcleos aromáticos, onde as moléculas se apresentam torcidas ao longo da coluna.

Enquanto que Van Nostrum propõe que exista uma inclinação ordenada das moléculas, onde a arquitetura helicoidal se forma através da soma dessas inclinações.

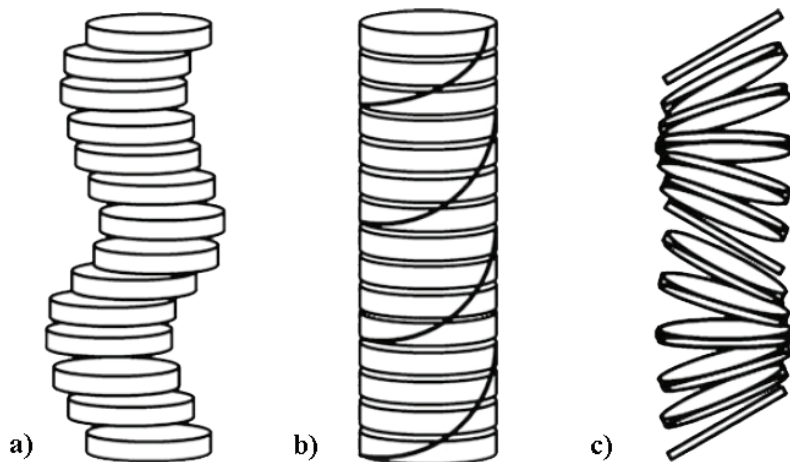


Figura 14. Origens estruturais que podem levar à formação de estruturas helicoidais.

Atualmente, as pesquisas sobre esse tipo de mesofase estão fundamentadas no interesse básico sobre a relação que existe entre a estrutura molecular e as organizações obtidas. Além disso, existe um largo interesse nessas mesofases do ponto de vista de aplicações, devido ao fato de elas poderem apresentar propriedades derivadas da existência de uma ordem polar,⁵³ como propriedades eletro-ópticas,^{54,55,56} óptica não linear^{57,58,59} ou derivadas da interação com a luz, como a reflexão seletiva de luz.⁶⁰ As estruturas helicoidais podem, inclusive aumentar a ordem das organizações supramoleculares, o que significa, teoricamente, melhores propriedades de condutividade de carga, íons ou energia.⁶¹

Mais adiante será visto como obter mesofases colunares helicoidais através da química supramolecular usando as ligações de hidrogênio.

2.3.3. Mesofases quirais do tipo banana

Desde os primeiros trabalhos com cristais líquidos em 1888 até a década de 90 somente haviam sido descritos compostos com propriedades ferroelétricas que continham um ou mais centros estereogênicos presentes na molécula.⁶²

A descoberta das mesofases do tipo banana abriu infinitas possibilidades para desenho de novos cristais líquidos ferroelétricos com moléculas aquirais. Isso desencadeou o desenvolvimento de todo um novo campo de pesquisa,^{63,64,65} que tem se mostrado muito interessante e cada vez mais desafiador, devido à sua rica e nova fenomenologia.^{16,66,67,68}

Nesse contexto, essas novas mesofases foram batizadas pela letra B, que se refere à característica estrutural em forma de banana. A mesofase mais importante, estudada e comum dessa classe é a B₂, ou esméctica C polar (SmCP). A fase esméctica C polar é uma fase lamelar, onde as moléculas se encontram inclinadas na forma de camadas, da mesma forma que em uma mesofase SmC calamítica. Entretanto, essas bananas podem apresentar quatro tipos de organizações moleculares^{69,70,71} conhecidas (Figura 15). Além disso, em algumas dessas mesofases, as moléculas respondem à ação de campos elétricos, mostrando comportamento ferro ou antiferroelétrico com moléculas aquirais e podendo gerar uma polarização macroscópica muito maior do que as provocadas por sistemas clássicos de cristais líquidos ferroelétricos (quirais).

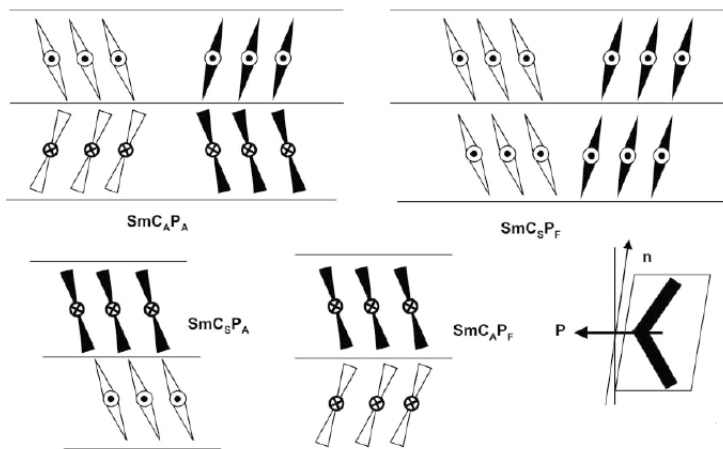


Figura 15. Representação dos quatro tipos de organizações possíveis para a mesofase SmCP, que se diferenciam pelo sentido da inclinação e pela ordem polar. As denominações S e A se referem à sinclinal ou anticlinal, F e A são referentes a ordem ferroelétrica e antiferroelétrica, nessa ordem.

O mais interessante dentro das mesofases B é a versatilidade morfológica que esses materiais podem apresentar, podendo formar desde organizações supramoleculares ferroelétricas, fases colunares e até mesofases do tipo TGB.⁷²

2.3.2.1. Cristais líquidos colunares clássicos

Como já foi explicado anteriormente, os cristais líquidos discóticos são moléculas em forma de disco que apresentam empilhamento dos núcleos aromáticos por interações do tipo π , o que resulta em fases líquido-cristalinas.¹¹ A presente tese tem como objetivo o estudo de materiais discóticos e por esse motivo, é apresentada a seguir uma pequena revisão das principais estruturas utilizadas para obter esses compostos.

Embora os cristais líquidos discóticos tenham sido largamente estudados desde os anos 80, esses materiais se destacaram em 1994, com o trabalho de Adam et al.,⁷³ sendo usados como semicondutores. Esse estudo mostrou a elevada mobilidade de elétrons exibida em mesofase Col_h por um derivado de trifênileno. O valor de mobilidade de carga obtido foi da ordem de $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, na época, maior do que qualquer outro material orgânico.

Pelo fato de cristais líquidos colunares apresentarem cadeias periféricas alifáticas, as interações intermoleculares são favorecidas entre os núcleos das moléculas numa mesma coluna, enquanto as cadeias alquíli-

cas atuam como um isolante em núcleos aromáticos. Como consequência, a condutividade de carga ocorre de maneira unidimensional, sendo mais efetiva no eixo diretor \mathbf{n} das colunas do que perpendicularmente. Assim, essas organizações colunares funcionam como fios moleculares com diversas aplicações em eletrônica molecular, como: transporte de carga, scanners de luz, xerografia, sensores, diodos emissores de luz (LED), células fotovoltaicas (PVD) e transistores de efeito de campo (FET)¹.

Trifenilenos,^{74,75,76} porfirinas,^{77,78} ftalocianinas^{79,80} e hexabenzocoronenos^{81,82} são algumas das estruturas mais clássicas utilizadas para desenvolver cristais líquidos discóticos, e suas propriedades são estudadas até hoje (Figura 16).

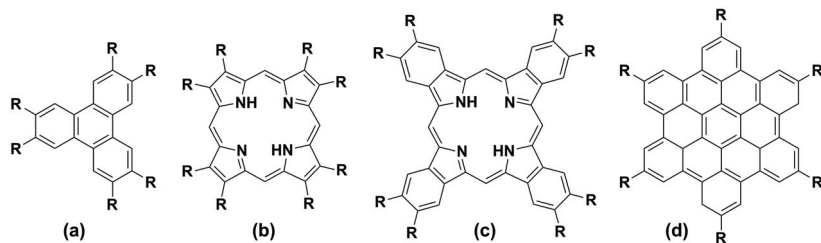


Figura 16. Estruturas de núcleos aromáticos clássicos em cristais líquidos colunares: (a) trifenileno, (b) porfirina, (c) ftalocianinas e (d) hexabenzocoronenos.

É possível perceber que estas estruturas apresentam um núcleo planar aromático em comum que pode ser funcionalizado com diferentes grupos periféricos (\mathbf{R}). Esses núcleos aromáticos policíclicos são capazes de se empilharem uns em cima dos outros, o que gera uma alta estabilização através das interações π -stacking, resultando em propriedades mesomórficas.⁴⁵ Em mesofase, a distância média entre esses núcleos aromáticos é de aproximadamente 3,5 Å.

Após a descoberta da utilização de cristais líquidos discóticos como semicondutores, a investigação sobre esses materiais foi intensificada. Em paralelo com as pesquisas físicas e teóricas, o campo de síntese orgânica para esses compostos tem sido amplamente explorado no sentido de preparar a maior diversidade de estruturas possível para estabelecer relações confiáveis entre estruturas e propriedades. Vários conceitos moleculares foram explorados: estrutura química, simetria, tamanho do núcleo, natureza dos ligantes, grupos periféricos, etc.^{10,83,84}

Nesse contexto, a área de cristais líquidos discóticos é muito produtiva. A Figura 17 mostra algumas estruturas preparadas recentemente tentando levar em conta esses novos conceitos moleculares.^{85,86,87,88} Atualmente,

já é possível encontrar cristais líquidos que apresentam valores de mobilidade de carga comparáveis ao grafite ($\mu = 1,0\text{-}1,4$ eV), como o composto hexakis(hexiltio)diquinoxalino[2,3]fenazina⁸⁹ ($\mu \sim 1,1$ eV), da Figura 17e.

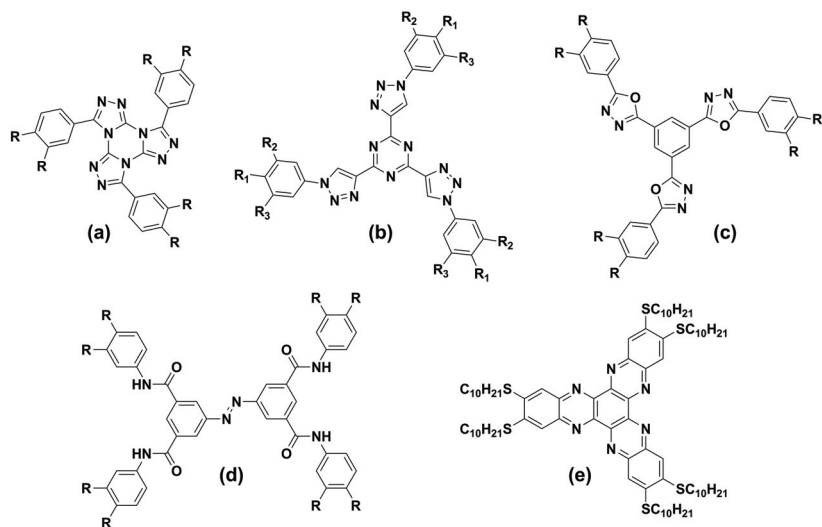


Figura 17. Estruturas dos compostos atualmente pesquisados em cristais líquidos discóticos.

Outro fato que merece destaque dentro dos cristais líquidos discóticos é a formação de estruturas colunares helicoidais. Pouco tempo depois da descoberta das mesofases discóticas, foi publicado um estudo por Levelut et al.⁹⁰ onde os autores propunham a modulação da mesofase colunar hexagonal na forma de hélices para derivados quirais de trifenílenos. A quiralidade nas moléculas individuais poderia, então transferir-se para a fase líquida-cristalina, induzindo arquiteturas supramoleculares torcidas.⁹¹ Esse estudo foi baseado na observação de gotas de ambos os enantiômeros mediante microscopia de luz polarizada e estrutura corroborada por raio-X. Nesse estudo, foi proposto que a organização helicoidal faria com que cada molécula estivesse girada 38° em relação à molécula vizinha dentro da coluna.⁹²

Também foram descritas estruturas helicoidais para cristais líquidos discóticos derivados de ftalocianinas⁵² e perilenobisimidazóis⁹³ (Figura 18). Esses núcleos são conhecidos pela habilidade de desenvolverem mesomorfismo colunar. Entretanto, quando é agregada quiralidade em seus grupos periféricos, o mesomorfismo colunar dá origem a organizações

helicoidais. Essa organização é baseada na observação de texturas em microscópio de luz polarizada, estudos de raio-X e medidas de dicroísmo circular. Para esses materiais o giro de hélice depende fundamentalmente do enantiômero em questão R ou S, dessa forma a hélice vai se apresentar torcionada para direita ou esquerda.

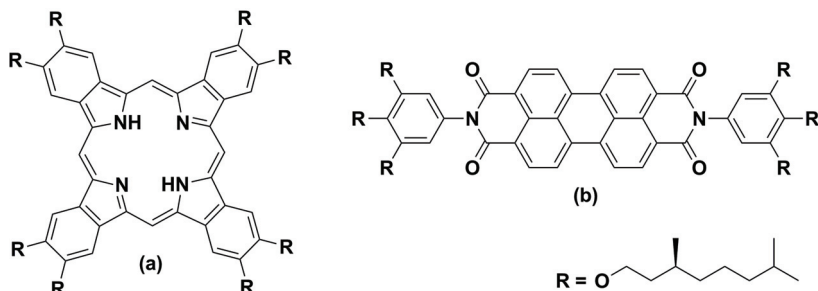


Figura 18. Estruturas de compostos líquido-cristalinos discóticos que apresentam arquiteturas helicoidais, (a) ftalocianinas e (b) perilenobisimidias.

Essa proposta de mesofase helicoidal para cristais líquidos discóticos quirais se apoia nos inúmeros exemplos já estudados para moléculas calamíticas quirais.

Outro forte indício da formação de hélices se dá pelo fato de que os cristais líquidos discóticos quirais costumam apresentar mesofases bastante organizadas com distância de empilhamento intercolunar de 3,5 Å. Em contrapartida, as mesmas moléculas com cadeias aquirais não formam colunas tão ordenadas quanto as quirais

Medidas de dicroísmo circular desses materiais em filme mostram clara atividade óptica, o que demonstra a transferência da quiralidade molecular para o sistema supramolecular.

2.3.2.2. Cristais líquidos colunares com estruturas não convencionais

Nesse mesmo contexto de arquiteturas helicoidais, muitas estruturas não convencionais também foram estudadas e podem apresentar mesomorfismo colunar, além de se organizar de forma torcida dentro das colunas.

Derivados de floroglucinol, 3,4,6-triiodo-floroglucinol e ácido 1,3,5-benzênico,^{94,95} substituídos por diferentes grupos periféricos, podem exibir curiosas mesofases discóticas. Com base nas estruturas empíricas em forma de disco apresentadas por esses compostos (Figura 19), seria esperado um comportamento mesomórfico colunar comum, com fases hexagonais ou retangulares.

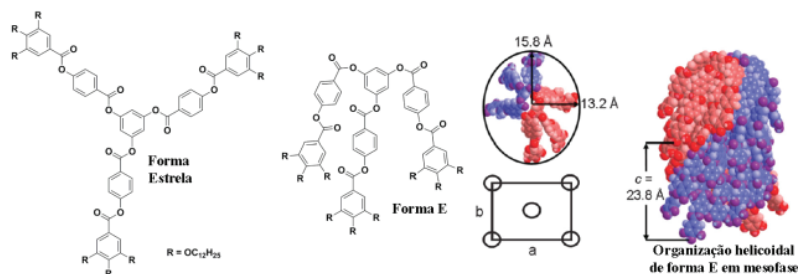


Figura 19. Estruturas do derivado de floroglucinol em forma de estrela e forma “E” e representação da organização helicoidal adotada em mesofase.

Entretanto, estudos de raio-X, dilatométrica e RMN em estado sólido mostram que esses materiais apresentam mesomorfismo colunar, mas com organizações helicoidais compenetradas e inclinadas na forma da letra “E”. Essa auto-organização seria o resultado da competição entre a nanosegregação dos grupos periféricos, os centros benzoatos e o preenchimento eficiente do espaço.

Também foram descritas organizações colunares para moléculas derivadas do heterociclo ciclotrifosfaceno,⁹⁶ algumas das quais podem apresentar mesomorfismo helicoidal ao longo da direção de empilhamento. A orientação das ligações de fósforo-oxigênio, dispendo-se uma para cima e outra para baixo, força os grupo periféricos a se sobreporem o que faz com que os mesógenos assumam um formato do tipo estrela. Quando esses sistemas apresentam quiralidade, organizações do tipo helicoidal podem ser geradas, conforme foi determinado por difração de raio-X (Figura 20).

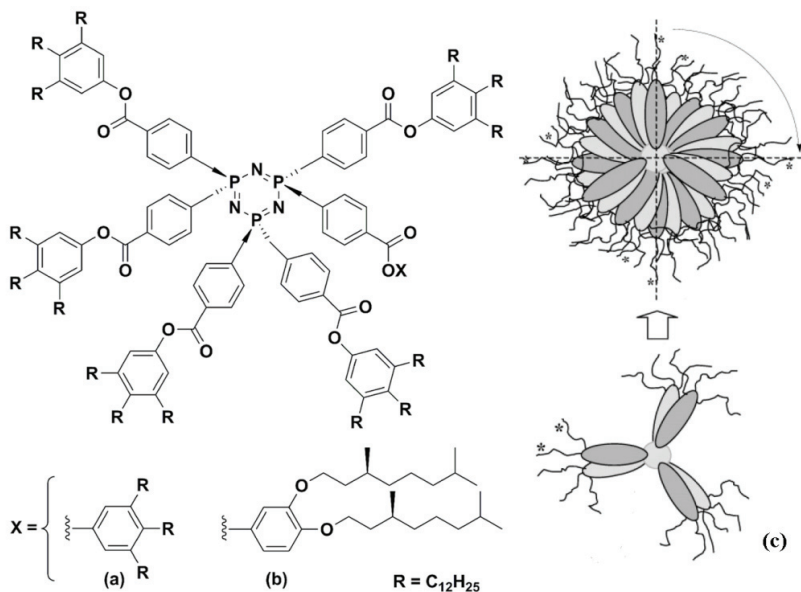


Figura 20. Estrutura dos derivados de cicl trifosfaceno e organização helicoidal em mesofase.

Essas organizações helicoidais derivadas do ciclofosfaceno foram identificadas mediante medidas de raio-x para compostos quirais alinhados. Os estudos propõem que a presença de centros quirais com a mesma configuração favorece o empilhamento torçionado para evitar o impedimento estéreo. Essas moléculas em mesofase se organizam de forma que os planos que as atravessam sejam paralelos, entre si e girem em torno do eixo diretor de tal maneira que quatro moléculas completem um giro com passo de hélice de 18,4 Å.

A engenharia molecular se mostrou bastante eficaz para desenvolver cristais líquidos com estruturas não convencionais a partir de mero-cianinas,^{97,98} representadas na Figura 21. Esses compostos, quando puros, são capazes de apresentar mesomorfismo termotrópico e podem exibir mesomorfismo liotrópico na presença de solventes.

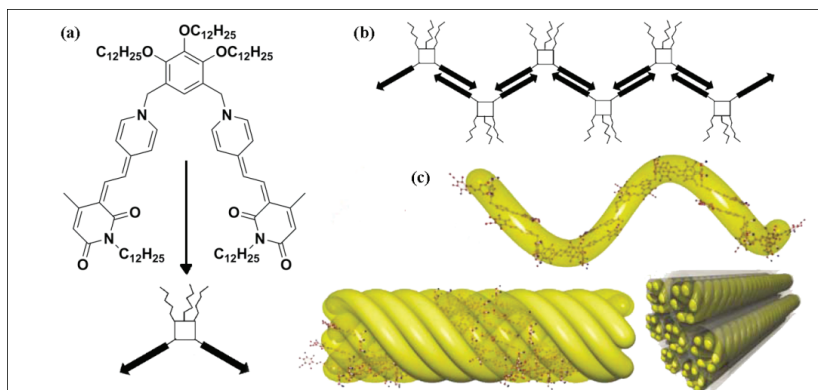


Figura 21. Estruturas da merocianina que forma agregados fibrilares, que se associam de seis em seis para levar a mesofases colunares.

As fortes interações dipolares entre as estruturas de merocianinas dão lugar à formação de estruturas supramoleculares capazes de se automontar e organizar em fibras na forma de cilindros helicoidais. Esses cilindros são rodeados por cadeias dodecilóxicas dos grupos tris(*n*-dodeciloxi)xilenos.

As merocianinas ainda podem formar géis e mesofases liotrópicas em solventes apolares. A ausência de solvente dá lugar a mesofases colunares hexagonais, cujos parâmetros de rede bidimensional **a** é 43,4Å.

Outro exemplo interessante de cristal líquido discótico que pode adotar estruturas helicoidais são os helicenos^{99,54,100,101} (Figura 22). Como já foi discutido anteriormente, a formação de estruturas helicoidais está intimamente ligada à presença de quiralidade na unidade mesogênica, que geralmente é introduzida no sistema via cadeias alifáticas.

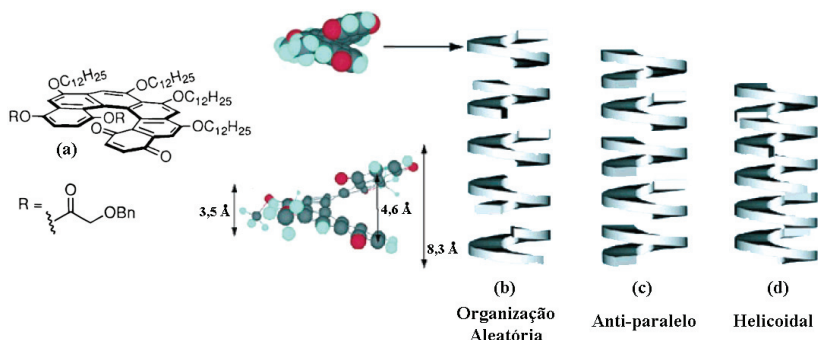


Figura 22. Estruturas de uma helicenebisquinona e esquema de organizações colunares de diferentes tamanhos, dependendo do empacotamento.

Para os cristais líquidos derivados de helicenos, o próprio núcleo aromático apresenta quiralidade. Os derivados de helicenos são muito investigados por levar à formação de mesofases colunares nemáticas, as quais são forçadas a adotar a conformação helicoidal com um sentido preferencial ditado pelo núcleo.^{102,103} Tal comportamento é muito bem caracterizado por medidas de dicroísmo circular, onde se observam bandas muito intensas. Além disso, essas estruturas geram um centro não simétrico, que apresenta resposta à óptica não linear (ONL), por geração do segundo harmônico (SHG).⁵⁹

2.4. A QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

Desde a síntese da uréia por Friedrich Wohler, em 1828, a química orgânica sempre foi governada pela formação de ligações covalentes. O objetivo da química orgânica clássica sempre foi a obtenção de moléculas-alvo. Esse conceito singular de química perpetuou até o princípio dos anos 60. A partir dessa data iniciaram-se os primeiros estudos de sistemas chamados de hospedeiro-hóspede (*host-guest*), onde o objetivo final não era o estudo de uma molécula-alvo, mas de sistemas binários e suas interações específicas, avaliando os níveis de seletividade de cada grupo funcional. O conceito de química supramolecular foi introduzido em 1987, com o estudo de sistemas envolvendo agregados de moléculas ou íons unidos por interações não covalentes.¹⁰⁴ Essas interações podem ser interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, interações de dispersão e efeitos solvofóbicos.

Interações não covalentes são consideradas fracas em comparação às ligações covalentes, as quais podem apresentar energias num intervalo de 150 até 450 kJ.mol⁻¹ para ligações simples.¹⁰⁵ As energias relativas às interações não covalentes vão de 2 kJ mol⁻¹ para forças de dispersão até 300 kJ mol⁻¹ para interações íon-íon. Apesar de as energias de interações não covalentes serem menores que as energias de ligações covalentes, quando combinadas elas podem levar a um complexo bastante estável. A Tabela 1 apresenta algumas interações não covalentes e a média de seus valores.

Tabela 1. Resumo das principais interações supramoleculares.

Interações	Força (kJ.Mol⁻¹)	Exemplo
Íon – íon	200-300	Cloreto de tetrabutilamônio
Íon – dipolo	50-200	Éter de [15] coroa-5 e sódio
Dipolo – dipolo	5-50	Acetona
Ligação de hidrogênio	4-120	-----
Cátion – π	5-80	Potássio em benzeno
π – π	0-50	Benzeno e grafite
van der Waals	< 5	Cristais de argônio

Entre as interações não covalentes, a ligação de hidrogênio é, sem dúvida, a mais importante dentro das arquiteturas supramoleculares, por causa de sua força e alto grau de direcionalidade.¹⁰⁴ Ela representa um tipo especial de interação dipolo-dipolo entre um doador de prótons (D) e um aceptor de prótons (A).

Essa interação depende do tipo de átomo eletronegativo com o qual o átomo de hidrogênio está ligado e da geometria que a ligação adota na estrutura. A Figura 23 mostra alguns tipos de geometrias que podem ser adotadas em ligações de hidrogênio.

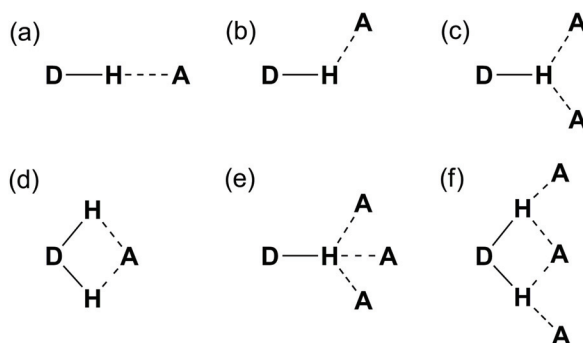


Figura 23. Geometrias adotadas para as ligações de hidrogênio: (a) linear, (b) curvada, (c) doador bifurcado, (d) receptor bifurcado, (e) trifurcado e (f) bifurcado de três centros.

Outro fator que pode influenciar as interações não covalentes são as cargas parciais sobre os átomos adjacentes, que podem aumentar a força de atração ou de repulsão. A Figura 24 apresenta três situações possíveis para esses sistemas. Na primeira (Figura 24a), uma matriz de três doadores enfrenta três aceptores, e o sistema acaba gerando não

somente ligações de hidrogênio, mas interações atrativas entre os grupos adjacentes; portanto, a ligação é reforçada. Na segunda (Figura 24b), quando são misturadas matrizes doador/receptor, o sistema sofre repulsão por cargas parciais do mesmo sinal. E na terceira situação (Figura 24c), é mostrado um exemplo desse fenômeno para as ligações de hidrogênio presentes no DNA, onde citosina e guanina apresentam três ligações de hidrogênio, mas também interações atrativas e repulsivas.

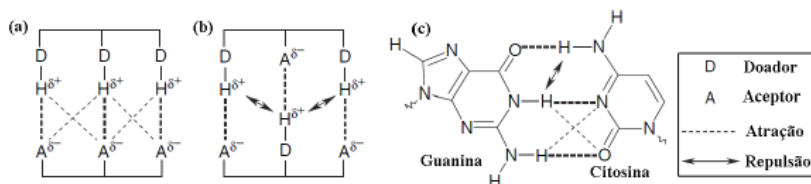


Figura 24. Interações adjacentes a ligações de hidrogênio que podem reforçar a interação D-A, (a) DDD-AAA, (b) DAD-ADA, (c) DAA-ADD.

Atualmente, a divisão da química supramolecular pode ser feita em duas categorias: hospedeiro-hóspede (*host-guest*) e automontagem (*self-assembly*). A diferença entre essas duas categorias é o tamanho das moléculas, onde sistemas com moléculas de tamanhos aproximados são chamados de automontados; quando existe uma grande diferença entre ela, o sistema é denominado de hospedeiro-hóspede.

2.4.1. A química supramolecular e os cristais líquidos

A capacidade de obter sistemas automontados a partir de interações não-covalentes abriu uma grande e nova área de pesquisa, que foi permeada pelos cristais líquidos.

A origem do mesomorfismo em cristais líquidos está diretamente ligada às interações π dos núcleos mesogênicos. Entretanto, é possível usar a química supramolecular como ferramenta para obtenção de novas propriedades e mesofases. As interações não covalentes que podem ser usadas dentro dos cristais líquidos são interações iônicas,^{106,107,108} dipolares, coordenação com metais,^{109,110,111} ligações de hidrogênio,^{30,112,113} interações de van der Waals¹¹⁴ e efeitos hidrofóbicos.¹¹⁵

Contudo, em sistemas líquido-cristalinos, as ligações de hidrogênio são extremamente úteis para moldar novos materiais cristais líquidos e controlar a associação das moléculas. A ligação de hidrogênio é uma interação muito versátil no desenvolvimento de novos sistemas por sua direcionalidade e relativa força, além de facilitar a síntese de estruturas

que, mediante ligações covalentes, seriam muito complicadas de preparar. Como já foi dito anteriormente, existem inúmeras estruturas e funções na natureza que estão baseadas em ligações de hidrogênio e que podem ser usadas como inspiração para novos materiais líquido-cristalinos.

Os primeiros materiais líquido-cristalinos baseados em ligações de hidrogênio consistiam em moléculas de ácidos *p*-alcoxibenzóicos auto-associados.¹¹⁶ Já o primeiro cristal líquido formado por ligações de hidrogênio do tipo heteromolecular foi baseado na associação de um ácido carboxílico e uma piridina,¹¹⁷ enquanto o primeiro sistema colunar a empregar essas interações consistiu na união entre 2,6-bis(acilamino)piridina e derivados do uracil (figura 25).¹¹⁸

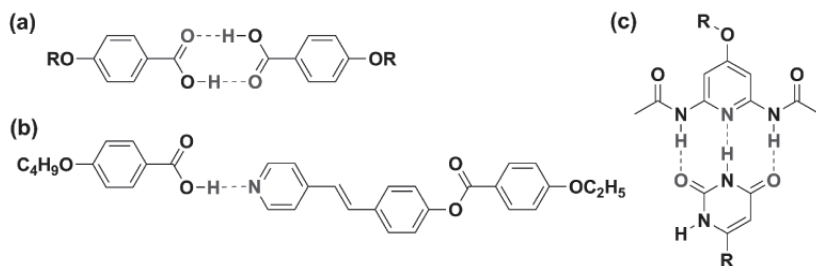


Figura 25. Primeiras estruturas de compostos mesomórficos que apresentaram ligações de hidrogênio, (a) dímeros de ácidos, (b) interações heteromolecular (c) e primeiro sistema colunar estudado.

Posteriormente a esses trabalhos, uma nova linha de pesquisa foi desenvolvida com base na preparação de cristais líquidos a partir de ligações de hidrogênio.

As ligações de hidrogênio se tornaram uma ferramenta tão importante na preparação de materiais líquido-cristalinos discóticos que podem ser utilizadas de diversas maneiras. Na sequência, são apresentados alguns exemplos da literatura que ilustram os aspectos mais importantes envolvidos nas ligações de hidrogênio:

A preparação de cristais líquidos colunares helicoidais a partir de ligações de hidrogênio.

Ligações de hidrogênio intramoleculares capazes de gerar ou estabilizar mesomorfismo colunar.

Ligações de hidrogênio intermolecular que auxiliam a formação de mesofases e organizações helicoidais.

2.4.1.1. Preparação de cristais líquidos colunares helicoidais a partir de ligações de hidrogênio.

Como já foi discutido na seção anterior, as ligações de hidrogênio podem ser utilizadas para formar núcleos mesogênicos complexos a partir de moléculas mais simples, que podem ou não apresentar mesomorfismo.¹¹⁹ Vários exemplos de cristais líquidos formados por ligações de hidrogênio são descritos na literatura. As ligações de hidrogênio podem, inclusive, ser usadas para construir arquiteturas helicoidais, desde que haja um centro estereogênico no sistema que possa transferir a quiralidade molecular para o complexo supramolecular.

Um exemplo que pode ilustrar esse tipo de interação não covalente entre moléculas são os complexos formados por ácidos carboxílicos e a 2,4,6-triaminoaril-1,3,5-triazina¹²⁰ (Figura 26). Esses complexos são concebidos a partir da interação de um ácido carboxílico com um grupo amina presente na triazina. Depois de formados os complexos entre os ácidos e a triazina, são obtidos cristais líquidos discóticos devido ao aumento de área do núcleo central. Além disso, os ácidos carboxílicos utilizados apresentam cadeias alquílicas quirais que transmitem a quiralidade molecular para o complexo, induzindo, assim, uma organização helicoidal. O sentido da hélice é determinado pelo centro estereogênico presente no ácido carboxílico.

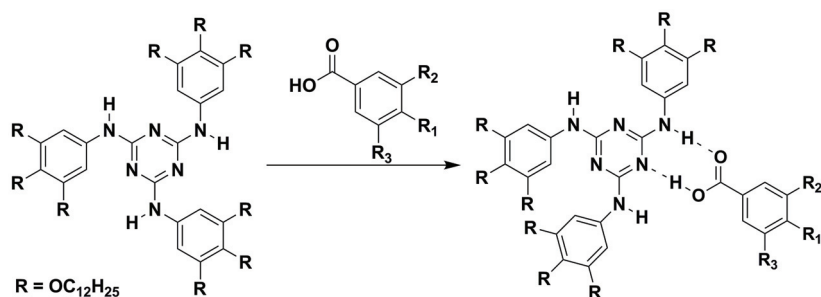


Figura 26. Formação dos complexos entre a triazina e diferentes ácidos carboxílicos.

Outra maneira de preparar núcleos mesogênicos a partir de ligações de hidrogênio é por meio da síntese de moléculas que apresentem unidadesceptoras (A) e doadoras (D) simultaneamente, em sua estrutura, que possam contar com cargas de grupos adjacentes. Dessa forma, a própria molécula pode estabelecer consigo mesma interações não covalentes e desenvolver um núcleo mesogênico. A Figura 27a mostra a es-

trutura de um composto que apresenta comportamento líquido-cristalino com unidades DDA-AAD.¹²¹ Essa molécula pode estabelecer ligações de hidrogênio com outras cinco moléculas e se automontar na forma de hexâmeros (Figura 27c), que são considerados as unidades mesogênicas. Além disso, esse composto é capaz de apresentar ordem helicoidal mesmo sem a presença de quiralidade. Essa organização helicoidal é atribuída ao impedimento estéreo proveniente das cadeias alquílicas, porém essa organização helicoidal não é controlada ou dirigida. Estudos teóricos e experimentais de difração de raio-X propõem uma organização colunar retangular com os discos torcidos em 40° de uma unidade mesogênica em relação a outra dentro da coluna.

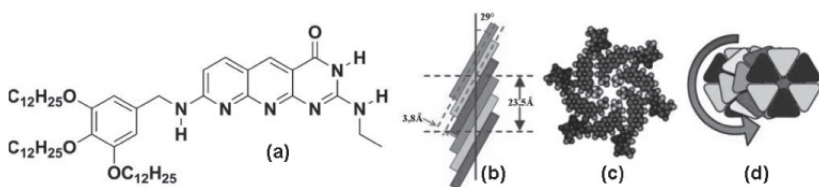


Figura 27. (a) Molécula funcionalizada com grupos DDA-AAD, capaz de formar mesofases a partir de hexâmeros (c). (b) Vista lateral e (d) central.

Mediante ligações de hidrogênio, é possível desenvolver materiais líquido-cristalinos, inclusive com calix[4]arenos. Não existem muitos materiais baseados em calix[4]arenos que apresentam mesomorfismo, devido à sua estrutura molecular tridimensional. Contudo, Reinhoudt et al. conseguiram sintetizar uma importante família de compostos baseados em calix[4]arenos funcionalizados por melamina¹²² (Figura 28). Tais calix[4]arenos sintetizados puderam estabelecer ligações de hidrogênio com o ácido cianúrico e desenvolveram estruturas supramoleculares do tipo caixa, as quais exibiram mesomorfismo colunar. O mais curioso desse trabalho é que não existe organização helicoidal ao longo das caixas que formam as colunas mesmo quando há um centro estereogênico na estrutura, embora o material apresente atividade óptica proveniente da torção da parte superior da caixa com relação à parte inferior.¹²³

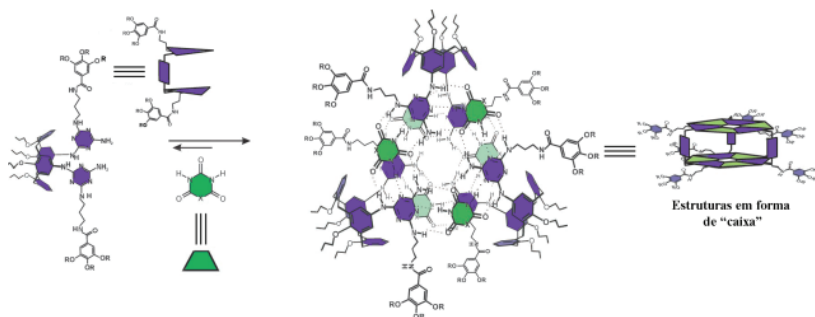


Figura 28. Estruturas de cristais líquidos formados a partir de ligações de hidrogênio entre derivados de calix[4]arenos e ácido cianúrico, em mesofase estruturas em forma de caixa.

2.4.1.2 Ligações de hidrogênio intramoleculares capazes de gerar mesomorfismo colunar

Outra forma possível de utilizar as ligações de hidrogênio na preparação de cristais líquidos é a introdução de grupos doadores e aceptores na mesma molécula capazes de estabelecer ligações de hidrogênio intramoleculares. Essa ferramenta pode ser usada quando se deseja obter uma molécula com arquitetura definida ou com menos graus de liberdade. Nesse caso, as ligações de hidrogênio são inseridas no sistema para aumentar a estabilidade da fase líquido-cristalina ou desenvolver o mesomorfismo colunar desejado.

O argumento de ligações de hidrogênio intramolecular foi utilizado para as moléculas mostradas na Figura 29. Nesse caso, as ligações de hidrogênio são utilizadas para diminuir os graus de liberdade da molécula e, com isso, reforçar as interações π - π , o que implica mesofases mais estáveis. A interação entre os grupos amidas e biperidina permite à molécula desenvolver três núcleos aromáticos periféricos em torno do núcleo central. Dessa forma, essas moléculas podem apresentar um eixo de simetria C_3 .^{124,125,126} Quando cadeias alquílicas quirais são utilizadas, os grupos periféricos são torcidos com relação ao núcleo central e são obtidas mesofases colunares helicoidais de grande organização (Figura 29b), caracterizadas por difração de raio-X e dicroísmo circular. Esses compostos, além de apresentarem mesomorfismo termotrópico, apresentam mesofases colunares liotrópicas em solventes apolares (moléculas com cadeias alquílicas) e polares (cadeias oxietilênicas). Solventes quirais como (R) ou (S)-2,6-dimetiloctano também podem induzir organizações helicoidais em materiais que não apresentam centros estereogênicos.¹⁵

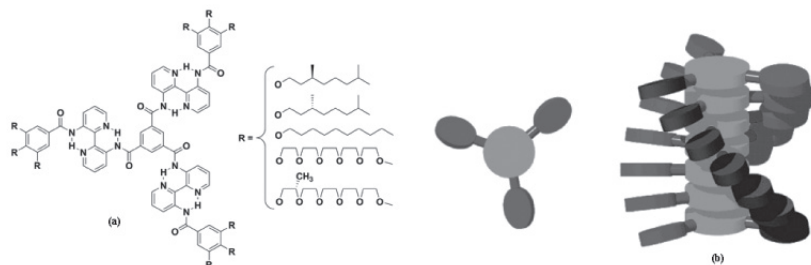


Figura 29. Compostos derivados da 3,3'-diamino-2,2'-bipiridina que apresentam ligações de hidrogênio intramolecular e mesofase colunar com organização helicoidal.

A força desses sistemas quirais é tão elevada que uma só molécula quiral pode transmitir a organização helicoidal para outras 80 moléculas. O experimento utilizado para essa determinação é chamado de “sargento e soldados” (*Sergeant and soldiers*), e se mostra de acordo com cálculos e modelos teóricos, onde foi determinada uma constante de associação entre os discos da ordem de $5 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1}$.¹²⁷

Outro exemplo de ligações de hidrogênio intramoleculares é descrito para moléculas discóticas obtidas a partir de tri(*N*-salicilidenanilina)s.¹²⁸ As tris(*N*salicidenanilina) se apresentam na forma de uma mistura inseparável de tautômeros cetoenamina, formando estruturas com simetria C_{3h} e C_s (Figura 30). Esse centro consiste em um núcleo aceptor que comporta até três ligações de hidrogênio intramolecular. Essas interações atuam favorecendo a coplanaridade dos núcleos rígidos presentes nessas moléculas, facilitando o desenvolvimento de interações do tipo π - π , o que leva ao desenvolvimento do mesomorfismo nessas moléculas.

A presença de centros estereogênicos faz com que o sistema colunar se apresente na forma de hélices. Estudos de difração de raio-X permitem estimar a distância de empilhamento dessas moléculas. Cálculos realizados para determinar o diâmetro das colunas apresentaram valores maiores que os determinados por raio-x, devido à inclinação apresentada por essas moléculas. Dessa forma, foi proposto que, além de apresentarem arquitetura helicoidal, tais moléculas se encontram inclinadas em relação ao eixo diretor, conforme ilustrado na Figura 30.

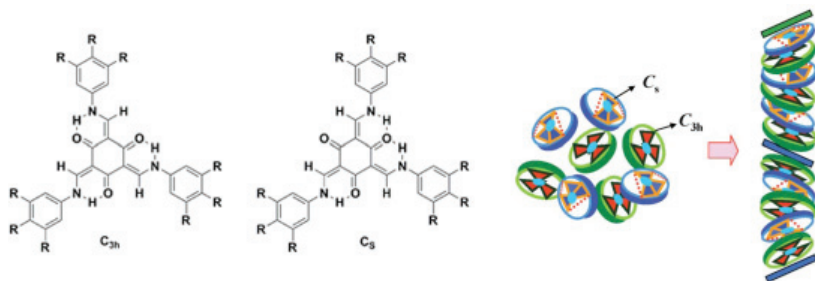


Figura 30. Compostos tautoméricos de tris(N-salicilidenanilinas) com simetria C_{3h} e C_s formando mesofase colunar helicoidal.

2.4.1.3. Ligações de hidrogênio intermolecular que auxiliam a formação de mesofases e organizações helicoidais

As ligações de hidrogênio intermoleculares possivelmente são a ferramenta mais efetiva utilizada para estabilizar fases líquido-cristalinas, em especial para amidomesógenos. A direcionalidade controlada das ligações de hidrogênio fornecida pelo grupo amido levou à sua ampla utilização como promotor de interações intermoleculares que não só estabiliza a organização colunar no estado líquido cristalino, mas também pode apresentar empilhamentos de forma helicoidal. Esse efeito de estabilização e formação de estruturas torcionadas foi primeiramente descrito em 1992 por Levelut et al.,¹²⁹ que investigavam as mesofases apresentadas por diaminomesógenos.

Posteriormente ao trabalho de Levelut, muitas outras amidas foram estudadas, com destaque para as tricarboxamidas derivadas do ácido trimésico. Esses estudos descrevem a automotagem entre os núcleos aromáticos das moléculas mediante ligações de hidrogênio, para gerar o mesomorfismo colunar (Figura 31). Essas interações intermoleculares se propagam ao longo da coluna e podem levar à estabilização das mesofases em forma de hélices.¹³⁰

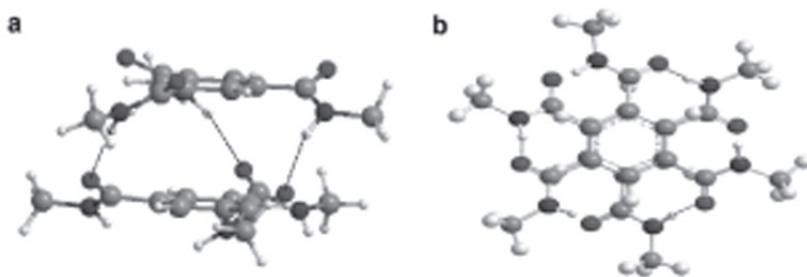


Figura 31. Núcleos de 1,3,5-tricarboxamido benzeno ilustrando as três ligações de hidrogênio formadas, (a) vista lateral, (b) vista central.

Essa estratégia foi seguida por Nuckolls et al.⁵⁵ que descreveram a síntese de cristais líquidos hexasubstituídos a partir de um único anel benzênico. Esse trabalho apresenta anéis benzênicos com três grupos amidas, nas posições 1,3,5 e distintos grupos nas posições vizinhas (Figura 32). A forte interação entre os grupos amidas leva à formação de mesofases colunares nemáticas. Além disso, mesofases liotrópicas também podem ser obtidas em soluções concentradas de solventes apolares, o que mostra a elevada força de interação para essas moléculas.¹³¹ Como mostram trabalhos anteriores, quando se introduzem substituintes quirais nessas moléculas, a quiralidade é transmitida ao nível supramolecular, o que leva à formação de arquiteturas helicoidais. A formação de estruturas helicoidais pode se dar para o material puro ou em solventes apolares, já que esses materiais exibem comportamento termotrópico e liotrópico; porém, em solventes polares próticos, que podem apresentar concorrência com as ligações intermoleculares, essa organização é perdida.

Quando as moléculas não quirais e quirais são misturados em soluções concentradas de dodecano, refletem luz circularmente polarizada na região do visível devido à presença de uma mesofase colestérica (N_{col}^*) induzida pela quiralidade ao longo da coluna.¹³² O comprimento de onda de reflexão pode ser ajustado pela quantidade de solvente, pela relação entre componentes quirais e aquirais e pela temperatura.

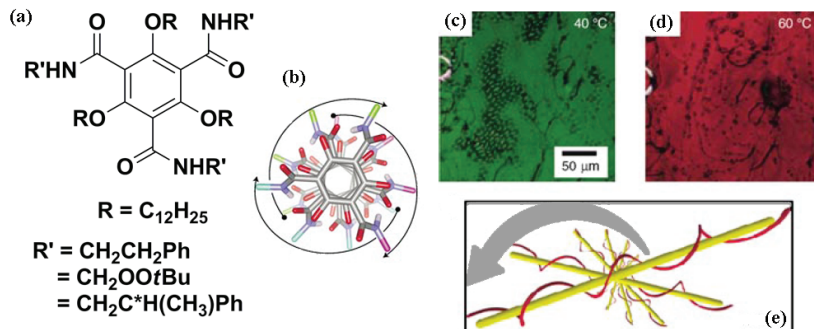


Figura 32. (a) Estruturas estudadas derivadas do 1,3,5-tricarboxamidobenzeno, (b) vista central do núcleo da moléculas, (c) reflexão seletiva de LCP a 40°C, (d) reflexão seletiva de LCP a 60°C e (e) esquema da mesofase Col_N^* .

Nesse mesmo nicho de pesquisa, foram descritas por Marcelis et al. mesofases colunares hexagonais plásticas obtidas a partir de 1,3,5-benzenotricarboxamidas, com três grupos hexaalcóxitrifênilos.¹³³ Medidas de difração de raio-X e cálculos teóricos permitem propor uma organização colunar, onde os núcleos centrais das moléculas se encontram girados 60° uns em relação aos outros, o que resulta numa torção de 15° para os trifênilos. A organização colunar torcionada adotada por essa molécula e a estabilização por ligações de hidrogênio permitem a esse material apresentar uma alta mobilidade de carga, na ordem de 0,12 cm²/V.s o maior valor descrito para esse tipo de material até o momento.

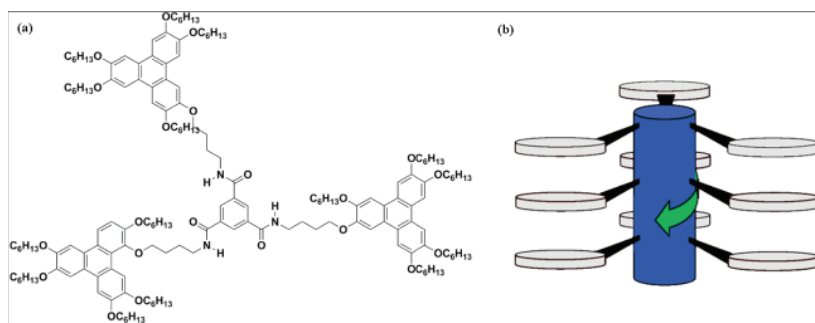


Figura 33. (a) Composto 1,3,5-benzenotricarboxamidas conectado via cadeias alquílicas com três anéis trifênilos e (b) sua possível organização em mesofase.

2.5. LUMINESCÊNCIA

Luminescência é o fenômeno relacionado à capacidade que algumas substâncias apresentam de converter energia em emissão de radiação eletromagnética. A emissão pode acontecer no ultravioleta, visível ou infravermelho.¹³⁴ A luminescência é dividida em sub-categorias, dependendo da origem da excitação (Figura 34).

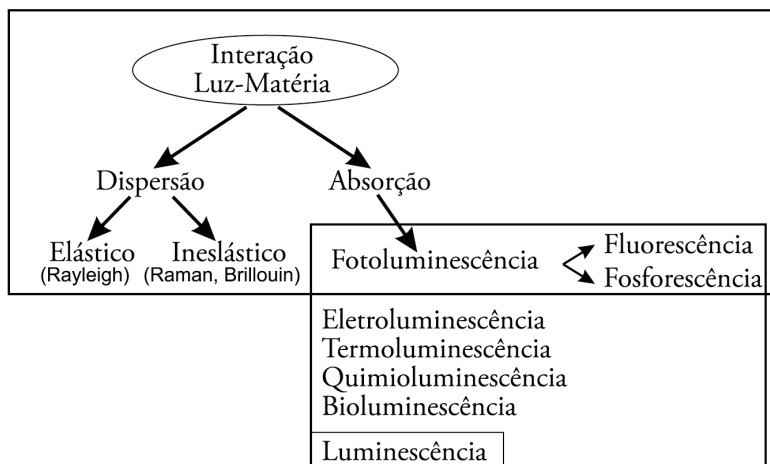


Figura 34. Posição da fluorescência e fosforescência no plano das interações luz-matéria.

Quando uma molécula sofre excitação eletrônica proveniente da absorção de fótons, a emissão é chamada de fotoluminescência. A quimioluminescência ocorre quando a excitação é proveniente de uma reação química; a bioluminescência se refere a organismos vivos; e a eletroluminescência ocorre quando a excitação se dá pela passagem de corrente elétrica pelo material não incandescente (sem liberação de calor).

2.5.1. Fotoluminescência

A fotoluminescência é uma das sub-categorias da luminescência, que ainda pode ser dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo do mecanismo utilizado pelo elétron para retorno ao estado fundamental.

As transições eletrônicas referentes à fotoluminescência consistem na excitação de um elétron do orbital fundamental para um orbital não ocupado pela absorção de um fóton. Os orbitais mais importantes para sistemas luminescentes são denominados de HOMO (Orbital de mais alta

energia ocupado) e LUMO (Orbital de menor energia desocupado). Ambos são representados na Figura 35, onde HOMO é $n(p)$ e LUMO é π^* no estado fundamental.

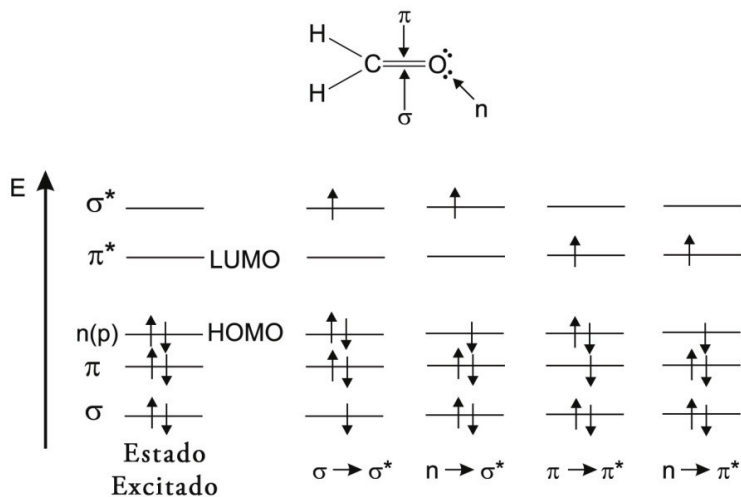


Figura 35. Representação dos níveis de energia dos orbitais do formaldeído e possíveis transições eletrônicas.

As transições que geralmente ocorrem são entre orbitais π (ligantes) e π^* (anti-ligantes), tendo em vista que transições eletrônicas do orbital σ são muito mais energéticas.

Entretanto, moléculas que apresentam heteroátomos com elétrons não ligantes, como oxigênio, nitrogênio e enxofre, também podem ter esses elétrons transferidos para orbitais de mais alta energia e são chamadas de $n \rightarrow \pi^*$. As transições eletrônicas seguem a esta ordem de energia:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

Para ilustrar esses níveis de energia, a Figura 35 mostra um exemplo das possíveis transições da molécula do formaldeído.

Quando um de dois elétrons com spin opostos é promovido a um estado excitado, a princípio não existe mudança no sinal de spin e o número quântico total de spin, tanto no estado fundamental como no excitado, é zero ($S = \sum s_i$, com $s_i = +1/2$ e $-1/2$). A multiplicidade de spin quântico em ambos os estados é 1 ($M = 2S + 1$). Assim, essas transições são chamadas de transições singleto-singleto ($S_1 \rightarrow S_0$), com S_0 para o estado fundamental e S_1, S_2, S_3, \dots para estados excitados. Essas transições são extremamente rápidas (10^{-10} s) e são atribuídas ao fenômeno de fluo-

rescência.

Entretanto, podem ocorrer situações em que exista mudança do sinal de spin; assim, o número quântico total de spin passa a ser 1 e a multiplicidade passa a ser 3. Transições desse tipo são chamadas de estado tripleto ($S_1 \rightarrow T_1 \dots T_1 \rightarrow S_0$). A mudança de singlete para tripleto não é uma reação radioativa, mas a partir dessa transição podem ocorrer vários processos, dos quais um é a fosforescência. A fosforescência tem como característica o longo tempo de retorno ao estado fundamental (10^{-6} - 1s). O diagrama de Perrin- Jablonski (Figura 36) é bastante útil para visualizar fenômenos como foto-absorção, conversão interna, fluorescência, fosforescência e transições tripleto-tripletto.

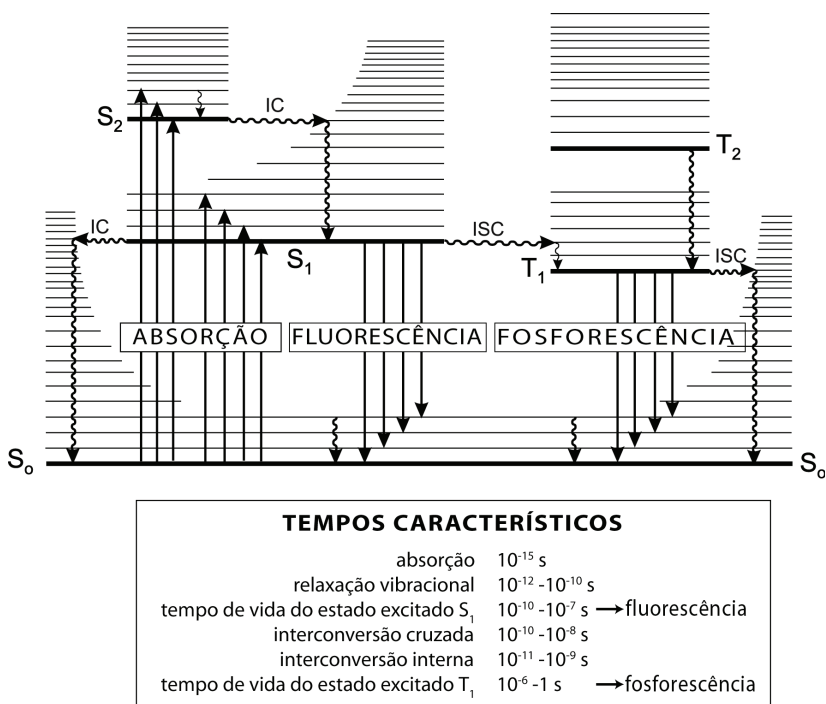


Figura 36. Diagrama de Perri-Jablonski ilustrando absorção e luminescência.

2.5.2 Rendimento quântico

Quando existe interesse especificamente na fluorescência, é utilizado um parâmetro para quantificar a eficiência do material em absorver e re-enviar fótons, chamado rendimento quântico de fluorescência. O rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) é a fração de moléculas excitadas

que retornam ao estado fundamental (S_0) com emissão de fótons. Em outras palavras, esse parâmetro trata da razão do número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. O valor de rendimento quântico é uma boa ferramenta para o estudo de materiais fotoluminescentes. Para essa medida, são utilizados compostos padrões de fluorescência com valores já tabelados de rendimento quântico; dessa forma, o valor obtido é sempre relativo. Os padrões mais utilizados são sulfato de quinina, 2-(4-bifenil)-5-(4-*tert*-butilfenil)-1,3,4 oxadiazol (PBD), rodamina B, entre outros.

2.6. O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL

O 1,3,4-oxadiazol é um anel heterociclo aromático compostos por cinco átomos, neutro e termicamente estável. Sua estrutura molecular é simétrica e planar, com os parâmetros estruturais apresentados na Figura 37.^{135,136}

Na ausência de substituintes, o 1,3,4-oxadiazol se apresenta em forma líquida, incolor e com temperatura de ebulição de 150°C.

Comprimento de ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)
$N_3-N_4 = 1,399$		$C_2-O_1-C_5 = 102,0$
$N_2-N_3 = 1,297$		$O_1-C_2-N_3 = 113,4$
$N_4-C_5 = 1,297$		$C_2-N_3-N_4 = 105,6$
$O_1-C_2 = 1,348$		$N_3-N_4-C_5 = 105,6$
$O_1-C_5 = 1,348$		$O_1-C_5-C_4 = 113,4$

Figura 37. Estrutura do heterociclo 1,3,4-oxadiazol e respectivos comprimentos e ângulos de ligação.

A presença de dois átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio faz com que os átomos de carbono do 1,3,4-oxadiazol apresentem baixa densidade eletrônica, o que torna o heterociclo deficiente de elétrons, atuando assim como um grupo eletro-retirador.

Vários métodos de preparação são descritos para derivados de 1,3,4-oxadiazóis. Contudo, os dois principais protocolos utilizados para síntese do 1,3,4-oxadiazol são a ciclodesidratação de 1,2-diacilhidrazinas,¹³⁷ promovida por reagentes desidratantes do tipo $POCl_3$, $SOCl_2$, H_2SO_4 , PCl_5 , e a desfragmentação de 2-aciltetrazóis, também conhecida como reação de Huisgen.¹³⁸ A desfragmentação do 2-aciltetrazol ocorre via reação de cicloadição 1,3-dipolar mediante a reação de um tetrazol e um cloreto de ácido, liberando nitrogênio gasoso. Ambos os métodos são

ilustrados na Figura 38.

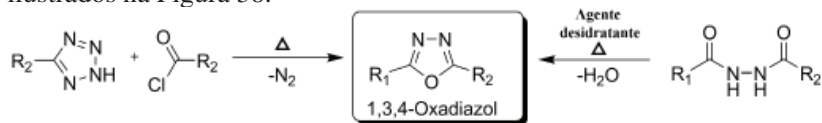


Figura 38. Os dois métodos mais comuns para preparação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

As principais aplicações do heterociclo 1,3,4-oxadiazol está no campo medicinal, onde seus derivados são usados como analgésicos, antipiréticos, diuréticos, antiinflamatórios, antivirais, antibacterianos,^{139,140,141,142} etc. Além disso, derivados do 1,3,4-oxadiazol também são usados como inseticidas e fungicidas.^{143,144}

Embora sejam amplamente conhecidas as aplicações biológicas do 1,3,4-oxadiazol, na década de 90 o leque de aplicações desse heterociclo se estendeu para aplicações tecnológicas. A alta estabilidade térmica, química e a forte fluorescência aliada a altos rendimentos quânticos fazem dos sistemas 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol promissores em aplicações optoeletrônicas.

Materiais derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol têm sido largamente estudados em áreas como polímeros,^{145,146,147} oligômeros,¹⁴⁸ elastômeros,^{149,150} cristais líquidos,^{151,152,153} diodos emissores de luz (OLEDs)^{154,155,156} entre outras.

2.7. LUZ LINEARMENTE POLARIZADA E LUZ CIRCULARMENTE POLARIZADA

A luz é uma onda eletromagnética composta por campos elétricos e magnéticos oscilantes, perpendiculares entre si e transversais na direção de propagação da onda.¹⁵⁷ Em geral, a natureza da luz é não polarizada. Nesse caso, o vetor campo elétrico varia tanto em módulo como em direções de vibração igualmente prováveis. Exemplos desse tipo de luz é a luz do sol e de lâmpadas comuns. Entretanto, filtros e polarizadores podem ser utilizados para obtenção de luz polarizada. Os efeitos de polarização se associam, por convenção, à vibração do campo elétrico da onda eletromagnética. Desse modo, quando o campo elétrico de uma onda oscila ao longo de uma única direção fixa no espaço, diz-se que ela está linearmente polarizada (LP). Por outro lado, quando o campo elétrico (e conseqüentemente o magnético) apresenta uma amplitude constante, mas com uma torção relativa à direção de propagação de maneira que o extremo do vetor campo elétrico descreva um círculo, diz-se que a onda

está circularmente polarizada (CP).

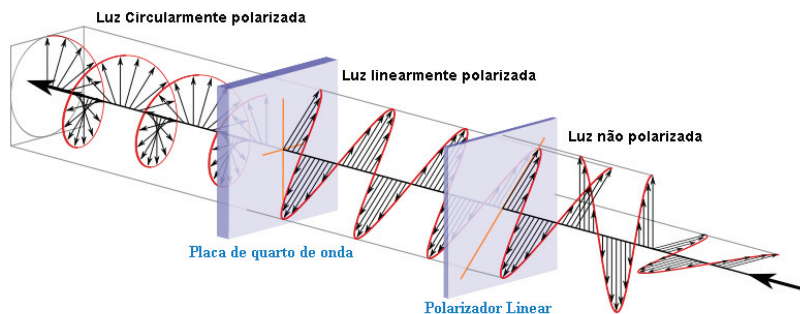


Figura 39. Representação de luz não polarizada, luz linearmente polarizada e luz circularmente polarizada.

Uma série de dispositivos ópticos, como displays de cristal líquido (*LCDs – Liquid Crystal Displays*) exigem luz polarizada.¹⁵⁸ Em tais dispositivos, a luz linearmente polarizada normalmente é obtida por meio de um polarizador na parte de trás da camada líquido-cristalina ativa, a partir de luz não polarizada emitida por uma lâmpada de descarga luminescente (denominada *backlight*) situada na parte de trás do dispositivo. No entanto, um polarizador normalmente absorve 50% da luz, o que leva a uma aumento do consumo de energia o que não é desejável para uso em computadores portáteis e telefones celulares. Além de maior desprendimento de energia, a utilização de polarizadores também significa maior peso e maior custo para esses aparelhos.

Dessa forma, é de especial interesse tecnológico desenvolver materiais que possam apresentar emissão de luz polarizada intrinsecamente. Essa oportunidade foi discutida pela primeira vez em 1995, quando Dyreklev et al.¹⁵⁹ demonstraram que um dispositivo orgânico eletroluminescente com base em polímeros conjugados alinhados emitia luz LP. Eles perceberam que esses dispositivos seriam particularmente úteis como *backlights* para *LCDs* convencionais, pois poderiam tornar o polarizador dispensável.

No entanto, a utilização direta de luz sem os polarizadores exige altas relações de polarização (12 a 200, dependendo da aplicação).¹¹³ O desafio nessa área está no desenvolvimento de um dispositivo que possa apresentar emissão de luz linearmente polarizada a partir de moléculas altamente alinhadas. Há alguns métodos que podem ser utilizados para alcançar essa orientação necessária: filmes Langmuir Blodgett,¹⁶⁰ filmes de

tratamento mecânico,¹²⁹ esfregando os filmes,¹⁶¹ precursor de conversão em substrato alinhado,¹⁶² deposição à vapor¹⁶³ ou incorporação de moléculas orgânicas luminescentes numa matriz líquido-cristalina alinhada.¹⁶⁴

Os métodos citados anteriormente podem ser aplicados apenas para gerar polarização linear da luz; para a polarização circular da luz, a forma mais simples conceitualmente é incorporar quiralidade a um composto líquido-cristalino luminescente.¹¹³ Apesar de esse conceito estar bem difundido na literatura, poucos exemplos descrevem esse fenômeno de emissão de luz CP. Além disso, os valores de polarização circular apresentados por esses materiais são muito baixos,^{165,166,167} o que demonstra a complexidade do tema.

Nesse contexto, as organizações colunares são de grande interesse, pelo fato de exibirem alta organização molecular bidimensional, além da possibilidade de exibirem arquiteturas helicoidais. Destaca-se que até o presente momento não existe nenhum estudo na literatura sobre a emissão de luz CP para sistemas colunares helicoidais luminescentes.

A genialidade é 1% inspiração e 99% transpiração.

Thomas Edison

3 OBJETIVOS

Como já foi discutido anteriormente, a construção de organizações com arquiteturas helicoidais, imitando a natureza, são de grande interesse dentro da química supramolecular e da ciência dos materiais. Contudo, trabalhos que descrevem a relação entre estruturas helicoidais, propriedades mesomorfas e luminescentes ainda são muito escassos na literatura.

Nesse contexto, a presente tese tem como objetivo a preparação de materiais luminescentes, a partir de ligações de hidrogênio, que possam apresentar mesomorfismo colunar estruturado na forma de hélices. Além disso, tem-se como objetivo específico avaliar as propriedades fotofísicas e efeitos de polarização da luz emitida por esses materiais.

Sabe-se que materiais líquido-cristalinos colunares podem ser obtidos através de associações entre ácidos carboxílicos de estrutura curvada e melaminas.^{11,168,120,169,170} Dessa forma, foram desenhadas duas séries distintas de ácidos carboxílicos com estruturas curvadas nas formas de “U” e “V”, capazes de formar complexos autoassociáveis a partir de ligações de hidrogênio com a dodecil-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina e gerar fases líquido-cristalinas. O tipo de complexo supramolecular almejado está representado na Figura 40. As duas famílias de ácidos carboxílicos são derivadas do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, uma série simétrica e outra assimétrica. A estratégia utilizada para obter as estruturas helicoidais se deu pela introdução de centros estereogênicos em complexos colunares.

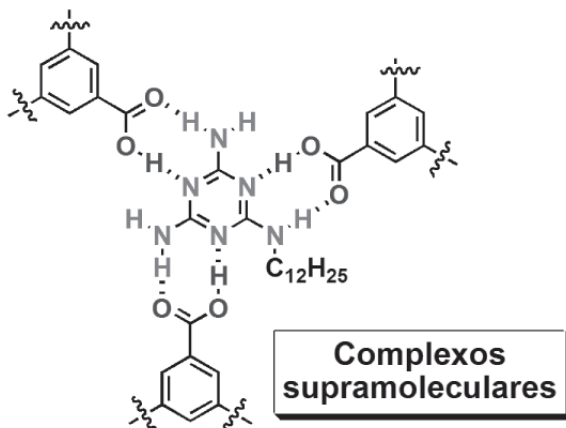


Figura 40. Estruturas dos complexos supramoleculares almejados formados a partir de ligações de hidrogênio entre melamina e ácidos carboxílicos [1:3].

- i) Ácidos carboxílicos simétricos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

A primeira série de ácidos simétricos derivados do 1,3,4-oxadiazol tem como objetivo a formação de associações supramoleculares, a partir de ligações de hidrogênio que possam apresentar mesomorfismo colunar. As associações consideradas entre a melamina e os ácidos são de estequiometria [1:3], respectivamente. Os ácidos carboxílicos almejados para formação dos complexos apresentam diversos tipos de cadeias alquílicas como n-decilóxi, n-dodecilóxi, n-tetradecilóxi e também cadeias quirais derivadas do citronelol, com configuração R e S (Figura 41). Espera-se que, com a introdução de centros estereogênicos, haja a transmissão da quiralidade molecular para a mesofase e assim a formação de estruturas helicoidais com forte emissão fluorescente.

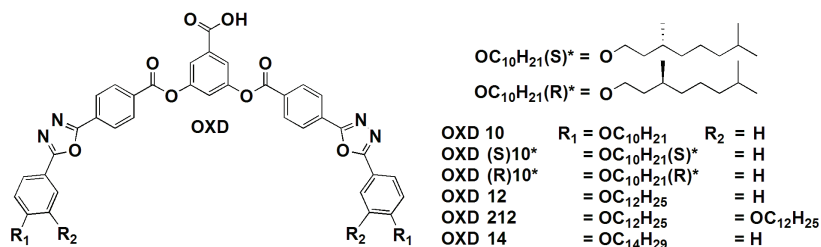


Figura 41. Fórmula estrutural dos ácidos carboxílicos simétricos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol e respectivas notações utilizadas para cada ácido final (OXD).

- ii) Ácidos carboxílicos assimétricos formados por ésteres e 1,3,4-oxadiazol.

Para a segunda série, novamente foram desenhados ácidos carboxílicos derivados do 1,3,4-oxadiazol de forma curvada, porém com a substituição de um anel heterociclo por um grupo éster. Diferentes combinações de cadeias alquílicas quirais e aquirais são utilizadas para gerar mesomorfismo e desenvolver estruturas helicoidais. Os objetivos para esta série são os mesmos da primeira; porém, espera-se que a troca de um anel 1,3,4-oxadiazol por um grupo éster promova a diminuição dos respectivos pontos de fusão (Figura 42). Os complexos considerados entre a melamina e os ácidos são de mesma estequiometria [1:3], respectivamente.

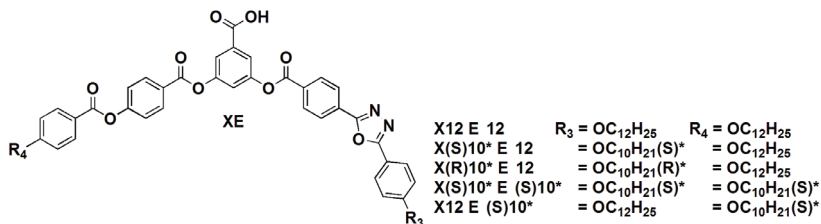


Figura 42. Fórmula estrutural dos ácidos carboxílicos assimétricos formados por ésteres e 1,3,4-oxadiazol e respectivas notações utilizadas para cada ácido final(XE).

Se podes olhar, vê. Se podes ver, repara.

José Saramago

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A discussão dos resultados obtidos nesta tese foi dividida em dois tópicos para melhor exposição dos dados. Cada tópico trata de uma família de ácidos carboxílicos e associações melamina-ácidos.

- 4.1. Associações [1:3] entre melamina e ácidos carboxílicos simétricos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.
- 4.2. Associações [1:3] entre melamina e ácidos carboxílicos assimétricos formados por ésteres e 1,3,4-oxadiazol.

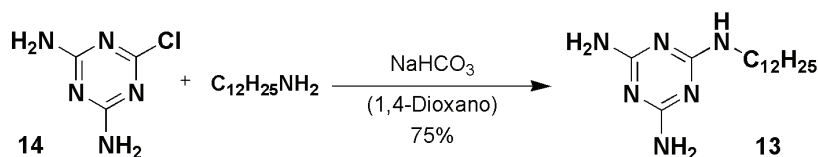
Para simplificar a nomenclatura dos ácidos carboxílicos na discussão dos resultados, foram adotadas siglas específicas para cada série. Ácidos carboxílicos simétricos finais (**1a-f**) derivados do 1,3,4-oxadiazol são chamados de **OXD**, e a sigla é acompanhada de números que correspondem ao número de carbonos presentes nas cadeias alquílicas. Para as associações ou complexos supramoleculares melamina-ácidos, adiciona-se à sigla a letra M, (**M-OXD**), designando a presença da melamina dodecil-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina em proporção [1:3], respectivamente. De forma semelhante para os ácidos carboxílicos assimétricos finais, que apresentam em sua estrutura 1,3,4-oxadiazol e grupos éster (**20a-e**), a nomenclatura escolhida foi **XE**. As siglas desses ácidos assimétricos também são acompanhadas de números - duas dezenas relativas ao comprimento da cadeia alquílicas. A primeira dezena é relativa à cadeia ligada em posição *para* ao 1,3,4-oxadiazol e a segunda dezena é relativa à ala éster presente na molécula.

4.1. ASSOCIAÇÕES [1:3] ENTRE MELAMINA E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS SIMÉTRICOS DERIVADOS DO HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL

4.1.1. Síntese

A preparação das associações [1:3] entre melamina e ácidos carboxílicos simétricos derivados do anel 1,3,4-oxadiazol tem início na síntese da melamina dodecil-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina, usada como centro das associações supramoleculares. A escolha da dodecil-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina se deu pelo fato dessa molécula apresentar um núcleo planar, condição importante para desenvolvimento do mesomorfismo. Além disso, essa molécula possui três grupos amino ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$) e três

átomos de nitrogênio sp^2 intercalados propiciando ligações de hidrogênio mais efetivas devido às interações adjacentes, isso permite a melamina estabelecer ligações de hidrogênio com até três moléculas de ácidos carboxílicos. A opção da melamina mono-aquilada em concreto se deve ao fato de que, em trabalhos anteriores,¹⁶⁸ foi descrita uma alta insolubilidade da melamina não substituída em solventes apolares. Dessa forma, a 2,4-diamino 6-clorotriazina (14) foi reagida com a 1-dodecilamina e bicarbonato de sódio em 1,4-dioxano para gerar o composto 13 com 75% de rendimento, conforme o Esquema 2.^{171,172}



Esquema 2. Síntese da dodecil-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina.

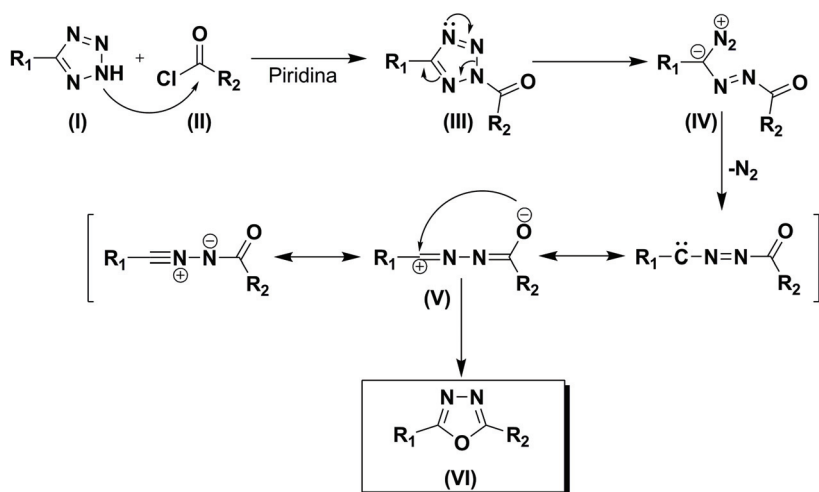
Como já foi dito anteriormente, compostos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol têm sido amplamente empregados em várias áreas industriais e, mais recentemente, estudados para aplicações em dispositivos electro-ópticos,^{173,174,175} devido à forte luminescência, à estabilidade térmica e química, à capacidade de fotocondução, ao transporte de elétrons e ao momento de dipolo. Além disso, compostos com estrutura de 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol apresentam a estrutura curvatura (134°) apta para gerar empacotamentos polares.

Os ácidos carboxílicos finais almejados apresentam cadeias alquílicas com dez (10), doze (12) e quatorze (14) carbonos, a fim de estudar as influências das mesmas no comportamento térmico. Além disso, dois ácidos finais simétricos apresentam cadeias alquílicas ramificadas com dez (10) átomos de carbono e centros estereogênicos de configuração R e S. A introdução das cadeias quirais nesses ácidos pode levar ao desenvolvimento de mesofases colunares helicoidais.

A síntese dos ácidos carboxílicos simétricos (OXD) derivados do anel 1,3,4-oxadiazol tem início na preparação do ácido 4-{5-[4-(deciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzóico (3a). Essa molécula será usada como bloco de construção para as moléculas finais.

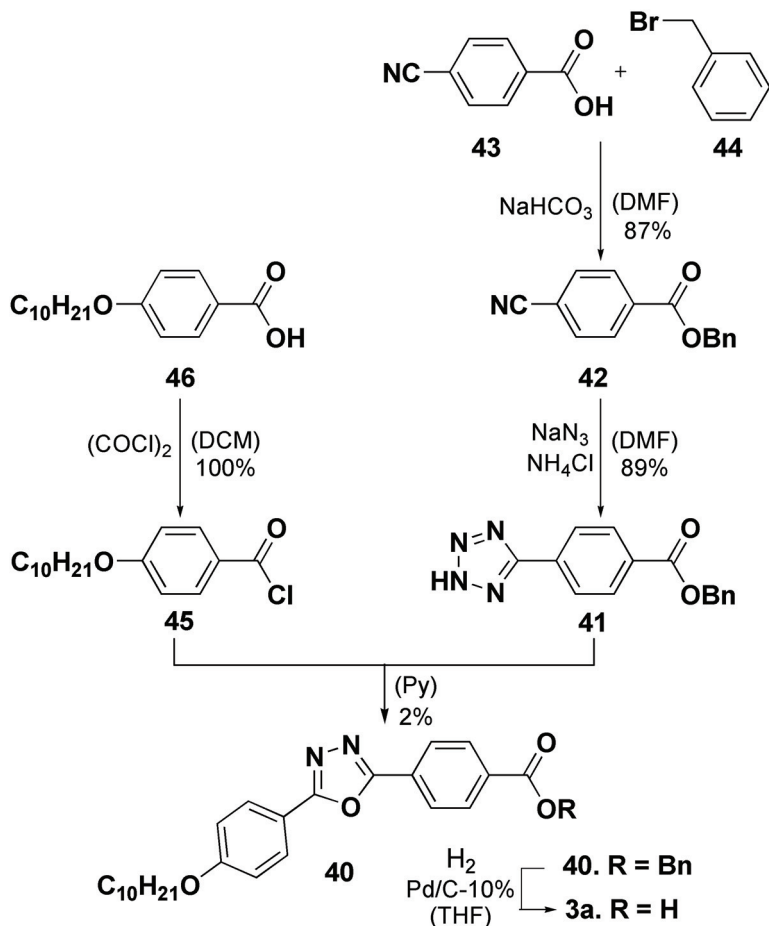
Contudo, observou-se que moléculas derivadas de ácidos 4-(5-fenil-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzóico não são descritas na literatura. Dessa forma, foi planejada uma rota sintética utilizando a reação de Huisgen,¹³⁵ por se tratar de uma metodologia bem estabelecida. A reação de Huis-

gen ocorre pela desfragmentação de 2-aciltetrazois, que são obtidos ao reagir um tetrazol (I) e um cloreto de ácido (II) em piridina. O processo reacional envolve duas etapas: na primeira, ocorre a acilação do anel tetrazólico gerando o intermediário 2-aciltetrazois (III); na sequência, há um rearranjo com eliminação de nitrogênio e posterior formação do anel 1,3,4-oxadiazol (VI) (Esquema 3).



Esquema 3. Mecanismo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Dessa maneira, foi traçada uma rota sintética convergente até o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, conforme o Esquema 4.



Esquema 4. Rota sintética para obtenção da molécula **40**.

A rota sintética traçada para obter a molécula **40** precursora do intermediário-chave **3a** tem início com a benzilação do ácido 4-ciano-benzóico **43** com brometo de benzila em dimetilformamida. Depois de o grupo ácido ser protegido, a nitrila **42** foi reagida com cloreto de amônio e azida de sódio para gerar o heterociclo tetrazol **41**. As duas primeiras reações dessa rota sintética levaram diretamente aos seus produtos correspondentes, que foram devidamente isolados e caracterizados, apresentando ótimos rendimentos (87-89%). Contudo, quando foi realizada a reação de Huisgen, reagindo o tetrazol **41** com o cloreto de ácido **45**, obtido a partir ácido 4-(decilóxi)benzóico (**46**), obteve-se um rendimento de so-

mente 2% para composto **40**. Essa reação foi repetida inúmeras vezes, variando o tempo de reação de quatro até 24 horas, mas o rendimento apresentado nunca superou 2%. A seguir, é apresentado o espectro de RMN ^1H do composto **40** (Figura 43), o que caracteriza a formação do produto, ainda que em baixo rendimento. O espectro de RMN ^1H obtido para o composto **40** descarta a possibilidade de esse composto ser instável e se decompor durante o tratamento da reação ou purificação.

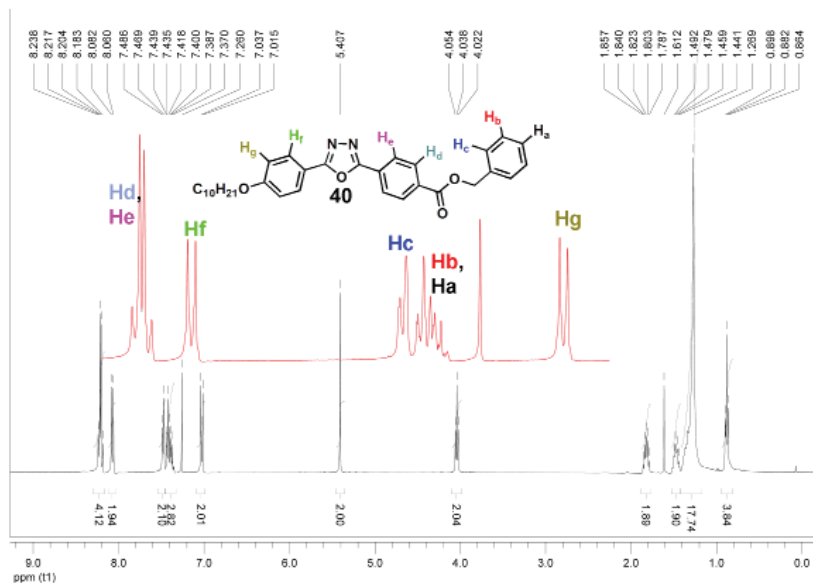
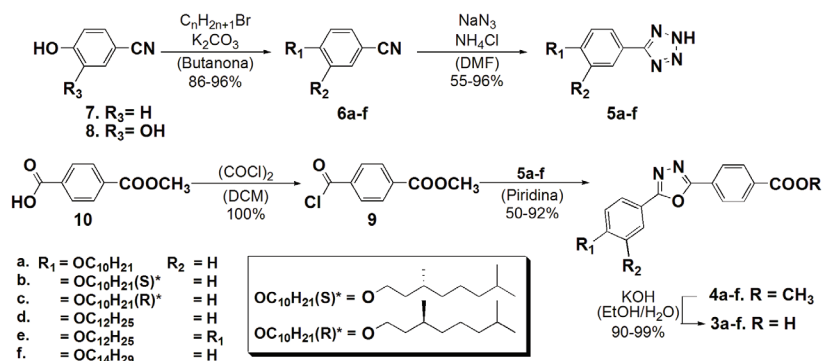


Figura 43. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) para o composto **40** em CDCl_3 (região aromática ampliada em vermelho).

Como já foi dito anteriormente, derivados ácidos do sistema 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol não são descritos na literatura. Dessa forma, acredita-se que o baixo rendimento da reação de Huisgen pode ser fruto da presença da carbonila em posição *para* ao anel tetrazol. Essa disposição provavelmente leva à diminuição do caráter nucleofílico do anel tetrazol, o que torna o ataque do ânion tetrazolato menos efetivo sobre o cloreto de ácido, e, por consequência, a formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol não ocorre.

Levando em conta o baixo rendimento obtido na síntese do intermediário **40**, uma nova rota sintética foi traçada, invertendo os grupos reacionais do cloreto de ácido e tetrazol.

A nova rota sintética foi traçada conforme o Esquema 5.



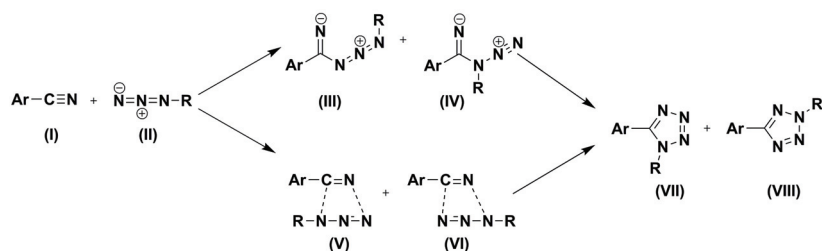
Esquema 5. Rota sintética alternativa para síntese das moléculas **3a-e**.

A rota alternativa de preparação para o ácido 4-{5-[4-(deciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzóico **3a** e seus respectivos homólogos ainda conta com a reação de Huisgen para formação do 1,3,4-oxadiazol; porém, agora, o anel tetrazólico está ligado a um grupo fenilalcoxílico e o cloreto de ácido é proveniente do monoácido tereftálico.

Dessa forma, a preparação tem início na O-alkilação da 4-hidroxibenzonitrila (**7**) e 3,4-dihidroxibenzonitrila (**8**), com os respectivos brometos de alquila, carbonato de potássio e butanona. Em seguida, foi realizada uma cicloadição [3+2] para geração dos feniltetrazóis **5a-f** entre as nitrilas **6a-f** e azida de amônio, formada a partir da reação do cloreto de amônio e azida de sódio em dimetilformamida.

Na literatura, existem bastantes controvérsias sobre o mecanismo da reação de formação dos anéis tetrazóis (Esquema 6). Inicialmente, acreditava-se que essa reação funcionasse por um mecanismo iônico de duas etapas,^{176,177} onde o íon N₃⁻ realizaria um ataque nucleofílico sobre o carbono da nitrila, levando à formação dos intermediários **III** e **IV**, seguidos pela ciclização do anel, o que levaria aos tetrazóis **VII** e **VIII**. Utilizando azotetos, esse mecanismo parece razoável; entretanto, quando azidas alquílicas são utilizadas, observa-se a formação específica apenas dos tetrazóis **III**, sugerindo, assim, que essas reações funcionam por um mecanismo simultâneo característico de uma cicloadição [3+2]. Recentemente, essas hipóteses foram discutidas por Sharpless et al.,¹⁷⁸ que realizaram vários cálculos teóricos utilizando a teoria funcional da densidade (método B3LYP) a respeito da estabilidade dos intermediários formados. Foi observado que, em condições neutras, os intermediários **III** e **IV** são

realmente instáveis para serem formados, logo é pouco plausível que a reação ocorra por esse caminho. Por outro lado, verificando os estados de transição da cicloadição [3+2], observa-se que o estado **V** é bem mais estável que o **VI** (diferenças de 3.9 a 9.7 Kcal), o que justifica a formação específica do isômero **VII**. Dessa forma, o caminho mais aceito para essa reação é o mecanismo concertado. Ressalta-se que na síntese dos tetrazóis **5a-f** não foi observada a formação de regioisômeros, pelo fato de que $R = H$ e essas estruturas apresentam rápido prototropismo.¹⁷⁹



Esquema 6. Mecanismo de formação do anel tetrazol.

Após sintetizar e caracterizar os respectivos tetrazóis **5a-f**, preparou-se o metil 4-(clorocarbonil)benzoato, utilizando cloreto de oxalila em diclorometano com algumas gotas de dimetilformamida seca como catalisador. Depois de quatro horas de agitação, sob temperatura ambiente, o ácido **10** foi completamente convertido no respectivo cloreto, que é quantitativamente isolado através da simples evaporação do diclorometano e cloreto de oxalila em rotaevaporador. O cloreto de ácido **9** é imediatamente reagido com o respectivo tetrazol (**5a-f**) em piridina, o que leva à formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol (**4a-f**), prontamente identificado por sua elevada fluorescência azul sob luz UV. A purificação dos compostos **4a-f** por cromatografia em coluna de sílica não foi possível, sendo obtidas misturas de ácido carboxílico com o respectivo produto desejado; assim, foi realizada a purificação por cromatografia em coluna de alumina. Dessa forma, os produtos foram isolados com rendimentos de 50-92%. Um aspecto que chama atenção nas reações que levam aos compostos **4a-f** é a elevada quantidade de nitrogênio liberado, o que já era esperado para a reação de Huisgen; entretanto, para a reação de formação do composto **40**, esse fato não era observado. O espectro de RMN ¹H, que caracteriza o composto **4d**, é apresentado na Figura 44. As atribuições de hidrogênios para esse composto foram confirmadas por experimentos de COSY (em anexo). Para o espectro de RMN ¹H, percebe-se um fato

interessante: os sinais relativos aos hidrogênio Ha e Hb são resumidos em apenas um singleto em 8,19 ppm. Isso se deve ao fato de que os hidrogênios entre o grupo metil éster e o anel 1,3,4-oxadiazol são acidentalmente equivalentes.

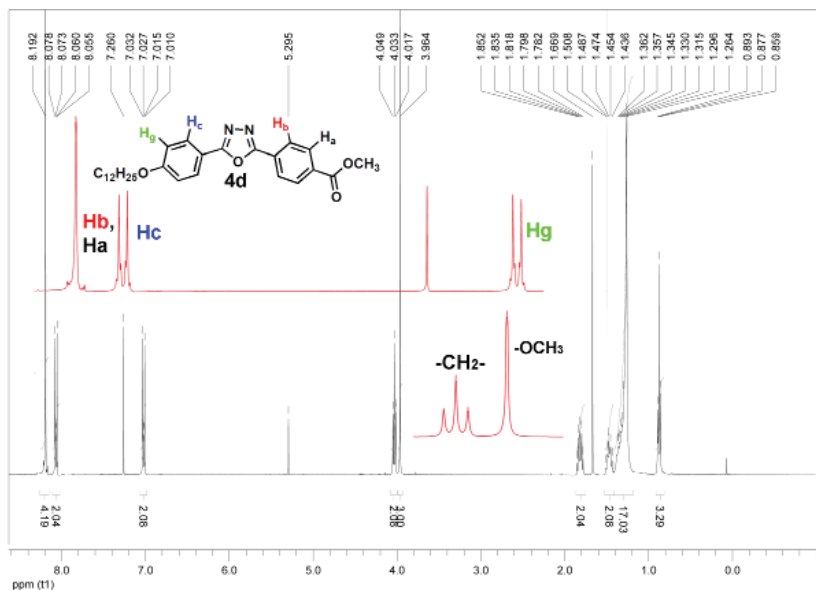
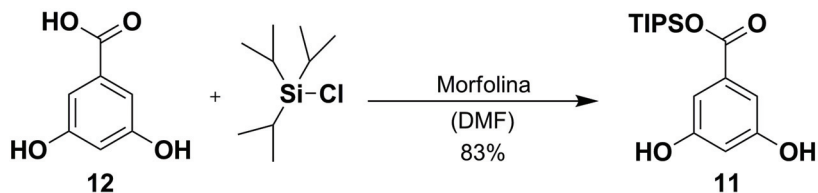


Figura 44. Espectro de RMN ¹H (400 MHz) para o composto **4d** em CDCl₃ (região aromática ampliada em vermelho).

Após isolar e caracterizar os compostos **4a-f**, foram feitas as reações de hidrólise do grupo éster usando hidróxido de potássio em uma solução hidroalcoólica (etanol/água); os respectivos ácidos **3a-f** foram obtidos com rendimentos excelentes de 90-99%. Os ácidos **3a-f** apresentaram baixa solubilidade em quase todos os solventes comerciais e seus espectros de RMN foram obtidos com uma mistura de clorofórmio e dimetilformamida deuterados.

Uma vez prontos os intermediários-chave **3a-f**, foi sintetizada a molécula de 3,5-dihidroxibenzoato de triisopropilsilano (**11**),¹⁸⁰ Esquema 7. Essa molécula é outro intermediário muito importante na síntese dos compostos finais, pois tem a função de, juntamente com os heterociclos 1,3,4-oxadiazol, gerar a curvatura adequada aos ácidos carboxílicos finais. A síntese do éster **11** se dá a partir da reação de proteção do ácido 3,5-dihidroxibenzoico (**12**) reagido com cloreto de triisopropilsilano em

dimetilformamida e morfolina. O produto **11** é obtido com 83% de rendimento. Essa reação de proteção do ácido **12** apresenta uma peculiaridade onde os maiores rendimentos são obtidos na escala de miligramas (máximo 1000 mg de ácido) e o aumento da escala leva a uma diminuição na conversão para o produto.¹⁸¹



Esquema 7. Reação de proteção do ácido 3,5-dihidróxibenzoico com TIPS.

A Figura 45 apresenta o espectro de RMN ¹H do composto **11**, onde é possível verificar o sucesso da reação de proteção do ácido 3,5-dihidróxibenzoico pelo multipeto em 1,40 ppm referente a três hidrogênios (-CH-) e um dublete em 1,12 ppm(-CH₃), proporcional a dezoito (18) hidrogênios provenientes do grupo protetor triisopropilsilano.

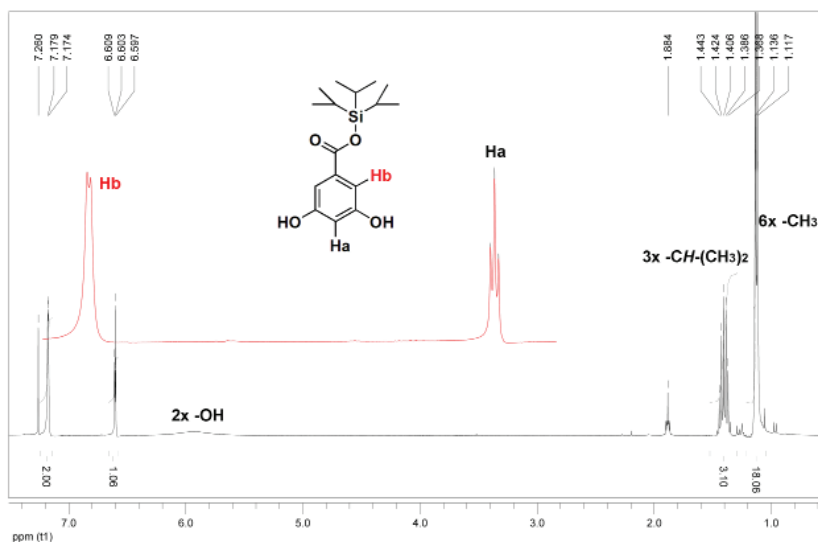
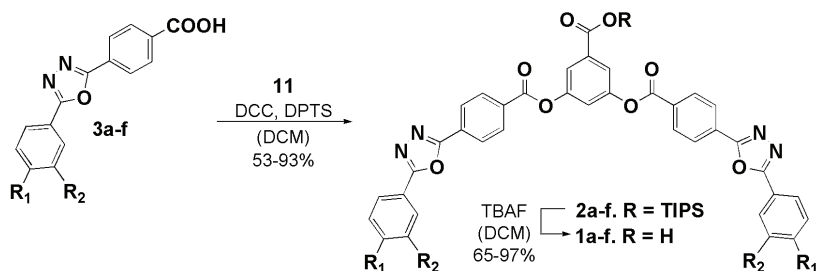


Figura 45. Espectro de RMN ¹H (400 MHz) para o composto **11** em CDCl₃ (região aromática ampliada em vermelho).

Na sequência, a rota sintética procedeu-se conforme o Esquema 8, com reações de esterificação usando um equivalente do composto difenol **11** para dois equivalentes dos ácidos **3a-f**. Essas reações foram realizadas inicialmente utilizando o procedimento de Steglich,¹⁸² com *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC), 4-*N,N'*-dimetilaminopiridina (DMAP), porém não houve a formação do produto desejado. Após mais duas tentativas com DCC/DMAP, com quantidade catalíticas e equimolares de DMAP, foi confirmada a inviabilidade da reação de Steglich para esses produtos e a metodologia sintética foi modificada. A seguinte metodologia escolhida para a reação de esterificação foi a partir da preparação do cloreto de ácido da molécula **3a**, usando cloreto de oxalila.¹⁸³ Esse método foi escolhido pela irreversibilidade da reação e o fácil tratamento da mesma. Assim, o cloreto de ácido previamente preparado a partir da molécula **3a** foi reagido com o difenol **11** em diclorometano, porém novamente o produto desejado não foi obtido. Um detalhe importante sobre essas reações é que, mesmo através do monitoramento por cromatografia em camada delgada, não foi observada a formação de produtos para ambas as reações. A última metodologia testada para obtenção dos ésteres **2a-f** se utilizou do procedimento de Moore e Stupp,¹⁸⁴ com (*N,N*-dimetilamino)piridina-4-toluenosulfonato (DPTS) e *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) em diclorometano seco a 25°C. Essa metodologia se mostrou bastante eficiente, havendo a extinção total dos reagentes de partida em 48 horas. O sucesso dessa reação é atribuído especialmente à presença do ácido 4-tolueno sulfônico, pois o mesmo favorece os processos de transferência de hidrogênio da reação, o que leva à formação dos respectivos produtos.¹⁸⁵ Os compostos **2a-f** diesterificados com DCC/DPTS apresentaram bons rendimentos, variando de 53-93%.



Esquema 8. Preparação dos ácidos carboxílicos OXD finais.

A Figura 46 apresenta um espectro de COSY ampliado para a região aromática do composto **2d**, onde é possível observar as respectivas correlações de cada hidrogênio aromático.

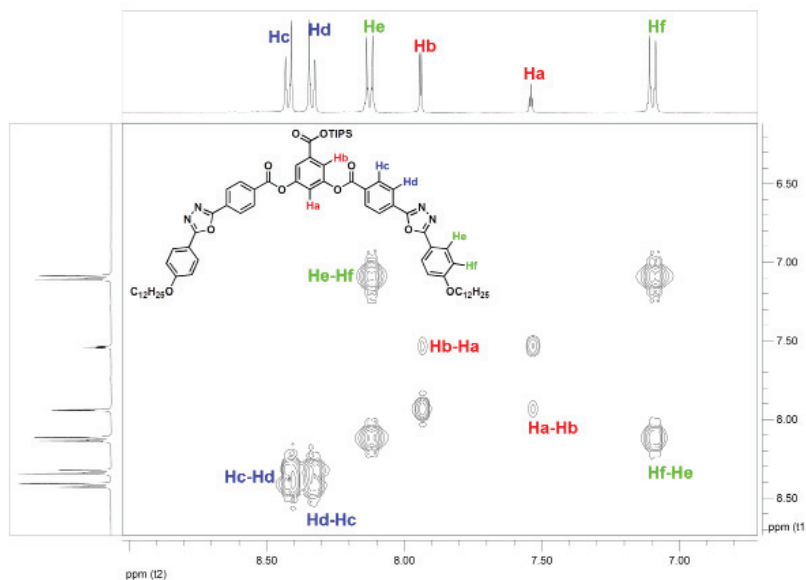


Figura 46. Espectro de COSY (400 MHz) para o composto **2d** em CD_2Cl_2 .

Os ácidos carboxílicos finais foram obtidos através da desproteção dos ésteres **2a-f**. A reação de desproteção do grupo triisopropilsilano (TIPS) foi realizada com uma solução de fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF) 1M a -78°C utilizando um banho de isopropanol e nitrogênio para resfriamento.¹⁸⁰ Após duas horas de reação, o reagente é convertido no produto final.

Os rendimentos obtidos para os ácidos carboxílicos **1a-f** foram de 65 a 97%. A Tabela 2 apresenta os rendimentos de todas as reações realizadas até a obtenção dos compostos finais.

Tabela 2. Rendimentos apresentados para as reações envolvidas na síntese dos ácidos carboxílicos simétricos.

Comp.	6 (Alquil.)	5 (Cicloadição)	4 (Oxadiazol)	3 (Hidr.)	2 (Esterif.)	1 (Desprot.)
a	96	96	55	96	53	65
b	94	85	77	97	70	80
c	88	72	92	90	66	97
d	86	55	73	99	90	74
e	96	97	50	99	93	97
f	93	66	55	95	72	91

A caracterização da estrutura química dos compostos foi realizada por espectroscopia de IV, RMN ^1H , ^{13}C , COSY, DEPT e espectrometria de massas de alta resolução (MALDI-TOF). Para os ácidos carboxílicos finais **1a-f** (OXD), além dos métodos de identificação citados acima, foram também realizadas as análises elementares de CHN.

Os espectros de RMN de ^1H e APT do composto **1f** (OXD14) em CDCl_3 , apresentados nas Figuras 47 e 48, estão em concordância com a estrutura almejada. O espectro de RMN de ^1H mostrou um tripleto e um dublete em 7,77 e 7,35 ppm, bastante definidos, relativos aos hidrogênios (Ha e Hb) do anel central que acoplam entre si ($J = 2,0$ Hz). Outro sinal importante é um conjunto de dois dubletes em 8,23 e 8,16 ppm, com área relativa a oito hidrogênios. Esses conjunto é relativo aos hidrogênios dos anéis fenílicos entre o grupo éster e o heterociclo 1,3,4-oxadiazol ($J = 8,4$ Hz). O espectro de APT para o composto **1f** apresenta os dezesseis (16) sinais relativos aos carbonos aromáticos dessa molécula, onde é possível identificar os dez carbonos quaternários como sinais positivos e seis negativos, relacionados aos carbonos terciários. Destacam-se os sinais mais deslocados em 166,2; 164,9; 163,4; 162,8 e 161,4 ppm referentes às duas carbonilas, aos dois carbonos do 1,3,4-oxadiazol e ao carbono quaternário ligado à cadeia alquílica.

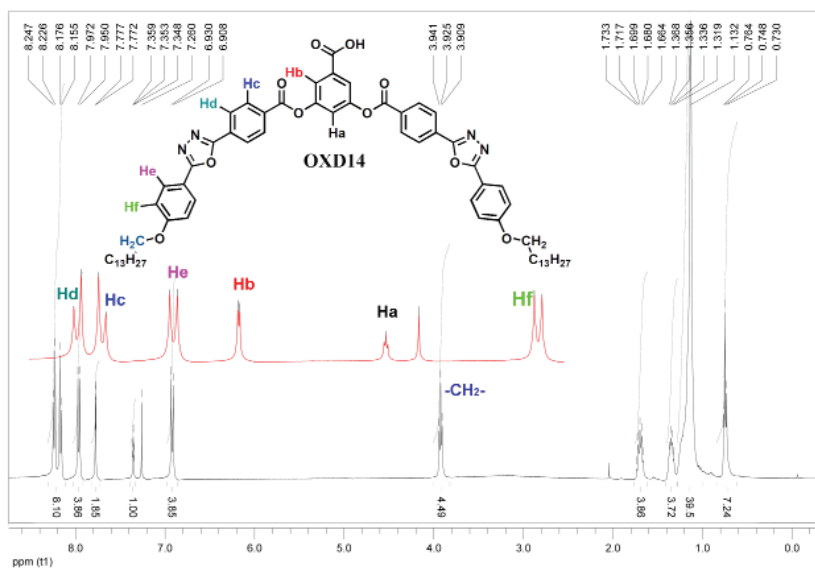


Figura 47. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) para o ácido final OXD14 em CDCl_3 (região aromática em vermelho).

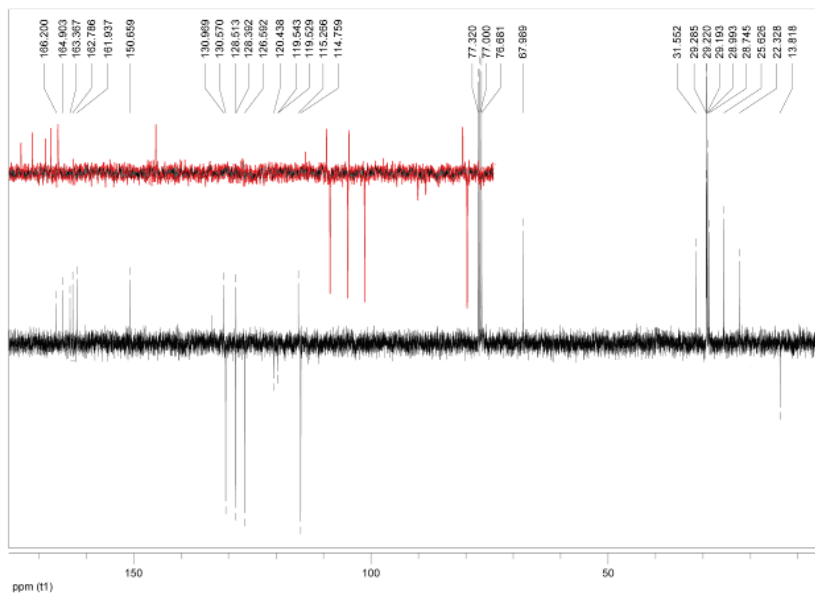
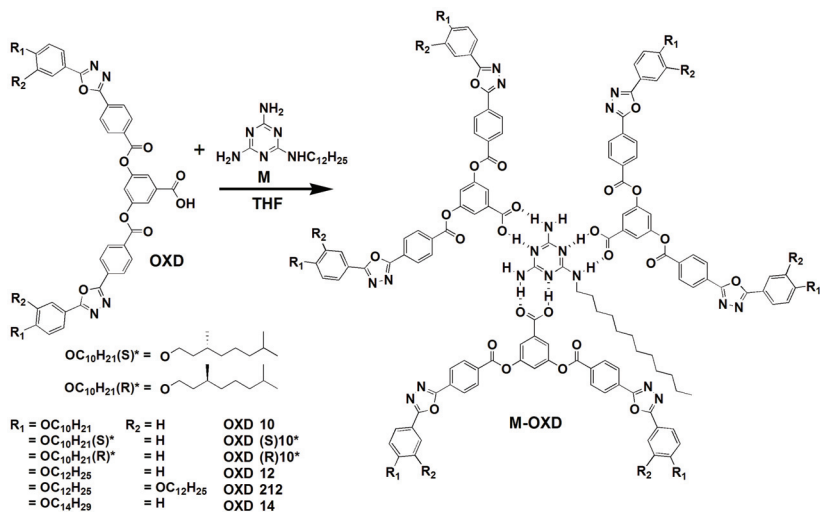


Figura 48. Espectro de APT (100 MHz) para o ácido final **OXD14** em CDCl₃ (em vermelho região aromática).

4.1.2. Preparação e caracterização das associações M-OXD

Depois de sintetizados e caracterizados os ácidos carboxílicos finais (**OXD**) e a melamina alquilada (**M**), as associações **M-OXD** foram preparadas conforme o Esquema 9. A preparação das associações consistiu em dissolver um equivalente da melamina (**M**) e três equivalentes do ácido carboxílico **OXD** em beakers separados com o mínimo de solvente necessário – no caso, THF. É importante que todo o material esteja dissolvido, para que as ligações de hidrogênio possam ser estabelecidas na estequiometria esperada. Após a total solubilização, as soluções são misturadas e a solução resultante é agitada à temperatura ambiente por 24 horas; posteriormente, o solvente é retirado em rotaevaporador e a respectiva associação **M-OXD** é obtida.

Geralmente, a formação dessas associações ou complexos ocorre através da evaporação do solvente à temperatura ambiente; porém, observou-se que a evaporação lenta do THF permite a precipitação do ácido **OXD**, de modo que não se obtém um material homogêneo ao final.



Esquema 9. Preparação dos complexos **M-OXD** a partir dos ácidos **OXD** e melamina **M**.

A formação dos complexos **M-OXD** foi estudada por infravermelho e espectroscopia de RMN. Através da comparação dos espectros de infravermelho dos ácidos carboxílicos **OXD**, melamina **M** e associações **M-OXD**, percebe-se mudanças características para esses materiais. A primeira mudança é correspondente às bandas dos grupos NH da melamina, que são suprimidas pela formação do complexo. Da mesma forma, ocorre uma diminuição da intensidade da banda O-H referente ao ácido carboxílico. Para as carbonilas envolvidas na formação de ligações de hidrogênio, também são observados deslocamentos; ácidos **OXD** puros apresentam deslocamentos de 1698 cm^{-1} ; para o complexo **M-OXD**, a banda correspondente à carbonila é deslocada para 1703 cm^{-1} .

Os espectros de RMN ^1H mostram claramente a formação do complexo **M-OXD** em solução, onde é assumido que existe um equilíbrio rápido entre o complexo tetrâmero e seus componentes.¹⁶⁸ A Figura 49 apresenta uma comparação dos espectros de hidrogênio do ácido **OXD**, da associação **M-OXD** e da melamina **M**. É possível observar, com clareza, os deslocamentos dos cinco hidrogênios provenientes da melamina, responsáveis pelas ligações de hidrogênio. A formação das associações desloca os cinco hidrogênios NH da melamina para campos mais baixos e, dessa forma, os hidrogênios que aparecem em 5,21 (CH_2NH) e 5,32 (d, NH) ppm antes da formação do complexo são deslocados para 6,85

(t, CH_2NH), 6,50 (s, NH) e 5-6 (s, NH, muito largo e baixo) ppm quando associados em clorofórmio.

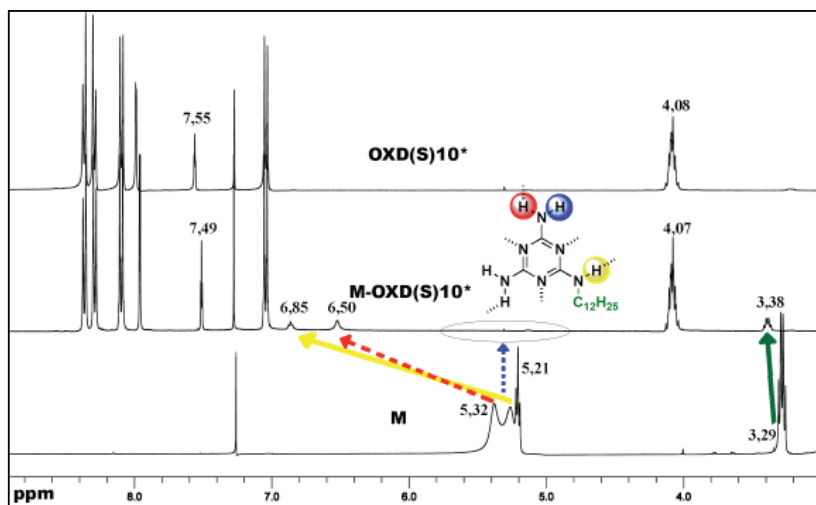


Figura 49. Espectros de RMN ^1H (400 MHz) do ácido **OXD(S)10***, da associação [1:3] **M-OXD(S)10*** e **M** em CDCl_3 .

Uma vez formado o complexo, outros sinais da melamina também apresentam deslocamentos, assim como o metileno (3,38 ppm) da cadeia alquílica da melamina e os hidrogênios do anel central aromáticos (7,55 ppm) do ácido **OXD(S)10***, porém, são deslocamentos menores.

Para confirmar a presença de interações de hidrogênio em solução entre a melamina **M** e o ácido **OXD**, foram realizados experimentos de espectroscopia de difusão ordenada (DOSY).^{186,187,188} Essa técnica permite que os coeficientes de difusão possam ser correlacionados com a composição molecular, observando-se os deslocamentos químicos. A difusão de espécies químicas em um solvente depende de seu tamanho molecular e do volume hidrodinâmico. Segundo esse princípio, a formação de complexos pode promover mudanças no coeficiente de difusão molecular. Dessa maneira, a formação de ligações de hidrogênio em solução pode ser detectada pela quantificação dos respectivos coeficientes de difusão. Experimentos de DOSY foram realizados para o ácido **OXD10*(S)** e a melamina (**M**) puros, e o complexo **M-OXD10*(S)** em solução de CD_2Cl_2 (Figura 50). Os sinais correspondentes aos hidrogênios dentro do complexo **M-OXD10*(S)** têm o mesmo coeficiente de difusão ($5,0 \times 10^{-10}$

$\pm 0,03 \text{ m}^2/\text{s}$). Esse valor corresponde ao coeficiente aparente de difusão do complexo, porque há troca rápida entre o complexo e os componentes na escala de tempo de RMN. Além disso, o coeficiente medido para o complexo supramolecular é menor do que o coeficiente de difusão do ácido ($5,6 \times 10^{-10} \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{s}$) e muito menor do que a melamina ($12,6 \times 10^{-10} \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{s}$), o que pode ser explicado pelo fato de a melamina e o ácido **OXD(S)10*** estarem difusos dentro das mesmas espécies supramoleculares em solução.

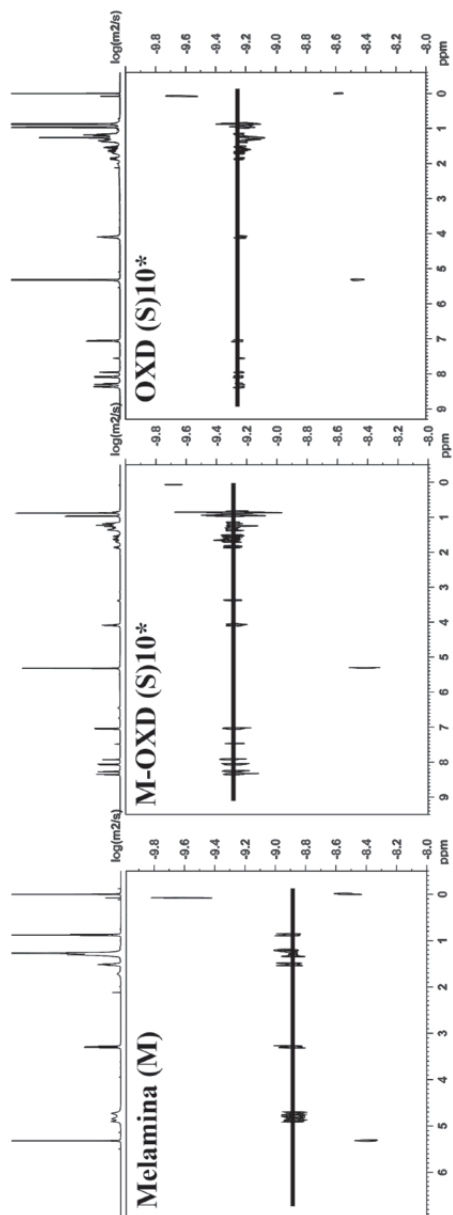


Figura 50. Espectros de DOSY da melamina M, ácido OXD(S)10* e a associação [1:3] M-OXD(S)10* em solução de CD_2Cl_2 . A parte superior apresenta os respectivos espectros de RMN ^1H , abaixo são representados os valores de coeficiente de difusão D, expressos em $-\log D$.

Os espectros de RMN ^{13}C também apresentam deslocamentos devido à formação dos complexos supramoleculares. A Figura 51 mostra dois espectros de carbono do ácido **OXD(S)10*** e de seu respectivo complexo [1:3] **M-OXD(S)10***, onde os deslocamentos químicos evidenciam a formação das ligações de hidrogênio em solução de CDCl_3 . Observa-se que os sinais mais afetados são para os carbonos do anel central. Obviamente o carbono referente à carbonila sofre maior deslocamento com a formação do complexo, passando de 166,3, quando livre, para 169,1 ppm, quando associada com a melamina. Os carbonos na posição *orto* e *para* em relação ao grupo ácido também sofrem deslocamentos com a formação do complexo em solução, porém com menor deslocamento químico. Os carbonos em *orto* são deslocados de 120,6 para 120,9 ppm, enquanto o carbono em *para* passa de 119,8 para 120,0 ppm.

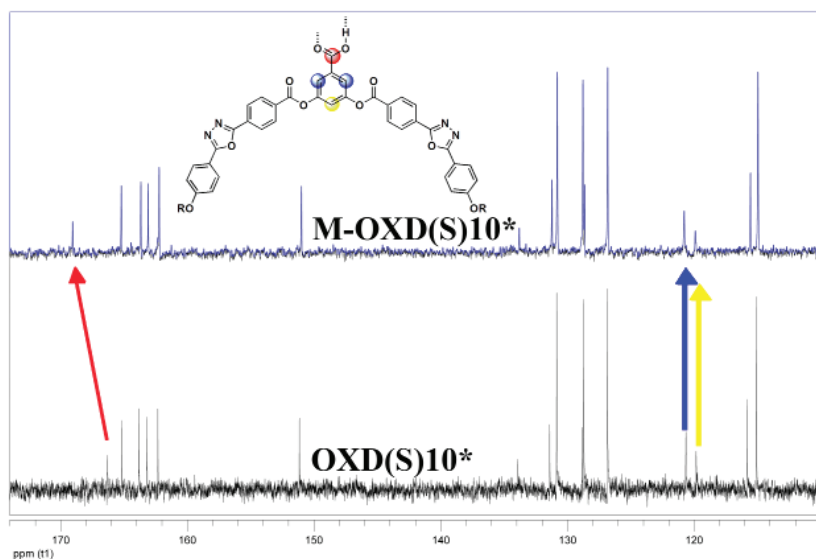


Figura 51. Espectros de RMN ^{13}C (100 MHz) do ácido **OXD(S)10*** e **M-OXD(S)10*** onde são vistos os deslocamentos provocados pela formação da associação em solução de CDCl_3 .

Além das técnicas aqui empregadas para caracterizar a formação dos complexos supramoleculares, também são utilizadas técnicas de RMN em fase sólida.^{169,170}

Após estudar o comportamento desses materiais em solução e em fase sólida (infravermelho) e comprovar a existência das interações de

hidrogênio entre os ácidos **OXD** e a melamina **M**; assim, prosseguiu-se para a caracterização térmica desses materiais autoassociados.

4.1.2.1. Estudo da formação de ligações de hidrogênio em solução

Como já foi dito anteriormente, é assumido que o complexo tetrâmero **M-OXD** em solução está em rápido equilíbrio com seus respectivos componentes. No entanto, a fim de determinar a estequiometria predominante em solução, foi utilizado o método de Job (também chamado de método da variação contínua). O método de Job é o método gráfico mais utilizado para a determinação de estequiometrias em solução mediante medidas de RMN.^{189,190,191} Esse método consiste na valoração dos deslocamentos químicos apresentados por distintas soluções de complexos supramoleculares. Essas soluções apresentam diferentes concentrações das moléculas formadoras do complexo supramolecular. O intervalo de estudo dessas soluções é dado por $0 < [M]_0 / ([M]_0 + [OXD]_0) < 1$, sendo que a concentração de $[M]_0 + [OXD]_0$ é constante e igual a 8,2 mM.

A Figura 52 mostra os espectros de RMN ¹H em diferentes concentrações de soluções **M-OXD(S)10***, que vão desde a melamina (**M**) pura até o ácido **OXD(S)10*** puro. Podem-se observar nesses espectros três deslocamentos de sinais para campos mais baixos, que são muito significativos, e correspondem aos hidrogênios -NH₂ e -NH- da melamina.

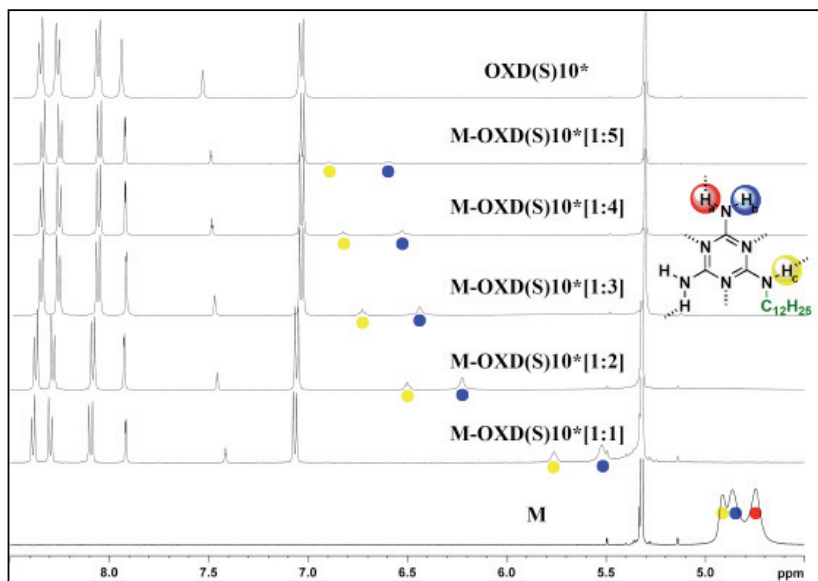


Figura 52. Espectros de RMN ^1H (500 MHz) para soluções de diferentes concentrações de melamina (**M**) e ácido **OXD** em CD_2Cl_2 . Deslocamentos de hidrogênios da melamina assinalados com pontos coloridos.

A partir dos deslocamentos apresentadas por esses hidrogênios, foi realizada a plotagem do gráfico de Job (Figura 53), onde a abscissa é a fração molar do ácido (χ_{OXD}) e a ordenada é o produto de χ_{OXD} e os deslocamentos químicos correspondentes aos hidrogênios envolvidos nas ligações de hidrogênio ($\chi_{\text{OXD}} \cdot \Delta\delta$).

O máximo de cada gráfico corresponde à estequiometria do complexo melamina-ácido **OXD** em solução. Para os três hidrogênios estudados, o máximo foi $\chi_{\text{OXD}} = 0,5$, o que significa que o complexo majoritário em solução tem a estequiometria [1:1] **M-OXD**.

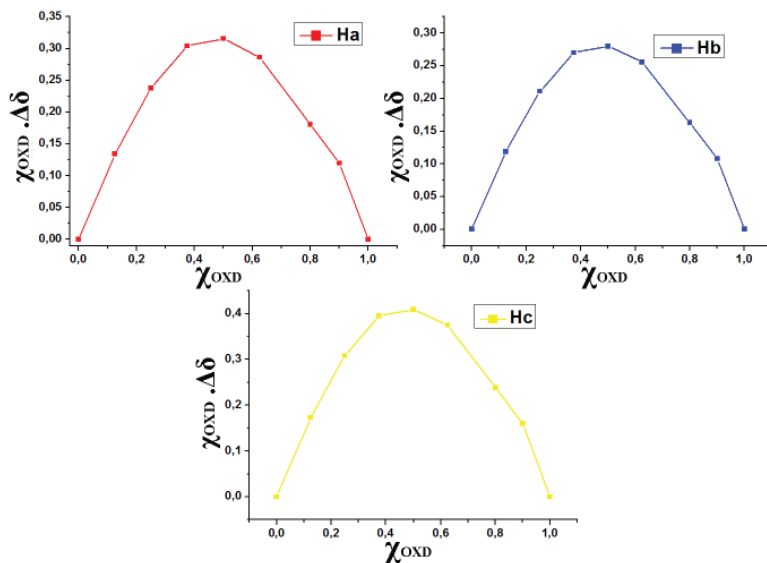


Figura 53. Gráficos de Job para os sinais relativos aos hidrogênios da melamina deslocados durante a formação da associação **M**-ácido **OXD** em solução de CD_2Cl_2 .

Além da estequiometria dos complexos, as medidas de RMN com diferentes concentrações podem ser utilizadas para estipular a constante de associação de complexos supramoleculares.¹⁹² Assim, uma vez conhecida a estequiometria da espécie em solução, é determinada sua constante de associação (K_a) mediante o método dos deslocamentos químicos.

Os experimentos de valoração dos deslocamentos foram repetidos, porém mantendo $[M]_0$ constante em 9,2 mM enquanto a concentração de ácido **OXD(S)10*** foi variada. Como o ácido **OXD(S)10*** apresentou uma solubilidade limitada em diclorometano, o experimento de determinação de K_a foi realizado em CD_2Cl_2 e também THF- d_8 . A Tabela 3 apresenta as concentrações de ácido **OXD(S)10*** utilizadas no experimento de determinação de K_a e os respectivos deslocamentos observados para os hidrogênios H_a e H_b da melamina **M** em CD_2Cl_2 .

Tabela 3. Deslocamentos químicos observados para os hidrogênios H_a e H_b da melamina frente diferentes concentrações de ácido carboxílico **OXD(S)10*** em CD_2Cl_2 .

Concentração de Ácido (OXD(S)10*) Mol	Deslocamento ^a NH_a	Deslocamento ^a NH_b
0,0013	0,23	0,33
0,0026	0,75	0,87
0,0038	1,08	1,22
0,0051	1,45	1,61
0,0064	1,57	1,74
0,0076	1,68	1,86
0,0089	1,72	1,91
0,0102	1,77	1,95
0,0115	1,80	1,99
0,0127	1,83	2,02
0,0140	1,84	2,03
0,0153	1,89	2,08

^a Deslocamentos em ppm. ^b Concentração da melamina constante 0,009 mol.L⁻¹.

As Equações 1 e 2 descrevem a constante de formação da associação (K_a) para **M-OXD** em estequiometria [1:1], com base no resultado da observação dos deslocamentos relativos aos hidrogênios da melamina (para simplificação das fórmulas o ácido **OXD** será representado apenas pela letra **X**):

$$K_a = \frac{[MX]}{[M] \cdot [X]} = \frac{[MX]}{([M]_o - [MX]) \cdot ([X]_o - [MX])} \quad \text{Equação 1.}$$

Sabendo que se estabelece um equilíbrio rápido em relação à escala de tempo de RMN, aceitamos que o deslocamento que aparece no espectro para um hidrogênio determinado (δ_{obs}) é a média dos diferentes deslocamentos das espécies em solução.¹⁹³ Isso que dizer que é um valor médio entre o deslocamento químico da espécie livre ($\delta_M = 4,74$ ppm) e a espécie associada (δ_{M-X}), como está expresso na Equação 2.

$$\Delta_{obs} = \frac{[M]}{[X] + [MX]} \delta_M + \frac{[MX]}{[M] + [MX]} \delta_{MX} \quad \text{Equação 2.}$$

As diferenças entre os deslocamentos químicos são definidas como $\Delta\delta = \delta_{\text{obs}} - 4,74$ e $\Delta\delta_{\text{máx}} = \delta_{\text{MX}} - 4,74$. Assim, pode-se combinar a Equação 1 com a Equação 2 para se obter uma nova equação, na qual é possível substituir os valores de deslocamento observados nos diferentes espectros de RMN ^1H (Equação 3), de maneira que se pode realizar um ajuste de regressão não linear sobre a expressão matemática (Figura 54) para poder determinar o valor da constante de associação K_a .¹⁹⁴ Esta constante foi determinada a temperatura ambiente (25°C).

$$\Delta\delta = \frac{\Delta\delta_{\text{máx}}}{[\text{M}]_0} \cdot \left(\frac{1}{2} \left([\text{M}]_0 + [\text{X}]_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \left([\text{M}]_0 + [\text{X}]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 - [\text{M}]_0 [\text{X}]_0} \right) \quad \text{Equação 3.}$$

Após o tratamento matemático e a substituição das variáveis da Equação 3, obteve-se o gráfico da Figura 54 que fornece uma constante de associação média do complexo **M-OXD(S)10*** de $K_a = 340 \pm 44 \text{ Mol}^{-1}$ para CD_2Cl_2 . Utilizando esse mesmo procedimento foi obtida $K_a = 161 \pm 8 \text{ Mol}^{-1}$ para THF-d_8 . A diferença de valores provavelmente se deve à maior polaridade do tetrahydrofurano perante o diclorometano, já que existe a forte influência de solventes polares na formação de ligações de hidrogênio. Por sua vez, a ausência de polaridade do solvente diclorometano favorece a formação das ligações de hidrogênio.

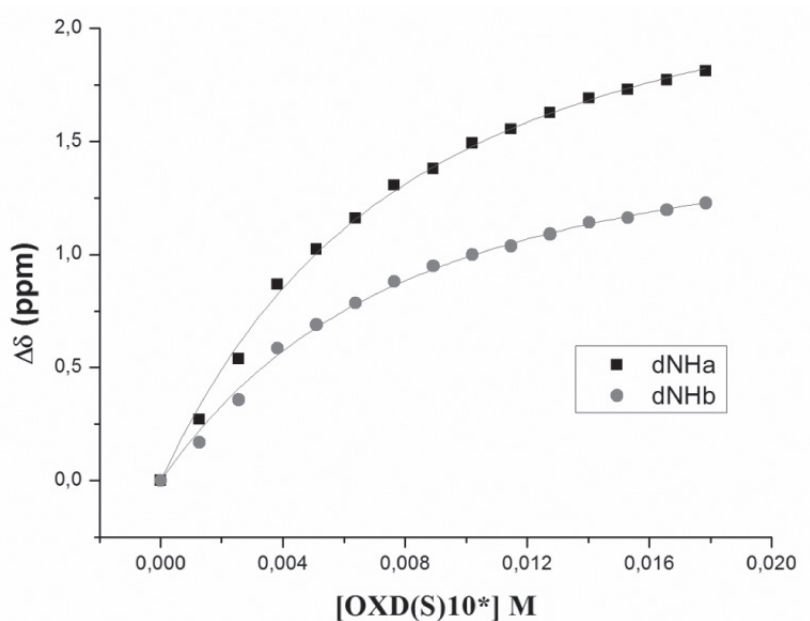


Figura 54. Gráficos de regressão não linear plotados para determinar os valores de K_a para o complexo supramolecular M -OXD(S)10* [1:1].

4.1.3. Propriedades térmicas

A determinação das propriedades térmicas dos materiais sintetizados tem início no estudo da estabilidade dos ácidos carboxílicos **OXD** e da dodecil-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (**M**) via análise termogravimétrica (TGA). Os compostos **OXD** apresentaram boa estabilidade térmica com temperaturas de decomposição maiores do que 290°C em atmosfera de nitrogênio. A melamina se mostrou menos estável que os ácidos carboxílicos com temperatura de decomposição iniciando em 210°C.

Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) também foram realizadas para os ácidos **OXD**. Os termogramas revelaram um aspecto importante para os ácidos finais **OXD**; nenhum ácido apresentou mesomorfismo, com exceção do composto **OXD-212** com quatro cadeias alquílicas. Esse ácido **OXD-212** pode formar dímeros através das ligações de hidrogênio e, assim, apresentar mesomorfismo colunar (Col_h). A ausência do mesomorfismo na maioria dos ácidos **OXD** torna a análise do comportamento térmico de **M-OXD** mais fácil, pois, assim, assegura-se que o comportamento líquido-cristalino observado tem origem exclusivamente

nas associações supramoleculares. As temperaturas de fusão e energias de transição para esses compostos são apresentadas na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4. Temperaturas de fusão e entalpias de transição para os ácidos **OXD** e a melamina **M**.

Composto	Propriedades térmicas
OXD 10	Cr 222,5°C [65,3] ^b I
OXD (S)10*	Cr 199,8°C [54,9] I
OXD (R)10*	Cr 201,6°C [68,1] I
OXD 12	Cr 197,1°C [38,5] I
OXD 212	Cr 150,2°C [31,5] Col _h 158,8°C [2,4] I I 155,8°C [2,4] Col _h 128,5°C [25,3] Cr
OXD 14	Cr 171,9°C [36,7] I
M	Cr 102,7°C [15,4] I I 38,6 [0,4] SmA

^aAs temperaturas e energias de transição foram determinadas no segundo ciclo de aquecimento a 10°C/min. ^bEntalpias de transição em kJ/mol⁻¹.

Outro precursor das associações finais que apresenta propriedades líquido-cristalinas é a melamina **13 (M)**, com uma mesofase SmA monotrópica, isso é, apenas no resfriamento.¹⁶⁸

A caracterização térmica dos ácidos **OXD** e da melamina usados na formação dos complexos é importante para comparação das propriedades temperaturas e, assim, assegurar que foram estabelecidas as interações de hidrogênio na proporção melamina-ácido [1:3], além de evitar temperaturas que possam levar à decomposição do material estudado.

Como pode ser observado na Tabela 4, o ácido carboxílico **OXD10** puro apresentou um elevando ponto de fusão – mesmo quando associado com a melamina, o complexo apresentou temperatura de fusão acima de 210°C. A essa temperatura, foi possível perceber o início da decomposição da melamina. Dessa forma, devido à instabilidade térmica do material, a associação **M-OXD10** [1:3] foi descartada, não tendo, assim, suas propriedades térmicas estudadas.

Na sequência, foram determinadas as propriedades térmicas das associações **M-OXD(S)10***, **M-OXD(R)10***, **M-OXD12**, **M-OXD212** e **M-OXD14**. Os complexos finais foram estudadas por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difratometria de raio-X (SAXS).

Estudos de MOLP foram realizados para todas as associações **M-OXD**, onde os materiais eram observados enquanto aquecidos até a fase isotrópica e lentamente resfriados à temperatura ambiente. Através dessas observações, foi possível identificar texturas características de cristais líquidos colunares formados por ligações de hidrogênio (Figura 55).

As texturas apresentadas por esses materiais são características de complexos autoassociados, porém essas texturas não são claras sobre a natureza das mesofases, sendo necessários outros métodos de identificação do mesomorfismo. O único complexo que apresentou uma textura característica de mesofase colunar foi **M-OXD212**, identificada como pseudo-focal cônica, típica de mesofase colunar hexagonal (Col_h). A priori, as mesofases foram classificadas como monotrópicas e bastante estáveis, mantendo a textura até a temperatura ambiente sem cristalização.

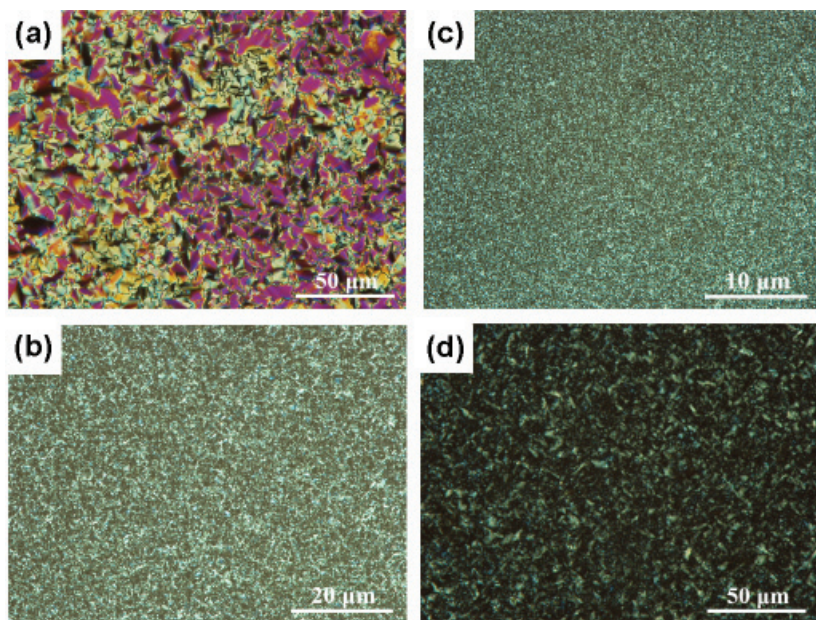


Figura 55. Fotomicrografias obtidas por MOLP, texturas apresentadas para as associações [1:3] a temperatura ambiente (a) **M-OXD212** (b) **M-OXD14**, (c) **M-OXD12** e (d) **M-OXD(S)10***.

As análises de DSC confirmaram o mesomorfismo monotrópico observado por MOLP para todas as associações **M-OXD**. Além disso, obteve-se a confirmação de que esses complexos não apresentam cristalização durante o processo de resfriamento até a temperatura ambiente. A

Tabela 5 apresenta os valores de temperaturas de transição e suas respectivas energias.

Tabela 5. Temperaturas de transição de fases e entalpias para os complexos **M-OXD**.

Associação [1:3]	Fase	Temp. (°C) ^a	ΔH [kJ/mol ⁻¹]	Fase	Temp. (°C)	Fase
M-OXD(S) 10*	I	147,1	13,2	Col	101,8	Vítrea
M-OXD(R) 10*	I	146,0	20,0	Col	104,6	Vítrea
M-OXD 12	I	177,2	35,0	Col	118,2	Vítrea
M-OXD 212	I	166,9	11,8	Col	100,6	Vítrea
M-OXD 14	I	170,9	28,9	Col	116,1	Vítrea

^a Valores obtidos durante o segundo ciclo de resfriamento a 10°C/min.

As análises de DSC também revelaram transições vítreas (T_g) em torno de 100°C durante o resfriamento dessas associações **M-OXD**. A faixa de temperatura em que se apresentam as transições vítreas é interessante para esses materiais líquido-cristalinos, pois permite o congelamento das moléculas dentro da mesofase. Isso significa a conservação da organização mesomórfica à temperatura ambiente e, por consequência, esses materiais têm melhor processabilidade para medidas ópticas.

Através das análises de MOLP e DSC, foi possível realizar algumas comparações entre as propriedades térmicas dos complexos preparados. Os complexos de cadeia quiral ramificada **M-OXD(S)10*** e **M-OXD(R)10*** derivados do citronelol apresentaram temperaturas de fusão inferiores a **M-OXD12** e **M-OXD14** de cadeia linear – a diferença dos pontos de fusão foi de aproximadamente 30°C. O complexo **M-OXD212** com doze cadeias alifáticas lineares de doze (12) átomos de carbonos exibiu temperatura de clareamento menor do que o complexo **M-OXD12** com seis cadeias alquílicas do mesmo tamanho, porém ainda maior que as associações ramificadas. A variação do ponto de clareamento em relação ao número de átomos de carbono da cadeia alquílica linear foi muito pequena, como é observado para o **M-OXD12** e **M-OXD14**, o que, de fato, já era esperado. As energias das temperaturas de transição seguiram o mesmo efeito de diminuição dos valores, que variam de 11,8 até 35,0 kJ/mol. Esses valores de entalpia são considerados altos, porém podem ser justificados se consideramos o tamanho desses complexos supramoleculares e a força das ligações de hidrogênio envolvidas. A diminuição do ponto de fusão desses complexos foi importante porque o processo de decomposição de melami-

na começa em torno de 210°C. Além disso, o menor ponto de fusão das associações torna o material mais fácil de manusear.

A Figura 56 apresenta o termograma do composto **M-OXD212** para o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. No termograma do complexo **M-OXD212** é possível observar claramente a transição do material líquido-cristalino para o estado líquido isotrópico durante o aquecimento em 169,6°C. No resfriamento a temperatura de transição do estado líquido isotrópico para a mesofase está em 166,9°C. É possível também observar nesse termograma as transições vítreas (T_g), tanto no aquecimento quanto no resfriamento. As análises de MOLP e de raio-X confirmam que não existe mudança na estrutura do material a essas temperaturas. Dessa forma, levando em conta os pequenos valores energéticos envolvidos nessas transições (6 kJ/mol) e também os resultados apresentados pelas técnicas de MOLP e raio-X, essas transições foram caracterizadas como sendo transições vítreas de segunda ordem.

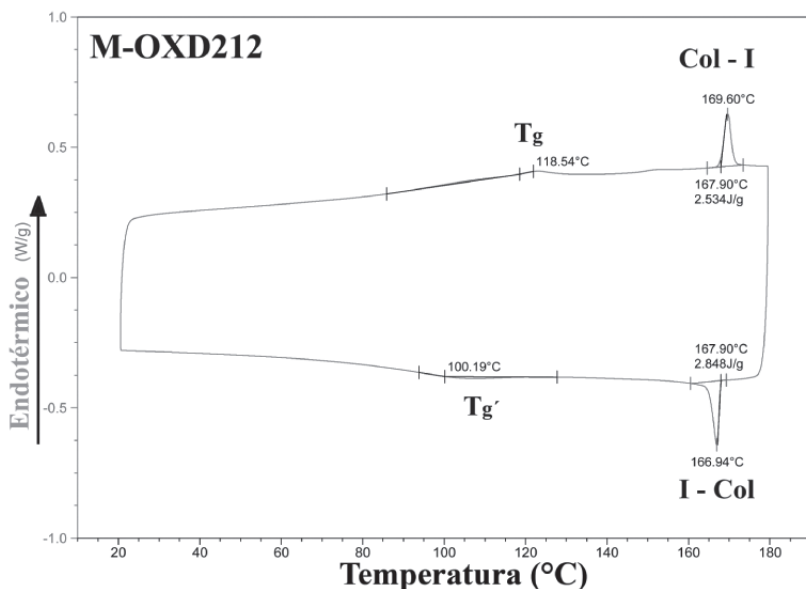


Figura 56. Termograma de DSC para o complexo **M-OXD212**, taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min., segundo ciclo.

O comportamento térmico apresentado por esses complexos **M-OXD** evidencia claramente a força da ligação de hidrogênio entre o ácido **OXD** e a melamina; isso está em acordo com outros trabalhos descritos na literatura.^{104,105}

4.1.4. Estudos de raio-X

Depois de determinado o comportamento térmico dos complexos **M-OXD**, partiu-se para o estudo das estruturas dessas mesofases. Dessa forma, foram realizados estudos de difratometria de raio-X de baixo ângulo (SAXS) e alto ângulo (WAXS) a temperatura ambiente. Os experimentos de raio-X foram realizados com amostras aquecidas até estado isotrópico e lentamente resfriadas à temperatura ambiente, de modo que a mesofase pudesse se desenvolver completamente. Nenhuma das associações apresentou sinais de cristalização após o resfriamento, o que pode ser confirmado devido à ausência de reflexões de maior ordem nos difratogramas. Os parâmetros de rede obtidos para os experimentos de raio-X dos complexos **M-OXD** estão reunidos na Tabela 6. Esses valores foram obtidos através da aplicação da lei de Bragg (Equação 4).

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

Equação 4.

Tabela 6. Parâmetros de rede medidos por difratometria de raio-x para os complexos **M-OXD**.

Complexo	Mesofase	Parâmetros	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	(hk)
M-OXD(S)10*	Col _h	a = 47.2 Å h = 3.2 Å	41.09	41.1	10
			23.50	23.72	11
			15.46	15.53	21
M-OXD(R)10*	Col _h	a = 47.7 Å h = 3.3 Å	41.09	41.1	10
			24.67	23.72	11
			16.48	15.53	21
M-OXD12	Col _h	a = 47.3 Å h = 3.4 Å	37.93	37.9	10
			18.30	18.95	20
			13.04	14.3	21
M-OXD212	Col _h	a = 58.2 Å h = 3.3 Å	50.42	50.4	10
			29.21	29.10	11
			24.68	25.21	20
M-OXD14	Col _h	a = 51.7 Å h = 3.5 Å	18.84	19.05	21
			44.82	44.8	10
			24.67	25.86	11
			12.71	12.42	22

* Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente.

Em geral, os difratogramas de raio-X obtidos para esses materiais apresentam um número pequeno de reflexões, sendo algumas fracas ou difusas. Esse comportamento foi observado, especialmente, para os com-

plexos **M-OXD12** e **M-OXD14**. Essa ausência de reflexões pode indicar um alto nível de desordem na estrutura da mesofase.^{120,195}

Os parâmetros de reflexão obtidos para os complexos **M-OXD** são consistentes com mesofases colunares hexagonais (Col_h).⁸³ Essa tendência hexagonal exibida pelos materiais pode ser atribuída a uma forte interação π -stacking entre os centros de 2,5-difenil 1,3,4-oxadiazol, o que sugere um forte empilhamento dessas estruturas supramoleculares, levando à formação exclusiva de mesofases hexagonais. A textura observada por MOLP para complexo **M-OXD212** está de acordo com o mesomorfismo hexagonal encontrado (Figura 55a).³³ A Figura 57 apresenta os diagramas de difração de raio-X de alto ângulo (WAXS) e baixo ângulo (SAXS) para o complexo **M-OXD212**. Em todos os difratogramas é possível observar em WAXS um grande halo difuso correspondente às cadeias alquílicas, além de pequenos halos no interior da Figura. A ampliação dessas reflexões por SAXS permite a melhor visualização dos mesmos, assim como a identificação dos parâmetros de rede. Ainda para o difratograma de WAXS, é observado um halo bastante fino acima do difuso que está relacionado com a distância de empilhamento (**h**) dos núcleos aromáticos. O aparecimento desse halo significa que se tratam de mesofases colunares ordenadas. Para os materiais **M-OXD**, que têm seu núcleo formado por ligações de hidrogênio, é assumido que a distância de empilhamento está relacionada com o núcleo de melamina **M**.

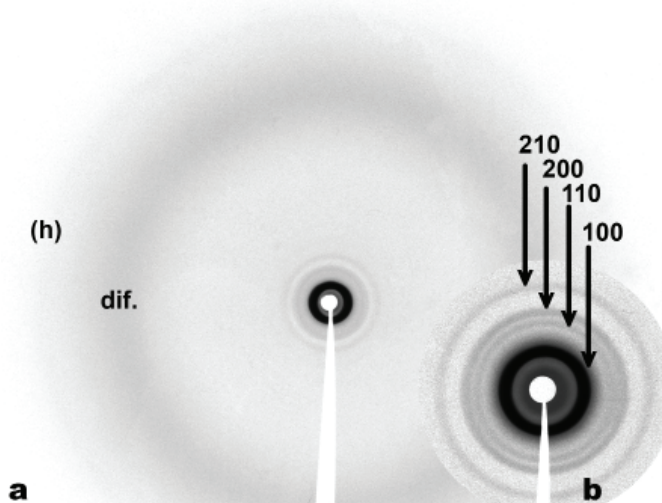


Figura 57. (a) Difratogramas de WAXS e (b) SAXS de **M-OXD212** à temperatura ambiente onde é possível identificar os índices de Miller (hk) para uma mesofase Col_h .

Os complexos **M-OXD** que apresentam mesomorfismo colunar hexagonal, geralmente exibem máximos de reflexão de intensidade decrescente conforme a relação $1; \sqrt{3}; \sqrt{4}; \sqrt{7}; \sqrt{9}; \sqrt{12}; \sqrt{13}...$, que podem ser indexadas como as reflexões (100), (110), (200), (210), (300), (220)... É importante observar que nem sempre estão presentes todas as reflexões possíveis. Segundo a lei de Bragg, as reflexões estão relacionadas com o parâmetro **a**, que consiste na distância intercolunar, obtido pela Equação 5.^{56,196}

$$\mathbf{a} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot d \cdot (h^2 + k^2 + hk) \quad \text{Equação 5.}$$

O valor de distância intercolunar (parâmetro **a**) depende do tamanho das cadeias alquílicas presentes nos complexos **M-OXD**, em geral é observado que o aumento da cadeia provoca um aumento na distância intercolunar. Para os complexos enantiômeros **M-OXD(S)10*** e **M-OXD(R)10***, a distância intercolunar calculada foi de **a** = 47 Å. Para os outros complexos de cadeias maiores, o parâmetro também se mostrou maior com distância intermolecular igual a 58,2 e 51,7 Å, para **M-OXD212** e **M-OXD14**, respectivamente. O único complexo que apresentou uma divergência com relação ao esperado foi o complexo **M-OXD12**, com **a** = 43,8. Porém, esse valor de distância intermolecular pode ser fruto de um erro experimental, já que os difratogramas desse complexo, como já foi dito anteriormente, apresentam um número pequeno de reflexões.

Todos os difratogramas de raio-X, ainda que mostrassem um baixo número de reflexões, apresentaram em WAXS um fino halo externo relacionado à distância de empilhamento (**h**). Assim, da mesma forma que foi feito para **M-OXD212**, o valor de **h** foi determinado, ficando entre 3,2-3,5Å. Isso significa que as moléculas em mesofase se encontram muito próximas umas das outras, o que torna as interações π - π muito mais efetivas.

A partir das distâncias intermoleculares e de empilhamento é possível também determinar o parâmetro **Z** para essas mesofases. O parâmetro **Z** define o número de moléculas (nesse caso, supramoléculas) presentes em cada célula unitária da mesofase, ou seja, o número de moléculas necessárias para formar um disco da fase colunar. Esse parâmetro **Z** está relacionado com a massa molecular (**MM**), a densidade do material (ρ), o número de Avogadro (N_A) e o volume da célula (**V**), que pode ser calculado segundo a Equação 6.

$$\rho = \frac{MM \cdot Z}{N_A \cdot V} \quad \text{Equação 6.}$$

O volume da célula unitária (V) para uma rede hexagonal (\AA^3) pode ser obtido com a Equação 7, que correlaciona o parâmetro de empilhamento (h) e a distância intermolecular (a).

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot h \cdot 10^{-24} \quad \text{Equação 7.}$$

A densidade do material (ρ) pode ser estimada como 1g/cm^3 para esse tipo de composto orgânico.¹²⁰

Os valores calculados para o parâmetro Z foram iguais a 1 para todos os complexos. Isso significa que as mesofases colunares hexagonais são formadas a partir de células unitárias compostas por apenas um complexo supramolecular **M-OXD**. A Figura 58 ilustra a organização colunar proposta pelos dados do parâmetro Z , onde cada complexo tetrâmero se encontra empilhado um sobre o outro, dando origem a fases colunares hexagonais.

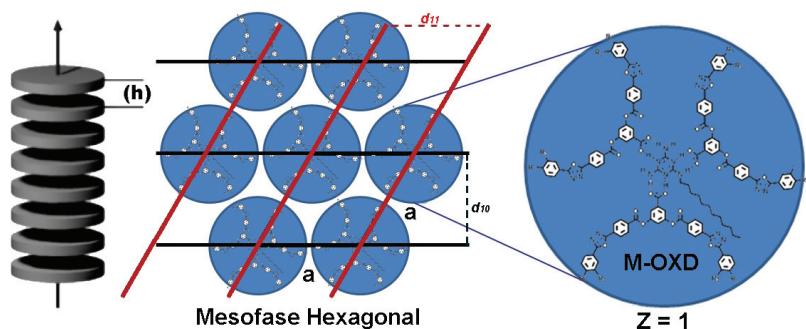


Figura 58. Representação da fase Col_h para os complexos **M-OXD** com parâmetros de rede $Z = 1$, onde a é distância intermolecular e h é a distância de empilhamento.

4.1.5. Dicroísmo circular

Com base nos trabalhos descritos anteriormente na literatura,⁸ os quais propõem a possibilidade da formação de arquiteturas helicoidais para cristais líquidos colunares, foram realizadas medidas de dicroísmo circular (DC).

A técnica de dicroísmo circular^{197,198} permite determinar se grupos cromóforos de um sistema estão envolvidos em um ambiente quiral. Essa técnica pode ser utilizada em solução ou em fase sólida para filmes finos (desde que o material permita a passagem de luz).

Assim, o objetivo do estudo de DC é determinar se a quiralidade presente nas cadeias alquílicas é transmitida para a organização supramolecular em mesofase e se esse fato leva ao desenvolvimento de estruturas helicoidais ao longo das colunas.

Dessa forma, foram realizadas medidas de DC para filmes finos dos complexos **M-OXD(S)10***, **M-OXD(R)10***, **M-OXD12**, **M-OXD212** e **M-OXD14**. Os filmes finos foram preparados por *casting* sobre lâminas de quartzo, aquecidos e resfriados lentamente, para a obtenção dos materiais na fase líquido-cristalina. Quando realizadas as medidas de DC para filmes finos em fase sólida, nenhum sinal foi observado. Entretanto, após levar o material à mesofase, foram observados fortes sinais de CD para **M-OXD(S)10*** e **M-OXD(R)10***, conforme pode ser observado na Figura 59.

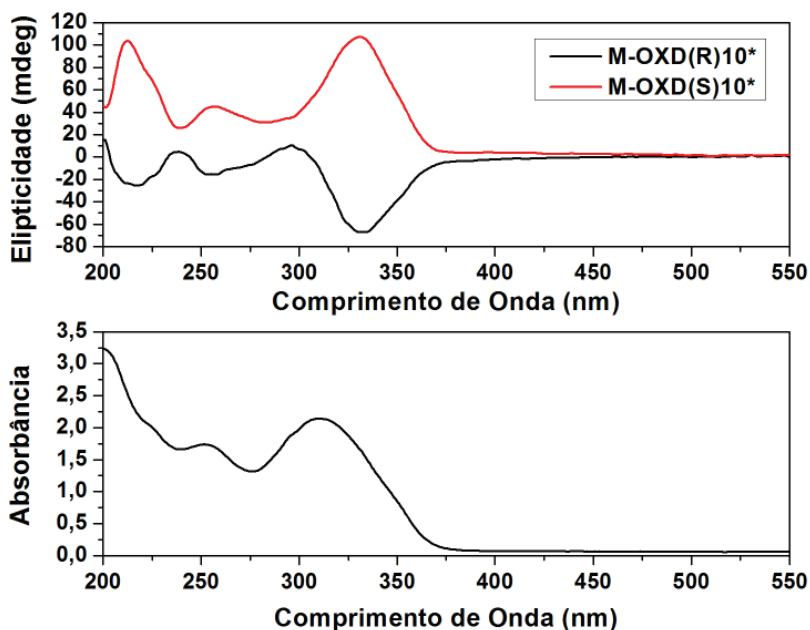


Figura 59. Espectro de dicroísmo circular obtido para filmes finos dos complexos **M-OXD(R)10*** e **M-OXD(S)10*** a temperatura ambiente, acompanhado pelo seu espectro de absorvância. Material no estado líquido-cristalino.

A relação entre o aparecimento de bandas de dicroísmo circular e a formação de superestruturas quirais dirigida pela configuração dos centros estereogênicos é prontamente confirmada quando observados os espectros opostos de DC para o par de enantiômeros **M-OXD(S)10*** e **M-OXD(R)10***. Analisando os espectros de DC, percebe-se que os sinais apresentados são correspondentes à área de absorção do cromóforo 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol.^{87,199,200}

Para os demais complexos, nenhum sinal de DC foi observado em fase sólida ou mesofase. Isso se deve ao fato de não haver centros estereogênicos nesses materiais, o que já era esperado. Contudo, essas medidas se fazem necessárias para assegurar que efeitos estéreis não estejam envolvidos na formação de estruturas supramoleculares quirais.¹¹

Além disso, é possível observar que os sinais de dicroísmo para os materiais quirais exibem um ponto de inflexão coincidente com comprimento de onda máximo de absorção para esses materiais (314 nm). Esse sinal também é denominado de efeito éxciton.¹⁹⁷ O surgimento do efeito éxciton significa que existem ao menos dois cromóforos iguais, girados entre si, num ângulo θ em que $0^\circ < \theta < 90^\circ$ (Figura 60). Dessa forma, é possível propor uma estrutura colunar helicoidal para os complexos **M-OXD** quirais, onde o núcleo de melamina **M** se mantém fixo e os ácidos **OXD** ligados à melamina apresentam pequenas torções. A somatória dessas pequenas torções resulta na formação da mesofase colunar helicoidal.

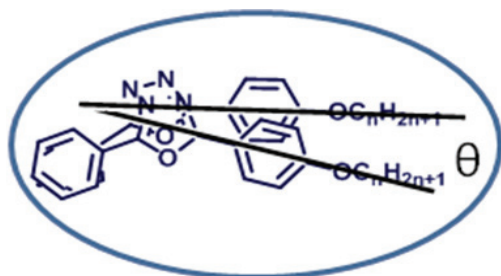


Figura 60. Ângulo θ para $0^\circ < \theta < 90^\circ$ que deve ser formado a partir do empilhamento dos heterociclos 1,3,4-oxadiazol que resulta no sinal de DC.

A direção adotada pelas hélices em mesofase será dirigida pelo centro estereogênico, sendo R ou S. A Figura 61 mostra as estruturas helicoidais propostas para o composto **M-OXD(R)10*** torçionado para a direita e **M-OXD(S)10*** torçionado para a esquerda. Essa estrutura é proposta a partir da fusão das hipóteses levantadas por Levelut e Nolte.⁵²

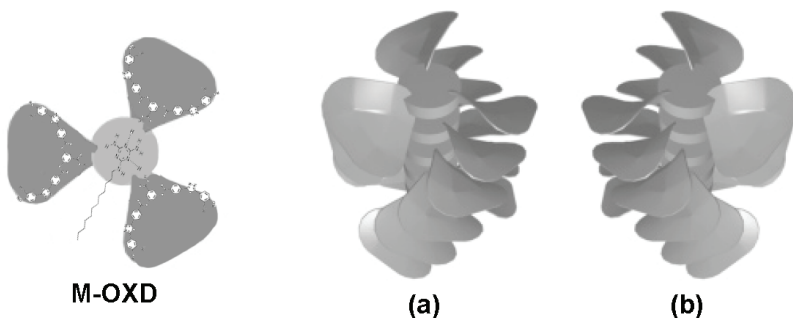


Figura 61. Modelo de forma apresentado para os complexos **M-OXD** quirais (a) **M-OXD(S)10*** e (b) **M-OXD(R)10*** em mesofase.

É importante mencionar aqui que a origem dessas bandas de DC foi confirmada por seis diferentes medidas, sendo que cada medida é realizada girando a amostra 60° no plano. Os espectros que foram encontrados são quase idênticos para todas as orientações, sendo que o espectro final é resultado de uma média entre as seis medidas. Isso indica claramente que o sinal não é decorrente da possibilidade de um dicróismo linear (LD), ou seja, um efeito de orientação da macroscópica.¹²⁰

4.1.6. Propriedades fotofísicas

As propriedades fotofísicas das associações **M-OXD** foram estudadas em soluções de diclorometano diluídas, em fase sólida e mesofase na forma de filmes finos. Os dados de absorvância e fluorescência para os complexos **M-OXD** em solução e em mesofase estão reunidos na Tabela 7.

Tabela 7. Propriedades ópticas determinadas para os complexos **M-OXD** em solução e mesofase.

Complexo	Abs.		Em.		Stokes ^a (nm)	$\epsilon^{a,e}$ $\cdot 10^3$	ϕ_{FL}^c	E_g/eV^d
	λ Máx/nm Sol. ^a	Film ^b	λ Máx/nm Sol. ^a	Film ^b				
M-OXD(S)10*	318	314	423	414	105	20,0	0,97	3,7
M-OXD(R)10*	318	314	420	414	108	17,4	0,96	3,7
M-OXD12	318	314	423	414	105	23,4	1,00	3,7
M-OXD212	324	318	436	444	112	20,9	0,42	3,6
M-OXD14	318	314	420	414	108	20,9	1,02	3,7

^a Solução de CH_2Cl_2 (10^{-5} mol/L). ^b Medidas realizadas em mesofase. ^c Relativo ao padrão sulfato de quinina ($\phi_{FL} = 0.546$) em H_2SO_4 (1M). ^d Determinado via espectros de absorção dos filmes em mesofase. ^e Unidade = $mol^{-1}cm^{-1}$.

A Figura 62 exibe os espectros normalizados de UV-vis e fluorescência para os complexos **M-OXD** em solução diclorometano. É possível perceber que todos os materiais apresentaram padrões similares de absorção na faixa de 230-360 nm, com bandas de absorção máxima em 318 nm para os complexos **M-OXD(S)10***, **M-OXD(R)10***, **M-OXD12** e **M-OXD14**. Apenas o complexo **M-OXD212** exibiu um pequeno deslocamento batocrômico com absorbância máxima em 324 nm reflexo da tetrasubstituição por grupos alquílicos no ácido **OXD212**.

Essas bandas de absorção entre 230-360 nm são atribuídas às transições $\pi-\pi^*$,¹³⁴ devido ao seu alto coeficiente de absorção molar ($\epsilon \sim 20.000 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Tais transições são características do sistema 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol. Ressalta-se que medidas de absorbância e emissão também foram realizadas para os ácidos **OXD** puros. Seus espectros foram rigorosamente iguais aos complexos, sendo assim omitidos da discussão.

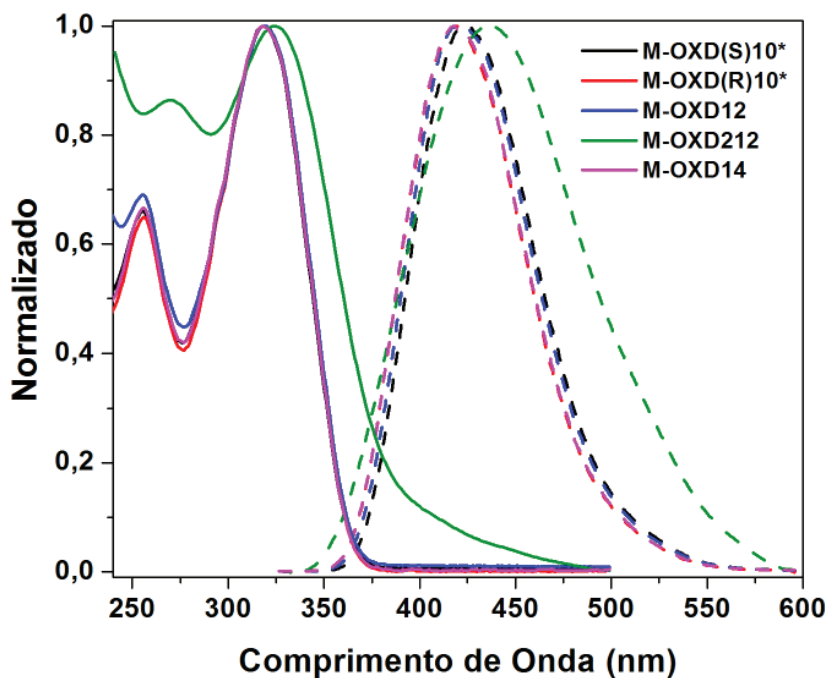


Figura 62. Espectros de absorbância (linha sólida) e emissão (linha tracejada) para os complexos **M-OXD** em solução de CH_2Cl_2 a 25 °C.

Todos os complexos, quando excitados no comprimento de onda 318 nm, mostraram forte emissão azul em solução, na faixa de 370-540 nm, com o máximo de intensidade sendo detectado em 423 nm. O complexo **M-OXD212** novamente apresentou um deslocamento batocrômico com relação à emissão média observada para os demais complexos em solução, com $\lambda_{\text{máx.}}$ 436 nm, o que significa um deslocamento 13 nm da média.

O estudo de rendimento quântico de fluorescência para os complexos **M-OXD** foi realizado em soluções diluídas de diclorometano com o padrão sulfato de quinina. O comprimento de onda selecionado para a excitação dos materiais foi de 336 nm. Dessa forma, os complexos apresentaram excelentes valores de rendimento quântico, com valores variando de 96 á 102%. O único valor que ficou abaixo dessa faixa foi justamente para **M-OXD212**, que apresentou um valor de 42%. O baixo valor de rendimento quântico apresentado por esse material já foi observado anteriormente em nosso grupo de pesquisa para outros derivados de dissubstituições nas posições *meta* e *para* do anel benzênico vizinho ao grupo cromóforo responsável pela fotofluorescência.²⁰¹ Provavelmente o baixo valor de rendimento quântico desse material está relacionado com fatores eletrônicos ligados a dissubstituição do anel aromático, porém não foram encontrados trabalhos na literatura que descrevam ou justifiquem quais fatores são esses.

O deslocamento de Stokes, parâmetro que indica a diferença entre a máxima absorção e emissão de um composto, variou de 105-108 nm para os compostos homólogos, enquanto que **M-OXD212** apresentou um valor pouco superior 112 nm. Esses grandes deslocamentos de Stokes estão acima da média observada para compostos derivados de 1,3,4-oxadiazol,^{87,199,200} e são consistentes com um forte caráter de transferência de carga no estado excitado.

Para o estudo das propriedades fotofísicas dos complexos **M-OXD** em fase sólida e mesofase, foram preparados filmes sobre lâminas de quartzo utilizando o método de *casting*. A técnica de *casting* consiste na preparação de filmes finos a partir de uma solução diluída de 2 a 5% do material, essas soluções geralmente são preparadas com solventes voláteis, como diclorometano ou clorofórmio para formação de películas mais homogêneas. Como consequência do alto número de cadeias alquílicas presentes nos materiais sintetizados, a preparação dos filmes foi relativamente fácil, obtendo-se filmes de alta qualidade.

Os filmes preparados a partir dos complexos **M-OXD** também exibiram forte fluorescência no estado sólido e mesofase (Figura 63). Os espectros de absorbância e emissão para os complexos **M-OXD** em fase sólida apresentaram um perfil muito semelhante à solução. O máximo de

absorção para os complexos **M-OXD(S)10***, **M-OXD(R)10***, **M-OXD12** e **M-OXD14** foi de 302 nm e o máximo de emissão de 422 nm. O complexo **M-OXD212** manteve o mesmo deslocamento exibido em solução com relação aos outros materiais, com absorção $\lambda_{\text{máx.}} = 313$ nm e emissão $\lambda_{\text{máx.}} = 438$ nm. Após realizar as medidas de absorvância e emissão em fase sólida, esses mesmos filmes foram aquecidos acima da temperatura de fusão e lentamente resfriados à temperatura ambiente (10°C/min), para, assim, estudar esses materiais no estado líquido-cristalino.

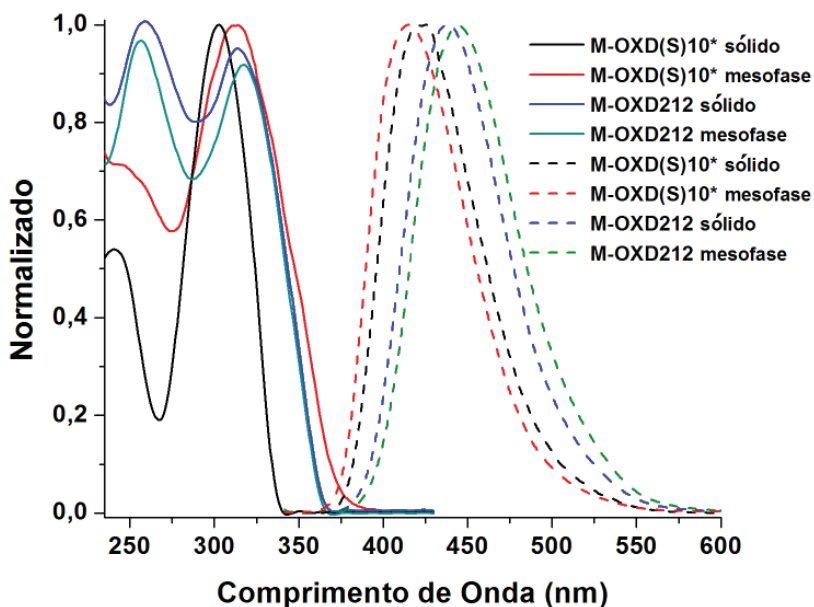


Figura 63. Espectros de absorvância (linha sólida) e emissão (linha tracejada) normalizados para filmes finos em mesofase dos complexos **M-OXD(S)10*** e **M-OXD212** sob lâminas de quartzo.

Os espectros de absorção e fluorescência dos filmes finos em mesofase exibiram perfis semelhantes aos espectros já observados em solução e fase sólida para os complexos **M-OXD**. A comparação dos espectros em mesofase e fase sólida permite a observação de pequenos deslocamentos batocrômicos, com absorção máxima em mesofase de 314 nm e emissão $\lambda_{\text{máx.}}$ 414 nm para os complexos homólogos, enquanto para o complexo **M-OXD212** a absorvância foi de $\lambda_{\text{máx.}}$ 324 e emissão $\lambda_{\text{máx.}}$ 444 nm.

Esses dados demonstram que essa classe de complexos automontados **M-OXD** é capaz de manter a fluorescência intrínseca do sistema

2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol em solução, fase sólida e mesofase sem grandes deslocamentos.

Os valores de *band gap* para os complexos **M-OXD** foram calculados a partir de métodos descritos na literatura^{202,203} através dos espectros de absorção em mesofase, e mostraram valores entre 3,6 e 3,7eV. Esses valores estão relacionados à diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO.

4.1.7. Medidas de elipsometria

Medidas preliminares de emissão de luz circularmente polarizada (LCP) foram realizadas para os complexos **M-OXD12**, **M-OXD(S)10*** e **M-OXD(R)10*** na forma de filmes finos em fase sólida e em mesofase. Esses materiais foram escolhidos para iniciar os estudos de elipsometria por apresentarem quiralidade inversa, ou seja, enantiômeros e por **M-OXD12** não apresentar quiralidade. Dessa forma, é esperado que os complexos enantiômeros apresentem LCP de sinal inverso entre si e que não seja observada nenhuma polarização sua emissão do complexo aquiral.

Primeiramente, os estudos de elipsometria foram realizados em filmes finos preparados pela técnica de *casting* no estado sólido e na mesofase, para comparação desses dois estados, já que a proposta encontrada na literatura é que as estruturas helicoidais se encontrem em mesofase colunar e sejam responsáveis pela emissão de LCP.

As medidas de elipsometria foram obtidas através da montagem do sistema experimental que se utiliza dos mesmos componentes ópticos utilizados na espectroscopia de fluorescência, conforme esquematizado na Figura 64. A radiação incide perpendicularmente à amostra e a emissão é detectada a um ângulo θ em relação à amostra. Isso evita que o espectrofotômetro absorva o comprimento de onda que é utilizado para excitação do material. O comprimento de onda escolhido para excitar esses materiais foi de 320 nm.

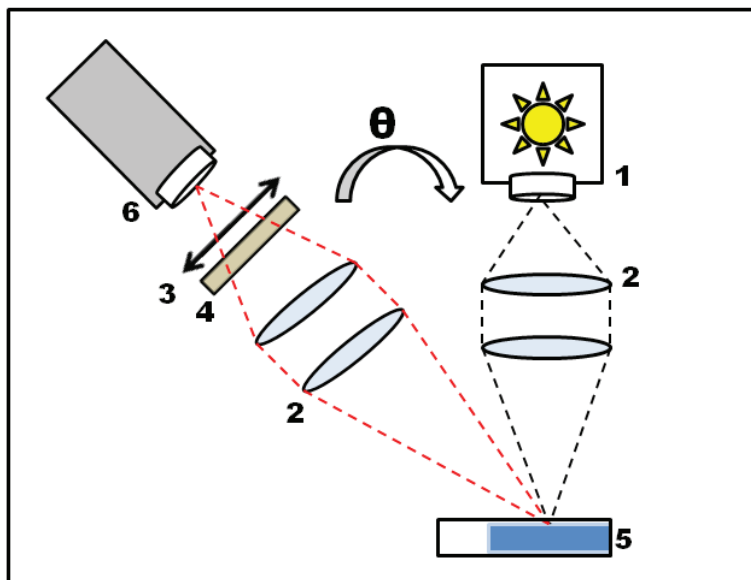


Figura 64. Representação esquemática do sistema experimental utilizado para as medidas de elipsometria. 1. lâmpada de xenônio, 2. conjunto de lentes, 3. polarizador, 4. placa de $\lambda/4$ onda, 5. amostra, 6. espectrofotômetro.

As primeiras medidas realizadas para esses materiais levaram a resultados frustrantes, onde os dados apontavam que nenhum dos complexos **M-OXD** estudados apresentavam efeitos de polarização circular da luz emitida.

Contudo, os filmes finos voltaram a ser preparados, então pela técnica de *spin-coating*, capaz de gerar filmes com morfologias mais uniformes e delgadas com relação à técnica de *casting*.²⁰⁴

Os filmes preparados por *spin-coating* realmente mostraram resultados mais interessantes que os filmes preparados por *casting*. Dessa forma, foram determinados os valores de polarização total (P), polarização linear (S_1/S_0 , S_2/S_0) e polarização circular (S_3/S_0) para a fluorescência exibida para os complexos **M-OXD12**, **M-OXD(S)10*** e **M-OXD(R)10***. Os dados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de emissão de luz linearmente e circularmente polarizada para os complexos **M-OXD**.

Amostras	P ±0,02	S_1/S_0 ±0,02	S_2/S_0 ±0,02	S_3/S_0 ±0,02
M-OXD12 _{sólido}	0,05	0,04	0,02	0,00
M-OXD12 _{mesofase}	0,09	-0,01	-0,09	0,00
M-OXD(R)10* _{sólido}	0,08	0,02	-0,06	-0,05
M-OXD(R)10* _{mesofase}	0,52	-0,43	-0,20	0,19
M-OXD(S)10* _{sólido}	0,07	0,03	-0,04	-0,05
M-OXD(S)10* _{mesofase}	0,08	0,03	-0,06	-0,04

P: é o valor resultante da polarização total apresentada pela amostra.

S_1/S_0 : positivo indica LLP na horizontal; negativo indica LLP na vertical.

S_2/S_0 : positivo indica LLP girada na direção de +45°; negativo indica LLP girada na direção de -45°.

S_3/S_0 : positivo indica LCP à direita; negativo indica LCP à esquerda.

Como se pode verificar na Tabela 8, os valores S_3/S_0 são relativos à polarização de LCP emitido por esses materiais. A partir desses valores, é possível observar que o complexo **M-OXD12** não apresentou emissão de LCP, o que já era esperado, devido à ausência de quiralidade nesse material. Os compostos **M-OXD(R)10*** e **M-OXD(S)10*** apresentaram valores expressivos, porém também conflitantes. A conflitância dos dados se deve ao fato de apresentarem LCP em fase sólida também, o que não era esperado.

Existem trabalhos na literatura que descrevem sinais de dicroísmo circular a partir de materiais aquirais provenientes da técnica de *spin-coating*.²⁰⁵ Esse fato poderia levar à indução de estruturas helicoidais durante a preparação dos filmes finos, o que poderia explicar a emissão de LCP para esses materiais em fase sólida e não somente no estado líquido-cristalino. Essa possibilidade é válida, porém entra em contradição com os dados observados para **M-OXD12** que também foi preparado pela mesma técnica.

Independentemente dos valores inesperados para LCP na fase sólida, os estudos preliminares mostram claramente a possibilidade de ser obter luz circularmente polarizada a partir de complexos colunares helicoidais fluorescentes e, inclusive, com valores elevados de até 19%.

Além disso, os sinais relativos aos valores de emissão de LCP em mesofase se apresentaram coerentes com a estrutura helicoidal inversa para o par de enantiômeros, com valores de sinal positivo para **M-**

-OXD(R)10* e valores de sinal negativo para M-OXD(S)10*. Isso nos fornece mais um indício de que esses complexos supramoleculares podem se apresentar na forma de hélices inversas, conforme a Figura 61.

Entretanto, ainda são necessários alguns ajustes para realizar as medidas de LCP com maior reprodutibilidade, como na confecção dos filmes finos e na montagem de um sistema experimental mais eficaz.

4.2. ASSOCIAÇÕES [1:3] ENTRE MELAMINA E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS ASSIMÉTRICOS DERIVADOS DO HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL.

4.2.1. Síntese

Para a preparação das associações [1:3] entre melamina e ácidos carboxílicos assimétricos derivados do anel 1,3,4-oxadiazol, foi utilizada a mesma melamina dodecil-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina 11 já preparada anteriormente. Os intermediários ácidos 3b, 3c e 3d derivados do 1,3,4-oxadiazol também foram reutilizados na rota sintética dos ácidos carboxílicos assimétricos.

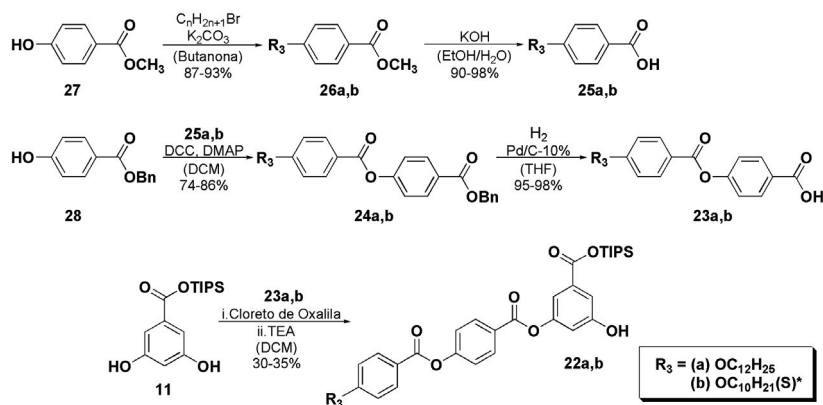
Como já foi discutido anteriormente, os compostos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol são amplamente empregados em áreas tecnológicas. As associações M-OXD mostraram resultados promissores com relação à utilização do heterociclo 1,3,4-oxadiazol na modulação da luz circularmente polarizada. Contudo, as altas temperaturas apresentadas pelos ácidos OXD e seus respectivos complexos os tornam materiais de difícil processamento, além de existir a possibilidade de decomposição do material, como observado para o ácido OXD10.

Dessa forma, foi desenhada uma série de ácidos assimétricos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol com estruturas curvadas semelhantes aos ácidos OXD já sintetizadas, porém mudando um dos anéis 1,3,4-oxadiazol por um grupo éster. O grupo éster deve agregar maior flexibilidade às moléculas assimétricas devido ao de maior grau de liberdade sobre a ligação carbono-oxigênio, isso provavelmente refletirá em menores pontos de fusão para essas moléculas.

Os ácidos carboxílicos assimétricos (XE) finais almejados apresentam apenas dois tipos de cadeias alquílicas: quirais ramificada e aquiral alifática. As cadeias quirais derivadas do citrionelol (R ou S) contam com dez (10) átomos de carbono, enquanto a cadeia aquiral alifática apresenta doze (12) átomos de carbono. A menor variedade de cadeias alquílicas escolhidas para os ácidos finais se dá pela pequena variação do comportamento térmico apresentada pelos complexos M-OXD. Dessa forma, os

ácidos assimétricos almeçados nessa segunda série tiveram as cadeias alquílicas restringidas para que um estudo mais detalhado do impacto da quiralidade sobre a estrutura e o mesomorfismo possa ser realizado.

A síntese dos ácidos carboxílicos assimétricos (XE) derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol seguiu uma rota convergente utilizando os ácidos 3b, 3c e 3d já sintetizados anteriormente e os compostos 22a e 22b. A rota sintética adotada para preparação dos intermediários 22a e 22b está apresentada no Esquema 10.

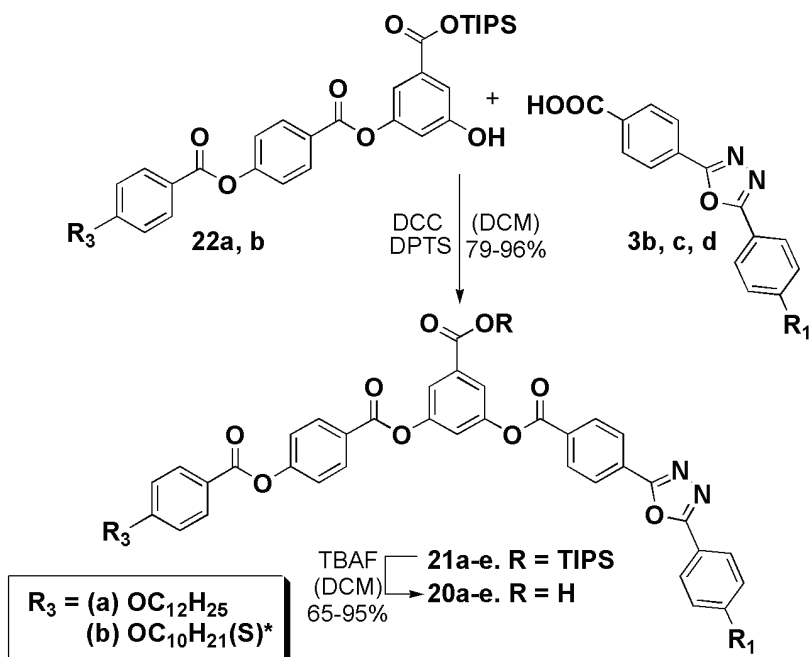


Esquema 10. Rota sintética para preparação das moléculas 22a e 22b.

Inicialmente, foram realizadas reações de O-alkilação do 4-hidroxiacetato de metila 27 com carbonato de potássio e o respectivo brometo de alquila, seguidas de reações de hidrólise básica com hidróxido de potássio, que resultaram nos respectivos ácidos carboxílicos 25a e 25b. Na sequência, foram realizadas reações de esterificação entre os compostos 25a e 25b e o 4-hidroxiacetato de benzila, utilizando *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) e 4-*N,N'*-dimetilaminopiridina (DMAP) em solvente diclorometano. Depois de sintetizados, purificados e caracterizados, os compostos 24a e 24b foram submetidos a reações de hidrogenólise para eliminação do grupo benzil e obtenção dos respectivos ácidos carboxílicos.

A obtenção dos compostos 22a e 22b foi realizada mediante reação de esterificação com seus respectivos cloretos de ácidos. Os ácidos 4-(4-alcóxi-benzoiloxi)benzóico 23a e 23b foram convertidos em seus respectivos cloretos de ácido, utilizando cloreto de oxalila em diclorometano seco. Posteriormente, esses compostos foram reagidos com o triisopropil-silil 3,5-dihidroxi-benzoato em diclorometano e trietilamina. Esse método

seco,¹⁸⁵ porém numa estequiometria 1:1. Essa metodologia novamente se mostrou bastante eficaz, resultando em elevado rendimento: 79-96%.



Esquema 11. Preparação dos ácidos carboxílicos assimétricos **XE** finais.

Os ácidos carboxílicos finais foram obtidos através da reação de desproteção dos ésteres **21a-e**. A reação de desproteção do grupo TIPS foi realizada com uma solução de fluoreto de tetrabutíamônio (TBAF) 1M a -78°C , utilizando um banho de isopropanol e nitrogênio para resfriamento. Os rendimentos obtidos para os ácidos carboxílicos assimétricos **20a-e** foram de 65 a 95%. A Tabela 9 resume todos os rendimentos para as reações envolvidas na preparação dos ácidos assimétricos finais **XE**.

Tabela 9. Rendimentos apresentados para as reações envolvidas na síntese dos ácidos assimétricos (**XE**).

Comp.	26 (Alquil.)	25 (Hidr.)	24 (Esterif.)	23 (Hidrog.)	22 (Esterif.)	21 (Esterif.)	20 (Desp.)
a	93	98	86	98	35	87	82
b	87	90	74	95	30	79	71
c	-	-	-	-	-	95	65
d	-	-	-	-	-	84	76
e	-	-	-	-	-	96	95

A caracterização da estrutura química de todos os compostos foi realizada por espectroscopia de IV, RMN ^1H , ^{13}C e COSY, além de espectrometria de massas de alta resolução (MALDI-TOF). Para os ácidos carboxílicos finais **20a-e** (**XE**), foram também realizadas análises elementares de CHN.

Os espectros de RMN de ^1H , COSY e ^{13}C do composto **X12E12** em CDCl_3 são apresentados nas Figuras 66, 67 e 68. Todos os espectros estão em concordância com a estrutura almejada para o ácido **X12E12**. O RMN de ^1H mostrou um conjunto de seis dubletes bem desdobrados e mais dois sobrepostos (Hh e Hd). Outros dois sinais característicos para esse ácido assimétrico é o triplete localizado em 7,54 ppm ($J = 2,8$ Hz) relativo a Hf e o dublete centrado em 7,95 ppm ($J = 2,8$ Hz) relativo a He. A integral desses sinais também está de acordo com a estrutura do ácido **X12E12**. As atribuições para cada hidrogênio foi feita através do espectro de COSY, que correlaciona os acoplamentos de cada hidrogênio aromático, conforme a Figura 66.

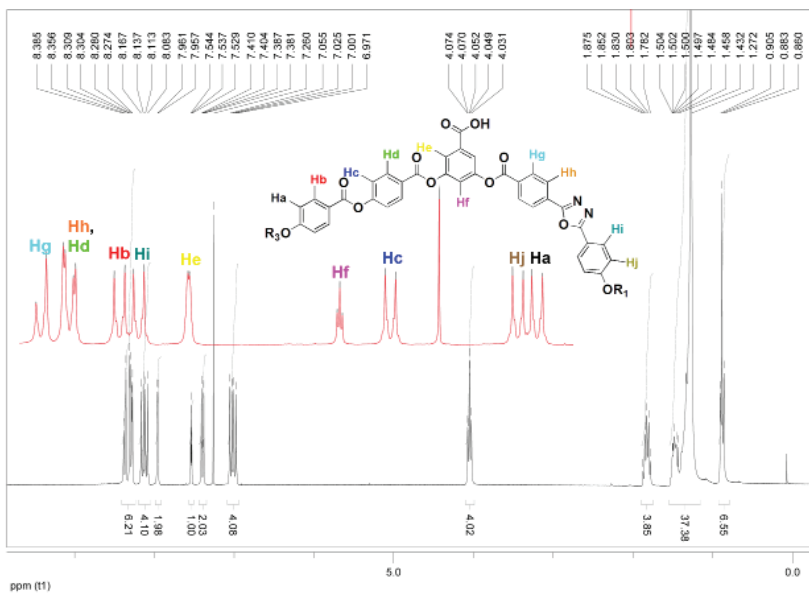


Figura 66. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) para o ácido final **X12E12** em CDCl_3 (região aromática em vermelho).

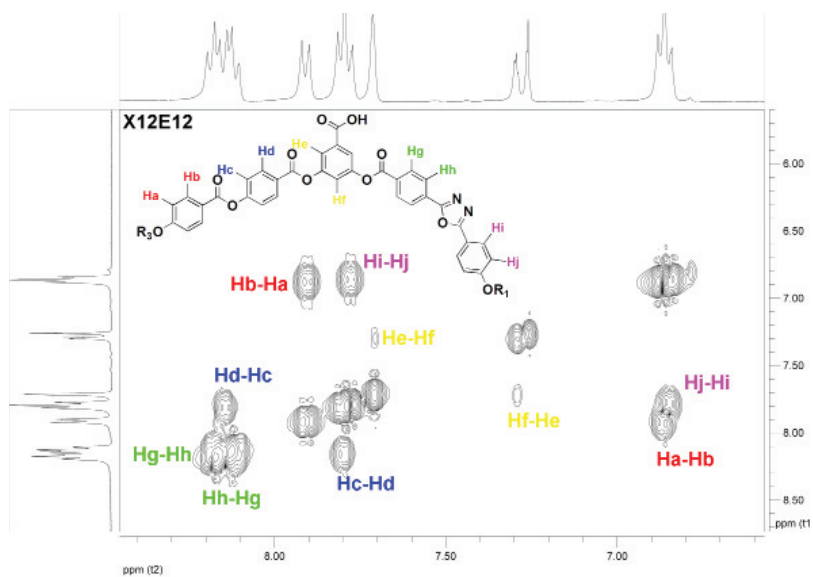


Figura 67. Espectro de COSY (300 MHz) para o ácido final **X12E12** ($20\mu\text{g}$) em CDCl_3 .

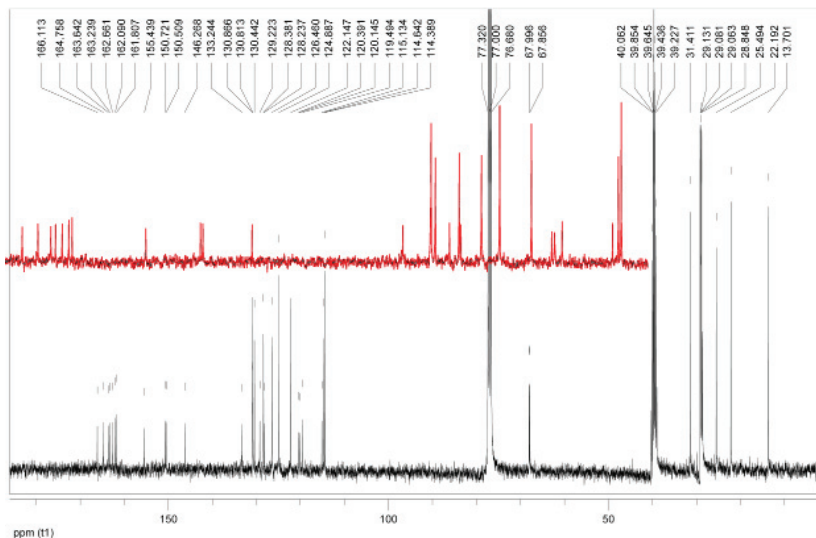
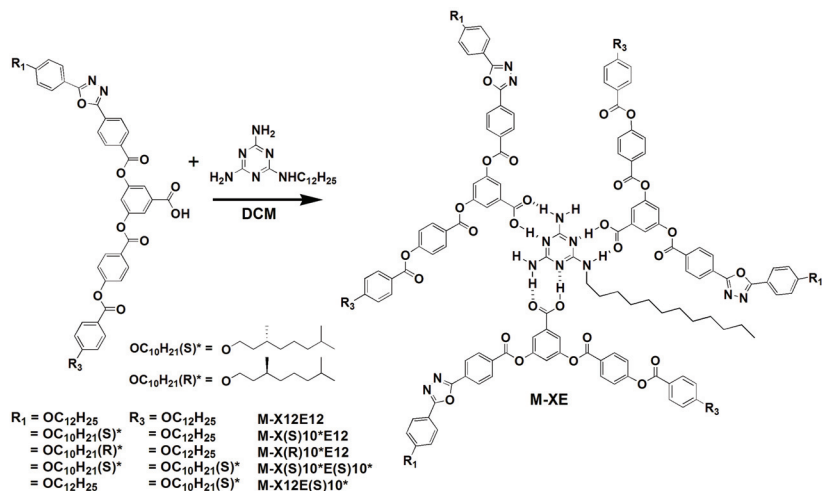


Figura 68. Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz) para o ácido final **X12E12** em CDCl_3 (região aromática em vermelho).

4.2.2. Preparação das associações M-OXD

Depois de sintetizados e caracterizados os ácidos carboxílicos finais (**XE**) e a melamina (**M**), as associações **M-XE** foram preparadas conforme o Esquema 12. Devido à maior solubilidade apresentada em diclorometano pelos ácidos **XE**, a preparação das associações **M-XE** consistiu em dissolver um equivalente da melamina e três equivalentes do ácido carboxílico em recipientes separados com o mínimo de diclorometano necessário. Depois da total solubilização, a melamina e o ácido carboxílico foram misturados e a solução resultante permaneceu sob agitação a temperatura ambiente até a total evaporação do solvente.



Esquema 12. Preparação dos complexos **M-XE** a partir dos ácidos **XE** e melamina **M**.

A formação dos complexos **M-XE** foi estudada por infravermelho e espectroscopia de RMN. Através da comparação dos espectros de infravermelho dos ácidos carboxílicos **XE**, melamina **M** e associações **M-XE** é possível perceber algumas mudanças características na formação dessas associações supramoleculares. Os deslocamentos mais importantes para a caracterização dos complexos são referentes à carbonila do ácido caboxílico **X12E12** em 1729 cm^{-1} (associado), que com a formação do complexo passa para 1738 cm^{-1} , e a ausência da banda em 1701 cm^{-1} , referente carbonila não associada do ácido **XE**. A Figura 69 apresenta os espectros de infravermelho para o ácido puro **X12E12**, a associação **M-X12E12** e a melamina pura **M**.

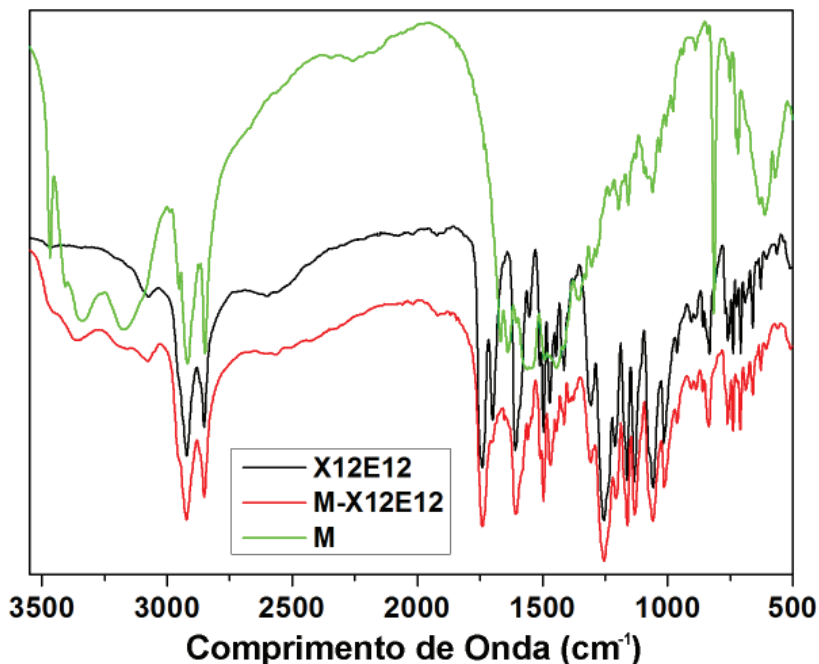


Figura 69. Espectros de infravermelho do ácido X12E12, associação M-X12E12 e melamina (M).

Os espectros de RMN ^1H mostram claramente a formação do complexo M-XE em solução, onde é assumido que existe um equilíbrio rápido entre o complexo tetrâmico e seus componentes. A Figura 70 apresenta uma comparação dos espectros de hidrogênio do ácido XE, da associação M-XE e da melamina M. É possível perceber claramente os deslocamentos dos cinco hidrogênios provenientes da melamina responsáveis pelas ligações de hidrogênio. A formação das associações desloca os cinco hidrogênios NH da melamina para campos mais baixos; dessa forma, os hidrogênios que aparecem em 5,21 (t, CH_2NH) e 5,32 (d, NH) ppm antes da formação do complexo são deslocados para 6,85 (s, CH_2NH), 6,50 (s, NH) e 5-6 (NH, muito largo e baixo) ppm quando associados em clorofórmio.

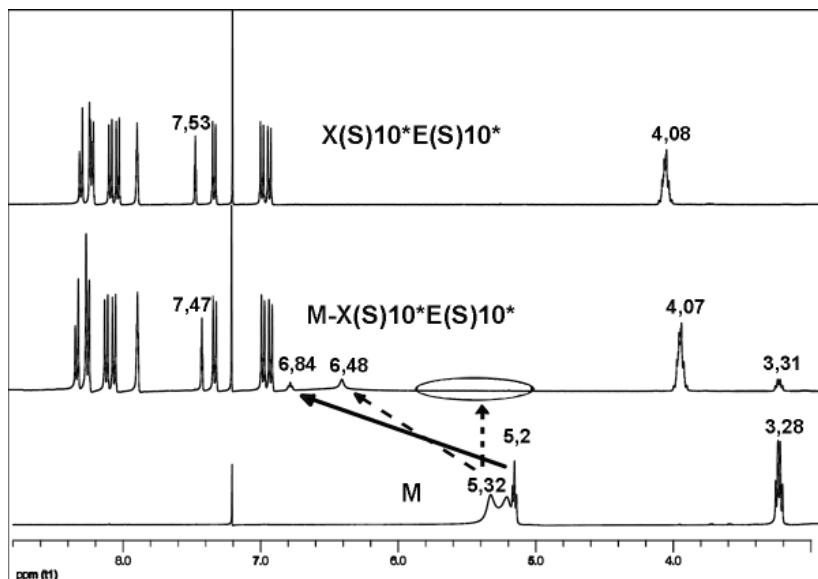


Figura 70. Espectros de RMN ^1H (400 MHz) do ácido $\text{X(S)10}^*\text{E(S)10}^*$, da associação [1:3] $\text{M-X(S)10}^*\text{E(S)10}^*$ e M em CDCl_3 .

Outros sinais da melamina também apresentam deslocamentos uma vez que formado o complexo, como o metileno da cadeia alquílica da melamina e os hidrogênios do anel central aromáticos do ácido $\text{X(S)10}^*\text{E(S)10}^*$, porém são deslocamentos menores.

Para confirmar a presença de interações de hidrogênio em solução entre a melamina M e o ácido X12E(S)10^* , foram realizados experimentos de espectroscopia de difusão ordenada da mesma forma que foram realizados para o complexo $\text{M-OXD10}^*(\text{S})$. Experimentos de DOSY foram realizados para o ácido X12E(S)10^* puro e o complexo M-X12E(S)10^* em solução de CD_2Cl_2 (Figura 71). Os sinais correspondentes aos hidrogênios dentro do complexo M-X12E(S)10^* têm o mesmo coeficiente de difusão ($5,4 \times 10^{-10} \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{s}$). Esse valor corresponde ao coeficiente aparente de difusão do complexo, já que há troca rápida entre o complexo e os componentes. O coeficiente de difusão medido para o complexo tetrâmero foi menor que o coeficiente medido para o ácido carboxílico puro ($6,0 \pm 0,03 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) e muito menor que a melamina ($12,6 \times 10^{-10} \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{s}$). Isso pode ser explicado pelo fato de a melamina e o ácido X12E(S)10^* estarem difusos dentro das mesmas espécies supramoleculares em solução. A similaridade dos coeficientes de difusão para o ácido e o

complexo é razoável, já que os ácidos também podem estabelecer ligações de hidrogênio entre si e gerar estruturas supramoleculares em solução.

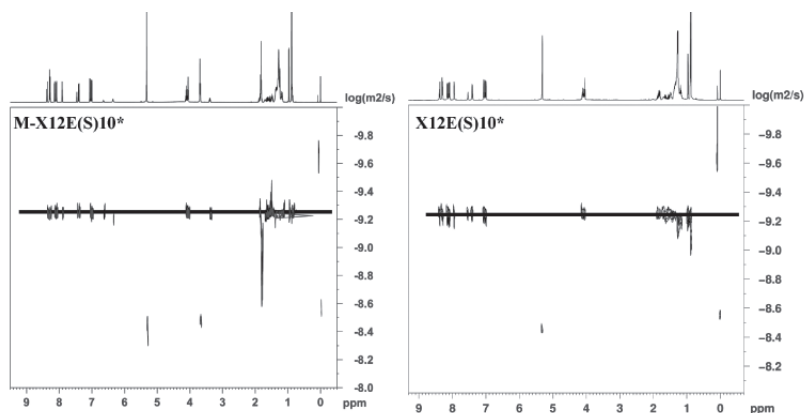


Figura 71. Espectros de DOSY do ácido **X12E(S)10*** e a associação [1:3] **M-X12E(S)10*** em solução de CD_2Cl_2 . A parte superior apresenta os respectivos espectros de RMN ^1H , abaixo são representados os valores de coeficiente de difusão D , expresso em $-\log D$.

Após comprovar a existência das interações de hidrogênio entre os ácidos **XE** e a melamina **M** prosseguiu-se para a caracterização térmica desses materiais.

4.2.2.1. Estudo da formação de ligações de hidrogênio em solução

O estudo da formação das ligações de hidrogênio entre ácidos assimétrico **XE** e a melamina seguiu o mesmo procedimento adotado para o complexo **M-OXD(S)10***. Os experimentos de Job e a determinação de K_a foram realizados utilizando o ácido carboxílico **X(S)10*E12** e a melamina monoalquilada (**M**).

O experimento de Job confirmou que a espécie majoritária em solução de **M**-ácido **XE**, assim como para **M-OXD**, é de estequiometria 1:1 (gráficos em Anexo).

Após a identificação da espécie majoritária em solução, foi realizado um experimento de determinação da constante de associação (K_a) dessa espécie, mediante o método dos deslocamentos químicos. Devido à maior solubilidade dos ácidos assimétricos **XE** em diclorometano, a determinação de constante foi realizada apenas em CD_2Cl_2 . Assim, após a valoração dos deslocamentos de $-\text{NH}_2$ e $-\text{NH}$ e os tratamentos matemáticos já descritos na seção 4.1.2.1., foi obtido o valor de $K_a = 488 \pm 27$

M⁻¹. O maior valor de K_a para o complexo **M-X(S)10*E12** [1:1] frente ao complexo **M-OXD(S)10*** provavelmente deve estar relacionado com a maior solubilidade apresentada pelos ácidos assimétricos **XE**.

4.2.3. Propriedades térmicas

A determinação das propriedades térmicas dos materiais sintetizados novamente teve início no estudo da estabilidade térmica dos ácidos carboxílicos **XE** via análise termogravimétrica (TGA). Os compostos **XE** apresentaram estabilidade térmica um pouco menor que os ácidos **OXD**, com temperaturas de decomposição maiores do que 272°C sob atmosfera de nitrogênio.

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) também foram realizadas para os ácidos assimétricos **XE**, as quais revelaram temperaturas de fusão inferiores às observadas para a série simétrica **OXD** – a fusão dos ácidos assimétricos variaram de 141°C até 165°C. Além disso, não foi observado comportamento mesomórfico para nenhum dos ácidos carboxílicos assimétricos **XE**. As temperaturas de fusão e energias de transição para esses compostos são apresentadas na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10. Temperaturas de fusão e entalpias de transição para os ácidos **XE**.

Composto		Propriedades térmicas	
X12E12	Cr	141,3°C [65,3] ^b	I
X(S)10*E12	Cr	151,9°C [42,2]	I
X(R)10*E12	Cr	152,9°C [66,1]	I
X(S)10*E(S)10*	Cr	152,8°C [37,4]	I
X12E(S)10*	Cr	165,3°C [30,6]	I

^aAs temperaturas e energias de transição foram determinadas no segundo ciclo de aquecimento a 10°C/min. ^bEntalpias de transição em KJ/mol⁻¹.

Na sequência, foram determinadas as propriedades térmicas das associações **M-X12E12**, **M-X(S)10*E12**, **M-X(R)10*E12**, **M-X(S)10*E(S)10*** e **M-X12E(S)10***. Os complexos finais **M-XE** foram estudadas por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difratometria de raio-X (SAXS).

Estudos de MOLP foram realizados para todas as associações **M-XE**. Através dessas observações foi possível identificar, no resfriamento do líquido isotrópico, texturas características de cristais líquidos colunares autoassociados. A Figura 72 mostra algumas fotomicrografias das texturas naturais a 25°C observadas para as mesofases dos complexos

M-XE por MOLP. Esse tipo de textura foi comum para todos os complexos exceto para **M-X(S)10*E(S)10***, que não mostrou nenhuma birrefringência entre polarizadores cruzados, mas apenas uma mudança de fluidez no resfriamento. Esse fato pode indicar uma forte tendência desse material a desenvolver uma mesofase homeotrópica alinhada.

Para os demais complexos **M-XE**, as texturas observadas foram muito semelhantes às texturas exibidas pela série **M-OXD**; contudo, nenhuma textura apresentou uma definição clara que pudesse indicar o tipo de mesofase. No entanto, as texturas apresentadas pelos complexos **M-XE** se mantiveram estáveis até a temperatura ambiente (25°C) e permaneceram com o mesmo aspecto por vários dias, sem sinais de cristalização, o que demonstra a grande estabilidade para esses materiais, inclusive a temperatura ambiente.

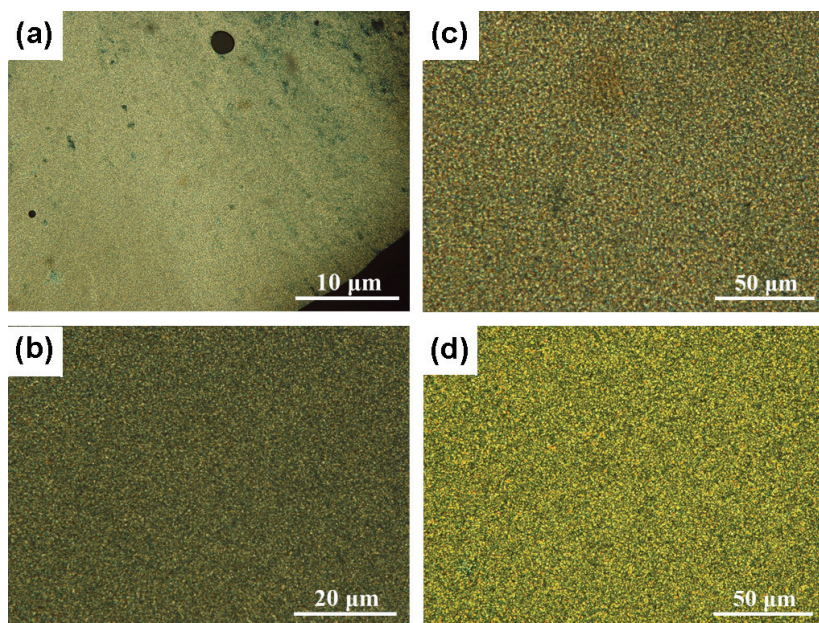


Figura 72. Fotomicrografias obtidas por MOLP, texturas apresentadas para as associações [1:3] a temperatura ambiente (25°C) (a) **M-X12E12** (b) **M-X(S)10*E12**, (c) **M-X(S)10*E12** e (d) **M-X12E(S)10***.

As análises de DSC realizadas confirmaram o mesomorfismo monotrópico observado por MOLP para todas as associações **M-XE**, inclusive para o complexo **M-X(S)10*E(S)10***, que não mostrou birrefringência. Os termogramas de resfriamento desses complexos são claros com relação à ausência de cristalização, além de apresentar baixos valores de

entalpia para a transição do estado isotrópico para mesofase, o que está de acordo com os valores de entalpia observados para cristais líquidos colunares dessa natureza. A Tabela 11 apresenta os valores de temperaturas de transição e suas respectivas energias.

Tabela 11. Propriedades térmicas para os complexos **M-XE**.

Complexos	fase	Temp. (°C) ^a	ΔH [kJ/mol ⁻¹]	fase ^b	Temp. (°C)	fase
M-X12E12	I	111.6	17.0	Col _r	70.0	Vítrea
M-X(S)10*E12	I	100.3	14.2	Col _r	60.8	Vítrea
M-X(R)10*E12	I	100.9	13.2	Col _r	63.1	Vítrea
M-X(S)10*E(S)10*	I	78.0	6.2	Col _h	64.4	Vítrea
M-X12E(S)10*	I	97.1	11.6	Col _r	73.4	Vítrea

^a As temperaturas de transição foram determinadas por DSC a 10°C/min., segundo ciclo. ^b Não foram observado sinais de cristalização até -20°C. I = líquido isotrópico, Col_h = mesofase colunar hexagonal, Col_r = mesofase colunar retangular.

Como pode ser visto na Tabela 11, as temperaturas de transição de fase para os complexos **M-XE** foram consideravelmente inferiores às dos complexos **M-OXD**, reflexo das temperaturas de fusão dos ácidos assimétricos **XE** que compõem as associações. As menores temperaturas apresentadas pelos ácidos carboxílicos **XE** se devem ao fato de o grupo éster proporcionar maior grau de liberdade para essas moléculas assimétricas. Essa flexibilidade praticamente não existe no sistema 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol por se tratar de um sistema rígido, aumentando, assim, as interações intermoleculares e, conseqüentemente as temperaturas de fusão.

As temperaturas de transição de fase mais moderadas para esses complexos tornam os materiais muito interessantes, pois além de exibirem uma larga faixa de mesomorfismo, facilitam o acesso às suas propriedades ópticas e mesomórficas. Além disso, menores temperaturas também evitam a possibilidade de decomposição da melamina.

As análises de DSC também revelaram transições vítreas (T_g) que correspondem à transição entre um estado vítreo e a mesofase no processo de aquecimento. Isso significa que esses complexos podem manter a organização da mesofase em um estado vítreo e que esse estado é estável à temperatura ambiente, sem cristalizar. Como já foi dito anteriormente, esse fato é muito importante para materiais líquido-cristalinos, uma vez que proporcionam o congelamento da organização colunar à temperatura ambiente.

O complexo **M-X12E(S)10*** foi o único a mostrar alguma tendência a se cristalizar. Essa tendência foi observada durante o resfriamento do material no estado isotrópico, onde é possível perceber um pico um pouco mais largo do que o verificado para os outros complexos (Figura 73c); porém, essa cristalização não se desenvolve e tampouco é observada por MOLP.

De modo geral, os complexos que apresentavam cadeias alquílicas ramificadas quirais derivadas do citronellila mostraram temperaturas menores que o complexo **M-X12E12** de cadeias lineares. A associação **M-X(S)10*E(S)10*** com seis cadeias alquílicas quirais exibiu a menor temperatura de transição de fase 78°C, com a menor entalpia 6,2 kJmol⁻¹. Para os demais complexos, os valores de entalpia variaram de 11-17 kJmol⁻¹, valores que estão de acordo com outros trabalhos já publicados.^{168,169}

A Figura 73 apresenta os termogramas dos compostos (a) **M-X12E12**, (c) **M-X12E(S)10*** e (d) **M-X(S)10*E12** para o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Na mesma Figura 73b também é apresentado o termograma do ácido **X12E12**, para ilustrar diferença entre as temperaturas e energias de transição do ácido e seu respectivo complexo formado por ligações de hidrogênio.

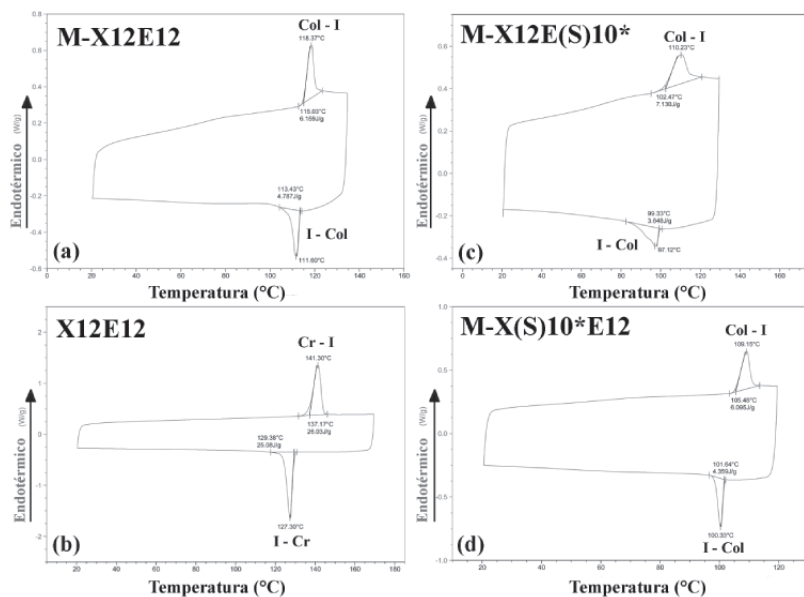


Figura 73. Termogramas de DSC para os complexos (a) **M-X12E12**, (c) **M-X12E(S)10***, (d) **M-X(S)10*E12** e (b) ácido **X12E12** com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, segundo ciclo.

4.2.4. Estudos de raio-X

Depois de determinado o comportamento térmico dos complexos **M-XE**, partiu-se para o estudo das características estruturais das mesofases. Dessa forma, foram realizados estudos de difratometria de raio-X de baixo ângulo (SAXS) e alto ângulo (WAXS) a temperatura ambiente. Os experimentos de raio-X foram realizados com amostras aquecidas até o estado isotrópico e lentamente resfriadas à temperatura ambiente (25°C). Assim como para os complexos **M-OXD**, nenhum dos complexos **M-XE** apresentou sinais de cristalização após o resfriamento. Os parâmetros de rede obtidos para os experimentos de raio-X dos complexos **M-XE** estão reunidos na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros de rede medidos por difratometria de raio-X para os complexos **M-XE**.

Complexo [1:3]	Mesofase	Parâmetros ^a	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{calc}}(\text{Å})$	(<i>hk</i>)
M-X12E12	Col _r	a = 81,6 Å b = 77,0 Å	56.01	56.0	10
			38.52	38.5	02
			34.25	34.8	12
			21.65	21.7	23
M-X(S)10*E12	Col _r	a = 77,6 Å b = 79,2 Å	55,456	55.45	10
			39,622	39.62	02
			36,498	35.28	12
			21,782	21.66	32
			17,376	17.43	42
			12,961	12.50	26
M-X(R)10*E12	Col _r	a = 77.0 Å b = 77.8 Å	54,771	54.77	10
			38,928	38.93	02
			34,407	34.53	12
			21,467	21.44	32
			18,528	18.70	41
			15,144	15.11	51
			13,036	12.30	26
M-X(S)10*E(S)10*	Col _h	a = 48.1 Å h = 3.4 Å	41,642	41.6	10
			24,099	24.02	11
			20,576	20.80	20
			15,457	15.72	21
			54,772	54.77	11
M-X12E(S)10*	Col _r	a = 77.0 Å b = 77.8 Å	38,928	38.93	02
			32,880	34.74	12
			21,162	21.43	32
			14,844	15.11	51
			12,814	12.30	26

^a Todos os experimentos de difração de raio-X foram realizados a temperatura ambiente.

A interpretação dos difratogramas de raio-X para esses complexos foi realizada com base nas reflexões apresentadas por esses materiais. Pela simples observação da Tabela 12, é possível perceber que os difratogramas das associações **M-XE** exibiram um número maior de reflexões, com reflexões mais claras e definidas, que para os complexos **M-OXD**. Esse fato torna a identificação das mesofases mais segura e fácil. Os parâmetros de reflexão obtidos para os complexos **M-XE** são consistentes com mesofases colunares do tipo hexagonal (Col_h) e retangulares (Col_r).

O complexo aquiral **M-X12E12** e os complexos quirais **M-X(S)10*E12**, **M-X(R)10*E12** e **M-X12E(S)10*** apresentaram difratogramas com máximos de reflexão coerentes com mesofases colunares retangulares (Col_r),^{206,207,208} enquanto que o complexo **M-X(S)10*E(S)10*** apresentou um difratograma congruente com uma mesofase colunar hexagonal (Col_h).

Para as malhas bidimensionais retangulares, diferente das fases hexagonais, são observados dois máximos de reflexão intensa em baixo ângulo (reflexões localizadas no centro do diagrama), esses máximos correspondem aos índices de Miller (hk) de (11) e (02). Os parâmetros de rede **a** e **b** são obtidos a partir das relações entre as distâncias em que são registrados os máximos de reflexão.

Dessa forma, os parâmetros **a** e **b** são definidos como as distâncias entre as colunas presentes em mesofase retangulares e, dessa forma, estão relacionados com a Equação 8 abaixo:

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \quad \text{Equação 8.}$$

Usando a Equação 8, os parâmetros de rede **a** e **b** puderam ser determinados para as mesofases Col_r a partir dos difratogramas de SAXS. Em geral, os parâmetros da mesofase retangular dependem do tamanho das cadeias alquílicas dos complexos **M-XE**; entretanto, como as cadeias alquílicas utilizadas são de comprimentos semelhantes, não foram observadas grandes diferenças entre esses parâmetros. Assim, o complexo **M-X12E12** apresentou os maiores parâmetros (**a** = 81,6 Å, **b** = 77,0 Å), enquanto os complexos **M-X(S)10E12***, **M-X(R)10*E12** e **M-X12E(S)10*** apresentaram parâmetros muito similares, em torno de 77 Å para **a** e **b**.

As mesofases colunares retangulares não costumam apresentar o máximo de reflexão externo relacionado com a distância de empilhamento (**h**). Porém, essa distância pode ser estipulada para esses materiais como aproximadamente 3,4 Å, que é a distância média apresentada por

complexos desse tipo, além de ser a mesma distância observada para o complexo $M-X(S)10^*E(S)10^*$.

Dessa forma, é possível calcular o parâmetro Z para as mesofases retangulares e definir o número de moléculas necessárias para formar um disco da fase colunar. Depois de efetuar os cálculos, utilizando as Equações 5 e 6, foi encontrado o valor de $Z = 2$ para os complexos retangulares. Esse valor de $Z = 2$ é pouco frequente para organizações colunares retangulares, porém pode ser explicado por uma organização bidimensional formada por duas moléculas (supramoléculas) formando um disco. Devido à estrutura helicoidal proposta para esse tipo de associações quirais, é possível conceber uma estrutura supramolecular que consiste em duas colunas formadas por tetrâmeros empilhados e enroscados entre si (Figura 75) com forma de dupla hélice.^{209,210} Na Figura 74, são apresentados os diagramas de difração de raio-X de alto ângulo (WAXS) e baixo ângulo (SAXS) para o complexo $M-X(S)10^*E(S)10^*$ e $M-X12E(S)10^*$.

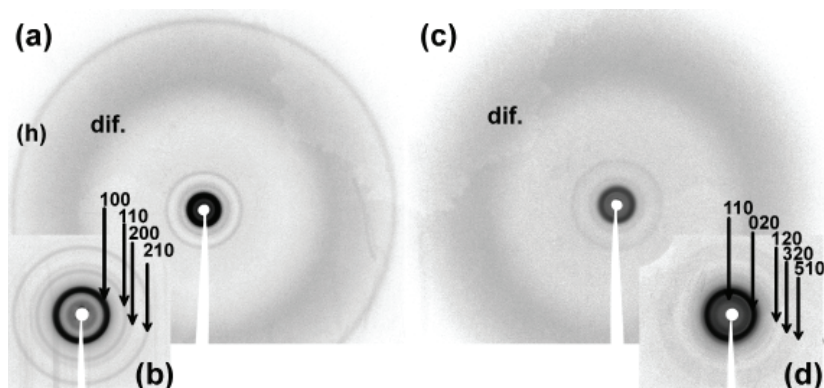


Figura 74. Difractogramas de WAXS (a); (c), e SAXS (b); (d) de $M-X(S)10^*E(S)10^*$ e $M-X12E(S)10^*$ a temperatura ambiente onde é possível identificar os índices de Miller (hk) para uma mesofase Col_h e Col_r .

Em contraste, o complexo $M-X(S)10^*E(S)10^*$, com seis cadeias quirais, exibiu difractogramas com máximos de reflexão inequivocamente característicos de uma mesofase colunares hexagonal (Col_h). Isso é revelado pela presença de um conjunto de quatro valores máximos de baixo ângulo acentuado com uma relação de espaçamento $1;\sqrt{3};\sqrt{4};\sqrt{7}$. Esses quatro máximos podem ser atribuídos às reflexões (100), (110), (200) e (210) de uma rede bidimensional hexagonal. Provavelmente, esse é o resultado da inserção de seis cadeias ramificadas no complexo final, o que reduz a interação entre os núcleos aromáticos, levando à formação de mesofase

hexagonal. É importante lembrar que esse complexo não apresentou birrefringência em MOLP e a caracterização dessa mesofase como Col_h deixa explícita essa tendência homeotrópica para esse material. Isso significa que essas moléculas podem se alinhar quando se apresentam no estado líquido-cristalino, o que explica o comportamento homeotrópico observado por MOLP. O valor de distância intercolunar calculado a partir dos máximos de difração foi de $a = 48,1 \text{ \AA}$. Além disso, dois máximos difusos localizados em ângulos altos foram observados (WAXS). O valor máximo interior corresponde às cadeias de hidrocarbonetos alifáticos e o máximo exterior está relacionado com o parâmetro médio de empilhamento (h), que foi calculado como $3,4 \text{ \AA}$. Com os valores do parâmetro de empilhamento, foi possível determinar o número de complexos por célula unitária (Z). Novamente, considerando uma densidade próxima a 1 g/cm^3 , o valor médio para esses complexos tetrâmeros, o valor de Z para o complexo $M-X(S)10^*E(S)10^*$ é igual a 1. Esse resultado é razoável em comparação com aqueles geralmente observados para mesomorfismo hexagonal.

Os valores de $Z = 1$ para mesofase Col_h , e $Z = 2$ para mesofases Col_r são razoáveis com as distâncias intermoleculares calculadas para essas estruturas, onde as mesofases retangulares exibiram distâncias intermoleculares muito superiores à mesofase hexagonal. A Figura 75 apresenta as estruturas propostas para as mesofases Col_h e Col_r .

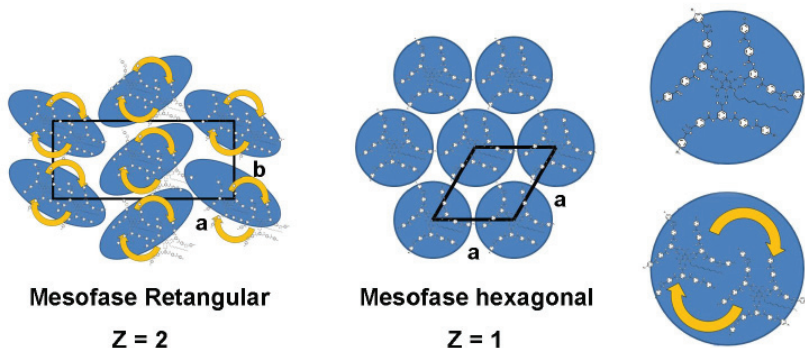


Figura 75. Diferença entre os parâmetros Z para as mesofases Col_h e Col_r , onde a fase Col_r apresenta uma organização helicoidal dupla com as colunas entrelaçadas entre si.

4.2.5. Dicroísmo circular

Com o objetivo de investigar a possibilidade de formação de arquiteturas helicoidais para os cristais líquidos colunares, foram realizadas

medidas de dicroísmo circular (DC).

O estudo de DC foi realizado para determinar se a quiralidade presente nas cadeias alquílicas é transmitida para a organização supramolecular formadora da mesofase e, caso isso ocorra, se esse fato leva ao desenvolvimento de estruturas helicoidais.

Dessa forma, foram realizadas medidas de DC a temperatura ambiente para os filmes finos dos complexos **M-X12E12**, **M-X(S)10*E12**, **M-X(R)10*E12**, **M-X(S)10*E(S)10*** e **M-X12E(S)10***. Os filmes finos foram preparados por *casting* sobre lâminas de quartzo, aquecidos e resfriados lentamente até a temperatura ambiente, conforme já descrito anteriormente (página 97).

Quando realizadas as medidas de DC para filmes finos do complexo **M-X12E12** nenhum sinal foi observado. Isso se deve à ausência de centros estereogênicos nesse material. Entretanto, para os demais complexos da série, foram observados intensos sinais de DC, conforme pode ser observado na Figura 76.

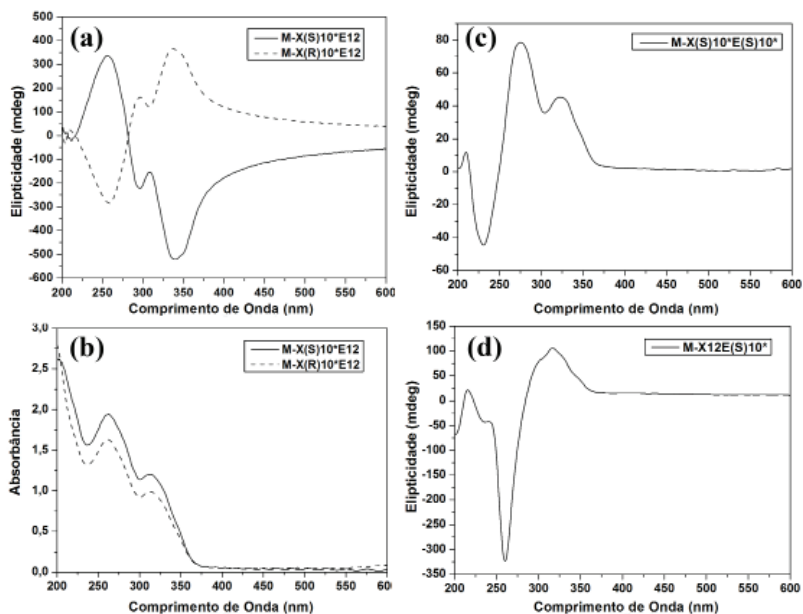


Figura 76. Espectro de dicroísmo circular obtido para filmes finos dos complexos (a) **M-X(S)10*E12**, (a) **M-X(R)10*E12**, (c) **M-X(S)10*E(S)10*** e (d) **M-X(S)10*E12** a temperatura ambiente e em mesofase. Para os complexos **M-X(S)10*E12** e **M-X(R)10*E12** acompanham os respectivos espectros de absorvância (b).

Todos os complexos que apresentavam centros quirais mostraram intensos sinais nos espectros de DC, que são explicados por uma disposição helicoidal de pelo menos dois cromóforos na mesofase, e isso é coerente com a proposta de empilhamento helicoidal. Analisando os espectros de DC, verificou-se que eles diferem no formato do sinal apresentado, e isso pode estar relacionado à presença de dois tipos de cromóforos,²¹¹ ou seja, 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol e fenilbenzoato, que apresentam absorvância máxima em 323 e 274 nm, respectivamente. Isso pode ser interpretado como o empilhamento aleatório ao longo das colunas, com as cadeias alquílicas em diferentes posições. A atividade óptica de todos os complexos se mantém ao longo do tempo, sem aparente mudança.

A relação entre o aparecimento de bandas de DC e a formação de supraestruturas quirais, cuja orientação é dada pela configuração dos centros estereogênicos, é claramente confirmada pelos espectros de DC do par de enantiômeros, **M-X(S)10*E12** e **M-X(S)10*E12**. Ambos os espectros exibem sinais opostos, que têm origem na inversão do centro quiral presente nesses materiais (Figura 76a). Isso significa que as estruturas helicoidais formadas pela mesofase do complexo **M-X(S)10*E12** apresentam uma torção preferencial direcionada à esquerda, enquanto o complexo **M-X(R)10*E12** apresenta suas hélices giradas para a direita.

Além disso, ambos os espectros de DC desses enantiômeros apresentam uma quebra do sinal de dicroísmo em aproximadamente 290 nm, o que pode ser interpretado como um efeito Cotton,^{197,198} devido à sobreposição de dois acoplamentos exciton correspondentes às bandas de absorção de diferentes tipos de cromóforos, já mencionados anteriormente. O surgimento do efeito Cotton significa que existem ao menos dois cromóforos diferentes ou não girados entre si num ângulo θ , em que $0^\circ < \theta < 90^\circ$ (Figura 77).

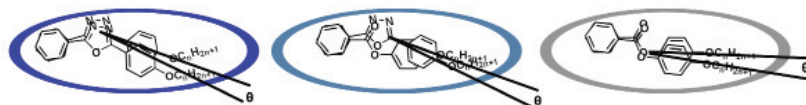


Figura 77. Ângulo θ , para $0^\circ < \theta < 90^\circ$ que deve ser formado a partir do empilhamento dos heterociclos 1,3,4-oxadiazol que resulta no sinal de DC.

A maior quantidade de cromóforos para os complexos **M-XE** dificulta a interpretação rigorosa, em especial para os espectros de **M-X(S)10*E(S)10*** e **M-X12E(S)10***. No entanto, o fundamental para essas medidas é determinar se existe atividade óptica em mesofase, o que se

pode interpretar como de acordo com as arquiteturas helicoidais e confirmado por medidas de difração de raio-X.

4.2.6. Propriedades fotofísicas

As propriedades fotofísicas das associações **M-XE** foram estudadas em soluções diluídas de diclorometano, em fase sólida e mesofase na forma de filmes finos. Os dados de absorção e emissão em solução e em mesofase estão resumidos na Tabela 13.

Tabela 13. Propriedades ópticas determinadas para os complexos **M-XE**.

Complexo	Abs.		Em.		Stokes (nm) ^a	ϵ ^{a,e} .10 ³	Φ_{FL} ^c	E / eV ^d
	λ Máx/nm Sol. ^a	Film ^b	λ Máx/nm Sol. ^a	Film ^b				
M-X12E12	265; 318	262; 314	423	421	105	8,7	0,67	3,15
M-X(S)10*E12	265; 318	262; 314	423	421	105	8,4	0,67	3,15
M-X(R)10*E12	265; 318	262; 314	426	421	108	8,4	0,65	3,15
M-X(S)10*E(S)10*	265; 318	262; 314	426	421	108	9,2	0,70	3,15
M-X12E(S)10*	265; 318	262; 314	423	421	105	10,2	0,67	3,15

^a Solução de CH₂Cl₂ (10⁻⁵mol/L). ^b Medidas realizadas em mesofase. ^c Relativo ao sulfato de quinina (Φ_{FL} = 0,546) em H₂SO₄ (1M). ^d Determinado a partir do espectro de absorção em filme. ^e Unidade = mol⁻¹cm⁻¹.

A Figura 78 exibe os espectros normalizados de absorbância e fluorescência para os complexos **M-XE** em solução diclorometano. É possível perceber que todos os materiais apresentaram perfis similares de absorção na faixa de 230-360 nm, com duas bandas de absorção máxima em 265 e 318 nm.

Essas bandas de absorção de 265 e 318 nm são atribuídas às transições π - π^* , devido ao seu alto coeficiente de absorção molar ($\epsilon \sim 9.000$ mol⁻¹cm⁻¹); tais transições são características do sistema fenilbenzoato e 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol, respectivamente.¹³⁴

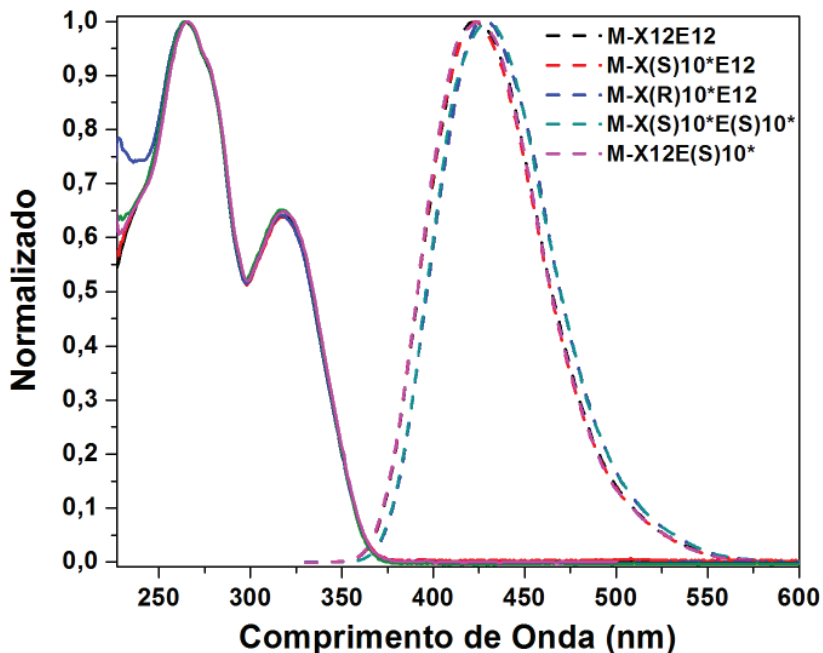


Figura 78. Espectros de absorvância (linha sólida) e emissão (linha tracejada) para os complexos **M-XE** em solução de CH_2Cl_2 a 25°C .

Todos os complexos quando excitados no comprimento de onda 318 nm mostraram forte emissão azul em solução, na faixa de 370-540 nm, com o máximo de intensidade sendo detectado em 423 nm.

O estudo do rendimento quântico de fluorescência para os complexos **M-XE** foi realizado em soluções diluídas de diclorometano, usando como padrão sulfato de quinina. O comprimento de onda selecionado para a excitação dos materiais foi o mesmo que para os complexos **M-OXD** em 336 nm. Dessa forma, observaram-se valores de rendimento quântico entre 65 a 70% nos complexos **M-XE**. Esses valores são considerados muito bons, levando em conta que os complexos **M-XE** apresentam exatamente a metade dos heterociclos 1,3,4-oxadiazóis dos complexos **M-OXD**, responsáveis pela fluorescência. Seria normal esperar rendimentos quânticos próximos de 50% dos valores apresentados pelos complexos **M-OXD**, porém percebe-se que esses valores não são linearmente proporcionais. Isso indica que a fluorescência não é rigorosamente determinada pelo número de cromóforos, mas sim pelo sistema conjugado onde está inserido esse cromóforo.

Em solução, é possível perceber que os espectros de absorção e emissão para os complexos **M-XE** e **M-OXD** são muito similares, inclusive com os mesmos máximos de absorção, emissão e deslocamento de Stokes, o que se deve ao fato de se tratarem dos mesmos cromóforos. A única diferença significativa para esse complexos foi que a banda proveniente do grupo benzoato em 265 nm apresentou maior intensidade que a banda em 318 nm relativa ao 1,3,4-oxadiazol.

Para o estudo das propriedades fotofísicas dos complexos **M-XE** em fase sólida e mesofase, foram preparados filmes da mesma forma que para **M-OXD**.

Os filmes preparados a partir dos complexos **M-XE** também exibiram forte fluorescência no estado sólido e mesofase (Figura 79). Os espectros de absorbância e emissão para os complexos **M-OXD** em fase sólida apresentaram um perfil muito semelhante ao da solução, com pequenos deslocamentos hipsocrômicos. Dessa forma, os máximos de absorção para os complexos **M-XE** foram de 262 e 314 nm, enquanto o máximo de emissão foi 403 nm.

Após realizadas as medidas de absorbância e emissão em fase sólida, esses mesmos filmes foram aquecidos acima da temperatura de fusão e lentamente resfriados à temperatura ambiente (10°C/min), para assim serem estudados no estado líquido-cristalino.

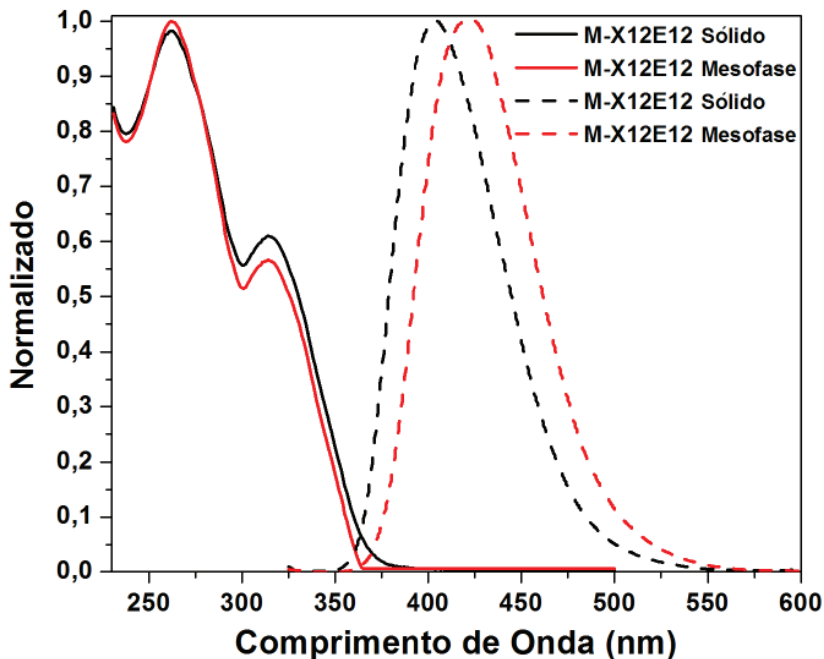


Figura 79. Espectros de absorção (linha sólida) e emissão normalizados (linha tracejada) para filmes finos em mesofase para o complexo **M-X12E12** sob lâmina de quartzo.

Os espectros de absorção em mesofase para os complexos **M-XE** foram idênticos aos registrados em fase sólida. Contudo, a emissão dos filmes finos em mesofase apresentou um deslocamento batocrômico de aproximadamente 19 nm com relação à fase sólida; porém, com relação à solução, essa variação foi de apenas 2 nm.

Os valores de *band gap* (E_g) para os complexos homólogos **M-XE** em mesofase foram determinados como 3,15 eV. Esses valores de *band gap* mostram uma menor barreira energética entre os orbitais HOMO e LUMO dos complexos **M-XE** que para os complexos **M-OXD**.

A culpa é minha e eu a boto em quem eu quiser!

Homer Simpson

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram projetadas, sintetizadas e caracterizadas duas famílias inéditas de ácidos carboxílicos com estrutura curvada; uma família simétrica (OXD) e outra assimétrica (XE), ambas derivadas do heterociclo 1,3,4-oxadiazol. O planejamento dessas moléculas levou em conta trabalhos anteriores que descrevem a obtenção de fases líquido-cristalinas a partir de estruturas curvadas capazes de apresentar ligações de hidrogênio. A obtenção do heterociclo 1,3,4-oxadiazol se mostrou a etapa mais complexa da rota sintética, porém realizada com sucesso através da reação de Huisgen utilizando diferentes fenil-tetrazóis e o cloreto de 4-(metoxicarbonil)benzoíla. Os ácidos carboxílicos finais foram obtidos com ótimos rendimentos globais, entre 75 e 88%. As estruturas dos ácidos finais foram amplamente caracterizadas utilizando técnicas espectroscópicas de infravermelho, RMN ^1H , ^{13}C , COSY, DEPT, espectrometria de massas e análise elementar de CHN.

Após a completa caracterização dos ácidos carboxílicos finais (OXD e XE) e da dodecil-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (M) foram preparados complexos supramoleculares melamina-ácido através de ligações de hidrogênio em relação [1:3], respectivamente. Esses complexos foram estudados por espectroscopia de infravermelho, RMN ^1H , ^{13}C e DOSY, as análises confirmaram as interações melamina-ácido como promotoras das associações supramoleculares tanto em solução quanto em fase sólida. Através do método de Job foi possível determinar que a espécie majoritária em solução para esses complexos tem estequiometria [1:1]. As constantes de formação (K_a) dessas espécies foram calculadas a partir do método da variação contínua e apresentaram valores de $340 \pm 44 \text{ Mol}^{-1}$ para M-OXD(S)10* e $488 \pm 27 \text{ M}^{-1}$ para M-X(S)10*E12 em solução de diclorometano.

As propriedades térmicas foram investigadas tanto para os ácidos carboxílicos finais quanto para os complexos supramoleculares. Esses materiais foram estudados por técnicas de DSC, TGA, MOLP e SAXS. Com exceção do composto OXD212, nenhum ácido carboxílico mostrou fase líquido-cristalina; por outro lado, todos os complexos supramoleculares apresentaram mesofases colunares monotrópicas do tipo hexagonal (Col_h) ou retangular (Col_r). Essas mesofases se mostraram amplamente estáveis quando resfriadas do isotrópico, mantendo a organização, inclusive, a temperatura ambiente, por meio de transições vítreas. Análises de TGA mostraram que as temperaturas de decomposição para os ácidos OXD têm início em 290°C , enquanto que para os ácidos XE ocorre por

volta de 270°C. A primeira família de ácidos carboxílicos simétricos exibiu altas temperaturas de fusão, que refletiu diretamente no comportamento das associações supramoleculares resultantes, inclusive levando à decomposição do complexo M-OXD10. A segunda família de ácidos carboxílicos assimétricos exibiu temperaturas de fusão inferiores, tanto para os ácidos quanto para os complexos supramoleculares. As faixas de mesomorfismo observadas para os complexos durante o resfriamento tiveram início em 177-146°C para M-OXD e 78-111°C para M-XE, mantendo-se sem cristalizar até a temperatura ambiente. As texturas observadas por MOLP foram típicas de cristais líquidos termotrópicos, porém pouco estruturadas e definidas para determinar o tipo de mesofase colunar.

As estruturas das mesofases também foram estudadas por SAXS, onde se caracterizou a natureza colunar desses materiais, além de uma clara tendência ao mesomorfismo Col_h para os complexos M-OXD, enquanto os complexos M-XE apresentaram, majoritariamente, fases Col_r .

Os complexos supramoleculares quirais também foram estudados pela técnica de dicroísmo circular, onde foram obtidos sinais na região de absorção do anel 1,3,4-oxadiazol, característicos do efeito Côtton, o que está de acordo com os dados descritos na literatura. Esses resultados nos permitem propor que esses materiais quirais podem assumir arquiteturas helicoidais em mesofase colunar.

As propriedades fotofísicas foram avaliadas para os complexos supramoleculares em solução, fase sólida e mesofase. Os materiais apresentaram absorvância entre 230-360 nm com $\lambda_{máx}$ 318 nm e emissão entre 370 a 540 nm ($\lambda_{máx}$ 420 nm) em solução. O rendimento quântico de fluorescência foi determinado entre 0,42-1,02 para os complexos M-OXD simétricos e 0,65-0,67 para os complexos M-XE. Esses valores são considerados excelentes para as duas famílias considerando o respectivo número de anéis 1,3,4-oxadiazol em cada complexo. Apenas M-OXD212 apresentou um valor significativamente inferior com relação à média ($\bar{X}_{pl}=0,42$), devido a fatores eletrônicos de maior substituição por cadeias alquílicas.

Medidas de absorvância e fluorescência em fase sólida e mesofase na forma de filmes também foram realizadas e apresentaram espectros muito similares aos vistos em solução, sem elevado deslocamento. Isso demonstra a capacidade que esses complexos têm de manter as propriedades luminescentes intrínsecas, inclusive em fase sólida.

Estudos preliminares para quantificação da emissão de luz circularmente polarizada foram realizados para as associações M-OXD. Essas medidas apresentaram alguns resultados não esperados, como a emissão de LCP em fase sólida; porém, foram observados valores significativos

de emissão de LCP para esses materiais em mesofase (~19%). Isso nos permite propor que os materiais que apresentem mesomorfismo colunar organizados na forma de hélices derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol podem, efetivamente, ser utilizados para modulação da emissão de luz.

Em resumo, conclui-se que o objetivo de preparar cristais líquidos colunares luminescentes com estruturas helicoidais a partir de ligações de hidrogênio foi alcançado. Os estudos prévios apontam para uma grande eficiência na polarização circular de luz emitida por esses materiais, o que possivelmente pode ser de grande interesse para a tecnologia de mostradores de informação.

A força não provém da capacidade física, mas
sim de uma vontade indomável.

Mahatma Gandhi

6. SEÇÃO EXPERIMENTAL

6.1. INSTRUMENTAÇÃO E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

6.1.1. Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho foram realizados um espectrofotômetro Nicolet Avatar 380- FTIR na região espectral de 400-4000 cm^{-1} . As medidas foram realizadas através de suspensões de Nujol ou em pastilhas de KBr com concentração de 1% aproximadamente.

6.1.2. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Espectros de RMN ^1H foram obtidos a partir de um aparelho Bruker Avance 400-MHz e um Varian Unity 300-MHz utilizando-se tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os Espectros de RMN ^{13}C foram obtidos no espectrômetro Bruker Avance 400-MHz na frequência de 100-MHz.

Para as medidas de difusão (DOSY) foram realizadas no espectrômetro Bruker Avance 400-MHz usando uma sequência de pulsos de eco estimulado com gradientes bipolares. O tempo de difusão foi de 50 a 150ms. A potência do gradiente de campo foi incrementada de 2% até 95% da força máxima em 16 etapas separadas, com duração de 1,8 a 4 ms. Os experimentos se realizaram em CD_2Cl_2 a 25°C com o tubo girando para compensar a falta de homogeneidade.

6.1.3. Análise elementar de CHN

Análises de CHN foram realizadas em um analisador elementar CHNS-O, Carlo Erba, modelo E-1110.

6.1.4. Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)

Transições de fase, texturas líquido-cristalinas e pontos de fusão foram determinados utilizando-se um microscópio Olympus BH-2 equipado com uma unidade de aquecimento Mettler Toledo FP-82 e controlador de temperatura PM-30. As fotografias foram tomadas com uma câmera digital Olympus DP12.

6.1.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análises termogravimétricas (TGA)

As medidas de DSC e TGA foram realizadas usando-se aparelhos Perkin-Elmer DSC-7, DSC-MDSC TA instruments 2000, TA instruments

Q1000 e Q2000, utilizando cápsulas de alumínio seladas onde foram introduzidas as amostras em pó.

Em geral se utilizou a velocidade de varrido de 10°C/min e sob atmosfera de argônio. Os equipamentos utilizados foram calibrados usando índio (156,6 °C; 28,44 J/g) e estanho (232,1 °C; 60,5 J/g).

As temperaturas de transição de fase foram tomadas no ponto médio do salto da capacidade calorífica sobre a curva. As temperaturas de decomposição foram determinadas após a decomposição de 5% da amostra.

6.1.6. Espectrômetros de UV-visível e fluorescência

Os experimentos de absorvância foram realizados num espectrofotômetro UV4-200 de ATI-Unicam de duplo feixe no intervalo de 190-750 nm. Os espectros de fluorescência foram registrados em um fluorímetro Perkin-Elmer LS50B.

6.1.7. Dicrografos eletrônicos

Os experimentos de dicroísmo circular foram realizados em um dicrografo JasCo 810 equipado com uma placa de aquecimento Mettler FP80 conectado a um controlador Mettler FP82 para variação de temperatura. As medidas foram realizadas através de filmes finos (de 200 a 1,2 µm) a temperatura de mesofase.

6.1.8. Difractometria de raio-X

Os diagramas de difração de raio-x foram realizados em uma câmara Pinhole (Anton-Paar) usando um feixe pontual de radiação Cu-K α filtrada por Ni. As amostras de introduziram em capilares de vidro Lindemann entre 0,9 e 1,0 mm de diâmetro, e os difratogramas foram registrados em filmes fotográficos. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente e sob vácuo para eliminar a difusão pelo ar.

6.2. MATERIAIS

Todos os reagentes utilizados foram obtidos de fontes comerciais e sem prévia purificação. Os solventes orgânicos são de procedência comercial e receberam tratamento prévio de secagem via métodos tradicionais. Em geral, os compostos foram purificados em coluna cromatográfica de sílica flash (60–120 mesh) sob pressão de ar, com exceção para os compostos **4a-f**, que foram purificados em coluna cromatográfica de alumina neutra. A pureza das amostras foi verificada por cromatografia de camada delgada (Merck Kieselgel 60F254).

6.2.1. Preparação e caracterização dos filmes finos

Antes da deposição, as placas de quartzo foram cuidadosamente lavadas com detergente neutro. Em seguida, foram realizados banhos de 20 minutos em ultra-som com acetona, etanol e água. Finalmente, as placas foram secas numa estufa.

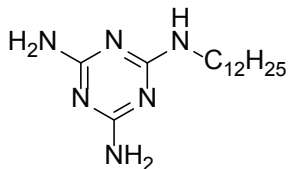
Inicialmente, o material foi completamente dissolvido em diclorometano, gerando uma solução de aproximadamente 1% (m/m) para *casting* e 5% (m/m) para *spin-coating*.

Filmes de *Casting*: Consistiu em depositar uma quantidade da solução sobre um substrato e esperar a evaporação do solvente.

Filmes de *Spin-coating*: Consistiu em depositar uma quantidade da solução 5% sobre as placas de quartzo, o qual é posto para girar em uma velocidade controlada de aproximadamente 3000rpm durante 30s, produz um filme da ordem de 200nm a 300nm.

6.3. SÍNTESE

Dodecil-1,3,5-triazina-2,4,6-triamina (13); PM (C₁₅H₂₀N₆): 294,44g/mol.



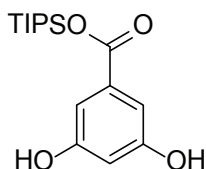
Em um balão de 250 mL foram reunidos 2,4-diamino 6-clorotriazina (3,16 g, 20,6 mmol), 1-dodecilamina (3,88 g, 20,6 mmol), carbonato de sódio (1,73 g, 20,6 mmol) e dioxano (100 mL). A mistura foi aquecida até 120°C, e mantida a temperatura por 6 horas com forte agitação. Em seguida, a reação é resfriada até a temperatura ambiente e adiciona-se 100 mL de água. O precipitado formado é filtrado e seco em dessecador. Depois de seco, o composto é purificado por coluna cromatográfica de sílica usando diclorometano/metanol (9:1) como eluente. Ao final foi realizada uma recristalização em etanol quente.

Rendimento: 75 %. p.f. [Cr] 102,7°C [I] 38,6°C [SmA].

IV (KBr): 3467, 3336, 3176, 2918, 2848, 1667, 1639, 1560, 1443, 1302, 815 cm⁻¹. **RMN** ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 5,39, (s, 2H, -NH₂), 5,27 (s, 2H, -NH₂), 5,21 (t, J = 5,5 Hz, 1H, -NH-), 3,29 (q, J = 6,6 Hz, 2H, -CH₂NH-),

1,50 (m, 2H, $-CH_2CH_2NH-$), 1,24 (m, 18H, $-CH_2-$), 0,80 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, $-CH_3$). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 166,5; 40,7; 31,9; 29,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 26,9; 22,7; 14,1. **Espectro de Massa**: ESI-MS $m/z = 296,0$ $[M]^+$. **Análise Elementar** para $C_{15}H_{30}N_6$: C, 61,19; H, 10,27; N, 28,54%; Obtido: C, 61,11; H, 10,16; N, 28,03 %. TGA: 211°C.

Triisopropilsilil 3,5-dihidroxibenzoato (11); PM ($C_{16}H_{26}O_4Si$): 310,46g/mol.



Em um balão de duas bocas 100 mL com atmosfera de argônio foi adicionado ácido 3,5-dihidróxibenzóico (1,0 g, 6,3 mmol), morfolina (0,73 g, 8,4 mmol) e 20 mL de dimetilformamida seca. Utilizando uma seringa foi adicionado o cloreto de triisopropilsilano (1,5 mL, 7,14 mmol), a reação foi agitada por 10 minutos a temperatura ambiente. Em seguida a mistura foi vertida sobre uma mescla de hexano/acetato de etila 1:1. Foram realizadas 4 extrações com a mesma mistura de solventes, em seguida a fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio e concentrada. Depois de concentrar o produto, obteve-se um líquido denso. A purificação foi feita por coluna cromatográfica de sílica, usando diclorometano/tetrahidrofurano (95:5) como eluente.

Rendimento: 83 %. p.f. 139 °C. IV (KBr): 3300-3000 (OH), 2944, 2891, 1684, 1608, 1345, 1261, 1153, 1001 (Si-O-C), 883, 777 (Si-CH), 687 cm^{-1} . RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7,18 (d, $J = 2,2$ Hz, 2H, Ar-H), 6,60 (t, $J = 2,2$ Hz, 1H, Ar-H), 5,90 (s, 2H, OH), 1,41 (q, $J = 7,6$ Hz, 3H, $-CH(CH_3)_2$), 1,13 (d, $J = 7,6$ Hz, 18H, $-CH_3$ TIPS). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 157,0; 133,3; 109,6; 107,7; 17,8; 12,0. **Espectro de Massa**: ESI-MS $m/z = 334,1$ $[M+Na]^+$.

(S) e (R)-1-bromo-3,7-dimetiloctano ; PM ($C_{17}H_{25}NO$): 220,08g/mol.



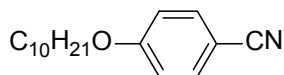
Em um vaso de hidrogenação foi dissolvido o respectivo 8-bromo-2,6-dimetiloct-2-eno (5,0 g, 22,9 mmol) em 12 mL de acetato de etila, posteriormente foi adicionado óxido de Platina (155 mg, 0,68 mmol). Imediatamente, a mistura foi levada ao equipamento de hidrogenação e mantida por 24h a pressão de 80 barr. Transcorridas 24h retirou-se a reação do equipamento de hidrogenação e a mistura foi filtrada através de celite. A solução obtida foi concentrada em rotavapor e o produto puro, um líquido incolor, foi isolado quantitativamente.

Rendimento: 99 %. **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ : 3,04 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 1,86 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,64 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1,52(m, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,31-1,22 (m, 3H, $-\text{CH}_2-$), 1,16-1,10 (m, 3H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 0,87 (d, $J = 6,4$ Hz, 6H, $-(\text{CH}_3)_2$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3) δ : 40,0; 39,1; 36,7; 32,1; 31,6; 27,9; 24,5; 22,6; 22,5; 18,9.

Procedimento para preparação dos compostos 6a, 6b, 6c, 6d, 6e, 6f.

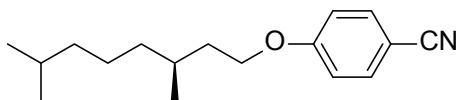
Uma suspensão de 4-hidroxibenzonitrila (30,0 mmol), carbonato de potássio (90,0 mmol), butanona (100 mL) e o respectivo brometo de alquila (33,0 mmol) foi aquecida até refluxo e mantida a temperatura por 18 horas. Depois de confirmado o final da reação por CCD, a reação foi resfriada a temperatura ambiente e filtrada em placa filtrante. A fase orgânica foi concentrada e o resíduo branco obtido recristalizado em etanol a quente.

4-(deciloxi)benzonitrila (6a); PM ($\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}$): 259,39g/mol.



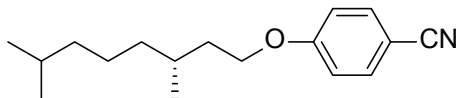
Rendimento: 96 %. p.f. 48 °C. **IV** (KBr): 2967, 2915, 2869, 2848, 2217 (CN), 1607, 1573, 1508, 1475, 1302, 1288 (C-O), 1257 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$), 1171, 1046, 1033, 832 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,56, (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 6,92 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 3,99 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, OCH_2-), 1,79 (q, $J = 6,5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2-), 1,44 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,27 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,88 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3) δ : 162,4(CN); 133,9; 119,3; 115,1; 103,5; 68,3; 31,8; 29,5; 29,3; 28,9; 25,9; 22,6; 14,0.

(S)-4-(3,7-dimetiloxiloxi)benzonitrila (6b); PM (C₁₇H₂₅NO): 259,39g/mol.



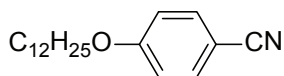
Rendimento: 94 %. p.f. óleo. **IV** (KBr): 2954, 2927, 2869, 2225 (CN), 1606, 1509, 1469, 1302, 1258 (C-O), 1171 (C_{Ar}-O), 834, 547 cm⁻¹. **RMN** ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 7,54, (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 6,91 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 4,01 (m, 2H, OCH₂-), 1,82 (m, 1H, -CH-(CH₃)₂), 1,64-1,56 (m, 2H, OCH₂CH₂-), 1,55-1,48 (m, 1H, -CH-(CH₂)₂-(CH₃)₂), 1,34-1,23 (m, 3H, -CH₂), 1,18-1,13 (m, 3H, -CH₂), 0,93 (d, J = 6,8 Hz, 3H, -CH₃), 0,86 (d, J = 6,8Hz, 6H, -(CH₃)₂). **RMN** ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 162,3; 133,7; 119,1; 115,0; 103,5; 66,6; 39,0; 37,1; 35,7; 29,6; 27,8; 24,5; 22,5; 22,4; 19,5.

(R)-4-(3,7-dimetiloxiloxi)benzonitrila (6c); PM (C₁₇H₂₅NO): 259,39g/mol.



Rendimento: 88 %. p.f. óleo. **IV** (KBr): 2954, 2920, 2874, 2225 (CN), 1606, 1509, 1470, 1302, 1258 (C-O), (C_{Ar}-O), 1171, 834 cm⁻¹. **RMN** ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 7,56, (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 6,92 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 4,03 (m, 2H, OCH₂-), 1,87-1,79 (m, 1H, -CH-(CH₃)₂), 1,69-1,52 (m, 2H, OCH₂CH₂-), 1,54-1,47 (m, 1H, -CH-(CH₂)₂-(CH₃)₂), 1,34-1,23 (m, 3H, -CH₂), 1,19-1,11 (m, 3H, -CH₂), 0,93 (d, J = 6,8 Hz, 3H, -CH₃), 0,86 (d, J = 6,8Hz, 6H, -(CH₃)₂). **RMN** ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 162,4; 133,9; 119,3; 115,1; 103,5; 66,7; 39,1; 37,1; 35,8; 29,7; 27,9; 24,6; 22,6; 22,5; 19,5. **Espectro de Massa:** ESI-MS *m/z*= 260,1 [M]⁺.

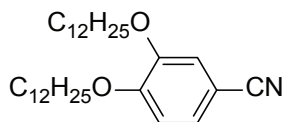
4-(dodeciloxi)benzonitrila (6d); PM (C₁₉H₂₉NO): 287,44g/mol.



Rendimento: 86 %. p.f. 45 °C. **IV** (KBr): 2950, 2916, 2869, 2848, 2218 (CN), 1607, 1573, 1508, 1474, 1302, 1288 (C-O), 1256 (C_{Ar}-O), 1170,

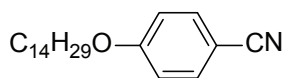
1046, 1033, 823, 812, 546 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,49, (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 6,85 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 3,91 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, OCH_2 -), 1,72 (q, $J = 6,5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2 -), 1,37 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), 1,19 (m, 16H, $-\text{CH}_2$ -), 0,80 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3) δ : 162,4; 133,8; 119,3; 115,1; 103,6; 68,4; 31,9; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 28,9; 22,6; 14,1.

3,4-Bis(dodeciloxi)benzonitrila (6e); PM ($\text{C}_{31}\text{H}_{53}\text{NO}_2$): 471,76g/mol.



Rendimento: 96 %. p.f. 81 °C. **IV** (KBr): 2954, 2917, 2872, 2849, 2220 (CN), 1596, 1519, 1468, 1279 (C-O), 1243 (C_{Ar} -O), 1138, 992, 810 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,22, (dd, $J = 8,4$ Hz; 2,0Hz, 1H, Ar-*H*), 7,06 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, Ar-*H*), 6,86, (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, Ar-*H*), 4,02 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, OCH_2 -), 3,98 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, OCH_2 -), 1,82 (m, 4H, OCH_2CH_2 -), 1,46(m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), 1,26(m, 32H, $-\text{CH}_2$ -), 0,79 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3) δ : 149,0; 126,3; 119,4; 116,0; 112,7; 69,4; 69,1; 31,9; 29,7; 26,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,0; 28,9; 25,9; 22,7; 14,1.

4-(tetradeciloxi)benzonitrila (6f); PM ($\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}$): 315,49g/mol.



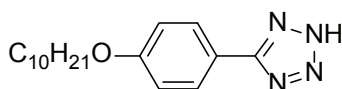
Rendimento: 93 %. p.f. 49 °C. **IV** (KBr): 2916, 2869, 2849, 2217 (CN), 1608, 1574, 1509, 1464, 1302, 1288 (C-O), 1258 (C_{Ar} -O), 1170, 1039, 832, 812, 546 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,56, (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 6,92 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 3,98 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H, OCH_2 -), 1,79 (q, $J = 6,4$ Hz, 2H, OCH_2CH_2 -), 1,45 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), 1,25 (m, 18H, $-\text{CH}_2$ -), 0,87 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3) δ : 162,4; 133,9; 119,3; 115,1; 103,5; 68,4; 31,9; 29,6; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,2; 28,9; 25,9; 22,6; 14,1.

Procedimento para preparação dos compostos 5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 5f.

Para um balão de 125 mL foram transferidos a respectiva alquil-benzo-

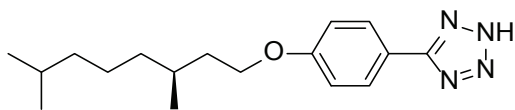
nitrila 5a-f (10,0 mmol), azida de sódio (30,0 mmol), cloreto de amônio (30,0 mmol) e dimetilformamida (50 mL). A mistura foi levada a refluxo durante 12 horas. Posteriormente, a reação é resfriada a temperatura ambiente e vertida em 150 mL de água/gelo, o produto da reação precipita como um sólido branco. O pH da solução foi ajustado para aproximadamente 5 com uma solução de HCl 2M, e o precipitado formado foi filtrado em funil de buchner. Um sólido branco foi obtido da filtração e purificado mediante recristalização em etanol quente.

5-[4-(deciloxi)fenil]tetrazol (5a); PM (C₁₇H₂₆N₄O): 302,41g/mol.



Rendimento: 96%. p.f. 160 °C. IV (KBr): 2962, 2934, 2915, 2871, 2850, 2684, 2546(largo), 2469, 1892(largo), 1614, 1258, 1180, 1054, 832, 751 cm⁻¹. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 7,84, (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,83 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 3,85 (t, J = 6,4 Hz, 2H, OCH₂-), 1,64 (m, 2H, OCH₂CH₂-), 1,30 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂-), 1,11 (m, 12H, -CH₂-), 0,71 (t, J = 6,5 Hz, 3H, -CH₃). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 160,9; 128,4; 116,1; 114,6; 67,7; 31,4; 29,0; 29,1; 28,9; 28,8; 28,6; 25,5; 22,2; 13,7. Espectro de Massa: ESI-MS m/z= 303,1 [M]⁺.

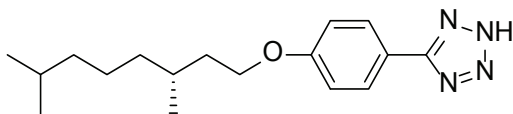
(S)-5-[4-(3,7-dimetil octiloxi)fenil]tetrazol (5b); PM (C₁₇H₂₆N₄O): 302,41g/mol.



Rendimento: 85 %. p.f. 120 °C. IV (KBr): 3064, 2948, 2866, 2694, 2615(largo), 2466, 1613, 1501, 1266, 1177, 1047, 982, 837, 751, 526 cm⁻¹. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 11,79 (s, 1H, HN-), 8,10, (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,00 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 4,02 (m, 2H, OCH₂-), 1,86-1,78 (m, 1H, -CH-(CH₃)₂), 1,66-1,55 (m, 2H, OCH₂CH₂-), 1,54-1,46 (m, 1H, -CH-(CH₂)₂-(CH₃)), 1,33-1,28 (m, 3H, -CH₂), 1,17-1,12 (m, 3H, -CH₂), 0,94 (t, J = 6,4 Hz, 3H, -CH₃), 0,85 (d, J = 6,4Hz, 6H, -CH₃). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 162,0; 155,9; 129,3; 115,4; 114,9; 66,7; 39,2; 37,3; 36,0; 29,8; 27,9; 24,7; 22,7; 22,6; 19,6. **Espectro de**

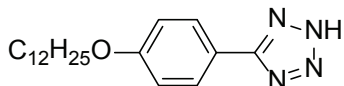
Massa: ESI-MS $m/z = 303,1$ $[M]^+$.

(R)-5-[4-(3,7-dimetiloctiloxi)fenil]tetrazol (5c); PM ($C_{17}H_{26}N_4O$): **302,41g/mol.**

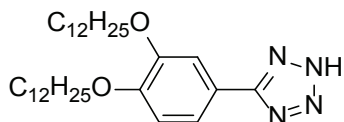


Rendimento: 72 %. p.f. 121 °C. IV (KBr): 2951, 2926, 2866, 2719(largo), 2624, 2615(largo), 2470(largo), 1613, 1499, 1295, 1263, 1250, 1176, 842, 751 cm^{-1} . **RMN 1H** (400 MHz, $CDCl_3$ e $DMSO-d_6$) δ : 8,10, (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7,0 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 4,01 (m, 2H, OCH_2-), 1,86-1,78 (m, 1H, $-CH-(CH_3)_2$), 1,69-1,54 (m, 2H, OCH_2CH_2-), 1,53-1,46 (m, 1H, $-CH-(CH_2)_2-(CH_3)$), 1,36-1,24 (m, 3H, $-CH_2$), 1,19-1,11 (m, 3H, $-CH_2$), 0,92 (t, $J = 6,4$ Hz, 3H, $-CH_3$), 0,85 (d, $J = 6,4$ Hz, 6H, $-CH_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 162,0; 156,0; 129,3; 115,4; 115,0; 66,7; 39,2; 37,3; 36,0; 29,8; 27,9; 24,6; 22,7; 22,6; 19,6. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z = 303,3$ $[M]^+$.

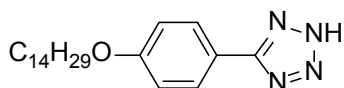
5-[4-(dodeciloxi)fenil]tetrazol (5d); PM ($C_{19}H_{30}N_4O$): **330,47g/mol.**



Rendimento: 55 %. p.f. 154 °C. IV (KBr): 2934, 2914, 2870, 2850, 2685, 2545(largo), 2468, 1892(largo), 1612, 1507, 1470, 1255, 1180, 1056, 987, 831, 751 cm^{-1} . **RMN 1H** (400 MHz, $CDCl_3$ e $DMSO-d_6$) δ : 7,60, (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 6,61 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 3,62 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H, OCH_2-), 1,40 (m, 2H, OCH_2CH_2-), 1,08 (m, 2H, $OCH_2CH_2CH_2-$), 0,86 (m, 16H, $-CH_2-$), 0,47 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H, $-CH_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, $CDCl_3$ e $DMSO-d_6$) δ : 160,4; 127,9; 114,2; 67,3; 30,9; 28,7; 28,7; 28,6; 28,4; 28,4; 28,2; 25,0; 21,7; 13,3. **Espectro de Massa:** ESI-MS $m/z = 331,2$ $[M]^+$.

5-[3,4-Bis(dodeciloxi)fenil]tetrazol (5e); PM (C₃₄H₅₄N₄O₂): 514,79g/mol.

Rendimento: 97 %. p.f. 158 °C. IV (KBr): 2919, 2849, 2745, 1607, 1512, 1465, 1271, 1237, 1059, 1037, 744 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 7,52, (d, J = 8,4 Hz, 1H, Ar-H), 7,40 (d, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 6,87, (d, J = 8,4 Hz, 1H, Ar-H), 3,97 (m, 4H, OCH₂-), 1,75 (m, 4H, OCH₂CH₂-), 1,40 (m, 4H, OCH₂CH₂CH₂-), 1,17 (m, 32H, -CH₂-), 0,78 (t, J = 6,8 Hz, 6H, -CH₃). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 150,8; 148,8; 119,8; 112,7; 111,7; 68,7; 68,5; 31,3; 29,7; 29,0; 28,8; 28,8; 28,7; 28,6; 28,5; 25,4; 25,4; 22,0; 13,6. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z*= 515,6 [M]⁺.

5-[4-(tetradeciloxi)fenil]tetrazol (5f); PM (C₂₁H₃₄N₄O): 358,52g/mol.

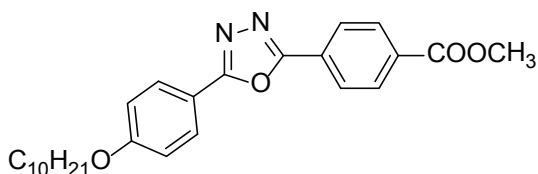
Rendimento: 66 %. p.f. 147 °C. IV (KBr): 2962, 2914, 2850, 2684, 2545(largo), 2469, 1893(largo), 1614, 1582, 1508, 1472, 1257, 1180, 1056, 987, 831, 751, 716 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 7,91, (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,92 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 3,94 (t, J = 6,4 Hz, 2H, OCH₂-), 1,70 (m, 2H, OCH₂CH₂-), 1,37 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂-), 1,16 (m, 18H, -CH₂-), 0,78 (t, J = 6,4 Hz, 3H, -CH₃). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 160,4; 127,8; 114,1; 67,2; 30,9; 28,6; 28,5; 28,5; 28,4; 28,3; 28,1; 25,0; 21,7; 13,2. **Espectro de Massa:** ESI-MS *m/z*= 359,2 [M]⁺.

Procedimento para preparação dos compostos 4a, 4b, 4c, 4d, 4e, 4f.

Para um balão seco de 100 mL foi adicionado o ácido 4-(metoxicarbonil)benzóico (6,0 mmol), diclorometano seco e cloreto de oxalila (12,0 mmol) a mistura foi agitada por 5 minutos, em seguida foram adicionadas 2 gotas de dimetilformamida. A solução foi mantida sob agitação por 12 horas a temperatura ambiente. Em seguida, o solvente foi cuidadosamente evaporado em rotaevaporador. O sólido obtido é dissolvido em 15 mL de piridina seca e sobre esta solução foi adicionado o respectivo feniltetrazol

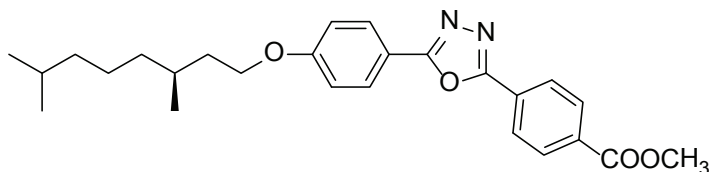
5a-f (6,0 mmol) dissolvido em 15 mL de piridina. A solução foi aquecida a 110°C por 8h. O avanço da reação pode ser observado pela liberação de nitrogênio. Passado o tempo reacional, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e vertida sobre 150 mL de gelo/água. O produto se apresenta como um precipitado branco, que é filtrado em placa filtrante. A purificação foi realizada por cromatografia em alumina básica usando como eluente diclorometano/ acetato de etilo (95:5).

Metil 4-{5-[4-(deciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoato (4a); PM ($C_{26}H_{32}N_2O_4$): 436,54 g/mol.



Rendimento: 53 %. p.f. 145 °C. **IV** (KBr): 2954, 2919, 2849, 1721(C=O), 1614, 1497, 1436, 1283, 1256, 1101, 842, 738, 714 cm^{-1} . **RMN 1H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8,19 (s, 4H, Ar-H), 8,06 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,02 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 4,03 (t, J = 6,4 Hz, 2H, OCH_2-), 3,96 (s, 3H, $COCH_3$), 1,81 (q, J = 6,4 Hz, 2H, $-OCH_2CH_2-$), 1,47 (m, 2H, $-OCH_2CH_2CH_2-$), 1,27 (m, 12H, $-CH_2-$), 0,88 (t, J = 7,2 Hz, 3H, $-CH_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 166,1; 165,1; 163,3; 162,2; 132,6; 130,3; 128,8; 127,8; 126,7; 115,8; 115,0; 68,3; 52,4; 31,8; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,1; 25,9; 22,7; 14,1. **Espectro de Massa:** MALDI-MS m/z = 459,2 $[M+Na]^+$.

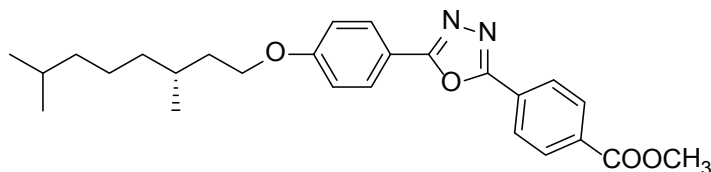
(S)-Metil 4-{5-[4-(3,7-dimetiloxtiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoato (4b); PM ($C_{26}H_{32}N_2O_4$): 436,54 g/mol.



Rendimento: 77 %. p.f. 134 °C. **IV** (KBr): 2953, 2925, 2869, 1716(C=O), 1614, 1497, 1281, 1251, 1176, 1099, 739, 711 cm^{-1} . **RMN 1H** (400 MHz,

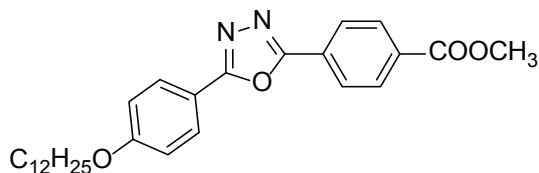
CDCl_3 δ : 8,2 (s, 4H, Ar-H), 8,05 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 7,01 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 4,06 (m, 2H, OCH_2 -), 3,95 (s, 3H, COCH_3), 1,87-1,80 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,68-1,58 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,59-1,49 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_3)$), 1,35-1,24 (m, 3H, $-\text{CH}_2$), 1,18-1,13 (m, 3H, $-\text{CH}_2$), 0,95 (t, $J = 6,4$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 0,86 (d, $J = 6,4$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3) δ : 166,1; 165,0; 163,3; 162,1; 132,5; 130,2; 128,7; 127,8; 126,6; 115,7; 115,0; 66,6; 52,4; 39,1; 37,1; 35,9; 29,7; 27,9; 24,6; 22,6; 22,5; 19,5. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z = 459,2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(R)-Metil 4-{5-[4-(3,7-dimetiloxiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoato (4c); PM ($\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$): 436,54 g/mol.



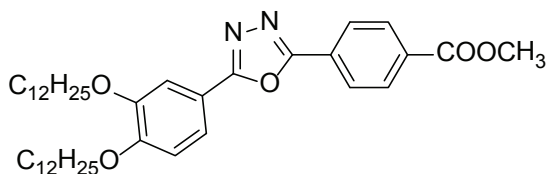
Rendimento: 92 %. p.f. 134 °C. **IV** (KBr): 2950, 2925, 2852, 1717($\text{C}=\text{O}$), 1614, 1490, 1282, 1250, 1176, 1095, 740, 715 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,2 (s, 4H, Ar-H), 8,06 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 7,02 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 4,06 (m, 2H, OCH_2 -), 3,96 (s, 3H, COCH_3), 1,90-1,82 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,71-1,59 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,56-1,48 (m, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_3)$), 1,38-1,24 (m, 3H, $-\text{CH}_2$), 1,21-1,13 (m, 3H, $-\text{CH}_2$), 0,95 (t, $J = 6,4$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 0,87 (d, $J = 6,4$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3) δ : 166,1; 165,0; 163,3; 162,1; 132,5; 130,2; 128,8; 127,8; 126,6; 115,8; 115,0; 66,6; 52,4; 39,2; 37,2; 36,0; 29,8; 27,9; 24,6; 22,7; 22,6; 19,6. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z = 437,3$ $[\text{M}]^+$.

Metil 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoato (4d); PM ($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$): 464,6 g/mol.



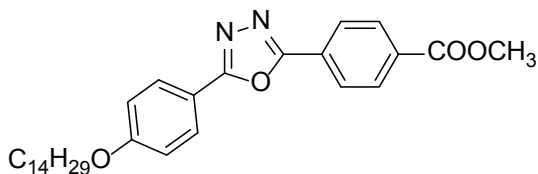
Rendimento: 73 %. p.f. 126 °C. **IV** (KBr): 2955, 2918, 1721(C=O), 1615, 1497, 1284, 1254, 1101, 738, 713 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,19 (s, 4H, Ar-H), 8,07 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,02 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 4,03 (t, J = 6,4 Hz, 2H, OCH_2 -), 3,96 (s, 3H, COCH_3), 1,82 (q, J = 6,4 Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1,47 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,26 (m, 16H, $-\text{CH}_2$), 0,88 (t, J = 7,2 Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3) δ : 166,2; 164,5; 162,2; 130,2; 128,8; 127,9; 126,7; 115,8; 115,0; 81,7; 68,3; 52,4; 31,9; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,1; 26,0; 22,7; 14,1. **Espectro de Massa:** MALDI-MS m/z = 465,3 [M]⁺.

Metil 4-{5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoato (4e); PM ($\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_5$): 648,91g/mol.



Rendimento: 50 %. p.f. 102 °C. **IV** (KBr): 2955, 2918, 2848, 1719(C=O), 1609, 1500, 1466, 1280, 1147, 1112, 736 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,2 (s, 4H, Ar-H), 7,67 (dd, J = 8,4 Hz, 2,0Hz, 1H, Ar-H), 7,65 (d, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 6,97 (d, J = 8,4 Hz, 1H, Ar-H), 4,10 (t, J = 6,5 Hz, 2H, OCH_2 -), 4,07 (t, J = 6,5 Hz, 2H, OCH_2 -), 3,97 (s, 3H, COCH_3), 1,86 (m, 4H, OCH_2CH_2 -), 1,49 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), 1,26 (m, 32H, $-\text{CH}_2$), 0,87 (t, J = 7,0 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3) δ : 166,4; 165,5; 163,8; 154,5; 152,9; 149,8; 133,1; 130,5; 128,3; 127,0; 120,8; 116,4; 113,3; 112,0; 69,9; 69,5; 52,7; 32,3; 30,1; 30,1; 30,1; 30,0; 29,9; 28,8; 29,8; 29,7; 29,6; 26,5; 26,4; 23,1; 14,3. **Espectro de Massa:** MALDI-MS m/z = 649,4 [M]⁺.

Metil 4-{5-[4-(tetradeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoato (4f); PM ($\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$): 492,65 g/mol.

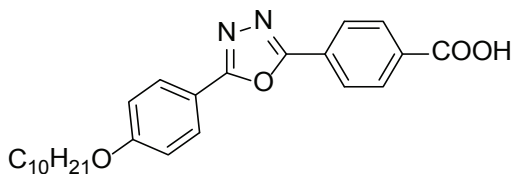


Rendimento: 55 %. p.f. 120 °C. **IV** (KBr): 2955, 2918, 2848, 1720(C=O), 1615, 1498, 1283, 1255, 1101, 843, 738, 714 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,18 (s, 4H, Ar-*H*), 8,06 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7,02 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 4,03 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H, OCH_2-), 3,96 (s, 3H, COCH_3), 1,81 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1,48 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,26 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 0,88 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3) δ : 166,1; 165,0; 163,3; 162,2; 132,6; 130,2; 128,8; 127,9; 126,6; 115,8; 115,0; 68,3; 52,4; 31,9; 29,7; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,1; 26,0; 22,7; 14,1. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z = 493,4$ $[\text{M}]^+$.

Procedimento para preparação dos compostos 3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 3f.

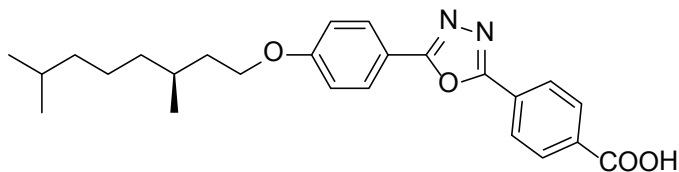
Para um balão de 250 mL contendo uma solução básica de hidróxido de potássio (10,0 mmol) em EtOH/ H_2O (7:3, 60 mL) foi adicionado o respectivo metil ester **4a-f** (5,0 mmol). A solução heterogênea foi aquecida até o refluxo por 2 horas. Após a solubilização total do produto foi retirado o aquecimento e deixou-se a solução alcançar a temperatura ambiente. Depois de resfriada, acidificou-se a solução com HCl concentrado e o pH ajustado para 1. O produto precipitado foi filtrado em placa filtrante e recristalizado em etanol quente.

Ácido 4-{5-[4-(deciloxi) fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzóico (3a); PM ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$): 422,52g/mol.



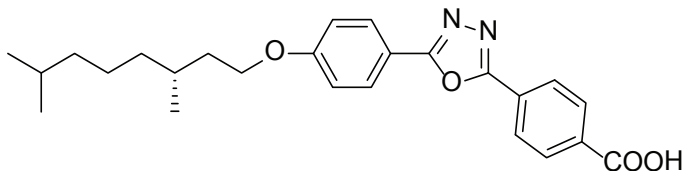
Rendimento: 96 %. p.f. 252 °C. **IV** (KBr): 3071, 2953, 2920, 2847, 2672, 2546, 1681(C=O), 1611, 1495, 1426, 1310, 1289, 1250, 739, 714 cm^{-1} . **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 e $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8,11 (d, $J = 2,0$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7,98 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 6,97 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 3,98 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H, OCH_2-), 1,74 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1,38 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,20 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,80 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z = 423,2$ $[\text{M}]^+$.

Ácido (S)-4-{5-[4-(3,7-dimetiloctiloxi) fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzóico (3b); PM (C₂₅H₃₀N₂O₄): 422,52g/mol.



Rendimento: 97 %. p.f. 245 °C. **IV** (KBr): 3070, 2953, 2925, 2868, 2670, 2542, 1683(C=O), 1610, 1494, 1423, 1365, 1249, 1175, 739, 714 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 8,11, (s, 4H, Ar-H), 7,98 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,96 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 4,01 (m, 2H, OCH₂-), 1,80-1,74 (m, 1H, -CH-(CH₃)₂), 1,62-1,50 (m, 2H, OCH₂CH₂-), 1,49-1,40(m, 1H, -CH-(CH₂)₂-(CH₃)) 1,27-1,20 (m, 3H, -CH₂), 1,16-1,07 (m, 3H, -CH₂), 0,88 (t, J = 6,6 Hz, 3H, -CH₃), 0,79 (d, J = 6,6Hz, 6H, -CH₃). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 166,8; 164,4; 162,8; 161,5; 133,1; 129,9; 128,1; 126,8; 125,9; 115,1; 114,5; 66,0; 38,5; 36,6; 35,4; 29,1; 27,3; 24,0; 22,1; 22,0; 19,1. **Espectro de Massa:** MALDI-MS m/z= 423,2 [M]⁺.

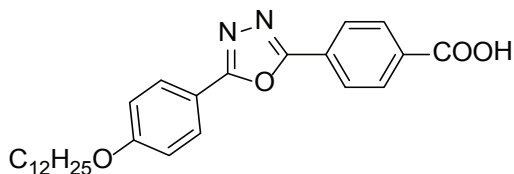
Ácido (R)-4-{5-[4-(3,7-dimetiloctiloxi) fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzóico (3c); PM (C₂₅H₃₀N₂O₄): 422,52g/mol.



Rendimento: 90 %. p.f. 243 °C. **IV** (KBr): 3065, 2952, 2922, 2867, 2675, 1683(C=O), 1612, 1493, 1420, 1382, 1250, 1170, 739, 714 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 8,11, (s, 4H, Ar-H), 7,98 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,96 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 4,01 (m, 2H, OCH₂-), 1,80-1,74 (m, 1H, -CH-(CH₃)₂), 1,62-1,50 (m, 2H, OCH₂CH₂-), 1,49-1,40(m, 1H, -CH-(CH₂)₂-(CH₃)) 1,27-1,20 (m, 3H, -CH₂), 1,16-1,07 (m, 3H, -CH₂), 0,88 (t, J = 6,6 Hz, 3H, -CH₃), 0,79 (d, J = 6,6Hz, 6H, -CH₃). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 166,9; 164,4; 162,9; 161,6; 133,2; 129,9; 128,2; 126,9; 126,0; 115,0; 114,5; 66,0; 38,6; 36,6; 35,4;

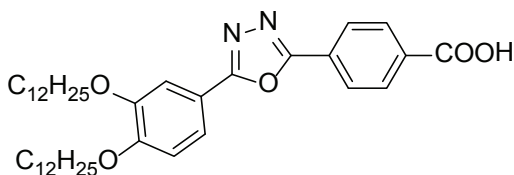
29,2; 27,3; 24,0; 22,2; 22,1; 19,1. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z = 423,3 [M]^+$.

Ácido 4-{5-[4-(dodeciloxi) fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzóico (3d);
PM (C₂₇H₃₄N₂O₄): 450,25g/mol.



Rendimento: 99 %. p.f. 253 °C. **IV** (KBr): 2954, 2920, 2848, 1683(C=O), 1613, 1496, 1384, 1250, 739 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 8,11 (d, J = 2,0 Hz, 4H, Ar-H), 7,98 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,99 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 3,98 (t, J = 7,0 Hz, 2H, OCH₂-), 1,74 (q, J = 7,0 Hz, 2H, -OCH₂CH₂), 1,41 (m, 2H, -OCH₂CH₂CH₂), 1,20 (m, 16H, -CH₂-), 0,80 (t, J = 7,0 Hz, 3H, -CH₃). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ: 165,4; 163,2; 161,7; 160,5; 132,2; 128,8; 127,2; 125,8; 125,0; 114,1; 113,6; 66,6; 30,2; 27,9; 27,9; 27,8; 27,6; 27,6; 27,4; 24,3; 21,0; 12,6. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z = 451,3 [M]^+$.

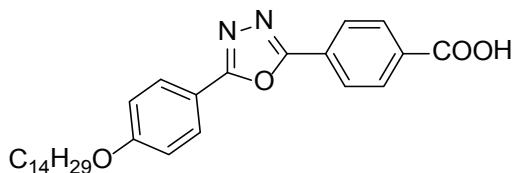
Ácido 4-{5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il} benzóico (3e): PM (C₃₉H₅₈N₂O₅): 634,89g/mol.



Rendimento: 99 %. p.f. [Cr] 143 °C [Sm] 175 °C [I] 172 °C [Sm]. **IV** (KBr): 2922, 2850, 2669, 2547, 1697(C=O), 1582, 1509, 1477, 1277, 1218, 1143, 1043, 862, 732, 720 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,26 (d, J = 4,0 Hz, 4H, Ar-H), 7,68 (dd, J = 8,4 Hz; J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,66 (d, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 6,98 (d, J = 8,4 Hz, 1H, Ar-H), 4,11 (t, J = 6,8 Hz, 2H, OCH₂-), 4,08 (t, J = 6,4 Hz, 2H, OCH₂-), 1,87 (m, 4H, -OCH₂CH₂), 1,49 (m, 4H, -OCH₂CH₂CH₂), 1,26 (m, 32H, -CH₂-), 0,88 (t, J = 6,0 Hz, 6H, -CH₃). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 169,9; 165,3;

163,3; 152,5; 149,3; 131,7; 130,8; 128,5; 126,8; 120,6; 115,7; 112,8; 111,6; 69,4; 69,1; 31,9; 29,7; 29,6; 29,6; 29,6; 29,4; 29,3; 29,2; 29,1; 26,0; 25,9; 14,1. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z= 635,4 [M]^+$.

Ácido 4-{5-[4-(tetradeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzóico (3f);
PM (C₂₉H₃₈N₂O₄): 478,62 g/mol.

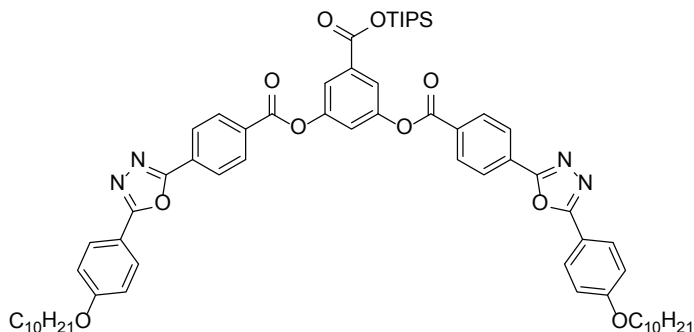


Rendimento: 95 %. p.f. 247 °C. **IV** (KBr): 2953, 2920, 2847, 2670, 2546, 1681(C=O), 1611, 1494, 1384, 1310, 1249, 1174, 841, 739, 714 cm^{-1} . **RMN** ¹H (400 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ : 8,13, (d, J = 7,6Hz, 4H, Ar-H), 8,01 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,04 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 4,02 (t, J = 7,0 Hz, 2H, OCH₂-), 1,75 (q, J = 7,0 Hz, 2H, -OCH₂CH₂), 1,42 (m, 2H, -OCH₂CH₂CH₂), 1,21 (m, 16H, -CH₂-), 0,82 (t, J = 7,0 Hz, 3H, -CH₃). **RMN** ¹³C (100 MHz, CDCl₃ e DMSO-d₆) δ : 165,4; 163,2; 161,7; 160,5; 132,2; 128,8; 127,2; 125,8; 125,0; 114,1; 113,6; 66,6; 30,2; 27,9; 27,9; 27,8; 27,6; 27,6; 27,4; 24,3; 21,0; 12,6. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z= 479,3 [M]^+$.

Procedimento para preparação dos compostos 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f.

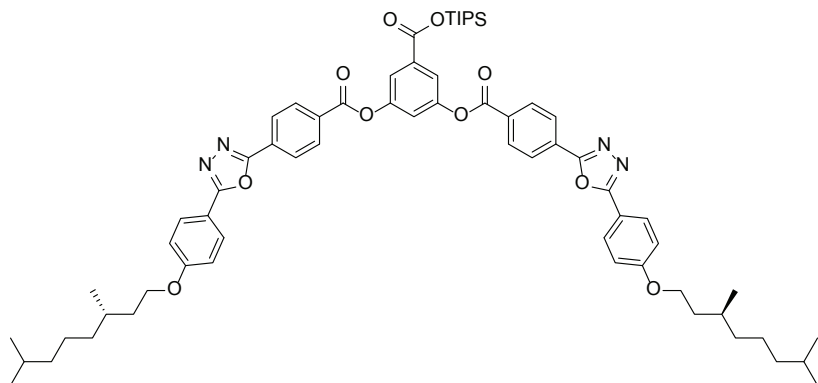
Em um balão de duas bocas com fluxo contínuo de argônio foram adicionados o triisopropilsilil 3,5-dihidroxibenzoato (2 mmol), o respectivo ácido **3a-f** (4,2 mmol), (N,N-dimetilamino)piridina-4-toluenosulfonato (DPTS) (4,6 mmol) e diclorometano seco. A solução foi resfriada utilizando um banho de gelo, e transcorridos 10 minutos foi adicionado a N,N'-diclohexilcarbodiimida (4,6 mmol) dissolvida em DCM. Depois de 1 hora, o banho de gelo foi retirado e deixou-se a reação alcançar a temperatura ambiente. A reação foi mantida sob agitação durante 48 horas. Na sequência, a solução foi filtrada através de celite® e lavada com 100 mL de DCM. A fase orgânica foi concentrada, resultando em um sólido branco, e purificada por coluna cromatográfica de sílica usando diclorometano/acetato de etila como eluentes.

5-[(Triisopropilsililoxi)carbonil]-1,3-fenileno bis(4-{5-[4-(deciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}]benzoato) (2a); PM (C₆₆H₈₂N₄O₁₀Si): 1119,46g/mol.



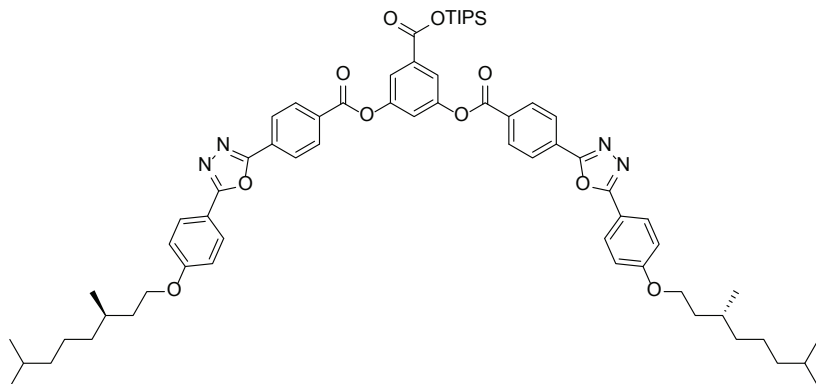
Rendimento: 53 %. p.f. 140 °C. **IV** (KBr): 2924, 2854, 1743(C=O), 1705(C=O TIPS), 1611, 1496, 1305, 1254(C_{Ar}-O), 1130, 1070, 1014, 740, 711 cm⁻¹. **RMN** ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8,37, (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 8,30 (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 8,09 (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 7,90 (d, J = 2,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,51 (t, J = 2,2 Hz, 1H, Ar-H), 7,04 (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 4,05 (t, J = 6,4 Hz, 4H, OCH₂-), 1,83 (q, J = 7,0 Hz, 4H, -OCH₂CH₂), 1,49 (m, 4H, -OCH₂CH₂CH₂), 1,44 (m, 3H, -CH(CH₃)₂), 1,28 (m, 24H, -CH₂-), 1,16 (d, J = 7,7 Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,89 (t, J = 7,0 Hz, 6H, -CH₃). **RMN** ¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂) δ: 165,2; 164,3; 163,7; 163,1; 162,2; 151,0; 134,1; 131,2; 130,9; 128,8; 128,8; 126,9; 120,9; 120,7; 115,7; 115,0; 68,3; 31,9; 29,5; 29,5; 29,3; 29,3; 29,1; 25,9; 22,6; 17,8; 14,1; 12,0. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z*= 1141,7 [M+Na]⁺.

(S)-5-[(trisopropilsililoxi)carbonil]-1,3-fenileno bis[4-(5-[4-(S)-3,7-dimetiloxiloxi]fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzoato] (2b); PM (C₆₆H₈₂N₄O₁₀Si): 1119,46g/mol.



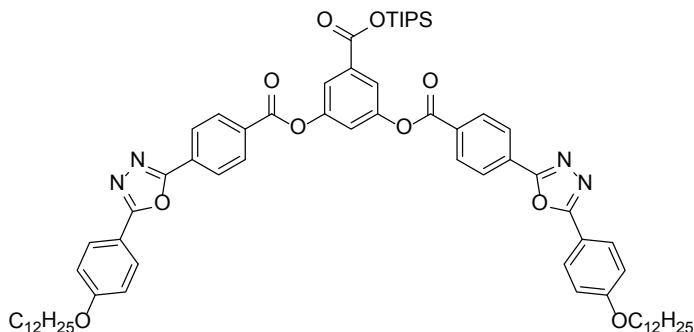
Rendimento: 70 %. p.f. 133 °C. **IV** (KBr): 2951, 2922, 2868, 1742(C=O), 1704(C=O TIPS), 1611, 1496, 1306, 1254(C_{Ar}-O), 1129, 1069, 1013, 836, 740, 711 cm⁻¹. **RMN** ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8,37, (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 8,3 (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 8,10 (d, J = 9,0 Hz, 4H, Ar-H), 7,90 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,50 (t, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,05 (d, J = 9,0 Hz, 4H, Ar-H), 4,09 (m, 4H, OCH₂-), 1,92-1,84 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 1,73-1,61 (m, 6H, OCH₂CH₂-), 1,58-1,51 (m, 3H, -CH-(CH₂)₂-(CH₃)), 1,49-1,40 (m, 6H, -CH₂-), 1,37-1,26 (m, 6H, -CH₂-), 1,16 (d, J = 7,6 Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,97 (d, J = 6,4 Hz, 6H, -CH₃), 0,88 (d, J = 6,6 Hz, 12H, -(CH₃)₂). **RMN** ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 165,2; 164,4; 163,7; 162,2; 151,0; 138,6; 134,1; 131,3; 130,9; 128,9; 128,8; 126,9; 120,9; 115,7; 115,0; 66,6; 39,2; 37,2; 36,0; 29,8; 27,9; 24,6; 22,7; 22,6; 19,6; 17,8; 12,0. **Espectro de Massa:** MALDI-MS m/z = 1141,5 [M+Na]⁺.

(R)-5-[(triisopropilsililoxi)carbonil]-1,3-fenileno bis[4-(5-{4-[(S)-3,7-dimetiloxtiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzoato] (2c); PM (C₆₆H₈₂N₄O₁₀Si): 1119,46g/mol.



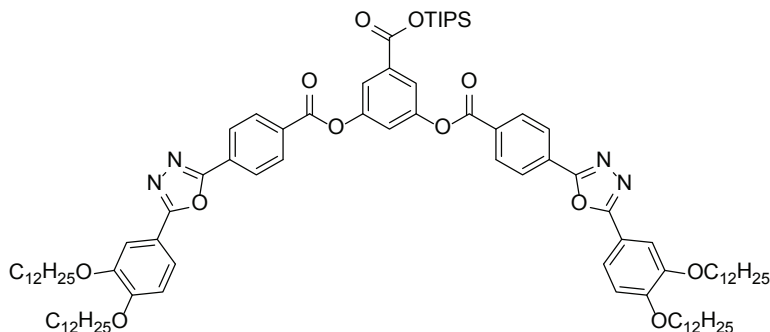
Rendimento: 66 %. p.f. 134 °C. **IV** (KBr): 2955, 2920, 2866, 1740(C=O), 1702(C=O TIPS), 1615, 1496, 1306, 1251(C_{Ar}-O), 1129, 1070, 1013, 836, 740, 712 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8,37, (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 8,3 (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 8,10 (d, J = 9,0 Hz, 4H, Ar-H), 7,90 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,50 (t, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,05 (d, J = 9,0 Hz, 4H, Ar-H), 4,09 (m, 4H, OCH₂-), 1,92-1,84 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 1,73-1,61 (m, 6H, OCH₂CH₂-), 1,58-1,51 (m, 3H, -CH-(CH₂)₂-(CH₃)), 1,49-1,40 (m, 6H, -CH₂-), 1,37-1,26 (m, 6H, -CH₂-), 1,16 (d, J = 7,6 Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,97 (d, J = 6,4 Hz, 6H, -CH₃), 0,88 (d, J = 6,6Hz, 12H, -(CH₃)₂). **RMN ¹³C** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ: 165,2; 164,4; 163,7; 162,2; 151,0; 138,6; 134,1; 131,3; 130,9; 128,9; 128,8; 126,9; 120,9; 115,7; 115,0; 66,6; 39,2; 37,2; 36,0; 29,8; 27,9; 24,6; 22,7; 22,6; 19,6; 17,8; 12,0. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z*= 1141,5 [M+Na]⁺.

5-[(Triisopropilsiloxi)carbonil]-1,3-fenileno bis(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzoato) (2d); PM (C₇₀H₉₀N₄O₁₀Si): 1175,57g/mol.



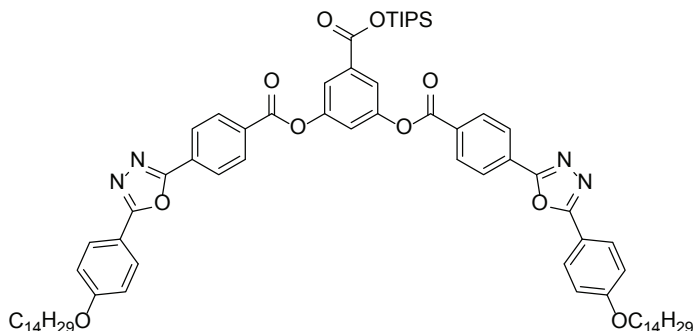
Rendimento: 90 %. p.f. 123 °C. **IV** (KBr): 2922, 2852, 1745(C=O), 1705(C=O TIPS), 1611, 1496, 1305, 1254(C_{Ar}-O), 1131, 1070, 1013, 739, 710 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8,46, (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,37 (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,16 (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,98 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,58 (t, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,14 (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 4,13 (t, J = 6,8 Hz, 4H, OCH₂-), 1,90 (q, J = 7,0 Hz, 4H, -OCH₂CH₂-), 1,56 (m, 4H, -OCH₂CH₂CH₂-), 1,53 (m, 3H, -CH(CH₃)₂-), 1,34 (m, 32H, -CH₂-), 1,24 (d, J = 7,0 Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,96 (t, J = 6,8 Hz, 6H, -CH₃). **RMN ¹³C** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ: 164,8; 163,9; 163,4; 162,8; 161,9; 150,8; 133,8; 130,9; 130,5; 128,5; 128,3; 126,4; 120,5; 119,8; 115,4; 114,7; 68,0; 31,5; 29,3; 29,2; 29,2; 29,1; 28,9; 28,9; 28,7; 25,5; 22,3; 17,2; 13,5; 11,7. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z* = 1197,6 [M+Na]⁺.

5-[(triisopropilsiloxi)carbonil]-1,3-fenileno bis(4-{5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzoato) (2e); PM (C₉₄H₁₃₈N₄O₁₂Si): 1544,21g/mol.



Rendimento: 93 %. p.f. 110 °C. **IV** (KBr): 2920, 2850, 1743(C=O), 1706(C=O TIPS), 1608, 1498, 1318, 1251(C_{Ar}-O), 1136, 1069, 884, 723 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,35, (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,27 (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,89 (d, J = 2,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,68 (d, J = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,65 (s, 2H, Ar-H), 7,50 (t, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 6,96 (d, J = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 4,10 (t, J = 6,6 Hz, 4H, OCH₂-), 4,06 (t, J = 6,6 Hz, 4H, -OCH₂), 1,86 (m, 8H, -OCH₂CH₂), 1,48 (m, 8H, -OCH₂CH₂CH₂), 1,25 (m, 64H, -CH₂-), 1,15 (d, J = 7,2 Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,87 (t, J = 7,2 Hz, 12H, -CH₃). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 165,3; 164,3; 163,6; 163,1; 152,5; 151,0; 149,3; 134,1; 131,2; 130,8; 128,7; 126,9; 121,0; 120,5; 120,2; 115,7; 112,7; 111,5; 69,3; 69,0; 31,8; 29,6; 29,6; 29,6; 29,4; 29,3; 29,3; 29,1; 29,0; 25,9; 25,9; 22,6; 17,8; 14,0; 12,0. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z*= 1567,1 [M+Na]⁺.

5-[(triiisopropilsililoxi)carbonil]-1,3-fenileno bis(4-[5-[4-(tetradeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzoato) (2f); PM (C₇₄H₉₈N₄O₁₀Si): 1231,71g/mol.



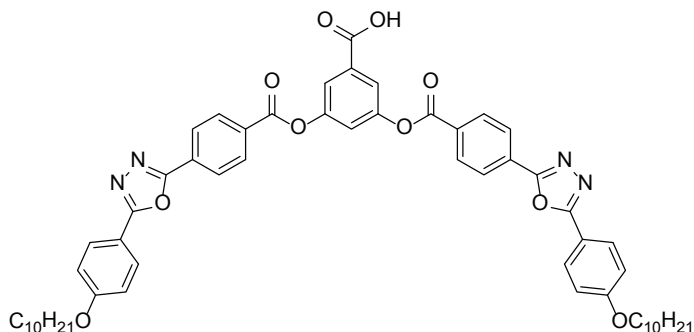
Rendimento: 72 %. p.f. 115 °C. **IV**(KBr): 2919, 2849, 1748(C=O), 1711(C=O TIPS), 1611, 1496, 1467, 1304, 1254(C_{Ar}-O), 1130, 1067, 1011, 738, 710 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8,46 (d, J = 8,0 Hz, 4H, Ar-H), 8,37 (d, J = 8,0 Hz, 4H, Ar-H), 8,16 (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 7,98 (d, J = 2,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,57 (t, J = 2,4 Hz, 1H, Ar-H), 7,14 (d, J = 8,6 Hz, 4H, Ar-H), 4,13 (t, J = 6,4 Hz, 4H, OCH₂-), 1,89 (q, J = 7,0 Hz, 4H, -OCH₂CH₂), 1,54 (m, 4H, -OCH₂CH₂CH₂), 1,49 (m, 3H, -CH(CH₃)₂), 1,34 (m, 32H, -CH₂-), 1,24 (d, J = 7,7 Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,96 (t, J = 7,0 Hz, 6H, -CH₃). **RMN ¹³C** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ: 165,7; 164,8; 164,4; 163,7; 162,8; 151,7; 134,7; 131,8; 131,4; 129,3; 129,2; 127,3; 121,5; 120,8; 116,3; 115,5; 68,9; 32,4; 30,2; 30,2; 30,2; 30,1; 30,1; 29,9; 29,6; 26,5; 23,2; 18,2; 14,4; 12,6. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z* = 1253,8 [M+Na]⁺.

Procedimento para preparação dos compostos OXD: 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f.

Em um balão de duas bocas com atmosfera inerte foi dissolvido o respectivo composto **2a-f** (0,5 mmol) em 20 mL de diclorometano seco. A solução é resfriada até -78°C utilizando um banho de isopropanol/nitrogênio. Ao diminuir a temperatura o produto precipita em solução, formando uma espécie de pasta branca. Depois de 10 minutos foi adicionado a solução de fluoreto de tetrabutíamônio (TBAF) 1M (2,5 mmol) gota a gota. A reação foi mantida a -78°C durante 2 horas sob forte agitação. Transcorrido o tempo reacional foi adicionado a solução ácido acético (3,25 mmol) e manteve-se a agitação e temperatura. Passados 15 minutos, foi retirado o banho de isopropanol/nitrogênio e deixou-se a solução alcançar a tempe-

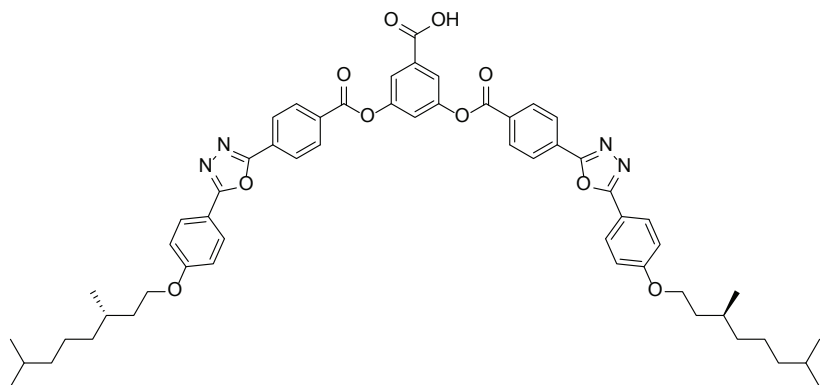
ratura ambiente. O tratamento da reação foi realizado adicionando 40 mL de diclorometano, e posterior lavagem da fase orgânica com água (3x 30 mL) e brine (1x 30 mL). A fase orgânica resultante foi seca com sulfato de sódio anidro, e concentrada em rotavapor. A purificação do produto final foi feita por recristalização em metanol quente.

Ácido 3,5-bis(4-{5-[4-(deciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoiloxi)benzóico (1a); PM ($C_{57}H_{62}N_4O_{10}$): 963,12g/mol.



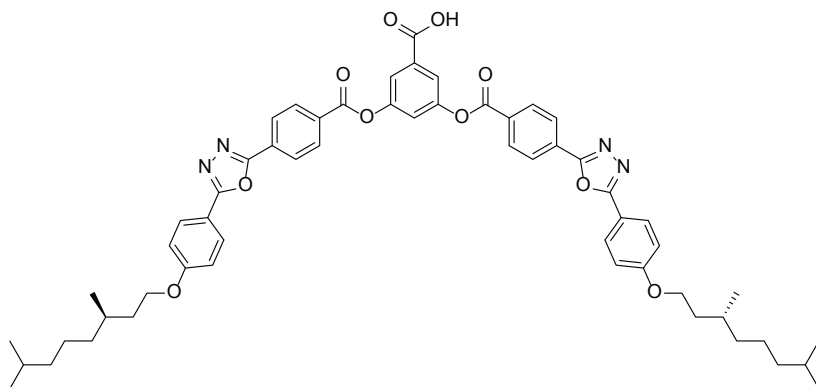
Rendimento: 65 %. p.f. 228 °C. **IV** (KBr): 3200-2300 (COO-H), 2920, 2851, 1741 (C=O livre), 1699 (associado), 1610, 1496, 1470, 1252 ($C_{Ar}-O$), 1176, 1132, 1072, 1014, 738, 708 cm^{-1} . **RMN 1H** (400 MHz, CD_2Cl_2 e $DMSO-d_6$) δ : 8,27 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 8,20 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 8,00 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 7,80 (d, J = 2,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,39 (t, J = 2,4 Hz, 1H, Ar-H), 6,96 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 3,96 (t, J = 6,4 Hz, 4H, OCH_2-), 1,74 (q, J = 6,4 Hz, 4H, OCH_2CH_2-), 1,39 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2-$), 1,18 (m, 24H, $-CH_2-$), 0,79 (t, J = 7,0 Hz, 6H, $-CH_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CD_2Cl_2 e $DMSO-d_6$) δ : 165,9; 164,7; 163,2; 162,6; 161,8; 150,5; 130,8; 130,5; 128,4; 128,3; 126,5; 120,3; 119,4; 115,1; 114,6; 67,8; 31,4; 29,0; 29,0; 28,8; 28,8; 28,6; 25,5; 22,2; 13,7. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z = 963,7$ [M] $^+$. **Análise Elementar** para $C_{57}H_{62}N_4O_{10}$: C, 71,08; H, 6,49; N, 5,82 %; Obtido: C, 70,91; H, 6,62; N, 5,75 %.

Ácido 3,5-bis[4-(5-{4-[(S)-3,7-dimetiloxiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzoiloil]benzóico (1b); PM (C₅₇H₆₂N₄O₁₀): 963,12g/mol.



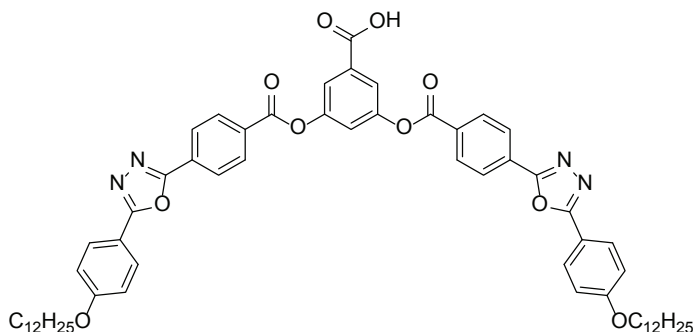
Rendimento: 80 %. p.f. 200 °C. **IV** (KBr): 3200-2300 (COO-H), 3077, 2953, 2925, 2867, 1746 (C=O livre), 1696 (associado), 1610, 1495, 1470, 1252 (C_{Ar}-O), 1176, 1134, 1073, 1013, 739, 711 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8,32 (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,24 (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,03 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 7,83 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,44 (t, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,01 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 4,05 (m, 4H, OCH₂-), 1,85-1,77 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 1,65-1,53 (m, 6H, OCH₂CH₂-), 1,52-1,45 (m, 2H, -CH-(CH₂)₂-(CH₃)), 1,32-1,22 (m, 6H, -CH₂-), 1,16-1,09 (m, 6H, -CH₂-), 0,91 (d, J = 6,8 Hz, 6H, -CH₃), 0,82 (d, J = 6,8 Hz, 12H, -(CH₃)₂). **RMN ¹³C** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ: 166,7; 165,5; 164,2; 163,5; 162,6; 151,5; 131,7; 131,2; 129,2; 129,1; 127,2; 121,0; 120,2; 116,1; 115,4; 67,1; 39,5; 37,6; 36,3; 30,2; 28,3; 25,0; 22,8; 22,7; 19,8. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z*= 963,8 [M]⁺. **Análise Elementar** para C₅₇H₆₂N₄O₁₀: C, 71,08; H, 6,49; N, 5,82 %; Obtido: C, 71,23; H, 6,54; N, 5,77 %.

Ácido 3,5-bis[4-(5-{4-[(R)-3,7-dimetiloctiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzoiloxi]benzóico (1c); PM (C₅₇H₆₂N₄O₁₀): 963,12g/mol.



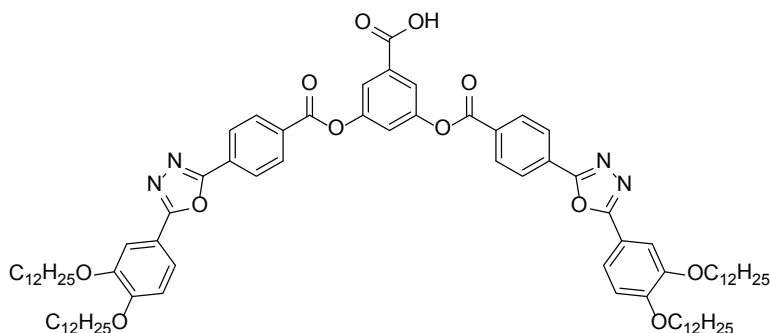
Rendimento: 97 %. p.f. 199 °C. **IV** (KBr): 3300-2400 (COO-H), 2922, 2852, 1740 (C=O livre), 1698 (associado), 1608, 1511, 1496, 1254 (C_{Ar}-O), 1161, 1133, 1058, 1058, 1014 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8,35 (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,27 (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,08 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 7,97 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,54 (t, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,02 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 4,08 (m, 4H, OCH₂-), 1,90-1,82 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 1,70-1,59 (m, 6H, OCH₂CH₂-), 1,57-1,48 (m, 2H, -CH-(CH₂)₂-(CH₃)), 1,39-1,25 (m, 6H, -CH₂-), 1,19-1,15 (m, 6H, -CH₂-), 0,96 (d, J = 6,8 Hz, 6H, -CH₃), 0,87 (d, J = 6,8 Hz, 12H, -(CH₃)₂). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 165,2; 163,6; 163,0; 162,3; 151,1; 131,2; 130,9; 128,9; 128,7; 126,9; 121,1; 120,8; 115,6; 115,1; 66,6; 39,2; 37,2; 36,0; 29,8; 27,9; 24,6; 22,7; 22,6; 19,6. **Espectro de Massa:** MALDI-MS m/z = 963,7 [M]⁺. **Análise Elementar** para C₅₇H₆₂N₄O₁₀: C, 71,08; H, 6,49; N, 5,82 %; Obtido: C, 70,89; H, 6,55; N, 5,78 %.

Ácido 3,5-bis(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoilo-xi)benzóico (1d); PM ($C_{61}H_{70}N_4O_{10}$): 1019,23g/mol.



Rendimento: 74 %. p.f. 199 °C. **IV** (KBr): 3200-2300 (COO-H), 2921, 2851, 1742 (C=O livre), 1698 (associado), 1610, 1496, 1469, 1254 ($C_{Ar}-O$), 1176, 1131, 1073, 1014, 739, 709 cm^{-1} . **RMN 1H** (400 MHz, CD_2Cl_2 e DMSO- d_6) δ : 8,22 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 8,15 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 7,94 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 7,76 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,34 (t, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 6,90 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 3,91 (t, J = 6,0 Hz, 4H, OCH_2-), 1,68 (q, J = 6,0 Hz, 4H, OCH_2CH_2-), 1,33 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2-$), 1,21 (m, 32H, $-CH_2-$), 0,73 (t, J = 7,0 Hz, 6H, $-CH_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CD_2Cl_2 e DMSO- d_6) δ : 169,3; 166,1; 164,8; 163,3; 162,7; 161,9; 150,6; 130,9; 130,5; 128,4; 128,3; 126,5; 120,4; 119,5; 115,2; 114,7; 67,9; 31,5; 29,2; 29,2; 29,1; 29,1; 28,9; 28,9; 28,7; 25,6; 22,2; 13,7. **Espectro de Massa:** MALDI-MS m/z = 1019,8 [M] $^+$. **Análise Elementar** para $C_{61}H_{70}N_4O_{10}$: C, 71,88; H, 6,92; N, 5,50; Obtido: C, 72,01; H, 7,09; N, 5,42 %.

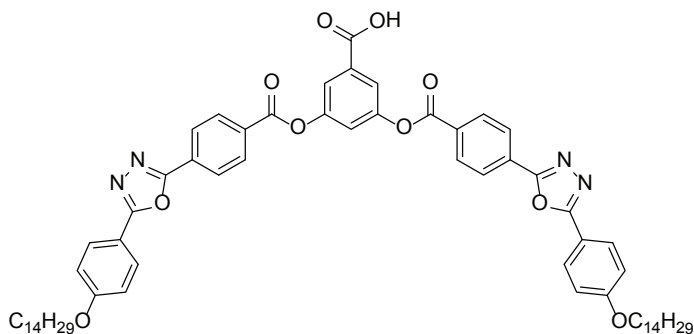
Ácido 3,5-bis(4-{5-[3,4-bis(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoiloxi)benzóico (1e); PM (C₈₅H₁₁₈N₄O₁₂): 1387,87g/mol.



Rendimento: 97 %. p.f. [Cr] 150 °C [SmA] 158 °C [I] 156 °C [SmA] 128 °C [Cr].

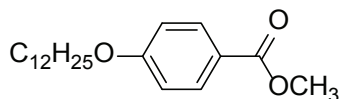
IV (KBr): 3200-2300 (COO-H), 2955, 2918, 2848, 1746 (C=O livre), 1735 (associado), 1607, 1607, 5511, 1465, 1465, 1254 (C_{Ar}-O), 1131, 1073, 1012, 861, 723 cm⁻¹. **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,37 (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,29 (d, J = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,98 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,69 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,66 (s, 2H, Ar-H), 7,55 (t, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 6,98 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 4,11 (t, J = 6,6Hz, 4H, OCH₂-), 4,08 (t, J = 6,6Hz, 4H, OCH₂-), 1,87 (m, 8H, OCH₂CH₂-), 1,50 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂-), 1,26 (m, 64H, -CH₂-), 0,87 (m, 12H, -CH₃). **RMN ¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 168,7; 165,4; 163,7; 163,2; 152,6; 151,2; 149,4; 131,9; 131,2; 130,9; 128,8; 127,0; 121,2; 121,0; 120,7; 115,7; 112,8; 111,7; 69,5; 69,1; 31,9; 29,7; 29,7; 29,6; 29,4; 29,4; 29,3; 29,2; 29,1; 26,0; 26,0; 22,7; 14,1. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z*= 1388,3 [M]⁺. **Análise Elementar** para C₈₅H₁₁₈N₄O₁₂: C, 73,56; H, 8,57; N, 4,04 %; Obtido: C, 72,09; H, 8,50; N, 3,96 %.

Ácido 3,5-bis(4-{5-[4-(tetradeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoiloxi)benzóico (1f); PM ($C_{65}H_{78}N_4O_{10}$): 1075,34g/mol.



Rendimento: 91 %. p.f. 190 °C. **IV** (KBr): 3200-2300 (COO-H), 2920, 2851, 1742 (C=O livre), 1697 (associado), 1610, 1586, 1496, 1470, 1254 ($C_{Ar}-O$), 1175, 1132, 1072, 1013, 832, 738, 709 cm^{-1} . **RMN 1H** (400 MHz, $CDCl_3$ e $DMSO-d_6$) δ : 8,23 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H, Ar-H), 8,16 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H, Ar-H), 8,07 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, Ar-H), 7,77 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,35 (t, $J = 2,0$ Hz, 1H, Ar-H), 6,92 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, Ar-H), 3,92 (t, $J = 6,4$ Hz, 4H, OCH_2-), 1,69 (q, $J = 6,6$ Hz, 4H, OCH_2CH_2-), 1,35 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2-$), 1,31 (m, 32H, $-CH_2-$), 0,75 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H, $-CH_3$). **RMN ^{13}C** (100 MHz, $CDCl_3$ e $DMSO-d_6$) δ : 166,2; 164,9; 163,3; 162,8; 161,9; 150,6; 133,4; 130,9; 130,5; 128,5; 128,4; 126,6; 120,4; 119,5; 115,2; 114,7; 68,0; 31,5; 29,3; 29,3; 29,2; 29,2; 29,1; 29,9; 28,7; 25,6; 22,3; 13,8. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z = 1075,8$ [M]⁺. **Análise Elementar** para $C_{65}H_{78}N_4O_{10}$: C, 72,60; H, 7,31; N, 5,21 %; Obtido: C, 72,25; H, 7,51; N, 5,26 %.

Metil 4-(dodeciloxi)benzoato (26a); PM ($C_{20}H_{32}O_3$): 320,24g/mol.

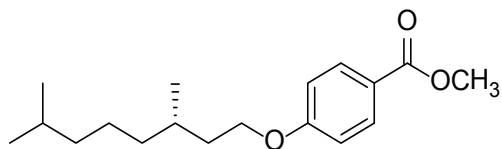


Uma suspensão de 4-hidroxibenzoato de metila (33,0 mmol), carbonato de potássio (99,0 mmol), 1-bromododecano (36,0 mmol) e butanona (50 mL) foi aquecida até refluxo por 12 horas. Depois de transcorrido o tempo reacional, a reação foi resfriada e filtrada em placa filtrante. A fase

orgânica foi concentrada em rotaevaporador e o resíduo branco obtido recristalizado em etanol a quente.

Rendimento: 93%. p.f. 58 °C. **IV** (KBr): 2940, 2920, 2850, 2848, 1675, 1602, 1423, 1332, 1309, 1250(C_{Ar}-O), 1167, 939, 842, 766cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 7,98, (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,90 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, Ar-*H*), 4,00 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H, OCH₂-), 3,89 (s, 3H, -COOCH₃), 1,80 (q, *J* = 6,8 Hz, 2H, OCH₂CH₂-), 1,46 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂-), 1,27 (m, 12H, -CH₂-), 0,89 (t, *J* = 6,4 Hz, 3H, -CH₃). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 166,9; 162,9; 131,5; 122,2; 114,0; 68,2; 51,8; 31,9; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,3; 29,0; 28,9; 25,9; 22,6; 14,1. **Espectro de Massa:** ESI-MS *m/z* = 322,1 [M]⁺.

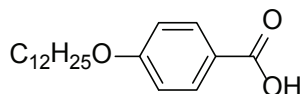
(S)-metil 4-(3,7-dimetiloctiloxi)benzoato (26b); PM (C₁₈H₂₈O₃): 292,2g/mol.



Esse composto foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento descrito acima para composto **26a**, usando (S)-1-bromo-3,7-dimetiloctano. **Rendimento:** 87 %. p.f. azeite.

IV (KBr): 2955, 2918, 2850, 1676 (C=O), 1603, 1469, 1360, 1276(C-O), 1254 (C_{Ar}-O), 1176, 1025, 841 cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 7,99 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,92 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 4,05 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H, OCH₂-), 3,88 (s, 3H, -COOCH₃), 1,92-1,82 (m, 1H, -CH(CH₂)₂), 1,76-1,60 (m, 2H, OCH₂CH₂-), 1,58-1,50 (m, 1H, -CH₂CH(CH₃)-CH₂-), 1,38-1,24 (m, 3H, -CH₂-), 1,22-1,11 (m, 3H, -CH₂-), 0,96 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H, -CH(CH₃)-), 0,87 (d, *J* = 6,8 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 166,9; 163,0; 131,6; 122,3; 114,1; 66,5; 51,8; 39,2; 37,3; 36,0; 29,8; 28,0; 24,7; 22,7; 22,6; 19,6.

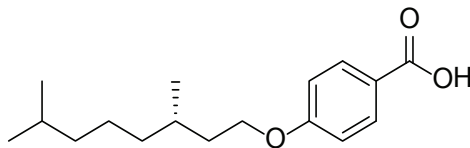
Ácido 4-(dodeciloxi)benzóico (25a); PM (C₁₉H₃₀O₃): 306,22g/mol.



Em um balão de 250 mL dissolveu-se o 4-(dodeciloxi)benzoato de metila (15,0 mmol) em 50mL de etanol, a esta solução adicionou-se 50mL de uma solução aquosa básica de hidróxido de potássio (30,0 mmol). A reação foi aquecida até refluxo por aproximadamente 4 horas. Depois de constatado o término da reação por CCD, a reação foi resfriada a temperatura ambiente e acidificada com HCl concentrado. O pH da solução foi ajustado para aproximadamente 1, o produto obtido na reação precipita como um sólido branco, sendo então filtrado em funil de placa filtrante. A purificação do produto final foi realizada mediante uma recristalização em etanol.

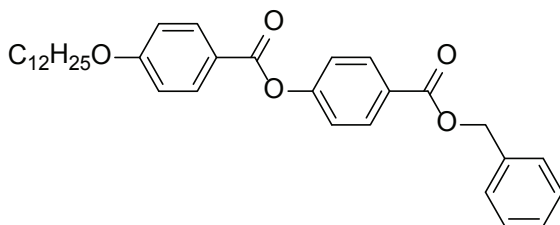
Rendimento: 98 %. p.f. [Cr] 94 °C [Sm] 117 °C [N] 143 °C [I]. **IV** (KBr): 3300-2400, 2945, 2921, 2850, 1671 (C=O), 1423, 1332, 1294 (C-O), 1256 (C_{Ar}-O), 1167, 941, 850, 769cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,06, (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,94 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar-*H*), 4,03 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H, OCH₂-), 1,82 (q, *J* = 6,8 Hz, 2H, OCH₂CH₂-), 1,47 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂-), 1,27 (m, 12H, -CH₂-), 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H, -CH₃). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 172,1; 163,7; 132,3; 121,3; 114,2; 68,0; 31,9; 29,7; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,3; 29,0; 28,9; 25,9; 22,6; 14,1. **Espectro de Massa:** ESI-MS *m/z*= 308,0 [M]⁺.

Ácido 4-[(S)-3,7-dimetiloctiloxi]benzóico (25b); PM (C₁₇H₂₆O₃): 278,19g/mol.



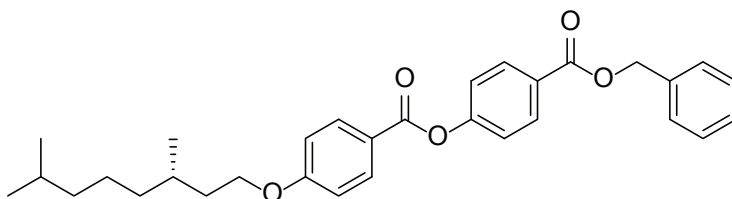
Esse composto foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento descrito acima para composto **25a**. **Rendimento:** 90 %. p.f. 95 °C. **IV** (KBr): 3400-2500, 2919, 2849, 1678 (C=O), 1604, 1428, 1302, 1296 (C-O), 1255 (C_{Ar}-O) 1168, 949, 768cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,06 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,93 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 4,06 (m, 2H, OCH₂-), 1,92-1,82 (m, 1H, -CH(CH₂)₂), 1,76-1,60 (m, 2H, OCH₂CH₂-), 1,58-1,50 (m, 1H, -CH₂CH(CH₃)-CH₂-), 1,38-1,24 (m, 3H, -CH₂-), 1,22-1,11 (m, 3H, -CH₂-), 0,96 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H, -CH(CH₃-), 0,87 (d, *J* = 6,8 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 172,5; 163,5; 132,6; 121,3; 114,3; 67,5; 39,2; 37,3; 36,0; 29,8; 28,0; 24,7; 22,7; 22,6; 19,6.

Benzil 4-[4-(dodeciloxi)benzoiloxi]benzoato (24a); PM (C₃₃H₄₀O₅): 516,29g/mol.



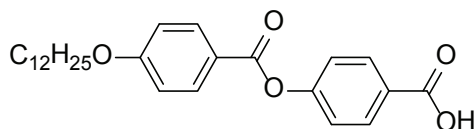
Em um balão 100 mL de 2 bocas com fluxo contínuo de argônio foram adicionados o ácido 4-(dodeciloxi)benzóico (16,5 mmol), 4-hidroxibenzoato de benzila (16,5 mmol), 4-*N,N'*-dimetilaminopiridina (DMAP) (1,6 mmol) e 50 mL de diclorometano seco. A mistura foi resfriada até 0-2°C usando um banho de gelo e manteve-se essa temperatura por mais 15 minutos, depois foi adicionado a *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida, (DCC) (18,2 mmol) e retirou-se o banho de gelo. A reação foi mantida sob agitação por 12 horas a temperatura ambiente. Transcorrido o tempo reacional, a reação foi filtrada em funil de placa filtrante e o mesmo lavado com 100 mL de DCM. A fase orgânica foi concentrada em rotaevaporador e um sólido branco foi obtido. A purificação foi realizada por cromatografia em coluna de sílica, usando como eluentes hexano/acetato de etila (8:2). **Rendimento:** 86 %. p.f. 55 °C. **IV** (KBr): 2956, 2916, 2849, 1729, 1602, 1510, 1469, 1292 (C-O), 1254 (C_{Ar}-O), 1163, 1021, 1082, 893, 842, 759cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,16, (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,13 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,46 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,40 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,36 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,29 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,98 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar-*H*), 5,38 (s, 2H, Ar-CH₂-), 4,04 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H, OCH₂-), 1,83 (q, *J* = 7,0 Hz, 2H, OCH₂CH₂-), 1,48 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂-), 1,28 (m, 12H, -CH₂-), 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H, -CH₃-). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 165,7; 164,3; 163,7; 154,8; 135,9; 132,3; 131,2; 128,5; 128,2; 128,1; 127,5; 121,8; 120,9; 114,3; 68,3; 66,7; 31,9; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,0; 25,9; 22,7; 14,1. **Espectro de Massa:** ESI-MS *m/z*= 517,4 [M]⁺.

(S)-Benzil 4-[4-(3,7-dimetiloctiloxi)benzoiloxi]benzoato (24b); PM ($C_{31}H_{36}O_5$): 488,26g/mol.



Esse composto foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento descrito acima para composto **24a**. **Rendimento:** 74 %. p.f. 61 °C. **IV** (KBr): 2955, 2920, 1729 (C=O), 1709 (C=O) 1601, 1511, 1469, 1255 ($C_{Ar}-O$), 1164, 1082, 890, 850 cm^{-1} . **RMN¹H** (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8,15 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, Ar-H), 8,13 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,46 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H, Ar-H), 7,40 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H, Ar-H), 7,35 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H, Ar-H), 7,29 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-H), 6,97 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 5,38 (s, 2H, Ar- CH_2 -), 4,04 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H, OCH_2 -), 1,92-1,82 (m, 1H, $-CH(CH_2)_2$), 1,76-1,60 (m, 2H, OCH_2CH_2 -), 1,58-1,50 (m, 1H, $-CH_2CH(CH_3)-CH_2$ -), 1,38-1,24 (m, 3H, $-CH_2$ -), 1,22-1,11 (m, 3H, $-CH_2$ -), 0,96 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H, $-CH(CH_3)$ -), 0,87 (d, $J = 6,8$ Hz, 6H, $-CH(CH_3)_2$).

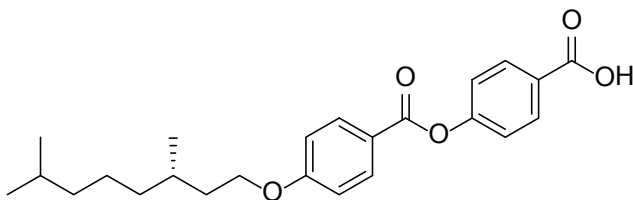
Ácido 4-[4-(dodeciloxi)benzoiloxi]benzóico (23a); PM ($C_{26}H_{34}O_5$): 426,24g/mol.



Em um vaso de 100 mL foi dissolvido o 4-(4-(dodeciloxi)benzoiloxi)benzoato de benzila (7,5 mmol) em 30 mL de tetrahydrofurano. A essa solução adicionou-se hidróxido de paládio sobre carbono 20% W/W (10% em mol) e imediatamente levou-se a suspensão ao equipamento de hidrogenação. A reação recebeu uma pressão de 60 barr de hidrogênio durante 7 horas. Transcorridas as 7 horas retirou-se a reação do hidrogenador e uma CCD revelou o término da reação. A suspensão foi então filtrada através de um funil de placa porosa com celite e lavada com 70 mL de tetrahydrofurano. A solução obtida foi concentrada resultando em um sólido cinza,

que depois foi recristalizado em etanol. **Rendimento:** 98 %. p.f. 54 °C. **IV** (KBr): 2920, 2850, 1731, 1689, 1602, 1511, 1422, 1293 (C-O), 1255 (C_{Ar}-O), 1160, 1065, 1019, 846, 761, 690, 666 cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,19, (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,14 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,33 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,98 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 4,05 (t, *J* = 6,8 Hz, 2H, OCH₂-), 1,83 (q, *J* = 7,0 Hz, 2H, OCH₂CH₂-), 1,48 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂-), 1,28 (m, 12H, -CH₂-), 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H, -CH₃). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 166,6; 163,4; 162,8; 153,6; 131,4; 130,3; 127,6; 120,8; 119,9; 113,5; 67,4; 30,9; 28,7; 28,7; 28,6; 28,6; 28,4; 28,1; 25,0; 21,7; 13,3.

Ácido (S)-4-[4-(3,7-dimetiloxiloxi)benzoiloxi]benzóico (23b); PM (C₂₄H₃₀O₅): 398,21g/mol.

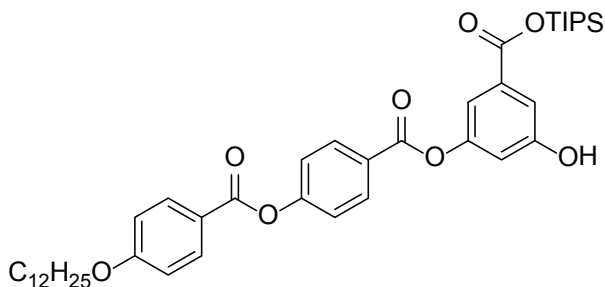


O composto foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento descrito para composto **23a**.

Rendimento: 95 %. p.f. [Cr] 105 °C [M] 115 °C [M] 121 °C [I].

IV (KBr): 3400-2500, 2923, 2850, 1732 (C=O), 1688, 1507, 1422, 1291 (C-O), 1255 (C_{Ar}-O), 1206, 1157, 1062, 846, 763cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,20 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,15 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,34 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,99 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 4,05 (m, 2H, OCH₂-), 1,92-1,82 (m, 1H, -CH(CH₂)₂), 1,76-1,60 (m, 2H, OCH₂CH₂-), 1,58-50 (m, 1H, -CH₂CH(CH₃)-CH₂-), 1,38-1,24 (m, 3H, -CH₂-), 1,22-1,11(m, 3H, -CH₂-), 0,96 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H, -CH(CH₃)-), 0,87 (d, *J* = 6,8 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂).

Triisopropilsilil 3-{4-[4-(dodeciloxi)benzoiloxi]benzoiloxi}-5-hidroxi-benzoato (22a); PM (C₄₂H₅₈O₈Si): 718,39g/mol.

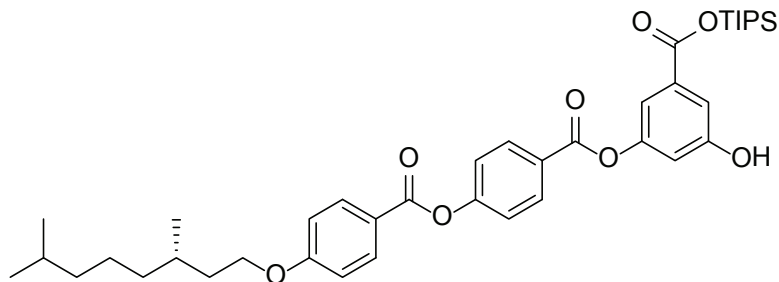


Para um balão de 100 mL foi dissolvido o ácido 4-(4-(dodeciloxi)benzoiloxi)benzóico (5,0 mmol) em 40 mL de diclorometano seco, a essa solução foi adicionado cloreto de oxalila (10,0 mmol). A reação permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 5 horas. Transcorrido o tempo reacional o balão foi levado ao rotaevaporador e solvente completamente evaporado. Enquanto o solvente é evaporado, em um segundo balão 100 mL foram reunidos o triisopropilsilil 3,5-dihidroxi-benzoato (10,0 mmol) e trietilamina (10,0 mmol) em 40 mL de diclorometano. O cloreto de ácido preparado anteriormente foi novamente dissolvido em 20 mL de diclorometano e adicionado sobre a solução de triisopropilsilil 3,5-dihidroxi-benzoato. A reação foi mantida sob agitação por 12 horas a temperatura ambiente. Transcorrido o tempo reacional, foi adicionado 20 mL de água a reação e a fase orgânica foi lavada com água (3 x 20 mL), brine (1 x 20 mL) e seca com sulfato de sódio anidro, A fase orgânica foi concentrada em rotavapor e um azeite foi obtido. A purificação foi realizada por cromatografia em coluna de sílica, usando como eluentes hexano/acetato de etila (8:2).

Rendimento: 35 %. p.f. [Cr] 68 °C [M] 100 °C [I]. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,26 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,15 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,46 (d, *J* = 12,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,37 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,99 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,96 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H, Ar-*H*), 6,22 (s, 1H, OH), 4,05 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H, OCH₂-), 1,83 (q, *J* = 7,2 Hz, 2H, OCH₂CH₂-), 1,51-1,35 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂-), 1,32-1,22 (m, 16H, -CH₂-), 1,27 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H, -CH-), 1,13 (d, *J* = 7,6 Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,88 (t, *J* = 6,4 Hz, 3H, -CH₃). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 165,4; 164,4; 164,3; 163,8; 156,8; 155,5; 151,5; 133,7; 132,4; 131,4; 126,4; 122,2; 120,8;

115,5; 114,9; 114,4; 114,1; 68,4; 31,9; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,0; 26,0; 22,7; 17,8; 14,1; 12,0.

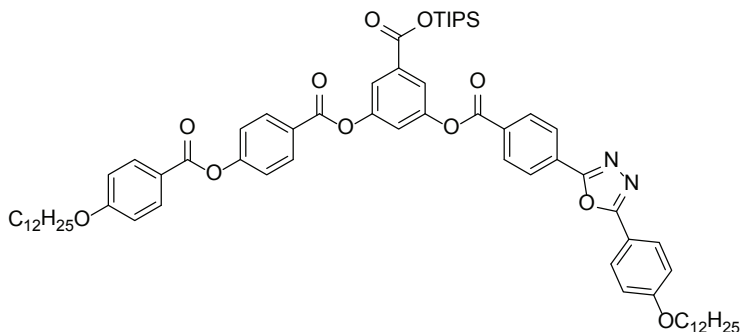
(S)-triisopropilsilil 3-{4-[4-(3,7-dimetiloxtiloxi)benzoiloxi]benzoiloxi}-5-hidroxibenzoato (22b); PM (C₄₀H₅₄O₈Si): 690,36g/mol.



Esse composto foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento descrito acima para composto **22a**.

Rendimento: 30 %. p.f. 171 °C. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,27, (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,15 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,46 (m, 2H, Ar-*H*), 7,37, (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,99 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,96 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H, Ar-*H*), 4,10 (m, 2H, OCH₂-), 1,91-1,81 (m, 1H, -CH(CH₂)₂), 1,74-1,58 (m, 2H, OCH₂CH₂-) 1,57-1,49 (m, 1H, -CH₂CH(CH₃)-CH₂-), 1,39(m, 3H, -CH- TIPS) 1,45-1,25 (m, 3H, -CH₂-), 1,19 (m, 3H, -CH₂-), 1,13 (d, *J* = 7,6 Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,96 (d, *J* = 6,4 Hz, 3H, -CH(CH₃)₂-) 0,87 (d, *J* = 6,4 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 165,3; 164,4; 164,3; 163,8; 156,6; 155,5; 151,6; 133,8; 132,4; 131,9; 126,5; 122,2; 120,8; 115,6; 114,8; 114,4; 114,0; 66,7; 39,2; 37,2; 36,0; 29,8; 28,0; 24,6; 22,7; 22,6; 19,6; 17,8; 12,0. **Espectro de Massa:** ESI-MS *m/z*= 713,4 [M+Na]⁺.

Triisopropilsilil 3-{4-[4-(dodeciloxi)benzoiloxi]benzoiloxi}-5-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoiloxi)benzoato (21a); PM (C₆₉H₉₀N₂O₁₁Si): 1150,63g/mol.



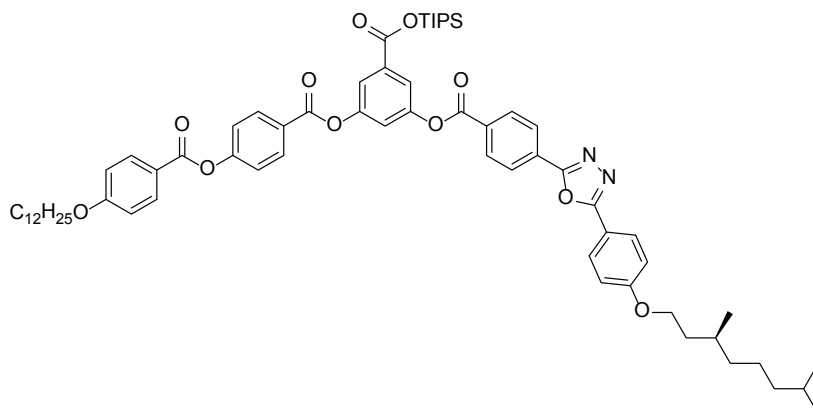
Em um balão 150 mL de duas bocas com fluxo contínuo de argônio foram adicionados o triisopropilsilil 3-(4-(4-(dodeciloxi)benzoiloxi)benzoiloxi)-5-hidroxi benzoato (**22a**) (0,350 mmol), ácido 4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzóico (**3d**) (0,420 mmol) e DPTS (0,420 mmol) em 70 mL diclorometano seco. A solução foi resfriada utilizando um banho de gelo, e passados 15 minutos foi adicionado a *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida, (DCC) (0,420 mmol) dissolvida em 10 mL de diclorometano. Depois de 1 hora, o banho de gelo foi retirado e deixou-se a reação ocorrer a temperatura ambiente. A reação foi mantida sob agitação durante 48 horas. Na sequência, a reação foi filtrada sobre celite®, e a mesma lavada com 100 mL de DCM. A fase orgânica foi concentrada e resultou em um sólido branco. A purificação foi feita por coluna cromatográfica de sílica, eluída com diclorometano/acetato de etila (9:1).

Rendimento: 87 %. **IV** (KBr): 2918, 2850, 1739(C=O), 1706 (C=O TIPS), 1609, 1496, 1305, 1253 (C_{Ar}-O), 1134, 1070, 834, 762, 736, 709 cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,37 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,30 (d, *J* = 1,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,28 (d, *J* = 1,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,15 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,09 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,87 (dd, *J* = 1,2 Hz, *J* = 1,6 Hz, 1H, Ar-*H*), 7,86 (dd, *J* = 1,6 Hz, *J* = 1,6 Hz, 1H, Ar-*H*), 7,46 (t, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-*H*), 7,39 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,04 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,99 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, Ar-*H*), 4,06 (m, 4H, OCH₂-), 1,83 (q, *J* = 7,2 Hz, 4H, OCH₂CH₂-), 1,46 (m, 7H, -CH- (TIPS), -CH₂-), 1,49-1,27 (m, 32H, -CH₂-), 1,16 (d, *J* = 7,2 Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 6H, -CH₃).

RMN¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 165,2; 164,4; 164,2;

163,9; 163,8; 163,7; 163,1; 162,5; 155,6; 151,2; 151,0; 134,0; 132,4; 131,9; 131,3; 130,9; 128,8; 128,8; 126,9; 126,2; 122,2; 121,1; 120,8; 120,4; 115,7; 115,0; 114,4; 68,4; 68,3; 31,9; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,1; 29,0; 26,0; 22,7; 17,8; 14,1; 12,0. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z = 1151,6 [M]^+$.

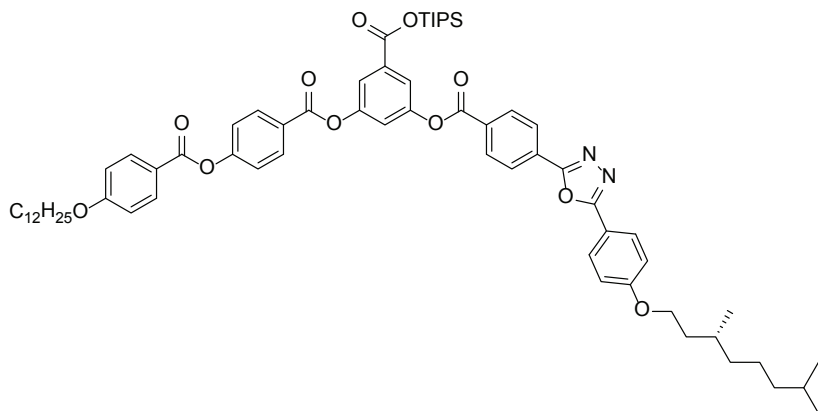
(S)-Triisopropilsilil 3-(4-{5-[4-(3,7-dimetiloxtiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoiloxi)-5-{4-[4-(dodeciloxi)benzoiloxi]benzoiloxi}benzoato (21b); PM (C₆₇H₈₆N₂O₁₁Si): 1122,60/mol.



Este composto foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento anteriormente descrito para composto **21a**. **Rendimento:** 79 %. **IV** (KBr): 2919, 2851, 1744 (C=O), 1705 (C=O TIPS), 1609, 1496, 1471, 1316, 1252 (C_{Ar}-O), 1134, 1055, 836, 773, 740, 713 cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,37 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,30 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,28 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,15 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,10 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,87 (dd, *J* = 1,4 Hz, *J* = 2,1 Hz, 1H, Ar-*H*), 7,86 (dd, *J* = 1,4 Hz, *J* = 2,1 Hz, 1H, Ar-*H*), 7,46 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H, Ar-*H*), 7,39 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,04 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,99 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 4,08 (m, 4H, OCH₂-), 1,90-1,79 (m, 3H, -CH₂-), 1,74-1,59 (m, 3H, -CH₂-) 1,52-1,41 (m, 5H, -CH- (TIPS), -CH₂-), 1,39-1,22 (m, 19H, -CH₂-), 1,19 (m, 3H, -CH₂-), 1,15 (d, *J* = 7,6 Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,97 (d, *J* = 6,8 Hz, 3H, -CH(CH₃)-), 0,88 (d, *J* = 6,8 Hz, 9H, -CH(CH₃)₂, -CH₃). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 165,4; 164,6; 164,2; 164,1; 164,1; 163,7; 163,3; 162,8; 162,4; 155,8; 151,4; 151,5; 134,4; 132,6; 132,2; 131,5; 130,9; 129,0; 128,8; 127,1; 126,3; 122,4; 121,0; 115,9; 115,0; 114,4; 68,4; 68,7;

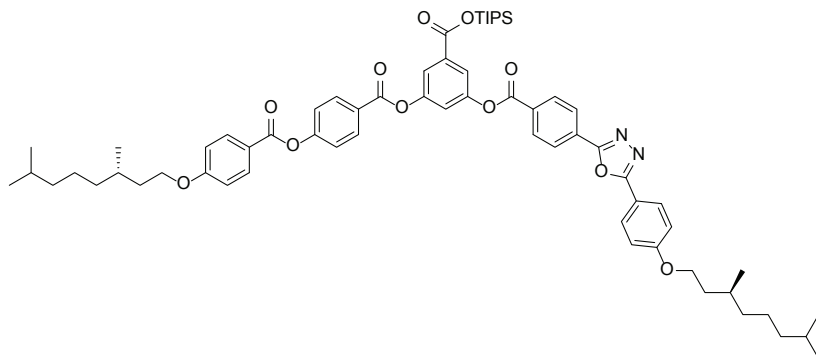
53,6; 39,2; 37,2; 36,1; 31,9; 29,8; 29,7; 29,7; 29,6; 29,2; 28,1; 26,1; 24,9; 22,9; 22,6; 19,7; 18,2; 14,2; 12,2. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z = 1123,6 [M]^+$.

(R)-Triisopropilsilil 3-(4-{5-[4-(3,7-dimetiloctiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoiloxi)-5-{4-[4-(dodeciloxi)benzoiloxi]benzoiloxi}benzoato (21c); PM (C₆₇H₈₆N₂O₁₁Si): 1122,60/mol.



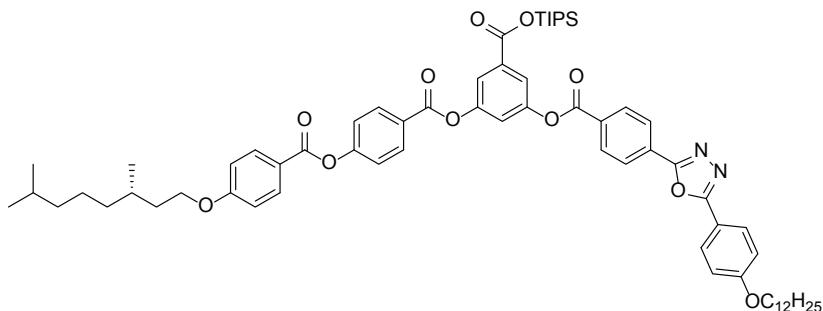
Este composto foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento anteriormente descrito para composto **21a**. **Rendimento:** 95 %. **IV** (KBr): 2919, 2868, 2852, 1744(C=O), 1705 (C=O TIPS), 1609, 1496, 1305, 1252 (C_{Ar}-O), 1134, 1055, 836, 740, 713 cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,37 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-*H*), 8,30 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H, Ar-*H*), 8,28 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H, Ar-*H*), 8,15 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H, Ar-*H*), 8,10 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7,87 (dd, $J = 1,4$ Hz, $J = 2,1$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7,86 (dd, $J = 1,4$ Hz, $J = 2,1$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7,46 (t, $J = 2,4$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7,39 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7,04 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 6,99 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 4,08 (m, 4H, OCH₂-), 1,90-1,79 (m, 3H, -CH₂-), 1,74-1,59 (m, 3H, -CH₂-) 1,52-1,41 (m, 5H, -CH- (TIPS), -CH₂-), 1,39-1,22 (m, 19H, -CH₂-), 1,19 (m, 3H, -CH₂-), 1,15 (d, $J = 7,6$ Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,97 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H, -CH(CH₃)), 0,88 (d, $J = 6,8$ Hz, 9H, -CH(CH₃)₂ -, -CH₃). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 165,4; 164,5; 164,3; 164,1; 164,1; 163,9; 163,3; 162,8; 162,4; 155,8; 151,4; 151,1; 134,2; 132,6; 132,1; 131,5; 131,1; 129,0; 128,9; 127,1; 126,3; 122,4; 121,0; 115,9; 115,2; 114,6; 68,5; 68,8; 53,6; 39,4; 37,4; 36,2; 32,0; 29,9; 29,8; 29,7; 29,5; 29,2; 28,1; 26,1; 24,8; 22,8; 22,7; 19,8; 18,0; 14,3; 12,2. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z = 1123,6 [M]^+$.

Triisopropilsilil 3-(4-{4-[(S)-3,7-dimetiloctiloxi]benzoiloxi}benzoiloxi)-5-[4-(5-{4-[(S)-3,7-dimetiloctiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzoiloxi]benzoato (21d); PM (C₆₅H₈₂N₂O₁₁Si): 1094,57g/mol.



Este composto foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento anteriormente descrito para composto **21a**, mas usando o fenol (S)-triisopropilsilil 3-{4-[4-(3,7-dimetiloctiloxi)benzoiloxi]benzoiloxi}-5-hidroxibenzoato (**22b**). **Rendimento:** 84 %. p.f. 123 °C. **IV** (KBr): 2919, 2862, 1741 (C=O), 1706 (C=O TIPS), 1611, 1497, 1254 (C_{Ar}-O), 1134, 1057, 834, 740, 710 cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,37 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,30 (d, *J* = 2,0 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,28 (d, *J* = 2,0 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,15 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,10 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,87 (dd, *J* = 1,2 Hz, *J* = 1,6 Hz, 1H, Ar-*H*), 7,86 (dd, *J* = 1,2 Hz, *J* = 1,6 Hz, 1H, Ar-*H*), 7,46 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H, Ar-*H*), 7,39 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,04 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,99 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, Ar-*H*), 4,10 (m, 4H, -OCH₂-), 1,86 (q, *J* = 8,8 Hz, 2H, -CH(CH₃)₂), 1,74-1,60 (m, 4H, -OCH₂CH₂) 1,57-1,50 (m, 2H, -CH₂-CH(CH₃)CH₂-), 1,44 (m, 3H, -CH- TIPS), 1,36-1,22 (m, 6H, -CH₂-), 1,19 (m, 6H, -CH₂-), 1,15 (d, *J* = 7,2 Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,97 (d, *J* = 6,8 Hz, 6H, -CH(CH₃)) 0,88 (d, *J* = 6,4 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 165,4; 164,6; 164,4; 164,1; 164,0; 163,9; 163,3; 162,4; 162,2; 155,8; 151,4; 151,2; 134,2; 132,6; 132,1; 131,5; 131,1; 129,0; 128,9; 127,0; 126,3; 122,4; 121,3; 121,0; 120,5; 115,9; 115,2; 114,6; 66,9; 66,8; 39,3; 37,4; 36,2; 36,2; 36,1; 29,9; 28,1; 24,8; 22,8; 22,8; 22,6; 19,8; 18,0; 17,9; 12,2. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z* = 1095,6 [M]⁺.

(S)-Triisopropilsilil 3-{4-[4-(3,7-dimetiloxiloxi)benzoiloxi]benzoiloxi]-5-(4-[5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzoiloxi)benzoato (21e); PM (C₆₇H₈₆N₂O₁₁Si): 1122,60g/mol.



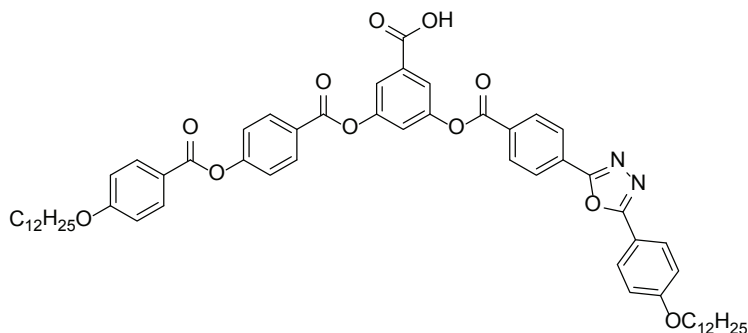
Este composto foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento anteriormente descrito para composto **21d**. **Rendimento:** 96 %. **IV** (KBr): 2921, 2851, 1745 (C=O), 1708 (C=O TIPS), 1609, 1496, 1471, 1316, 1255 (C_{Ar}-O), 1134, 1055, 836, 740, 713 cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,37 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,30 (d, *J* = 2,0 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,28 (d, *J* = 2,0 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,16 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 8,10 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,86 (dd, *J* = 1,6 Hz, *J* = 1,2 Hz, 1H, Ar-*H*), 7,86 (dd, *J* = 1,2 Hz, *J* = 1,6 Hz, 1H, Ar-*H*), 7,46 (t, *J* = 2,0 Hz, 1H, Ar-*H*), 7,39 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7,04 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 6,99 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar-*H*), 4,09 (m, 2H, OCH₂-), 4,05 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H, OCH₂-), 1,90-1,78 (m, 3H, -CH₂-), 1,73-1,58 (m, 3H, -CH₂-), 1,52-1,39 (m, 5H, -CH- (TIPS), -CH₂-), 1,38-1,22 (m, 19H, -CH₂-), 1,20-1,12 (m, 3H, -CH₂-), 1,15 (d, *J* = 7,6 Hz, 18H, -CH₃ TIPS), 0,97 (d, *J* = 6,4 Hz, 3H, -CH(CH₃)), 0,88 (d, *J* = 6,8 Hz, 9H, -CH(CH₃)₂). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 165,4; 164,6; 164,4; 164,1; 164,0; 163,9; 163,3; 162,9; 162,4; 155,8; 151,4; 151,2; 134,2; 132,6; 132,1; 131,5; 131,1; 129,0; 128,9; 127,1; 126,4; 122,4; 121,3; 121,0; 120,5; 115,9; 115,2; 114,6; 68,5; 66,9; 53,6; 39,4; 37,4; 36,1; 32,0; 30,0; 29,9; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,5; 29,3; 28,1; 26,1; 24,8; 22,8; 22,7; 19,8; 18,0; 14,3; 12,2. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z* = 1123,6 [M]⁺.

Procedimento para preparação dos compostos finais XE: 20a, 20b, 20c, 20d, 20e.

Em um balão de duas bocas com atmosfera inerte foi dissolvido o composto **21a-e** (0,2 mmol) em 20 mL de diclorometano. A solução foi res-

friada até -78°C utilizando um banho de isopropanol/nitrogênio. Depois de 10 minutos foi adicionada uma solução de fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF) 1M (1,00 mmol) gota a gota com a ajuda de uma seringa. A reação foi mantida a -78°C durante 2 horas sob forte agitação. Transcorrido 2 horas foi adicionado à reação ácido acético glacial (1,20 mmol) e manteve-se a agitação e temperatura por mais 15 min. Em seguida, foi deixada a reação alcançar a temperatura ambiente e foram adicionados 40 mL de diclorometano e a reação foi lavada com água (3 x 30 mL) e depois brine (1 x 30 mL). A fase orgânica é seca com sulfato de sódio anidro e concentrada. A purificação do produto foi realizada por maceração em metanol quente.

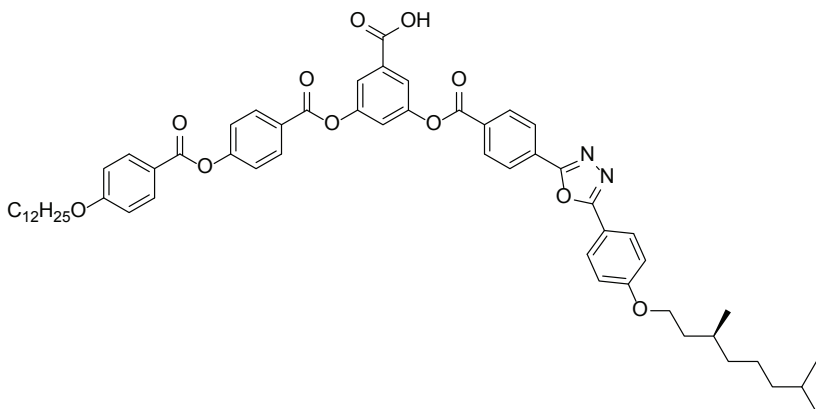
Ácido 3-{4-[4-(dodeciloxi)benzoiloxi]benzoiloxi}-5-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzoiloxi}benzóico (20a); PM ($\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_{11}$): 994,50g/mol.



Rendimento: 82 %. p.f. $141,3^{\circ}\text{C}$. **IV** (KBr): 3200-2400 (COO-H), 2921, 2852, 1740 ($\text{C}=\text{O}$ livre), 1699 (associado), 1609, 1496, 1470, 1254 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$), 1162, 1133, 1058, 1015cm^{-1} . **RMN¹H** (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,36 (d, $J = 11,6$ Hz, 2H, Ar-H), 8,30 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H, Ar-H), 8,27 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H, Ar-H), 8,15 (d, $J = 11,6$ Hz, 2H, Ar-H), 8,10 (d, $J = 12,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,95 (d, $J = 1,2$ Hz, 1H, Ar-H), 7,54 (t, $J = 2,8$ Hz, 1H, Ar-H), 7,39 (d, $J = 12,0$ Hz, 2H, Ar-H), 7,04 (d, $J = 12,0$ Hz, 2H, Ar-H), 6,99 (d, $J = 12,0$ Hz, 2H, Ar-H), 4,05 (m, 4H, OCH_2 -), 1,83 (q, $J = 9,0$ Hz, 4H, OCH_2CH_2 -), 1,49 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), 1,27 (m, 32H, $-\text{CH}_2$ -), 0,88 (t, $J = 8,8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl_3 e DMSO) δ : 166,1; 164,8; 163,6; 163,2; 162,1; 161,8; 155,4; 150,8; 150,5; 146,3; 133,2; 130,9; 130,8; 130,4; 129,2; 128,4; 128,2; 126,5; 124,9; 122,1; 120,4; 120,1; 119,5; 115,1; 114,6; 114,4; 68,0; 67,9; 31,4; 29,1; 29,1; 29,0; 29,0;

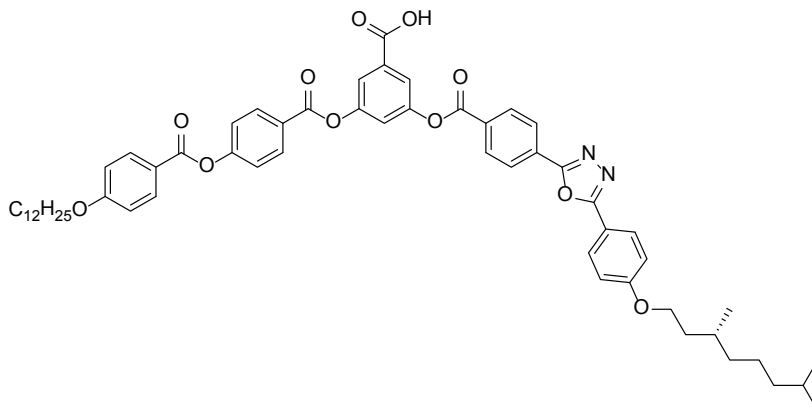
28,8; 28,6; 28,6; 25,5; 22,2; 13,7. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z=995,5$ $[M]^+$. **Análise Elementar** para $C_{60}H_{70}N_2O_{11}$: C, 72,41; H, 7,09; N, 2,81 %; obtido: C, 72,18; H, 7,31; N, 2,88 %.

Ácido (S)-3-(4-{5-[4-(3,7-dimetiloxiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzoiloxi}-5-{4-[4-(dodeciloxi)benzoiloxi]benzoiloxi}benzóico (20b); PM ($C_{58}H_{66}N_2O_{11}$): 966,47g/mol.



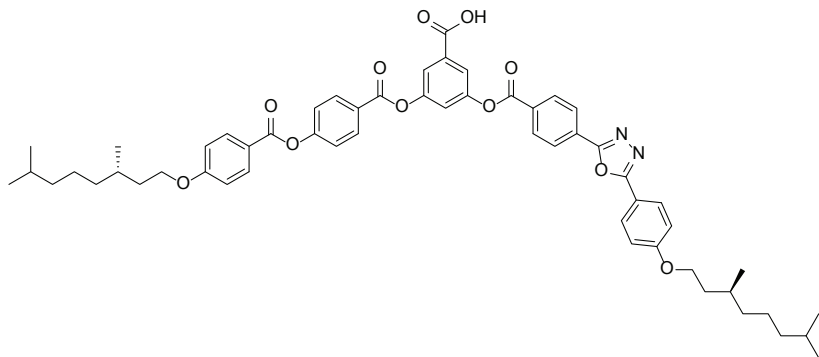
Rendimento: 71 %. p.f. 151,9 °C. **IV** (KBr): 3200-2400 (COO-H), 2922, 2852, 1740 (C=O livre), 1698 (associado), 1608, 1495, 1469, 1447, 1413, 1256 ($C_{Ar}-O$), 1161, 1134, 1055, 1014, 837, 739, 708 cm^{-1} . **RMN¹H** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8,29 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 8,21 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,19 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,05 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 8,00 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,86 (m, 2H, Ar-H), 7,45 (t, J = 2,4 Hz, 1H, Ar-H), 7,32 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,97 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 6,91 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 4,01 (m, 2H, OCH_2-), 3,97 (t, J = 6,8 Hz, 2H, OCH_2-), 1,82-1,69 (m, 3H, -CH-, $-CH_2-$), 1,66-1,51 (m, 2H, $-CH_2-$), 1,49-1,14 (m, 22H, $-CH_2-$), 1,13-1,04 (m, 3H, $-CH_2-$), 0,88 (d, J = 6,4 Hz, 3H, $-CH(CH_3)$), 0,79 (d, J = 6,8 Hz, 9H, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_3$). **RMN¹³C** (100 MHz, CD_2Cl_2) δ : 168,5; 165,3; 164,3; 164,0; 163,9; 163,3; 162,4; 155,8; 151,6; 151,3; 132,3; 131,9; 131,6; 131,4; 130,9; 128,9; 128,8; 126,9; 126,2; 122,4; 121,3; 121,2; 120,9; 115,8; 115,1; 114,4; 68,6; 66,8; 39,3; 37,3; 36,1; 32,0; 29,9; 29,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,4; 29,1; 28,1; 26,0; 24,7; 22,8; 22,5; 22,4; 19,5; 13,9. **Espectro de Massa:** MALDI-MS $m/z=967,5$ $[M]^+$. **Análise Elementar** para $C_{58}H_{66}N_2O_{11}$: C, 72,03; H, 6,88; N, 2,90 %; obtido: C, 72,02; H, 6,92; N, 2,99 %.

Ácido (R)-3-(4-{5-[4-(3,7-dimetiloctiloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzoiloxi}-5-{4-[4-(dodeciloxi)benzoiloxi]benzoiloxi}benzóico (20c);
PM (C₅₈H₆₆N₂O₁₁): 966,47g/mol.



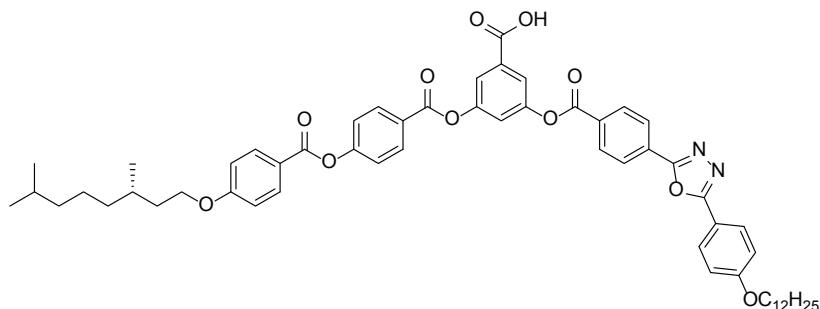
Rendimento: 65 %. p.f. 152,9 °C. **IV** (KBr): 3200-2400 (COO-H), 2953, 2926, 2868, 1743 (C=O livre), 1698 (associado), 1608, 1495, 1470, 1446, 1413, 1253 (C_{Ar}-O), 1161, 1134, 1059, 1013, 835, 738, 709 cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8,36 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 8,29 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,26 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,12 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 8,07 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,93 (m, 2H, Ar-H), 7,52 (t, J = 2,4 Hz, 1H, Ar-H), 7,39 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,04 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 6,98 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 4,07 (m, 2H, OCH₂-), 4,01 (t, J = 6,8 Hz, 2H, OCH₂-), 1,89-1,75 (m, 3H, -CH-, -CH₂-), 1,73-1,58 (m, 2H, -CH₂-), 1,56-1,21 (m, 22H, -CH₂), 1,20-1,10 (m, 3H, -CH₂-), 0,88 (d, J = 6,8 Hz, 3H, -CH(CH₃)), 0,79 (d, J = 9,2 Hz, 9H, -CH(CH₃)₂, -CH₃). **RMN¹³C** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ: 168,6; 165,3; 164,3; 164,0; 163,9; 163,8; 163,3; 162,4; 155,8; 151,6; 151,4; 132,3; 131,8; 131,6; 131,3; 130,9; 128,9; 128,8; 126,9; 126,2; 122,4; 121,3; 120,9; 115,8; 115,2; 114,5; 68,6; 66,8; 39,3; 37,3; 36,1; 32,0; 29,9; 29,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,4; 29,2; 28,1; 26,0; 24,7; 22,8; 22,5; 22,4; 19,5; 14,0. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z*= 967,7 [M]⁺. **Análise Elementar** para C₅₈H₆₆N₂O₁₁: C, 72,03; H, 6,88; N, 2,90 %; obtido: C, 71,84; H, 6,85; N, 2,87 %.

Ácido 3-(4-{4-[(S)-3,7-dimetiloctiloxi]benzoiloxi}benzoiloxi)-5-[4-(5-{4-[(S)-3,7-dimetiloctiloxi]fenil}-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzoiloxi)benzóico (20d); PM (C₅₆H₆₂N₂O₁₁): 938,44g/mol.



Rendimento: 76 %. p.f. 152,8 °C. **IV** (KBr): 3200-2400 (COO-H), 2922, 2852, 1748 (C=O livre), 1745 (associado), 1698, 1608, 1495, 1446, 1413, 1255 (C_{Ar}-O) 1161, 1133, 1055, 1015, 837, 739, 708cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8,36 (d, J = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,29 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,26 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,12 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 8,07 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,93 (m, 2H, Ar-H), 7,52 (t, J = 2,4 Hz, 1H, Ar-H), 7,39 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,04 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,99 (d, J = 9,2 Hz, 2H, Ar-H), 4,09 (m, 4H, OCH₂-), 1,86 (q, J = 7,2 Hz, 2H, -CH₂-CH(CH₃)CH₂-), 1,74-1,58 (m, 3H, -CH₂-), 1,56-1,46 (m, 3H, -CH₂-), 1,39-1,22 (m, 6H, -CH₂), 1,20-1,10 (m, 6H, -CH₂), 0,88 (d, J = 8,0 Hz, 6H, -CH(CH₃)) 0,79 (d, J = 6,8 Hz, 12H, -CH(CH₃)₂). **RMN¹³C** (100 MHz, CDCl₃) δ: 169,2; 165,4; 164,4; 164,0; 163,8; 163,3; 162,4; 155,8; 151,5; 151,3; 155,8; 151,5; 151,3; 132,6; 132,1; 131,9; 131,4; 131,1; 129,0; 128,9; 127,1; 126,2; 122,4; 121,4; 121,3; 121,2; 121,0; 115,8; 115,2; 114,6; 66,9; 66,8; 39,4; 37,4; 36,2; 36,1; 29,9; 28,1; 24,8; 22,8; 22,7; 19,8. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z*= 939,7 [M]⁺. **Análise Elementar** para C₅₆H₆₂N₂O₁₁: C, 71,62; H, 6,65; N, 2,98 %; obtido: C, 71,49; H, 6,88; N, 3,01 %.

Ácido (S)-3-[4-[4-(3,7-dimetiloctiloxi)benzoiloxi]benzoiloxi]-5-(4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzoiloxi)benzóico (20e);
PM (C₅₈H₆₆N₂O₁₁): 966,47g/mol.



Rendimento: 95 %. p.f. 165,3 °C. **IV** (KBr): 3200-2400 (COO-H), 2953, 2925 2867, 1746 (C=O livre), 1695, 1610, 1495, 1469, 1447, 1423, 1253 (C_{Ar}-O), 1134, 1073, 1013, 836, 739, 711 cm⁻¹. **RMN¹H** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8,35 (d, J = 8,4Hz, 2H, Ar-H), 8,27 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,25 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,11 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 8,06 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,91 (m, 2H, Ar-H), 7,51 (t, J = 2,4 Hz, 1H, Ar-H), 7,38 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,02 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,97 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 4,08 (m, 2H, OCH₂-), 4,02 (t, J = 6,8 Hz, 2H, OCH₂-), 1,88-1,74 (m, 3H, -CH -CH₂-), 1,70-1,56 (m, 2H, -CH₂-), 1,55-1,18 (m, 22H, -CH₂-), 1,18-1,05 (m, 3H, -CH₂-), 0,93 (d, J = 6,4 Hz, 3H, -CH(CH₃)) 0,84 (d, J = 6,8 Hz, 9H, -CH(CH₃)₂-, -CH₃). **RMN¹³C** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ: 168,7; 165,3; 164,3; 164,0; 163,9; 163,8; 163,2; 162,4; 155,8; 151,5; 151,3; 132,4; 131,9; 131,7; 131,4; 130,9; 128,9; 128,8; 126,9; 126,3; 122,4; 121,3; 120,9; 115,8; 115,1; 114,5; 68,5; 66,9; 39,3; 37,3; 36,0; 32,0; 29,9; 29,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,4; 28,0; 26,0; 24,7; 22,8; 22,5; 22,4; 19,5; 13,9. **Espectro de Massa:** MALDI-MS *m/z*= 967,6 [M]⁺. **Análise Elementar** para C₅₈H₆₆N₂O₁₁: C, 72,03; H, 6,88; N, 2,90 %; obtido: C, 71,77; H, 6,90; N, 2,91 %.

O que as vitórias têm de mal é que não são definitivas. O que as derrotas têm de bom é que também não são definitivas.”

José Saramago

7. REFERÊNCIAS

- (1) NICOLAOU, K. C.; DAI, W.-M.; GUY, R. K. Chemistry and Biology of Taxol. *Angewandte Chemie International Edition in English* [S.I.], v. 33, n. 1, p. 15-44, **1994**.
- (2) NICOLAOU, K. C.; VOURLOUMIS, D.; WINSSINGER, N.; BARAN, P. S. The Art and Science of Total Synthesis at the Dawn of the Twenty-First Century. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 39, n. 1, p. 44-122, **2000**.
- (3) NICOLAOU, K. C.; GUY, R. K. The Conquest of Taxol. *Angewandte Chemie International Edition in English* [S.I.], v. 34, n. 19, p. 2079-2090, **1995**.
- (4) NICOLAOU, K. C.; YANG, Z.; LIU, J. J.; UENO, H.; NANTERMET, P. G.; GUY, R. K.; CLAIBORNE, C. F.; RENAUD, J.; COULADOUROS, E. A.; PAULVANNAN, K.; SORENSEN, E. J. Total synthesis of taxol. *Nature* [S.I.], v. 367, n. 6464, p. 630-634, **1994**.
- (5) LEHN, J.-M. *Supramolecular Chemistry: concepts and perspectives*. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, **1995**.
- (6) ALPER, J. Chemists Look to Follow Biology Lead. *Science* [S.I.], v. 295, n. 5564, p. 2396-2397, March 29, 2002 **2002**.
- (7) WHITESIDES, G.; MATHIAS, J.; SETO, C. Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures. *Science* [S.I.], v. 254, n. 5036, p. 1312-1319, November 29, 1991 **1991**.
- (8) KITZEROW, H. S.; BAHR, C. *Chirality in Liquid Crystals*. Nova Iorque, EUA: Springer, **2001**.
- (9) DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W.; VILL, L. *Handbook of Liquid Crystals*. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, **1998**.
- (10) CHANDRASEKHAR, S. *Handbook of liquid crystals*. Weinheim, Alemanha: Wiley - VCH, **1998**.
- (11) VERA, F.; LUIS SERRANO, J.; SIERRA, T. Twists in mesomorphic columnar supramolecular assemblies. *Chemical Society Reviews* [S.I.], v. 38, n. 3, p. 781-796, **2009**.

- (12) SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y. H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. *Chemical Society Reviews* [S.I.], v. 36, n. 12, p. 1902-1929, **2007**.
- (13) CORNIL, J.; BELJONNE, D.; CALBERT, J. P.; BRÉDAS, J. L. Interchain Interactions in Organic π -Conjugated Materials: Impact on Electronic Structure, Optical Response, and Charge Transport. *Advanced Materials* [S.I.], v. 13, n. 14, p. 1053-1067, **2001**.
- (14) MOORTHY, J. N.; NATARAJAN, P.; VENKATAKRISHNAN, P.; HUANG, D.-F.; CHOW, T. J. Steric Inhibition of π -Stacking: 1,3,6,8-Tetraarylpyrenes as Efficient Blue Emitters in Organic Light Emitting Diodes (OLEDs). *Organic Letters* [S.I.], v. 9, n. 25, p. 5215-5218, **2007**.
- (15) PALMANS, A. R. A.; MEIJER, E. W. Amplification of Chirality in Dynamic Supramolecular Aggregates. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 46, n. 47, p. 8948-8968, **2007**.
- (16) KAURANEN, M.; VERBIEST, T.; BOUTTON, C.; TEERENSTRA, M. N.; CLAYS, K.; SCHOUTEN, A. J.; NOLTE, R. J. M.; PERSOONS, A. Supramolecular Second-Order Nonlinearity of Polymers with Orientationally Correlated Chromophores. *Science* [S.I.], v. 270, n. 5238, p. 966-969, November 10, 1995 **1995**.
- (17) SINKELDAM, R. W.; HOEBEN, F. J. M.; POUDEROIJEN, M. J.; DE CAT, I.; ZHANG, J.; FURUKAWA, S.; DE FEYTER, S.; VEKEMANS; MEIJER, E. W. Chiral Alignment of OPV Chromophores: Exploitation of the Ureidophthalimide-Based Foldamer. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 128, n. 50, p. 16113-16121, **2006**.
- (18) RAMACHANDRAN, G. N.; KARTHA, G. Structure of Collagen. *Nature* [S.I.], v. 176, n. 4482, p. 593-595, **1955**.
- (19) RAMACHANDRAN, G. N.; KARTHA, G. Structure of Collagen. *Nature* [S.I.], v. 174, n. 4423, p. 269-270, **1954**.
- (20) WATSON, J. D.; CRICK, F. H. C. Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. *Nature* [S.I.], v. 171, n. 4356, p. 737-738, **1953**.
- (21) KLUG, A. From Macromolecules to Biological Assemblies (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* [S.I.], v. 22, n. 8, p. 565-582, **1983**.

- (22) SCARSO, A.; JR. REBEK, J. Chiral Spaces in Supramolecular Assemblies. In: CREGO-CALAMA, M.; REINHOUDT, D. (Ed.). *Supramolecular Chirality*: Springer Berlin / Heidelberg, 2006. p. 1-46. (Topics in Current Chemistry).
- (23) KWON, Y.-W.; LEE, C. H.; CHOI, D.-H.; JIN, J.-I. Materials science of DNA. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 19, n. 10, p. 1353-1380, **2009**.
- (24) LIVOLANT, F.; LEVELUT, A. M.; DOUCET, J.; BENOIT, J. P. The highly concentrated liquid-crystalline phase of DNA is columnar hexagonal. *Nature* [S.I.], v. 339, n. 6227, p. 724-726, **1989**.
- (25) REICH, Z.; WACHTEL, E.; MINSKY, A. Liquid-crystalline mesophases of plasmid DNA in bacteria. *Science* [S.I.], v. 264, n. 5164, p. 1460-1463, June 3, 1994 **1994**.
- (26) DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W. *Fundamentals, Handbook of Liquid Crystals*. Weinheim, Alemanha: Wiley – VCH, **1998**.
- (27) GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; IMRIE, C.; NEAL, M. An introduction to Materials Discussion No. 4: Molecular topology in liquid crystals 11-14 September 2001, Grasmere. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 11, n. 11, p. 2631-2636, **2001**.
- (28) GOODBY, J. W.; GORTZ, V.; COWLING, S. J.; MACKENZIE, G.; MARTIN, P.; PLUSQUELLEC, D.; BENVENU, T.; BOULLANGER, P.; LAFONT, D.; QUENEAU, Y.; CHAMBERT, S.; FITREMANN, J. Thermotropic liquid crystalline glycolipids. *Chemical Society Reviews* [S.I.], v. 36, n. 12, p. 1971-2032, **2007**.
- (29) LUK, Y.-Y.; JANG, C.-H.; CHENG, L.-L.; ISRAEL, B. A.; ABBOTT, N. L. Influence of Lyotropic Liquid Crystals on the Ability of Antibodies To Bind to Surface-Immobilized Antigens. *Chemistry of Materials* [S.I.], v. 17, n. 19, p. 4774-4782, **2005**.
- (30) KATO, T.; MIZOSHITA, N.; KISHIMOTO, K. Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 45, n. 1, p. 38-68, **2006**.
- (31) ROS, M. B.; SERRANO, J. L.; DE LA FUENTE, M. R.; FOLCIA, C. L. Banana-shaped liquid crystals: a new field to explore. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 15, n. 48, p. 5093-5098, **2005**.

- (32) REINITZER, F. Contributions to the knowledge of cholesterol. *Liquid Crystals* [S.I.], v. 5, n. 1, p. 7 - 18, **1989**.
- (33) DIERKING, I. *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, **2003**.
- (34) CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH, K. A. Liquid Crystals of disc-like molecules. *Pranama* [S.I.], v. 9, p. 471-480, **1977**.
- (35) 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* [S.I.], v. 6, n. 7, p. 1231-1233, **1996**.
- (36) GRAY, G. W. *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*. Londres, Inglaterra: Academic Press Inc., **1962**.
- (37) JONES, W. J. *THERMOMETER*. Estados Unidos n. 3440882, 1966.
- (38) SETO, H.; UEDA, M.; SEGAWA, H. *THERMOMETER*. Estados Unidos n. 3704625, 1970.
- (39) BROER, D. J.; LUB, J.; MOL, G. N. Wide-band reflective polarizers from cholesteric polymer networks with a pitch gradient. *Nature* [S.I.], v. 378, n. 6556, p. 467-469, **1995**.
- (40) STOHR, A.; STROHRIEGL, P. Synthesis and Optical Characterization of Cholesteric Polymer Networks. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* [S.I.], v. 299, p. 211 - 221, **1997**.
- (41) HIKMET, R. A. M. Anisotropic gels in liquid crystal devices. *Advanced Materials* [S.I.], v. 4, n. 10, p. 679-683, **1992**.
- (42) YANG, D. K.; DOANE, J. W.; YANIV, Z.; GLASSER, J. Cholesteric reflective display: Drive scheme and contrast. *Applied Physics Letters* [S.I.], v. 64, n. 15, p. 1905-1907, **1994**.
- (43) PALFFY-MUHORAY, P.; SINGER, K. D. DISPLAYS BASED ON ORGANIC THIN FILMS. *Opt. Photon. News* [S.I.], v. 6, n. 9, p. 16-22, **1995**.
- (44) TRIPATHI, S.; VITHANA, H.; KRALIK, J. C.; FARIS, S. M. Cholesteric Liquid Crystal Based Beam Steering Device. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A*.

- Molecular Crystals and Liquid Crystals* [S.I.], v. 301, p. 289 - 294, **1997**.
- (45) YAMAMOTO, J.; NISHIYAMA, I.; INOUE, M.; YOKOYAMA, H. Optical isotropy and iridescence in a smectic Γ blue phase \prime . *Nature* [S.I.], v. 437, n. 7058, p. 525-528, **2005**.
- (46) COATES, D.; GRAY, G. W. Optical studies of the amorphous liquid-cholesteric liquid crystal transition: The "blue phase". *Physics Letters A* [S.I.], v. 45, n. 2, p. 115-116, **1973**.
- (47) COLES, H. J.; PIVNENKO, M. N. Liquid crystal Γ blue phases \prime with a wide temperature range. *Nature* [S.I.], v. 436, n. 7053, p. 997-1000, **2005**.
- (48) COLES, H.; MORRIS, S. Liquid-crystal lasers. *Nat Photon* [S.I.], v. 4, n. 10, p. 676-685, **2010**.
- (49) MEYER, R. B.; LIÉBERT, L.; SRZELECKI, L.; KELLER, P. J. *Phys. Lett.* [S.I.], v. 36, p. L69, **1975**.
- (50) RENN, S. R.; LUBENSKY, T. C. Abrikosov dislocation lattice in a model of the cholesteric transition. *Physical Review A* [S.I.], v. 38, n. 4, p. 2132, **1988**.
- (51) GOODBY, J. W.; WAUGH, M. A.; STEIN, S. M.; CHIN, E.; PINDAK, R.; PATEL, J. S. Characterization of a new helical smectic liquid crystal. *Nature* [S.I.], v. 337, n. 6206, p. 449-452, **1989**.
- (52) VAN NOSTRUM, C. F.; BOSMAN, A. W.; GELINCK, G. H.; SCHOUTEN, P. G.; WARMAN, J. M.; KENTGENS, A. P. M.; DEVILLERS, M. A. C.; MEIJERINK, A.; PICKEN, S. J.; SOHLING, U.; SCHOUTEN, A.-J.; NOLTE, R. J. M. Supramolecular Structure, Physical Properties, and Langmuir-Blodgett Film Formation of an Optically Active Liquid-Crystalline Phthalocyanine. *Chemistry – A European Journal* [S.I.], v. 1, n. 3, p. 171-182, **1995**.
- (53) VANAKARAS, A. G.; PHOTINOS, D. J. Polar Molecular Organisation in Liquid Crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* [S.I.], v. 395, p. 213 - 231, **2003**.
- (54) NUCKOLLS, C.; SHAO, R.; JANG, W.-G.; CLARK, N. A.; WALBA, D. M.; KATZ, T. J. Electro-Optic Switching by Helicene Liquid Crystals. *Chemistry of Materials* [S.I.], v. 14, n. 2, p. 773-776, **2002**.

- (55) BUSHEY, M. L.; HWANG, A.; STEPHENS, P. W.; NUCKOLLS, C. The Consequences of Chirality in Crowded Arenes—Macromolecular Helicity, Hierarchical Ordering, and Directed Assembly. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 41, n. 15, p. 2828-2831, **2002**.
- (56) BARBERÁ, J.; IGLESIAS, R.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T.; DE LA FUENTE, M. R.; PALACIOS, B.; PÉREZ-JUBINDO, M. A.; VÁZQUEZ, J. T. Switchable Columnar Metallomesogens. New Helical Self-Assembling Systems. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 120, n. 12, p. 2908-2918, **1998**.
- (57) VERBIEST, T.; SIONCKE, S.; PERSOONS, A.; VYKLIČKÝ, L.; KATZ, T. J. Electric-Field-Modulated Circular-Difference Effects in Second-Harmonic Generation from a Chiral Liquid Crystal. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 41, n. 20, p. 3882-3884, **2002**.
- (58) LUB, J.; VAN DE WITTE, P.; DOORNKAMP, C.; VOGELS, J. P. A.; WEGH, R. T. Stable Photopatterned Cholesteric Layers Made by Photoisomerization and Subsequent Photopolymerization for Use as Color Filters in Liquid-Crystal Displays. *Advanced Materials* [S.I.], v. 15, n. 17, p. 1420-1425, **2003**.
- (59) VERBIEST, T.; ELSHOCHT, S. V.; KAURANEN, M.; HELLEMANS, L.; SNAUWAERT, J.; NUCKOLLS, C.; KATZ, T. J.; PERSOONS, A. Strong Enhancement of Nonlinear Optical Properties Through Supramolecular Chirality. *Science* [S.I.], v. 282, n. 5390, p. 913-915, October 30, 1998 **1998**.
- (60) TAKAHASHI, A.; MALLIA, V. A.; TAMAOKI, N. Novel supramolecular hydrogen-bonded cholesteric mesogens: liquid crystalline, thermooptical and glass-forming properties. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 13, n. 7, p. 1582-1587, **2003**.
- (61) O'NEILL, M.; KELLY, S. M. Liquid Crystals for Charge Transport, Luminescence, and Photonics. *Advanced Materials* [S.I.], v. 15, n. 14, p. 1135-1146, **2003**.
- (62) LAGERWALL, J. P. F. *Ferroelectric and antiferroelectric liquid Crystal*. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, **1999**.
- (63) TAKEZOE, H.; WATANABE, J. Ferroelectricity in Liquid Crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*.

- Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* [S.I.], v. 328, p. 325 - 332, **1999**.
- (64) TOURNILHAC, F.; BLINOV, L. M.; SIMON, J.; YABLONSKY, S. V. Ferroelectric liquid crystals from achiral molecules. *Nature* [S.I.], v. 359, n. 6396, p. 621-623, **1992**.
- (65) WATANABE, T.; MIYATA, S.; FURUKAWA, T.; TAKEZOE, H.; NISHI, T.; SONE, M.; MIGITA, A.; WATANABE, J. Nematic Liquid Crystals with Polar Ordering Formed from Simple Aromatic Polyester. *Jpn. J. Appl. Part.2*. [S.I.], v. 35, p. L505-L507, **1996**.
- (66) Theme issue: liquid crystals beyond display applications. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 18, n. 25, p. 2869-2871, **2008**.
- (67) REDDY, R. A.; TSCHIRSKE, C. Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 16, n. 10, p. 907-961, **2006**.
- (68) ETXEBARRIA, J.; BLANCA ROS, M. Bent-core liquid crystals in the route to functional materials. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 18, n. 25, p. 2919-2926, **2008**.
- (69) LINK, D. R.; NATALE, G.; SHAO, R.; MACLENNAN, J. E.; CLARK, N. A.; KÖRBLOVA, E.; WALBA, D. M. Spontaneous Formation of Macroscopic Chiral Domains in a Fluid Smectic Phase of Achiral Molecules. *Science* [S.I.], v. 278, n. 5345, p. 1924-1927, December 12, 1997 **1997**.
- (70) WALBA, D. M.; KÖRBLOVA, E.; SHAO, R.; MACLENNAN, J. E.; LINK, D. R.; GLASER, M. A.; CLARK, N. A. A Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerate Composed of Racemic Molecules. *Science* [S.I.], v. 288, n. 5474, p. 2181-2184, June 23, 2000 **2000**.
- (71) PEREZ-GARCIA, L.; AMABILINO, D. B. Spontaneous resolution under supramolecular control. *Chemical Society Reviews* [S.I.], v. 31, n. 6, p. 342-356, **2002**.
- (72) CHOI, S.-W.; KANG, S.; TAKANISHI, Y.; ISHIKAWA, K.; WATANABE, J.; TAKEZOE, H. Intrinsic Chirality in a Bent-Core Mesogen Induced by Extrinsic Chiral Structures. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 45, n. 39, p. 6503-6506, **2006**.

- (73) ADAM, D.; SCHUHMACHER, P.; SIMMERER, J.; HAUSSLING, L.; SIEMENSMEYER, K.; ETZBACHI, K. H.; RINGSDORF, H.; HAARER, D. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. *Nature* [S.I.], v. 371, n. 6493, p. 141-143, **1994**.
- (74) VARSHNEY, S. K.; YELAMAGGAD, C. V.; TAKEZOE, H. Iodo-substituted triphenylene-based discogens: by metal-mediated oxidative cross-coupling. *Liquid Crystals* [S.I.], v. 34, n. 7, p. 787 - 790, **2007**.
- (75) CAMMIDGE, A. N.; BEDDALL, A. R.; GOPEE, H. Unexpected mesophase behaviour in novel triphenylene multi-alkenes. *Tetrahedron Letters* [S.I.], v. 48, n. 38, p. 6700-6703, **2007**.
- (76) KUMAR, S.; PAL, S. K. Synthesis and characterization of novel imidazolium-based ionic discotic liquid crystals with a triphenylene moiety. *Tetrahedron Letters* [S.I.], v. 46, n. 15, p. 2607-2610, **2005**.
- (77) QI, M.-H.; LIU, G.-F. Synthesis and properties of transition metal benzoporphyrin compound liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 13, n. 10, p. 2479-2484, **2003**.
- (78) NAKAI, T.; BAN, K.; OHTA, K.; KIMURA, M. Discotic liquid crystals of transition metal complexes. Part 32.1 Synthesis and liquid-crystalline properties of doubledeckers and tripledeckers based on cerium complexes of bis- and tetrakis(3,4-dialkoxyphenyl) porphyrin. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 12, n. 4, p. 844-850, **2002**.
- (79) OHTA, K.; AZUMANE, S.; KAWAHARA, W.; KOBAYASHI, N.; YAMAMOTO, I. Discotic liquid crystals of transition metal complexes. Part 26: Supramolecular structures of long-chain-substituted octaphenyltetrapyrizinoporphyrazine derivatives. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 9, n. 10, p. 2313-2320, **1999**.
- (80) BAN, K.; NISHIZAWA, K.; OHTA, K.; SHIRAI, H. Discotic liquid crystals of transition metal complexes 27: supramolecular structure of liquid crystalline octakis-alkylthiophthalocyanines and their copper complexes. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 10, n. 5, p. 1083-1090, **2000**.

- (81) SCHMIDT-MENDE, L.; FECHTENKÖTTER, A.; MÜLLEN, K.; MOONS, E.; FRIEND, R. H.; MACKENZIE, J. D. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science* [S.I.], v. 293, n. 5532, p. 1119-1122, August 10, 2001 **2001**.
- (82) ZHI, L.; WU, J.; MÜLLEN, K. Star-Shaped Hexa-peri-hexabenzocoronene “Heptamer”: Synthesis and Self-Assembly. *Organic Letters* [S.I.], v. 7, n. 26, p. 5761-5764, **2005**.
- (83) 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* [S.I.], v. 46, n. 26, p. 4832-4887, **2007**.
- (84) KUMAR, S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects. *Chemical Society Reviews* [S.I.], v. 35, n. 1, p. 83-109, **2006**.
- (85) CRISTIANO, R.; GALLARDO, H.; BORTOLUZZI, A. J.; BECHTOLD, I. H.; CAMPOS, C. E. M.; LONGO, R. L. Tristriazolotriazines: a core for luminescent discotic liquid crystals. *Chemical Communications* [S.I.], n. 41, p. 5134-5136, **2008**.
- (86) BELTRÁN, E.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T.; GIMÉNEZ, R. Tris(triazolyl)triazine via Click-Chemistry: A C3 Electron-Deficient Core with Liquid Crystalline and Luminescent Properties. *Organic Letters* [S.I.], v. 12, n. 7, p. 1404-1407, **2010**.
- (87) 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* [S.I.], v. 32, n. 1, p. 7 - 14, **2005**.
- (88) WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photoisomerizable Discotic Liquid Crystals. *Macromolecules* [S.I.], v. 43, n. 3, p. 1319-1328, **2010**.
- (89) CRISPIN, X.; CORNIL, J.; FRIEDLEIN, R.; OKUDAIRA, K. K.; LEMAUR, V.; CRISPIN, A.; KESTEMONT, G.; LEHMANN, M.; FAHLMAN, M.; LAZZARONI, R.; GEERTS, Y.; WENDIN,

- G.; UENO, N.; BRÉDAS, J.-L.; SALANECK, W. R. Electronic Delocalization in Discotic Liquid Crystals: A Joint Experimental and Theoretical Study. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 126, n. 38, p. 11889-11899, **2004**.
- (90) LEVELUT, A. M. *J. Phys. Lett.* [S.I.], v. 40, p. L81-L84, **1979**.
- (91) MALTHETE, J.; JACQUES, J.; TINH, N. H.; DESTRADE, C. Macroscopic evidence of molecular chirality in columnar mesophases. *Nature* [S.I.], v. 298, n. 5869, p. 46-48, **1982**.
- (92) LEVELUT, A. M.; OSWALD, P.; GHANEM, A.; MALTHÊTE, J. *J. Phys.* [S.I.], v. 45, p. 745-751, **1984**.
- (93) DEHM, V.; CHEN, Z.; BAUMEISTER, U.; PRINS, P.; SIEBBELES, L. D. A.; WÜRTHNER, F. Helical Growth of Semiconducting Columnar Dye Assemblies Based on Chiral Perylene Bisimides. *Organic Letters* [S.I.], v. 9, n. 6, p. 1085-1088, **2007**.
- (94) LEHMANN, M.; JAHR, M.; DONNIO, B.; GRAF, R.; GEMMING, S.; POPOV, I. Star-Shaped Oligobenzoates: Non-conventional Mesogens Forming Columnar Helical Mesophases. *Chemistry – A European Journal* [S.I.], v. 14, n. 12, p. 3562-3576, **2008**.
- (95) LEHMANN, M.; JAHR, M.; GROZEMA, F. C.; ABELLON, R. D.; SIEBBELES, L. D. A.; MÜLLER, M. Columnar Mesophases with 3D Order from New Functional Nonconventional Star-Shaped Mesogens. *Advanced Materials* [S.I.], v. 20, n. 23, p. 4414-4418, **2008**.
- (96) BARBERÁ, J.; BARDAJÍ, M.; JIMÉNEZ, J.; LAGUNA, A.; MARTÍNEZ, M. P.; ORIOL, L.; SERRANO, J. L.; ZARAGOZANO, I. Columnar Mesomorphic Organizations in Cyclotriphosphazenes. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 127, n. 25, p. 8994-9002, **2005**.
- (97) WÜRTHNER, F.; YAO, S.; BEGINN, U. Highly Ordered Merocyanine Dye Assemblies by Supramolecular Polymerization and Hierarchical Self-Organization. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 42, n. 28, p. 3247-3250, **2003**.
- (98) YAO, S.; BEGINN, U.; GRESS, T.; LYSETSKA, M.; WÜRTHNER, F. Supramolecular Polymerization and Gel Formation of Bis(Merocyanine) Dyes Driven by Dipolar Aggregation. *Journal*

- of the American Chemical Society* [S.I.], v. 126, n. 26, p. 8336-8348, **2004**.
- (99) KATZ, T. J. Syntheses of Functionalized and Aggregating Helical Conjugated Molecules. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 39, n. 11, p. 1921-1923, **2000**.
- (100) NUCKOLLS, C.; KATZ, T. J. Synthesis, Structure, and Properties of a Helical Columnar Liquid Crystal. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 120, n. 37, p. 9541-9544, **1998**.
- (101) VYKLIČKÝ, L.; EICHHORN, S. H.; KATZ, T. J. Helical Discotic Liquid Crystals. *Chemistry of Materials* [S.I.], v. 15, n. 19, p. 3594-3601, **2003**.
- (102) NUCKOLLS, C.; KATZ, T. J.; KATZ, G.; COLLINGS, P. J.; CASTELLANOS, L. Synthesis and Aggregation of a Conjugated Helical Molecule. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 121, n. 1, p. 79-88, **1998**.
- (103) NUCKOLLS, C.; KATZ, T. J.; VERBIEST, T.; ELSHOCHT, S. V.; KUBALL, H.-G.; KIESEWALTER, S.; LOVINGER, A. J.; PERSOONS, A. Circular Dichroism and UV-Visible Absorption Spectra of the Langmuir-Blodgett Films of an Aggregating Helicene. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 120, n. 34, p. 8656-8660, **1998**.
- (104) STEED, J. W.; TURNER, D. R.; WALLACE, K. J. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. Londres, Inglaterra: John Wiley & sons, **2007**.
- (105) JEFFERY, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford, Inglaterra: Oxford University Press, **1997**.
- (106) YOSHIO, M.; KAGATA, T.; HOSHINO, K.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T. One-Dimensional Ion-Conductive Polymer Films: Alignment and Fixation of Ionic Channels Formed by Self-Organization of Polymerizable Columnar Liquid Crystals. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 128, n. 16, p. 5570-5577, **2006**.
- (107) ICHIKAWA, T.; YOSHIO, M.; HAMASAKI, A.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T. Self-Organization of Room-Temperature Ionic Liquids Exhibiting Liquid-Crystalline Bicontinuous Cubic

- Phases: Formation of Nano-Ion Channel Networks. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 129, n. 35, p. 10662-10663, **2007**.
- (108) SHIMURA, H.; YOSHIO, M.; HOSHINO, K.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T. Noncovalent Approach to One-Dimensional Ion Conductors: Enhancement of Ionic Conductivities in Nanostructured Columnar Liquid Crystals. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 130, n. 5, p. 1759-1765, **2008**.
- (109) SERRETTE, A. G.; SWAGER, T. M. Polar Superstructures Stabilized by Polymeric Oxometal Units: Columnar Liquid Crystals Based on Tapered Dioxomolybdenum Complexes. *Angewandte Chemie International Edition in English* [S.I.], v. 33, n. 22, p. 2342-2345, **1994**.
- (110) CARDINAELS, T.; RAMAEKERS, J.; GUILLON, D.; DONNIO, B.; BINNEMANS, K. A Propeller-like Uranyl Metallomesogen. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 127, n. 50, p. 17602-17603, **2005**.
- (111) TRZASKA, S. T.; ZHENG, H.; SWAGER, T. M. Eight-Vertex Metallomesogens: Zirconium Tetrakis- β -diketonate Liquid Crystals. *Chemistry of Materials* [S.I.], v. 11, n. 1, p. 130-134, **1998**.
- (112) AMABILINO, D.; VECIANA, J. Supramolecular Chiral Functional Materials. In: CREGO-CALAMA, M.; REINHOUDT, D. (Ed.). *Supramolecular Chirality*: Springer Berlin / Heidelberg, 2006. p. 253-302. (Topics in Current Chemistry).
- (113) GRELL, M.; BRADLEY, D. D. C. Polarized Luminescence from Oriented Molecular Materials. *Advanced Materials* [S.I.], v. 11, n. 11, p. 895-905, **1999**.
- (114) SCHNEIDER, H.-J. *Van der Waals Forces*. Estados Unidos: J. W. Steed, **2002**.
- (115) SOUTHALL, N. T.; DILL, K. A.; HAYMET, A. D. J. A View of the Hydrophobic Effect. *The Journal of Physical Chemistry B* [S.I.], v. 106, n. 10, p. 2812-2812, **2002**.
- (116) BENNETT, G. M.; JONES, B. 94. Mesomorphism and polymorphism of some p-alkoxybenzoic and p-alkoxycinnamic acids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* [S.I.], p. 420-425, **1939**.

- (117) KATO, T.; FRECHET, J. M. J. A new approach to mesophase stabilization through hydrogen bonding molecular interactions in binary mixtures. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 111, n. 22, p. 8533-8534, **1989**.
- (118) BRIENNE, M.-J.; GABARD, J.; LEHN, J.-M.; STIBOR, I. Macroscopic expression of molecular recognition. Supramolecular liquid crystalline phases induced by association of complementary heterocyclic components. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* [S.I.], n. 24, p. 1868-1870, **1989**.
- (119) KATO, T.; YASUDA, T.; KAMIKAWA, Y.; YOSHIO, M. Self-assembly of functional columnar liquid crystals. *Chemical Communications* [S.I.], n. 7, p. 729-739, **2009**.
- (120) BARBERÁ, 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* [S.I.], v. 17, n. 14, p. 3763-3771, **2005**.
- (121) JIN, S.; MA, Y.; ZIMMERMAN, S. C.; CHENG, S. Z. D. An ABC Stacking Supramolecular Discotic Columnar Structure Constructed via Hydrogen-Bonded Hexamers. *Chemistry of Materials* [S.I.], v. 16, n. 16, p. 2975-2977, **2004**.
- (122) PRINS, L. J.; HUSKENS, J.; DE JONG, F.; TIMMERMAN, P.; REINHOUDT, D. N. Complete asymmetric induction of supramolecular chirality in a hydrogen-bonded assembly. *Nature* [S.I.], v. 398, n. 6727, p. 498-502, **1999**.
- (123) PIERMATTEI, A.; GIESBERS, M.; MARCELIS, A. T. M.; MENDES, E.; PICKEN, S. J.; CREGO-CALAMA, M.; REINHOUDT, D. N. Induction of Liquid Crystallinity by Self-Assembled Molecular Boxes. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 45, n. 45, p. 7543-7546, **2006**.
- (124) PALMANS, A. R. A.; VEKEMANS, J. A. J. M.; HIKMET, R. A.; FISCHER, H.; MEIJER, E. W. Lyotropic Liquid-Crystalline Behavior in Disc-Shaped Compounds Incorporating the 3,3'-Di(acylamino)-2,2'-bipyridine Unit. *Advanced Materials* [S.I.], v. 10, n. 11, p. 873-876, **1998**.
- (125) PALMANS, A. R. A.; VEKEMANS, J. A. J. M.; FISCHER, H.; HIKMET, R. A.; MEIJER, E. W. Extended-Core Discotic Liquid

- Crystals Based on the Intramolecular H-Bonding in N-Acylated 2,2'-Bipyridine-3,3'-diamine Moieties. *Chemistry – A European Journal* [S.I.], v. 3, n. 2, p. 300-307, **1997**.
- (126) PALMANS, A. R. A.; VEKEMANS, J. A. J. M.; HAVINGA, E. E.; MEIJER, E. W. Sergeants-and-Soldiers Principle in Chiral Columnar Stacks of Disc-Shaped Molecules with C₃ Symmetry. *Angewandte Chemie International Edition in English* [S.I.], v. 36, n. 23, p. 2648-2651, **1997**.
- (127) VAN GESTEL, J. Amplification of Chirality in Helical Supramolecular Polymers: The Majority-Rules Principle. *Macromolecules* [S.I.], v. 37, n. 10, p. 3894-3898, **2004**.
- (128) YELAMAGGAD, C. V.; ACHALKUMAR, A. S.; RAO, D. S. S.; PRASAD, S. K. The first examples of optically active tris(N-salicylideneaniline)s: manifestation of chirality from molecules to fluid columnar phases. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 17, n. 42, p. 4521-4529, **2007**.
- (129) MALEHETE, J.; LEVELUT, A.-M.; LIEBERT, L. The mesomorphism of some diamides of alkyl-substituted-1,3-Diaminobenzene. *Advanced Materials* [S.I.], v. 4, n. 1, p. 37-41, **1992**.
- (130) PARASCHIV, I.; GIESBERS, M.; VAN LAGEN, B.; GROZEMA, F. C.; ABELLON, R. D.; SIEBBELES, L. D. A.; MARCELIS, A. T. M.; ZUILHOF, H.; SUDHÖLTER, E. J. R. H-Bond-Stabilized Triphenylene-Based Columnar Discotic Liquid Crystals. *Chemistry of Materials* [S.I.], v. 18, n. 4, p. 968-974, **2006**.
- (131) NGUYEN, T.-Q.; MARTEL, R.; AVOURIS, P.; BUSHEY, M. L.; BRUS, L.; NUCKOLLS, C. Molecular Interactions in One-Dimensional Organic Nanostructures. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 126, n. 16, p. 5234-5242, **2004**.
- (132) BUSHEY, M. L.; NGUYEN, T.-Q.; ZHANG, W.; HOROSZEWSKI, D.; NUCKOLLS, C. Using Hydrogen Bonds to Direct the Assembly of Crowded Aromatics. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 43, n. 41, p. 5446-5453, **2004**.
- (133) PARASCHIV, I.; DE LANGE, K.; GIESBERS, M.; VAN LAGEN, B.; GROZEMA, F. C.; ABELLON, R. D.; SIEBBELES, L. D. A.; SUDHOLTER, E. J. R.; ZUILHOF, H.; MARCELIS, A. T. M. Hydrogen-bond stabilized columnar discotic benzenetrisamides

- with pendant triphenylene groups. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 18, n. 45, p. 5475-5481, **2008**.
- (134) VALEUR, B. *Molecular fluorescence, principles and applications*. Wiley-VHC, **2001**.
- (135) HILL, J. *1,3,4-Oxadiazoles. Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Oxford: Pergamon Press, **1984**.
- (136) HILL, J. *In Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*. Nova Iorque, EUA: Pergamon, **1996**.
- (137) HAYES, F. N.; ROGERS, B. S.; OTT, D. G. 2,5-Diaryloxazoles and 2,5-Diaryl-1,3,4-oxadiazoles. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 77, n. 7, p. 1850-1852, **1955**.
- (138) YANG, L.; GUAN, M.; BIAN, Z.; XIE, J.; CHEN, T.; HUANG, C. Synthesis, characterization, photophysics and electroluminescence based on a series of pyran-containing emitters. *Thin Solid Films* [S.I.], v. 500, n. 1-2, p. 224-230, **2006**.
- (139) ZARGHI, A.; TABATABAI, S. A.; FAIZI, M.; AHADIAN, A.; NAVABI, P.; ZANGANEH, V.; SHAFIEE, A. Synthesis and anticonvulsant activity of new 2-substituted-5-(2-benzoyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* [S.I.], v. 15, n. 7, p. 1863-1865, **2005**.
- (140) DIANA, G. D.; VOLKOTS, D. L.; NITZ, T. J.; BAILEY, T. R.; LONG, M. A.; VESCIO, N.; ALDOUS, S.; PEVEAR, D. C.; DUTKO, F. J. Oxadiazoles as Ester Bioisosteric Replacements in Compounds Related to Disoxaril. Antirhinovirus Activity. *Journal of Medicinal Chemistry* [S.I.], v. 37, n. 15, p. 2421-2436, **1994**.
- (141) KHAN, M. T. H.; CHOUDHARY, M. I.; KHAN, K. M.; RANI, M.; ATTA UR, R. Structure-activity relationships of tyrosinase inhibitory combinatorial library of 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazole analogues. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* [S.I.], v. 13, n. 10, p. 3385-3395, **2005**.
- (142) DESHMUKH, A. A.; SATTUR, P. B.; SHETH, U. K. *Indian J. Exp. Biol.* [S.I.], v. 14, p. 166-168, **1976**.
- (143) ZHENG, X.; LI, Z.; WANG, Y.; CHEN, W.; HUANG, Q.; LIU, C.; SONG, G. Syntheses and insecticidal activities of novel 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles. *Journal of Fluorine Chemistry*

- [S.I.], v. 123, n. 2, p. 163-169, **2003**.
- (144) CHEN, H.; LI, Z.; HAN, Y. Synthesis and Fungicidal Activity against *Rhizoctonia solani* of 2-Alkyl (Alkylthio)-5-pyrazolyl-1,3,4-oxadiazoles (Thiadiazoles). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [S.I.], v. 48, n. 11, p. 5312-5315, **2000**.
- (145) DAMACEANU, M.-D.; RUSU, R.-D.; BRUMA, M.; JARZABEK, B. Photo-optical properties of poly(oxadiazole-imide)s containing naphthalene rings. *Polym J* [S.I.], v. 42, n. 8, p. 663-669, **2010**.
- (146) SAVA, I.; RONOVA, I.; BRUMA, M. Synthesis of Poly(1,3,4-oxadiazole-amide-ester)s and Study of the Influence of Conformational Parameters on their Physical Properties. *Polym. J* [S.I.], v. 38, n. 9, p. 940-948, **2006**.
- (147) PEI, Q.; YANG, Y. 1,3,4-Oxadiazole-Containing Polymers as Electron-Injection and Blue Electroluminescent Materials in Polymer Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials* [S.I.], v. 7, n. 8, p. 1568-1575, **1995**.
- (148) LANDIS, C. A.; DHAR, B. M.; LEE, T.; SARJEANT, A.; KATZ, H. E. Syntheses, Solid State Structures, and Electrical Properties of Oxadiazole-Based Oligomers with Perfluorinated Endgroups†. *The Journal of Physical Chemistry C* [S.I.], v. 112, n. 21, p. 7939-7945, **2008**.
- (149) ROSSER, R. W.; KORUS, R. A.; SHALHOUB, I. M.; KWONG, H. Synthesis of perfluoroalkylether oxadiazole elastomers. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* [S.I.], v. 17, n. 10, p. 635-640, **1979**.
- (150) ROSSER, R. W. *Elastomers*. Estados Unidos n. 4245085, 1981.
- (151) HE, C. F.; RICHARDS, G. J.; KELLY, S. M.; CONTORET, A. E. A.; O'NEILL, M. Heterocyclic polycatenar liquid crystals. *Liquid Crystals* [S.I.], v. 34, n. 11, p. 1249 - 1267, **2007**.
- (152) QU, S.; LI, M. Columnar mesophases and phase behaviors of novel polycatenar mesogens containing bi-1,3,4-oxadiazole. *Tetrahedron* [S.I.], v. 63, n. 50, p. 12429-12436, **2007**.
- (153) WOLARZ, E.; CHRZUMNICKA, E.; FISCHER, T.; STUMPE, J. Orientational properties of 1,3,4-oxadiazoles in liquid-crystalline materials determined by electronic absorption and fluorescence

- measurements. *Dyes and Pigments* [S.I.], v. 75, n. 3, p. 753-760, **2007**.
- (154) RISKÓ, C.; ZOJER, E.; BROCORENS, P.; MARDER, S. R.; BRÉ-DAS, J. L. Bis-aryl substituted dioxaborines as electron-transport materials: a comparative density functional theory investigation with oxadiazoles and siloles. *Chemical Physics* [S.I.], v. 313, n. 1-3, p. 151-157, **2005**.
- (155) JANIETZ, S.; ANLAUF, S.; WEDEL, A. A New Class of Organosoluble Rigid-Rod, Fully Aromatic Poly(1,3,4-oxadiazole)s and Their Solid-State Properties, 2. Solid-State Properties. *Macromolecular Chemistry and Physics* [S.I.], v. 203, n. 2, p. 433-438, **2002**.
- (156) ZHAN, X.; LIU, Y.; WU, X.; WANG, S.; ZHU, D. New Series of Blue-Emitting and Electron-Transporting Copolymers Based on Fluorene. *Macromolecules* [S.I.], v. 35, n. 7, p. 2529-2537, **2002**.
- (157) NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica*. São Paulo, Brasil: Ed. Edgar Blucher Ltda, **1997**.
- (158) JANDKE, M.; STROHRIEGL, P.; GMEINER, J.; BRÜTTING, W.; SCHWOERER, M. Polarized Electroluminescence from Rubbing-Aligned Poly(p-phenylenevinylene). *Advanced Materials* [S.I.], v. 11, n. 18, p. 1518-1521, **1999**.
- (159) DYREKLEV, P.; BERGGREN, M.; INGANÄS, O.; ANDERSSON, M. R.; WENNERSTRÖM, O.; HJERTBERG, T. Polarized electroluminescence from an oriented substituted polythiophene in a light emitting diode. *Advanced Materials* [S.I.], v. 7, n. 1, p. 43-45, **1995**.
- (160) CIMROVÁ, V.; REMMERS, M.; NEHER, D.; WEGNER, G. Polarized light emission from LEDs prepared by the Langmuir-Blodgett technique. *Advanced Materials* [S.I.], v. 8, n. 2, p. 146-149, **1996**.
- (161) HAMAGUCHI, M.; YOSHINO, K. Polarized electroluminescence from rubbing-aligned poly(2,5-dinonyloxy-1,4-phenylenevinylene) films. *Applied Physics Letters* [S.I.], v. 67, n. 23, p. 3381-3383, **1995**.

- (162) PICHLER, K.; FRIEND, R. H.; BURN, P. L.; HOLMES, A. B. Chain alignment in poly(p-phenylene vinylene) on oriented substrates. *Synthetic Metals* [S.I.], v. 55, n. 1, p. 454-459, **1993**.
- (163) ERA, M.; TSUTSUI, T.; SAITO, S. Polarized electroluminescence from oriented p-sexiphenyl vacuum-deposited film. *Applied Physics Letters* [S.I.], v. 67, n. 17, p. 2436-2438, **1995**.
- (164) MARCELO, N. F.; VIEIRA, A. A.; CRISTIANO, R.; GALLARDO, H.; BECHTOLD, I. H. Polarized light emission from aligned luminescent liquid crystal films based on 4,7-disubstituted-2,1,3-benzothiadiazoles. *Synthetic Metals* [S.I.], v. 159, n. 7-8, p. 675-680, **2009**.
- (165) PEETERS, E.; CHRISTIAANS, M. P. T.; JANSSEN, R. A. J.; SCHOO, H. F. M.; DEKKERS, H. P. J. M.; MEIJER, E. W. Circularly Polarized Electroluminescence from a Polymer Light-Emitting Diode. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 119, n. 41, p. 9909-9910, **1997**.
- (166) ALLIPRANDINI-FILHO, P.; BORGES, G. F.; CALIXTO, W. B.; BECHTOLD, I. H.; VIEIRA, A. A.; CRISTIANO, R.; GALLARDO, H.; SILVA, R. A.; NETO, N. M. B.; MARLETTA, A. Molecular alignment effects on spectroscopic properties 2,1,3-benzothiadiazole guested in liquid-crystalline compounds. *Chemical Physics Letters* [S.I.], v. 487, n. 4-6, p. 263-267, **2010**.
- (167) CHEN, S. H.; KATSIKIS, D.; SCHMID, A. W.; MASTRANGELO, J. C.; TSUTSUI, T.; BLANTON, T. N. Circularly polarized light generated by photoexcitation of luminophores in glassy liquid-crystal films. *Nature* [S.I.], v. 397, n. 6719, p. 506-508, **1999**.
- (168) BARBERÁ, J.; PUIG, L.; ROMERO, P.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T. Propeller-like Hydrogen-Bonded Banana-Melamine Complexes Inducing Helical Supramolecular Organizations. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 128, n. 13, p. 4487-4492, **2006**.
- (169) VERA, F.; TEJEDOR, R. M.; ROMERO, P.; BARBERÁ, J.; ROS, M. B.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T. Light-Driven Supramolecular Chirality in Propeller-Like Hydrogen-Bonded Complexes That Show Columnar Mesomorphism. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 46, n. 11, p. 1873-1877, **2007**.

- (170) VERA, F.; BARBERÁ, J.; ROMERO, P.; SERRANO, J. L.; ROS, M. B.; SIERRA, T. Orthogonal Action of Noncovalent Interactions for Photoresponsive Chiral Columnar Assemblies. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 49, n. 29, p. 4910-4914, **2010**.
- (171) CAO, Y. W.; CHAI, X. D.; CHEN, S. G.; JIANG, Y. S.; YANG, W. S.; LU, R.; REN, Y. Z.; BLANCHARD-DESCE, M.; LI, T. J.; LEHN, J. M. A new series of nonlinear optical organic materials with molecular receptor: design and synthesis. *Synthetic Metals* [S.I.], v. 71, n. 1-3, p. 1733-1734, **1995**.
- (172) YANG, W. S.; CHEN, S. G.; CHAI, X. D.; CAO, Y. W.; LU, R.; CHAI, W. P.; JIANG, Y. S.; LI, T. J.; LEHN, J. M. Formation of mesophase by hydrogen bond directed self-assembly between barbituric acid and melamine derivatives. *Synthetic Metals* [S.I.], v. 71, n. 1-3, p. 2107-2108, **1995**.
- (173) BETTENHAUSEN, J.; GRECZMIEL, M.; JANDKE, M.; STROHRIEGL, P. Oxadiazoles and phenylquinoxalines as electron transport materials. *Synthetic Metals* [S.I.], v. 91, n. 1-3, p. 223-228, **1997**.
- (174) MIKROYANNIDIS, J. A.; SPILIOPOULOS, I. K.; KASIMIS, T. S.; KULKARNI, A. P.; JENEKHE, S. A. Synthesis, Photophysics, and Electroluminescence of Conjugated Poly(p-phenylenevinylene) Derivatives with 1,3,4-Oxadiazoles in the Backbone. *Macromolecules* [S.I.], v. 36, n. 25, p. 9295-9302, **2003**.
- (175) WANG, C.; JUNG, G.-Y.; HUA, Y.; PEARSON, C.; BRYCE, M. R.; PETTY, M. C.; BATSANOV, A. S.; GOETA, A. E.; HOWARD, J. A. K. An Efficient Pyridine- and Oxadiazole-Containing Hole-Blocking Material for Organic Light-Emitting Diodes: Synthesis, Crystal Structure, and Device Performance. *Chemistry of Materials* [S.I.], v. 13, n. 4, p. 1167-1173, **2001**.
- (176) FINNEGAN, W. G.; HENRY, R. A.; LOFQUIST, R. An Improved Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 80, n. 15, p. 3908-3911, **1958**.
- (177) JURSIĆ, B. S.; ZDRAVKOVSKI, Z. Semiempirical and ab initio study of 1,3-dipolar addition of azide anion to organic cyanides. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* [S.I.], v. 312, n. 1, p. 11-22, **1994**.

- (178) HIMO, F.; DEMKO, Z. P.; NOODLEMAN, L.; SHARPLESS, K. B. Mechanisms of Tetrazole Formation by Addition of Azide to Nitriles. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 124, n. 41, p. 12210-12216, **2002**.
- (179) GALLARDO, H.; BEGNINI, I. M.; NEVES, A.; VENCATO, I. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Palladium(II) Complexes Containing Phenyltetrazole. Crystal Structure of trans--[C₄₀H₆₄N₈O₂PdCl₂] *J. Braz. Chem. Soc.* [S.I.], v. 11, n. 2, p. 274-280, **2000**.
- (180) XU, J.; ZUBAREV, E. R. Supramolecular Assemblies of Starlike and V-Shaped PB-PEO Amphiphiles. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 43, n. 41, p. 5491-5496, **2004**.
- (181) VERA, F. 2009.
- (182) NEISES, B.; STEGLICH, W. Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. *Angewandte Chemie International Edition in English* [S.I.], v. 17, n. 7, p. 522-524, **1978**.
- (183) VOGEL, A. I.; L., T. A.; FURNIS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; SMITH, P. W. G. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. 5^o. ed.: Jonh Wiley and Sons, **1989**.
- (184) HAWKER, C. J.; FRECHET, J. M. J. Unusual macromolecular architectures: the convergent growth approach to dendritic polyesters and novel block copolymers. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 114, n. 22, p. 8405-8413, **1992**.
- (185) MOORE, J. S.; STUPP, S. I. Room temperature polyesterification. *Macromolecules* [S.I.], v. 23, n. 1, p. 65-70, **1990**.
- (186) COHEN, Y.; AVRAM, L.; FRISH, L. Diffusion NMR Spectroscopy in Supramolecular and Combinatorial Chemistry: An Old Parameter—New Insights. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 44, n. 4, p. 520-554, **2005**.
- (187) JOHNSONJR, C. S. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* [S.I.], v. 34, n. 3-4, p. 203-256, **1999**.
- (188) CABRITA, E. J.; BERGER, S. DOSY studies of hydrogen bond association: tetramethylsilane as a reference compound for diffu-

- sion studies. *Magnetic Resonance in Chemistry* [S.I.], v. 39, n. S1, p. S142-S148, **2001**.
- (189) SAHAI, R.; LOPER, G. L.; LIN, S. H.; EYRING, H. Investigation of the Composition and Formation Constant of Molecular Complexes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [S.I.], v. 71, n. 4, p. 1499-1503, April 1, 1974 **1974**.
- (190) SCHALLEY. *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*. Alemanha: Wiley-VCH, **2007**.
- (191) SALVATIERRA, D.; DÍEZ, C.; JAIME, C. Host/Guest Interactions and NMR Spectroscopy. A Computer Program for Association Constant Determination. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* [S.I.], v. 27, n. 3, p. 215-231, **1997**.
- (192) FIELDING, L. Determination of Association Constants (K_a) from Solution NMR Data. *Tetrahedron* [S.I.], v. 56, n. 34, p. 6151-6170, **2000**.
- (193) MACOMBER, R. S. An introduction to NMR titration for studying rapid reversible complexation. *Journal of Chemical Education* [S.I.], v. 69, n. 5, p. 375-null, **1992**.
- (194) LOBERT, M.; BANDMANN, H.; BURKERT, U.; BÜCHELE, U. P.; PODSADŁOWSKI, V.; KLÄRNER, F.-G. Dynamics in Host-Guest Complexes of Molecular Tweezers and Clips. *Chemistry – A European Journal* [S.I.], v. 12, n. 6, p. 1629-1641, **2006**.
- (195) BARBERÁ, J.; PUIG, L.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T. Structural Study on Columnar Mesophases Consisting of H-Bonded Supramolecules. *Chemistry of Materials* [S.I.], v. 16, n. 17, p. 3308-3317, **2004**.
- (196) BARBERÁ, J.; CAVERO, E.; LEHMANN, M.; SERRANO, J.-L.; SIERRA, T.; VÁZQUEZ, J. T. Supramolecular Helical Stacking of Metallomesogens Derived from Enantiopure and Racemic Polycatenar Oxazolines. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 125, n. 15, p. 4527-4533, **2003**.
- (197) BEROVA, N.; BARI, L. D.; PESCIPELLI, G. Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds. *Chemical Society Reviews* [S.I.], v. 36, n. 6, p. 914-931, **2007**.

- (198) NAKANISHI, K.; BEROVA, N.; WOODY, R. W. *Circular Dichroism: Principles and Applications*. 2^o. ed. Nueva York, EUA: Wiley- VCH, **2000**.
- (199) CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; ELY, F.; GALLARDO, H. Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds. *Liquid Crystals* [S.I.], v. 33, n. 4, p. 381 - 390, **2006**.
- (200) HAMCIUC, C.; HAMCIUC, E.; BRUMA, M.; KLAPPER, M.; PAKULA, T.; DEMETER, A. New aromatic polyethers containing phenylquinoxaline and 1,3,4-oxadiazole rings. *Polymer* [S.I.], v. 42, n. 14, p. 5955-5961, **2001**.
- (201) TUZIMOTO, P. Síntese de materiais funcionais contendo o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol. *Dissertação de mestrado, UFSC* [S.I.], **2010**.
- (202) JOSHI, A.; MANASREH, M. O.; DAVIS, E. A.; WEAVER, B. D. Optical properties of colloidal InGaP/ZnS core/shell nanocrystals. *Applied Physics Letters* [S.I.], v. 89, n. 11, p. 111907-111903, **2006**.
- (203) CRISTIANO, R.; WESTPHAL, E.; BECHTOLD, I. H.; BORTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. Synthesis and optical/thermal properties of low molecular mass V-shaped materials based on 2,3-dicyanopyrazine. *Tetrahedron* [S.I.], v. 63, n. 13, p. 2851-2858, **2007**.
- (204) BECHTOLD, I. H.; DE SANTO, M. P.; BONVENT, J. J.; OLIVEIRA, E. A.; BARBERI, R.; RASING, T. Rubbing-induced charge domains observed by electrostatic force microscopy: effect on liquid crystal alignment. *Liquid Crystals* [S.I.], v. 30, n. 5, p. 591 - 598, **2003**.
- (205) YAMAGUCHI, T.; KIMURA, T.; MATSUDA, H.; AIDA, T. Macroscopic Spinning Chirality Memorized in Spin-Coated Films of Spatially Designed Dendritic Zinc Porphyrin J-Aggregates. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 43, n. 46, p. 6350-6355, **2004**.
- (206) DONNIO, B.; HEINRICH, B.; ALLOUCHI, H.; KAIN, J.; DIELE, S.; GUILLON, D.; BRUCE, D. W. A Generalized Model for the Molecular Arrangement in the Columnar Mesophases of Poly-

- catenar Mesogens. Crystal and Molecular Structure of Two Hexacatenar Mesogens. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 126, n. 46, p. 15258-15268, **2004**.
- (207) BILLARD, J.; DUBOIS, J. C.; VAUCHER, C.; LEVELUT, A. M. Structures of the Two Discophases of Rufigalloy Hexa-Octanoate. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* [S.I.], v. 66, p. 115 - 122, **1981**.
- (208) MORALE, F.; DATE, R. W.; GUILLON, D.; BRUCE, D. W.; FINN, R. L.; WILSON, C.; BLAKE, A. J.; SCHRÖDER, M.; DONNIO, B. Columnar Mesomorphism from Hemi-Disklike Metallomesogens Derived from 2,6-Bis[3',4',5'-tri(alkoxy)phenyliminomethyl]pyridines (L): Crystal and Molecular Structures of [M(L)Cl₂] (M=Mn, Ni, Zn). *Chemistry – A European Journal* [S.I.], v. 9, n. 11, p. 2484-2501, **2003**.
- (209) ENGELKAMP, H.; MIDDELBECK, S.; J. M. , R.; NOLTE. Self-Assembly of Disk-Shaped Molecules to Coiled-Coil Aggregates with Tunable Helicity. *Science* [S.I.], v. 284, n. 5415, p. 785-788, April 30, 1999 **1999**.
- (210) ELEMANS, J. A. A. W.; ROWAN, A. E.; NOLTE, R. J. M. Mastering molecular matter. Supramolecular architectures by hierarchical self-assembly. *Journal of Materials Chemistry* [S.I.], v. 13, n. 11, p. 2661-2670, **2003**.
- (211) PAINELLI, A.; TEREZIANI, F.; ANGIOLINI, L.; BENELLI, T.; GIORGINI, L. Chiral Interactions in Azobenzene Dimers: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Chemistry – A European Journal* [S.I.], v. 11, n. 20, p. 6053-6063, **2005**.

“Deus não só joga com dados, como Ele às vezes os joga onde ninguém os pode ver.”

Stephen Hawking

SUMÁRIO DOS ANEXOS

8. ANEXOS.....	233
8.1. Espectros de RMN ^1H , ^{13}C , DEPT e COSY	233
8.2. Espectros de MALDI-TOF para OXD e XE.....	264
8.3. Espectroscopia de difusão ordenada (DOSY)	268
8.3.1. Espectros de DOSY.....	271
8.4. Gráficos de Job e determinação de K_a para $\text{X12E(S)}10^*$	276
8.5. Curvas de TGA para OXD e XE.....	279
8.6. Termogramas de DSC para M-OXD e M-XE.....	281
8.7 Dicroísmo circular eletrônico (DC) ^{18,19}	285

8 ANEXOS

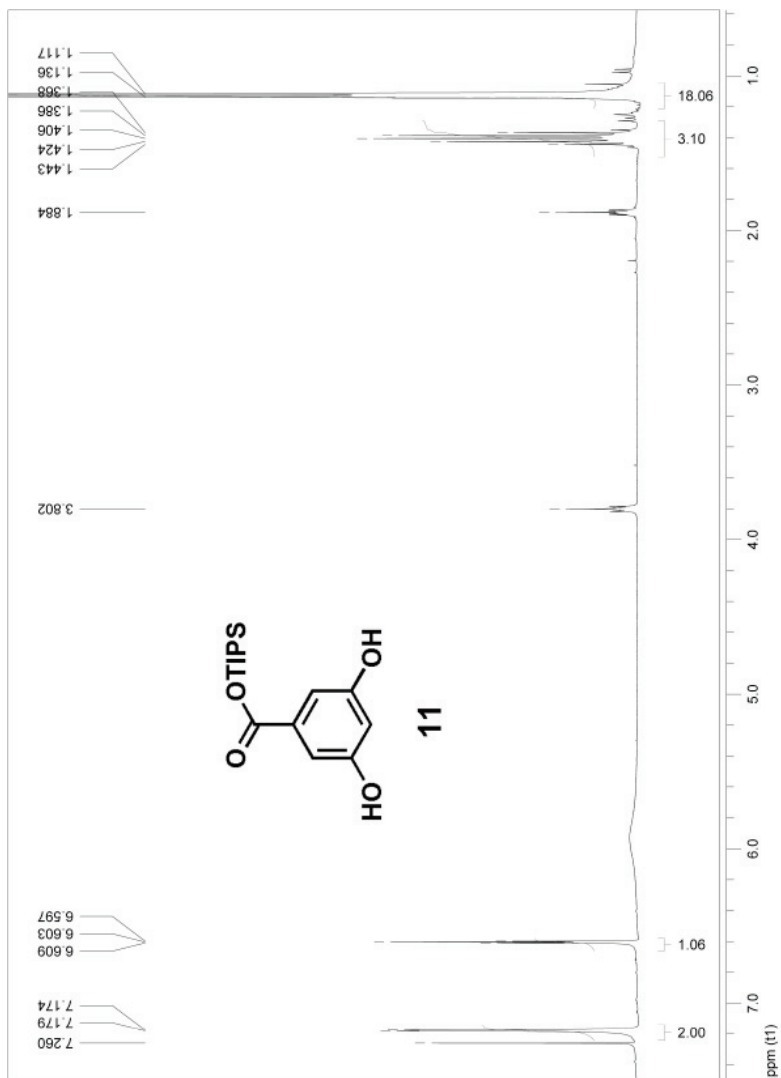
8.1. ESPECTROS DE RMN ^1H , ^{13}C , DEPT E COSY

Figura A1. Espectro de RMN ^1H do composto 11 em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

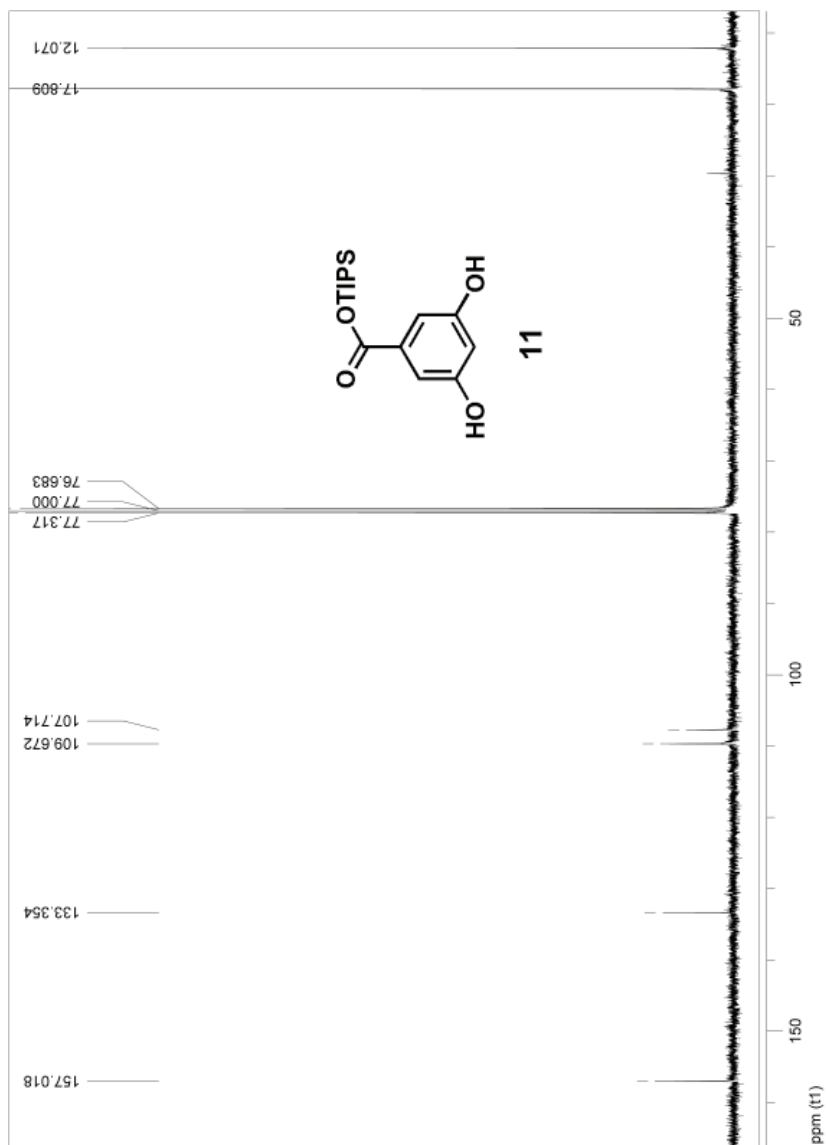


Figura A2. Espectro de RMN ^{13}C do composto 11 em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

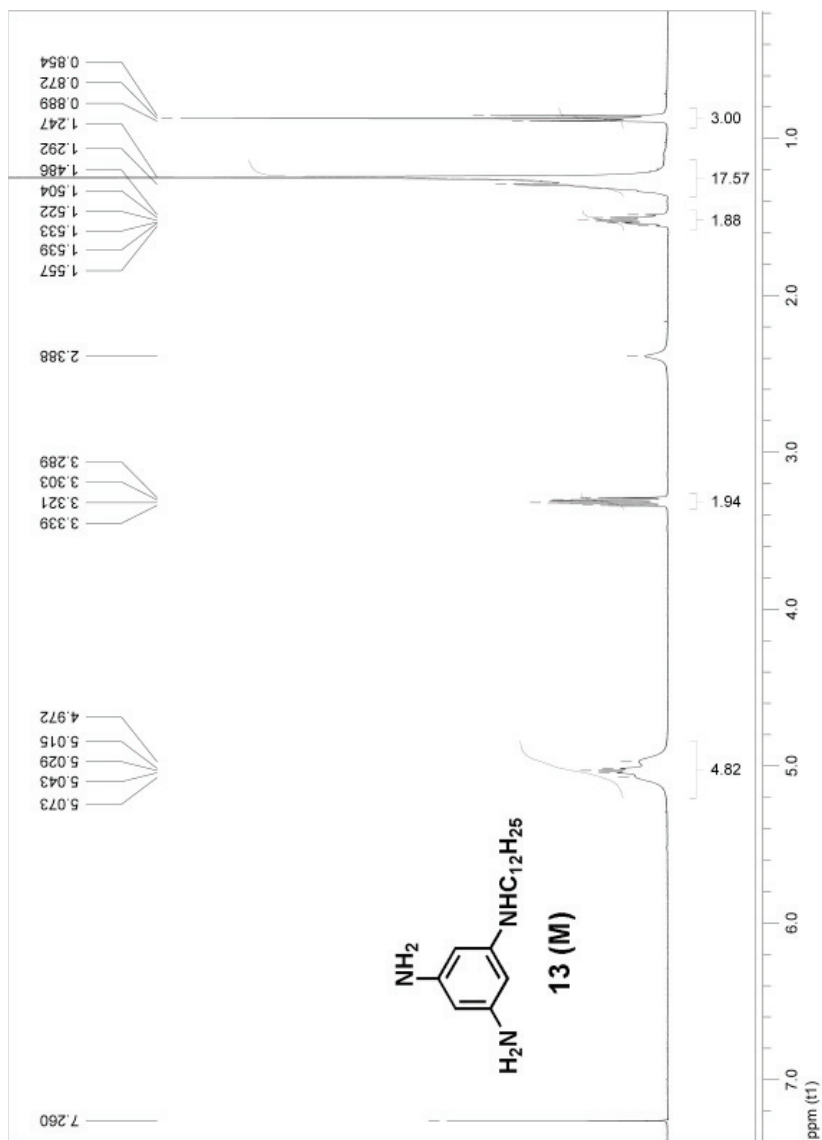


Figura A3. Espectro de RMN ^1H do composto 13 em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

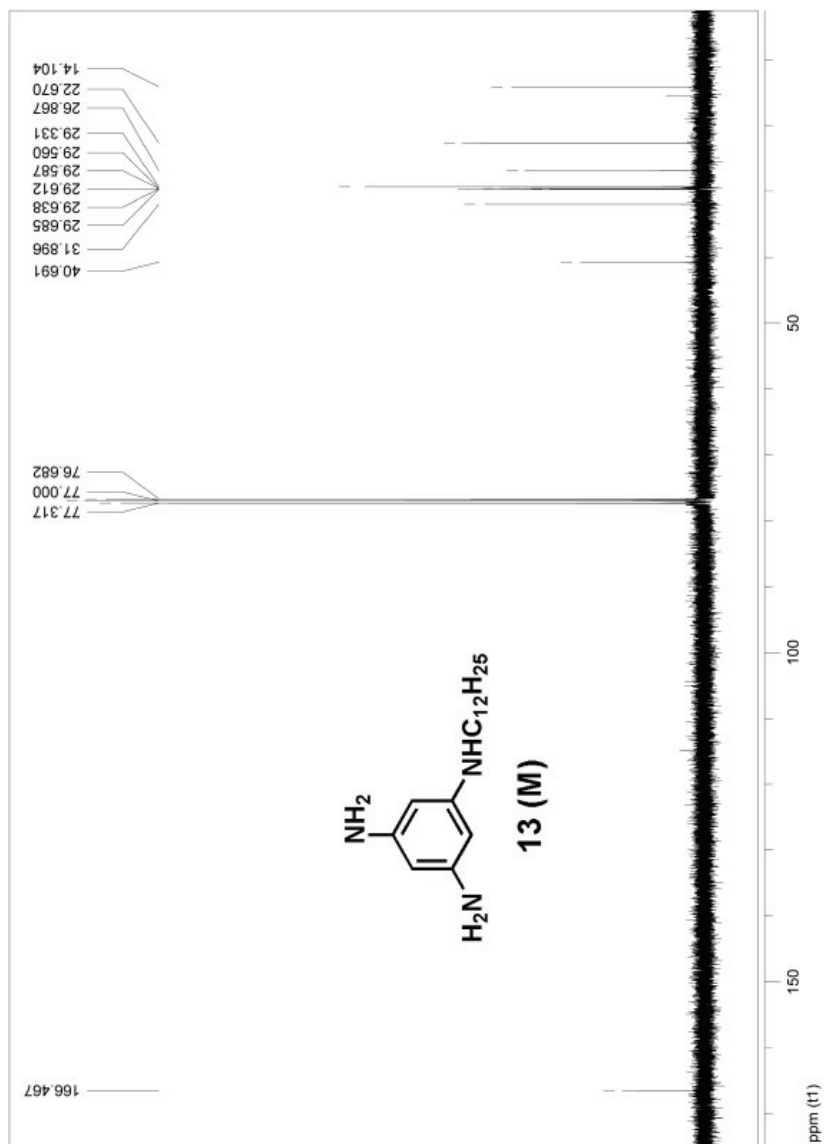


Figura A4. Espetro de RMN ^{13}C do composto 13 em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

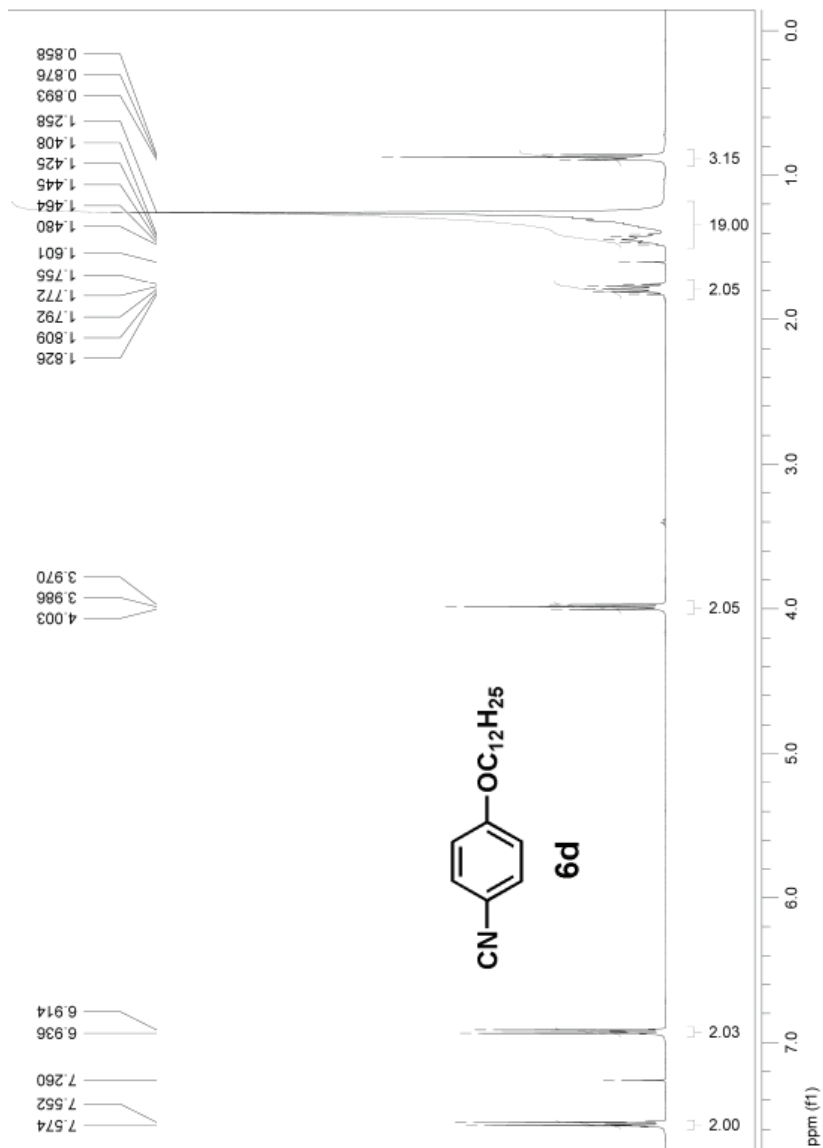


Figura A5. Espectro de RMN ^1H do composto **6d** em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

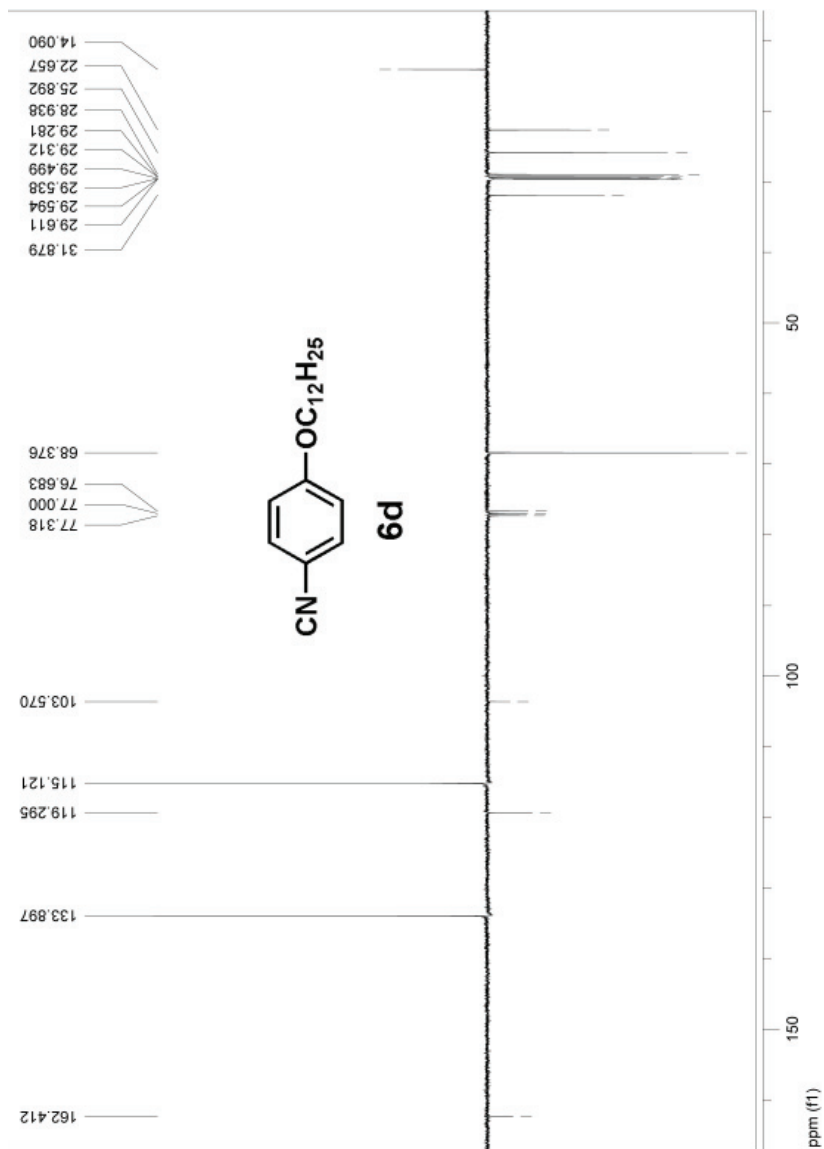


Figura A6. Espectro de APT do composto **6d** em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

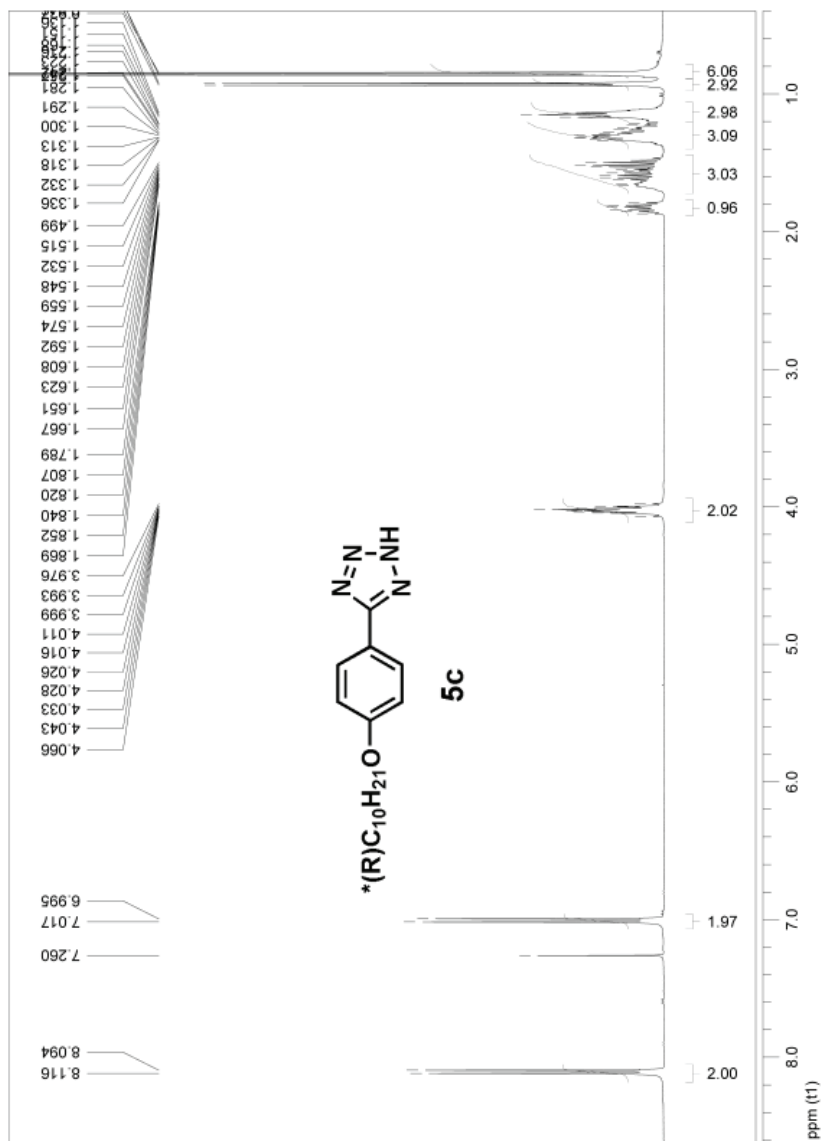


Figura A7. Espectro de RMN 1H do composto 5c em $CDCl_3$ (400Hz), TMS referência interna.

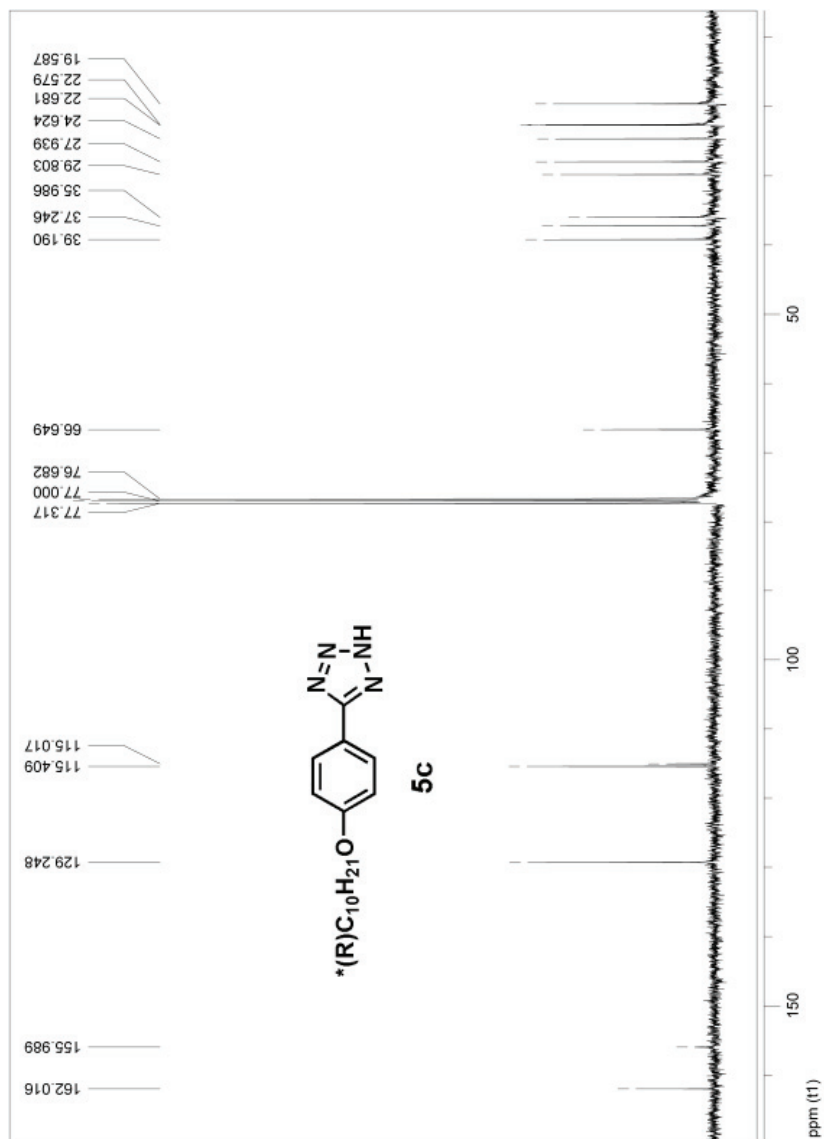


Figura A8. Espetro de RMN ^{13}C do composto **5c** em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

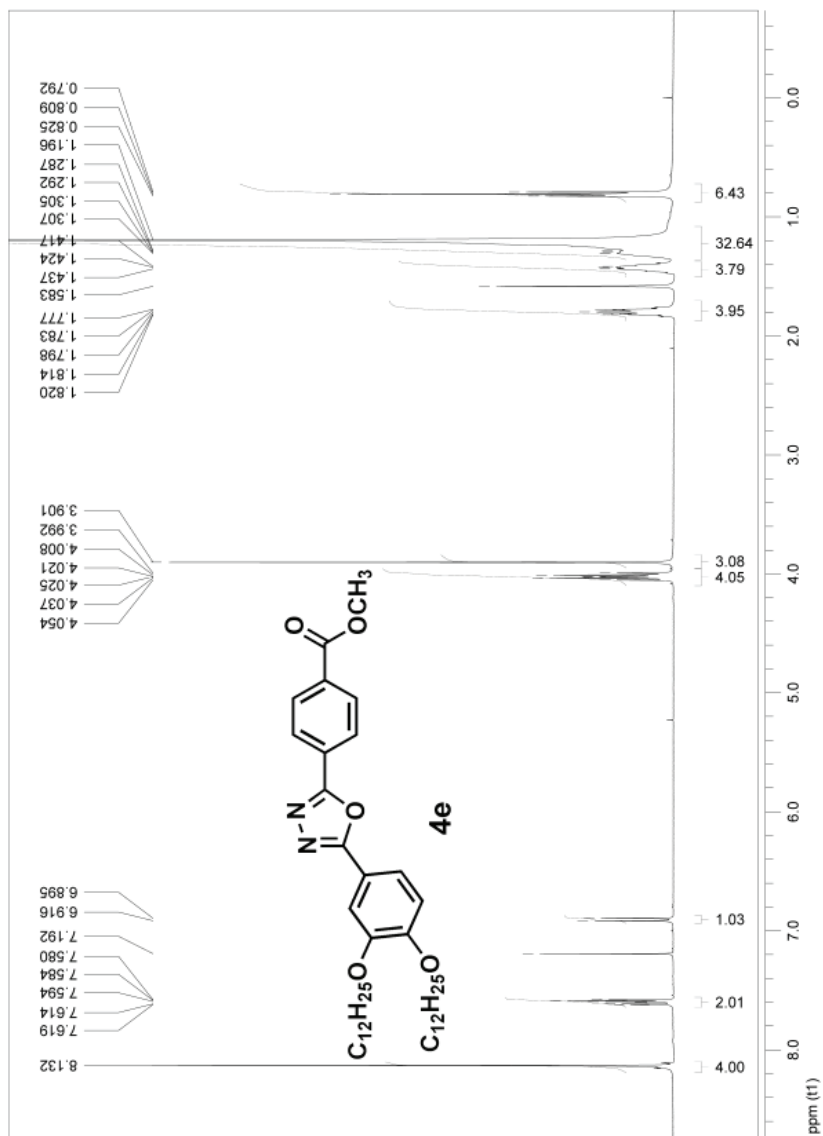


Figura A9. Espectro de RMN 1H do composto **4e** em $CDCl_3$ (400Hz), TMS referência interna.

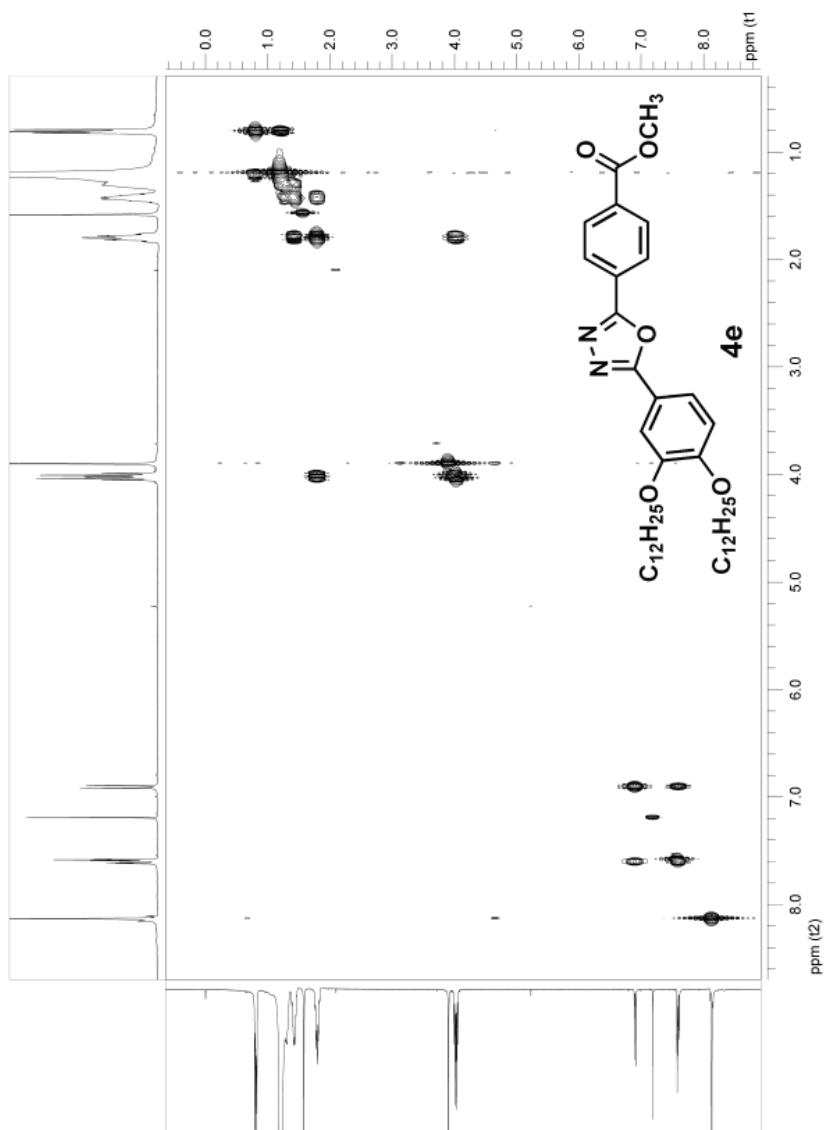


Figura A10. Espectro de COSY do composto **4e** em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

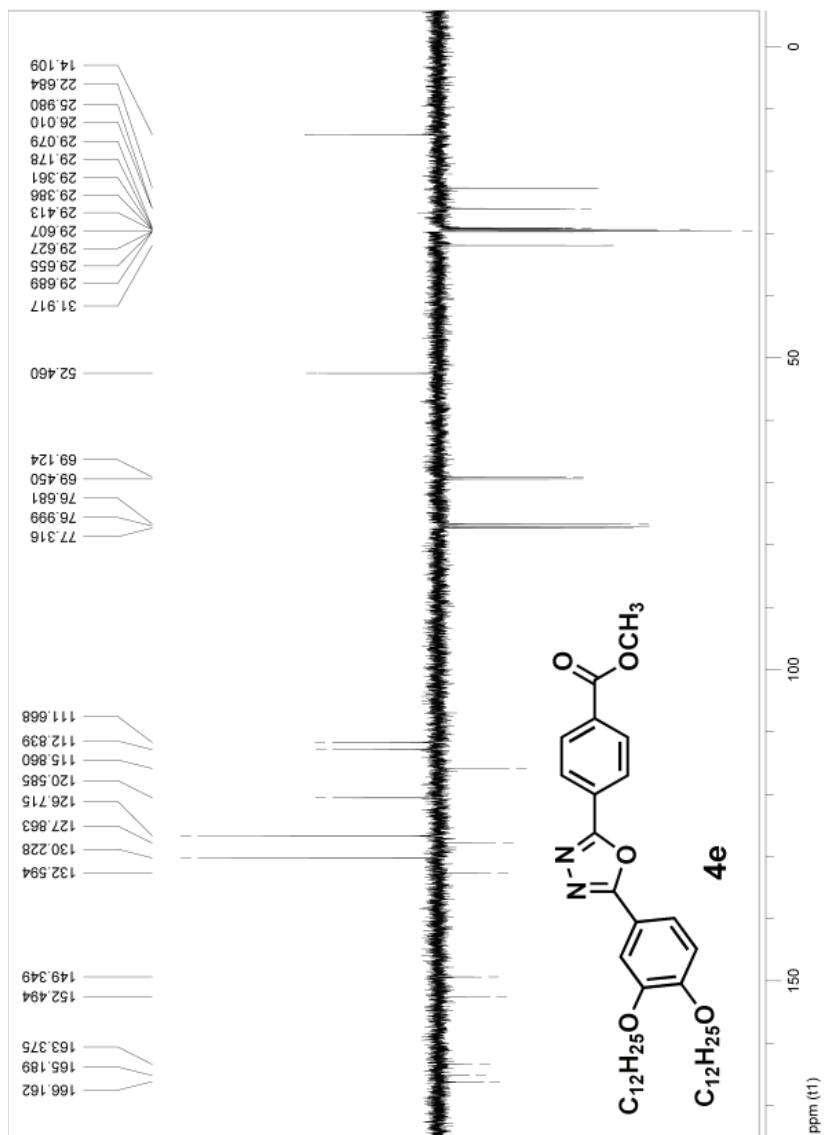


Figura A11. Espetro de APT do composto **4e** em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

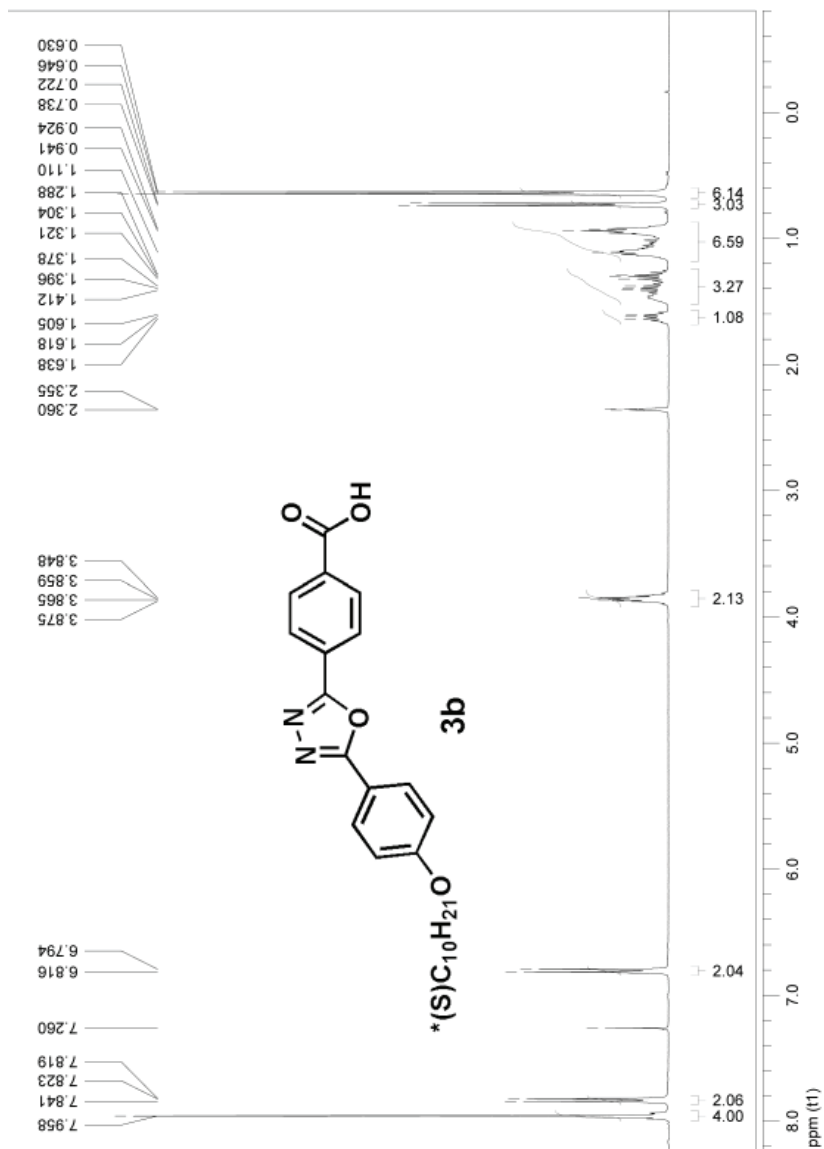


Figura A12. Espectro de RMN ^1H do composto **3b** em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

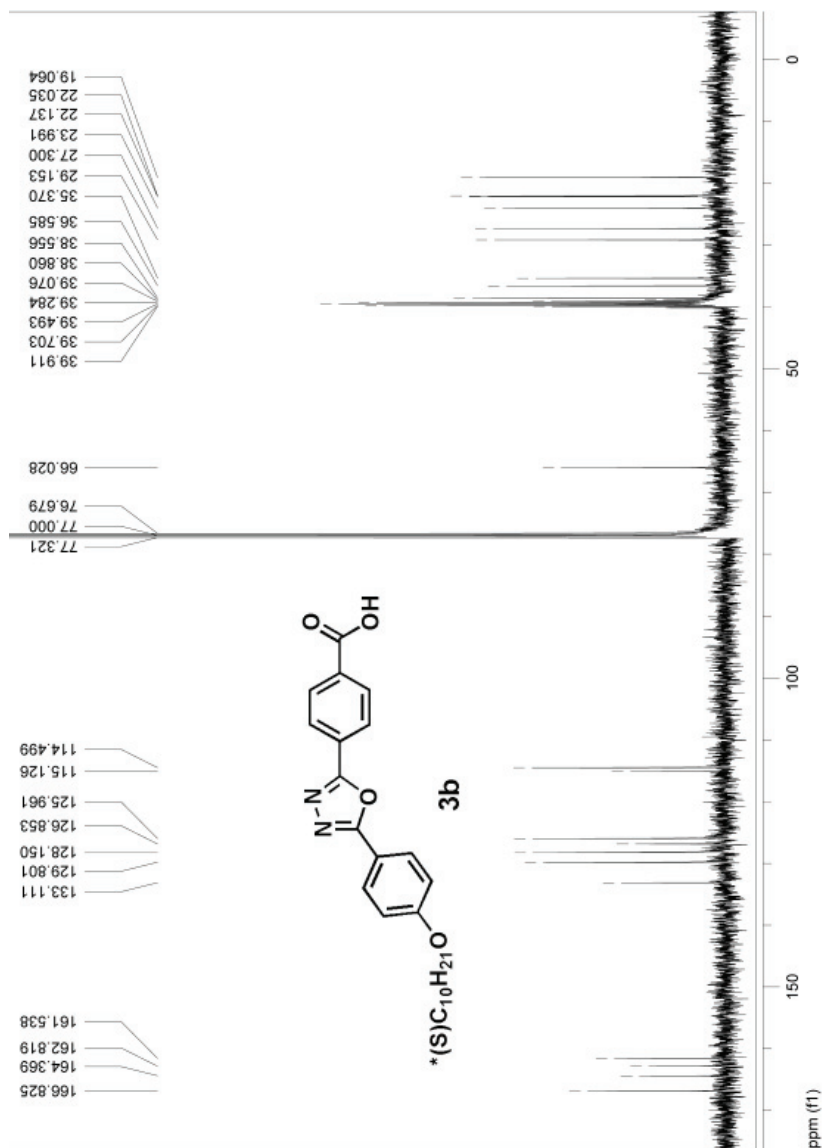


Figura A13. Espectro de RMN ¹³C do composto 3b em CDCl₃ (400Hz), TMS referência interna.

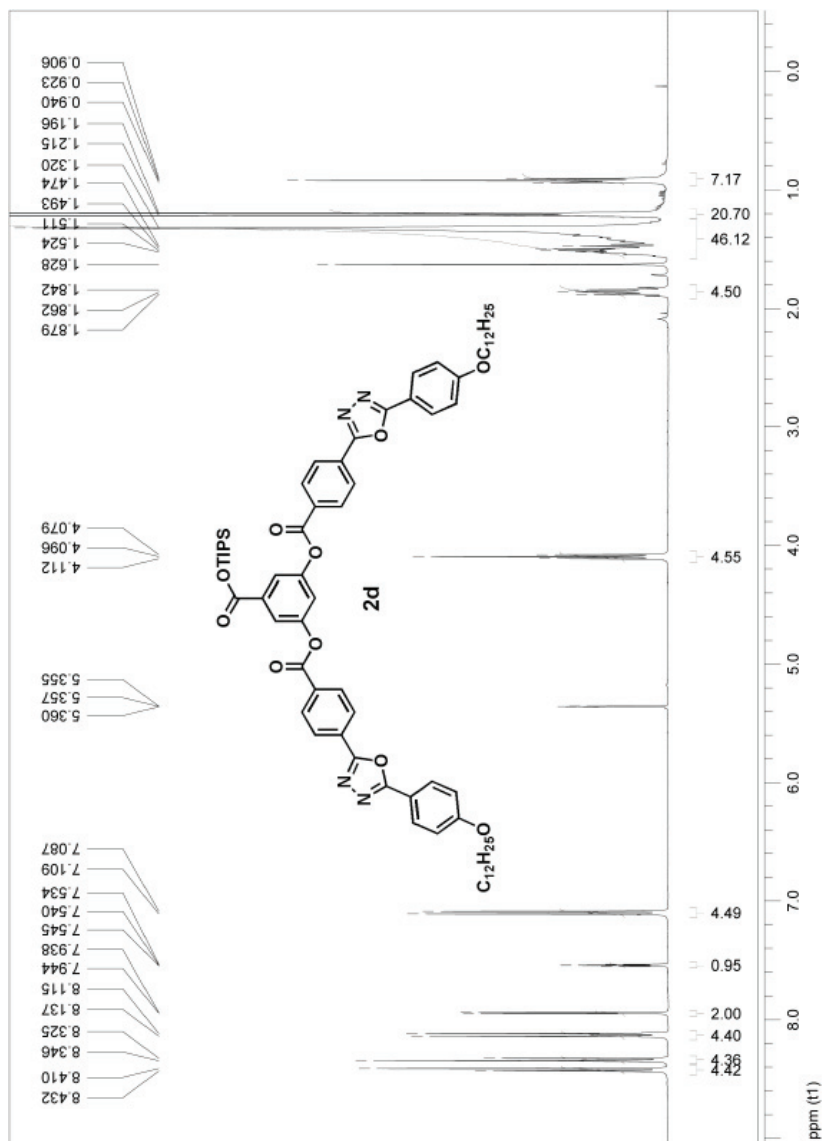


Figura A14. Espectro de RMN ^1H do composto **2d** em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

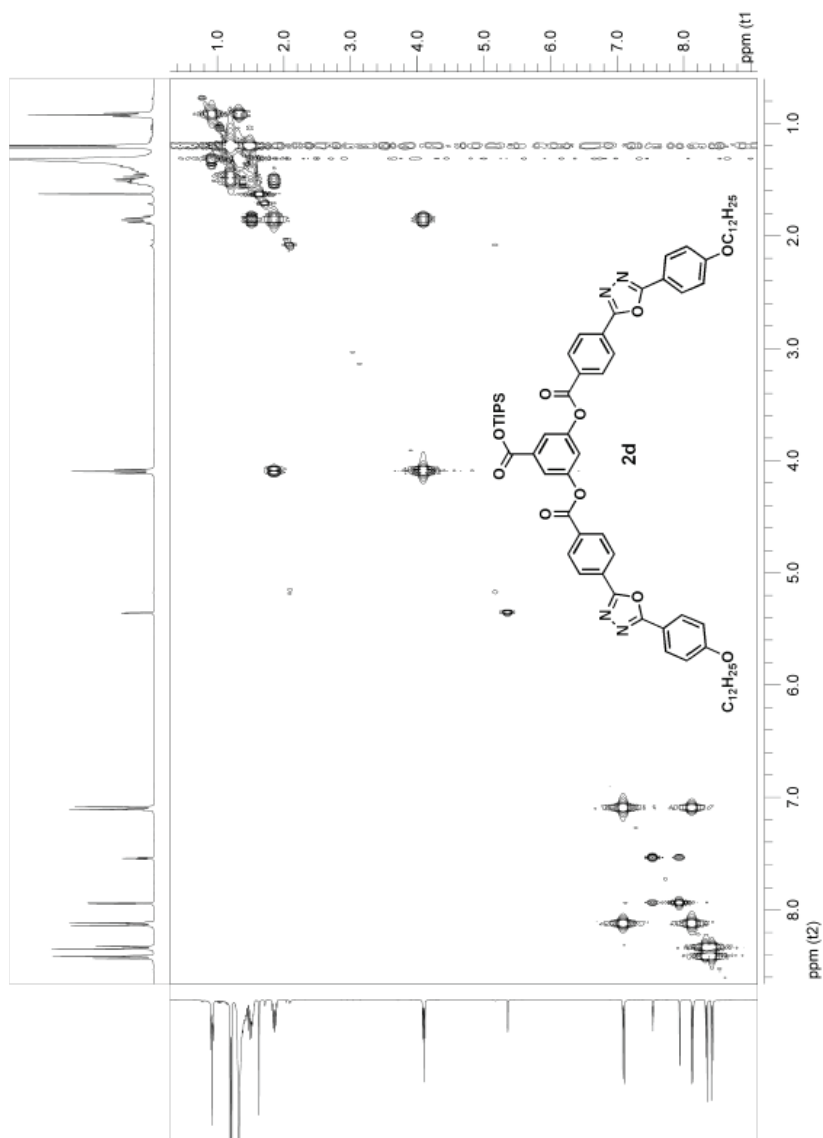


Figura A15. Espectro de COSY do composto 2d em CDCl₃ (400Hz), TMS referência interna.

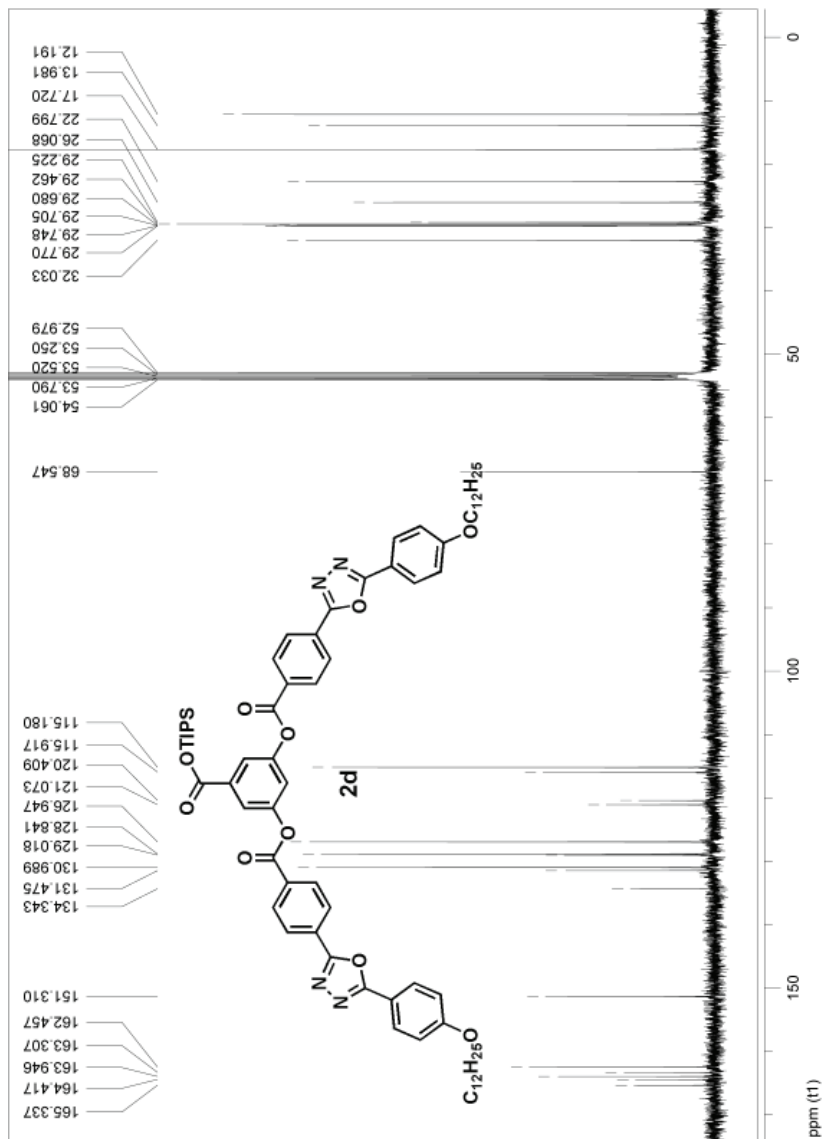


Figura A16. Espectro de RMN ^{13}C do composto 2d em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

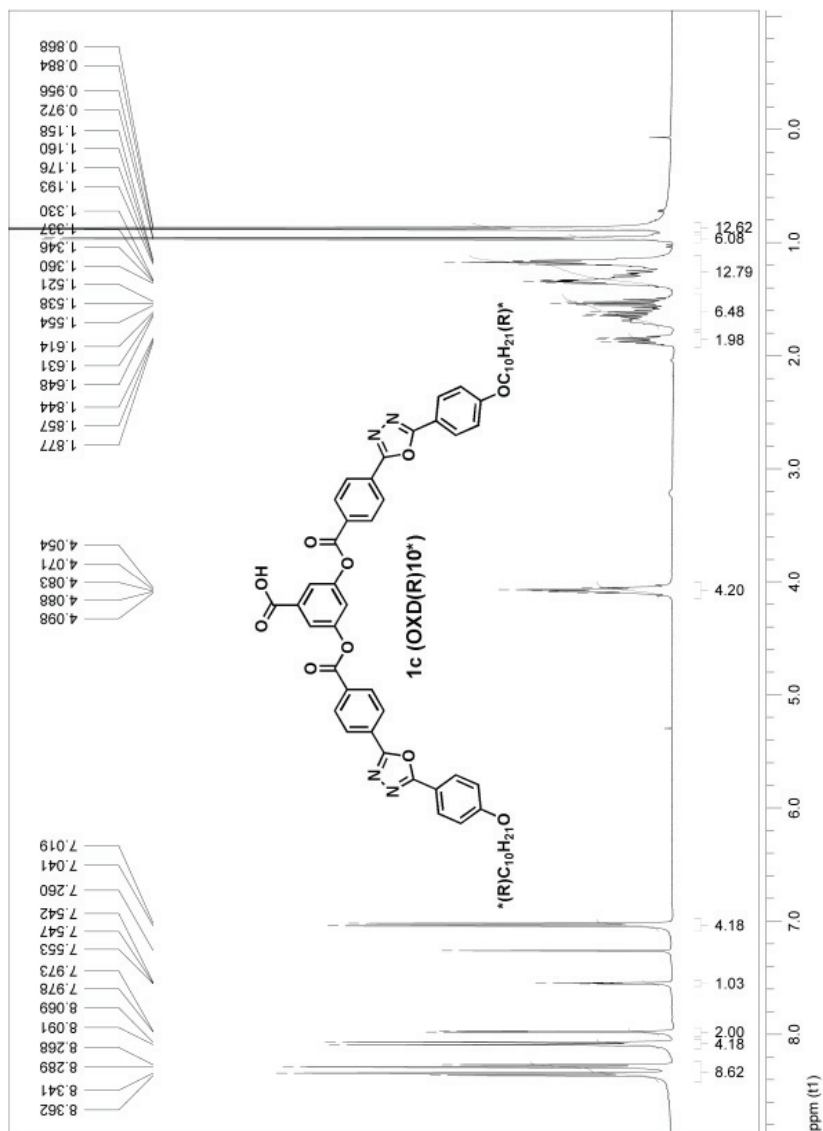


Figura A17. Espectro de RMN ¹H do composto 1c em CDCl₃ (400Hz), TMS referência interna.

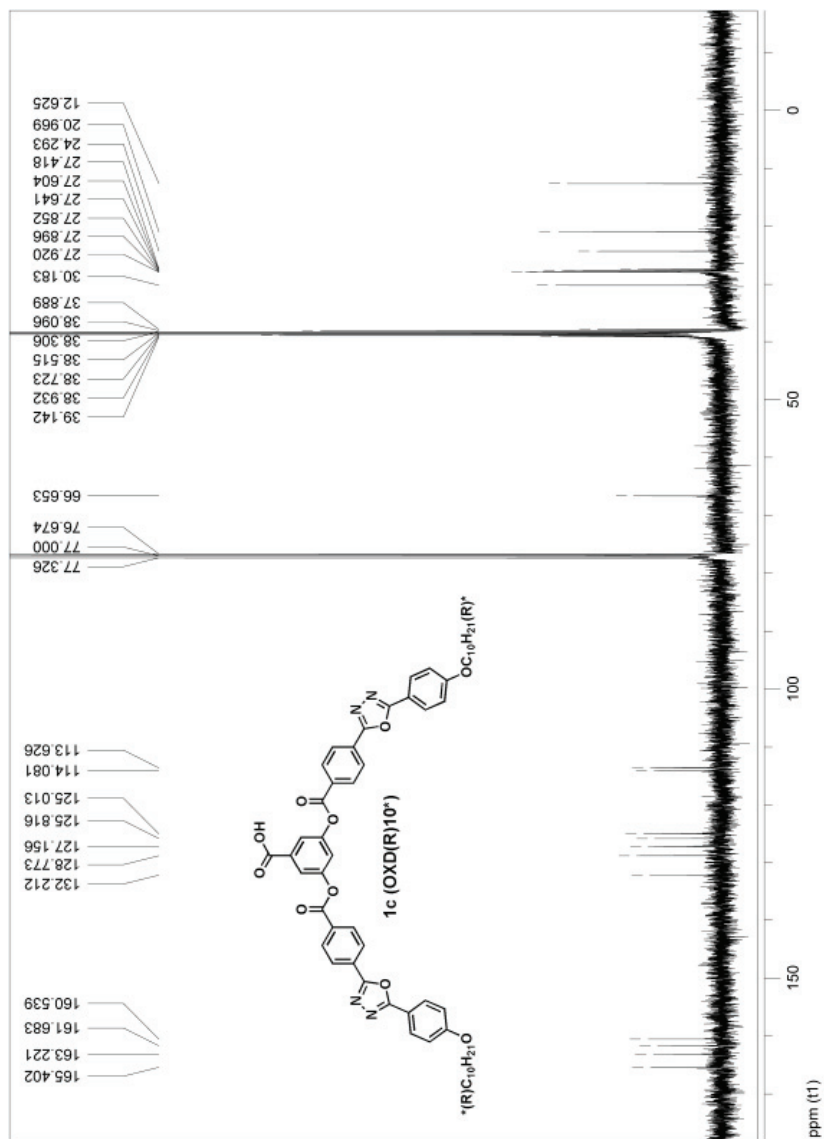


Figura A18. Espectro de RMN ^{13}C do composto 1c em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

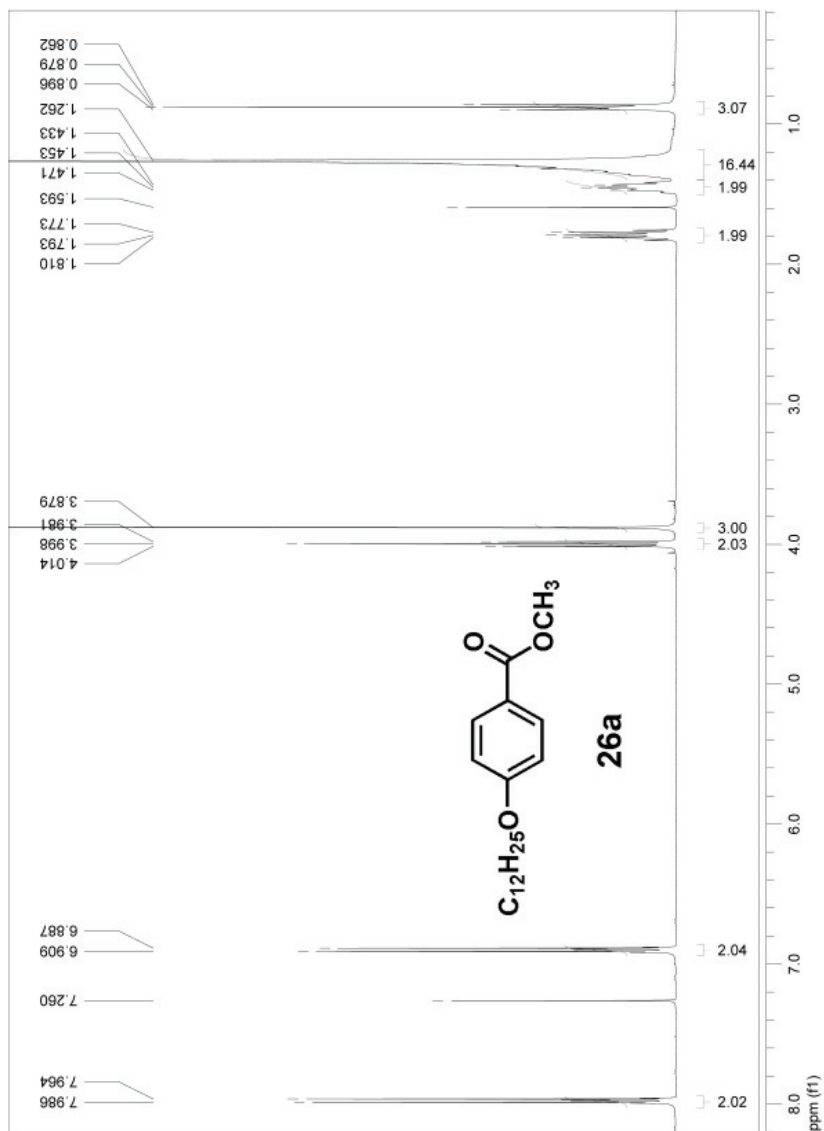


Figura A19. Espectro de RMN 1H do composto 26a em $CDCl_3$ (400Hz), TMS referência interna.

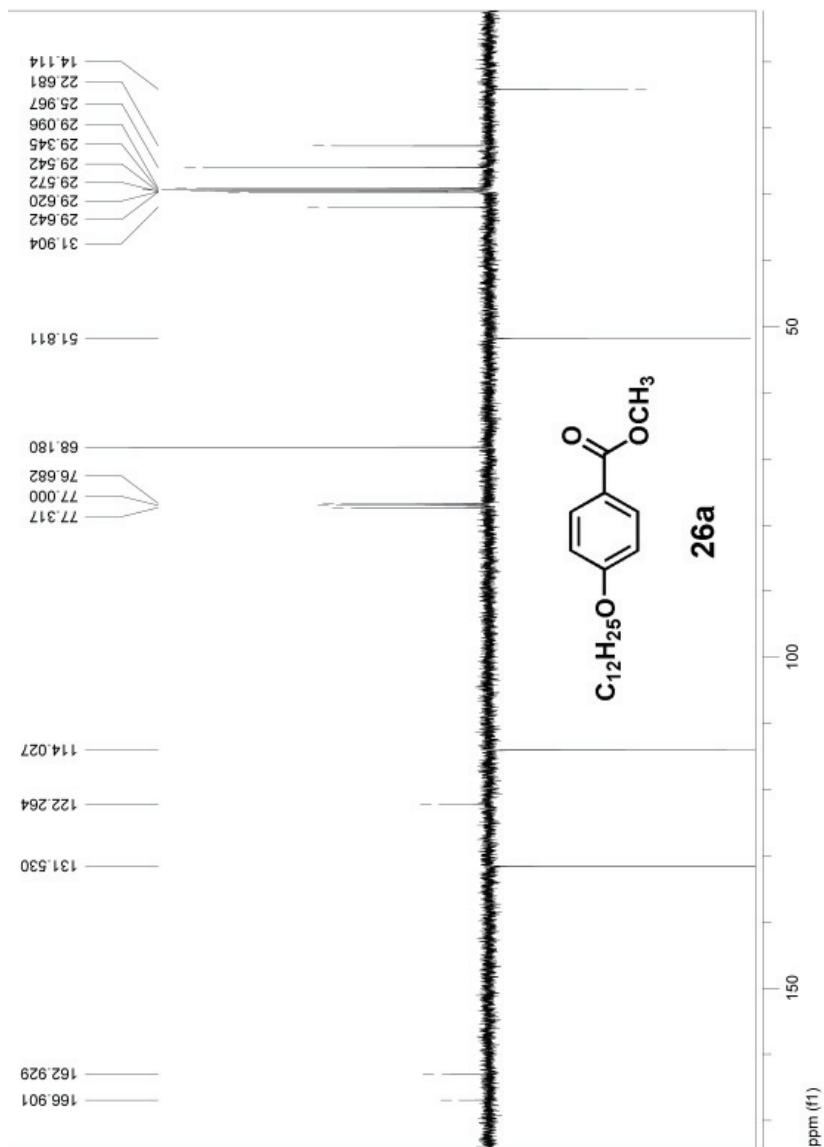


Figura A20. Espectro de APT do composto 26a em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

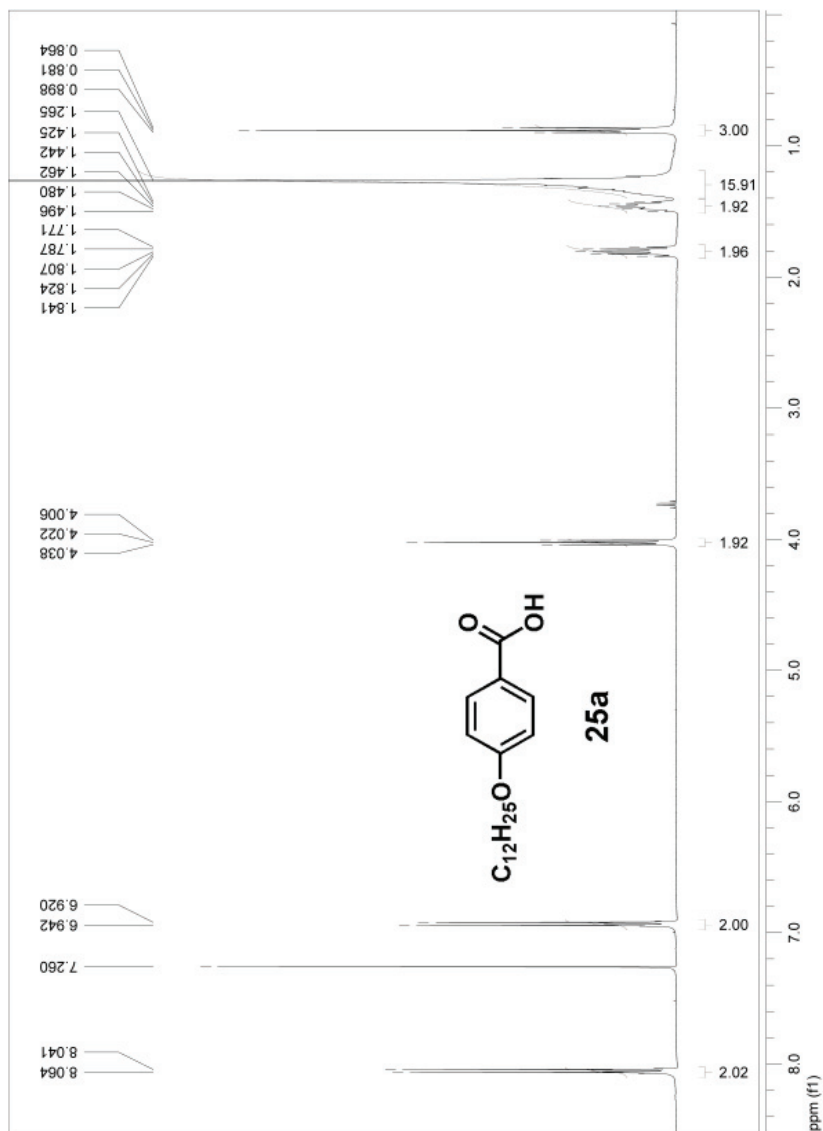


Figura A21. Espetro de RMN ^1H do composto 25a em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

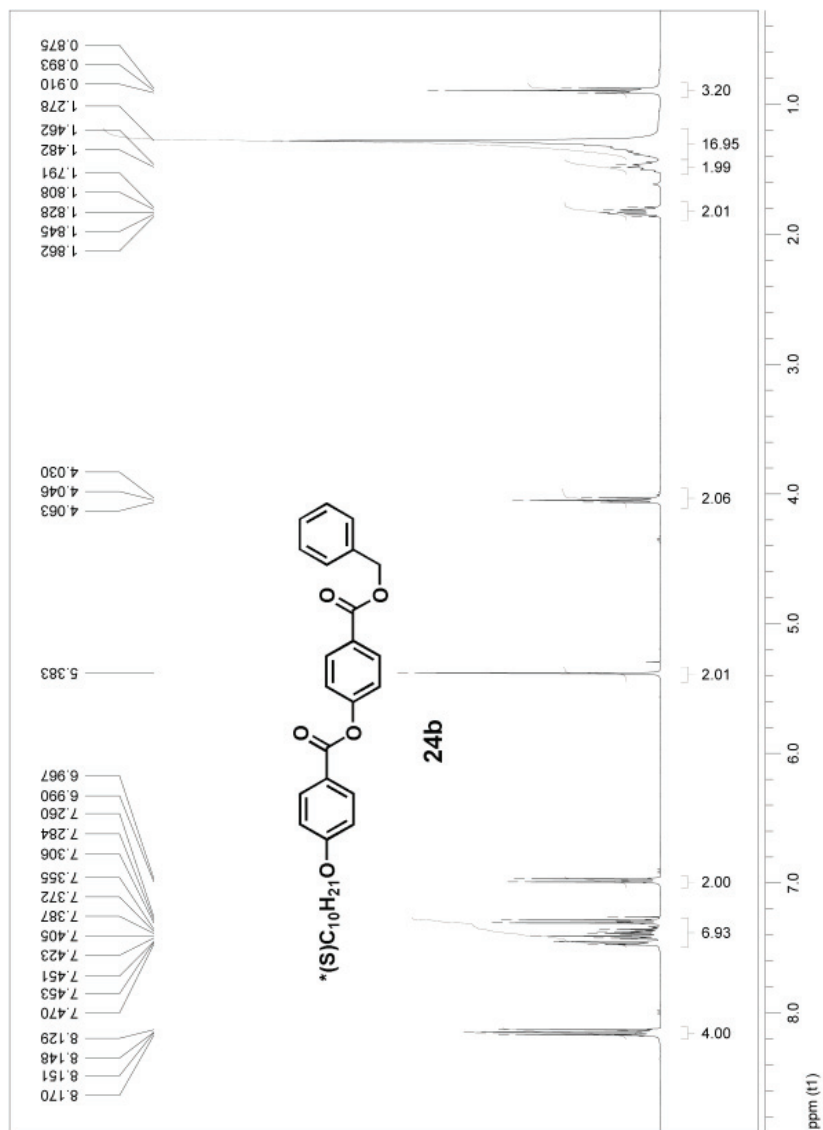


Figura A22. Espectro de RMN ^1H do composto 24b em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

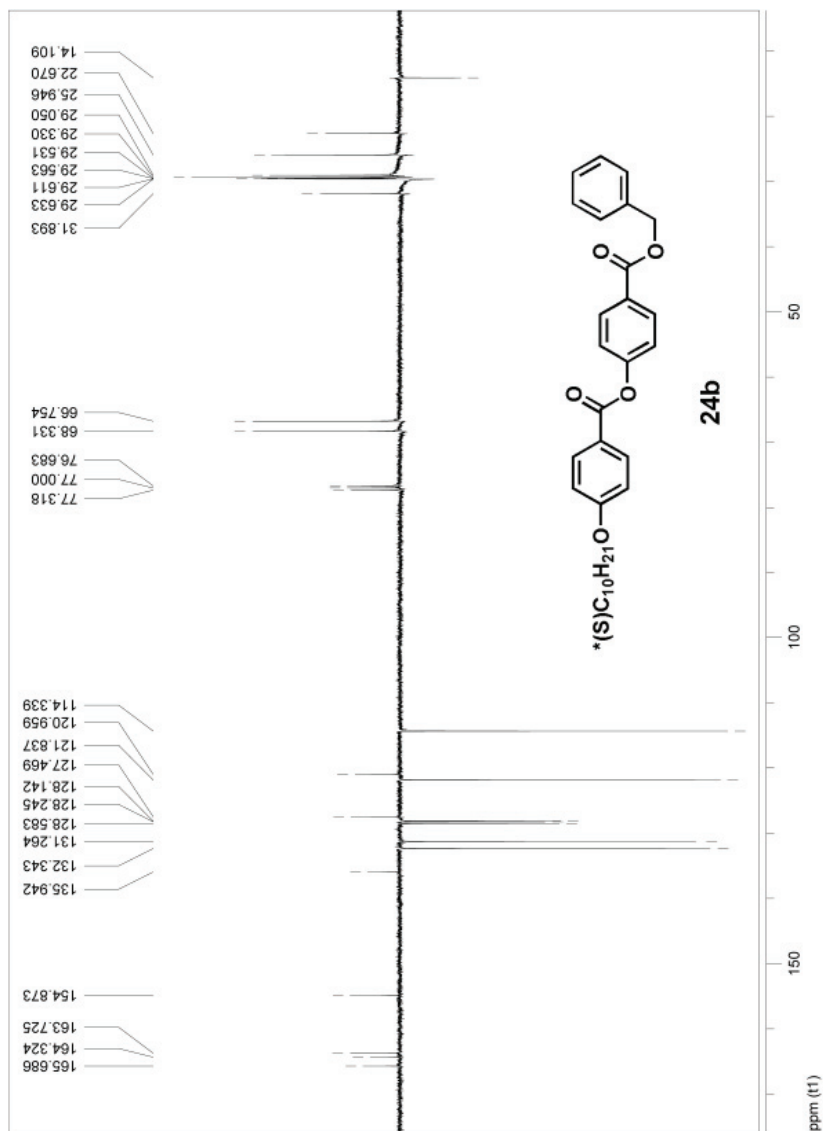


Figura A23. Espectro de APT do composto 24b em $CDCl_3$ (400Hz), TMS referência interna.

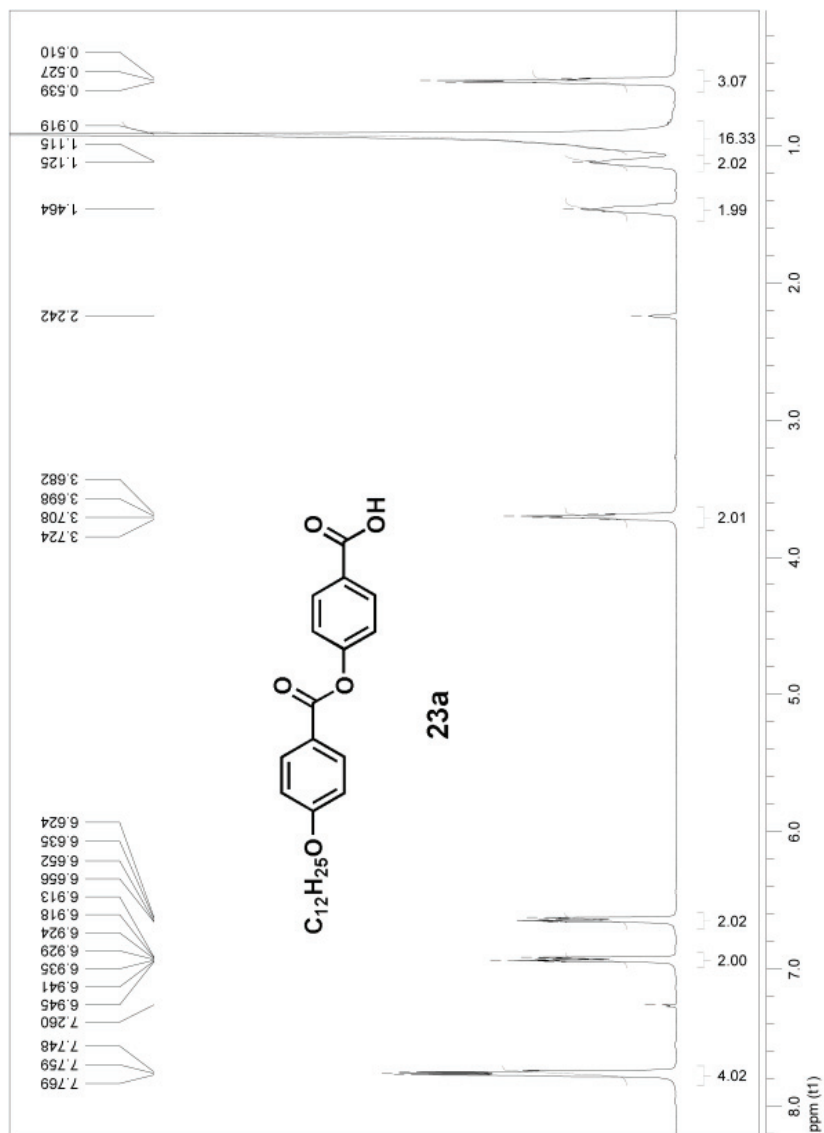


Figura A24. Espectro de RMN ^1H do composto 23a em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

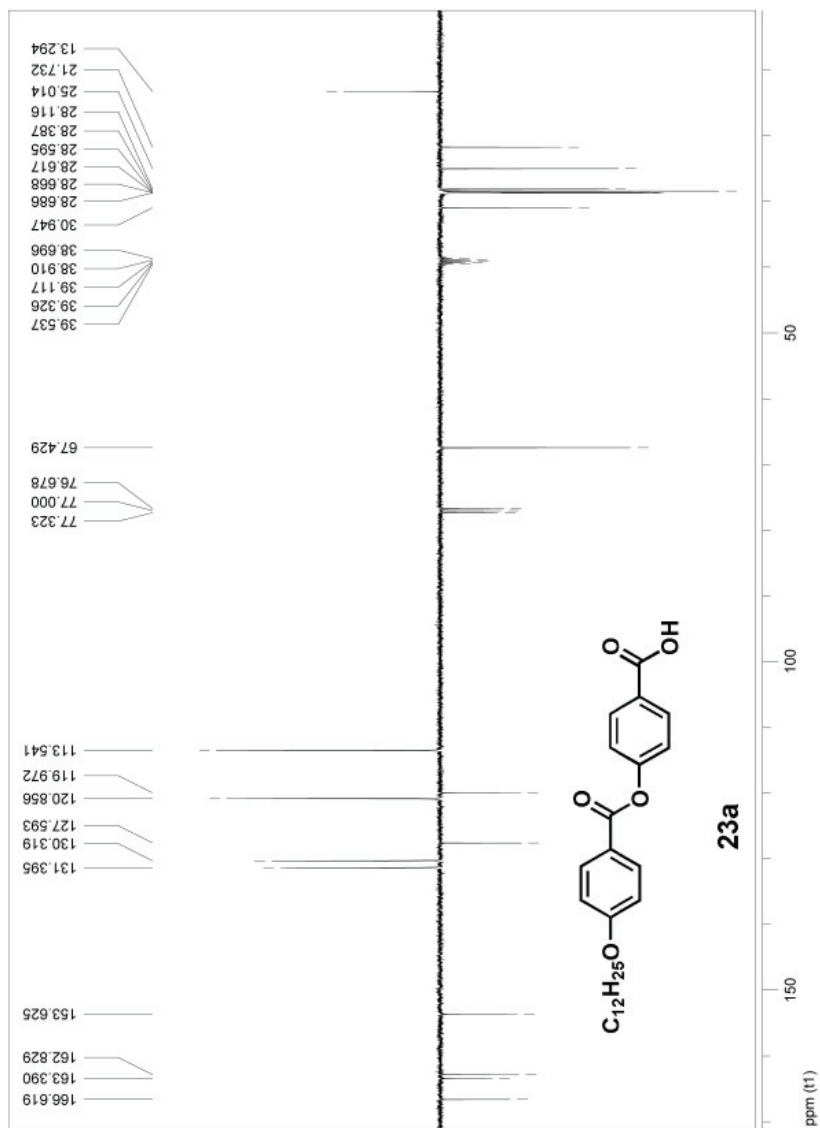


Figura A25. Espectro de APT do composto 23a em $CDCl_3$ (400Hz), TMS referência interna.

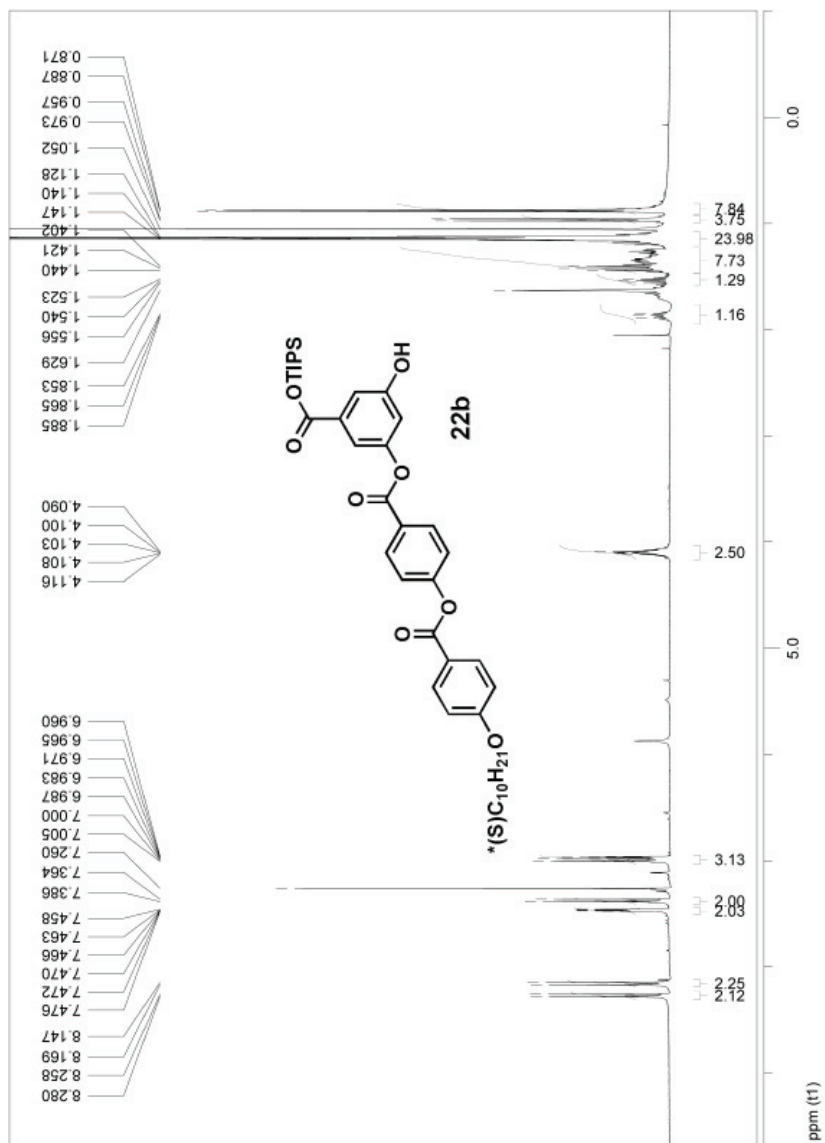


Figura A26. Espectro de RMN ¹H do composto 22b em CDCl₃ (400Hz), TMS referência interna.

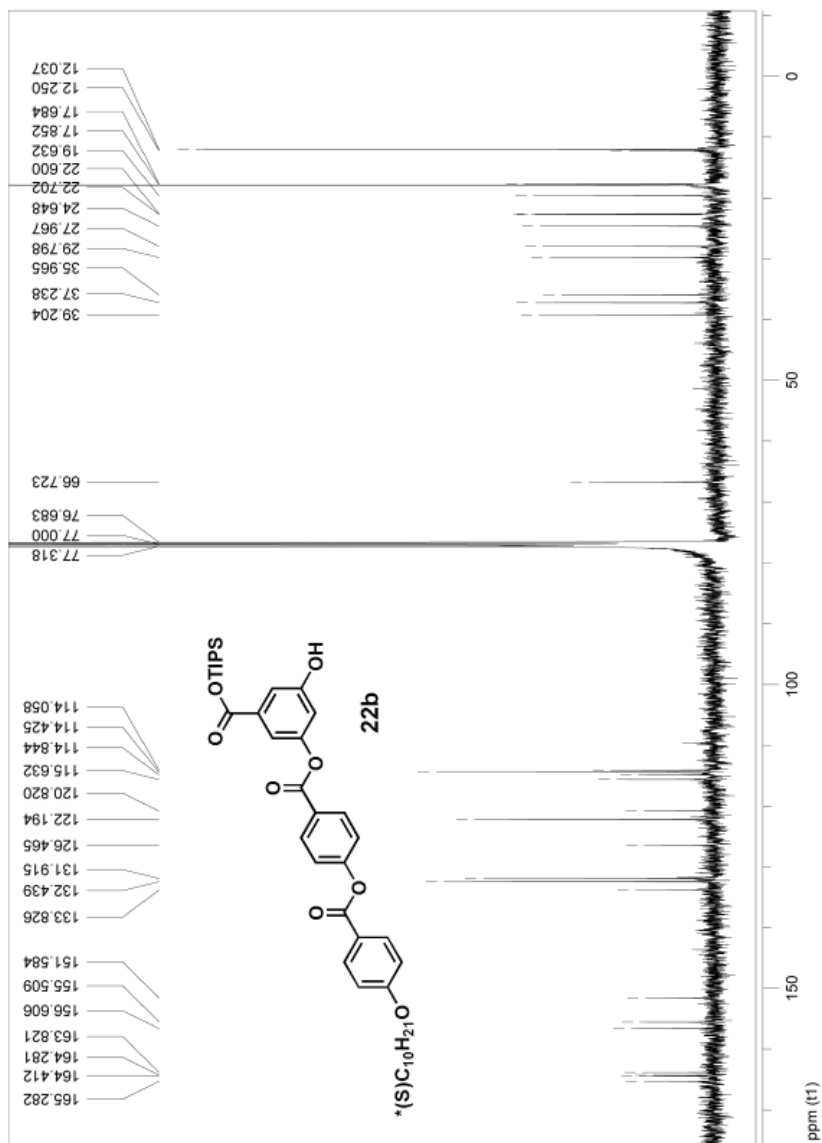


Figura A27. Espetro de RMN ^{13}C do composto 22b em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

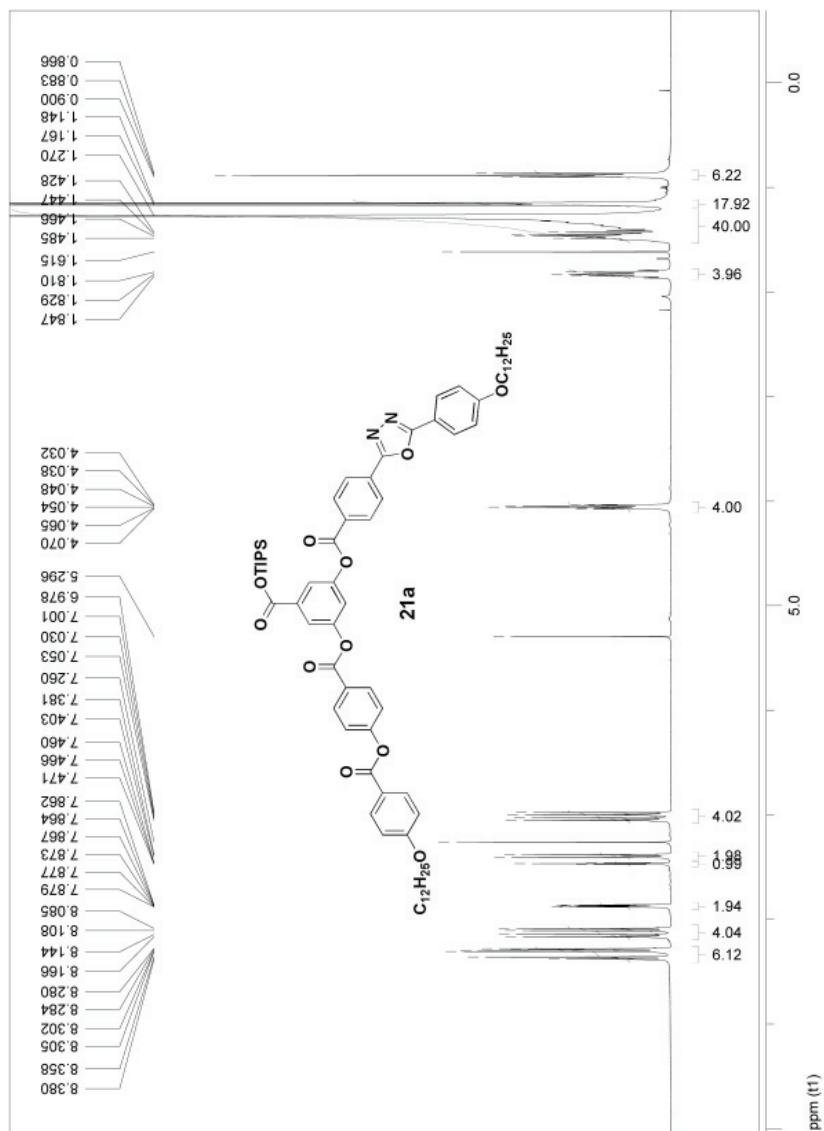


Figura A28. Espectro de RMN ^1H do composto 21a em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

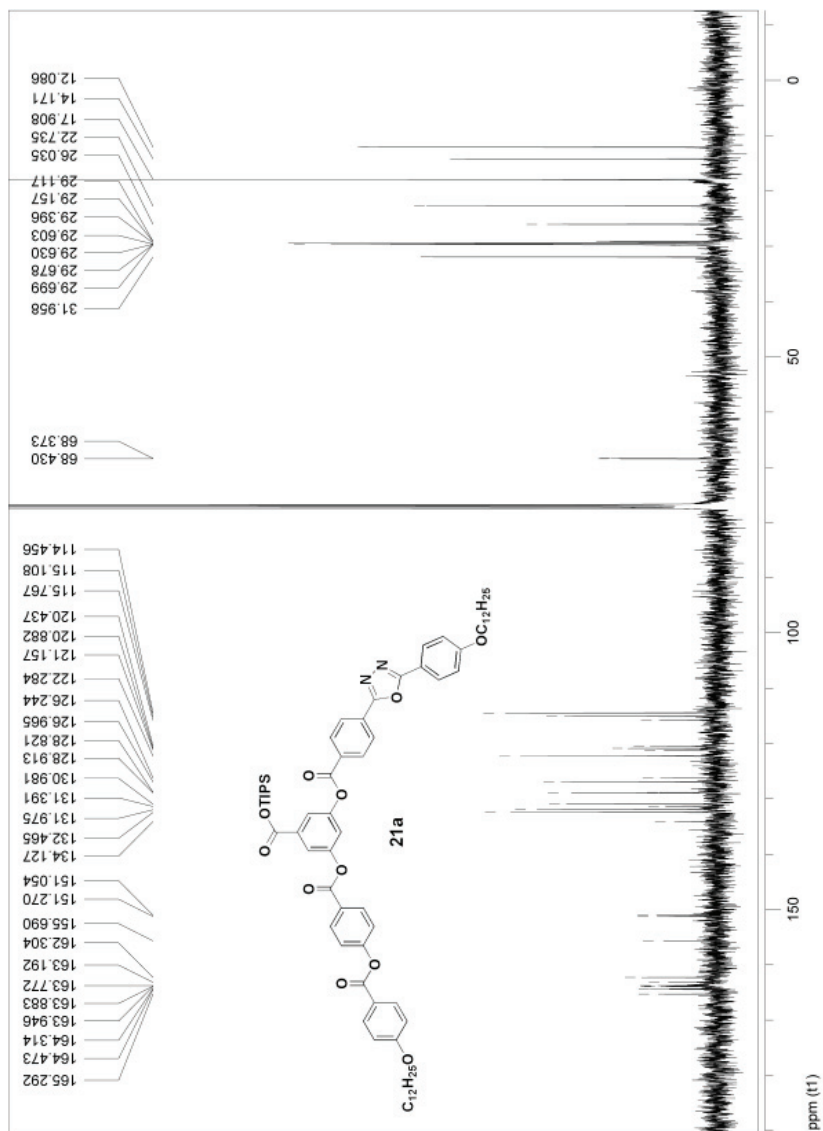


Figura A29. Espectro de RMN ^{13}C do composto 21a em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

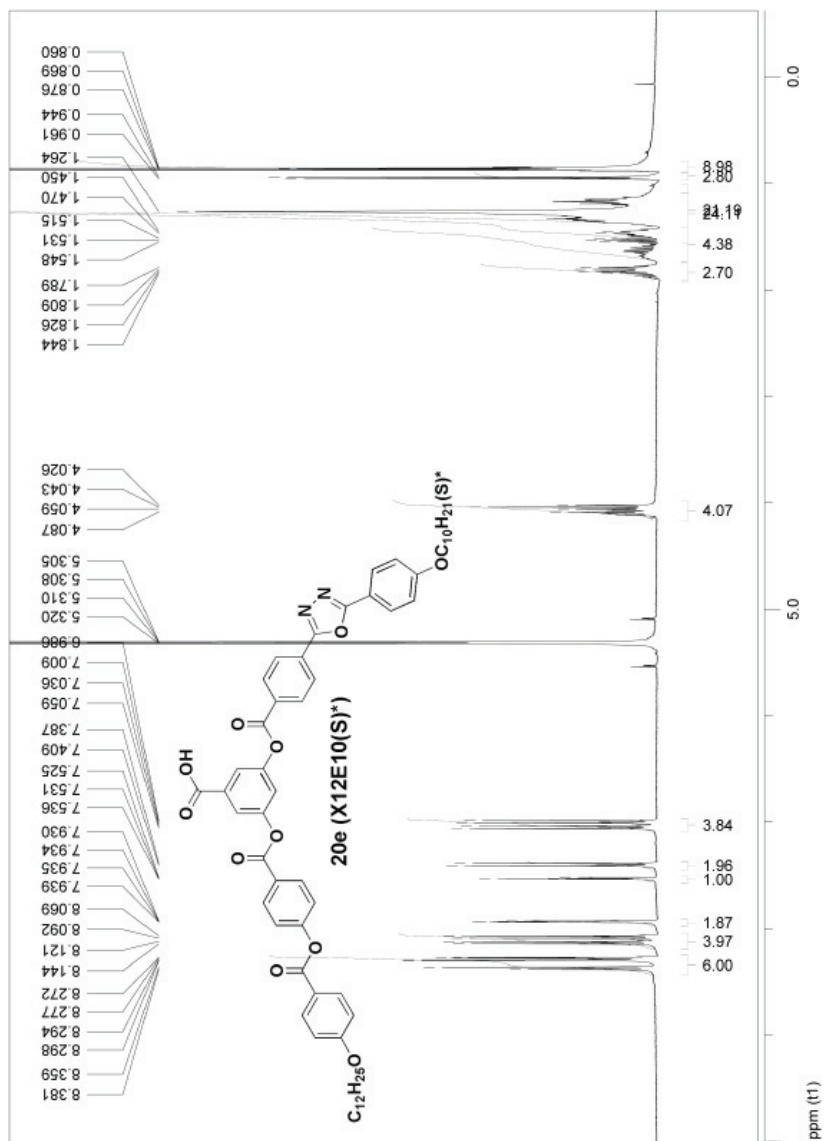


Figura A30. Espectro de RMN ^1H do composto 20e em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

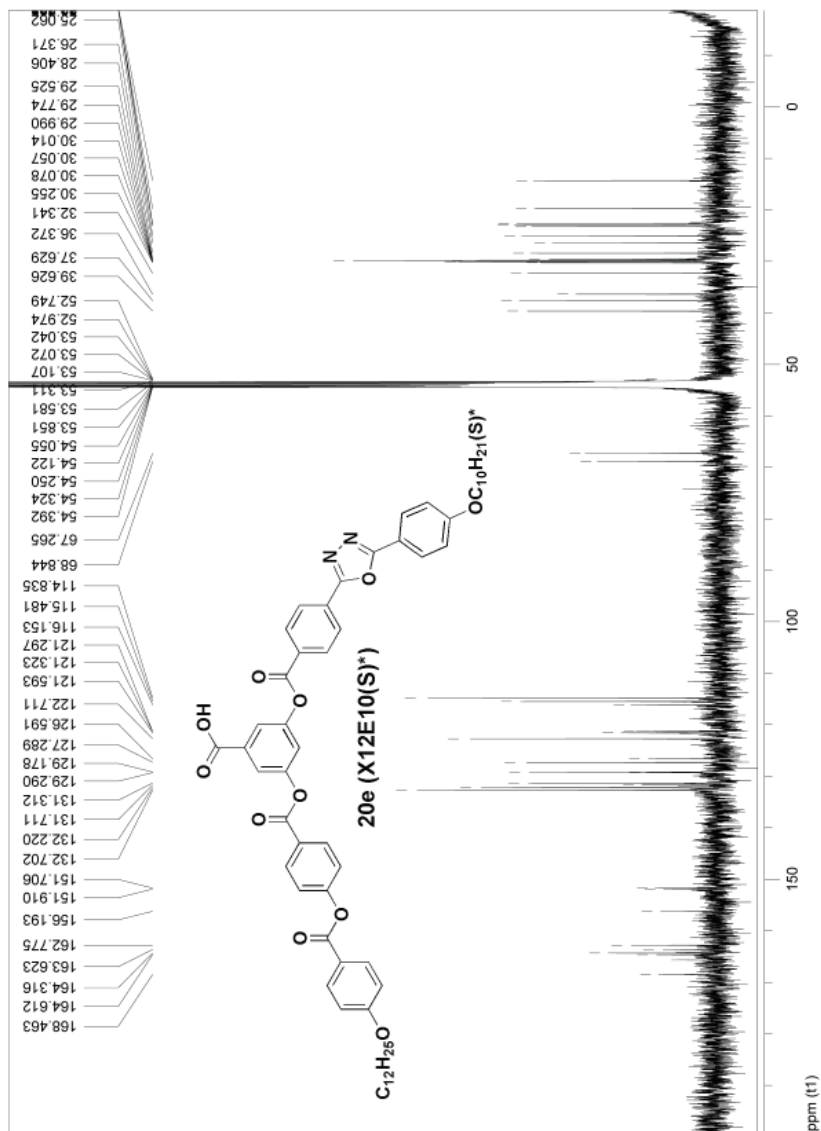
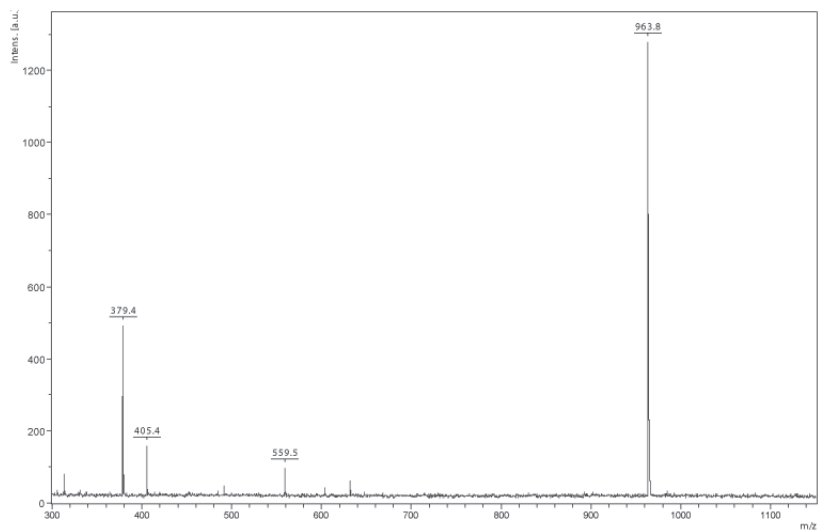
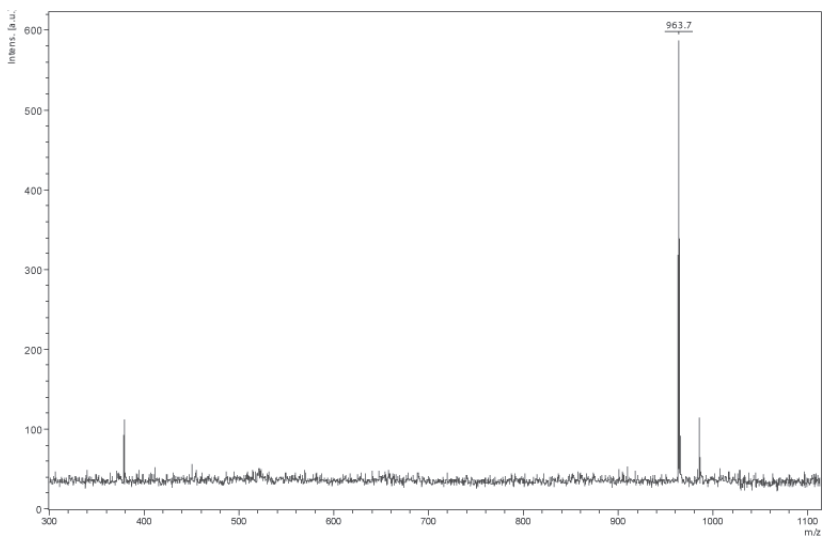
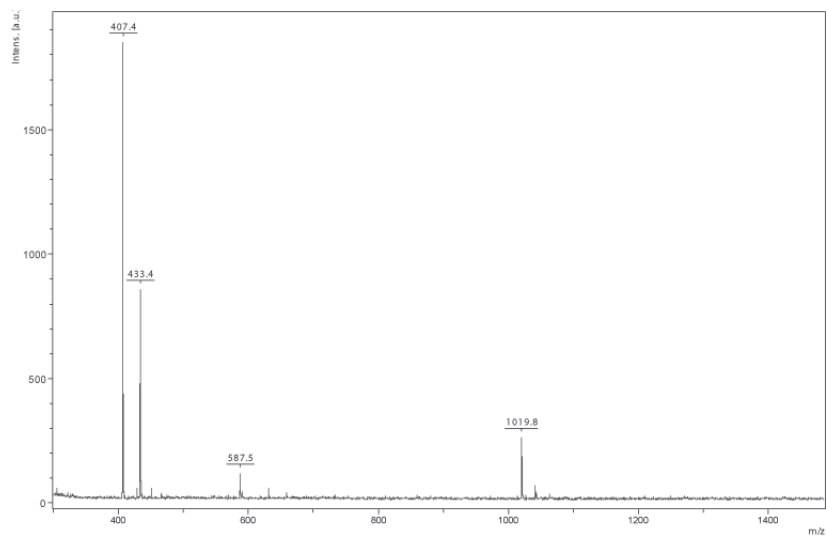


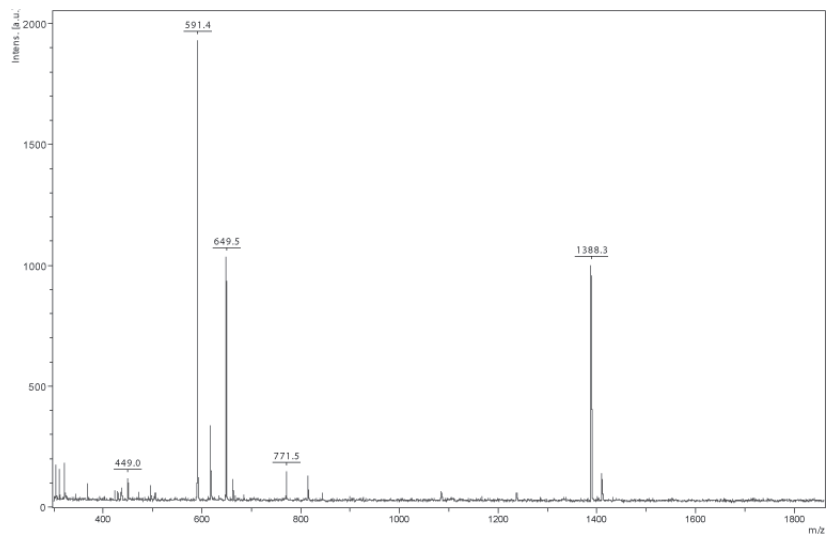
Figura A31. Espetro de RMN ^1H do composto **20e** em CDCl_3 (400Hz), TMS referência interna.

8.2. ESPECTROS DE MALDI-TOF PARA OXD E XE.

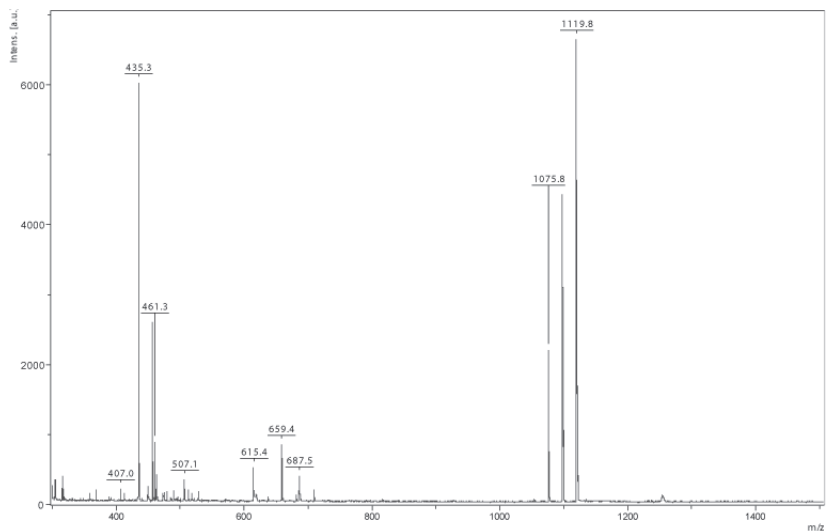
**(a)****(b)**



(c)

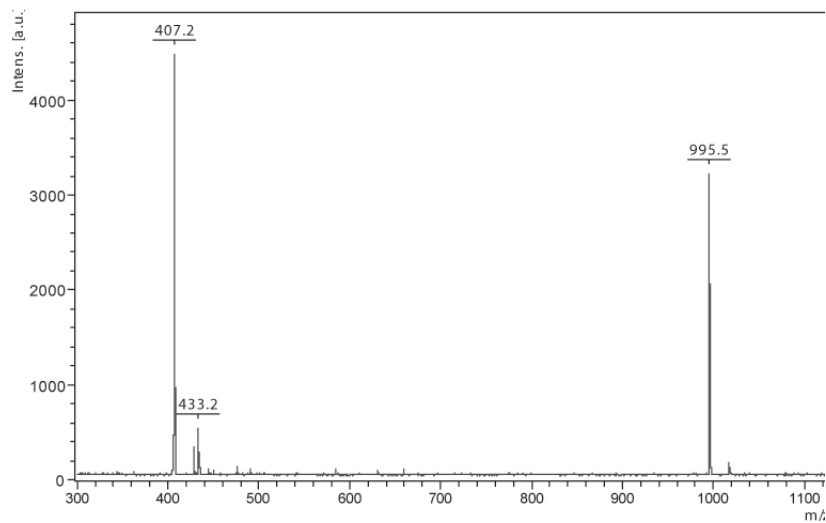


(d)

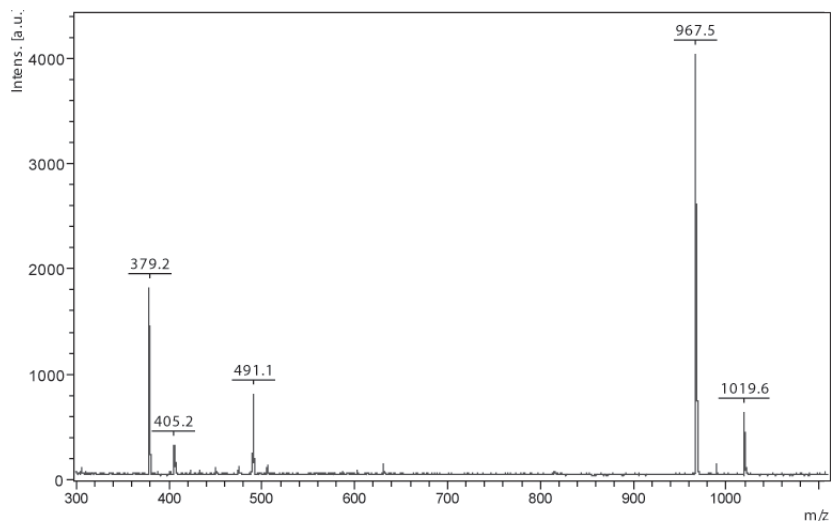
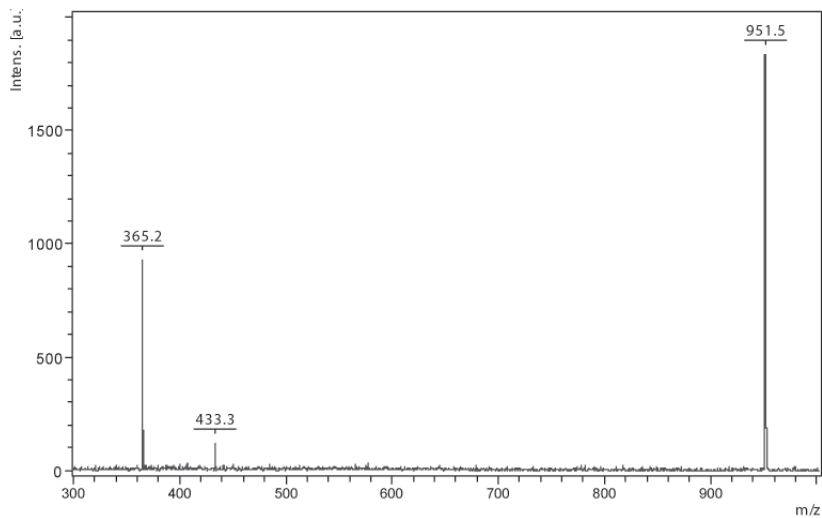


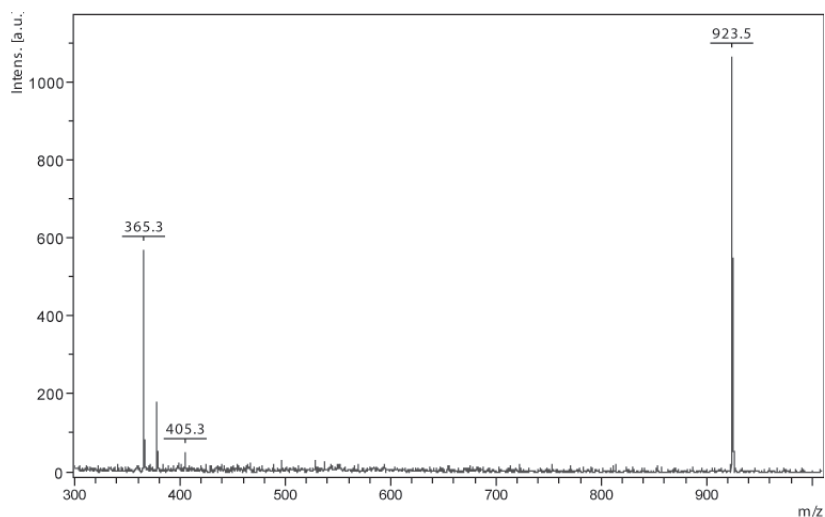
(e)

Figura A32. Espectros de MALDI-TOF (a) OXD(S)10*, (b) OXD(R)10*, (c) OXD12, (d) OXD212 (e) OXD14.



(a)

**(b)****(c)**



(d)

Figura A33. Espectros de MALDI-TOF (a) X12E12, (b) X(S)10*E12, (c) X(R)10*E12, (d) X12E(S)10*.

8.3. ESPECTROSCOPIA DE DIFUSÃO ORDENADA (DOSY)

O movimento de translação das moléculas em solução é chamado de difusão. A difusão de uma espécie química em um solvente depende do tamanho molecular, do volume hidrodinâmico, da temperatura e da viscosidade da solução.

Se for assumido que as moléculas que se difundem são esféricas com um raio efetivo r_s , a equação E1 (chamada de equação Stokes-Einstein) relaciona o coeficiente de difusão translacional, (D) com o tamanho molecular. Existem também outras equações mais complexas para quando a molécula não pode ser considerada esférica, mas essas equações dependem de outros parâmetros.¹

$$D = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_s} \quad \text{Equação E1.}$$

Equação E1. Equação de Stokes-Einstein. D é o coeficiente de difusão, k é a constante de Boltzman, T é a temperatura, η é a viscosidade da solução e r_s é o raio hidrodinâmico da molécula.

A determinação dos coeficientes de difusão mediante RMN permite analisar misturas e interações substrato-receptor, além de determinar estados agregados, formação de complexos ou presença de ligações de hidrogênio intermoleculares. De maneira direta, é possível obter informações sobre processos de associação,² bem como a determinação de valores de constantes de associação.^{3,4} Além disso, D pode se relacionar com o raio hidrodinâmico, o tamanho e massa molecular.

O experimento de DOSY (espectroscopia de difusão ordenada)^{5,6,7,8} relaciona os coeficientes de difusão (D) com a composição molecular, observando os deslocamentos químicos. Esse método tem sido amplamente aplicado no estudo de diferentes associações moleculares complexas, como açúcares,⁹ proteínas,¹⁰ polímeros, rotaxanos,^{11,12} associações formada por ligações de hidrogênio^{13,14} e polímeros líquido-cristalinos.¹⁵

Os experimentos de DOSY proporcionam um espectro pseudobidimensional, onde a dimensão de aquisição é o espectro de próton (ou outro heteroátomo) e a dimensão vertical está representada por $-\log D$ (dimensão de difusão). Todos os sinais de uma espécie molecular específica se localizam sobre a mesma linha horizontal e se correlacionam com os sinais na dimensão dos deslocamentos químicos. Cada linha horizontal representa um determinado valor de D (m^2/s^2). Quando existem misturas, o experimento de DOSY permite separar em distintos planos os sinais de cada componente de um espectro monodimensional. Também é possível quantificar, a partir da integração, a proporção de cada um para esses compostos.

Para o cálculo do coeficiente de difusão, utiliza-se a equação E2, que depende de vários parâmetros. Essa equação é conhecida como fórmula de Stejskal-Tanner,^{16,17} e relaciona a intensidade dos sinais (I) e o coeficiente de difusão (D).

$$\ln \frac{I_G}{I_0} = -D \cdot (\gamma \cdot \delta \cdot G)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \quad \text{Equação E2.}$$

Equação E2. Equação de Stejskal-Tanner, onde I_0 é a intensidade inicial, γ é a constante giromagnética (rad/G.s), G é a potência do gradiente de campo (G/cm), δ é a duração do gradiente (s) e Δ é o tempo de difusão.

O termo em parênteses $(\gamma \cdot \delta \cdot G)^2$ é conhecido como área de gradiente. Os núcleos com altos valores de γ são mais sensíveis à difusão; o hidrogênio, por exemplo, é 16 vezes mais sensível que o núcleo de carbono.

no. G é o gradiente de campo e δ geralmente gira em torno de 2 a 4 ms. O termo Δ (tempo de difusão) deve ser curto para reduzir problemas de convecção.

Durante o experimento de DOSY, são adquiridos diversos espectros monodimensionais, que mantêm idênticos todos os parâmetros, exceto pela potência do gradiente de campo G , o qual tem sua intensidade aumentada por pequenos incrementos. Para um sinal de espectro suficientemente separado pode-se realizar um ajuste da intensidade obtida frente à potência do campo gradiente usando a equação de Stejskal-Tanner (ajuste monoexponencial). Assim, é possível determinar um valor D para o sinal, isto é, de uma espécie molecular na respectiva mistura.

8.3.1. Espectros de DOSY

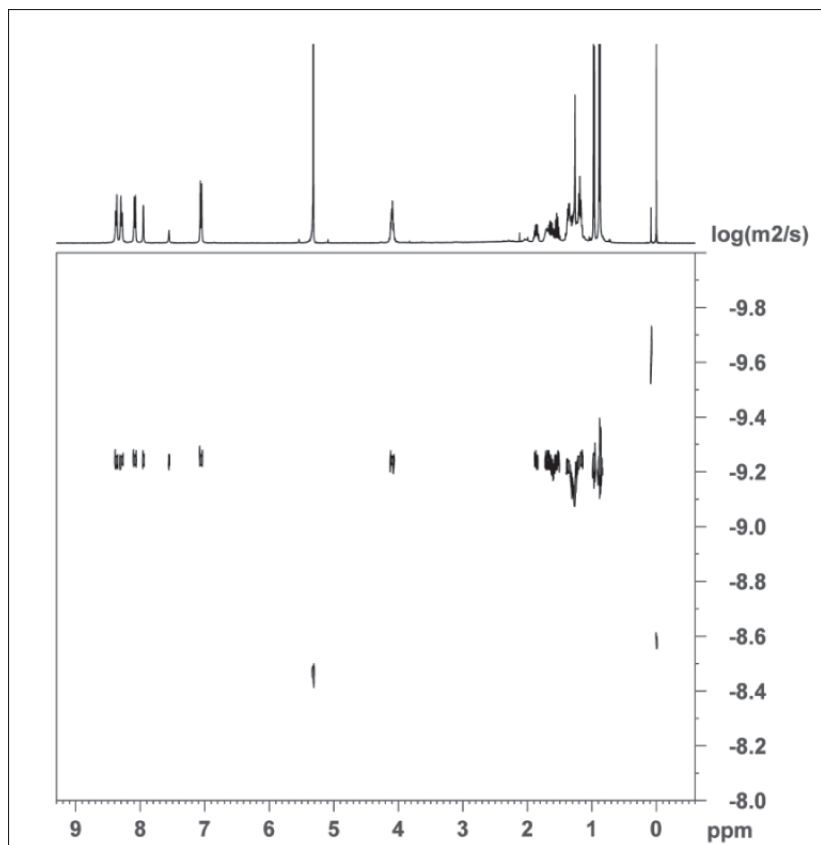


Figura A34. Espectro 2D em CD_2Cl_2 , representando os deslocamentos químicos versus coeficiente de difusão (escala logarítmica) para o ácido **OXD(S)10***.

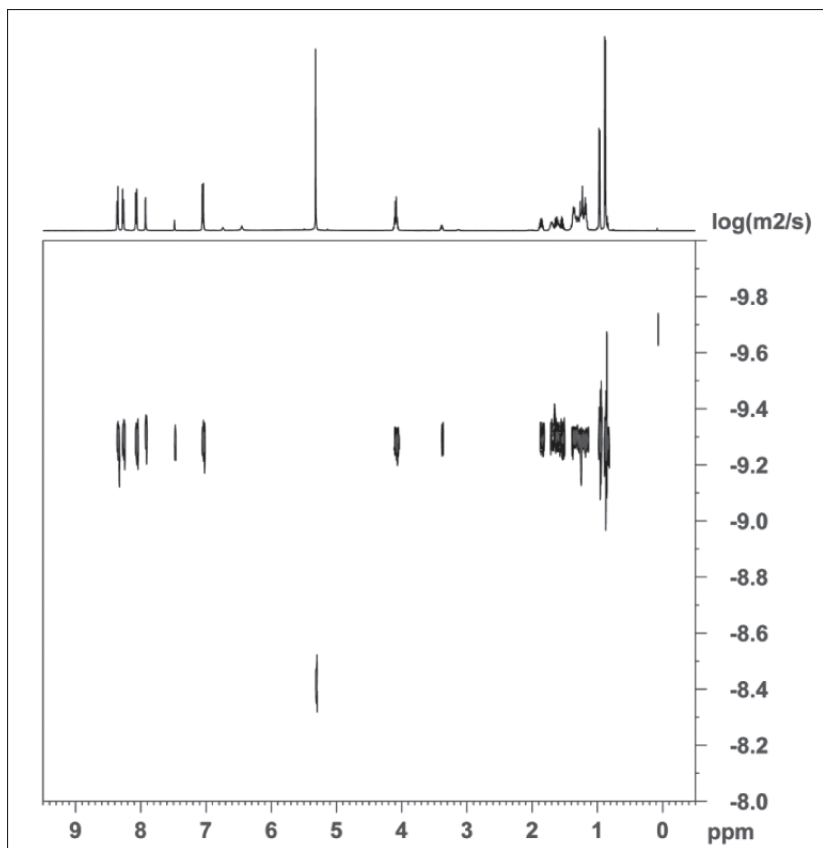


Figura A35. Espectro 2D em CD_2Cl_2 , representando os deslocamentos químicos versus coeficiente de difusão (escala logarítmica) para o complexo **M-OXD(S)10***.

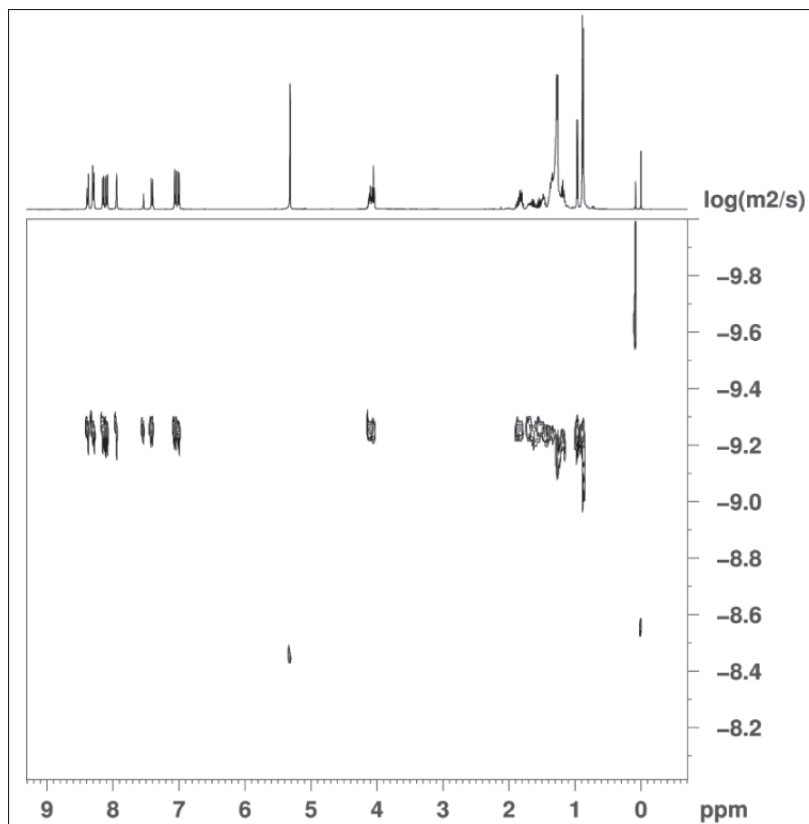


Figura A36. Espectro 2D em CD_2Cl_2 , representando os deslocamentos químicos versus coeficiente de difusão (escala logarítmica) para o ácido **X12E(S)10***.

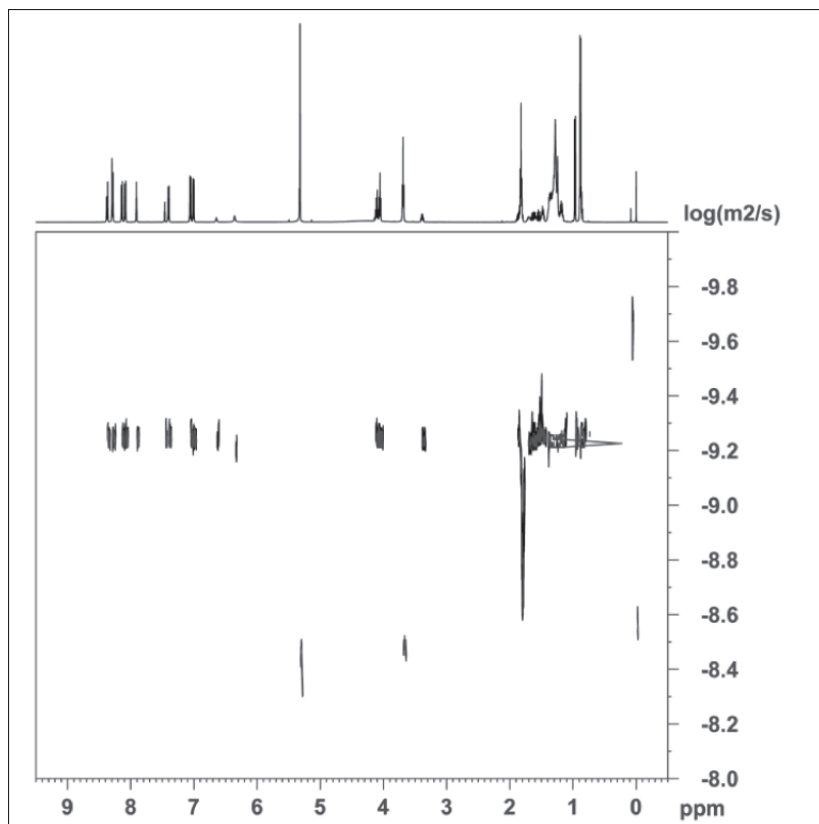


Figura A37. Espectro 2D em CD_2Cl_2 , representando os deslocamentos químicos versus coeficiente de difusão (escala logarítmica) para o complexo **M-X12E(S)10***.

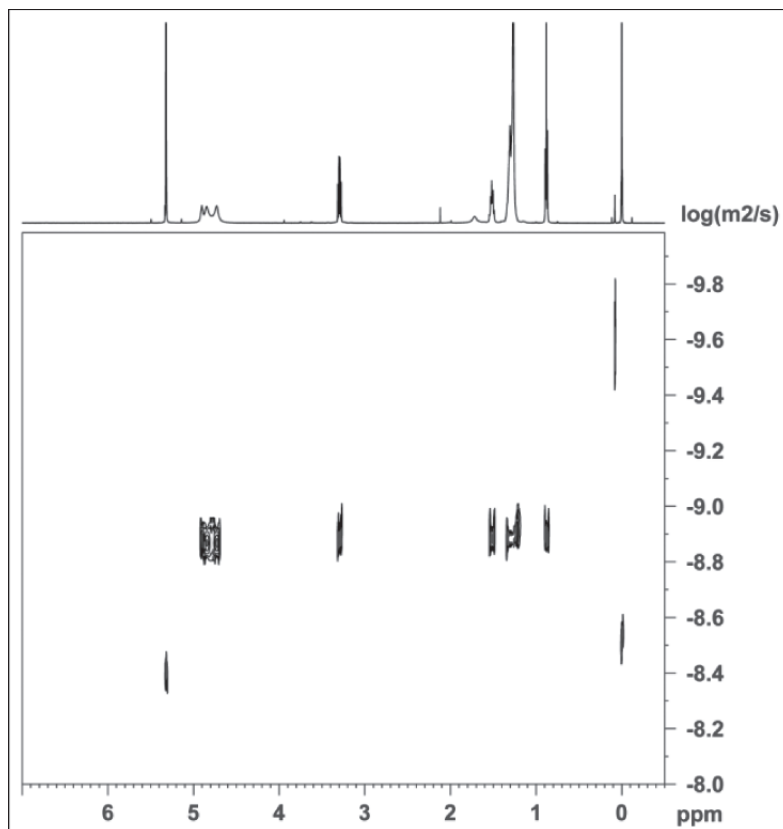


Figura A38. Espectro 2D em CD₂Cl₂, representando os deslocamentos químicos versus coeficiente de difusão (escala logarítmica) para a melamina (**M**).

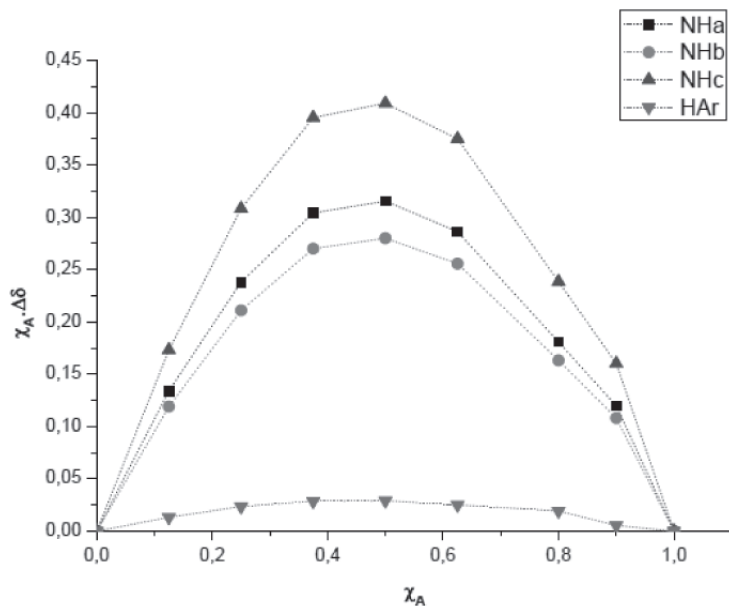
8.4. GRÁFICOS DE JOB E DETERMINAÇÃO DE K_A PARA $X12E(S)10^*$ 

Figura A39. Gráficos de Job para determinação da estequiometria do complexo $M-X12E(S)10^*$ em solução de CD_2Cl_2 . A soma das concentrações é mantida constante em 8,2 mM.

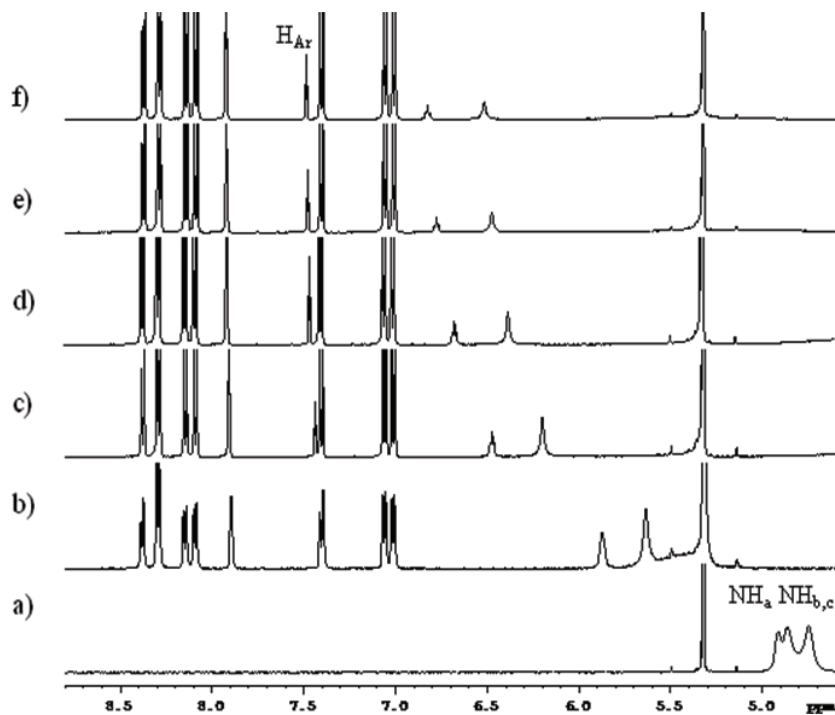


Figura A40. Espectros de RMN ^1H (500MHz) para diferentes concentrações de melamina (M) e ácido OXD em CD_2Cl_2 . a) melamina M (2.55mM) com b) 2.55 mM, c) 5.11 mM, d) 7.65 mM, e) 10.2 mM e f) 12.75 mM do ácido X12E(S)10*.

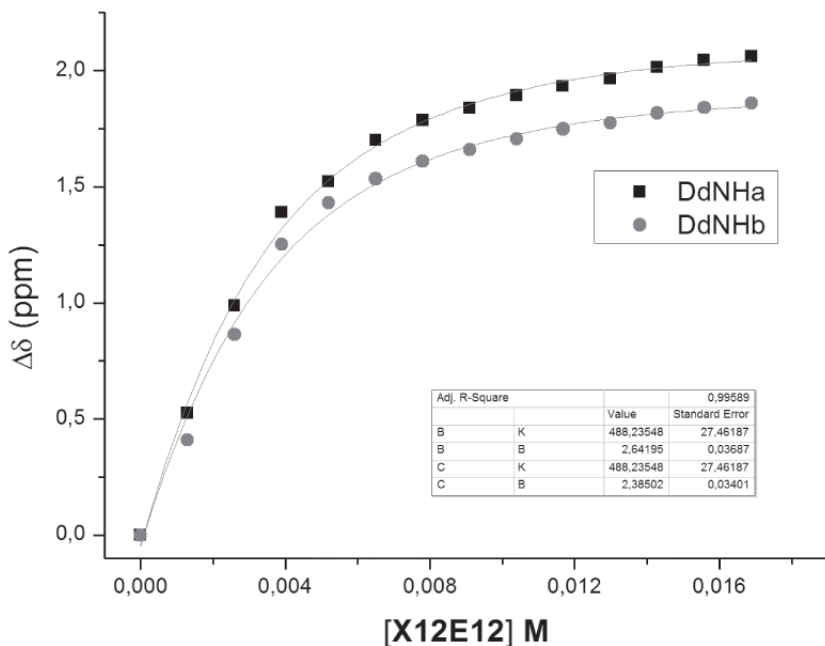


Figura A41. Gráficos de regressão não linear plotados para determinação do valor de K_a para o complexo supramolecular $M-X12E(S)10^*$ [1:1] em solução de CD_2Cl_2 .

8.5. CURVAS DE TGA PARA OXD E XE

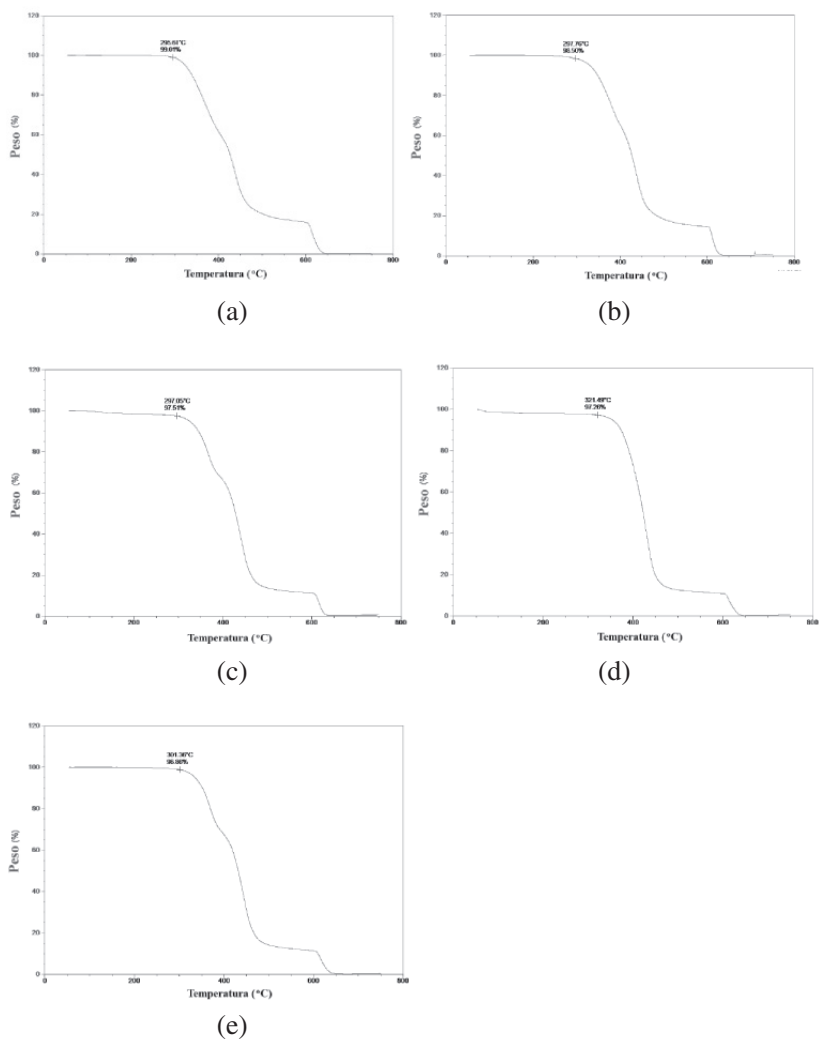


Figura A42. Termogramas de TGA (a) **OXD(S)10***, (b) **OXD(R)10***, (c) **OXD12**, (d) **OXD212** (e) **OXD14**.

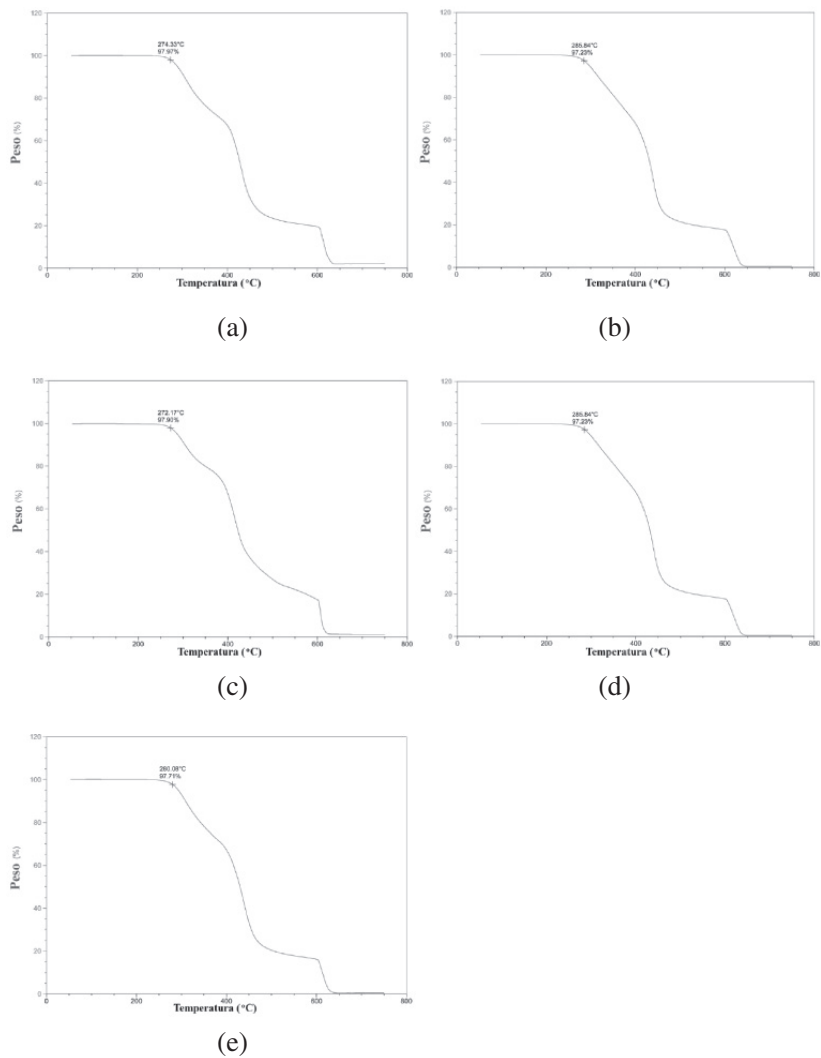
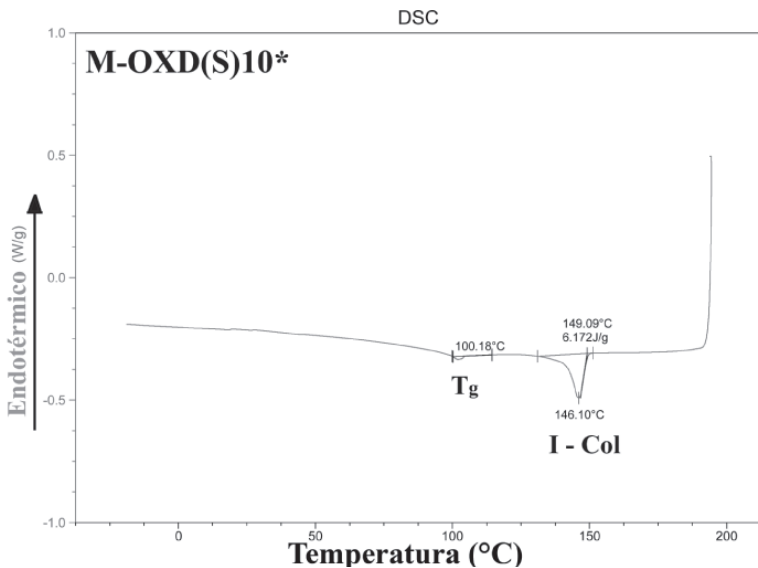
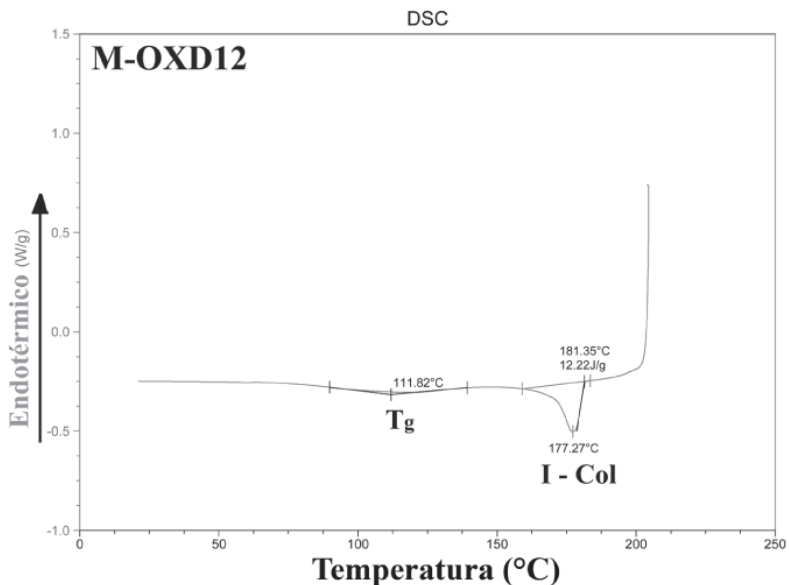


Figura A43. Termogramas de TGA (a) X12E12, (b) X(S)10*E12, (c) X(R)10*E12, (d) X(S)10*E(S)10*, (e) X12E(S)10*.

8.6. TERMOGRAMAS DE DSC PARA M-OXD E M-XE



(a)



(b)

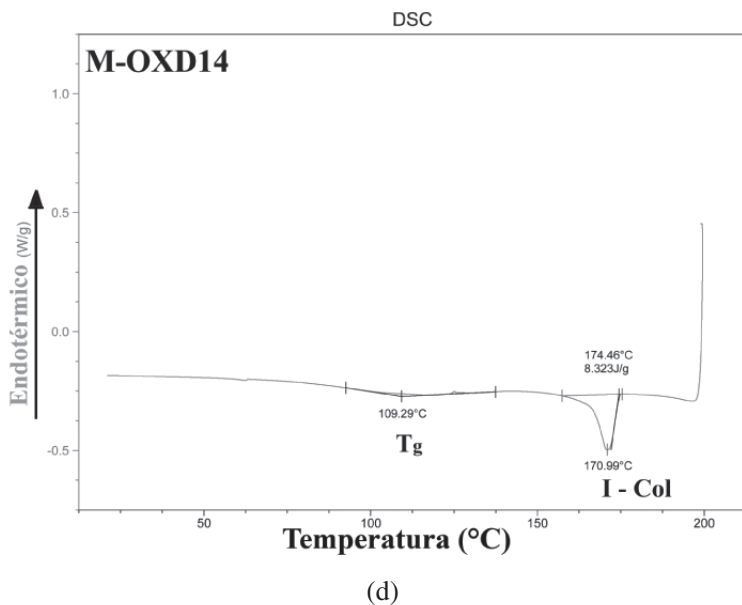
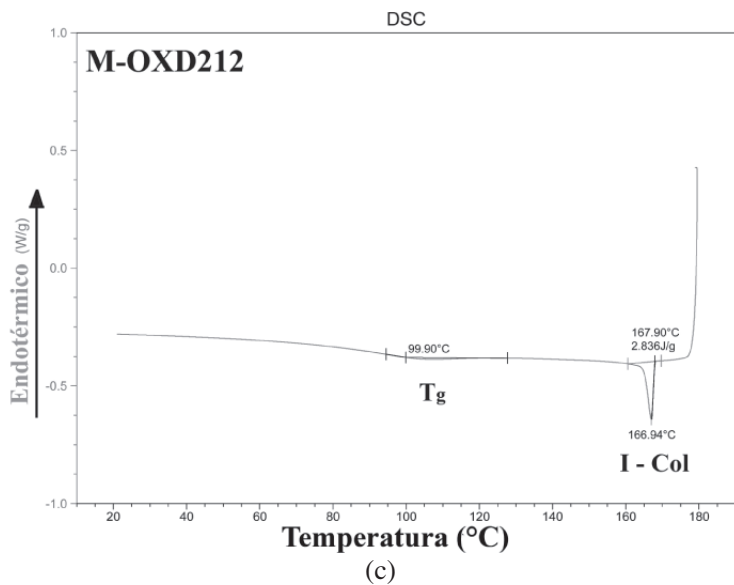
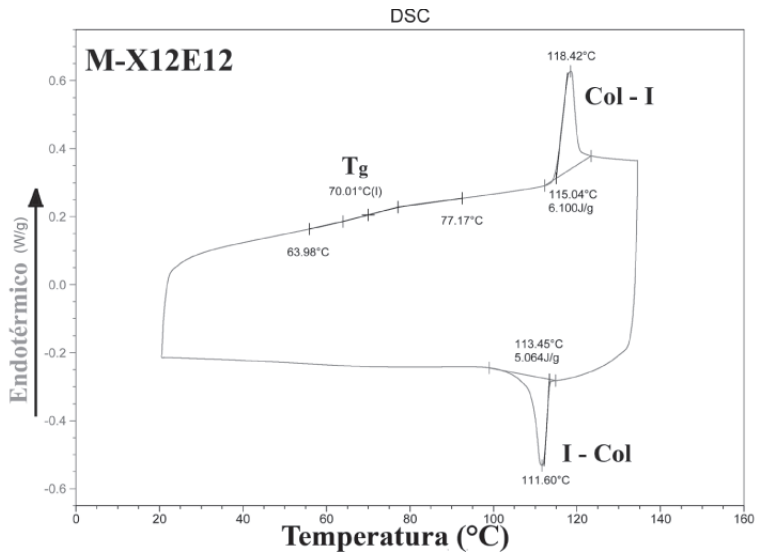
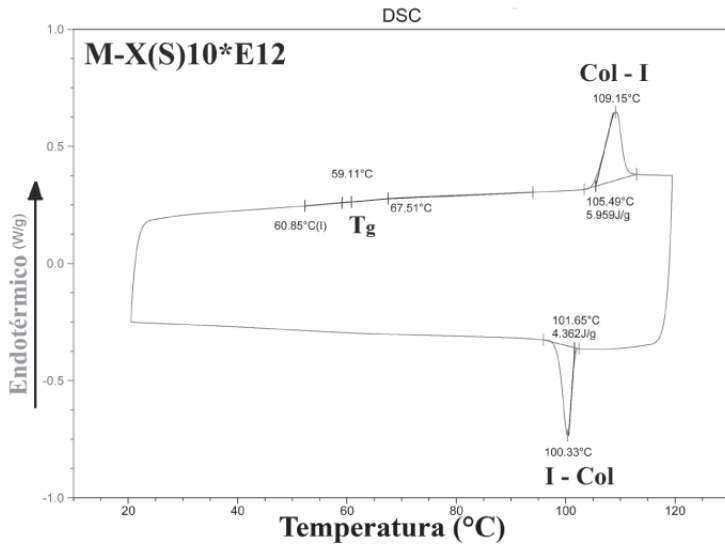


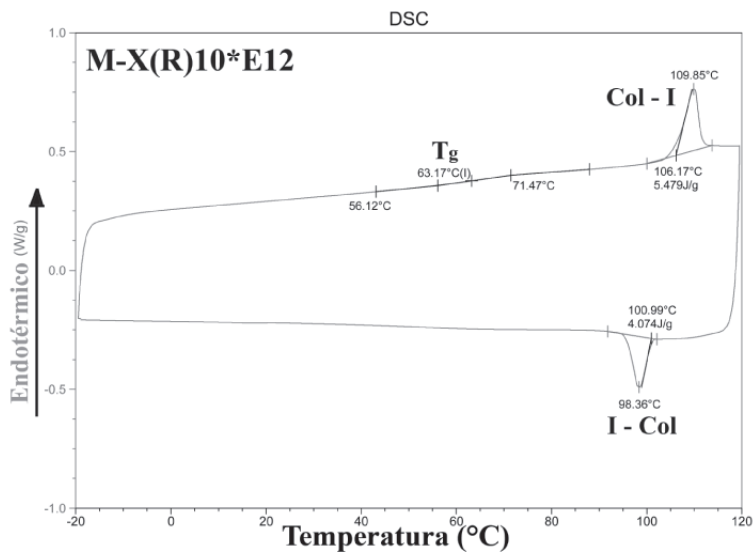
Figura A44. Termogramas de DSC (a) M-OXD(S)10*, (b) M-OXD12, (c) M-OXD212, (d) M-OXD14.



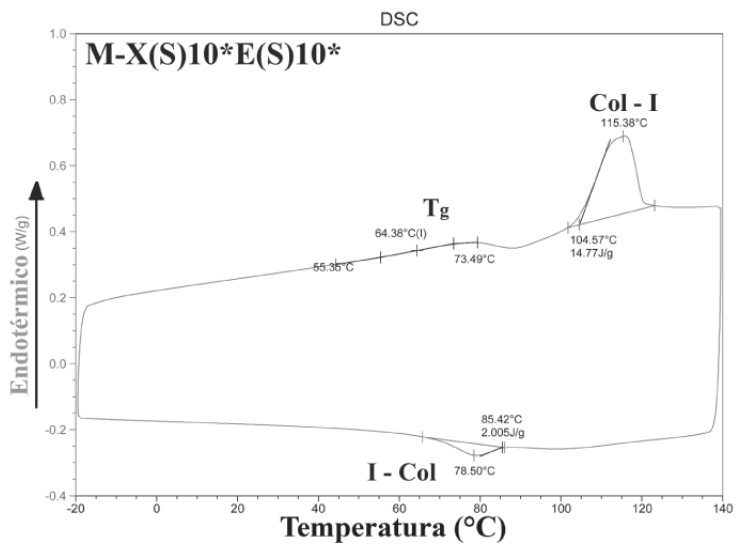
(a)



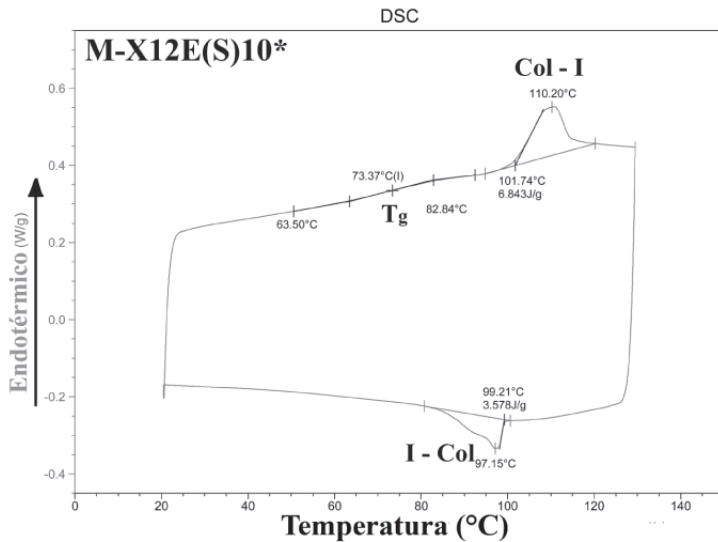
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura A45. Termogramas de DSC (a) M-X12E12, (b) M-X(S)10*E12, (c) M-X(R)10*E12, (d) M-X(S)10*E(S)10*, (e) M-X12E(S)10*.

8.7 DICROÍSMO CIRCULAR ELETRÔNICO (DC)^{18,19}

A técnica de dicróismo circular eletrônico (DC) é uma das técnicas mais potentes para as análises de estereoquímica. Essa técnica é sensível à configuração absoluta, assim como às características conformacionais que normalmente não podem ser detectadas mediante outras técnicas.

O dicróismo circular é a diferença entre a absorção de luz polarizada circularmente à esquerda e à direita (Equação E3). O dicróismo está estritamente ligado à quiralidade, porque é uma manifestação de uma discriminação entre diastereoisômeros, sendo as duas imagens espaciais dos dois feixes de luz.

$$DC = A^l - A^r$$

Equação E3.

Equação E3. Definição de dicróismo circular. A^l e A^r são as absorções de luz polarizada a esquerda e a direita, respectivamente.

Dessa equação, pode-se observar que o DC é medido somente com

relação às bandas de absorção. Um sinal de DC também é chamado de efeito Cotton. Da Equação E3, também é possível deduzir que o DC dos dois enantiômeros é sempre exatamente oposto. Por razões históricas, os instrumentos de DC normalmente medem a elipticidade (θ) em miligráus, relacionada com o DC mediante a conversão θ (mgraus) = 33000 DC.

Para cada transição eletrônica, é possível definir um dipolo de transição elétrica e outro magnético, ambos relacionados com a redistribuição eletrônica que tem lugar durante essa transição (desde um estado i até outro j). O deslocamento de carga de um lugar a outro nos dá um dipolo de transição elétrica $\vec{\mu}_{ij} \neq 0$ e a rotação desses elétrons gera um dipolo de transição magnético $\vec{m}_{ij} \neq 0$. Ambas as situações dão lugar a uma absorção de radiação, cuja intensidade (sua integral) está correlacionada com a força do seu oscilador, f (Equação E4):

$$\int f_{ij} \approx |\vec{\mu}_{ij}|^2 + |\vec{m}_{ij}|^2 \quad \text{Equação E4.}$$

Equação E4. Integral da absorção da radiação.

O deslocamento quiral mais simples, que dá lugar a um sinais de DC é ao longo de um caminho helicoidal, que implica na rotação e translação de carga. Isso significa que $\vec{\mu} \neq 0$ e $\vec{m} \neq 0$, simultaneamente, e que esses dois vetores não são ortogonais.

Analogamente à expressão anterior, a integral da banda de DC é diretamente proporcional ao produto escalar desses dois vetores. Um dos exemplos mais claros que se pode explicar a quiralidade intrínseca de um cromóforo pode ser observado no cis-dieno da Figura A46. Para esse cromóforo, existe uma transição eletrônica π - π^* a 240 nm. Caso seja calculada a transição entre os orbitais HOMO e LUMO, e se essa transição é associada aos seus dipolos de transição magnética e eletrônica, pode-se determinar o sinal no espectro de DC.²⁰ Normalmente os sistemas são muito mais complexos e não se podem seguir regras claras para a atribuição de uma determinada quiralidade.

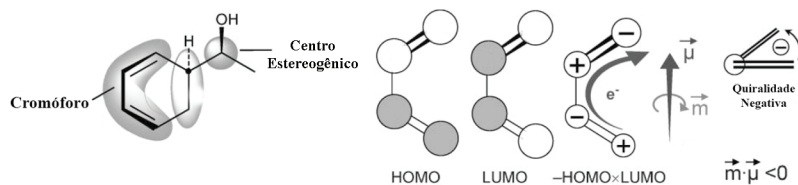


Figura A46. Cálculo do sinal de DC esperado para um dieno com um centro quiral. Os orbitais positivos e negativos estão calculados multiplicando o sinal dos orbitais HOMO e LUMO. A quiralidade é negativa porque os vetores de transição têm sentidos opostos.

Existe uma perturbação especial quando dois cromóforos estão muito próximos no espaço (não necessariamente na mesma molécula). Nesse caso, cada cromóforo é, ao mesmo tempo, ativo e passivo com respeito ao outro e ambos se perturbam mutuamente, sendo esse efeito máximo quando os cromóforos são idênticos. Nessa situação, diz-se que existe um acoplamento éxciton. Como consequência, os estados excitados de igual valor (logo degenerados) se desdobram em dois estados separados por uma quantidade $2V_{12}$, chamado de desdobramento de Davydov (Equação E5), e que se aproxima a um termo de tipo coulômbico (representação Figura A47).

$$V_{12} = \frac{\mu_1 \mu_2}{r_{12}^3} \left[\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 - 3(\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_{12})(\vec{e}_2 \cdot \vec{e}_{12}) \right] \quad \text{Equação E5.}$$

Equação E5. Desdobramento de Davidov em um acoplamento éxciton, onde μ_1 , μ_2 e r_{12} são as intensidades e a distância mútua dos dois dipolos de transição, e \vec{e} são os vetores unidade.

O desdobramento dos estados excitados se reflete em uma absorção de UV-vis mais larga e centrada no comprimento de onda λ_0 do cromóforo isolado. O DC depende do produto $V_{12} \cdot \vec{r}_{12} \cdot \mu_1 \cdot \mu_2$: da intensidade do acoplamento e é diretamente proporcional à quarta potência da força dipolar e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre os cromóforos. Dessa maneira, espera-se obter acoplamentos fortes quando dois cromóforos estão próximos em energia e próximos no espaço e seu

sinal dependerá da configuração e conformação da molécula em função dos três ângulos α , β e γ , representados na Figura A46.

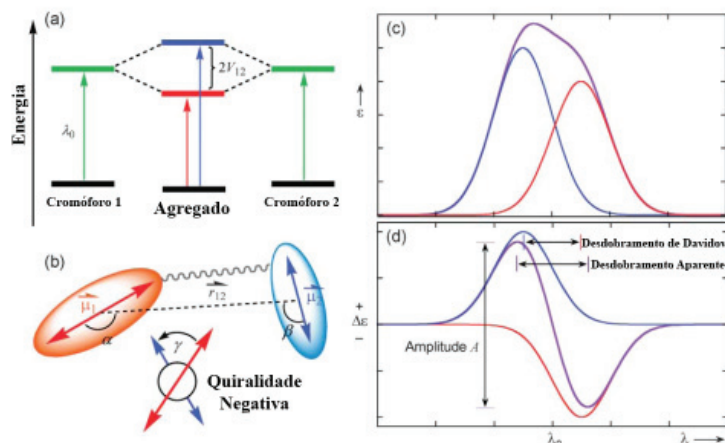


Figura A47. (a) A divisão dos estados excitados de dois cromóforos degenerados ligados por um espaçador quiral. (b) Definição da geometria necessária para a previsão do sinal de CD. Espectros de absorção (c) e CD (d) esperados no caso de uma separação exciton como mostrado em (a): componentes isolados nos espectros de linhas em azul e vermelho, espectros resultantes em linhas grossas na cor violeta.

Algumas variáveis experimentais podem vir a influenciar na obtenção dos espectros de DC. A Figura A48 mostra exemplos onde, dependendo da distância entre os cromóforos no espaço, os espectros de DC podem ser influenciados tanto na forma quanto na intensidade. Isso pode fazer com que o acoplamento exciton não tenha a forma de curva com ponto de inflexão em zero ou que a intensidade dessa curva seja maior ou menor.²¹ Experimentos desse tipo não foram realizados neste trabalho, mas sabendo da grande tendência de empilhamento para esses materiais **M-OXD** e **M-XE** (e com a distância calculada entre as moléculas de 3,4-3,5Å) é possível visualizar esse efeito nos espectros de DC para **M-X(S)10*E12** e **M-X(R)10*E12**, onde se percebe um alargamento do sinal de DC com relação ao sinal de absorbância dos respectivos complexos.

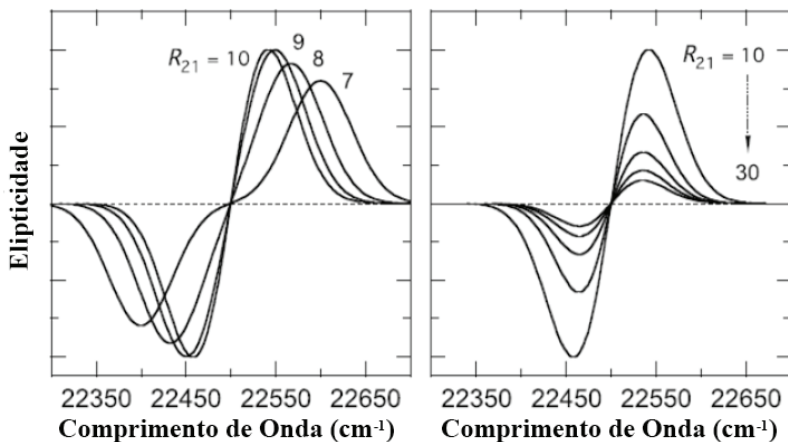


Figura A48. Acoplamento éxciton calculado para espectros de DC de homodímeros com uma distância entre cromóforos de 7 a 10 Å (esquerda), e de 10 a 30 Å (direita). Uma proximidade grande entre os cromóforos pode deformar o formato do acoplamento éxciton, porém uma maior distância pode diminuir o sinal de DC.

Outro fator experimental que pode afetar os sinais de DC pode ser originado devido à existência de artefatos (sinais oriundos de razões alheias à medida) derivados de uma organização ou ordem orientacional ou posicional das moléculas. Dessa forma, é necessário separar o efeito da quiralidade proveniente do material da absorção dicróica devido à orientação de domínios dentro da amostra (dicróísmo linear). Para realizar essa correção do efeito de dicróísmo linear foram realizadas seis medidas de DC para cada amostra. A Figura A49 mostra as seis diferentes medidas de DC e absorbância realizadas sobre o filme do composto **M-X(S)10*E12**, com rotações de 60° sobre o plano do feixe de luz. A média dessas medidas é tomada como o espectro real de DC. Em geral, espera-se que essas medidas não variem muito mais que 10% para a média dos sinais ser válida. Além disso, conforme foi apresentado no Capítulo 4, os espectros de DC de compostos enantiômeros devem sempre ser de sinais contrários para os compostos **M-OXD(S)10***; **M-OXD(S)10*** e **M-X(S)10*E12**; **M-X(R)10*E12**.

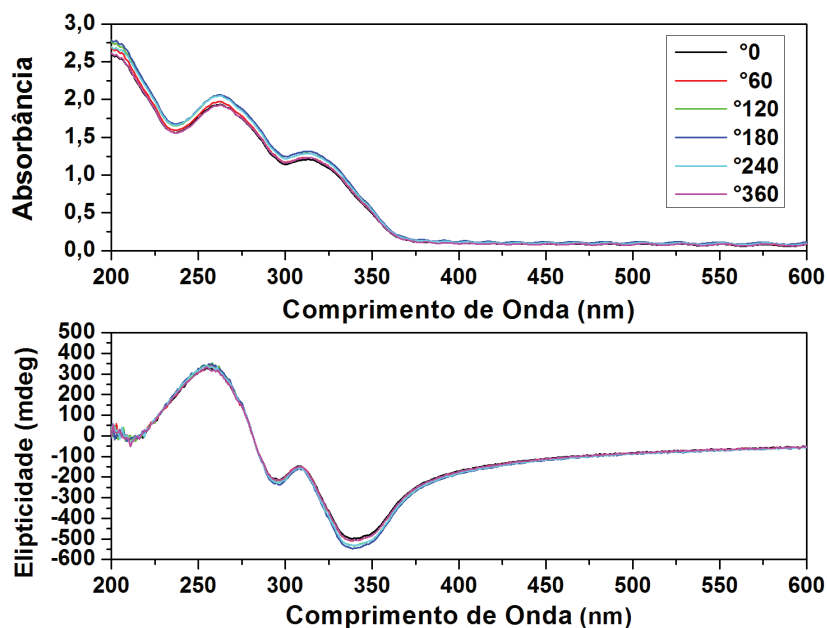


Figura A49. Espectros de (a) absorvância e (b) DC obtidos a partir de filmes finos em mesofase (25°C) para o complexo M-X(S)10*E12, medidas realizadas girando a amostra 60°C no plano perpendicular ao feixe de luz.

8.8 Referências

- (1) JOHNSON, C. S. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*. Reino Unido: John Wiley and Sons, **1996**.
- (2) KAUCHER, M. S.; LAM, Y.-F.; PIERACCINI, S.; GOTTARELLI, G.; DAVIS, J. T. Using Diffusion NMR To Characterize Guanosine Self-Association: Insights into Structure and Mechanism. *Chemistry – A European Journal* [S.I.], v. 11, n. 1, p. 164-173, **2005**.
- (3) FIELDING, L. Determination of Association Constants (Ka) from Solution NMR Data. *Tetrahedron* [S.I.], v. 56, n. 34, p. 6151-6170, **2000**.

- (4) CAMERON, K. S.; FIELDING, L. NMR diffusion coefficient study of steroid–cyclodextrin inclusion complexes. *Magnetic Resonance in Chemistry* [S.I.], v. 40, n. 13, p. S106-S109, **2002**.
- (5) COHEN, Y.; AVRAM, L.; FRISH, L. Diffusion NMR Spectroscopy in Supramolecular and Combinatorial Chemistry: An Old Parameter—New Insights. *Angewandte Chemie International Edition* [S.I.], v. 44, n. 4, p. 520-554, **2005**.
- (6) JOHNSONJR, C. S. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* [S.I.], v. 34, n. 3-4, p. 203-256, **1999**.
- (7) PRICE, W. S. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part II. Experimental aspects. *Concepts in Magnetic Resonance* [S.I.], v. 10, n. 4, p. 197-237, **1998**.
- (8) CALLAGHAN, P. T.; CODD, S. L.; SEYMOUR, J. D. Spatial coherence phenomena arising from translational spin motion in gradient spin echo experiments. *Concepts in Magnetic Resonance* [S.I.], v. 11, n. 4, p. 181-202, **1999**.
- (9) DÍAZ, M. D.; BERGER, S. Studies of the complexation of sugars by diffusion-ordered NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research* [S.I.], v. 329, n. 1, p. 1-5, **2000**.
- (10) LUCAS, L. H.; LARIVE, C. K. Measuring ligand-protein binding using NMR diffusion experiments. *Concepts in Magnetic Resonance Part A* [S.I.], v. 20A, n. 1, p. 24-41, **2004**.
- (11) ZHAO, T.; BECKHAM, H. W.; GIBSON, H. W. Quantitative Determination of Threading in Rotaxanated Polymers by Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy. *Macromolecules* [S.I.], v. 36, n. 13, p. 4833-4837, **2003**.

- (12) ZHAO, T.; BECKHAM, H. W. Direct Synthesis of Cyclodextrin-Rotaxanated Poly(ethylene glycol)s and Their Self-Diffusion Behavior in Dilute Solution. *Macromolecules* [S.I.], v. 36, n. 26, p. 9859-9865, **2003**.
- (13) CABRITA, E. J.; BERGER, S. HR-DOSY as a new tool for the study of chemical exchange phenomena. *Magnetic Resonance in Chemistry* [S.I.], v. 40, n. 13, p. S122-S127, **2002**.
- (14) KAPUR, G. S.; CABRITA, E. J.; BERGER, S. The qualitative probing of hydrogen bond strength by diffusion-ordered NMR spectroscopy. *Tetrahedron Letters* [S.I.], v. 41, n. 37, p. 7181-7185, **2000**.
- (15) PÉREZ-MÉNDEZ, M.; BERENGUEL, R. M.; GARRIDO, L.; MARTÍN-PASTOR, M. Self-Association and Stereoselectivity in a Chiral Liquid-Crystal Colesteric Polymer Formed under Achiral Conditions. *Macromolecules* [S.I.], v. 36, n. 21, p. 8049-8055, **2003**.
- (16) STEJSKAL, E. O.; TANNER, J. E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *The Journal of Chemical Physics* [S.I.], v. 42, n. 1, p. 288-292, **1965**.
- (17) TANNER, J. E. Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies. *The Journal of Chemical Physics* [S.I.], v. 52, n. 5, p. 2523-2526, **1970**.
- (18) BEROVA, N.; BARI, L. D.; PESCIPELLI, G. Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds. *Chemical Society Reviews* [S.I.], v. 36, n. 6, p. 914-931, **2007**.
- (19) NAKANISHI, K.; BEROVA, N.; WOODY, R. W. *Circular Dichroism: Principles and Applications*. 2°. ed. Nueva York, EUA: Wiley- VCH, **2000**.

-
- (20) SNATZKE, G. Circular Dichroism and Absolute Conformation: Application of Qualitative MO Theory to Chiroptical Phenomena. *Angewandte Chemie International Edition in English* [S.I.], v. 18, n. 5, p. 363-377, **1979**.
- (21) PARSON, W. W. *Modern Optical Spectroscopy*. Berlín, Alemanha: Springer-Verlag, **2007**.

9 ARTIGO PUBLICADO

Luminescent columnar liquid crystals generated by self-assembly of 1,3,4-oxadiazole derivatives†

André A. Vieira,^{a*} Hugo Gallardo,^a Joaquín Barberá,^b Pilar Romero,^b José Luis Serrano^b and Teresa Sierra^{a,b}

Received 29th December 2010, Accepted 22nd February 2011

DOI: 10.1039/c0jm04570e

Five new V-shaped acids derived from 1,3,4-oxadiazole are described. These compounds were used to prepare supramolecular complexes *via* hydrogen bonding interactions with 2,4-diamino-6-dodecylamino-1,3,5-triazine in a 3 : 1 ratio. The formation of the complexes was evidenced by infrared and NMR techniques. All the complexes were studied by polarizing optical microscopy, differential scanning calorimetry and small-angle X-ray diffraction. Rectangular and hexagonal columnar mesophases were observed for the complexes at room temperature, without signs of crystallization. Circular dichroism studies demonstrated that, in the liquid crystalline state, these materials show supramolecular optical activity. It is proposed that this phenomenon arises due to a helical columnar organization. Furthermore, the complexes display strong blue light emission in solution, with good photoluminescence quantum yields, and in the mesophase. These materials could therefore be promising candidates for optoelectronic applications.

Introduction

Since the discovery of mesomorphism promoted by hydrogen bonding in organic compounds by Bennett and Jones¹ in 1939, many liquid crystals (LCs) based on self-organized H-bonded systems have been studied.² The great interest in this research area is stimulated by several examples in nature that are capable of forming highly organized structures.³ Among self-organized LC systems based on H-bonding interactions are the columnar organizations.⁴ Columnar liquid crystals exhibit a molecular organization that allows the transport of energy or charge.⁵ These materials have applications such as semiconductors, photoconductors, organic light emitting diodes (OLED) and photovoltaic cells.⁶ Moreover, columnar mesophases are an interesting starting point for the achievement of helical architectures that allow the expression of supramolecular chirality.⁷ The reproduction⁸ and control⁹ of these helical architectures have been the subject of recent works because this can endow a material with unique properties.¹⁰ Within this context, helical organization has been studied to evaluate the impact of light emission from columnar liquid crystals, especially for metallomesogens.¹¹ The possibility of obtaining polarized light emission through supramolecular structures appears to be a major challenge in this field.¹²

The 1,3,4-oxadiazole heterocycle is well known in the literature for exhibiting high photoluminescence and electron-accepting properties as well as for its high thermal and hydrolytic stability and resistance to oxidative degradation.¹³ The introduction of a 1,3,4-oxadiazole ring into an aromatic core may also lead to fluorescence properties in the molecule, generate a significant lateral dipole moment and also give a bent rigid core.

We describe here the synthesis and characterization of a novel series of asymmetric V-shaped acids derived from 1,3,4-oxadiazole. A mixture of the 2,4-diamino-6-dodecylamino-1,3,5-triazine and the oxadiazole acids in a 1 : 3 ratio gives rise to supramolecular complexes through H-bonds. These complexes have an H-bonded core designed to generate mesomorphism, fluorescence and helical superstructures.

Synthesis

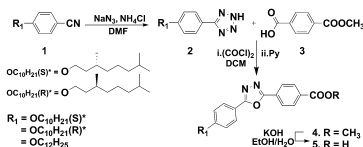
The melamine derivative 2,4-diamino-6-dodecylamino-1,3,5-triazine (**M**) was prepared by the reaction of dodecylamine with 2,4-diamino-6-chloro-1,3,5-triazine using sodium hydrogen carbonate as a base.¹⁴ The V-shaped acids **X12E12**, **X(S)10*E12**, **X(R)10*E12**, **X(S)10*E(S)10*** and **X12E(S)10*** were prepared according to the synthetic pathway outlined in Schemes 1 and 2.

The synthetic route for the acids begins with the 4-alkoxybenzonitriles **1**, which were used to obtain the respective tetrazole heterocycles **2** by Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition using sodium azide and ammonium chloride in DMF.¹⁵ The tetrazole compounds **2** were reacted with freshly prepared methyl 4-(chlorocarbonyl)benzoate in pyridine to afford the 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles¹⁶ **4** in good yields (68–93%). We also tested a different methodology to obtain the 1,3,4-oxadiazole

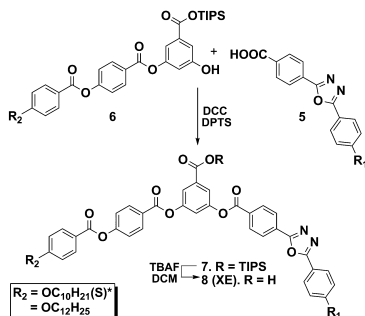
^aDepartamento de Química, INCT-Catálise, Universidade Federal de Santa Catarina—UFSC, 88040-900 Florianópolis-SC, Brazil. E-mail: hugo@qmc.ufsc.br; Tel: +55 48 37219544

^bInstituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza—CSIC, 50009 Zaragoza, Spain. E-mail: tsierra@unizar.es; Fax: +34 976 762286; Tel: +34 976 762278

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c0jm04570e



Scheme 1 Synthetic route for the intermediate acids 5.



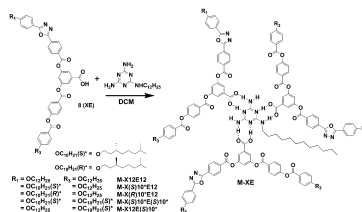
Scheme 2 Synthesis of the final acids 8 (XE).

intermediate, which used benzyl 4-(2H-tetrazol-5-yl)benzoate and 4-alkoxybenzoyl chloride, but the yields were very poor (1–3%). The carbonyl group in the 4-position with respect to the tetrazole ring probably inhibits the progress of this reaction. The acid intermediates 5 were obtained in quantitative yield by simple hydrolysis of the ester function of compounds 4 with potassium hydroxide in ethanol/water. Compounds 7 were obtained by esterification of phenol¹⁷ 6 with the respective acid 5 using *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) and *N,N*-dimethylamino)pyridinium 4-toluenesulfonate (DPTS) in dichloromethane (Scheme 2).

The desired final acids 8 (XE) were obtained in good yields (75–95%) by deprotection of the triisopropylsilyl intermediate with tetra-*n*-butylammonium fluoride in dichloromethane (see ESI†). The structures and purities of the XE compounds were verified by ¹H and ¹³C NMR, elemental analysis, and MALDI-TOF (see ESI†).

Results and discussion

Having synthesized and characterized the final acids (XE) and the melamine (M), the complexes M-XE were prepared (Scheme 3). The complexes were prepared by dissolving both compounds in dichloromethane, mixing them in the ratio 1 mole of melamine to 3 moles of acid XE and allowing the solvent to evaporate by stirring the solution at room temperature.



Scheme 3 General preparation of the complexes M-XE from 3 eq. of the acids (XE) and 1 eq. of the triazine (M).

The formation of the complexes M-XE was studied by IR and NMR spectroscopy (see ESI†). The IR spectra of the acids XE differed from those of the complexes M-XE, especially in the regions corresponding to carbonyl, –COOH and N–H groups, which are responsible for the interactions between molecules. An effective shift of the carbonyl group stretching band from 1744 to 1735 cm^{–1} was observed after formation of the complex M-XE12E12.

The ¹H NMR spectra clearly show the formation of complexes, assuming that there is a rapid equilibrium between the complex and its components.⁸⁶ Large displacements were also observed for the five NH groups of the melamine complexes as these are responsible for the hydrogen bonds. The downfield shifts of the five N–H hydrogens of melamine (M) are shown in Fig. 1.

The proton of the amino group with the dodecyl chain is shifted from 5.20 to 6.84 ppm on complexation. The four protons of the primary amino groups of the melamine are shifted downfield, from 5.32 to 6.48 ppm, and a broad peak is observed at 5–7 ppm after interaction with the acid M-X(S)10⁶E(S)10⁶ in CDCl₃. Likewise, the protons of the *N*-methylene group of the melamine alkyl chain and the hydrogens of the central aromatic

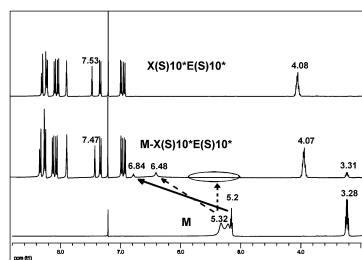


Fig. 1 ¹H NMR spectrum of the acid X(S)10⁶E(S)10⁶, complex M-X(S)10⁶E(S)10⁶ and melamine (M) in CDCl₃ solution at 25 °C. Signals due to protons belonging to the amino groups of M are shifted upon formation of the complex.

ring of the acid $X(S)10^*E(S)10^*$ are shifted with respect to those in the non-complexed melamine and acid, respectively.

Titration NMR experiments in CD_2Cl_2 showed that all NH proton signals, as well as the methylene hydrogen atoms of the alkyl chain of the melamine **M** and the hydrogens of the central aromatic ring of the acid $X12E(S)10^*$, were displaced upon increasing the proportion of acid while keeping the melamine concentration constant (see Fig. S8 and S9 in the ESI†). These experiments allow the estimation of the binding constant ($488 \pm 27 M^{-1}$ in CD_2Cl_2 at $25^\circ C$) for the complexation of the melamine derivative and the acids. This value was calculated by nonlinear curve fitting of the chemical shifts. These titration experiments also demonstrated that these complexes have a 1 : 1 stoichiometry in solution, as previously described in similar systems.⁹⁰ The stoichiometry, however, becomes 3 : 1 in the bulk material when the molar amount of the acid is three times that of the melamine, as also demonstrated previously.^{90,96}

Previous studies showed that DOSY experiments can also help to determine whether hydrogen bonding interactions are established between the melamine derivative **M** and carboxylic acids. This technique allows the diffusion coefficients to be correlated with the molecular composition by observing the chemical shifts. Self-diffusion of chemical species in a solvent depends on its molecular size and hydrodynamic volume. According to this principle, the association can promote changes in the molecular diffusion coefficient itself and this can be used to detect the presence of a complex formed by hydrogen bonds in solution.¹⁸ DOSY experiments were performed in CD_2Cl_2 for the pure acid $X12E(S)10^*$ and pure melamine (**M**) as well as the complex $M-X12E(S)10^*$ (see ESI†). The signals corresponding to protons within the complex $M-X12E(S)10^*$ have the same diffusion coefficient ($5.9 \times 10^{-10} \pm 0.03 m^2 s^{-1}$). This value corresponds to the apparent diffusion coefficient of the complex because there is rapid exchange between the complex and the components on the NMR time scale. More importantly, this coefficient measured for the complex is much smaller than that of the melamine ($12.6 \times 10^{-10} \pm 0.03 m^2 s^{-1}$) and this can be accounted for by the fact that the melamine and the acid $X12E(S)10^*$ diffuse within the same supramolecular species in solution. In the case of weak interaction between melamine **M** and acid, the diffusion coefficients of both components would have remained unchanged in the DOSY spectrum of the mixture.

Thermal properties

The acids **XE** do not exhibit mesomorphism and have melting points in the range $141\text{--}165^\circ C$ (see ESI†). Investigation of the thermal stability of these new V-shaped acids by thermogravimetric analysis (TGA) indicated that they have good stability with decomposition under nitrogen at temperatures above $272^\circ C$.

The thermal behavior of the final complexes **M-XE** was investigated by polarizing optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). Transition temperatures and enthalpy values are given in Table 1.

All of the complexes showed liquid crystalline behavior over broad temperature ranges, which is indicative of the strength of hydrogen bonding between acid and melamine, in agreement with previous results.^{8,9} The textures observed by polarizing

optical microscopy, on cooling from the isotropic liquid, are consistent with the presence of columnar mesomorphism. A microphotograph of the natural texture at $25^\circ C$ observed for the complex $M-X12E12$ is shown in Fig. 2 and this phase was further characterized as Col_h . This type of texture was common to all complexes except for $M-X(S)10^*E(S)10^*$, which showed no birefringence between crossed polarizers but a change in fluidity on cooling to the temperature indicated by DSC (see Table 1). The measured enthalpies associated with the corresponding transitions to the isotropic state had high values, a finding consistent with those reported for previous complexes of this type, which were described as Col_h .⁹⁰ The only exception was complex $M-X(S)10^*E(S)10^*$, which gave a smaller enthalpy value that is more consistent with the transition from Col_h to I , as described for previously reported chiral complexes.⁹⁰

Moreover, all of the complexes show glass transitions in their DSC thermograms (see ESI†) and these correspond to the transition between a glassy state and the mesophase in the heating process. Accordingly, these complexes retain the organization of the mesophase in a glassy state, and this is stable at room temperature without crystallization. This fact provides added value to these materials since they have columnar order frozen at room temperature and this would help processing, such as the formation of thin films for the evaluation of properties (optical activity and luminescence). The complex $M-X12E(S)10^*$ is the only one that shows some tendency to crystallize. Indeed, during the heating process, the mesophase undergoes a cold transition. This was interpreted as a partial crystallization on heating at the same time as the transition from the mesophase to the isotropic state. This is accounted for by the broad peak observed in the DSC heating scan (see ESI†), corresponding to the transition to the isotropic liquid, that has a higher enthalpy than the corresponding peak in the cooling scan.

With respect to clearing temperatures and mesophase ranges, it is important to note the broad mesophase ranges shown by these complexes. In addition, all of them display moderate clearing temperatures, which enables easy processing for the evaluation of properties and avoids the high temperatures at which the melamine can decompose. Depending on the peripheral tails, reasonable dependence between the clearing temperature and the presence of branches in the tail (*i.e.* citronellyl derivatives) is observed. Accordingly, the complexes bearing the chiral tail, $M-X(S)10^*E12$, $M-X(R)10^*E12$, $M-X12E(S)10^*$ and $M-X(S)10^*E(S)10^*$, have lower clearing temperatures than the achiral complex, $M-X12E12$, with the greatest difference observed for the complex with all six chiral tails.

Structural characterization of the mesophase

For all complexes, X-ray experiments were carried out at $25^\circ C$ with the samples slowly cooled from the isotropic liquid so that the mesophase could develop completely. The reflections obtained for the complexes **M-XE** are consistent with rectangular (Col_r) and hexagonal columnar (Col_h) mesophases.

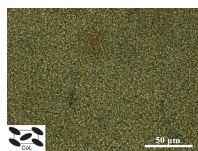
The achiral complex $M-X12E12$ and the chiral complexes $M-X(S)10^*E12$, $M-X(R)10^*E12$, and $M-X12E(S)10^*$ displayed a rectangular columnar mesomorphic order (Col_r). The X-ray patterns of complex **M-XE**, whose mesophase was proposed to be rectangular columnar (Col_r) by POM, are shown in the ESI†.

Table 1 Thermal properties and lattice parameters of the complexes M-XE^a

Complexes	Parameters lattice/Å	Phase	Temp./°C	ΔH /kJ mol ⁻¹	Phase ^c	Temp. ^b /°C	Phase
M-X12E12	$a = 81.6 \text{ \AA}$ $b = 77.0 \text{ \AA}$	I	111.6	16.7	Col _r	70.0	g
M-X(S)10 [*] E12	$a = 77.6 \text{ \AA}$ $b = 79.2 \text{ \AA}$	I	100.3	14.2	Col _r	60.8	g
M-X(R)10 [*] E12	$a = 77.0 \text{ \AA}$ $b = 77.8 \text{ \AA}$	I	100.9	13.2	Col _r	63.1	g
M-X(S)10 [*] E(S)10 [*]	$a = 48.1 \text{ \AA}$ $h = 3.4 \text{ \AA}$	I	78.0	6.2	Col _h	64.4	g
M-X12E(S)10 [*]	$a = 77.0 \text{ \AA}$ $b = 77.8 \text{ \AA}$	I	97.1	11.6	Col _r	73.4	g

^a All X-ray diffraction experiments were carried out at room temperature. ^b Transition temperatures were determined by DSC on cooling at 10 °C min⁻¹.

^c Crystallization was not observed until -20 °C. I = isotropic liquid, Col_h = hexagonal columnar mesophase, and Col_r = rectangular columnar mesophase. g = glassy state that maintains the mesophase organization.

**Fig. 2** A polarized optical microphotograph of M-X12E12, texture at 25 °C.

The lattice parameters a and b of the rectangular arrangement were calculated from the diffraction maxima observed in the SAXS pattern.

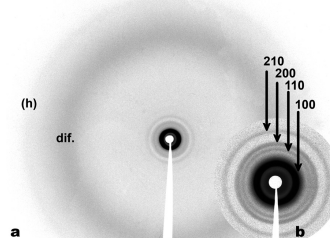
In general, the parameters of the rectangular mesophase depend on the size of the tails in the V-shaped acid but, as the alkyl chains used are similar for all the complexes M-XE, large differences were not observed between these parameters. Thus, M-X12E12 showed the biggest a and b parameters ($a = 81.6 \text{ \AA}$; $b = 77.0 \text{ \AA}$), while the complexes M-X(S)10^{*}E12, M-X(R)10^{*}E12, and M-X12E(S)10^{*} presented parameters around 77 Å for a and b .

In contrast, at 25 °C the complex M-X(S)10^{*}E(S)10^{*}, with six chiral chains, gave X-ray patterns that are unambiguously characteristic of hexagonal columnar mesomorphic order (Col_h). This is revealed by the presence of a set of four low-angle sharp maxima with a reciprocal spacing ratio 1 : $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$. These four maxima can be assigned to the (100), (110), (200) and (210) reflections of a two-dimensional hexagonal lattice. This arrangement is probably the result of the presence of six branched chains in the final complex, which reduces the interaction between the aromatic cores and leads to the formation of a hexagonal phase.⁸ A lattice parameter $a = 48.1 \text{ \AA}$ was calculated from the diffraction pattern. Furthermore, two diffuse maxima in the wide-angle X-ray scattering (WAXS) region were observed. The inner maximum corresponds to the aliphatic chains and this is usually observed in liquid-crystalline materials. The outer maximum is related to the average stacking parameter (h), which was deduced to be 3.4 Å. With the values of the stacking parameter (h) it was possible to determine the number of complexes per unit cell (Z). Considering a density close to 1 g cm⁻³, the average value for these tetrameric complexes, the

Z value for the complex M-X(S)10^{*}E(S)10^{*}, is 1. This value is reasonable compared to those generally observed for hexagonal mesomorphism.¹⁹ The wide- and small-angle X-ray scattering (SAXS) patterns of the Col_h mesophase for this complex are shown in Fig. 3. A value $Z = 4$ is deduced for the Col_r mesophase exhibited by the remaining complexes. This is reasonable considering the large values obtained for the rectangular lattice constants compared to the hexagonal lattice constant and it is also consistent with our previous results found for similar systems.^{8a}

Circular dichroism

The possibility of forming chiral helical architectures in columnar liquid crystals has already been mentioned.⁷ Taking into account the propeller-like conformation proposed for this type of complex,^{8a} we carried out circular dichroism (CD) measurements in the mesophase for the chiral complexes M-X(S)10^{*}E12, M-X(R)10^{*}E12, M-X(S)10^{*}E(S)10^{*} and M-X12E(S)10^{*} (Fig. 4). The objective was to determine whether the chirality of the chiral tails is transmitted to the supramolecular organization of the mesophase and whether this can be related with a helical disposition of the complexes along the column.

**Fig. 3** X-Ray diffraction pattern of complex M-X(S)10^{*}E(S)10^{*}. (a) WAXS diagram and (b) SAXS diagram.

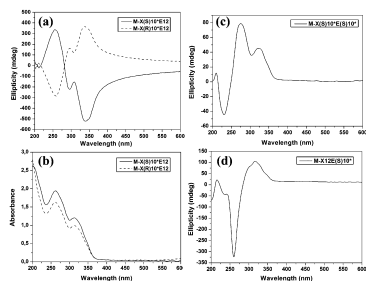


Fig. 4 CD spectra recorded on thin films (25 °C) of complexes (a) **M-X(S)10*E12** (solid line), **M-X(R)10*E12** (dashed line) and respective (b) absorbance spectra, (c) **M-X(S)10*E(S)10*** and (d) **M-X(R)10*E(S)10***. For the absorbance spectra of (c) and (d) see ESI†.

The CD measurements were performed on films prepared on untreated quartz slides, heated until the isotropic phase and slowly cooled to room temperature. All of the spectra are averages of several CD spectra recorded at different film positions relative to the light beam. Indeed, the origin of these CD peaks in the mesophase of all **M-XE** chiral complexes was authenticated by recording the spectra at six different orientations obtained by rotating (in-plane) the sample cells by 60°. The spectra obtained were almost identical for all sample orientations (see ESI†). This rules out the possible linear dichroism effects due to macroscopic orientation.²⁰ The complex **M-X12E12** was CD silent because of the absence of chirality in its chemical structure.

All the CD spectra show signals that are accounted for by a helical disposition of at least two chromophores²¹ in the mesophase, and this is consistent with the proposed helical stacking. Analysis of the CD spectra measured for all the chiral complexes showed that they differ in shape, and this can be related to the presence of two types of chromophores, *i.e.* 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole and phenyl benzoate (λ_{max} 323 and 274 nm, respectively), randomly stacked along the column and with the different positions of the chiral tails. The optical activity of all complexes was maintained with time.

The relationship between the appearance of CD bands and the formation of chiral superstructures, the sign of which is addressed by the configuration of the stereogenic centers in the tails, is clearly confirmed by the CD spectra of the pair of enantiomers **M-X(R)10*E12** and **M-X(S)10*E12**. Both spectra show opposite signs and this arises from an inversion of the configuration of the chiral center from the **M-X(S)10*E12** complex to **M-X(R)10*E12** (Fig. 4a). In addition, both spectra present a profile that can be interpreted as two overlapped exciton coupling signals corresponding to the absorption bands of both types of chromophores (as mentioned above).

Photophysical properties

The photophysical properties of the complexes **M-XE** were investigated in dilute dichloromethane solutions and in thin

films, at room temperature. The UV-vis absorption and fluorescence spectroscopy data for solutions and thin films are summarized in Table 2.

As shown in Fig. 5, all materials showed similar absorption patterns with intense absorption bands with maxima at 264 nm and 318 nm.

The absorption band at 318 nm is assigned to the π - π^* transition and this is characteristic of the 1,3,4-oxadiazole heterocycle due to the high molar absorption coefficients measured ($\epsilon = 10\,000\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). All of these compounds displayed strong blue emission in solution (λ_{FL} 370–540 nm), with intense emission maxima at 423 nm and 429 nm. It is important to note that the absorption and emission spectra in solution are not significantly different to those of the carboxylic acid derivatives alone or the supramolecular complexes **M-XE**. This observation indicates that the intermolecular interaction between the carboxylic acid and the melamine molecules does not affect the electronic structure of the chromophores. The complexes showed good photoluminescence quantum yields ($\phi_{\text{FL}} = 0.65$ –0.70) in dichloromethane solution in comparison to the standard quinine sulfate. There were small changes in the absorbance and fluorescence spectra of the films of complexes **M-XE** compared with the solution spectra.

Optical absorption and emission were also measured in thin films of all these complexes. Good quality films were obtained by casting the corresponding dichloromethane solution onto a quartz plate (Fig. 6). There were no significant changes in the fluorescence and absorption spectra of films of the complexes **M-XE** compared with the solution. Spectra were recorded on as-prepared cast films and films heated and slowly cooled down to room temperature. The absorption and fluorescence spectra of the films are shown in Fig. 6 (spectra normalized for ease of comparison). The two types of absorption spectra were similar. In contrast, a red-shift of the emission maximum was observed on heating-cooling the sample (Table 2). The origin of the band shift observed in the excitation and emission spectra of the films is known to originate from the cooperative effects of energy transfer existing in the solid state.²² We consider here that there is greater organization in the mesophase (after slow heating-cooling) than in the as-prepared film.

The results are in agreement with preliminary X-ray observations, which showed that the samples did not show significant diffraction maxima unless they were heated in the capillary to the clearing point and then allowed to cool down to room temperature. These observations could be related with the degree of order achieved in the glassy state depending on the cooling rate. The slowly cooled sample has a higher chance of developing a more organized mesophase, which on further cooling freezes below the T_g .

In any case, the results demonstrate that this class of complex **M-XE** is capable of maintaining the intrinsic fluorescence from the 1,3,4-oxadiazole in solution to the glassy solid. The optical band gaps (E_g) of these compounds were determined by their corresponding absorption in thin films, using a method reported in the literature.²³ The optical band gap for these compounds (E_g) is around 3.15 eV.

Table 2 Optical properties of the complexes M-XE

Compound	Abs. $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		Fl. $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		ϕ_{FL}^c	$E_g^{d/e}/\text{eV}$
	Sol. ^a	Film ^b	Sol. ^a	Film ^b		
M-X12E12	318	314	423	421	0.67	3.15
M-X(S)10 ^b E12	318	314	423	421	0.67	3.15
M-X(R)10 ^b E12	318	314	429	421	0.65	3.15
M-X(S)10 ^b E(S)10 ^a	318	314	429	421	0.70	3.15
M-X12E(S)10 ^a	318	314	423	421	0.67	3.15

^a CH₂Cl₂ solution (10⁻³ mol L⁻¹). ^b Measurements in mesophase. ^c Fluorescence quantum yield relative to quinine sulfate ($\phi_{\text{FL}} = 0.546$) in CH₂Cl₂.

^d Optical band gap determined from absorption spectra of the films.

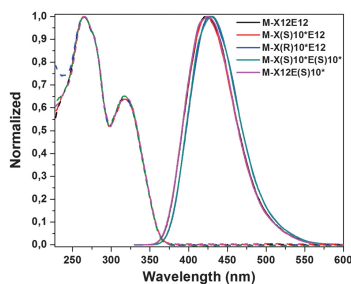


Fig. 5 Absorbance (dashed line) and emission (solid line) normalized spectra of the complexes M-XE in solution in CH₂Cl₂.

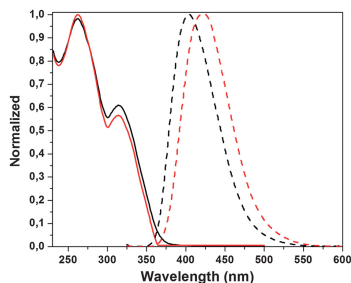


Fig. 6 Normalized absorbance (solid line) and emission (dashed line) spectra of the complex M-X12E12 in the as-prepared film (black) and in the film heated and slowly cooled down to rt (red).

Conclusions

In summary, fluorescent V-shaped acid derivatives of heterocyclic 1,3,4-oxadiazoles were synthesized with different alkyl chains. These acids XE were used to form supramolecular

complexes through hydrogen bonding with three acid molecules around the 2,4-diamino-6-dodecylamino-1,3,5-triazine (M). The formation of the complexes was characterized by IR, NMR and DOSY. None of the complexes XE presented mesomorphism; on the other hand, all of the complexes M-XE exhibited liquid crystalline profiles. The thermal properties were studied by POM, DSC and the mesophases were characterized by wide- and small-angle X-ray scattering. These materials showed a tendency to rectangular columnar mesomorphism, but a hexagonal columnar phase was also obtained in one case. All of the mesophases showed freezing below the glass transition and crystallization did not occur. The complexes M-X(S)10^bE12, M-X(R)10^bE12, M-X(S)10^bE(S)10^a and M-X12E(S)10^a—prepared from chiral acids derived from citronellyl—transfer the chirality to the supramolecular structures, as evidenced by the appearance of CD signals, which is consistent with the formation of helical architectures for these materials. Furthermore, all of the complexes display strong photoluminescence in solution, solid phase and mesophase with good quantum yields. Thus, the complexes were characterized as highly organized, strongly luminescent systems with potential interest for electrooptical applications.

Acknowledgements

We thank the following institutions for financial support: CNPq, FAPESC, and INCT-Catalise, MICINN projects MAT2009-14636-C03-01 and CTQ2009-09030, FEDER funding and Gobierno de Aragón.

Notes and references

- G. M. Bennett and B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1939, 420–425.
- (a) T. Kato, T. Yasuda, Y. Kamikawa and M. Yoshio, *Chem. Commun.*, 2009, 729–739; (b) S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreyvogel and M. Tosoni, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46, 4832–4887.
- (a) G. N. Ramachandran and G. Karkha, *Nature*, 1954, 174, 269–270; (b) J. D. Watson and F. Crick, *Nature*, 1953, 171, 737–738; (c) A. Klug, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1983, 22, 565–582.
- (a) U. Beginn, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, 1049–1105; (b) S. Jin, Y. Ma, S. C. Zimmerman and S. D. Zheng, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 2975–2977; (c) A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, R. A. Hikmet, H. Fischer and E. W. Meijer, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 873–876; (d) I. Paraschiv, K. De Lange, M. Giesbers, B. Van Lagen, F. C. Grozema, R. D. Abellon, L. D. A. Siebbeles, E. J. R. Sudholter, H. Zuilhof and A. T. M. Marcelis, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 5475–5481.

- 5 (a) M. O'Neill and S. M. Kelly, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1135–1146; (b) J. W. Goodby, V. Cortez, S. J. Cowling, G. Mackenzie, P. Martin, D. Plussquellec, T. Benvenuti, P. Boullanger, D. Lafont, Y. Queneau, S. Chambert and J. Fitremann, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1971–2032; (c) S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 83–109; (d) R. Cristiano, H. Gallardo, A. J. Bortoluzzi, I. H. Bechtold, C. E. M. Campos and R. L. Longo, *Chem. Commun.*, 2008, 5134–5136.
- 6 (a) S. Sergeev, W. Pisula and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1902–1929; (b) Y. Shirota and H. Kageyama, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 953–1010; (c) M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matusuo, K. Kanie and T. Kato, *Nature*, 2002, **419**, 702–705; (d) I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel and R. Mamy, *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**, 5442–5448; (e) A. M. Van de Craats, N. Stutzmann, M. M. Nielsen and M. Watson, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 495–499; (f) S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel and M. Tosoni, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 4832–4887.
- 7 F. Vera, J. L. Serrano and T. Sierra, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 781–796.
- 8 (a) J. Barberá, L. Puig, P. Romero, J. L. Serrano and T. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4487–4492; (b) J. Barberá, L. Puig, P. Romero, J. L. Serrano and T. Sierra, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3763–3771; (c) E. Beltrán, E. Cervero, J. Barberá, J. L. Serrano, A. Elduque and R. Giménez, *Chem.–Eur. J.*, 2009, **15**, 9017–9023.
- 9 (a) F. Vera, R. M. Tejedor, P. Romero, J. Barberá, M. B. Ros, J. L. Serrano and T. Sierra, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 1873–1877; (b) F. Vera, P. Romero, J. Barberá, M. B. Ros, J. L. Serrano and T. Sierra, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 1–6; (c) R. M. Tejedor, L. Oriol, J. L. Serrano and T. Sierra, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2899–2908.
- 10 S. Chandrasekar, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, vol. 2B.
- 11 (a) D. Pucci, G. Barberio, A. Bellucci, A. Crispini, B. Donnio, L. Giorgini, M. Ghedini, M. La Deda and E. I. Szerb, *Chem.–Eur. J.*, 2006, **12**, 6738; (b) K. Binnemans, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 448–453.
- 12 (a) D. B. Amabilino and J. Veciana, *Top. Curr. Chem.*, 2006, **265**, 253–302; (b) M. Grell and D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 895–905.
- 13 (a) J. Bettenhausen, M. Greerziel, M. Jandke and P. Stroehrig, *Synth. Met.*, 1997, **91**, 223–228; (b) J. A. Mikroyannidis, I. K. Spiliopoulos, T. S. Kasimis, A. P. Kulkarni and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, 2003, **36**, 9295–9302; (c) C. S. Wang, G. Y. Jung, Y. L. Hua, C. Pearson, M. R. Bryce, M. C. Petty, A. S. Batsanov, A. E. Goeta and J. A. K. Howard, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 1167–1173.
- 14 Y. Cao, X. Chai, S. Chen, Y. Jiang, W. Yang, R. Lu, Y. Ren, M. Blanchard-Desce, T. Li and J. Lehn, *Synth. Met.*, 1995, **71**, 1733–1734.
- 15 (a) E. Meyer, C. Zucco and H. Gallardo, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1351–1354; (b) H. Gallardo, R. Magnago and A. J. Bortoluzzi, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**, 1343–1352.
- 16 (a) R. Cristiano, A. A. Vieira, F. Ely and H. Gallardo, *Liq. Cryst.*, 2006, **33**, 381–390; (b) R. M. Srivastava, R. A. W. Neves, R. Schneider, A. A. Vieira and H. Gallardo, *Liq. Cryst.*, 2008, **35**, 737–742; (c) H. Gallardo, R. Cristiano, A. A. Vieira, R. A. W. Neves and R. M. Srivastava, *Synthesis*, 2008, 605–609; (d) R. Cristiano, D. M. P. D. Santos, G. Conte and H. Gallardo, *Liq. Cryst.*, 2006, **33**, 997–1003.
- 17 See ESI† for the preparation of the monophenol 7.
- 18 (a) Y. Cohen, L. Avram and L. Frish, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 520–554; (b) C. S. Johnson, Jr, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1999, **34**, 203–256; (c) E. J. Cabrita and S. Berger, *Magn. Reson. Chem.*, 2001, **39**, S142–S148.
- 19 (a) J. Barberá, L. Puig, J. L. Serrano and T. Sierra, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 3308–3317; (b) L. Álvarez, J. Barberá, L. Puig, P. Romero, J. L. Serrano and T. Sierra, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 3768–3773.
- 20 G. Gottarelli, S. Lena, S. Masiero, S. Pieraccini and G. P. Spada, *Chirality*, 2008, **20**, 471–485.
- 21 A. Pinielli, F. Terenzi, L. Angiolini, T. Benelli and L. Giorgini, *Chem.–Eur. J.*, 2005, **11**, 6053–6063.
- 22 (a) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2nd edn, 1999; (b) N. F. Marcelo, A. A. Vieira, R. Cristiano, H. Gallardo and I. H. Bechtold, *Synth. Met.*, 2009, **159**, 675–680.
- 23 (a) A. Joshi, M. O. Manasreh, E. A. Davis and B. D. Weaver, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 111907–111910; (b) R. Cristiano, E. Westphal, I. H. Bechtold, A. J. Bortoluzzi and H. Gallardo, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 2851–2858.