

André Alexandre Vieira



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LIQUIDOS TIPO
BASTÃO DE HOCKEY

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

2005

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LIQUIDOS TIPO BASTÃO
DE HOCKEY”**

André Alexandre Vieira

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:

Doutoranda: Fabiana Cristina Missau – UFSC

Prof. Dr. M^a da Graça Nascimento – UFSC

Florianópolis, 25 de Novembro de 2005.

A maravilhosa disposição e harmonia do universo só pode ter tido origem segundo o plano de um Ser que tudo sabe e tudo pode. Isto fica sendo a minha última e mais elevada descoberta.

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Ao professor Hugo Gallardo por sua orientação, amizade e seriedade demonstrados durante esses anos.

Aos colegas do laboratório pelo apoio e amizade: Luiza, Molin, Gilmar, Tiago, Bryk, Roberta, Fernando Ely, Eduard e em especial a Rodrigo Cristiano e Deise por terem colaborado ativamente na execução deste trabalho.

A todos os colegas de minha turma 2001-2.

Aos meus grandes amigos pelo apoio e principalmente amizade: Guga, Murilo, Marcelo, Fabio, Luciano, Simone, Giselle, Taliz, Cris, Patrícia e em especial à Flavia.

Aos professores, funcionários e alunos do Departamento de Química da UFSC por toda colaboração e companheirismo.

A Funcitec, CNPq e UFSC pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, meus irmãos e toda minha família.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. Sobre Cristais líquidos.....	10
1.2. Classificação dos Cristais Líquidos.....	11
1.3. Cristais Líquidos Termotrópicos	11
1.4. Considerações Moleculares: Como desenhar um cristal líquido.....	13
1.5. Cristais Líquidos Polares	14
1.6. Luminescência.....	14
1.7. Cristais líquidos Fotoluminescentes	16
2. OBJETIVOS	18
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
3.1. Síntese.....	19
3.2.1. Síntese de Compostos Fotoluminescentes.....	19
3.3.2. Síntese do bloco de construção.....	19
3.4.3. Síntese dos aril acetilenos.....	21
3.5.4. Síntese dos Cristais Líquidos tipo bastão de hockey.....	22
3.2. PROPRIEDADES TÉRMICAS	27
3.2.1. Mesofases e estabilidade térmica	27
4. CONCLUSÕES	31
5. PARTE EXPERIMENTAL	32
5.1 Síntese.....	33
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Ésteres de colesterol líquido-cristalinos de Reinitzer	10
FIGURA 2. Estruturas básicas para CLs termotrópicos.....	11
FIGURA 3. Esquema do arranjo molecular dos estados: sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico	12
FIGURA 4. Representação de alguns fatores moleculares necessários para a preparação de um cristal líquido termotrópico calamítico	13
FIGURA 5. Estrutura de um núcleo rígido para cristal líquido tipo banana.....	14
FIGURA 6. Diagrama de energia dos orbitais moleculares para butadieno.	15
FIGURA 7. Exemplos de compostos líquidos cristalinos com aplicações em OLEDs...	17
FIGURA 8. Moléculas tipo bastão de hockey	19
FIGURA 9. Mecanismo de reação de formação de 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazol. Rota de Huisgen.....	21
FIGURA 10. Subproduto de homoacoplamento	24
FIGURA 11. Espectro de RMN ¹ H (200 MHz) de 4b em CDCl ₃ . TMS como referência interna.	26
FIGURA 12. Espectro de RMN ¹³ C (50 MHz) de 4b em CDCl ₃ . TMS como referência interna.	26
FIGURA 13. Fotomicrografias de (a) mesofase N textura <i>schlieren</i> 149.4°C composto 4c (33x); (b) mesofase SmC textura leque quebrado 131.9°C composto 4c (33x); mesofase SmC textura <i>schlieren</i> 161.4°C composto 4e (33x).....	30
FIGURA 14 Espectro de RMN ¹ H de 2-(4-bromofenil)-5-(4-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol (13) em CDCl ₃ . TMS como referência interna.	34

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Comportamento térmico dos compostos **4a-e**.27

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1. Mesofases apresentadas pelos compostos **4a-e** em função da temperatura.28

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1. Síntese do intermediário 2-(4-Bromofenil)-5-(4-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol.....20

ESQUEMA 2. Síntese dos aril acetilenos terminais22

ESQUEMA 3. Síntese das moléculas-alvo.....23

ESQUEMA 4. Síntese do composto **4d** através da inversão da funcionalidade..25

LISTA DE ABREVIATURAS

Abs. – Absorbância

CL – Cristal líquido

CLT – Cristais líquidos termotrópicos

Cr – Cristal

Dec. – Decomposição

DMF – Dimetilformamida

DSC – Differential Scanning Calorimeter – Calorimetria diferencial de varredura

Em. – Emissão

I – Líquido isotrópico

IV – Infravermelho

MOLP – Microscopia óptica de luz polarizada

N – Fase nemática

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

P.e. – ponto de ebulição

P.f. – ponto de fusão

Φ_{FL} – Rendimento quântico de fotoluminescência

Resf. – Resfriamento

RMN – Ressonância magnética nuclear

Sm – Fase esmética

TEA – Trietilamina

TGA – Análise termogravimétrica

THF – Tetrahydrofurano

TMS – Tetrametilsilano

TPP - Trifenilfosfina

UV – Ultra-violeta

Resumo

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de cristais líquidos termotrópicos, com forma semelhante a bastões de hockey contendo o heterociclo 1,3,4 oxadiazol, e o estudo sistemático envolvendo a relação da estrutura molecular e comportamento mesomórfico bem como o fotofísico. O acesso à tais compostos envolve a reação de acoplamento cruzado de *Sonogashira*.

As mesofases foram caracterizadas por observações ópticas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e medidas calorimétricas com um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC). As texturas observadas são típicas de cristais líquidos calamíticos. Todos os compostos foram caracterizados por métodos espectroscópicos de IV, UV, RMN de ^1H e ^{13}C .

PALAVRAS CHAVES: Cristal líquido , *Sonogashira*.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sobre Cristais Líquidos

Descoberto em 1888 pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer¹, o estado líquido cristalino foi descrito como:

“Uma substância que exibe dois pontos de fusão. A 145,5°C ele funde para o turvo, mas absolutamente fluido, líquido, o qual torna-se repentinamente transparente, cores azul e violeta surgem, as quais rapidamente desaparecem tornando a amostra nublada, mas fluida. Seguindo-se o resfriamento as cores reaparecem, mas prontamente a solução solidifica-se, formando uma massa branca cristalina.”

Esse trecho foi retirado de uma carta de Reinitzer endereçada ao físico Alemão Otto Lehmann, onde descreve seus resultados com compostos derivados do colesterol. A descrição acima retrata a tentativa de Reinitzer de obter o ponto de fusão do benzoato de colestera (figura 1).

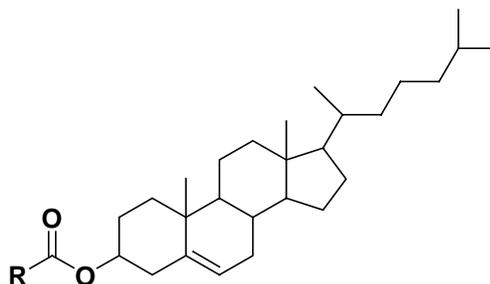


Figura 1: Ésteres de colestera líquido-cristalinos de Reinitzer

Por ser esta a primeira descrição que se tem conhecimento de tal fenômeno, é conferido ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer, o título de descobridor do estado líquido cristalino.

Hoje com mais 100 anos do descobrimento do estado líquido-cristalino, esse estado intermediário, também chamado de quarto estado da matéria, ainda buscam-se aplicações para suas propriedades ímpares. Sua principal aplicação a construção de displays, foi descoberta em 1970 por Martin Schadt e Wolfgang Helfrich², desde então as pesquisas no campo de cristais líquidos tiveram grande desenvolvimento.

Cristais líquidos são compostos orgânicos que exibem um estado físico intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, ou seja, não apresentam a ordem existente em um cristal, mas também não apresentam desordem existente em um líquido isotrópico. A palavra escolhida para representar este “dualismo” de estados físicos foi a mesofase (do

grego, *mesos morphe*, forma entre dois estados). Composto mesomórfico é o nome dado a substâncias capazes de gerar mesofase.

1.2 Classificação dos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos podem ser classificados como termotrópicos e liotrópicos. Em ambos o principal parâmetro indutor de mesofase é a temperatura. Entretanto, pode-se diferenciá-los pelo fato dos liotrópicos necessitarem da adição de solvente, já que a unidade geradora do mesomorfismo é a micela, e a faixa de temperatura onde existe esse mesomorfismo é determinada pela concentração. Tais cristais líquidos exercem significativo papel biológico em seres vivos³. Os cristais líquidos termotrópicos não necessitam de solvente e suas mesofases são observadas apenas através da variação da temperatura. É possível que uma mesma substância apresente, quando na forma pura termomorfismo e quando em solução, apresente liomorfismo. Este presente trabalho restringi-se ao estudo de cristais líquidos termotrópicos.

De acordo com a estabilidade termodinâmica, as mesofases podem ser classificadas em monotrópicas ou enantiotrópicas. Mesofases enantiotrópicas são mesofases observadas tanto no processo de aquecimento quanto no processo de resfriamento da amostra. Mesofases monotrópica são mesofases observadas somente no processo de resfriamento da amostra.

1.3 Cristais líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos convencionais podem apresentar duas estruturas básicas possíveis de gerar mesomorfismo CLs calamíticos e discóticos (Figura 2).

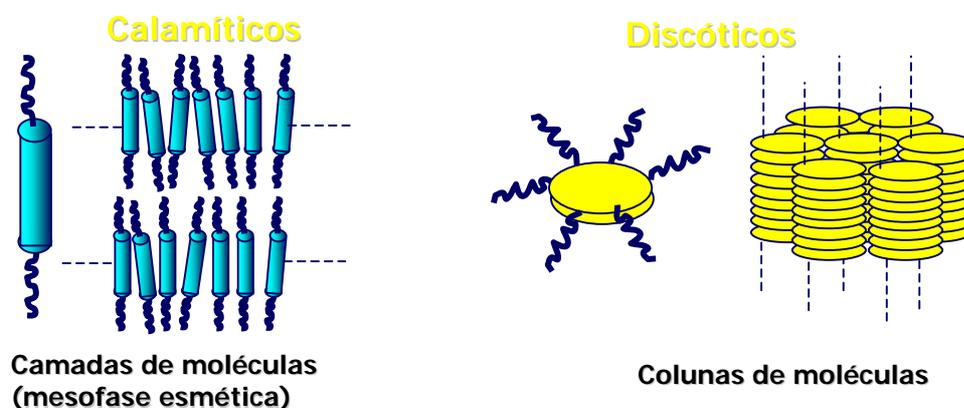


Figura 2 – Estruturas básicas para CLs termotrópicos.

Moléculas na forma de bastão alongado são ditos calamíticos, e moléculas na forma de disco ou moeda denominam-se discóticos. Em ambos os casos existem a necessidade da anisotropia geométrica, isto é, um dos eixos molecular é muito mais longo que os outros dois.

Em uma substância cristalina com o aquecimento, as vibrações térmicas aumentam até um ponto em que as moléculas estejam distantes o suficiente para poder manter algum arranjo regular. Então a ordem posicional e orientacional do estado sólido cristalino são perdidas e tem-se a fusão para o líquido isotrópico, onde as moléculas movem-se e chocam-se aleatoriamente. Sendo o composto um cristal líquido, o sólido funde para a uma mesofase, onde a ordem posicional das moléculas é mantida. Abaixo é apresentado um esquema de arranjo molecular (Figura 3) onde é representado o estado cristalino, líquido isotrópico e no meio destas duas fases o estado líquido cristalino. Observa-se que o estado líquido cristalino pode apresentar várias classificações pelo nível de organização. As mesofases mais comuns apresentadas por cristais líquidos calamíticos são esmética e nemática.

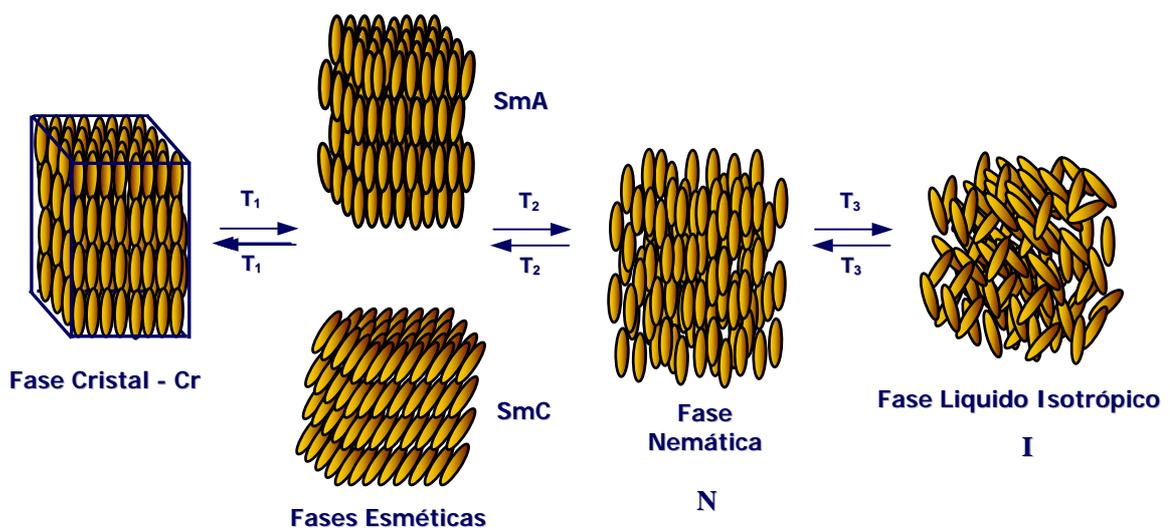


Figura 3: Esquema do arranjo molecular dos estados: sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico.

A mesofase nemática (N) é um fluido unidimensionalmente ordenado em que os longos eixos moleculares estão, na média, ordenados ao longo de um vetor \mathbf{n} (o diretor). Em fases esméticas, as moléculas estão arranjadas em camadas difusas e mostram ordem orientacional e posicional. Várias fases esméticas têm sido identificadas, mas as duas mais comumente observadas são a *esmética A* (SmA) e a *esmética C* (SmC). Na fase SmA, os longos eixos moleculares estão orientados ao longo do diretor \mathbf{n} que é paralelo a normal \mathbf{z} ; na fase SmC, o eixo diretor \mathbf{n} é inclinado em um ângulo θ , dependente da temperatura, com respeito a \mathbf{z} .

Diferente da nemática, onde falta completamente ordem posicional, a estrutura lamelar difusa das fases SmA e SmC resulta, tomando uma média no tempo, numa segregação entre núcleos rígidos e cadeias laterais.

1.4 Considerações Moleculares: Como desenhar um cristal líquido

É impossível prever, com certeza, se um dado composto terá comportamento mesomórfico; da mesma forma que é impossível ter certeza que uma droga sintetizada terá a ação biológica desejada. Mais difícil, ainda, é prever que mesofase o composto terá e seu comportamento térmico. No entanto, com o conhecimento acumulado em tantos anos de pesquisas por químicos orgânicos sintéticos, é possível desenhar uma molécula com grande probabilidade de que ela seja mesomórfica. Este desenho é feito com base em considerações empíricas gerais que, a partir de agora, serão expostas.

Para apresentar o mesomorfismo calamítico, as moléculas devem apresentar a estrutura geral da seguinte forma (figura 4)



Figura 4: Representação de alguns fatores moleculares necessários para a preparação de um cristal líquido termotrópico calamítico .

Esta representação pode ser interpretada da seguinte forma:

- Z** e **Y** são grupos terminais que podem ser iguais ou diferentes, geralmente: RO- ou R-, entretanto um deles pode ser um grupo polar tipo -OCH₃, -CN, -NO₂, etc. Estes grupos são responsáveis pela estabilidade do sistema, alterando a mobilidade e polaridade da molécula.
- X** é a conexão central rígida responsável pela polaridade e linearidade do sistema. Geralmente ocupam esta função grupos tipo -HC=CH-, -C≡C-, -N=N-, -HC=N-, -CO₂-, entre outros.
- Grupos polarizáveis, geralmente anéis saturados ou insaturados tais como ciclo-hexano, ciclo-hexeno, heteromáticos ou anéis benzênicos, geralmente anéis 1,4 ou 1,3-dissubstituídos, que tem a função de manter a estabilidade do sistema.

Cristais líquidos termotrópicos são unidos por forças dipolo-dipolo e por forças de dispersão fracas. Quando elas são muito fracas ou muito fortes, o caráter líquido cristalino é perdido.

Conhecendo assim as características de um homólogo estrutural pode-se fazer modificações estruturais que possam melhorar a estabilidade de uma mesofase.

1.5 Cristais Líquidos Polares

Alguns materiais dielétricos exibem a propriedade de polarização elétrica diferente de zero ou permanente, conhecida como polarização espontânea. Esta polarização está presente em cristais líquidos contendo centro quiral. Esta polarização existe na ausência de um campo aplicado. Tais dielétricos são denominados de materiais polares. Se, além disso, a direção da polarização espontânea pode ser alterada por aplicação de um campo elétrico, o nome ferroelétrico é usado para denotar essa sub-classe de materiais polares.

Recentemente, foi reconhecido por Takezoe⁴ e colaboradores que ferroeletricidade pode ser alcançada em cristais líquidos esméticos não quirais, mas com moléculas fortemente inclinadas, moléculas na forma de banana (Figura 5). A ordem polar foi explicada como sendo resultado dos dipolos moleculares ao longo dos 2 lados do eixo molecular simétrico e ao empacotamento esmético das moléculas que são fortemente impedidas de girarem ao redor dos seus eixos de cada camada. Conseqüentemente, uma rede de compostos com polarização espontânea e ferroeletricidade, daqui por diante foram explicados como resultado de uma simetria C_{2v} de um tipo de arranjo molecular. Mais recentemente, foi demonstrado que alguns alcoxi-homólogos destas moléculas em forma de banana exibiram antiferroeletricidade⁵.

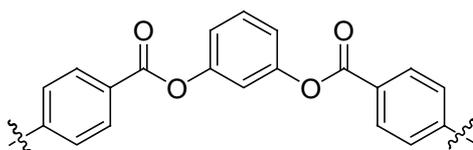


Figura 5: Estrutura de um núcleo rígido para cristal líquido tipo banana

1.6 Luminescência⁶

Os primeiros estudos científicos sobre o fenômeno de luminescência foram idealizados por Stokes em 1852 usando uma solução de sulfato de quinina. Ele mostrou em seu experimento que a luz absorvida não possui o mesmo comprimento de onda da luz emitida, esta diferença de comprimento de onda é chamada de deslocamento de Stokes. Com o advento da Física Quântica, por volta de 1900, com a demonstração de emissão do corpo negro por Planck, iniciaram-se os estudos teóricos de luminescência.

O tipo de luminescência gerada depende da origem da excitação. Irradiação do material com fótons leva à fotoluminescência, a qual está subdividida em fluorescência e fosforescência, de acordo com os passos intermediários dos processos que seguem a relaxação. Quando a excitação é proveniente de radiações nucleares ou partículas de alta energia (α e β) tem-se a radioluminescência. Quimioluminescência ocorre quando a excitação é derivada de uma reação química. Quando produzida por um organismo vivo, é chamada bioluminescência, como no caso dos vaga-lumes. Eletroluminescência é a luz gerada pela passagem de eletricidade em materiais não incandescentes, e é subdividida em eletroluminescência de alto campo e eletroluminescência injetada.

A luminescência de materiais orgânicos é essencialmente devido às transições eletrônicas entre orbitais π (ligantes) e π^* (anti-ligantes). Como um exemplo, no 1,3-butadieno, representado na figura 6, os dois orbitais de mais baixa energia π_1 e π_2 contém 4 elétrons. O estado fundamental é um estado singlete porque os spins dos elétrons são opostos em cada orbital. Um estado excitado é obtido quando um elétron pula de π_2 (HOMO ou banda de valência) para um orbital antiligante logo acima π_3^* (LUMO ou banda de condução). Esta mudança de estado deixa um espaço vazio no estado fundamental, chamado buraco ou lacuna, que se comporta como uma carga positiva. Os pares elétrons/buracos formados são chamados polarons que recombina-se para formar excitons, os quais decaem de um nível energético maior emitindo luz. Durante esta transição, o elétron pode manter a mesma orientação de spin do estado fundamental (estado excitado singlete), ou pode sofrer uma inversão de spin (estado excitado tripleto).

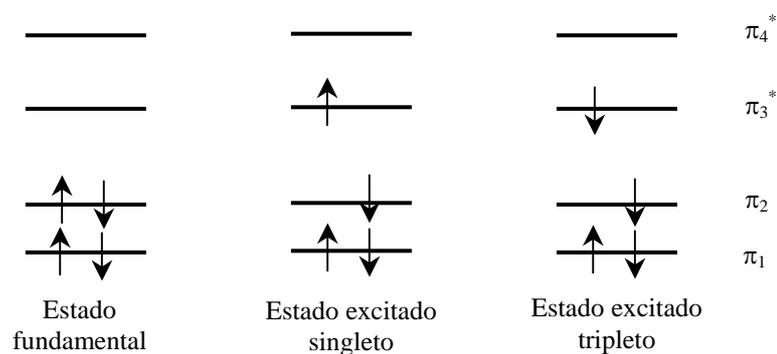


Figura 6. Diagrama de energia dos orbitais moleculares para 1,3-butadieno.

A teoria de excitons foi formulada em 1931 por Frenkel e Davydov foi o primeiro a aplicar esta teoria para materiais orgânicos em 1948.

O fator mais importante que determina a intensidade de luminescência é o rendimento quântico⁷. No caso da fotoluminescência, ele pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos. O rendimento quântico de fotoluminescência de uma amostra pode ser determinado pela razão das áreas delineadas por sua curva de fluorescência e a de um padrão, obtidas sobre as mesmas condições experimentais⁸.

1.7 Cristais líquidos Fotoluminescentes

Cristais líquidos semicondutores são de particular interesse para OLEDs (Organic light emitting diodes), diodos orgânicos emissores de luz, possuindo algumas vantagens com relação aos polímeros e compostos moleculares. Compostos que podem formar mesofases discóticas colunares têm sido relatados como excelentes transportadores de cargas, com alta mobilidade (na ordem de $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), maior do que qualquer outro material orgânico⁹. Isto é resultado de uma ótima sobreposição de orbitais moleculares entre as moléculas, dentro do empacotamento colunar. Assim, cristais líquidos discóticos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol são bastante interessantes para utilização como camada transportadora de elétrons¹⁰.

Além disso, cristais líquidos exibem propriedades de auto-associação, isto é, são capazes de eliminar defeitos na camada de deposição pela organização estrutural intrínseca. Além deste processo de auto-associação, alguns cristais líquidos mostram orientações homeotrópicas uniformes, mesmo sobre substratos não tratados. Desta forma, cristais líquidos são particularmente úteis para a fabricação de camadas uniformemente orientadas e livres de defeitos¹¹.

Alguns cristais líquidos calamíticos apresentam também eletroluminescência polarizada, tais como a mesofase esmétrica de baixa ordem (SmA) do 2-(4-hexiloxibifenil)-5-[4-hexiloxifenil]-1,3,4-oxadiazol (HOBP-OXD)¹².

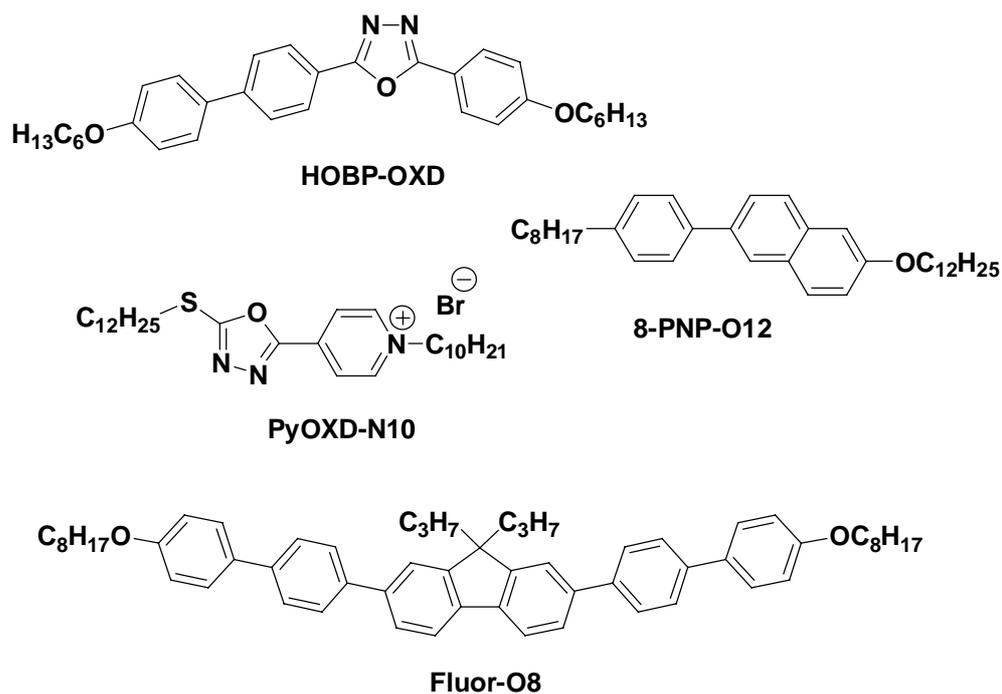


Figura 7. Exemplos de compostos líquidos cristalinos com aplicações em OLEDs ^{11, 12}.

Um grupo de pesquisa da Universidade de Hull, Inglaterra, atualmente está desenvolvendo uma estratégia alternativa para utilização de cristais líquidos em OLEDs ^{2, 13}. Ela envolve a foto-polimerização de um filme fino de um cristal líquido orientado, que contém grupos terminais polimerizáveis e um centro molecular luminescente. Esta abordagem leva a um modo mais fácil para produzir OLEDs em multicamadas independentes, como uma rede polimérica insolúvel.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo sistemático envolvendo a relação da estrutura molecular e comportamento mesomórfico.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- i) a síntese de novos compostos orgânicos fotoluminescentes com propriedades líquido cristalinas contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, e caracterização por espectrometria de RMN de ^1H e ^{13}C , IV.
- ii) Determinação das propriedades térmicas dos compostos sintetizados, tais como avaliação das propriedades mesomórficas dos cristais líquidos, temperaturas de transição e caracterização de suas mesofases por análises de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) e por DSC.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SÍNTESE

3.1.1 Síntese de compostos fotoluminescentes

Os compostos alvos foram baseados no seguinte desenho estrutural (Figura 8), apresentando um centro contendo o anel heterociclo 1,3,4-oxadiazol luminescente, e com longas cadeias terminais para gerar o mesomorfismo.

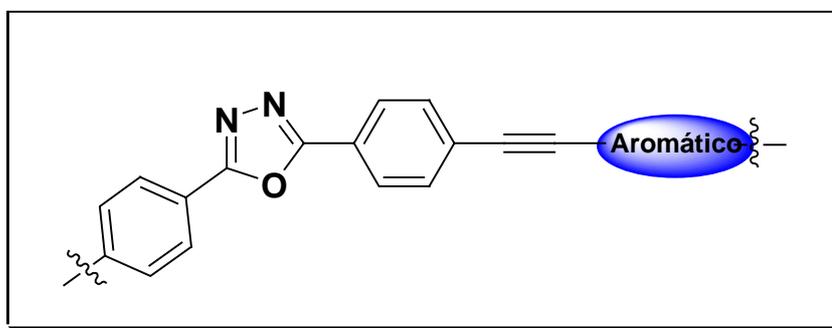
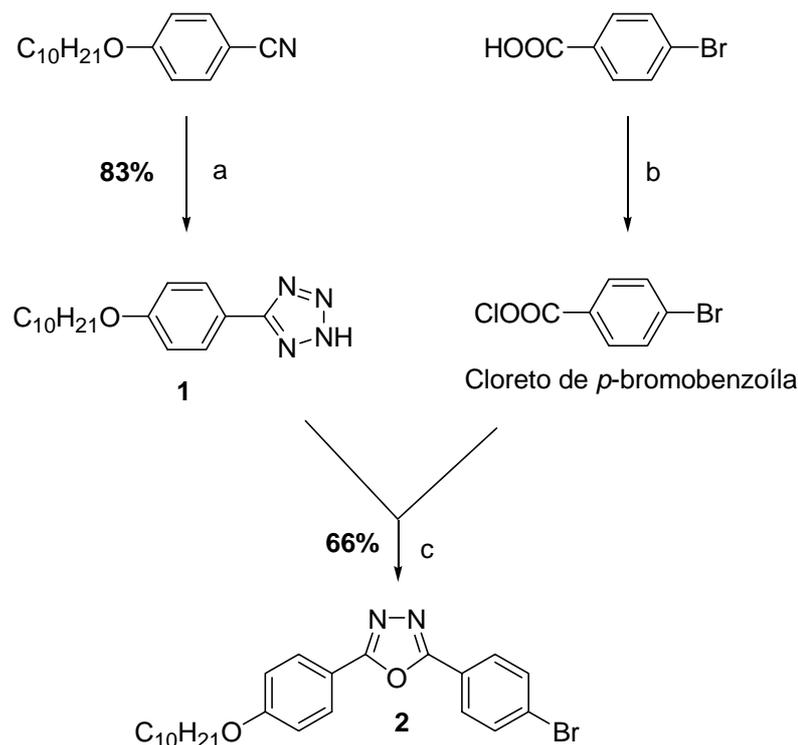


Figura 8: Moléculas tipo bastão de hockey.

Para tais sínteses uma reação de fundamental importância é a reação de *Sonogashira*, reação que ocorre entre um haleto de alquila e um alquino. A rota sintética adotada pode ser dividida em três partes: 1) a construção de um brometo que contenham o anel 1,3,4-oxadiazol, 2) a síntese de diferentes compostos aril acetilenos terminais e 3) os acoplamentos finais entre o brometo e os aril acetilenos.

3.1.2 Síntese do bloco de construção

A síntese do brometo, que também pode ser chamado de bloco de construção da série bastão de hockey, foi realizada conforme Esquema 1.



Condições: a) NaN_3 , NH_4Cl , DMF 160°C; b) SOCl_2 , refluxo; c) piridina, refluxo.

Esquema 1. Síntese do intermediário 2-(4-Bromofenil)-5-(4-decilocefenil)-1,3,4-oxadiazol.

O heterociclo tetrazol foi construído partindo-se da 4-hidroxibenzonitrila, via metodologia tradicional de Finnegan e col.¹⁴, pela reação com azoteto de sódio e cloreto de amônio em DMF. O passo seguinte consistiu na alquilação do grupo fenólico, utilizando 1-bromodecano, K_2CO_3 em butanona, fornecendo assim o intermediário 5-(4-decocefenil)tetrazol (**1**). A reação deste com o cloreto do ácido *p*-bromobenzoíla, sob refluxo em piridina, levou ao 1,3,4-oxadiazol (**2**), com bom rendimento (66%). Esta reação envolve um processo de duas etapas¹⁵ (reação de Huisgen). Na primeira ocorre a acilação do anel tetrazólico e, a seguir, há um rearranjo com eliminação de nitrogênio e formação do anel 1,3,4-oxadiazol (Figura 9). A existência das espécies intermediárias (b) e (d) foi postulada utilizando precursores marcados isotopicamente (¹⁵N).

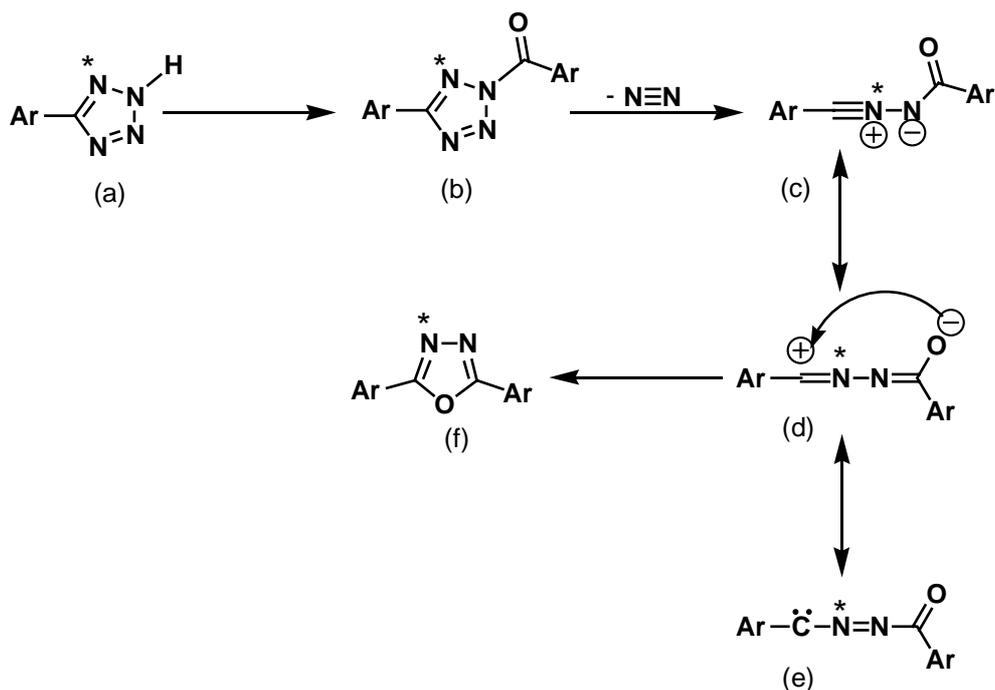
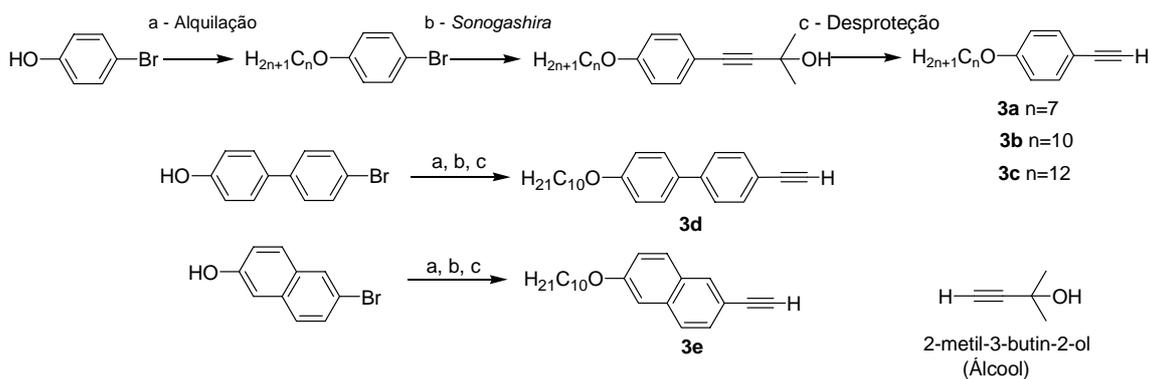


Figura 9 – Mecanismo de reação de formação de 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazol. Rota de Huisgen.

3.1.2. Síntese dos aril acetilenos

A síntese dos aril acetilenos intermediários, está delineada no Esquema 2. A preparação dos aril acetilenos se inicia com uma reação de alquilação dos bromofenóis usando K_2CO_3 e os respectivos brometo de alquila em butanona. Em seguida é construída a tripla ligação. O método mais utilizado para a etinilação de compostos aromáticos envolve o acoplamento cruzado catalizado por paládio (acoplamento de *Sonogashira*)¹⁶ entre um alquino terminal e um brometo ou iodeto de arila na presença de iodeto de cobre(I) e uma amina como solvente.



Condições: a. 1-Bromodecano, K₂CO₃, butanona (90%); b. 2-metil-3-butin-2-ol, PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, TPP, TEA (75-85%); c. NaOH, tolueno (60-75%).

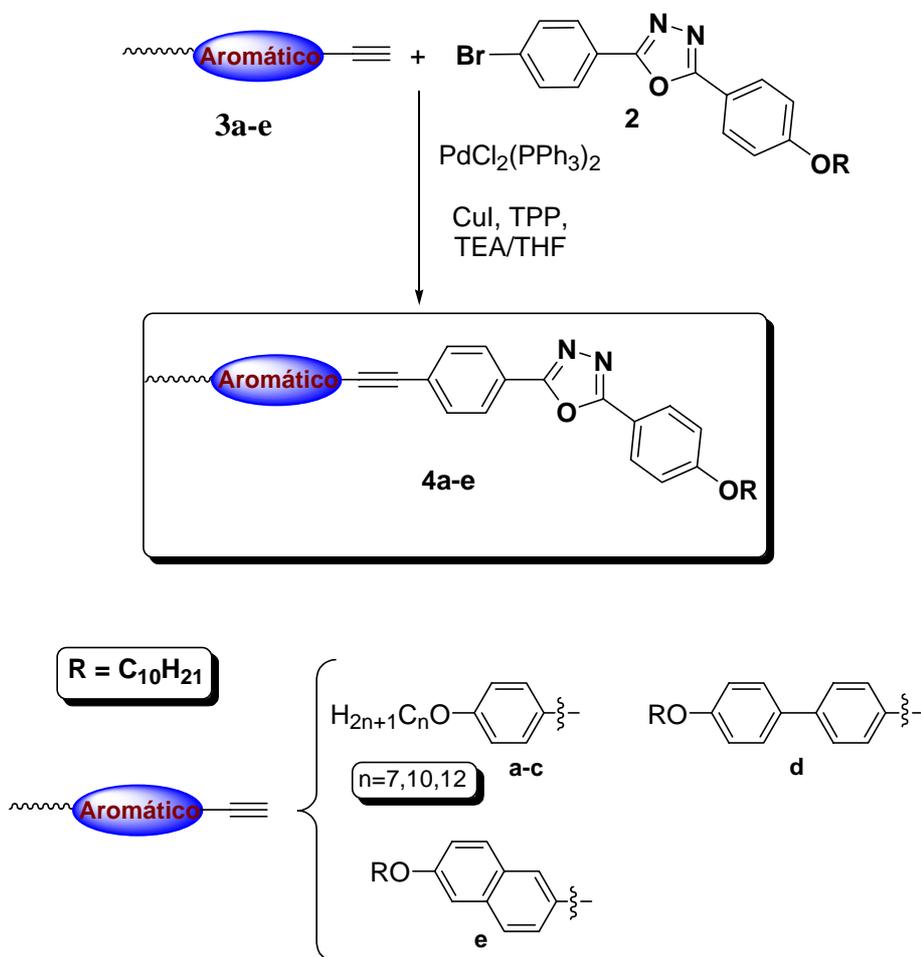
Esquema 2: Síntese dos aril acetilenos terminais **3a-e**.

Como abordagem sintética para obtenção dos compostos aril acetilenos terminais, foi realizado com o acoplamento entre os haletos de arila alquilados, e o álcool 2-metil-3-butin-2-ol, reação esta que resulta em um alquino, composto intermediário ao alquino de interesse. Para obtenção do alquino, o alquino intermediário é tratado com tolueno e hidróxido de sódio, onde ocorre a eliminação do grupo protetor como acetona.

3.1.2. Síntese dos Cristais Líquidos tipo bastão de hockey

Almejamos, então, a síntese de cristais líquidos de baixa massa molar, curvados do tipo *bastão de hockey*, com o centro contendo uma unidade 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazol¹⁷. A contribuição do grupo acetileno (C≡C) para a fotoluminescência e estabilidade da mesofase, requerida ao produto final, está baseada na sua rigidez e linearidade, conferindo aos anéis fenilênicos a coplanariedade necessária para conjugação eletrônica π.

Com o brometo e os alquinos terminais preparados foram realizados então os acoplamentos finais, conforme mostra o Esquema 3.



Esquema 3. Síntese das moléculas-alvo **4a-e**.

Desta forma os compostos **4a-c** e **4e** foram sintetizados e caracterizados com sucesso, tendo seus rendimentos de 54 – 65%. Apesar desta abordagem ter sido razoavelmente eficiente para obtenção destes compostos, mostrou-se ineficaz para obtenção do análogo com bifenil (composto **4d**), sendo isolado apenas o correspondente diacetileno (Figura 10), subproduto de homoacoplamento caracterizado por RMN H^1 .

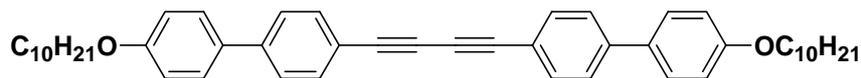
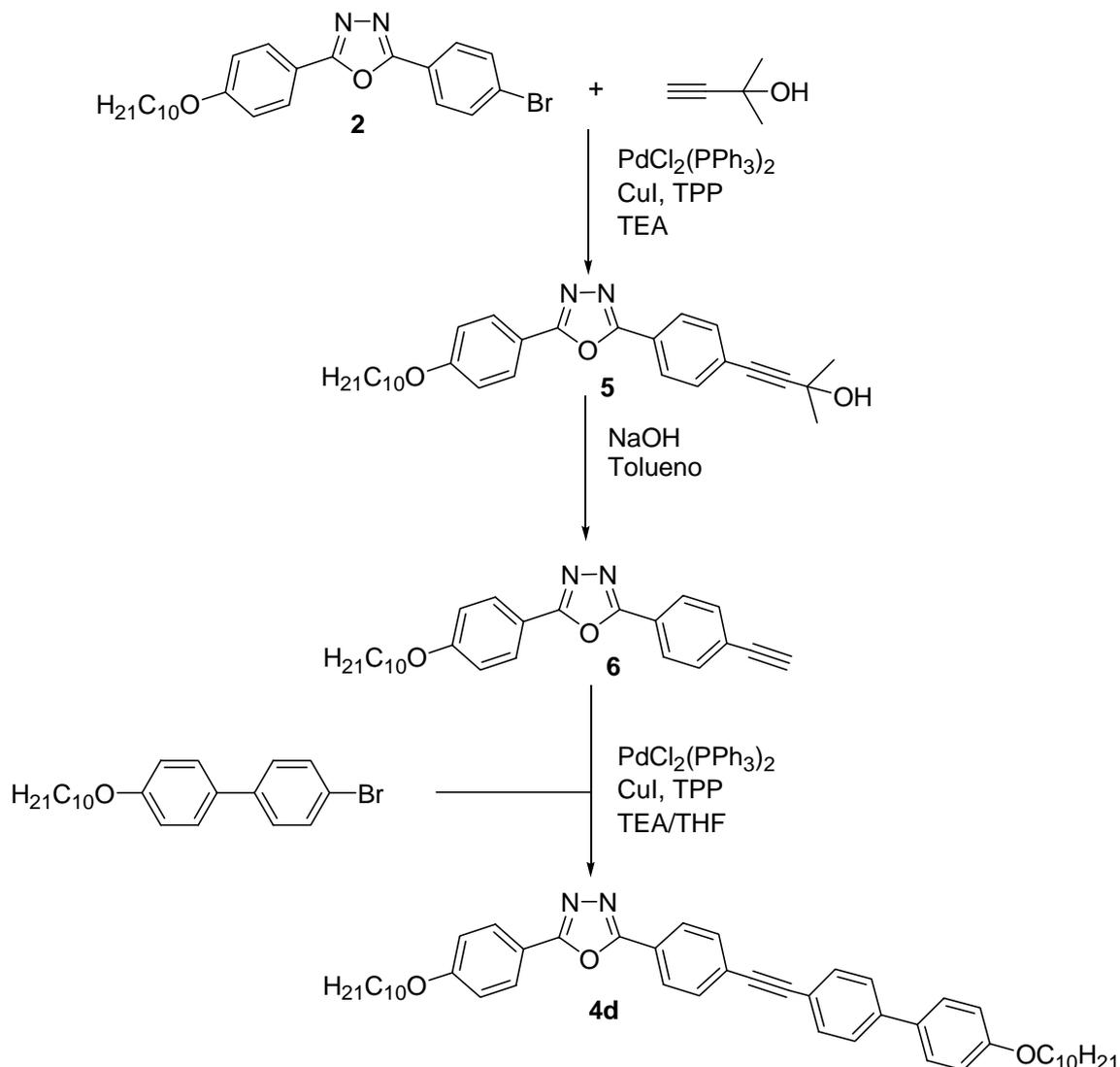


Figura 10. Subproduto de homoacoplamento.

Para evitar este problema experimental encontrado, foram então invertidas as funcionalidades dos intermediários, seguindo uma outra rota (Esquema 4), usando a estratégia desenvolvida por Bharathi e col.¹⁸ no aperfeiçoamento da síntese de monodendrons de fenilacetilenos. Assim, a partir do brometo de arila **2**, através de acoplamento de *Sonogashira* com 2-metil-3-butin-2-ol, foi isolado o alquino **5** correspondente, seguindo a desproteção com NaOH em tolueno produzindo o alquino 2-(4-deciloifenil)-5-(4-etinilfenil)-1,3,4-oxadiazol (**6**). Obtido o alquino foi então realizado o acoplamento cruzado de *Sonogashira* de **6** com o 4'-bromo-4-deciloifenil onde foi obtido o composto **4d** com 41 % de rendimento depois de purificado por recristalização em etanol .



Esquema 4. Síntese do composto **4d** através da inversão da funcionalidade.

Todos os compostos foram caracterizados por espectrometria de RMN ^1H e ^{13}C . A presença das duas cadeias alifáticas quimicamente diferentes, existente na estrutura não simétrica destes compostos, como por exemplo, na série **4a-c** é comprovada pelos dois tripletos sobrepostos na região de 4,0 ppm no espectro de RMN ^1H (composto **4b** na Figura 11) e, também no espectro de RMN ^{13}C (Figura 12), pelos dois sinais referentes às duas metilenas em 68,95 e 68,77 ppm para o composto **4b**. Também é

possível atribuir os dois sinais correspondentes aos carbonos da tripla ligação (88,10 e 93,28 para **4b**).

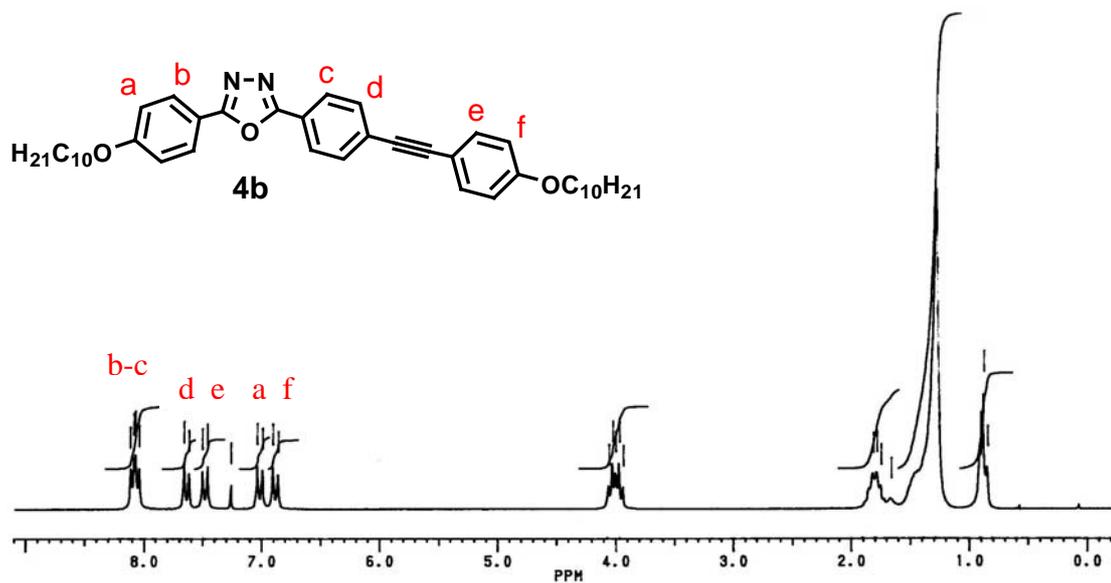


Figura 11. Espectro de RMN ¹H (200 MHz) de **4b** em CDCl₃. TMS como referência interna.

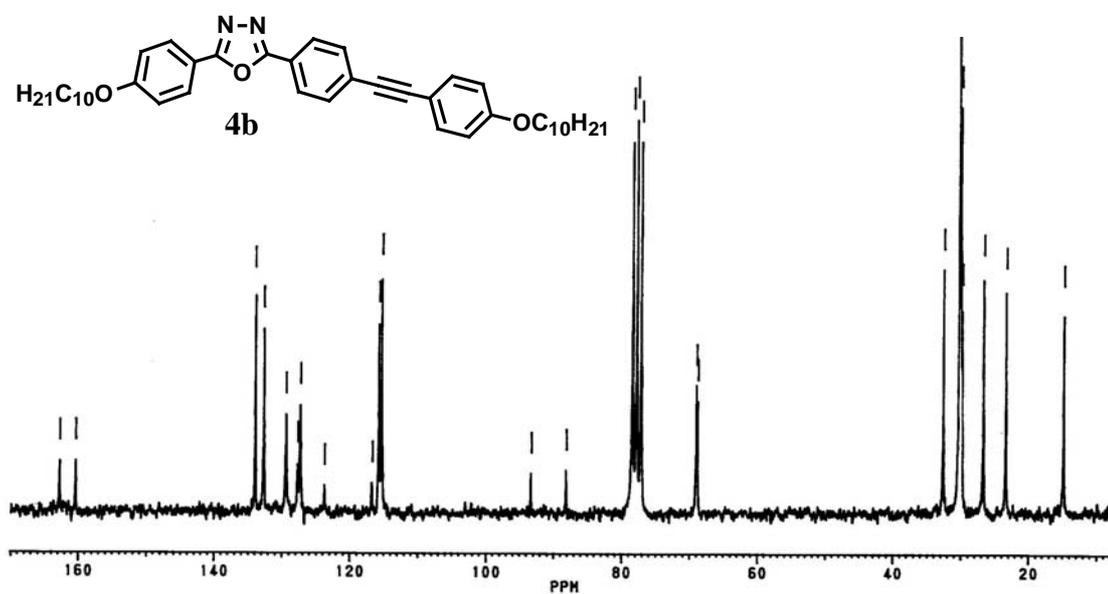


Figura 12. Espectro de RMN ¹³C (50 MHz) de **4b** em CDCl₃. TMS como referência interna.

3.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

3.2.1. Mesofases e estabilidade térmica

A variação de temperatura, transições de fases e estabilidade térmica dos compostos finais foram investigados por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), DSC e TGA (Tabela 1). Todos os compostos estudados exibiram alta estabilidade térmica com temperaturas de decomposição entre 409 e 475°C, e mesofase esméctica e nemática típicas de cristais líquidos calamíticos.

Tabela 1. Comportamento térmico dos compostos **4a-e**.

Composto	Transição	T / °C,	T / °C,	T _{dec.} / °C ^b
		Aquecimento ($\Delta H/kJ.mol^{-1}$) ^a	Resfriamento ($\Delta H/kJ.mol^{-1}$) ^a	
4a	Cr-N	143,4 (35,3)	131,6 (-34,2)	409
	N-I	159,7 (0,26)	158,7 (-0,26)	
4b	CrI-CrII	116,1 (7,92)	105,0 (-7,44)	438
	CrII-(SmC)		125,8 (-19,3)	
	(SmC)-N	131,6 (23,1)	128,4 (-0,29)	
	N-I	156,3 (0,67)	152,2 (-0,66)	
4c	CrI-CrII	106,4 (3,7)		436
	CrII-CrIII	126,0 (7,0)		
	CrIII-SmC	133,3 (2,3)	121,0 (-11,7)	
	SmC-N	140,1 (largo)	135,9 (-0,35)	
	N-I	153,5 (0,78)	152,9 (-0,73)	
4d	CrI-CrII	157,7 (34,1)		475
	CrII-CrIII	180,9 (7,08)		
	Cr-SmC	221,9 (16,9)	214,20 (-14,4)	
	SmC-N	224,6 (largo)	223,4 (-0,02)	
	N-I	235,4 (largo)	232,8 (-0,11)	
4e	CrI-CrII	110,5 (16,8)		432
	CrII-CrIII	127,2 (7,51)		
	CrIII-CrIV	141,7 (2,32)		
	CrIV-SmC	150,1 (32,4)	126,8 (-30,1)	
	SmC-N	163,7 (0,11)	160,8 (-0,16)	
	N-I	197,8 (1,04)	194,9 (-1,21)	

^a Determinado por MOLP e DSC taxa de aquecimento (10°C). ^b Determinado por TGA, (20°C/min).

Para melhor visualização das mesofases apresentadas pelos compostos, os dados da Tabela 1 foram utilizados para construir o Gráfico 1.

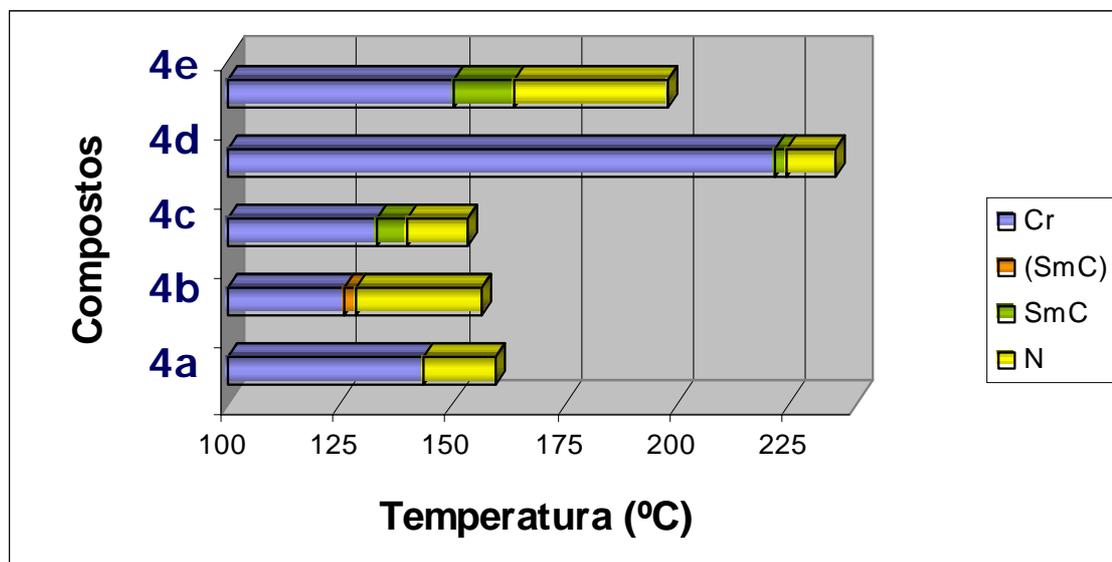
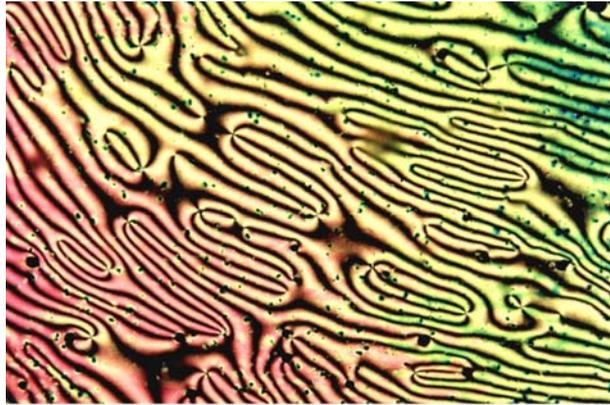


Gráfico 1 : Mesofases apresentadas pelos compostos 4a-e em função da temperatura.

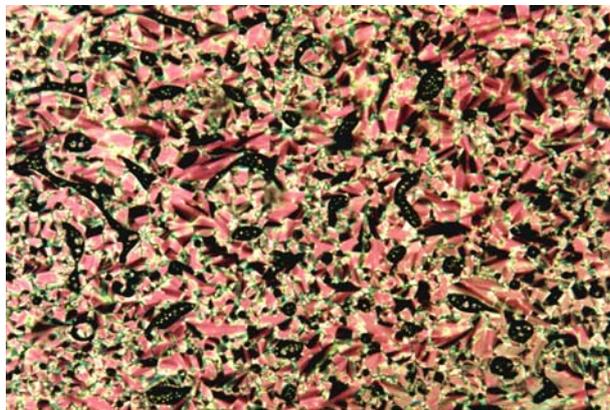
As mesofases foram caracterizadas por análise de sua textura observada por microscopia óptica de luz polarizada. Para o primeiro composto **4a** da série com cadeia heptiloxi, foi observada apenas mesofase enantiotrópica nemática com textura característica *schlieren*. Para o homólogo **4b**, com cadeia deciloxi, foi observado dimorfismo, exibindo uma mesofase enantiotrópica nemática e SmC monotrópica, enquanto que o homólogo **4c** apresentou nemática e SmC enantiotrópicas. A presença da mesofase SmC é confirmada por observação microscópica da textura estriada característica imediata depois das transição N-SmC ocorrida pelo aparecimento da textura leque quebrado. Com a adição de um anel fenil (composto **4d**) existe um incremento no ponto de fusão (221.9°C) com curta faixa de mesofases SmC e N. Entretanto, a introdução da unidade naftaleno para o composto **4e** apresentou um ponto

de fusão mais baixo (197,8°C) e com mesofases SmC e N mais estáveis. No resfriamento, a cristalização do composto começa somente em 126.8°C.

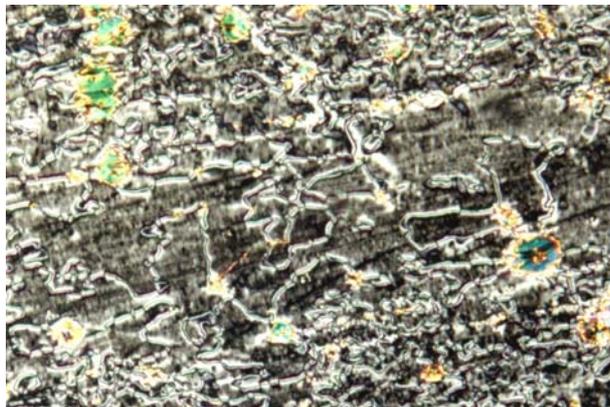
Texturas obtidas por microscopia óptica de luz polarizada para estes compostos são mostradas na Figura 13. Todas as mesofases nemáticas apresentaram textura tipo *schlieren*.



(a)



(b)



(c)

Figura 13. Fotomicrografias de (a) mesofase N textura *schlieren* 149.4°C composto **4c** (33x); (b) mesofase SmC textura leque quebrado 131.9°C composto **4c** (33x); mesofase SmC textura *schlieren* 161.4°C composto **4e** (33x).

4. CONCLUSÕES

Novos Cristais Líquidos do tipo bastão de hockey foram sintetizados empregando acoplamento de *Songashira* cruzado entre haletos de arila e arilacetilenos terminais, com bons rendimentos. Suas propriedades térmicas foram avaliadas, exibindo fases liquido-cristalinas para todos os compostos foram identificadas mesofases esmética e nemática. Mesofases nemáticas apresentaram textura *schlieren* para todos os compostos. Com relação aos compostos homólogos **4a-c** observou-se mesofases esméticas que foram mais estáveis com segmentos aromáticos maiores, evidenciando assim, um maior nível de organização molecular com alongamento do bastão.

5. Experimental

5.1. Geral

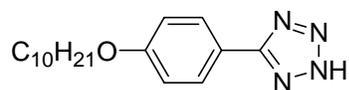
As análises elementares foram obtidas usando um Perkin Elmer modelo 2400. Os espectros de IV foram registrados em pastilha de KBr em um Perkin-Elmer modelo 283. Espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetro Bruker AC-200F de 200 MHz, usando TMS (tetrametilsilano) como padrão interno de referência. Os pontos de fusão, transições térmicas e texturas mesomórficas foram determinadas usando um microscópio de luz polarizada Olympus BX50 equipado com um aquecedor Mettler Toledo FP-82 e um exposímetro digital PM-30. Medidas de DSC foram realizadas usando um equipamento Shimadzu com um módulo DSC-50, usando uma taxa de aquecimento e resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Os espectros de UV foram realizados em espectrofotômetro Hitachi UV-Vis 3000. Espectros de fluorescência foram registrados em espectrofotômetro Hitachi-F-4500.

5.2. Materiais

Todos os reagentes químicos foram obtidos de fontes comerciais e usados sem prévia purificação. Os acoplamentos cruzados de *Sonogashira* foram realizados sobre atmosfera de argônio. Os solventes orgânicos usados foram de grau comercial exceto THF seco por métodos tradicionais. A cromatografia planar (TLC) foi conduzida sobre placas de alumínio com 0,2mm de espessura de sílica gel 60F-254 da marca Merck. Em geral todos os compostos não recristalizáveis foram purificados por coluna cromatográfica com sílica gel (60–120 mesh). 4-Deciloxi-4'-etnil-bifenil (18), foi obtido de acordo com o procedimento descrito na literatura²⁰.

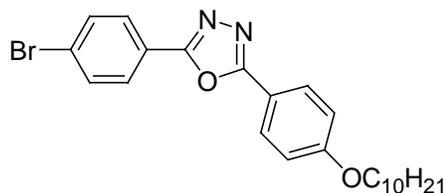
5.3. Sínteses

5.3.1. - 5-(4-Deciloxifenil)tetrazol (1)



Em um balão de 500 mL equipado com condensador, uma mistura de 24,0 g (92,57 mmol) de 4-deciloibenzonitrila, 18,04 g (277,5 mmol) de azoteto de sódio e 14,84 g (277,5 mmol) de cloreto de amônio em 100 mL de DMF foi mantida sob agitação magnética a 100 °C por 12 h. A mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente, vertida em gelo/água (400 mL) e acidificada com HCl 6N. O precipitado formado foi isolado por filtração, lavado diversas vezes com água e recristalizado em EtOH/H₂O para fornecer o produto. (23,1 g, 83 %). P.f. 154,9-155,0 °C. Análise elementar: Calculado para C₁₇H₂₆N₄O: C, 67,52; H, 8,67; N, 18,53. Obtido: C, 67,91; H, 8,66; N, 19,09.

5.3.2. - 2-(4-Bromofenil)-5-(4-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol (2)



Ácido 4-bromobenzóico (2,0 g, 9,9 mmol) em cloreto de tionila (10 mL) foi refluxado overnight. O excesso de cloreto de tionila foi destilado sob pressão reduzida. Então, 30 mL de piridina e 2,72 g (9,0 mmol) de 5-(4-deciloifenil)tetrazol (1) foram adicionados ao balão da reação, contendo o cloreto de 4-bromobenzoíla. Esta mistura foi refluxada por 18 h, resfriada à temperatura ambiente e vertida em gelo/água (200 mL). O precipitado formado foi filtrado e purificado por recristalização em EtOH. Rendimento: 2,8 g (68 %) de um pó branco. p.f. 106,3 °C, N 120,4 °C, I. IV (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 2919, 2850, 1607, 1473,

1249, 1011, 834, 734. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,03 (*d*, 2 H, $J = 9,01$ Hz, Ar), 7,97 (*d*, 2 H, $J = 8,79$ Hz, Ar), 7,65 (*d*, 2 H, $J = 8,24$ Hz, Ar), 7,00 (*d*, 2 H, $J = 8,5$ Hz, Ar), 4,02 (*t*, 2 H, CH_2O), 1,8 (*m*, 2 H, OCH_2CH_2), 1,27 (*sl*, 14 H, cadeia alifática, CH_2) e 0,88 (*t*, 3 H, CH_3).
 Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{O}_2$: C, 63,02; H, 6,39; N, 6,12. Obtido: C, 63,18; H, 6,45; N, 6,04.

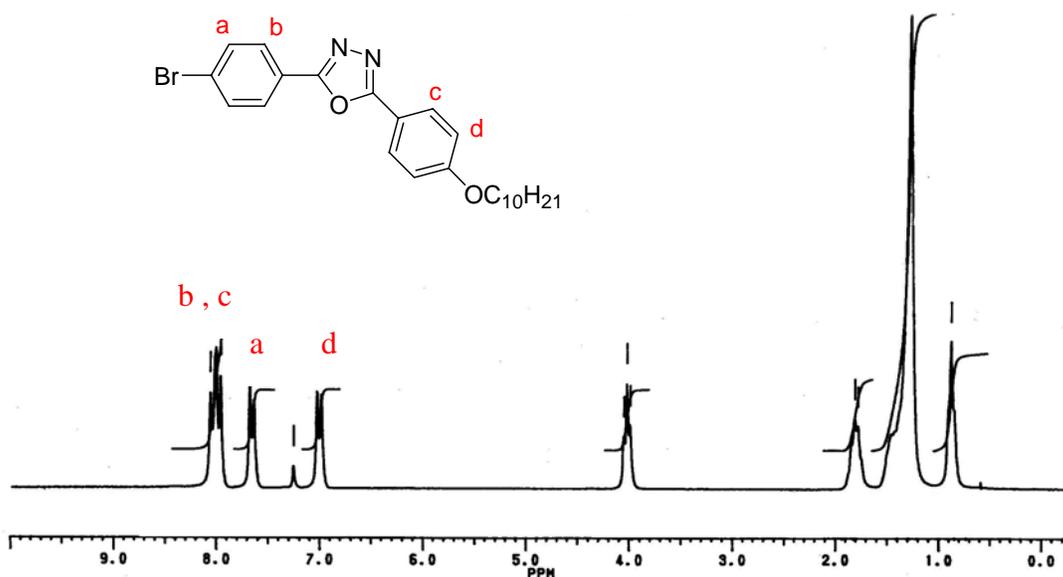
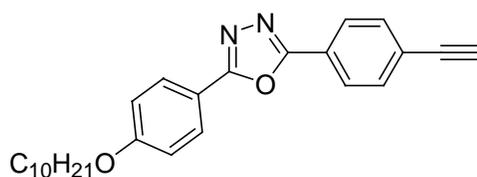


Figura 14. Espectro de RMN ^1H de 2-(4-bromofenil)-5-(4-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol (**13**) em CDCl_3 . TMS como referência interna.

5.3.3 - 2-(4-Deciloxifenil)-5-(4-etinilfenil)-1,3,4-oxadiazol (**6**).

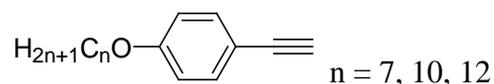


(a) *Acoplamento com 2-metil-3-butin-2-ol.* A mistura com o composto (**2**) (2,63 g, 5,76 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (42,0 mg, 0,06 mmol), CuI (5,7 mg, 0,03 mmol), TPP (15,7 mg, 0,06 mmol) em TEA (50 mL) foi mantido à 60°C por 40 min., então foi adicionado gota-a-

gota o 2-metil-3-butin-2-ol (0,95 mL, 8,64 mmol) e a mistura mantida sob agitação e refluxo por 4h. Depois de resfriada a mistura foi filtrada sobre celite e lavado com THF (150 mL). O solvente foi evaporado resultando em um fino pó amarelo; rendimento: 2,21g (84%), m.p. 126,7°C. IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3369, 2923, 2852, 1612, 1495, 1258, 1170, 843.

(b) *Eliminação do grupo protetor como acetona.* O intermediário alquinoxilol (2,0 g, 4,35 mmol) foi dissolvido em 40 mL de tolueno. NaOH (0,5 g) foi adicionado e a mistura aquecida lentamente e acetona destilada durante 4h. Tolueno foi removido sob pressão reduzida e o resíduo recristalizado em heptano resultando em 1,2 g (69%) de um pó amarelo claro, p.f. 109,7°C. IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3273, 2956, 2918, 2850, 1610, 1496, 1478, 1260, 1177, 841. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 8,06 (m, 4 H), 7,63 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,01 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 4,03 (t, 2H), 3,24 (s, 1H), 1,82 (m, 2H), 1,28 (largo, 14H), 0,88 (t, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 165,5, 164,2, 162,8, 133,4, 129,4, 127,3, 126,0, 124,8, 116,6, 115,7, 83,4, 80,6, 69,0, 32,6, 30,2, 30,0, 29,8, 26,7, 23,4, 14,8.

5.3.4 - 1-Deciloxi-4-etinilbenzeno (3b)

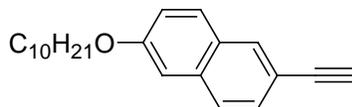


(a) *Alquilação do 4-bromofenol.* A mistura de 4-Iodo-fenol (2,5 g, 11,2 mmol), K_2CO_3 (6,2 g, 44,8 mmol), 1-bromodecano (2,72 g, 12,3 mmol) e butanona (60 mL) foi aquecida sob refluxo por 20h. A mistura então foi resfriada, filtrada em funil de buchner e lavada com éter etílico, o filtrado foi concentrado e o resíduo destilado sob pressão reduzida, para retirar o excesso do 1-bromodecano, obtido assim um sólido que foi filtrado e lavado com metanol gelado, rendimento 3,01g (92%), IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2927, 2856, 1586, 1485, 1470, 1283, 1243, 1174, 818. (b) *Acoplamento com 2-metil-3-butin-2-ol.* A

mistura de 4-bromo-1-deciloibenzeno (2,0 g, 5,5 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (38,5 mg, 0,055 mmol), CuI (5,2 mg, 0,027 mmol), TPP (14,40 mg, 0,055 mmol) e TEA (40 mL) foi aquecida sob refluxo por 40min. Adicionou-se então lentamente o *2-metil-3-butin-2-ol* (0,91 mL, 8,25 mmol). Depois de adicionado, a mistura foi refluxada por mais 1,5h. A mistura foi resfriada, em seguida foi filtrada sobre celite e lavada com 150 mL de THF. O filtrado foi concentrado rendendo 1,87 g (93%) de um óleo amarelo escuro. IV (filme) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3450, 2981, 2955, 2922, 2853, 2300, 1607, 1510, 1248, 1168, 838. (c) *Eliminação do grupo protetor como acetona*. Em um balão de 100 mL equipado com aparato de destilação, o intermediário 4-(4-Deciloxi-fenil)-2-metil-but-3-in-2-ol (1,35 g, 4,27 mmol) foi dissolvido em tolueno (40 mL); NaOH (0,50 g) a mistura então foi aquecida lentamente, acetona foi destilada durante 4 h. Resfriada a solução, foi filtrada em funil de placa porosa sobre celite e lavada com tolueno. O tolueno foi removido sob pressão reduzida. O resíduo obtido foi purificado em coluna cromatográfica (eluida com hexano) resultando em um óleo amarelo claro; rendimento 0,650 g (59%), IV (filme) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3317, 3298, 2924, 2854, 2107, 1606, 1506, 1468, 1288, 1248, 1169, 831. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 7,42 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H), 6,80 (d, $J = 8,6\text{ Hz}$, 2H), 3,94 (t, 2H), 2,99 (s, 1H), 1,76(q, 2H), 1,28 (m, 14H), 0,88 (t, 3H).

Da mesma forma foi realizada as sínteses para o 1-heptiloxi-4-etinilbenzeno e 1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno, apenas mudando o número de carbonos do brometo que alquila o 4-iodofenol.

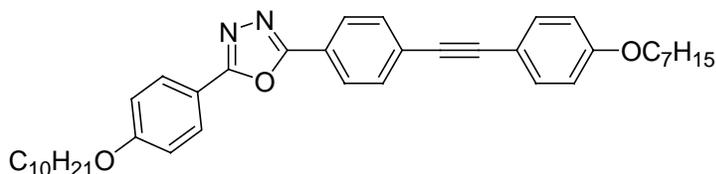
5.3.5 - 2-Deciloxi-6-etinilnaftaleno 3d.



(a) *Alquilação do 6-bromo-2-naftol*. A mistura de 6-bromo-2-naftol (2,5 g, 11,2 mmol), K_2CO_3 (6,2 g, 44,8 mmol), 1-bromodecano (2,72 g, 12,3 mmol) e butanona (60 mL) foi aquecida sob refluxo por 20h. A mistura então foi resfriada, filtrada em funil de buchner e lavada com éter etílico. O filtrado foi concentrado e o resíduo obtido recristalizado em uma mistura metanol/etanol 1:1, rendimento 3,7 g (91%), p.f. 57,0 – 58,5°C. RMN 1H ($CDCl_3$) δ : 7,89 (s, 1H), 7,65 – 7,45 (m, 3H), 7,18 – 7,08 (m, 2H), 4,04 (t, 2H), 1,84 (m, 2H), 1,28 (m, 14H), 0,88 (t, 3H). (b) *Acoplamento com 2-metil-3-butin-2-ol*. A mistura de 2-bromo-6-deciloxtaleno (2,0 g, 5,5 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (38,5 mg, 0,055 mmol), CuI (5,2 mg, 0,027 mmol), TPP (14,40 mg, 0,055 mmol) e TEA (40 mL) foi aquecida sob refluxo por 40min. Adicionou-se então lentamente o 2-metil-3-butin-2-ol (0,91 mL, 8,25 mmol) depois de adicionado a mistura foi refluxada por mais 1,5h. A mistura foi resfriada, em seguida foi filtrada sobre celite e lavada com 150mL de THF. O filtrado foi concentrado e o resíduo obtido foi recristalizado em acetona, obteve-se um sólido cinza; rendimento 1,87 g (93%), p.f. 72,3 – 75,0°C. IV (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 3350, 2914, 2850, 1599, 1251, 1171, 857. (c) *Eliminação do grupo protetor como acetona*. Em um balão de 100 mL equipado com aparato de destilação, o intermediário 4-(6-deciloxtaleno-2-il)-2-metil-3-butin-2-ol (1,35 g, 3,68 mmol) foi dissolvido em tolueno (40 mL); NaOH (0,50 g) a mistura então foi aquecida lentamente e acetona foi destilada durante 7 h. Resfriada a solução, foi filtrada em funil de placa porosa sobre celite e lavada com tolueno. Tolueno foi removido sob pressão reduzida. O resíduo obtido foi purificado em coluna cromatográfica (eluida com hexano) resultando em um sólido amarelo; rendimento 0,665 g (59%), p.f. 42,4 – 46,7°C. IV (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 3298, 2955, 2919, 2850, 1626, 1597, 1469, 1387, 1229, 1021, 860. RMN 1H ($CDCl_3$) δ : 7,94 (s, 1H), 7,66 (t, $J =$

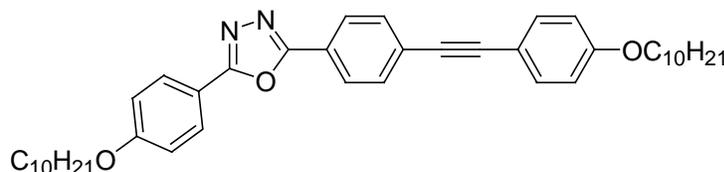
8,2 Hz, 2H), 7,47 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7,17 – 7,08 (m, 2H), 4,06 (t, 2H), 3,09 (s, 1H), 1,82 (m, 2H), 1,28 (m, 14 H), 0,8 (m, 3H). Análise elementar por $C_{22}H_{28}O$: Calculado C, 85,66; H, 9,15. Obtido: C, 85,78; H, 9,13%.

5.3.6 - 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(4-heptiloxifeniletinil)fenil]-1,3,4-oxadiazol (4a).



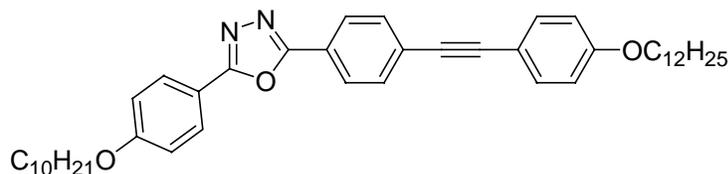
A mistura de 0,5 g (1,09 mmol) de 2-(4-bromofenil)-5-(4-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol (**2**), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (70 mg, 0,1 mmol), CuI (9,5 mg, 0,05 mmol) e TPP (26,2 mg, 0,1 mmol) em TEA (25 mL) foi aquecida sob refluxo por 45min. 1-Heptiloxi-4-etinilbenzeno (**3a**) (0,235 g, 1,09 mmol) foi dissolvido em 5 mL de TEA adicionado lentamente. A mistura reacional foi refluxada por 2,5h, resfriada a temperatura ambiente, filtrada e lavada com 80 mL de THF. O solvente foi evaporado e o resíduo recristalizado em etanol obtendo-se o produto.(0,348 g, 54 %). IV (KBr) ν_{max} / cm^{-1} : 2921, 2849, 2211, 1603, 1511, 1497, 1468, 1247, 839, 830. RMN 1H ($CDCl_3$) δ : 8,07 (t, 4H, $J = 7,3$ Hz), 7,63 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 7,47 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz), 7,01 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz), 6,88 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz), 4,0 (m, 4H), 1,78 (m, 4H), 1,27 (largo, 22H), 0,89 (t, 6H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ : 164,62, 163,67, 161,98, 159,57, 133,16, 131,87, 128,64, 126,96, 126,59, 122,95, 115,96, 114,93, 114,56, 114,42, 92,57, 87,37, 68,24, 68,06, 31,86, 31,73, 29,52, 29,31, 29,11, 25,95, 22,63, 22,58, 14,07. Análise elementar para $C_{39}H_{48}N_2O_3$: Calculado. C, 79,02; H, 8,16; N, 4,73. Obtido: C, 79,13; H, 8,14; N, 4,64%.

5.3.7 - 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(4-deciloifeniletinil)fenil]-1,3,4-oxadiazol (4b)



Este composto foi sintetizado como descrito para o composto **4a**, usando 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (**3b**). rendimento: 49%. IV (KBr) ν_{\max} / cm^{-1} : 2920, 2848, 2209, 1606, 1503, 1464, 1247, 836. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 8,08 (d, 2H, $J = 8,2$ Hz), 8,05 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz), 7,63 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz), 7,47 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz), 7,01 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz), 6,87 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz), 4,0 (m, 4H), 1,78 (m, 4H), 1,27 (largo, 28H), 0,88 (t, 6H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 162,67, 160,28, 133,87, 132,60, 129,33, 127,67, 127,31, 123,71, 116,72, 115,27, 93,28, 88,10, 68,95, 68,77, 32,57, 30,23, 29,83, 26,67, 23,35, 14,79. Análise elementar para $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_3$: Calculado C, 79,46; H, 8,57; N, 4,41. Obtido: C, 79,24; H, 8,36; N, 4,30%.

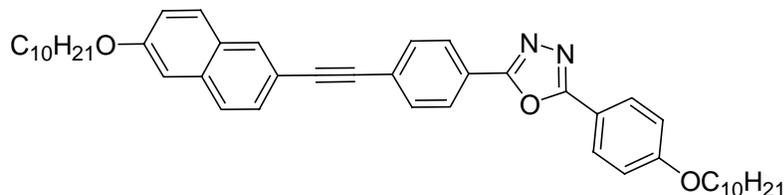
5.3.8. - 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(4-dodeciloifeniletinil)fenil]-1,3,4-oxadiazol (4c).



Este composto foi sintetizado como descrito para o composto **4a**, usando 1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno (**3c**). rendimento: 56%. IV (KBr) ν_{\max} / cm^{-1} : 2919, 2850, 1605, 1511, 1497, 1253, 811. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 8,08 (m, 4H), 7,64 (d, 2H, $J = 7,7$ Hz), 7,48 (d, 2H, $J = 7,7$ Hz), 7,02 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 6,88 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 4,0 (m, 4H), 1,79 (m, 4H), 1,27 (largo, 32H), 0,88 (t, 6H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 164,65, 163,72, 162,03, 159,60,

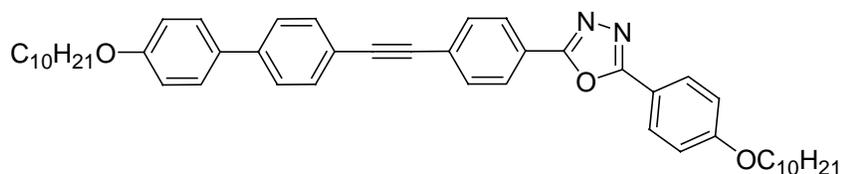
133,19, 131,90, 128,69, 127,00, 126,63, 122,99, 116,00, 114,97, 114,59, 92,60, 87,39, 68,27, 68,11, 31,88, 29,56, 29,34, 25,98, 22,67, 14,10. Análise elementar para $C_{44}H_{58}N_2O_3$: Calculado C, 79,72; H, 8,82; N, 4,23. Obtido: C, 79,70; H, 9,09; N, 4,07.

5.3.9 - 2-[4-(6-Deciloxinaftalen-2-il-etinil)fenil]-5-(4-deciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol (4e).



Este composto foi sintetizado como descrito para o composto **4a**, usando 2-deciloxi-6-etinil-naftaleno (**3e**), com uma pequena modificação no tratamento da mistura reacional. O produto foi insolúvel em TEA, então a mistura foi filtrada e lavada com 50mL de TEA. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica (sílica gel, clorofórmio), e duas vezes recristalizado em etanol obtendo-se o produto puro, um sólido branco; rendimento: 65%. IV (KBr) ν_{\max} / cm^{-1} : 2919, 2850, 1612, 1497, 1470, 1256, 842. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 8,07 (m, 5H), 7,70 (m, 4H), 7,54 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz), 7,19 – 7,00 (m, 4H), 4,06 (m, 4H), 1,83 (m, 4H), 1,28 (largo, 28H), 0,88 (t, 6H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 164,69, 163,72, 162,05, 158,11, 134,45, 132,06, 131,62, 129,33, 128,72, 128,35, 126,87, 126,68, 123,26, 119,86, 117,37, 116,04, 115,00, 106,61, 93,07, 88,32, 68,29, 68,14, 31,86, 29,55, 29,31, 29,18, 26,08, 25,99, 22,66, 14,08. Análise elementar para $C_{46}H_{56}N_2O_3$: Calculado C, 80,66; H, 8,24; N, 4,09. Obtido: C, 80,11; H, 8,79; N, 4,07.

5.3.10 - 2-[4-(4'-Deciloxibifenil-4-il-etinil)fenil]-5-(4-deciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol (4d).



4'-bromo-4-deciloxybifenil (0,14 g, 0,36 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (25,5 mg, 0,036 mmol), CuI (3,4 mg, 0,018 mmol), TPP (10,0 mg, 0,036 mmol) em TEA (30 mL) foi mantido à 60°C por 40 min. O alquino **3d** (0,146 g, 0,36 mmol), dissolvido em 10 mL de THF, foi então adicionado lentamente. A mistura reacional foi refluxada por 24h e deixada resfriar à temperatura ambiente. O precipitado foi filtrado e lavado com TEA (50 mL). O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica (sílica gel, clorofórmio), e duas vezes recristalizado em etanol obtendo-se o produto puro, um sólido branco; rendimento: 0,122 g (47%). IV (KBr) $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$: 2919, 2849, 1609, 1494, 1474, 1303, 1258, 1175, 1013, 840. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 8,11 – 8,06 (m, 6H), 7,68 (m, 4H), 7,50 (m, 2H), 7,02 (m, 4H), 4,03 (m, 4H), 1,80 (m, 4H), 1,27 (largo, 28H), 0,87 (t, 6H). Análise elementar para $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_3$: Calculada. C, 81,09; H, 8,22; N, 3,94. Obtido: C, 81,04; H, 8,29; N, 3,87.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KELKER, H. Survey of the early history of liquid crystals, *Mol Cryst. Liq. Cryst.*, 165, 1, 1988.
2. KELLY, S. M. Shining Examples. *Chemistry in Britain*, v. 39, p. 34 – 37, 2003.
3. GOODBY, J.W. Liquid crystals and life. *Liq. Cryst.*, v.24, n.1, p.25-38, 1998.
4. a. NIORI, T.; SEKINE, T.; WATANABE, J.; FURUKAWA, J.; TAKEZOE, H. Distinct Ferroelectric Smectic Liquid Crystals Consisting of Banana Shaped Achiral Molecules. *J. Mat. Chem.*, v. 6, p. 1231 – 1234, 1996. b. KISHIKAWA, K.; HARRIS, M. C.; SWAGER, T. M. Nematic Liquid Crystals with Bent-Rod Shapes: Mesomorphic Thiophenes with Lateral Dipole Moments. *Chem. Mater.*, v. 11, p. 867 – 871, 1999. c. DINGEMANS, T. J.; SMULSKI, E. T. Non-linear Boomerang-shaped Liquid Crystals Derived from 2,5-Bis(*p*-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole. *Liq. Cryst.*, v. 27, p. 131 – 136, 2000. d. SHEN, D.; DIELE, S.; WIRT, I.; TSCHIRSKE, C. A Novel Class of Non-Chiral-Banana-Shaped Liquid Crystals with Ferroelectric Properties. *Chem. Commun.*, p. 2573 – 2574, 1998. e. BEDEL, J. P.; ROUILLON, J. C.; MARCEROU, J. P.; LAGUERRE, M.; NGUYEN, H. T.; ACHARD, M. F. Novel Mesophases in Fluorine Substituted Banana-Shaped Mesogens. *Liq. Cryst.*, v. 27, p. 1411 – 1421, 2000.
5. KENTISCHER, F., MACDONALD, R. and WARNICK, P. *Liquid Crystals*. V. 25, n.3, p. 341-347, 1998.
6. NGUYEN, T.; MOLINIE, P.; DESTRUDEL, P. Organic and Polymer-Based Light-Emitting Diodes. In: NALWA, H. S. (Ed.). *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. San Diego: Academic Press., v. 10, cap. 1, p. 3 – 51, 2001.
7. a. BRAUN, D.; HEEGER, A. J. Visible Light Emission from Semiconducting Polymer Diodes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 58, p. 1982 – 1984, 1990. b. SHIRAKAWA, H. Synthesis and Characterization of Highly Conducting Polyacetylene. *Synth. Met.*, v. 69, p. 3 – 8, 1995. c. NORRIS, I. D.; SHAKER, M. M.; KO, F. K.; MACDIARMID, A. G. Electrostatic Fabrication of Ultrafine Conducting Fibers: Polyaniline/Polyethylene Oxide Blends. *Synth. Met.*, vol 114, p. 109 – 114, 2000.
8. MILLER, J. N. *Standards in Fluorescence Spectrometry*. London: Chapman and Hall Ltd., p. 68 – 77, 1981.
9. ADAM, D.; SCHUHMACHER, P.; SIMMERER, J.; HAUSSLING, L.; SIEMENSMEYER, K.; ETZBACH, K. H.; RINGSDORF, H.; HAARER, D. Fast Photoconduction in the Highly Ordered Columnar Phase of a Discotic Liquid Crystal. *Nature*, v. 371, p. 141 – 143, 1994.

10. a) ZHANG, Y-D.; JESPERSEN, K. G.; KEMPE, M.; KORNFIELD, J. A.; BARLOW, S.; KIPPELEN, B.; MARDER, S. R. Columnar Discotic Liquid-Crystalline Oxadiazoles as Electron-Transport Materials. *Langmuir*, v. 19, p. 6534 – 6536, 2003. b) CRISTIANO R.; SANTOS D.P.O.; GALLARDO H. Síntesis and characterization of low molecular mass luminescent liquid crystalline materials with 1,3,4-oxadiazole units. *Liq. Cryst.*, v. 32, p. 7 – 14, 2005.
11. a. TORGOVA, S.; STRIGAZZI, A. Organic Electroluminescent Materials. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 375, p. 61 – 72, 2002. b. EASTWOOD, A. J.; CONTORET, A. E. A.; FARRAR, S. R.; FOWLER, S.; KELLY, S. M.; KHAN, S. M.; NICHOLLS, J. E.; O'NEILL, M. Synthesis and Luminous Properties of Electroluminescent Liquid Crystals. *Synth. Met.*, v. 121, p. 1659 – 1660, 2001. c. HARISTOY, D.; TSIOURVAS, D. Novel Ionic Liquid-Crystalline Compounds Bearing Oxadiazole and Pyridinium Moieties as Prospective Materials for Optoelectronic Applications. *Chem. Mater.*, v. 15, p. 2079 – 2083, 2003.
12. a. TOKUHISA, H.; ERA, M. e TSUTSUI, T. Polarized Electroluminescence from Smectic Mesophase. *App. Phys. Lett.*, v. 72, p. 2639 – 2641, 1998. b. KOGO, K.; GODA, T.; FUNAHASHI, M.; HANNA, J-I. Polarized Light Emission from a Calamitic Liquid Crystalline Semiconductor Doped with Dyes. *App. Phys. Lett.*, v. 73, p. 1595 – 1597, 1998.
13. a. CONTORET, A. E. A.; FARRAR, S. R.; KELLY, S. M.; NICHOLLS, J. E.; O'NEILL, M.; RICHARDS, G. J. Photopolymerisable Nematic Liquid Crystals for Electroluminescent Devices. *Synth. Met.*, v. 121, p. 1629 – 1630, 2001. b. CONTORET, A. E. A.; FARRAR, S. R.; O'NEILL, M.; NICHOLLS, J. E. The Photopolymerization and Cross-Linking of Electroluminescent Liquid Crystals Containing Methacrylate and Diene Photopolymerizable End Groups for Multilayer Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.*, v. 14, p. 1477 – 1487, 2002. c. CONTORET, A. E. A.; FARRAR, S. R.; JACKSON, P. O.; O'NEILL, M.; NICHOLLS, J. E.; KELLY, S. M.; RICHARDS, G. J. Crosslinked Reactive Mesogens and Photo-Chemical Alignment for Organic Polarized EL. *Synth. Met.*, v. 121, p. 1645 – 1646, 2001.
14. INNEGAN, W. G.; HENRY, R. A.; LOFQUIST, R. An Improved Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 80, p. 3908 – 3911, 1958.
15. HILL, J. 1,3,4-Oxadiazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Oxford: Pergamon Press, v. 6, p. 427 – 446, 1984.
16. a. SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; HAGIHARA, N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodorenes and Bromopyridines. *Tetrahedron Lett.*, v. 16, p. 4467 – 4470, 1975. b. TAKAHASHI, S.; KUROYAMA, Y.; SONOGASHIRA, K.; HAGIHARA, N. *Synthesis*, p. 627 – 630, 1980. c. SONOGASHIRA, K. Development of Pd-Cu Catalyzed Cross-Coupling of Terminal Acetylenes with sp^2 – Carbon Halides. *J. Organomet. Chem.*, v. 653, p. 46-49, 2002. d.

- YAMAMOTO, A. A Reminiscence and a Future Prospect of Transition Metal-Catalyzed Cross-Coupling Processes. *J. Organomet. Chem.*, v. 653, p. 5-10, 2002.
17. CRISTIANO, R.; VIEIRA, A.A.; ELY, F.; GALLARDO, H. Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shape liquid crystalline compounds. *Liq. Cryst.*, 2005 *in press*.
18. BHARATHI, P.; PATEL, U.; KAWAGUCHI, T.; PESAK, D. J.; MOORE, J. S. Improvements in the Synthesis of Phenylacetylene Monodendrons Including a Solid-Phase Convergent Method. *Macromolecules*, v. 28, p. 5955 – 5963, 1995.
19. CRISTIANO, R.; ELY, F.; GALLARDO, H. Light-emitting bent-shape liquid crystals. *Liq. Cryst.*, v.32, p.15 – 25, 2005.
20. ELY, F.; MERLO, A. A.; GALLARDO, H.; BRAUN, J E.; VASCONCELOS, U. Chiral Liquid Crystalline *m*-nitrotolans and Tolans: Synthesis and Mesomorphic Properties. *Liq. Cryst.*, v.27, p.657 – 660, 2000.