

**Marli Ferreira**



## **SÍNTESE DE MATERIAIS ORGÂNICOS FUNCIONAIS DERIVADOS DO HETEROCICLO 1,2,4-OXADIAZOL**

Trabalho de Estágio curricular apresentado ao curso Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica  
Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

FLORIANÓPOLIS  
2008

**“SÍNTESE DE MATERIAIS ORGÂNICOS FUNCIONAIS  
DERIVADOS DO HETEROCICLO 1,2,4-OXADIAZOL”**

**Marli Ferreira**

Este trabalho foi julgado e aprovado em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo  
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. M<sup>a</sup> da Graça Nascimento – UFSC

Prof. Dr Miguel B. Caro – UFSC

Florianópolis, 17 de Novembro de 2008.

“A grande quantidade de descobertas modernas destruiu por completo o antigo materialismo. O universo apresenta-se hoje ao nosso olhar como um pensamento. Ora o pensamento supõe a existência de um Pensador”.

**J. Ambrose Fleming (1849-1945),  
físico britânico.**

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar a Deus por todas as bênçãos.

Ao professor Hugo Gallardo pela oportunidade de trabalhar no laboratório, orientação e amizade.

Ao doutorando André Alexandre Vieira por ter colaborado significativamente na execução deste trabalho.

Aos demais colegas do laboratório que me receberam com carinho, amizade e apoio: Molin, Gilmar, Deise, Tiago, Fabrício, Eduardy, Patrícia, Edivandro, José e Estela.

A todos os amigos que conheci no período de graduação.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSC por toda colaboração e dedicação.

Ao CNPq pela bolsa.

À minha família por todo carinho e apoio, em especial ao Luciano pelo seu amor, paciência, dedicação e compreensão.

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
1.1. Cristal líquido .....	12
1.2. Tipos de Cristais líquidos .....	13
1.2.1. Como projetar cristais líquidos termotrópicos .....	14
1.2.2. Classificação dos cristais líquidos termotrópicos .....	16
1.2.3. Classificação das fases dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos .....	16
1.2.4. Classificação das fases dos cristais líquidos termotrópicos discóticos .....	17
1.3. Luminescência .....	17
1.3.1. Aplicações de compostos luminescentes .....	18
1.4. Característica do heterociclo 1,2,4-oxadiazol .....	18
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
2.2. Objetivos Específicos .....	20
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>21</b>
3.1. Síntese e caracterização dos produtos .....	21
3.2. Propriedades Térmicas .....	28
3.3. Propriedades Eletrônicas .....	29
<b>4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>31</b>
<b>5. SEÇÃO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>32</b>
5.1. Instrumentação .....	32
5.2. Reagentes .....	32
5.3. Procedimento Experimental .....	33
5.3.1. Síntese dos compostos 3a-c .....	33
5.3.2. Síntese dos compostos 4a-d .....	34
5.3.3. Síntese dos compostos 9-10 .....	35
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>42</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Representação esquemática das transições de fases para um líquido-cristalino em função da temperatura .....	13
FIGURA 2. a) Estrutura do dodecil sulfato de sódio, composto anfílico gerador de fase liotrópica; b) Secção planar de uma micela esférica normal c) Secção planar de uma micela reversa esférica .....	14
FIGURA 3. a) Representação esquemática da anisometria geométrica de um composto líquido-cristalino calamítico; b) Composto líquido-cristalino discótico .....	15
FIGURA 4. Exemplos de anéis utilizados para compor o núcleo rígido de cristais líquidos.....	15
FIGURA 5. Exemplo de grupos conectores utilizados em cristais líquidos.....	16
FIGURA 6. a) Representação das camadas de moléculas para um CLs calamítico (mesofase esméctica); b) Representação das colunas de moléculas para um CLs discótico (mesofase colunar).....	16
FIGURA 7. Heterociclo 1,2,4-oxadiazol-3,5-dissubstituído .....	19
FIGURA 8. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto <b>4b</b> .....	23
FIGURA 9. Espectro de IV do composto <b>4b</b> .....	24
FIGURA 10. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto <b>9b</b> .....	27
FIGURA 11. Espectro de RMN <sup>13</sup> C do composto <b>9b</b> .....	28
FIGURA 12. Espectro de absorção no UV dos compostos <b>9-10</b> em diclorometano.....	29
FIGURA 13. Espectro de RMN <sup>1</sup> H de 1,3-bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)benzeno ( <b>9d</b> ) em CDCl <sub>3</sub> . TMS como referência interna.....	38
FIGURA 14. Espectro de RMN <sup>1</sup> H de 5,5'-(5-nitro-1,3-fenileno)bis(3-(4-(deciloxi)fenil)1,2,4-oxadiazol ( <b>10b</b> ) em CDCl <sub>3</sub> . TMS como referência interna.....	39
FIGURA 15. Espectro de RMN <sup>13</sup> C de 5,5'-(5-nitro-1,3-fenileno)bis(3-(4-(deciloxi)fenil)1,2,4-oxadiazol ( <b>10b</b> ) em CDCl <sub>3</sub> . TMS como referência interna.....	40
FIGURA 16. Espectro de RMN <sup>1</sup> H de 5,5'-(5-nitro-1,3-fenileno)bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol ( <b>10d</b> ) em CDCl <sub>3</sub> . TMS como referência interna.....	41

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) dos compostos intermediários **3-4**.....23

TABELA 2. Temperaturas de transição e a variação de entalpia para os compostos **9-10** ..... 29

TABELA 3. Valores de absorvância máxima, absorvância e absorvância molar .....30

## LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1. Rotas sintéticas para a obtenção do 1,2,4-oxadiazol-3,5-dissubstituído.....	19
ESQUEMA 2. Representação esquemática dos compostos alvo deste trabalho.....	21
ESQUEMA 3. Síntese das amidoximas 4a-d.....	22
ESQUEMA 4. Síntese dos compostos 1,2,4-oxadiazóis <b>9-10</b> .....	25
ESQUEMA 5. Mecanismo de formação dos compostos 1,2,4-oxadiazóis.....	26



## LISTA DE ABREVIATURAS

CCD – Cromatografia de Camada Delgada

CL – Cristal Líquido

CLD - Cristal Líquido Discótico

CLT – Cristal Líquido Termotrópico

Ch – Fase Colestérica

CHN – Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

Col<sub>h</sub> – Fase colunar hexagonal

Col<sub>r</sub> – Fase colunar retangular

Cr – Cristal

DMF – N,N-dimetilformamida

DSC – Differential Scanning Calorimeter – Calorimetria diferencial de varredura

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital – Orbital molecular de maior energia ocupado

I – Líquido Isotrópico

IV – Infravermelho

LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital – Orbital anti-ligante desocupado de mais baixa energia

MOLP – Microscopia Óptica de Luz Polarizada

N – Fase Nemática

N\* - Fase Nemática quirál

NCS – N-Cloro Succinimida

N<sub>D</sub> – Fase Nemática Discótica

OLEDs – Organic Light Emitting Diodes – Diodos Orgânicos Emissores de Luz

p.f. – ponto de fusão

Py - Piridina

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SAXS – Small Angle X-ray Scattering – Raio-x de baixo ângulo

Sm – Fase Esmética

SmA - Fase Esmética A

SmC – Fase Esmética C

SmC\* – Fase Esmética C quiral

THF – Tetrahydrofurano

TMS – Tetrametilsilano

UVvis – Ultra-violeta visível

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de moléculas simétricas curvadas contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol, bem como o estudo sistemático envolvendo a relação da estrutura molecular e comportamento térmico. O acesso a tais compostos envolve a síntese utilizando amidoximas e dicloretos de diácidos.

Os compostos finais não apresentaram comportamento líquido-cristalino, estes foram caracterizados por Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), medidas calorimétricas com um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), análise elementar (CHN) e métodos espectroscópicos de IV, UV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

PALAVRAS CHAVES: 1,2,4-oxadiazol e amidoxima

## 1. INTRODUÇÃO

A pesquisa de novos cristais líquidos (CL) é uma área produtiva no desenvolvimento de materiais, prova disso é a popularização de mostradores em diferentes dispositivos eletrônicos, tais como televisores e monitores LCD (*liquid crystal display*).<sup>1</sup>

O desenvolvimento de CLs atualmente está intimamente ligado à funcionalização destes materiais, exemplos desta funcionalização é a introdução de propriedades de luminescência, condutoras, semicondutoras, ligações de hidrogênio, etc.<sup>2</sup> CLs contendo heterociclos são importantes para o planejamento e síntese de novos materiais funcionais avançados, onde fases líquido cristalinas, polaridade, geometria, luminescência entre outras propriedades da molécula podem ser variadas através da introdução de heteroátomos.<sup>3</sup>

### 1.1. Cristal líquido

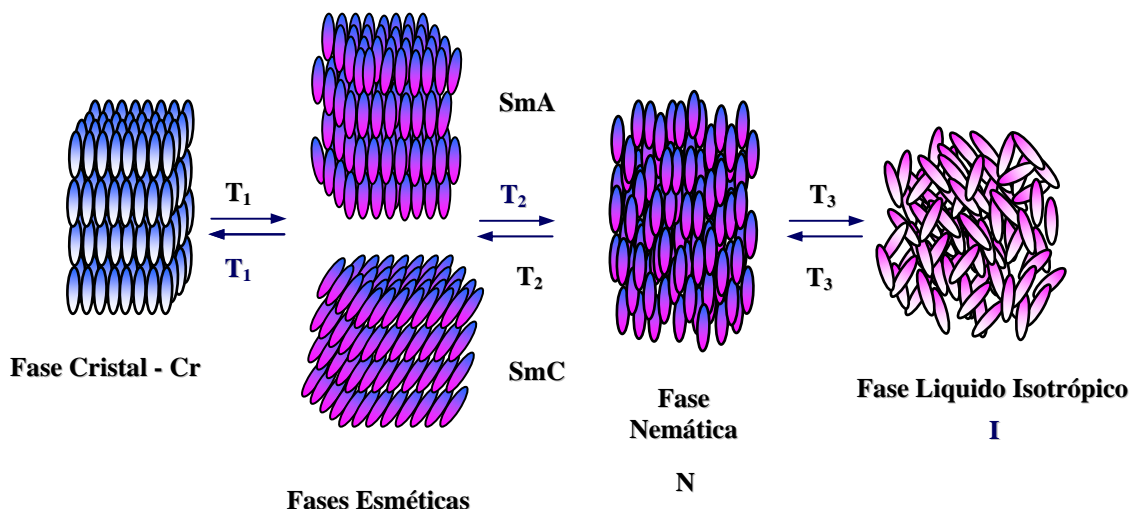
Cristal líquido é o estado intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, as primeiras observações deste comportamento foram feitas em 1888 por Reinitzer e Lehmann,<sup>4</sup> que o denominaram estado mesomórfico da matéria.

Quando uma substância sólida cristalina é aquecida, o aquecimento proporciona energia para o sistema, resultando no aumento da entropia e conseqüentemente a fusão para o líquido isotrópico. Caso o material seja um cristal líquido, o sólido funde para uma fase líquido-cristalina e com o aumento da temperatura essa mesofase poderá transitar até outra fase ou se tornar um líquido isotrópico (Figura 1).<sup>5</sup>

O primeiro passo para identificar o comportamento de cristais líquidos é pelo aquecimento e observação por Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), que permite a detecção desta seqüência de transições de fases caracterizadas pelas texturas apresentadas. As análises mais empregadas para este tipo de materiais são: Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), Raio-x de Baixo Ângulo (SAXS) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).<sup>5</sup>

Na Figura 1 estão representadas: fase cristalina - moléculas com ordem posicional e orientacional de longo alcance em três dimensões; fase líquido-cristalina ou mesofase - as moléculas apresentam uma ordem orientacional, enquanto a ordem

posicional é reduzida ou totalmente perdida; fase líquida isotrópica - as moléculas não apresentam nenhuma ordem posicional nem orientacional.<sup>4</sup>



**Figura 1.** Representação esquemática das transições de fases para um composto líquido-cristalino em função da temperatura.

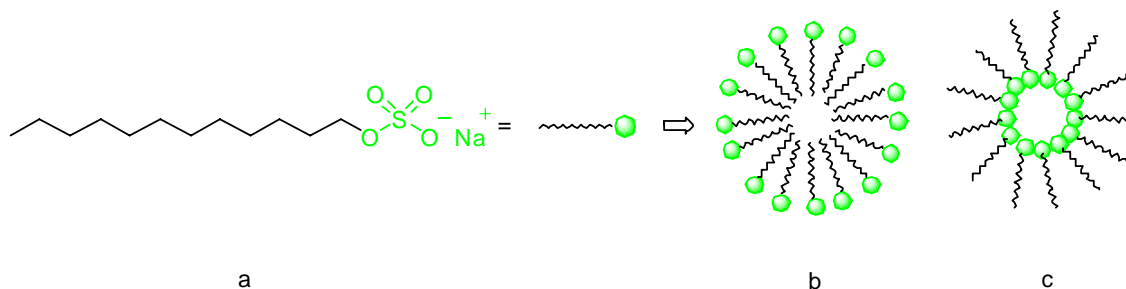
Dependendo de sua estrutura, o composto pode passar por uma ou mais mesofases antes de sua transição para o líquido isotrópico. Transições para estes estados intermediários podem ser alcançadas através de processos puramente térmicos (mesomorfismo termotrópico) ou por influência dos solventes (mesomorfismo liotrópico).<sup>4</sup>

## 1.2. Tipos de Cristais líquidos

Os cristais líquidos dividem-se em duas grandes categorias: *cristais líquidos liotrópicos* e *cristais líquidos termotrópicos*.

Cristais líquidos liotrópicos apresentam organizações moleculares complexas, ocorrem abundantemente na natureza e exercem importante papel biológico em seres vivos.<sup>4</sup> Fases líquido-cristalinas liotrópicas geralmente possuem dois ou mais componentes, o composto anfílico (contendo uma cabeça polar e cauda apolar) e um solvente, geralmente água.<sup>4,5</sup> As moléculas em solução aquosa organizam-se em micelas, unidades geradoras do mesomorfismo, em ambiente não-polares, tais moléculas formam micelas reversas ( Figura 2).<sup>4</sup>

Esta fase líquido-cristalina liotrópica é dependente da concentração do solvente e da temperatura.<sup>5</sup>

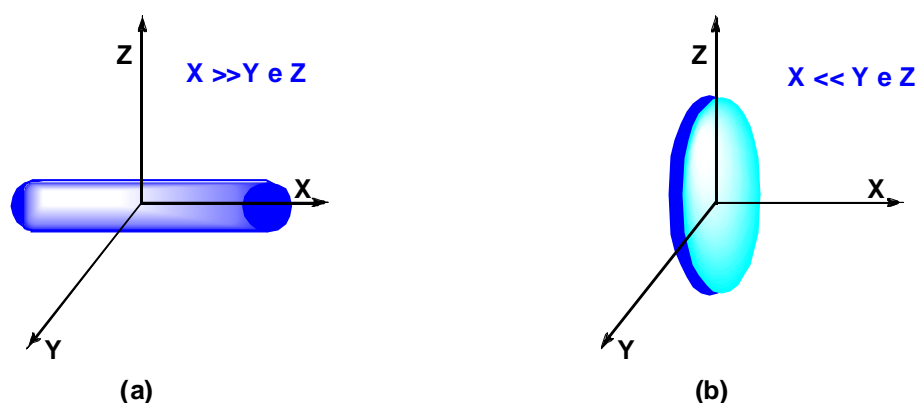


**Figura 2.** a) Estrutura do dodecil sulfato de sódio, composto anfifílico gerador de fase liotrópica; b) Secção planar de uma micela esférica normal c) Secção planar de uma micela reversa esférica.<sup>4</sup>

Nos cristais líquidos termotrópicos a unidade geradora de mesomorfismo é a própria molécula e a temperatura é o principal indutor das mesofases. O processo observado no qual moléculas termotrópicas são capazes de exibir mesomorfismo durante seu aquecimento e resfriamento é chamado de enantiotrópico e sua transição de enantiotrópica, enquanto aquelas moléculas que apresentam mesomorfismo apenas no resfriamento, suas transições são chamadas de monotrópicas.<sup>6,7</sup>

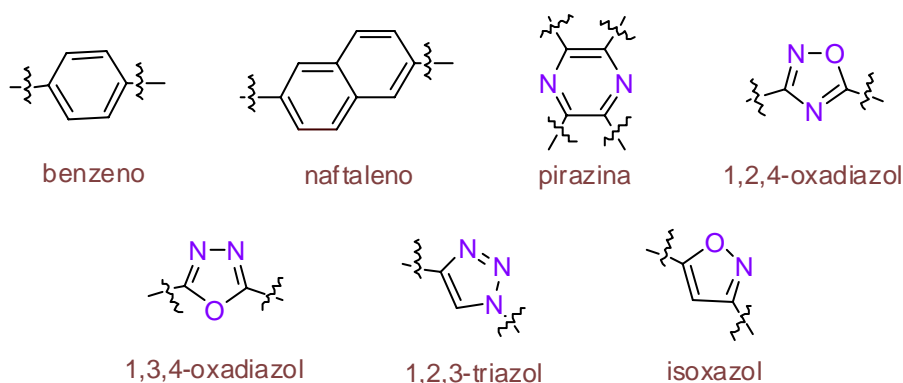
### 1.2.1. Como projetar cristais líquidos termotrópicos.

Para se obter materiais com propriedades líquido-cristalinas é necessário levar em consideração algumas características: presença de anisometria geométrica, que é essencial para ocorrer o mesomorfismo,<sup>4</sup> núcleo rígido, grupos pontes fazendo parte do sistema rígido, grupos laterais e grupos terminais. A Figura 3 representa de forma esquemática a anisometria geométrica para moléculas de um cristal líquido.



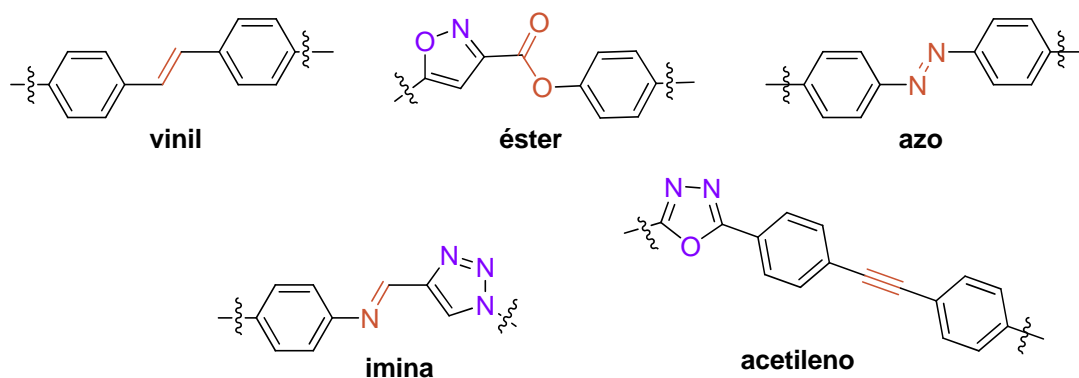
**Figura 3.** a) Representação esquemática da anisotropia geométrica de um composto líquido-cristalino calamítico; b) Composto líquido-cristalino discótico.<sup>5</sup>

Para que possa ocorrer uma adequada atração molecular e formação de uma mesofase é importante a presença de um núcleo rígido e polarizável.<sup>6</sup> Os anéis mais utilizados para compor este sistema rígido são os aromáticos derivados do benzeno como o fenil, bifenil<sup>8</sup> ou heteroaromáticos como a pirazina,<sup>5</sup> anéis de cinco membros como o 1,2,4-oxadiazol,<sup>6</sup> 1,3,4-oxadiazol,<sup>5,6,9</sup> triazol,<sup>3,5,8</sup> isoxazol,<sup>5</sup> 2,1,3-benzotiadiazol<sup>1,5</sup> ou ainda anéis insaturados como o ciclohexano.<sup>6,8</sup> A Figura 4 apresenta alguns exemplos de anéis di ou tetra substituídos utilizados em núcleos rígidos .



**Figura 4.** Exemplos de anéis utilizados para compor o núcleo rígido de cristais líquidos.

Estes anéis podem ser ligados entre si através de grupos conectores, que são grupos funcionais como, N=C, N=N, COO, COS, C=C, C≡C,<sup>5,8</sup> (Figura 5) tais grupos mantêm a linearidade da molécula, pois, restringem a livre rotação, resultando numa conjugação mais efetiva, favorecendo a formação do mesomorfismo.<sup>2,8</sup>

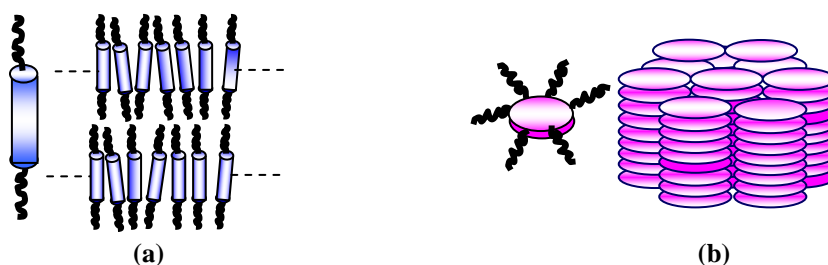


**Figura 5.** Exemplo de grupos conectores utilizados em cristais líquidos.

A fim de obter a anisometria do sistema ligam-se ao núcleo rígido grupos terminais de cadeias longas, como cadeias alquílicas ou alcoxi.<sup>2</sup> Um destes grupos podem ser grupos compactos e polarizáveis como nitro, ciano ou halogênios (Br ou Cl),<sup>8</sup> estes favorecem o aumento das interações intermoleculares devida ao momento de dipolo longitudinal.<sup>6</sup>

### 1.2.2. Classificação dos cristais líquidos termotrópicos

Os Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs) podem ser classificados em dois grupos (Figura 6): i) **calamíticos**, formados por moléculas alongadas em forma de bastão e ii) **discóticos**, baseados em estruturas moleculares de forma discóticas.<sup>5</sup>



**Figura 6.** a) Representação das camadas de moléculas para um CLs calamítico (mesofase esméctica); b) Representação das colunas de moléculas para um CLs discótico (mesofase colunar).<sup>5</sup>

### 1.2.3. Classificação das fases dos cristais líquidos termotrópicos calamíticos

Para cristais líquidos calamíticos são propostas normalmente três classificações para as mesofases: Nemática (N), Colestérica (Ch) e Esmética (Sm). As duas primeiras



são complementares e mostram ordem orientacional de longo alcance e ausência de qualquer correlação posicional. Em sistemas com quiralidade associada, a mesofase é Nemática e é denominada de fase Colestérica (derivado do colesterol) ou fase Nemática Quiral (N\*).<sup>4,5,7</sup>

A mesofase Esmética pode apresentar-se de vários modos e arranjos moleculares, a principal característica dessa fase é a formação de camadas. O polimorfismo observado depende das interações intermoleculares de longo e curto alcance que se estabelecem entre os constituintes. As mesofases Esméticas apresentam ordem orientacional e alguma ordem posicional. De acordo com a ordem de descobrimento da mesofase Esmética, denominou-se de A, B, C, D... as mais comuns são as mesofases SmA, com arranjo molecular perpendicular ao plano das camadas e SmC, com arranjo molecular inclinado em relação ao plano da camada. A que mais desperta interesse é a mesofase Esmética C por apresentar propriedades polares, se composta por moléculas quirais é designada pela simbologia SmC\* e apresenta ferroeletricidade.<sup>5,8</sup>

#### **1.2.4. Classificação das fases dos cristais líquidos termotrópicos discóticos**

Moléculas discóticas organizam-se em colunas apresentando ordem orientacional e posicional, gerando as fases colunar hexagonal (Col<sub>h</sub>) e retangular (Col<sub>r</sub>). Essas moléculas podem ainda apresentar fase nemática, onde forma-se um aglomerado de moléculas apenas com ordem orientacional, formando assim a fase nemática discótica (ND).<sup>5</sup>

### **1.3. Luminescência**

Luminescência é uma emissão de fótons nas regiões ultravioleta, visível ou infravermelho por espécies eletronicamente excitadas. A palavra luminescência foi introduzida pela primeira vez por Eilhardt Wiedemann, em 1888. Entretanto, os primeiros estudos científicos sobre o fenômeno foram realizados por Jorge Gabriel Stokes em 1852 usando uma solução de sulfato de quinina, este experimento fornecia provas de que havia absorção de luz seguida de emissão de luz. Stokes afirmou que a

luz emitida é sempre de comprimento de onda mais longo do que o da luz absorvida. Esta afirmação torna-se mais tarde a lei de Stokes.<sup>10</sup>

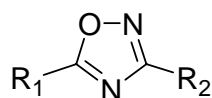
A luminescência é classificada de acordo com a origem da excitação. Quando a excitação tem origem em uma reação química tem-se a quimioluminescência. A bioluminescência se dá por um organismo vivo. Eletroluminescência é quando ocorre passagem de corrente elétrica pelo material, sem liberação de calor. A luz resultante da irradiação de determinado material por fótons recebe o nome de fotoluminescência que é subdividida em fluorescência e fosforescência.<sup>10,11</sup> A fotoluminescência em moléculas orgânicas se dá através das transições eletrônicas entre os orbitais  $\pi$  e os orbitais  $\pi^*$ , onde um elétron do orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO) é excitado e passa a ocupar o orbital antiligante desocupado de mais baixa energia (LUMO).<sup>5,10</sup> O estado excitado formado é metaestável e rapidamente decai para o estado fundamental emitindo fótons.<sup>6</sup>

### 1.3.1. Aplicações de compostos luminescentes

Vários compostos orgânicos, polímeros e complexos metálicos têm encontrado aplicações na detecção de infecções causadas principalmente por vírus. Outras aplicações como filmes, sensores para medição de radiação ultravioleta já são disponíveis no mercado.<sup>6</sup> A espectroscopia de fluorescência é atualmente considerada como uma importante ferramenta de investigação em bioquímica, biofísica, química e física. Exemplo disso são os avanços na tecnologia laser.<sup>12</sup> A tecnologia que mais se destaca na utilização de compostos luminescentes atualmente é a de diodo orgânico emissor de luz (*Organic Light-Emitting Diode*, OLEDs).

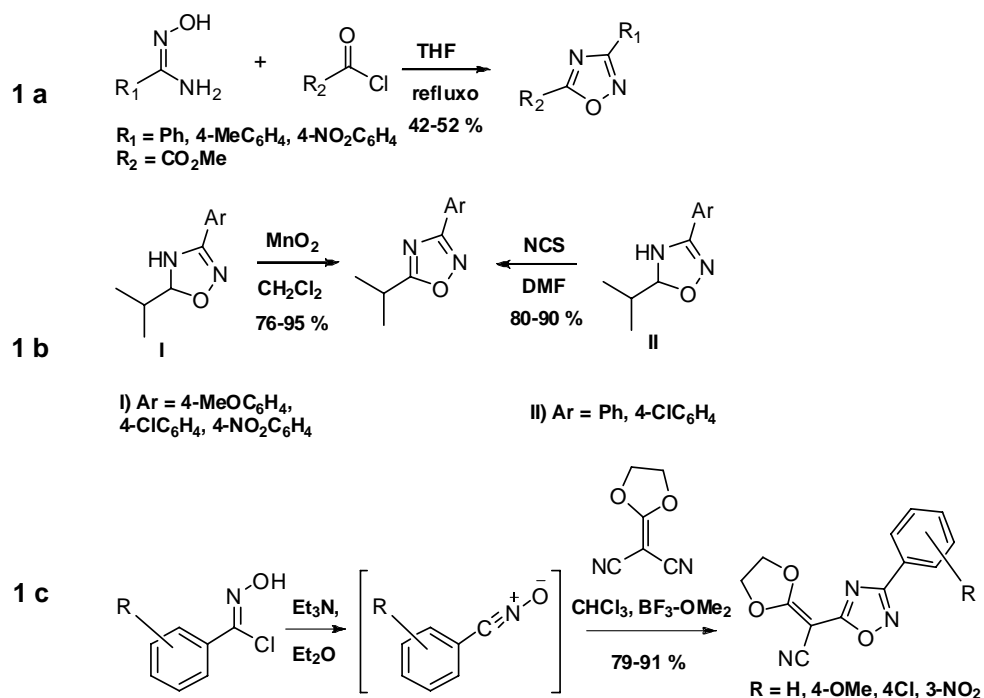
### 1.4. Característica do heterociclo 1,2,4-oxadiazol

O fato do 1,2,4-oxadiazol atuar como inibidores em diversos sistemas biológicos, levou a um enorme interesse nesta classe de heterociclo.<sup>11</sup> O oxadiazol (Figura 7) é muitas vezes descrito como tendo baixa aromaticidade devido a sua não-coplanaridades, no entanto recentemente trabalhos de raios-X sobre estruturas cristalinas sintetizadas mostram que o anel é totalmente planar.<sup>13,14</sup>



**Figura 7.** Heterociclo 1,2,4-oxadiazol-3,5-dissubstituído.

Existem vários métodos para sintetizar o anel 1,2,4-oxadiazol. Estudos sobre as rotas sintéticas para obtenção deste heterociclo mostram que o método mais utilizado é o que envolve amidoximas, ácidos carboxílicos e seus derivados (Esquema 1a).<sup>13,15</sup> Além desses métodos, oxidações de 4,5-dihidro-1,2,4-oxadiazóis (Esquema 1b) e reações de cicloadições 1,3-dipolares de óxidos de nitrila à nitrilas resultam diretamente na formação do anel 1,2,4-oxadiazol (Esquema 1c).<sup>13,14</sup>



**Esquema 1.** Rotas sintéticas para a obtenção do 1,2,4-oxadiazol-3,5-dissubstituído.

Os compostos sólidos contendo o heterociclo são relatados como estáveis termicamente, independentemente da natureza dos substituintes.<sup>13</sup>

A partir de estudos anteriores onde foi constatado que o 1,2,4-oxadiazol apresentou-se como uma boa unidade mesogênica, surgiu o interesse de se estudar o comportamento líquido-cristalino de novos compostos contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol-3,5-dissubstituído.<sup>6,16,17</sup>

## **2. OBJETIVOS**

### **1.1. Objetivo geral**

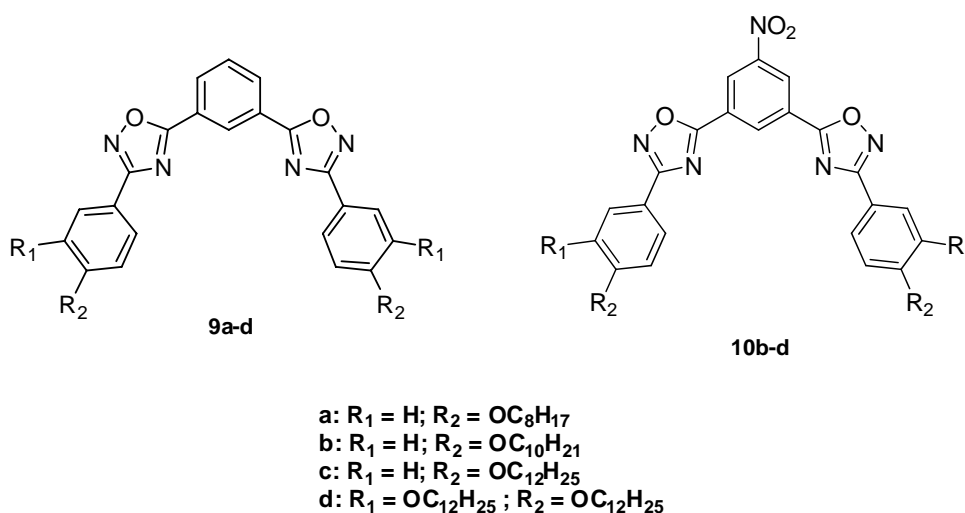
Uma grande quantidade de compostos cristais líquidos com formas e estruturas variadas tem sido descritas na literatura, mostrando propriedades físicas e aplicações tecnológicas diversas, o que os tornam de grande interesse científico. O objetivo deste trabalho é sintetizar novos compostos líquido-cristalinos com simetria e estrutura curvada contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol, com a finalidade de estudar o comportamento mesomórfico não convencional.

### **2.2. Objetivos Específicos**

1. Preparação de moléculas capazes de apresentar mesomorfismo típico de cristais líquidos calamíticos.
2. Caracterização dos compostos intermediários e finais por meio de técnicas espectroscópicas (infravermelho, ressonância magnética nuclear) e análise elementar (CHN).
3. Determinação das propriedades térmicas e eletrônicas dos compostos sintetizados, tais como temperaturas de transição e caracterização de suas mesofases por análises de suas texturas por Microscopia Óptica de luz Polarizada (MOLP) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e UV-vis.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

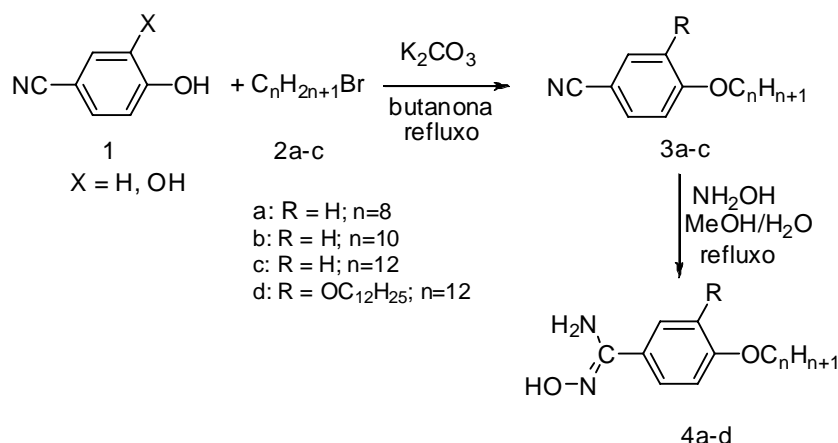
Em busca de materiais capazes de apresentar mesomorfismo e utilizando o conhecimento prévio de que o heterociclo 1,3,4-oxadiazol com estruturas análogas a dos compostos **10c** e **10d** foram cristais líquidos, planejou-se as estruturas (**9a-d** e **10b-d**), de acordo com o Esquema 2. Os compostos alvos apresentam simetria  $C_{2v}$  e um núcleo rígido, contendo dois anéis 1,2,4-oxadiazol-3,5-dissubstituído e três grupos aromáticos. Conectados a esse núcleo inseriu-se grupos periféricos compostos por cadeias alcoxi longas para garantir a anisotropia geométrica e estudar o comportamento térmico dos mesmos.



**Esquema 2.** Estruturas dos compostos alvos deste trabalho.

#### 3.1. Síntese e caracterização dos produtos

A partir do cianofenol (**1**) preparou-se as amidoximas **4a-d** de acordo com o Esquema 3.



**Esquema 3:** Síntese das amidoximas **4a-d**.

A síntese do intermediário **4a-d**, envolve duas etapas partindo do cianofenol **1**. Na primeira etapa fez-se a alquilação utilizando  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , com o respectivo brometo de alquila **2a-c** e butanona sob refluxo durante 24 h.<sup>6</sup> Obteve-se as nitrilas **3a-c**, com rendimentos de 75-93 %. As nitrilas **3a-c** são compostos conhecidos na literatura, portanto, sua caracterização foi feita somente por comparação dos pontos de fusão e pelo espectro de infravermelho. Contudo, a nitrila **3d** estava disponível no laboratório e foi obtida pelo mesmo procedimento das nitrilas **3a-c**.

As análises dos espectros de infravermelho das nitrilas apresentam o desaparecimento da banda característica de fenóis evidenciando a transformação do fenol no correspondente éter, que possui a banda característica da ligação C-O-C em aproximadamente  $1250\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação axial assimétrica e em  $1030\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação axial simétrica.

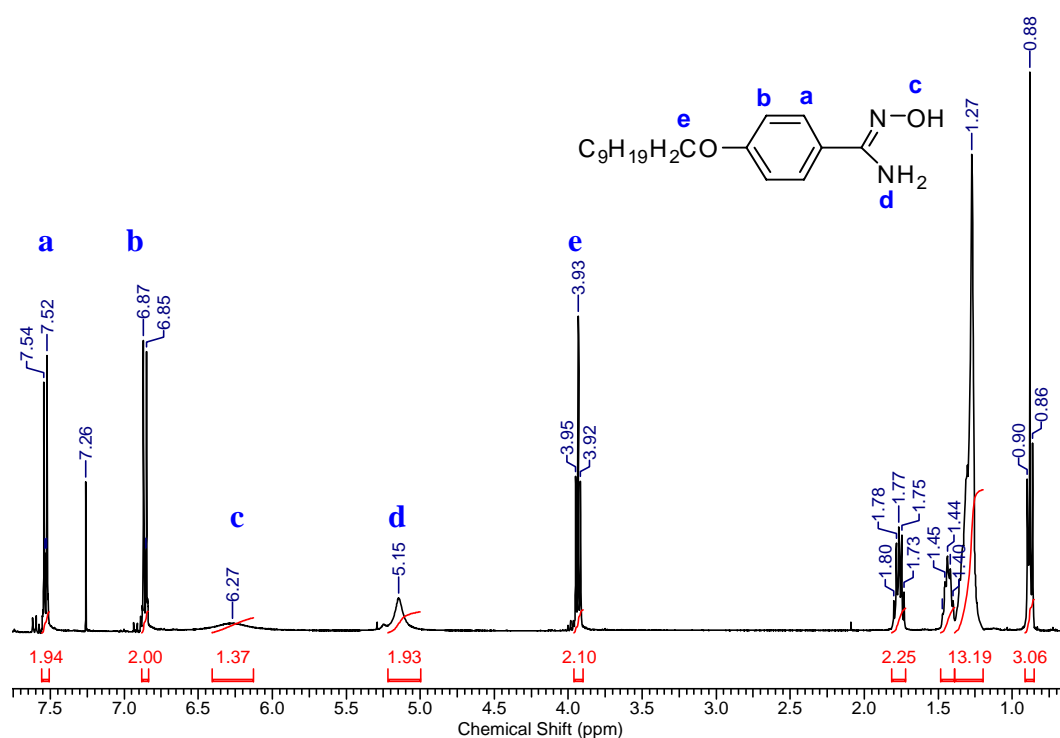
Sintetizou-se as amidoximas **4a-d**, pelo método de *Tiemann* conforme a literatura.<sup>6</sup> A reação entre nitrilas e hidroxilamina em MeOH/H<sub>2</sub>O sob refluxo, levou a formação dos produtos desejados após 24h de reação com rendimentos de 80-93 %. Caracterizou-se as amidoximas **4a-d** através de comparação dos pontos de fusão, pela análise dos espectros de infravermelho e para o composto **4b** fez-se o espectro de RMN<sup>1</sup>H para verificar se a reação estava se procedendo de maneira satisfatória.

Na Tabela 1 encontra-se os valores referentes a rendimentos e p.f. para os compostos intermediários **3-4**.

**Tabela 1.** Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) dos compostos intermediários **3-4**.

Composto	p. f. (°C)	Rendimento (%)
<b>3a</b>	26,7 - 26,9	84
<b>3b</b>	30,0 - 32,6	75
<b>3c</b>	81,0 - 82,0	93
<b>4a</b>	95,0 - 96,0	81
<b>4b</b>	109,2 - 111,5	84
<b>4c</b>	81,0 - 83,0	80
<b>4d</b>	80,4 - 84,8	93

No espectro de RMN<sup>1</sup>H do composto **4b** (Figura 8) apresenta um sinal largo em 5,15 ppm referente aos hidrogênios ligados ao nitrogênio e em 6,27 ppm outro sinal largo correspondente ao hidrogênio ligado ao oxigênio. Além do sistema aromático AA' XX' em 6,86(d, 2H,  $J=8,8\text{Hz}$ ) e 7,53(d, 2H,  $J=8,8\text{Hz}$ ).

**Figura 8.** Espectro de RMN<sup>1</sup>H do composto **4b**.

No espectro de infravermelho observa-se para os compostos **4a-d** as bandas características de OH em  $3210\text{ cm}^{-1}$  e de NH<sub>2</sub> em  $3349\text{--}3449\text{ cm}^{-1}$ ; também é observado

o desaparecimento da banda da nitrila da região de  $2218\text{ cm}^{-1}$  o que indica a formação das amidoximas (como exemplo: espectro do composto **4b** na Figura 9).

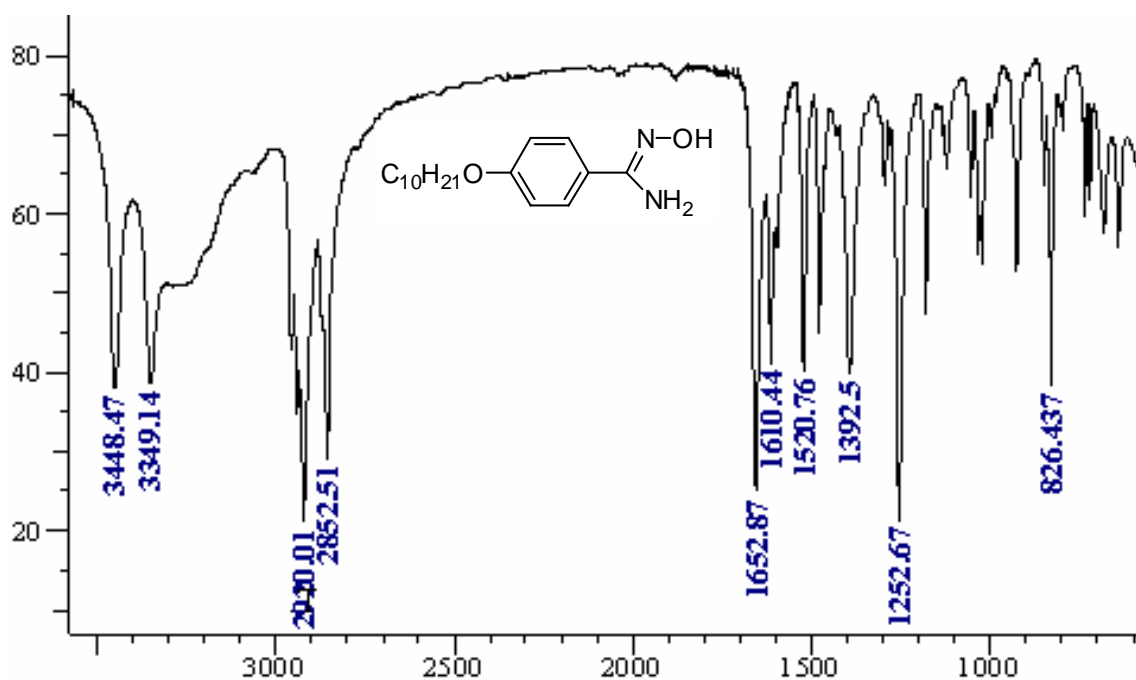
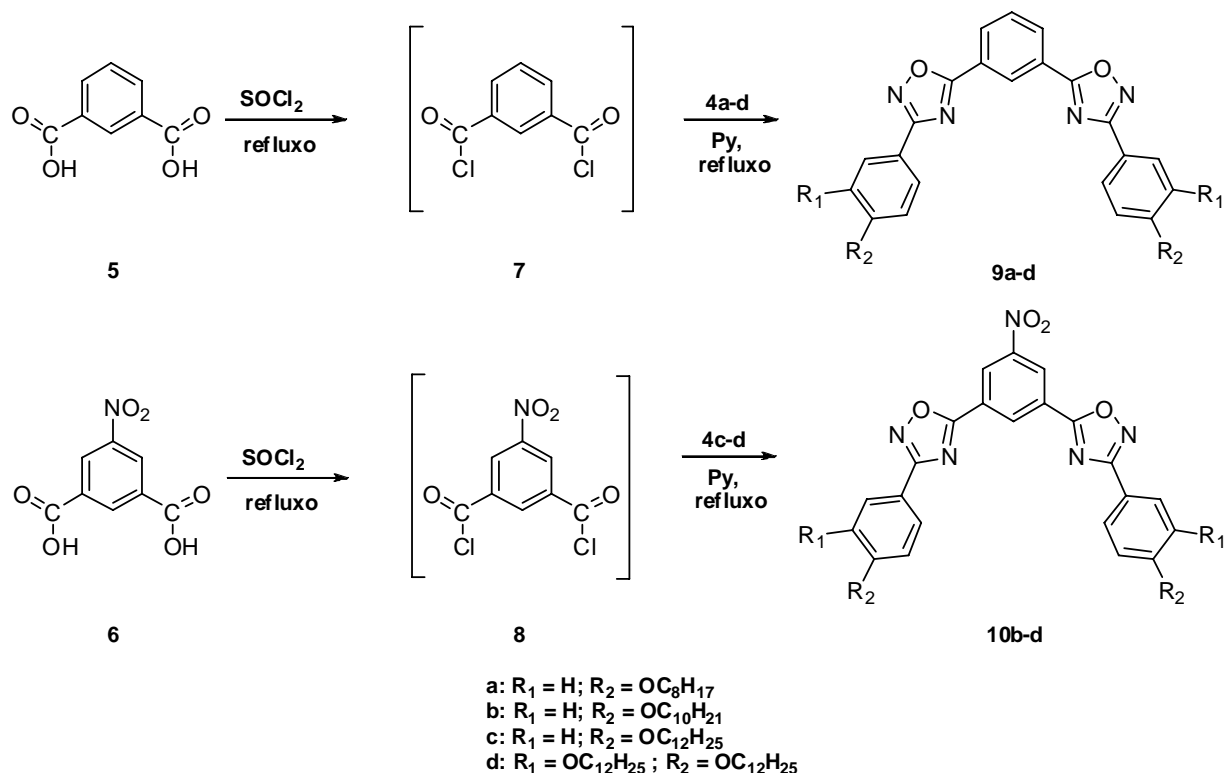


Figura 9. Espectro de IV do composto **4b**.

Para preparar o heterociclo 1,2,4-oxadiazol utilizou-se os dicloreto de diácidos **5** e **6** (Esquema 4). Esses cloreto de acila **7** e **8** foram preparados pela reação dos respectivos ácidos carboxílicos (**5** e **6**) em cloreto de tionila sob refluxo.<sup>9</sup> Contudo, ao juntar os reagentes, ácido carboxílico e cloreto de tionila, o ácido carboxílico permanecia insolúvel, mesmo após horas de refluxo, então adicionou-se duas gotas de DMF, para que a reação acontecesse em solução, já que este solvente favorece a sua solubilidade no meio reacional. Após o ácido solubilizar manteve-se a reação sob refluxo por 4 horas.

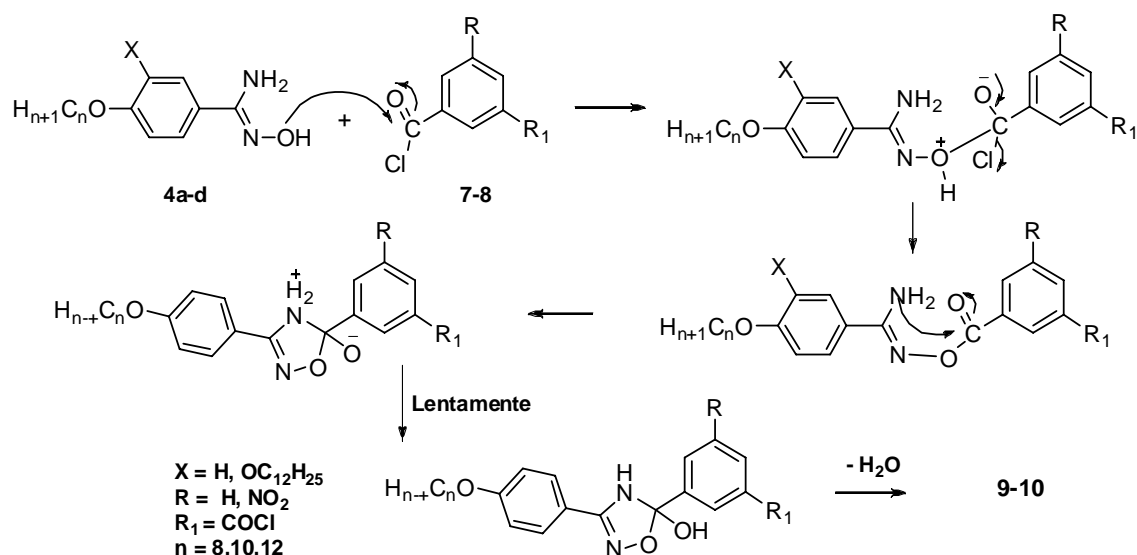




**Esquema 4:** Síntese dos compostos 1,2,4-oxadiazóis **9-10**

A formação de cloretos de acila sob essas condições é conhecida por fornecer conversões praticamente quantitativas do material de partida,<sup>6</sup> por este motivo não houve a necessidade de uma caracterização posterior. A reação dos cloretos **7** e **8** com as amidoximas apropriadas **4a-d** em piridina e refluxo forneceram os respectivos oxadiazóis **9-10** com rendimentos de 34-68 %. A fim de otimizar o rendimento dos compostos, variou-se o tempo reacional, chegando até 48 horas, monitorou-se a reação através de CCD, porém não surtiu nenhum efeito no rendimento.

O mecanismo da formação do heterociclo em questão é bem conhecido e já descrito na literatura,<sup>6,14</sup> Conforme mostra o Esquema 5.



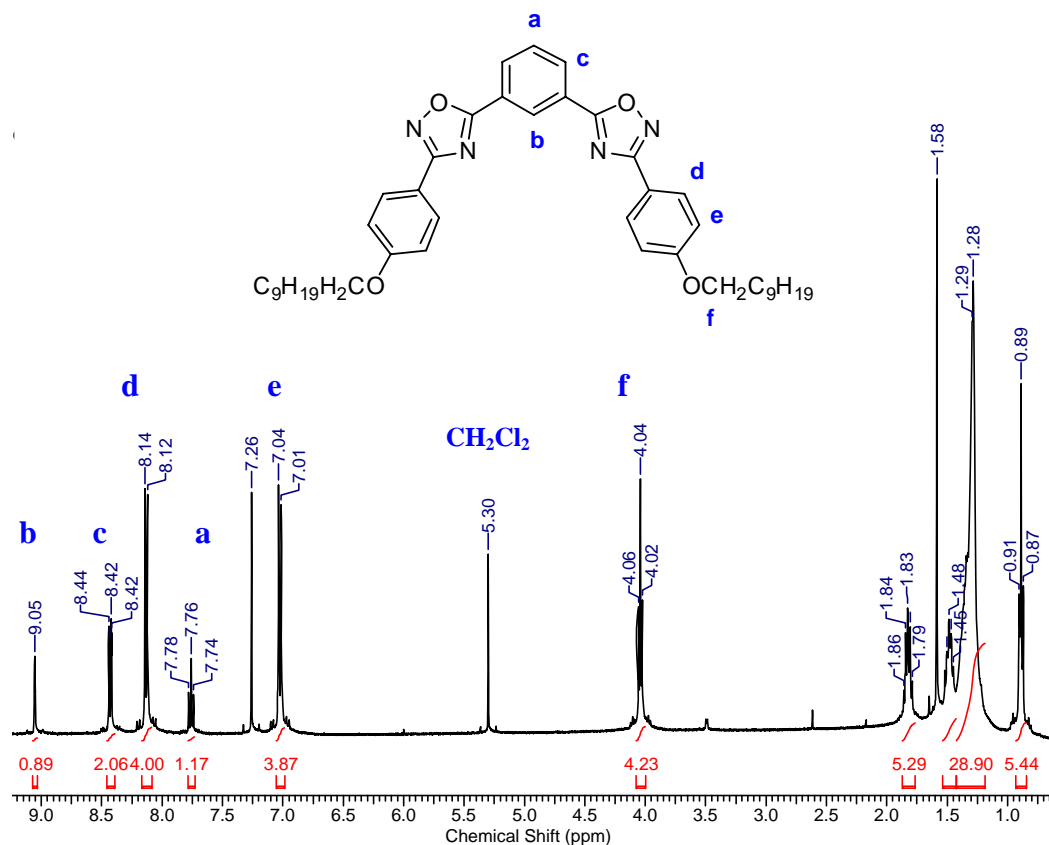
**Esquema 5:** Mecanismo de formação dos compostos 1,2,4-oxadiazóis

Os compostos **9-10** foram caracterizados por ponto de fusão, DSC, espectroscopia de IV, RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C.

No infravermelho dos compostos **9-10** observa-se o desaparecimento das bandas características de OH e NH<sub>2</sub> das amidoximas e o surgimento da banda em aproximadamente 1610 cm<sup>-1</sup> referente à ligação C=N e em 1170 cm<sup>-1</sup> para a ligação C-O do anel oxadiazol.

Os espectros de RMN<sup>1</sup>H para os compostos **9a-c** apresentaram dubletes em aproximadamente 7,02 e 8,13 ppm correspondentes aos hidrogênios dos anéis oriundos das amidoximas, os hidrogênios referentes ao anel proveniente do ácido carboxílico aparecem em aproximadamente: 7,76 ppm como um triplete referente a 1H ( $J = 7,6$  Hz), em 8,43 ppm um dublete referente a 2H, ( $J = 7,6$  Hz) e em 9,05 ppm um singleto referente a 1H (como exemplo: espectro do composto **9b** na Figura 10). O composto **9d** apresenta um espectro de RMN diferente devido as 4 cadeias alquílicas da molécula. Assim, para o anel proveniente da amidoxima, além de dubletes que aparecem na mesma região que os compostos **9a-c** e se diferenciam em sua integração (2H cada dublete), também surge um singleto em 7,78 ppm referente a 2H. Ainda na mesma região de 7,78 ppm ocorre sobreposição dos sinais um dublete e um tripleto referente ao hidrogênio do anel de origem do ácido isoftálico. Também podem ser atribuídos os sinais referentes aos hidrogênios da posição *orto* do anel proveniente da amidoxima como dublete.

No espectro de RMN<sup>1</sup>H para os compostos **10b-d** observam-se os sinais dos hidrogênios do anel oriundo do ácido carboxílico, em 9,24 ppm aparece um singlete referente a 2H e em 9,31 ppm outro singlete referente a 1H, os demais hidrogênios aparecem nas regiões já citadas para os compostos **9a-c**.



**Figura 10.** Espectro de RMN<sup>1</sup>H do composto **9b**.

Nos espectros de RMN<sup>13</sup>C para as moléculas **9a-d**, é possível identificar os sinais correspondentes aos carbonos do heterociclo, pois estes aparecem em campo bem mais baixo que os demais carbonos da molécula (como exemplo: espectro do composto **9b** na Figura 11), o C3 aparece em 169 ppm e o C5 aparece em 174 ppm.

No espectro dos compostos **10b-d** observa-se o efeito retirador de elétrons do grupo nitro fazendo com que o carbono ao qual está ligado fique desblindado, deslocado para um campo mais baixo em 149,39 ppm.

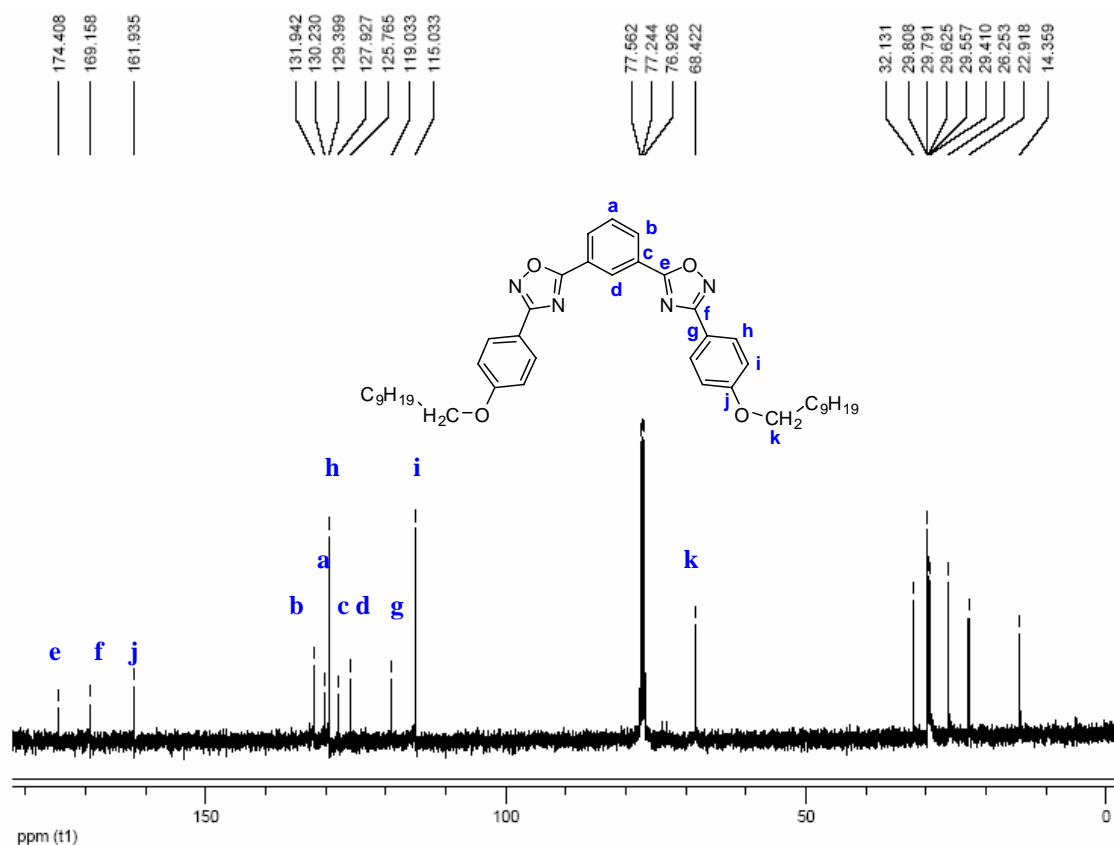


Figura 11. Espectro de RMN<sup>13</sup>C do composto **9b**.

### 3.2. Propriedades Térmicas

As temperaturas de transições dos compostos **9-10** foram estudadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia óptica de luz polarizada (MOLP). As análises para os compostos **9-10** encontram-se na Tabela 2, onde se observa as variações de temperaturas e entalpia.

Desta série (**9-10**) nenhum composto apresentou comportamento líquido-cristalino. O composto análogo ao **9c**, contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol também não é cristal líquido e apresenta o ponto de fusão (142,8 °C)<sup>9</sup> mais elevado que o do composto **9c** com p.f. de 117,9 °C. Indicando que o composto **9c** apresenta menores forças intermoleculares de atração e uma menor polarizabilidade. Isto pode confirmar também a ausência de mesomorfismo nos compostos **9-10**, quando comparados com os análogos contendo o anel 1,3,4-oxadiazol que são cristais líquidos.<sup>19</sup>

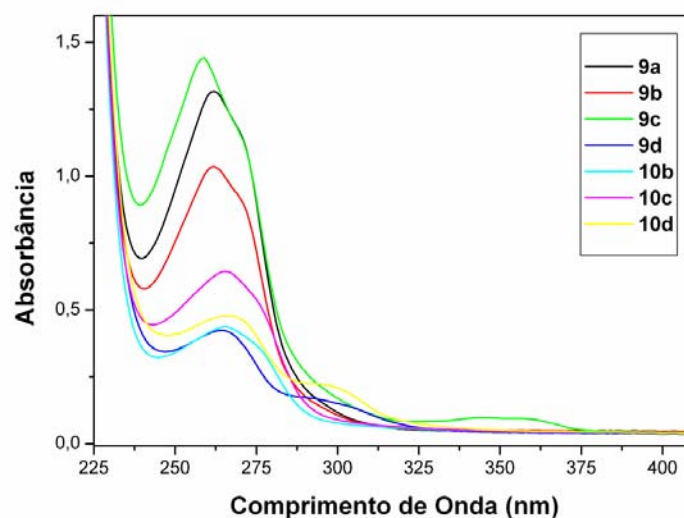
**Tabela 2.** Temperaturas de transição e a variação de entalpia para os compostos **9-10**.

Composto (kJ mol <sup>-1</sup> )	T (°C)	$\Delta H$
<b>9a</b>	Cr 127,93 I <sup>a</sup>	37,10
	I 115,51 Cr <sup>b</sup>	- 28,30
<b>9b</b>	Cr 124,08 I <sup>a</sup>	32,40
	I 115,25 Cr <sup>b</sup>	- 34,90
<b>9c</b>	Cr 117,93 I <sup>a</sup>	35,30
	I 107,88 Cr <sup>b</sup>	- 30,20
<b>9d</b>	Cr 102,48 I <sup>a</sup>	72,61
	I 90,90 Cr <sup>b</sup>	- 63,95
<b>10b</b>	Cr 118,32 I <sup>a</sup>	47,58
	I 103,51 Cr <sup>b</sup>	- 36,49
<b>10c</b>	Cr 116,84 I <sup>a</sup>	68,36
	I 100,28 Cr <sup>b</sup>	- 27,89
<b>10d</b>	Cr 115,03 I <sup>a</sup>	49,63
	I 99,49 Cr <sup>b</sup>	- 56,61

<sup>a</sup>aquecimento; <sup>b</sup>resfriamento

### 3.3. Propriedades Eletrônicas

Os espectros de absorção no UV-vis dos compostos **9-10** obtidos em solução de diclorometano são apresentados na Figura 12.



**Figura 12.** Espectro de absorção no UV dos compostos **9-10** em diclorometano,  $C = 5.10^{-6}$  Mol/L.

As absorvâncias máximas para os compostos finais mostraram-se abaixo da região visível, ficando entre 259-266 nm. Os valores provenientes da Figura 12 estão reunidos na Tabela 3.

**Tabela 3:** Valores de absorvância máxima, absorvância e absorvidade molar

Compostos <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	Absorvância	Absorvidade Molar( $\epsilon$ ) <sup>b</sup>
9a	262	1,316	$2,6 \cdot 10^{-5}$
9b	262	1,036	$2,0 \cdot 10^{-5}$
9c	259	1,442	$2,8 \cdot 10^{-5}$
9d	264	0,424	$8,5 \cdot 10^{-4}$
10b	265	0,436	$8,7 \cdot 10^{-4}$
10c	265	0,644	$1,3 \cdot 10^{-5}$
10d	266	0,478	$9,5 \cdot 10^{-4}$

<sup>a</sup>Concentração  $5 \cdot 10^{-6}$  Mol/L; <sup>b</sup> $\epsilon$  ( $\text{mol cm}^{-1}$ )

Foi observado que os valores de absorvância máxima para os compostos **10b-d** não exibiram deslocamentos hipsocrômicos (menores comprimentos de onda), como é observado geralmente em sistemas conjugados com grupos eletro-retiradores.<sup>17,18</sup>

#### 4. CONCLUSÕES

Foram sintetizados um total de 14 compostos, sendo 7 deles compostos finais inéditos. Os compostos finais foram caracterizados por meio de técnicas espectroscópicas (infravermelho, ressonância magnética nuclear) e análise elementar (CHN). A rota sintética adotada para obtenção do heterociclo 1,2,4-oxadiazol se mostrou útil para a síntese de compostos simétricos derivados do ácido isoftálico, onde o rendimento para as reações foram de 34-68 %.

Determinou-se as propriedades térmicas tais como, temperaturas de transição e caracterização da ausência de mesofases por Microscopia Óptica de luz Polarizada (MOLP) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os espectro de UV-vis foram obtidos para os materiais, apresentando absorvância máxima de 259-266 nm e absorvidade molar ( $\epsilon$ ) de  $1,3 \times 10^{-5}$ - $9,5 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-1}$ .

A ausência de mesomorfismo em todos os compostos finais **9-10** foi observada e atribuída às fracas interações das forças intermoleculares de atração e baixa polarizabilidade molecular, quando comparada a análogos contendo o anel 1,3,4-oxadiazol.

Desta forma concluímos que a estrutura curvada derivada do ácido isoftálico e ácido-5-nitroisoftálico contendo dois heterociclos 1,2,4-oxadiazóis não são adequadas para desenvolvimento do mesomorfismo termotrópico.

## 5. SEÇÃO EXPERIMENTAL

### 5.1. Instrumentação

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 400 MHz. Todos os deslocamentos químicos são dados em parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna. O solvente clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) foi utilizado para todos os compostos. Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos num aparelho Perkin-Elmer, modelo 283, em pastilhas de KBr.

Os pontos de fusão foram determinados utilizando-se um microscópio de luz polarizada Olympus BX50, equipado com uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage, cuja temperatura foi controlada por um processador Mettler Toledo FP 90.

As temperaturas de transição e os valores de  $\Delta H$  foram obtidos em um calorímetro diferencial de varredura Shimadzu DSC-50.

Espectros de absorção no UV foram realizados em espectrofotômetro Hitachi modelo UV-Vis 3000. As análises elementares de carbono, hidrogênio, e nitrogênio foram realizadas em um analisador Perkin-Elmer 2400.

### 5.2. Reagentes

Os reagentes e solventes empregados nas sínteses foram adquiridos da Aldrich, Merck, Acros, Nuclear e Vetec e foram usados sem prévia purificação. Piridina foi seca por destilação.



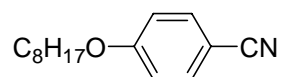
### 5.3. Procedimento Experimental

#### 5.3.1. Síntese dos compostos 3a-c

*Alquilação do 4-ciano-fenol.*

Para um balão de 250 mL adicionou-se 4-cianofenol (4,0 g, 33,6 mmol),  $K_2CO_3$  (13,9 g, 100,8 mmol), 47 mmol do brometo de alquila apropriado (**1a-c**) e 90 mL de butanona. Deixou-se sob refluxo por 24 h. O fim da reação foi constatado por cromatografia de camada delgada (CCD). Esperou-se a solução atingir a temperatura ambiente, filtrou-se e concentrou-se em rota vapor. E o sólido obtido foi recristalizado em etanol.

#### 4-(octiloxi)benzonitrila (3a)

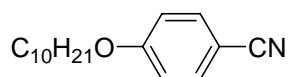


Rendimento: 84 % de um sólido branco

p.f. 26,7 - 26,9 °C

**IV**(KBr)  $\nu_{max}/ cm^{-1}$ : 2916, 2865, 2850, 2218, 1608, 1509, 1302, 1259, 1172, 832, 547  $cm^{-1}$ .

#### 4-(deciloxi)benzonitrila (3b)

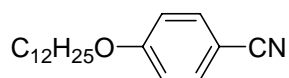


Rendimento: 75 % de um sólido branco

p.f. 30,0-32,6 °C.

**IV**(KBr)  $\nu_{max}/ cm^{-1}$ : 2969, 2916, 2870, 2850, 2218, 1608, 1509, 1302, 1259, 1172, 832, 547  $cm^{-1}$ .

#### 4-(dodeciloxi)benzonitrila (3c)



Rendimento: 93 % de um sólido branco

p.f. 81,0-82,0 °C.

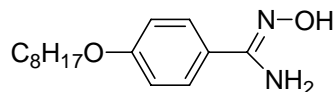
IV(KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2916, 2850, 2218, 1608, 1509, 1302, 1256, 1172, 833, 547  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2. Síntese dos compostos 4a-d

#### Reação de Tiemann.<sup>6</sup>

Para um balão de 500 mL adicionou-se 9,0 g (31,3 mmol) da nitrila apropriada (**3a-d**) e 120 mL de metanol. Separadamente, em um erlenmeyer de 500 mL, preparou-se uma solução de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (4,8 g, 68,8 mmol) e  $\text{KOH}$  (3,9 g, 68,8 mmol) em 120 mL de uma mistura  $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$  (8:2). A solução de hidroxilamina foi adicionada sobre a nitrila e a mistura levada a refluxo por 24h. Depois de acompanhar a formação do produto por CCD, resfriou-se a solução e concentrou-se no rota vapor. Em seguida, lavou-se com água destilada para remover o  $\text{KCl}$ , filtrou-se e recristalizou-se em metanol.

#### (Z)-N'-hidroxi-4-(octiloxi)benzimidamina (4a)

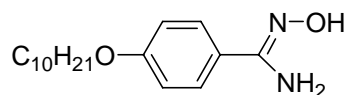


Rendimento: 81% de um sólido branco

p.f. 95,0-96,0 °C; p.f.: (Lit): 95-96 °C<sup>6</sup>

IV(KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3383, 3347, 3176, 2920, 2852, 1651, 1608, 1520, 1256  $\text{cm}^{-1}$ .

#### (Z)-4-(deciloxi)-N'-hidroxibenzimidamina (4b)

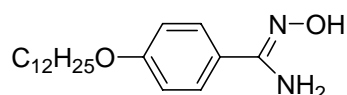


Rendimento: 84 % de um sólido branco

p.f. 109,2-111,5 °C; p.f.: (Lit): 109-110 °C<sup>6</sup>

IV(KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3448, 3349, 2920, 2852, 1653, 1610, 1521, 1392, 1253, 826  $\text{cm}^{-1}$ .

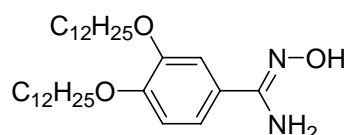
RMN <sup>1</sup>H: ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,88 (t, 3H); 1,29 (m, 12H); 1,44 (q, 2H); 1,77 (q, 2H); 3,93 (t, 2H); 5,15 (sinal largo, 2H); 6,27 (sinal largo, 1H); 6,86 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz); 7, 53 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz);

**(Z)-4-(dodeciloxi)-N'-hidroxibenzimidamina (4c)**

Rendimento: 80 % de um sólido branco

p.f. 81-83 °C; p.f.: (Lit): 81-82 °C<sup>6</sup>

IV(KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3454, 3350, 2921, 2856, 1654, 1523, 1256, 834  $\text{cm}^{-1}$ .

**(Z)-3,4-bis(dodeciloxi)-N'-hidroxibenzimidamina (4d)**

Rendimento: 93 % de um sólido branco

p.f. 80,4-84,8 °C

IV(KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3450, 3351, 3180, 2919, 2850, 1640, 1522, 1468, 1265, 1227  $\text{cm}^{-1}$ .

**5.3.3. Síntese dos compostos 9-10.***1° Preparação dos cloretos de acila 7-8*

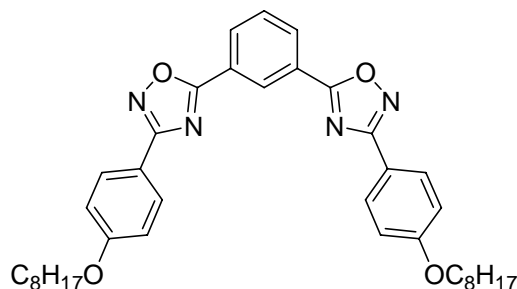
Para um balão de 50 mL adicionou-se 2,4 mmol do respectivo ácido carboxílico (**5-6**), cloreto de tionila (1 mL, 13,8 mmol) e 2 gotas de DMF e refluxou-se por 4 h. O excesso de cloreto de tionila foi removido por destilação a pressão reduzida, obtendo um sólido amarelo. O sólido foi utilizado sem purificação.

*2° Preparação dos compostos 1,2,4-oxadiazóis 9-10.*

O cloreto de acila **7-8** recém preparado foi dissolvido em 8 mL de piridina seca. Em um béquer solubilizou-se 4,7 mmol da amidoxima apropriada (**4a-d**) em 5 mL de piridina e adicionou-se sobre o cloreto de acila gota a gota. Refluxou-se a mistura por 24 h. Deixou-se a mistura atingir a temperatura ambiente em seguida verteu-se em H<sub>2</sub>O/gelo, filtrou-se o precipitado a vácuo e purificou-se através de coluna cromatográfica com diclorometano.

Recristalizou-se, após a coluna cromatográfica, os compostos **9d** e **10c-d** em acetato de etila.

**1,3-bis(3-(4-(octiloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)benzeno (9a)**



Rendimento: 54 % de um sólido branco

p.f. 227,8 °C.

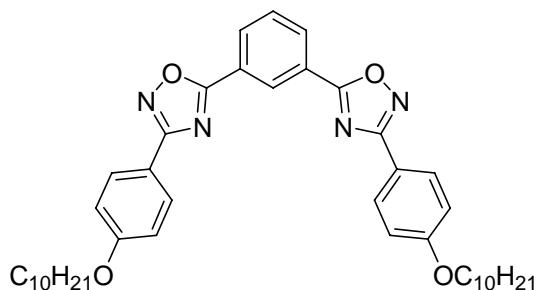
**IV**(KBr)  $\nu_{\text{max}}$ /  $\text{cm}^{-1}$ : 3100, 2951, 2924, 1612, 1550, 1426, 1362, 1251, 1175, 756  $\text{cm}^{-1}$ .

**RMN  $^1\text{H}$** : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,89 (t, 6H); 1,32 (m, 16H); 1,45 (m, 4H); 1,82 (m, 4H); 4,03 (t, 4H); 7,02 (d, 4H,  $J = 8,4$  Hz); 7,75 (t, 1H,  $J = 7,2$  Hz); 8,13 (d, 4H,  $J = 8,4$  Hz); 8,42 (d 2H,  $J = 7,2$  Hz); 9,04 (s, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$** : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,33; 22,89; 26,26; 29,41; 29,46; 29,59; 32,04; 68,43; 115,03; 119,05; 125,77; 127,91; 129,39; 130,20; 131,91; 161,93; 169,14; 174,39.

**Anal. Calculada  $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4$** : C, 73,28; H, 7,44; N, 9,00; O, 10,28. Encontrada: C, 73,16; H, 11,83; N, 8,84.

**1,3-bis(3-(4-(deciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)benzeno (9b)**



Rendimento: 68 % de um sólido branco

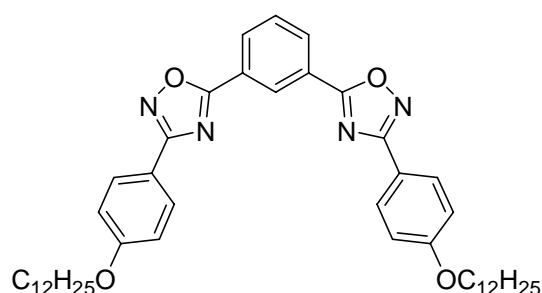
p.f. 123,6°C.

**IV**(KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3070, 2921, 2853, 1612, 1560, 1486, 1421, 1362, 1256, 1174, 838, 755  $\text{cm}^{-1}$ .

**RMN  $^1\text{H}$** : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,88 (t, 6H); 1,28 (m, 24H); 1,48 (m, 4H); 1,82 (m, 4H); 4,04 (t, 4H); 7,02 (d, 4H,  $J = 8,4$  Hz); 7,76 (t, 1H,  $J = 7,6$  Hz); 8,13 (d, 4H,  $J = 8,4$  Hz); 8,43 (d, 2H,  $J = 7,6$  Hz); 9,05 (s, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$** : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,36; 22,92; 26,26; 29,41; 29,56; 29,63; 29,80; 29,81; 32,13; 68,43; 115,05; 119,05; 125,78; 127,94; 129,41; 130,25; 131,95; 161,95; 169,18; 174,43.

**1,3-bis(3-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)benzeno (9c)**



Rendimento: 35 % de um sólido branco

p.f. 116,0 °C.

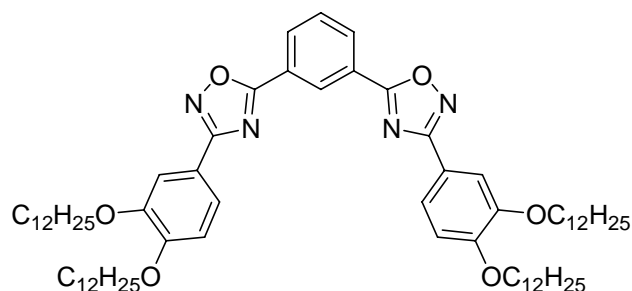
**IV**(KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3070, 2923, 2852, 1610, 1548, 1469, 1421, 1362, 1253, 1172, 758  $\text{cm}^{-1}$ .

**RMN  $^1\text{H}$** : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,88 (t, 6H); 1,27 (m, 32H); 1,47 (m, 4H); 1,81 (m, 4H); 4,04 (t, 4H); 7,02 (d, 4H,  $J = 8,4$  Hz); 7,76 (t, 1H,  $J = 7,6$  Hz); 8,13 (d, 4H,  $J = 8,4$  Hz); 8,42 (d, 2H,  $J = 7,6$  Hz); 9,05 (s, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$** : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,36; 22,93; 26,26; 29,42; 29,59; 29,63; 29,82; 29,84; 29,88; 29,90; 32,16; 68,43; 115,04; 119,05; 125,77; 127,93; 130,22; 131,94; 161,95; 169,17; 174,41.

**Anal. Calculada  $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_4$** : C, 75,17; H, 8,5; N, 7,62; O, 8,71. Encontrada: C, 75,30; H, 13,01; N, 7,44.

**1,3-bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)benzeno (9d)**



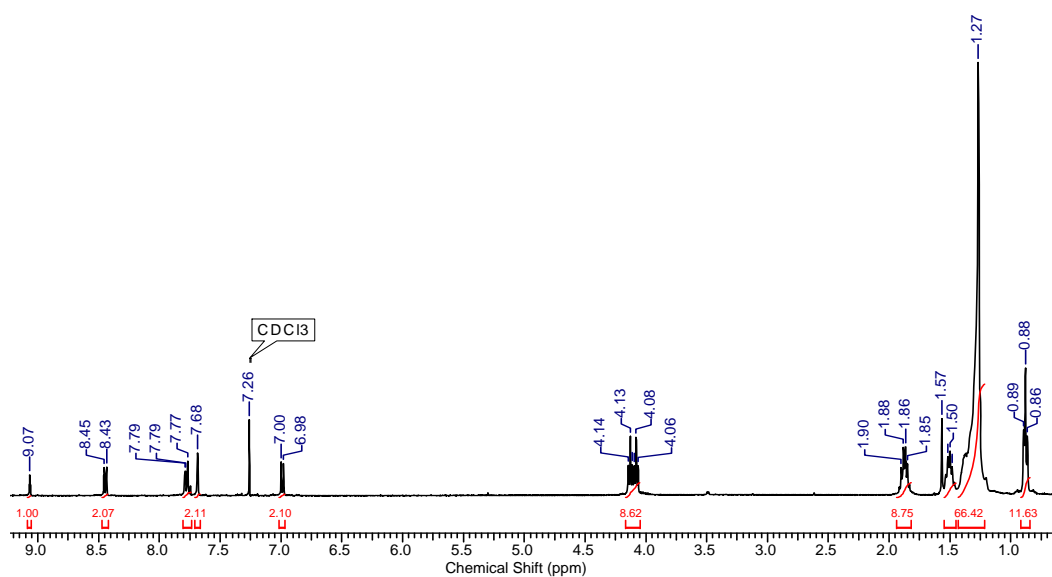
Rendimento: 34 % de um sólido branco

p.f. 106,4°C.

IV(KBr)  $\nu_{\text{max}}$ /  $\text{cm}^{-1}$ : 3069, 2919; 2850; 1607; 1555; 1501; 1467; 1263; 1223; 751  $\text{cm}^{-1}$ .

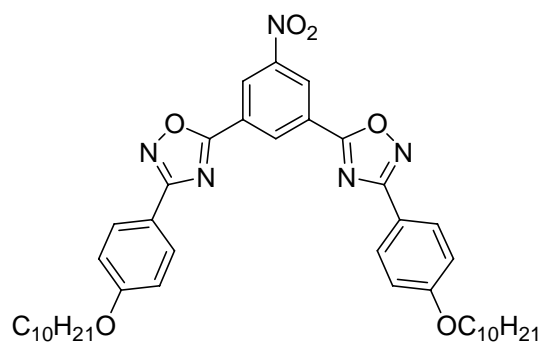
RMN  $^1\text{H}$ : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,88 (t, 12H); 1,27 (m, 64H); 1,48 (m, 8H); 1,87 (m, 8H); 4,08 (t, 4H); 4,13 (t, 4H); 6,99 (d, 2H,  $J = 8,4$  Hz); 7,69 (s, 2H); 7,78 (d, 3H); 8,44 (d, 2H,  $J = 8,0$  Hz); 9,07 (s, 1H).

RMN  $^{13}\text{C}$ : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,37; 22,93; 26,26; 29,40; 29,49; 29,62; 29,89; 32,17; 69,35; 69,58; 112,36; 113,24; 119,22; 121,27; 125,77; 127,97; 130,25; 132,03; 149,49; 152,11; 169,33; 174,45.



**Figura 13.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 1,3-bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)benzeno (9d) em  $\text{CDCl}_3$ . TMS como referência interna.

**5,5'-(5-nitro-1,3-fenileno)bis(3-(4-(deciloxi)fenil)1,2,4-oxadiazol (10b)**



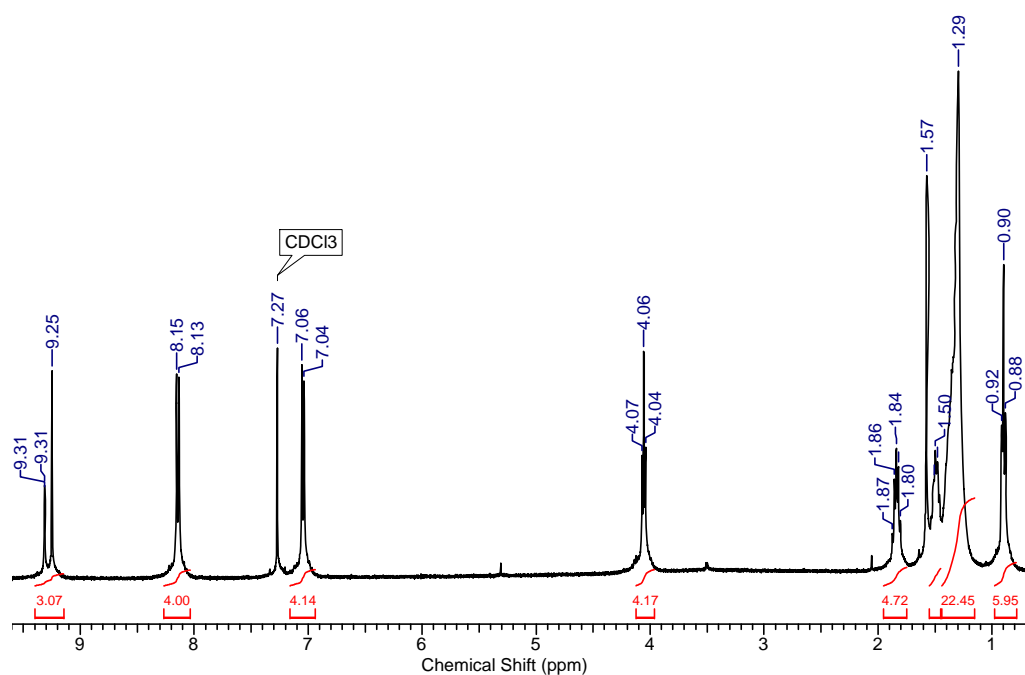
Rendimento: 46 % de um sólido amarelo claro

p.f. 118,0 °C.

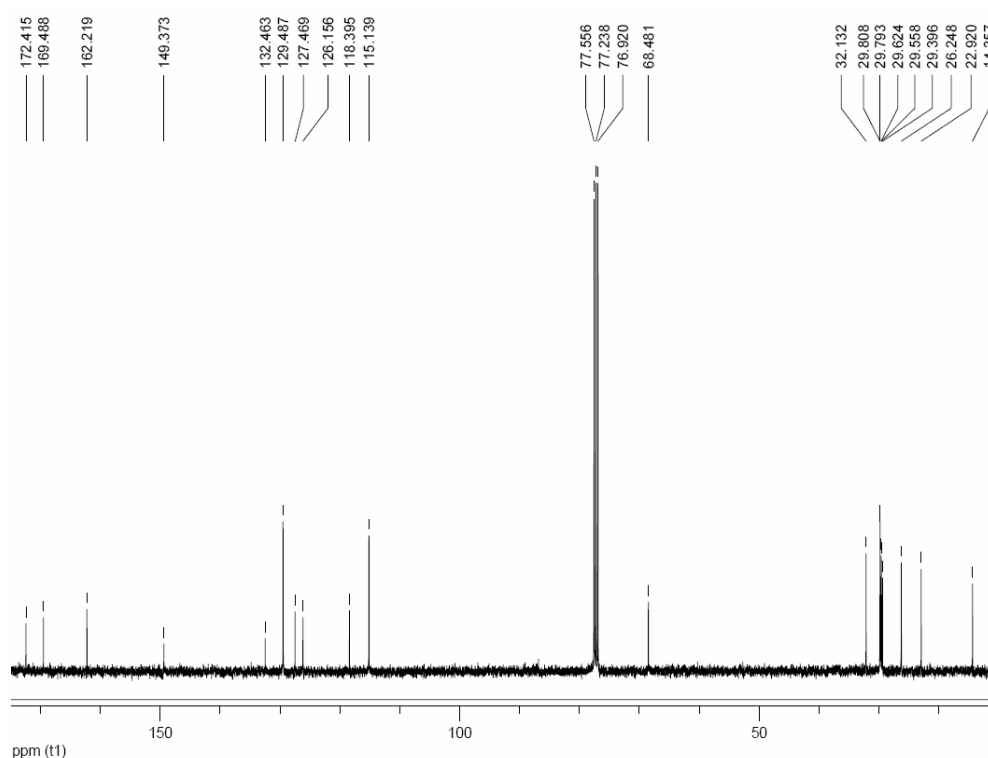
IV(KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3070, 2922, 2852, 1610, 1533, 1349, 1255, 1172  $\text{cm}^{-1}$ .

RMN  $^1\text{H}$ : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,89 (t, 6H); 1,29 (m, 24H); 1,48 (m, 4H); 1,83 (m, 4H); 4,05 (t, 4H); 7,04 (d, 4H,  $J = 8,4$  Hz); 8,14 (d, 4H,  $J = 8,4$  Hz); 9,24 (s, 2H); 9,31 (s, 1H).

RMN  $^{13}\text{C}$ : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,36; 22,92; 26,25; 29,40; 29,56; 29,63; 29,80; 29,81; 32,14; 68,49; 115,15; 118,41; 126,17; 127,49; 129,50; 132,48; 149,39; 162,24; 169,51; 172,44.

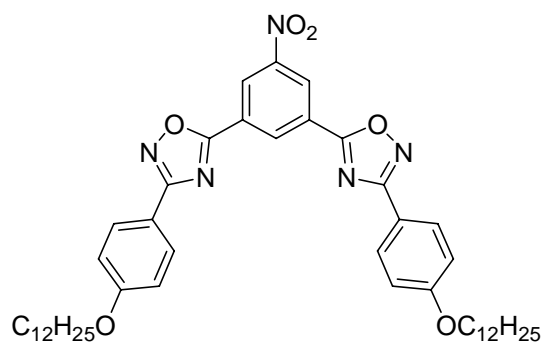


**Figura 14.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 5,5'-(5-nitro-1,3-fenileno)bis(3-(4-(deciloxi)fenil)1,2,4-oxadiazol (10b) em  $\text{CDCl}_3$ . TMS como referência interna.



**Figura 15.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de 5,5'-(5-nitro-1,3-fenileno)bis(3-(4-(deciloxi)fenil)1,2,4-oxadiazol (10b) em  $\text{CDCl}_3$ . TMS como referência interna.

### 5,5'-(5-nitro-1,3-fenileno)bis(3-(4-(dodeciloxy)fenil)1,2,4-oxadiazol (10c)



Rendimento: 49 % de um sólido amarelo claro

p.f. 113,0 °C.

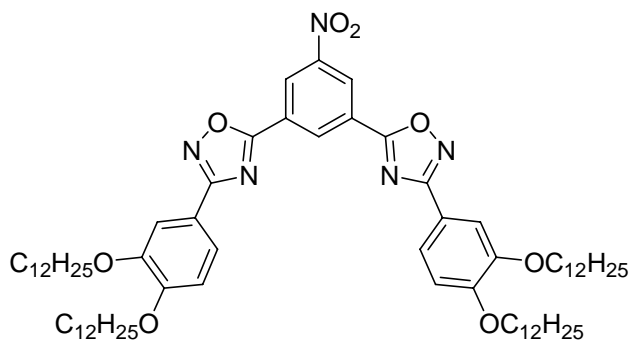
**IV(KBr)**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3085, 2924, 2851, 1611, 1540, 1348, 1254, 1172  $\text{cm}^{-1}$ .

**RMN  $^1\text{H}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,88 (t, 6H); 1,24 (m, 32H); 1,47 (m, 4H); 1,83 (m, 4H); 4,05 (t, 4H); 7,04 (d, 4H,  $J = 8,4$  Hz); 8,14 (d, 4H,  $J = 8,4$  Hz); 9,24 (s, 2H); 9,30 (s, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,37; 22,93; 26,25; 29,40; 29,59; 29,63; 29,81; 29,84; 29,88; 29,90; 32,16; 68,48; 115,14; 118,40; 126,17; 127,48; 129,50; 132,48; 149,40; 162,22; 169,50; 172,42.



**5,5'-(5-nitro-1,3-fenileno)bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol (10d)**



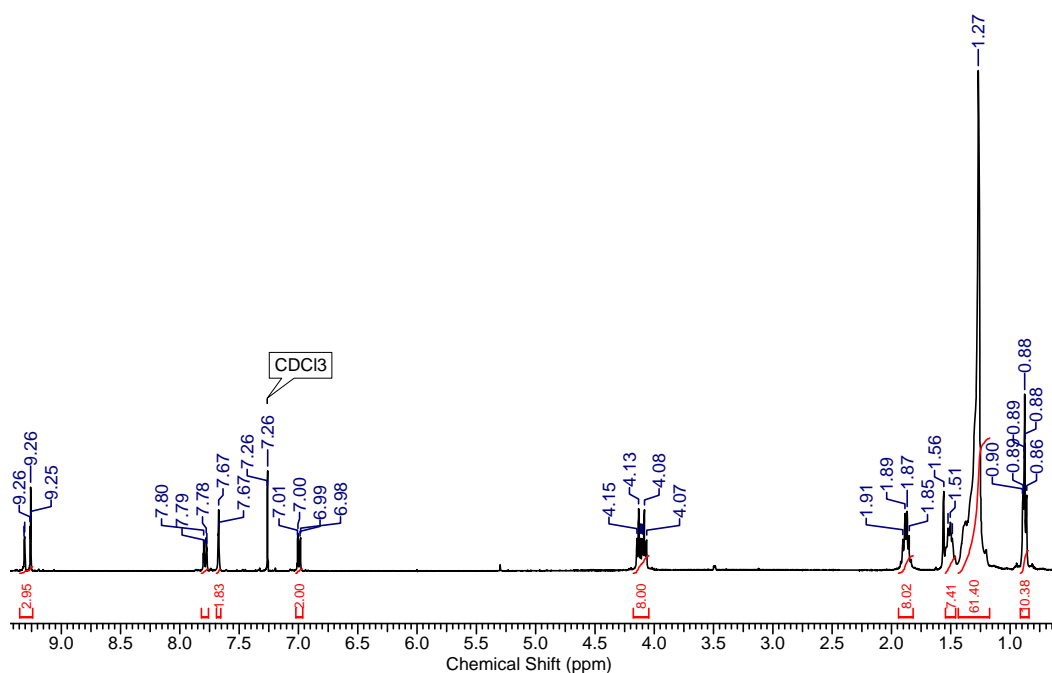
Rendimento: 34 % de um sólido amarelo claro

p.f. 114,9 °C.

IV(KBr)  $\nu_{\max}$ /  $\text{cm}^{-1}$ : 3069, 2919, 2850, 1608, 1537, 1467, 1349, 1280, 1227, 742  $\text{cm}^{-1}$ .

RMN  $^1\text{H}$ : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,87 (t, 12H); 1,27 (m, 64H); 1,51 (m, 8H); 1,88 (m, 8H); 4,08 (t, 4H); 4,13 (t, 4H); 6,99 (d, 2H,  $J = 8,4$  Hz); 7,67 (s, 2H); 7,79 (d, 2H,  $J = 8,4$  Hz); 9,26 (s, 2H); 9,31 (s, 1H).

RMN  $^{13}\text{C}$ : ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14,36; 22,93; 26,25; 26,30; 29,38; 29,49; 29,61; 29,66; 29,70; 29,87; 29,89; 29,91; 29,95; 32,17; 69,36; 69,62; 112,30; 113,21; 118,54; 121,40; 126,24; 127,48; 132,48; 149,39; 149,58; 152,41; 169,66; 172,44.



**Figura 16.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 5,5'-(5-nitro-1,3-fenileno)bis(3-(3,4-bis(dodeciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol (**10d**) em  $\text{CDCl}_3$ . TMS como referência interna.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- VIEIRA, A. A., CRISTIANO, R., BORTOLUZZI, A. J., GALLARDO, H. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds. *J. Mol. Struct.*, 875, p.364, 2007.
- 2- CRISTIANO, R., VIEIRA, A. A., ELY, F., GALLARDO, H. Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds. *Liq. Cryst.*, v. 33, n. 4, p. 381–382, 2006.
- 3- CRISTIANO, R., SANTOS, D. M. P. O., CONTE, G., GALLARDO, H. 1,4-Diaryl and Schiff's base [1,2,3]-triazole derivative liquid crystalline compounds. *Liq. Cryst.*, v. 33, n. 9, p.997, 2006.
- 4- CHANDRASEKHAR, F.R.S. Liquid Crystals. 2ª edição. Cabridge University Press-Grã-Britânia, p.1-14, 1992.
- 5- CRISTIANO, R. Materiais Moleculares Funcionais Contendo N-Heterociclos: Síntese e Estudo de Suas Propriedades Ópticas e Térmicas. Tese de doutorado, UFSC, 2008.
- 6- FILHO, R. A. W. N. Síntese e propriedades fotofísicas de novos cristais líquidos luminescentes contendo os heterociclos 1,2,4- e/ou 1,3,4-oxadiazóis. Dissertação de Mestrado, UFP, 2008
- 7- MERLO, A. A., GALLARDO, H., TAYLOR, T.R. Cristais Líquidos Ferroelétricos - CLF. Uma abordagem sintética. *Quím. Nova*, v.24 n.3. São Paulo, 2001.
- 8- CONTE, G. Síntese Regiosseletiva de Cristais Líquidos Quirais Contendo o Heterocíclico [1,2,3]-Triazol. Dissertação de Mestrado, UFSC, 2005.
- 9- CRISTIANO, R., SANTOS, D. M. P. O., GALLARDO, H. Synthesis and characterization of low molecular mass luminescent liquid crystalline materials with 1,3,4-oxadiazole units. *Liq. Cryst.*, v. 32, n. 1, p.7-13, 2005.
- 10- VALEUR, B. Molecular Fluorescence: Principles and Applications. Verlag: Wiley-VCH, v.3, p.34-71, 2001.
- 11- FRIZON, T. E. A. Síntese de Duas Novas Séries de Compostos Com Estrutura Discótica Contendo Derivados do Ácido Gálico. Dissertação de Mestrado, UFSC, 2008.

- 12- LAKOWICZ, J.R. Emerging Biomedical Applications of Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy: *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, v. 4, New York, 1994.
- 13- HEMMING, K., "1,2,4-Oxadiazoles". In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, AR Katritzky, CA Ramsden, EFV Scriven and RJK Taylor, Eds.; Elsevier: Oxford. v. 5, p. 243-314, 2008.
- 14- KATRITZKY, A. R., REES, C.W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds. Bord. V.6*, p.378-391, 1984.
- 15- SANTAGADA, V., FRECENTESE F., PERISSUTTI, E., CIRILLO D., TERRACCIANO, S., CALIENDO, G. A suitable 1,2,4-oxadiazoles synthesis by microwave irradiation. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* v.14, p. 4491–4493, 2004.
- 16- SANTOS, D. R. Síntese de Cristais Líquidos Derivados dos Heterociclos Oxazol e Tetrazol. Dissertação de Mestrado, FURB, 2006.
- 17- GALLARDO, H., CRISTAIANO, R., VIEIRA, A. A., FILHO R. A. W. N., SRIVASTAVA R. M., Bechtold I.H. Non-symmetrical luminescent 1,2,4-oxadiazole-based liquid crystals. *Liq. Cryst.*, v. 35, p. 857-863, 2008.
- 18- CRISTIANO, R., VIEIRA, A. A., ELY, F., GALLARDO, H. Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds. *Liq. Cryst.*, v. 33, n. 4, p. 381–390, 2006.
- 19- Comunicação pessoal do Grupo de Cristais Líquidos, artigo ainda não publicado.