



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Programa de Pós-Graduação em Química

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS FUNCIONAIS
CONTENDO TIADIAZOL: MATERIAIS MESOMÓRFICOS E COMPLEXOS
DE LANTANÍDEOS

Gilmar Conte

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

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

Florianópolis
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Gilmar Conte

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS FUNCIONAIS
CONTENDO TIADIAZOL: MATERIAIS MESOMÓRFICOS E COMPLEXOS
DE LANTANÍDEOS

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

Florianópolis 24 de julho de 2009

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Programa de Pós-graduação
Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hugo Gallardo
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina -QMC-UFSC

Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito
Relator
Universidade de São Paulo - IQ -USP

Prof. Dr. Ademir Neves
Universidade Federal de Santa Catarina -QMC-UFSC

Prof. Dr. Ricardo José Nunes
Universidade Federal de Santa Catarina -QMC-UFSC

Dr. Fernando Ely
Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer-CTI

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Universidade Federal de Santa Catarina -FSC-UFSC

A minha esposa Eleani

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Hugo Gallardo pelo apoio, confiança e orientação durante este período.

Aos membros da banca examinadora Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito, Prof. Dr. Ricardo José Nunes, Prof. Dr. Ademir Neves, Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold e Dr. Fernando Ely pelas importantes contribuições a esse trabalho.

A todos os professores do Departamento de Química da UFSC. A Grace e ao Jadir da Secretaria de Pós-Graduação em Química.

Aos colegas de laboratório: Molin, André, Tiago, Bryk, Deise, Eduard, Marli, Neto, Danilo Patrícia (Japa) e também a todos os amigos de outros laboratórios.

Ao prof. Faruk, a prof^a. Haidi, ao prof. Ademir Neves, ao prof. Edson Minatiti e ao prof. Ivan pelo acesso livre a seus equipamentos e a seus laboratórios e a todos os alunos destes laboratórios que auxiliaram na realização de medidas. A Marli Soldi pelos DSCs e TGAs.

A minha família e a todos meus amigos, e em especial à minha esposa Eleani pelo amor carinho e compreensão.

A Universidade Federal de Santa Catarina -UFSC.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1-Introdução..... | 15 |
| 2-Os Cristais Líquidos..... | 16 |
| 2.1- Cristais Líquidos Liotrópicos..... | 17 |
| 2.2- Cristais Líquidos Termotrópicos..... | 20 |
| 2.2.1- Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos..... | 21 |
| 2.2.2-Cristais Líquidos Termotrópicos discóticos..... | 27 |
| 2.3- Cristais Líquidos Poliméricos..... | 28 |
| 2.4-Cristais Líquidos não Convencionais..... | 28 |
| 3-Heterociclos em cristais líquidos..... | 31 |
| 4-Luminescência..... | 33 |
| 5-Estrutura e fluorescência | 36 |
| 6-Sistemas Conjugados..... | 37 |
| 7-O 2,1,3-benzotiadiazol..... | 40 |
| 8-Lantanídeos..... | 42 |
| 9-Motivação..... | 46 |
| 10-Objetivo Geral..... | 47 |
| 10.1-Objetivos específicos..... | 47 |
| 11 - Resultados e Discussão | 48 |
| 11.1-Síntese de compostos contendo o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol | 48 |
| 11.2- Propriedades térmicas..... | 61 |

| | |
|---|-----|
| 11.2.1 – Comportamento mesomórfico: Identificação e caracterização das mesofases..... | 61 |
| 11.2.2-Estudo das mesofases através de difração de raio-X..... | 67 |
| 11.3-Propriedades luminescentes..... | 72 |
| 11.4-Sínteses de compostos contendo o heterociclo tiadiazol condensado a 1,10-fenantrolina..... | 75 |
| 11.5- Complexos com Lantanídeos..... | 86 |
| 11.5.1-Síntese e caracterização..... | 88 |
| 11.5.2-Propriedades Fotofísicas..... | 100 |
| 11.5.3- Propriedades eletroquímicas..... | 105 |
| 12-Conclusões..... | 108 |
| 13-Seção experimental..... | 110 |
| 13.1-Instrumentação..... | 110 |
| 13.2-Reagentes..... | 111 |
| 13.3-Síntese dos Compostos..... | 111 |
| 14-Referencias bibliográficas..... | 136 |

LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Figura comparativa da espessura de um mostrador RCT versus LCD..... | 15 |
| Figura 2. Representação esquemática das transições de fase entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico em função da temperatura..... | 16 |
| Figura 3. Representação esquemática da anisometria geométrica de uma molécula líquido-cristalina..... | 17 |
| Figura 4. Representação de moléculas anfífilas solúveis em água com formação de micelas..... | 18 |
| Figura 5. a) Arranjo micelar dependendo da concentração monomérica, b) diferentes arranjos estruturais através da variação da estrutura molecular de moléculas anfífilas..... | 19 |
| Figura 6. Representação esquemática de cristais líquidos: (a) calamíticos, (b) discóticos..... | 20 |
| Figura 7. Representação esquemática de cristais líquidos com formas geométricas não convencionais..... | 21 |
| Figura 8. Representação esquemática de um cristal líquido calamítico..... | 22 |
| Figura 9. Representação esquemática: mesofase nemática..... | 23 |
| Figura 10. Representação esquemática: a) mesofase esmétrica A (SmA); b) mesofase esmétrica C (SmC)..... | 23 |
| Figura 11. Representação da estrutura helicoidal da mesofase esmétrica C quiral (SmC*)..... | 24 |
| Figura 12. Operações de simetria das fases; a) esmétrica C aquiral b) esmétrica C quiral (SmC*)..... | 25 |
| Figura 13. Estrutura ferroelétrica da fase esmétrica C*..... | 26 |
| Figura 14. Representa esquematicamente de uma molécula de cristal líquido discótico..... | 26 |
| Figura 15. Representação esquemática das mesofases discóticas, a) nemática discótica (N _D), b) nemática colunar N _{Col} | 27 |
| Figura 16. Diferentes arranjos estruturais da mesofase colunar..... | 27 |

| | |
|---|----|
| Figura 17. Tipos de polímeros que exibem comportamento líquido-cristalino. a) Unidades de monômeros de baixa massa molar calamíticos ou discóticos que fazem parte da cadeia principal. b) unidades ligadas como grupos laterais..... | 28 |
| Figura 18. a) Representação esquemática de três tipos diferentes de moléculas com centro curvado. b) Representação esquemática do arranjo das moléculas dentro das camadas. As setas representam a polarização (P) das camadas..... | 30 |
| Figura 19. A) Anéis heterociclos utilizados na síntese de cristais líquidos e o ângulo entre as ligações quando dissubstituídos. B) Compostos contendo diferentes anéis heterociclos e suas propriedades líquido-cristalinas. (a) tiofeno (b) 1,3,4-oxadiazol, (c) isoxazol, 1,2,3-triazol..... | 32 |
| Figura 20. Diferentes fontes de luminescência: a) produzida por uma reação química; oxidação do luminol em meio básico na presença de catalisador b) produzida por um organismo vivo; oxidação da luciferina pela enzima luciferase em presença de O ₂ c) produzida através de excitação por uma fonte externa de luz..... | 33 |
| Figura 21. Representação do estado fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto..... | 34 |
| Figura 22. Diagrama de Jablonski..... | 35 |
| Figura 23. Série de aromáticos policondensados com emissão de fluorescência do ultravioleta ao visível..... | 36 |
| Figura 24. Ilustração da diminuição do nível de energia E_g em um sistema polimérico composto por politiofenos, em função do aumento do comprimento do oligômero. Onde n é igual ao número de anéis tiofenos..... | 38 |
| Figura 25. a) Compostos formados a partir de anéis aromáticos doadores e receptores de elétrons onde D é uma unidade de anel aromático doador e A é uma unidade de anel aromático receptora. b) Grupos receptores de elétrons..... | 39 |
| Figura 26. Benzotiadiazol e tiadiazol..... | 40 |
| Figura 27. Diagrama de níveis de energia mostrando a origem da luminescência de um íon lantanídeo através de excitação indireta..... | 44 |
| Figura 28. a) Ligantes utilizados na coordenação com íons Ln ³⁺ . a) β -dicetonas, TTA, acac, DBM, Hbtfac b) sistemas bipyridínicos, phen, pyphen, bipy, Obpy..... | 45 |

| | |
|---|----|
| Figura 29. Estrutura básica da primeira série de moléculas planejadas..... | 48 |
| Figura 30. Espectro de RMN ¹ H do composto 4-(7-bromobenzo[1,2,5]tiadiazol)-2-metil-3-butin-2-ol (14) em CDCl ₃ | 53 |
| Figura 31. Espectro de RMN ¹ H do composto 27 em CDCl ₃ | 58 |
| Figura 32. Espectro de RMN ¹ H do composto 29 em CDCl ₃ | 60 |
| Figura 33. Microfotografias dos compostos. a) textura <i>Schlieren</i> da mesofase SmC do composto 29 (33 x) T= 194,8 °C b) textura <i>focal cônica</i> da mesofase SmA do composto 30 (33x) T= 221,9°C c) Textura <i>Schlieren fourfold</i> da mesofase N do composto 27 . (33x) T=146,7 °C..... | 62 |
| Figura 34. Termogramas de DSC dos compostos, 21 , 23 , 27 , 29 e 30 obtidos com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min..... | 63 |
| Figura 35. Microfotografias de mesofases do composto 30 obtidas durante o resfriamento. a) Textura <i>focal cônica</i> da mesofase SmA (33x) T=221,9°C. b) Duas texturas características da mesofase SmC: ao lado esquerdo da imagem uma textura <i>focal cônica quebrada</i> e ao lado direito coexistindo com a <i>textura focal cônica quebrada</i> , uma textura <i>Schlieren</i> (33X) T=219,2°C..... | 65 |
| Figura 36. Característica padrão para a difração de baixo ângulo. a) mesofase em camadas, (esméticas), b) mesofases hexagonais, c) mesofases cúbicas..... | 68 |
| Figura 37. Difratoograma de raio-X do composto 30 a 240°C (—) e 185°C (—)..... | 69 |
| Figura 38. Ilustração do provável arranjo estrutural das mesofases: a) mesofase SmA com suas moléculas perpendiculares ao plano das camadas b) mesofase SmC com suas moléculas inclinadas com um ângulo de 54,5 em relação à normal ao plano das camadas..... | 70 |
| Figura 39. Estrutura molecular do composto 30 com energias minimizadas pelo método MM2 do software CS ChemDraw Ultra 11.0..... | 70 |
| Figura 40. Gráfico obtido a partir de medidas de raio-X do composto 30 , onde cada medida de raio-X foi tomada após resfriamento de dois graus Celsius..... | 71 |
| Figura 41. Espectro de absorção UV dos compostos finais 21 , 23 , 27 , 29 , 30 e 33 obtidos em solução de clorofórmio e concentração de 1x10 ⁻⁵ mol/L..... | 73 |

| | |
|--|----|
| Figura 42. Espectros de emissão obtidos em solução de clorofórmio com através da excitação em 427nm* para os compostos 21 , 23 , 27 , 29 e 30 , e 351nm** para o composto 33 . Fotografias mostrando a fluorescência, em solução de clorofórmio, de todos os compostos sob excitação de lâmpada UV ($\lambda=360\text{nm}$). | 75 |
| Figura 43. a) 1,10-fenantrolina b) [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina..... | 76 |
| Figura 44. Série de compostos alvo planejados para o derivado da 1,10-fenantrolina..... | 77 |
| Figura 45. Espectro de RMN ^1H do composto [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (38) em CDCl_3 | 79 |
| Figura 46. Representação ORTEP da estrutura molecular do composto [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (38)..... | 79 |
| Figura 47. Espectro de RMN ^1H do composto 39 obtido em ácido trifluoracético deuterado..... | 84 |
| Figura 48. Esquema de uma célula eletroluminescente e as estruturas moleculares dos compostos utilizados para sua montagem..... | 86 |
| Figura 49. Diagrama de cromaticidade ilustrando as coordenadas das cores do sistema RGB..... | 87 |
| Figura 50. a) Espectro de IV da TTA (tenoiltrifluoracetona) em KBr, b) Espectro de IV do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ em KBr..... | 89 |
| Figura 51. a) Espectro de IV complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ em KBr. b) Espectro de IV do TDPHEN [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina em KBr..... | 90 |
| Figura 52. a) Espectro de IV do complexo de $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ em KBr. b) Espectro de IV da ACAC (acetilacetona) em filme..... | 91 |
| Figura 53. a) Espectro de IV do complexo de $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ em KBr. b) Espectro de IV da ACAC (acetilacetona) em filme..... | 91 |
| Figura 54. Termogramas de TGA dos complexos $(-)[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$, $(-)[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$, $(-)[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$, obtidas sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ | 92 |
| Figura 55. Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ | 93 |

| | |
|---|-----|
| Figura 56. Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo [Tb(ACAC) ₃ TDPHEN]..... | 97 |
| Figura 57. Espectros de UV. a) Espectro de UV dos ligantes ACAC, TTA, e TDPHEN em solução de acetonitrila; b) Espectro de UV dos complexos de [Eu(TTA) ₃ TDPHEN], [Tb(ACAC) ₃ TDPHEN] e [Tm(ACAC) ₃ TDPHEN] em acetonitrila; c) Espectro de UV dos complexos de [Eu(TTA) ₃ TDPHEN], [Tb(ACAC) ₃ TDPHEN] e [Tm(ACAC) ₃ TDPHEN] em filme..... | 100 |
| Figura 58. Espectro de emissão dos complexos de [Eu(TTA) ₃ TDPHEN], [Tb(ACAC) ₃ TDPHEN] e [Tm(ACAC) ₃ TDPHEN] em solução de acetonitrila (CH ₃ CN) e filme, com excitação em 340, 286 e 283nm respectivamente..... | 102 |
| Figura 59. Representação esquemática de transferência de energia entre os ligantes e os íons lantanídeos Tb(III) e Tm(III)..... | 104 |
| Figura 60. Voltamogramas dos complexos: a) Eu, b) Tb, c) Tm, obtidos em solução de diclorometano com velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ . d) Figura ilustrativa da obtenção do potencial de oxidação..... | 105 |
| Figura 61: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz) do composto 17 | 116 |
| Figura 62: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz) do composto 21 | 120 |
| Figura 63: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz) do composto 23 | 122 |
| Figura 64: Espectro de IV (KBr) do composto 24 | 123 |
| Figura 65: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz) do composto 30 | 127 |
| Figura 66: Espectro de RMN ¹ H (400 MHz) do composto 33 | 129 |
| Figura 67: Espectro de massas do composto 38 | 132 |
| Esquema 1. Esquema reacional para a formação do benzotiadiazol..... | 41 |
| Esquema 2. Síntese do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol..... | 49 |
| Esquema 3. Mecanismo proposto de bromação do Benzotiadiazol..... | 50 |
| Esquema 4. Ciclo catalítico proposto para o acoplamento de Sonogashira..... | 51 |

| | |
|--|----|
| Esquema 5. Reações de acoplamento de Sonogashira..... | 52 |
| Esquema 6. Síntese dos compostos assimétricos finais 21 e 23 | 54 |
| Esquema 7. Mecanismo proposto para a desproteção do alquinol aromático com NaOH..... | 55 |
| Esquema 8. Reação de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por Cu(I) levando a formação exclusiva do regioisômero 1,4-dissubstituído..... | 56 |
| Esquema 9. Ciclo catalítico proposto para a reação de cicloadição catalisada por Cu(I)..... | 56 |
| Esquema 10. Rota sintética para a obtenção do composto 27 | 57 |
| Esquema 11. Mecanismo de formação de 1,2,4-oxadiazóis..... | 58 |
| Esquema 12. Esquema de síntese utilizado para a obtenção dos compostos 29 e 30..... | 59 |
| Esquema 13. Rota sintética utilizada para a síntese do composto 33 | 61 |
| Esquema 14. Síntese do derivado da 1,10-fenantrolina, o [1,2,5]tiadizaol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina..... | 77 |
| Esquema 15. Reação de halogenação do [1,2,5]tiadizol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina (38) com Br ₂ | 83 |
| Esquema 16. Reação de acoplamento de Sonogashira entre o dibrometo 39 e o alcino terminal 15 | 84 |
| Esquema 17. Síntese de complexos metálicos. | 88 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1. Configuração eletrônica dos átomos neutros de lantanídeos e configuração do estado de oxidação 3^+ | 42 |
| Tabela 2. Temperaturas de transição de fase e tipo de mesofase observadas em MOLP e confirmadas por DSC durante o aquecimento..... | 64 |
| Tabela 3. Propriedades espectroscópicas de UV e fluorescência dos compostos 21, 23, 27, 29, 30 e 33 obtidos em solução de clorofórmio..... | 72 |
| Tabela 4. Dados do composto 1,2,5]tiadizol[3,4-f][1,10]fenantrolina..... | 78 |
| Tabela 5. Dados do cristal e refinamento da estrutura do composto [1,2,5]tiadizol[3,4-f][1,10]fenantrolina (38)..... | 81 |
| Tabela 6. Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligação (°) para o composto [1,2,5]tiadizol[3,4-f][1,10]fenantrolina (38)..... | 82 |
| Tabela 7. Análise elementar de CHNS dos compostos 43 , [Eu(TTA) ₃ TDPHEN], 44 , [Tb(ACAC) ₃ TDPHEN], 45 , [Tm(ACAC) ₃ TDPHEN]..... | 92 |
| Tabela 8. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo [Eu(TTA) ₃ TDPHEN]..... | 95 |
| Tabela 9: Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo de [Eu(TTA) ₃ TDPHEN]..... | 96 |
| Tabela 10. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo [Tb(ACAC) ₃ TDPHEN]..... | 98 |
| Tabela 11: Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo de [Tb(ACAC) ₃ TDPHEN]..... | 99 |
| Tabela 12. Comprimento de onda, λ_{\max} (nm) e absorvidade molar (ϵ) observados para os complexos de [Eu(TTA) ₃ TDPHEN], [Tb(ACAC) ₃ TDPHEN] e [Tm(ACAC) ₃ TDPHEN] em solução de acetonitrila, $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e em filme..... | 101 |
| Tabela 13. Propriedades eletroquímicas dos complexos de [Eu(TTA) ₃ TDPHEN], [Tb(ACAC) ₃ TDPHEN] e [Tm(ACAC) ₃ TDPHEN]..... | 106 |

Lista de Abreviaturas

Abs. - Absorção

ACAC- Acetilacetona

Ar – Aromático

CL – Cristal líquido

CMC- Concentração micelar crítica

Colr – Fase retangular colunar

Cr –Cristal

CRT- (*cathode ray tube*) tubo de raios catódicos

DMF- Dimetilformamida

DMSO- Dimetilsulfóxido

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

Eg – *band gap* óptico

Et₃N- Trietilamina

HOMO – Orbital molecular ocupado de mais alta energia

IV- Infravermelho

LCD- (*Liquid crystals Displays*) mostrador de cristal líquido

Ln –Lantanídeos

LUMO – Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia

MOLP – Microscopia óptica de luz polarizada

N- Mesofase nemática

N_{Col} -Nemática colunar

N_D – Mesofase nemática discótica

OLED – Diodos emissores de luz orgânicos

OLEDs (*Organic light-emitting diodes*) Diodo orgânicos emissores de luz

Ps- Polarização espontânea

RGB- (*Red, Green and Blue*), vermelho, verde e azul.

RMN- Ressonância magnética nuclear

NCS -N-clorosuccinimida

SCE- (Saturated calomel electrode) eletrodo de calomelano saturado

Sm- Mesofase esmética

SmA – Mesofase esmética A

SmC – Mesofase esmética C

TBAPF₆ -Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio

TGA – Análise termogravimétrica

THF – Tetrahydrofurano

TLC – (*Thin layer chromatograph*) Cromatografia em camada fina

TPP-Trifenilfosfina

TTA –Tenoiltrifluoracetona

UV- Ultravioleta

ΔH - Variação da entalpia

ϵ -Absortividade molar

Φ_F -Rendimento quântico de fluorescência

RESUMO

Neste trabalho é explorado a capacidade dos heterociclos 2,1,3-benzotiadiazol e [1,2,5]tiadizol[3,4-f][1,10]fenantrolina de formar cristais líquidos calamíticos, bem como o estudo de complexos com íons lantanídeos. Os compostos alvos foram planejados de tal forma que exibissem tanto propriedades líquido-cristalinas como luminescentes. Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por técnicas espectrométricas de RMN ^1H e ^{13}C , IV e análise elementar (CHNS). As propriedades térmicas e fotofísicas dos compostos finais foram analisadas através de MOLP, DSC e raio-X de mesofase, assim como através de seus espectros de absorção UV-vis e emissão em solução. Foram observadas as mesofases SmC, SmA, e N, características de cristais líquidos calamíticos, e uma emissão na região do visível com $\lambda_{\text{em.max}}$ entre 422 e 530nm.

Complexos entre os íons lantanídeos Eu^{+3} , Tb^{+3} e Tm^{+3} com β -dicetonas e o ligante bidentado [1,2,5]tiadizol[3,4-f][1,10]fenantrolina também foram preparados e caracterizados através de ponto de fusão, IV, CHNS, difração de raio-X e a sua estabilidade térmica determinada via TGA. As propriedades fotofísicas foram analisadas através de seus espectros de absorção UV-vis e emissão em solução e filme, onde os espectros de emissão exibem os picos característicos dos íons lantanídeos sendo os de maior intensidade em 611nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) e 544nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) para o európio e térbio respectivamente.

ABSTRACT

This work explored the ability of the heterocycles 2,1,3-benzothiadiazole and [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline to give rise rod-like liquid crystals as well as the study of their complexes with lanthanide ions. The target compounds have been designed in order to exhibit liquid-crystalline and luminescent properties. All the compounds synthesized were characterized by spectrometric techniques of NMR ^1H and ^{13}C NMR, IR and elemental analysis (CHNS). The photophysical and thermal properties of the final compounds were analyzed by POM, DSC and X-ray of mesophases as well as by their UV-vis absorption and emission spectra in solution. The typical rod-like liquid-crystal mesophases SmC, SmA, N and visible emission with $\lambda_{\text{em.max}}$ from 422 and 530nm were observed.

Complex from Eu^{+3} , Tb^{+3} and Tm^{+3} lanthanide ions with β -diketones and bidentate ligand [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline were prepared and characterized by melting point, IR, CHNS, X-ray diffraction and their thermal stability were determined by TGA. The photophysical properties were analyzed by UV-vis absorption and emission spectra in solution and film. The emission spectra exhibit the characteristic peak of the lanthanides ions with the highest intensity at 611nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) and 544nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) to the europium and terbium respectively.

1-Introdução

Nos últimos anos mostradores de cristais líquidos (*liquid crystals Displays*, LCD) tem se tornando cada vez mais populares e vem substituindo gradativamente os bons e velhos mostradores de tubo de raios catódicos, (*cathode ray tube*, CRT) em muitas aplicações. O peso, o volume e a qualidade de imagem estão dentre as principais vantagens de um mostrador de LCD quando comparado ao CRT. As dimensões e o peso de um monitor LCD é muito menor, necessitando menos espaço e facilitando o manuseio do mesmo. Figura 1. A facilidade de manuseio fez surgir no mercado os mais diferentes tamanhos de mostradores que vão de alguns centímetros até acima de 80 polegadas.

Do ponto de vista ecológico, o funcionamento de um mostrador de LCD também é mais vantajoso do que um mostrador de CRT, pois funciona com uma menor potência, consumindo menos energia e, conseqüentemente desperdiça menos energia na forma de calor. O menor consumo de energia reduz a emissão de ondas eletromagnéticas as quais podem causar efeitos nocivos a fontes biológicas ⁽¹⁾.



Figura 1. Figura comparativa da espessura de um mostrador RCT versus LCD.

A tecnologia do LCD está bem fundamentada e ganha espaço no mercado mundial de mostradores. Novas tecnologias e novos materiais vêm sendo desenvolvidos e empregados com o objetivo de chegar a displays mais finos e flexíveis como é o caso dos OLEDs (*organic light-emitting diodes*) que a partir dos anos 80 receberam uma atenção especial após Ching Tang e Steven van Slyke, da Kodak ⁽²⁾, apresentarem o primeiro dispositivo.

Desde sua primeira demonstração, os OLEDs apresentaram uma série de aplicações, algumas delas agora começam a chegar ao mercado consumidor. Seu maior sucesso encontra-se nos displays de pequeno porte por apresentarem longa duração e excelente definição de cores. Vale destacar que há pouco tempo, OLEDs eram apenas finos filmes orgânicos transistores de baixo custo e eficientes células solares orgânicas. Futuramente poderemos até ver dispositivos mais exóticos como lasers orgânicos e memórias ⁽³⁾.

Assim, neste trabalho apresentaremos a síntese e caracterização de novos materiais com propriedades adequadas para a montagem de dispositivos eletrônicos de cristal líquido (displays de LCD) e materiais com aplicabilidade em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs).

2-Os Cristais Líquidos

Os cristais moleculares podem ser considerados estruturas supramoleculares infinitamente estendidas nas quais as interações intermoleculares comandam o empacotamento dos componentes em arranjos periódicos. Todavia, existe um meio termo ambíguo entre os extremos de um sólido cristalino e um líquido desordenado. Esse meio termo corresponde aos cristais líquidos ⁽⁴⁾.

O estado líquido-cristalino conhecido como mesofase ou cristal líquido, representa um discreto estado da matéria o qual existe entre o estado sólido e líquido, figura 2.

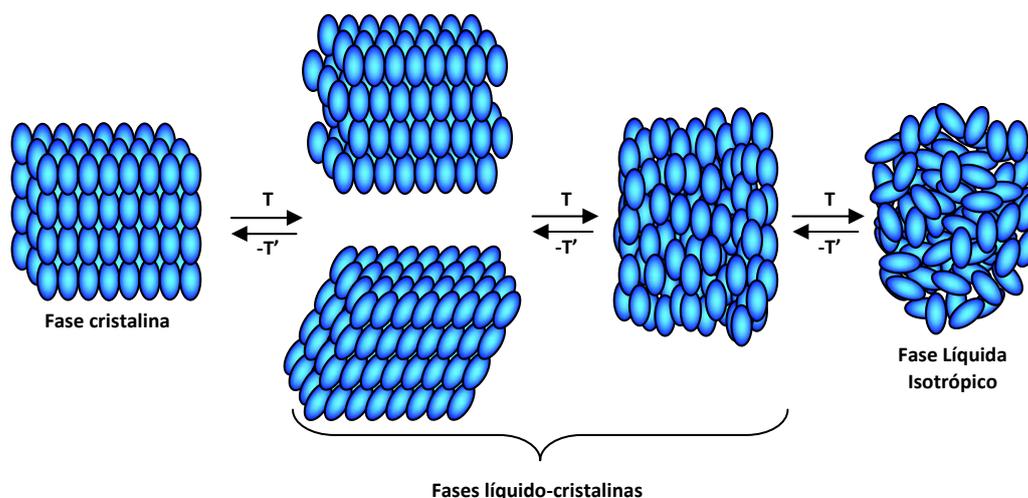


Figura 2. Representação esquemática das transições de fase entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico em função da temperatura. Onde T indica aquecimento e $-T'$ indica resfriamento.

Semelhante a um líquido este estado possui fluidez, no entanto, como um sólido ele apresenta ordem. A combinação de ordem e fluidez resulta em uma mesofase que apresenta propriedades que permitem uma vasta aplicação como, por exemplo, em termômetros, sensores e displays de baixo consumo de energia.

Materiais líquido-cristalinos apresentam um grande potencial para uso em sistemas moleculares funcionais devido a sua estrutura auto-organizada. Todas as propriedades físicas tal como constante dielétrica, constante elástica, viscosidade, temperaturas de transição e

existência de mesofase, por exemplo, são governadas pelos grupos constituintes da molécula e de como estes compostos foram planejados e preparados ⁽⁵⁾.

Compostos que apresentam comportamento líquido-cristalino possuem determinadas características que são indispensáveis para o surgimento de propriedades líquido-cristalinas, como uma elevada polarizabilidade molecular e anisotropia geométrica ⁽⁶⁾, ou seja, pelo menos um dos eixos é muito maior ou menor que os outros dois. Figura 3.

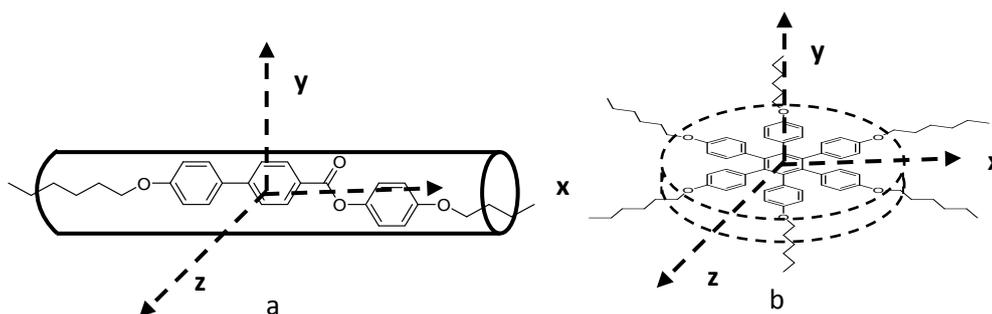


Figura 3. Representação esquemática da anisotropia geométrica de uma molécula líquido-cristalina: em **a** o eixo molecular x é muito mais longo do que os eixos y e z , em **b** o eixo y é muito menor do que os eixos x e z .

É possível classificar os cristais líquidos de acordo com os parâmetros físicos que controlam a existência das fases líquido-cristalinas. Existem dois tipos distintos de cristais líquidos: **Cristais Líquidos Liotrópicos**, os quais envolvem moléculas anfifílicas e estão relacionados a sistemas vivos e os **Cristais Líquidos Termotrópicos** que têm uma grande aplicação no campo de materiais como dispositivos eletro-óptico e fibras de alta resistência ⁽⁷⁾.

2.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes. São misturas de compostos anfifílicos em um solvente, em geral água. Compostos anfifílicos são caracterizados por possuírem na mesma molécula dois grupos que diferem grandemente em suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é hidrofílica, altamente solúvel em água ou outro solvente polar, enquanto a outra parte é hidrofóbica, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou outro solvente não polar.

Nos cristais líquidos liotrópicos, a unidade fundamental geradora de mesomorfismo é a micela (Figura 4). Na formação de uma micela, a cabeça das moléculas, parte hidrofílica, está localizada em permanente contato com a água, enquanto a cauda, parte hidrofóbica, é

mantida no interior da micela sem contato com o solvente. Se utilizarmos solventes não polares será formado a chamada micela reversa, onde a cauda da molécula fica na parte exterior em contato com o solvente e a cabeça polar no interior.

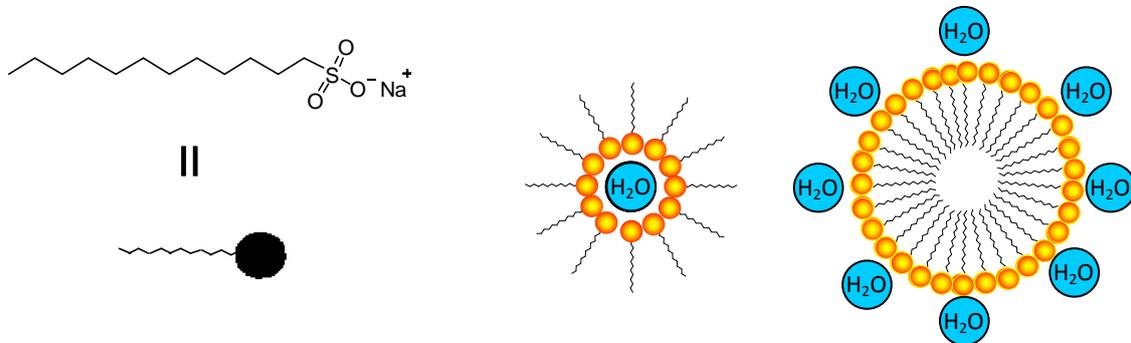


Figura 4. Representação de moléculas anfifílicas solúveis em água com formação de micelas.

Moléculas anfifílicas acima de uma determinada concentração, chamada concentração micelar crítica (CMC), formam aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes. A forma geométrica de um aglomerado molecular é determinada pela concentração dos monômeros presentes e também pela estrutura da molécula. Quando a CMC é alcançada as moléculas se auto-organizam adquirindo uma forma esférica, aumentando ainda mais a concentração dos monômeros elas podem adquirir a forma de bastão. Preferencialmente micelas esféricas acabam formando arranjos cúbicos e micelas em forma de bastão arranjos hexagonais. Se aumentarmos ainda mais a concentração há a formação de estruturas lamelares com a cauda hidrofóbica voltada para dentro e a cabeça, polar voltada para fora, figura 5 a. Estes arranjos lamelares são particularmente importantes, pois ocorrem na natureza como é o caso dos fosfolipídios na constituição das membranas celulares.

A estrutura molecular também é um fator determinante para a morfologia da mesofase em cristais líquidos liotrópicos, sendo que apenas o aumento da parte hidrofílica ou hidrofóbica é o suficiente para obtermos um arranjo molecular diferente figura 5 b ⁽⁸⁾.

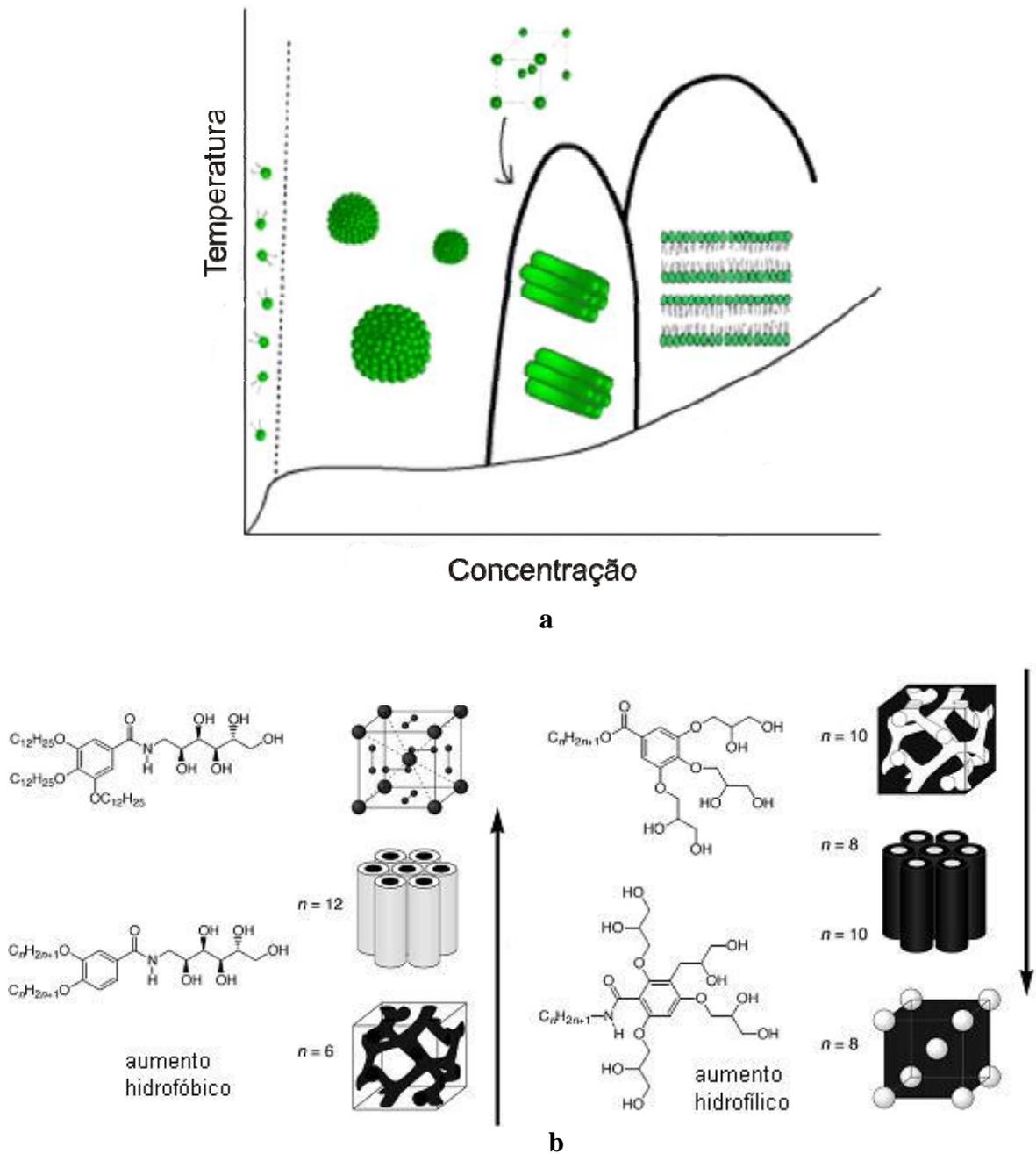


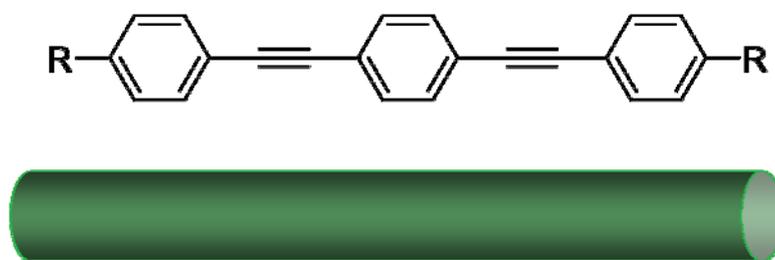
Figura 5. a) Arranjo micelar dependendo da concentração monomérica, b) diferentes arranjos estruturais através da variação da estrutura molecular de moléculas anfífilas.

A fase líquido-cristalina em cristais líquidos liotrópicos é dependente da concentração do solvente e da temperatura, sendo que a variação de uma ou outra pode destruir a mesofase. Além dos materiais anfífilos certos polímeros e certos compostos discóticos (em forma de disco) com cadeias periféricas altamente polares também podem exibir comportamento líquido cristalino em solução.

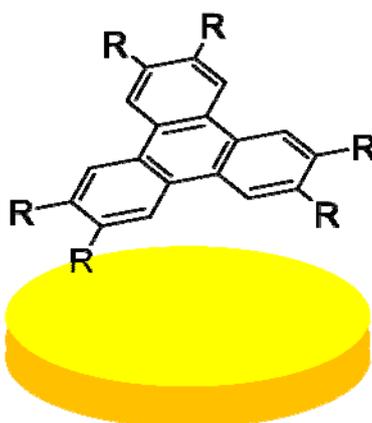
2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

Cristais líquidos termotrópicos, diferentemente dos cristais líquidos liotrópicos, as transições do estado sólido cristalino \leftrightarrow cristal líquido \leftrightarrow líquido isotrópico, são afetadas pela ação da temperatura. O comportamento mesomórfico é observado durante o processo de fusão do sólido cristalino ou mesmo durante o resfriamento do líquido isotrópico.

Dentre os cristais líquidos termotrópicos há diferentes classificações de acordo com a forma estrutural das moléculas. Por muitos anos os cristais líquidos termotrópicos foram classificados em *calamíticos*, moléculas alongadas em forma de bastão, (rod-like) e *discóticos*, moléculas em forma de disco (disk-like), figura 6.



a) cristal líquido calamítico



b) cristal líquido discótico

Figura 6. Representação esquemática de cristais líquidos: (a) calamíticos, (b) discóticos.

Esta classificação abrange todos, ou senão quase todos, os compostos que apresentam comportamento líquido-cristalino. Entretanto, nos últimos anos uma série de cristais líquidos com uma forma geométrica totalmente diferente tem surgido, os chamados cristais líquidos

não convencionais⁽⁹⁾, que saem da geometria tradicional e ganham as mais variadas formas tais como: cones⁽¹⁰⁾, petecas⁽¹¹⁾, anéis⁽¹²⁾, centros curvados ou banana⁽¹³⁾. Figura 7.

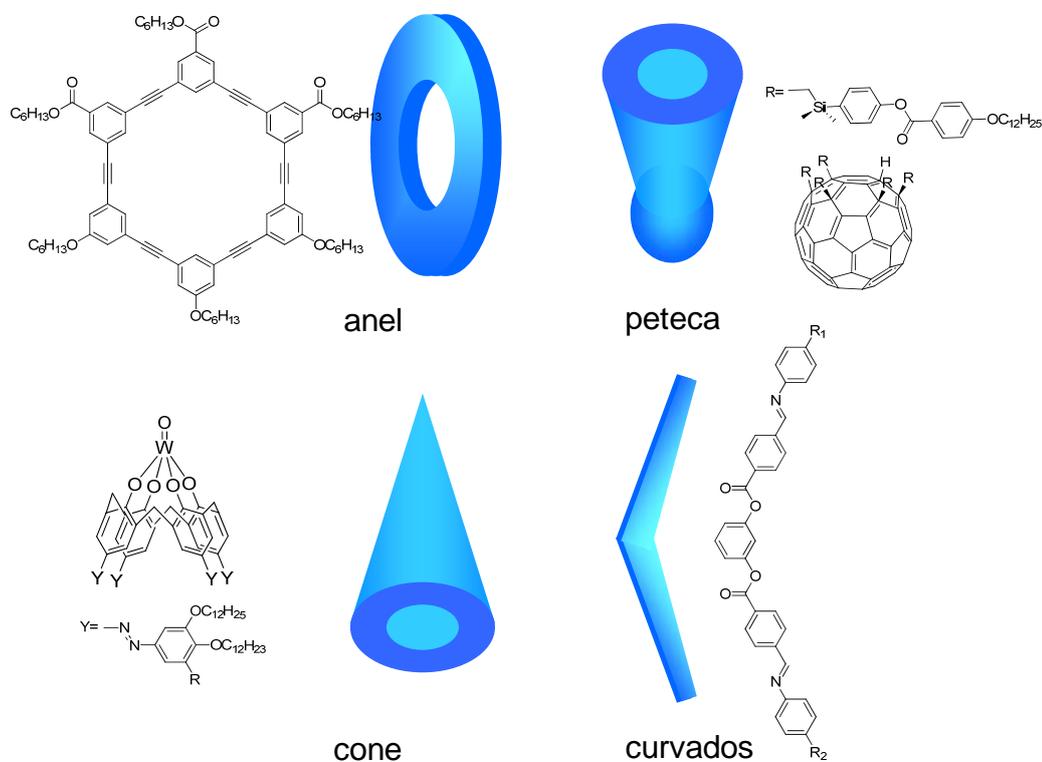


Figura 7. Representação esquemática de cristais líquidos com formas geométricas não convencionais.

2.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Os cristais líquidos termotrópicos, derivados de moléculas calamíticas são os mais estudados. Embora não haja nenhuma teoria exata até o momento que relacione especificamente a estrutura da molécula a seu comportamento líquido cristalino, algumas regras empíricas para a obtenção de moléculas com comportamento mesomórfico foram formuladas, baseadas num grande número de compostos de propriedades físicas já conhecidas⁽¹⁴⁾.

Cristais líquidos calamíticos usualmente seguem uma fórmula estrutural geral R^1 -A-L-B-L-C- R^2 , onde R^1 , R^2 são grupos terminais em que pelo menos um deles deve ser um grupo alquil (C_nH_{2n+1}) ou alcoxi ($C_nH_{2n+1}O$) e o outro pode ser um grupo mais polarizável como ciano, nitro ou até mesmo halogênios, como cloro e bromo. A, B e C são sistemas aromáticos derivados do benzeno, sendo os mais comuns o fenil e o bifenil. L são grupos de conexão, semelhante a azo ($-N=N-$), ésteres ($-COO-$), acetilenos ($-C\equiv C-$), os quais são responsáveis pela linearidade e polarizabilidade das moléculas. Grupos laterais, Y, tal como, ciano, flúor e

nitro podem, eventualmente, ser utilizados. Eles causam um aumento na largura molecular podendo diminuir o ponto de fusão e alterar o comportamento mesomórfico.

A figura 8 representa de forma esquemática, a estrutura de um cristal líquido termotrópico calamítico convencional ⁽⁵⁾⁽¹⁵⁾.

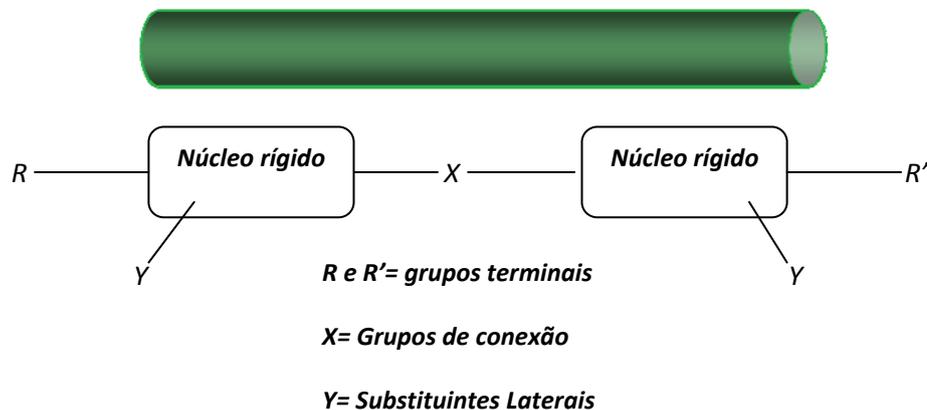


Figura 8. Representação esquemática de um cristal líquido calamítico.

Os cristais líquidos termotrópicos calamíticos podem exibir comumente dois tipos de mesofases, a mesofase nemática (N) e a mesofase esméctica (Sm). Segundo a nomenclatura original proposta por Friedel em 1922, eles são classificados como: nemáticos, colestéricos e esmécticos ⁽⁵⁾⁽¹⁶⁾.

A mesofase nemática é a mais desordenada de todas as mesofases do sistema líquido cristalino e é a que se encontra mais próxima do estado líquido isotrópico. Esta mesofase possui ordem orientacional, mas não apresenta ordem posicional. As moléculas se orientam, em média, paralelas entre si em uma única direção preferencial, a qual é definida por um vetor \vec{n} , chamado de “diretor” de eixo. Figura 9a.

A mesofase colestérica pode ser considerada uma forma modificada da nemática, na medida em que ela apresenta um empacotamento similar ao da mesofase nemática. A presença de um centro quiral em uma molécula de cristal líquido nemático faz com que o vetor que descreve a direção média dos longos eixos moleculares sofra uma torção helicoidal. Isso pode ser imaginado como uma sucessão de “camadas” da mesofase nemática, onde o diretor de uma camada individual é levemente inclinado em relação ao diretor da camada adjacente. Esta torção é constante de “camada a camada” e procede numa direção a qual é determinada pela quiralidade das moléculas constituintes, como mostra a figura 9b.

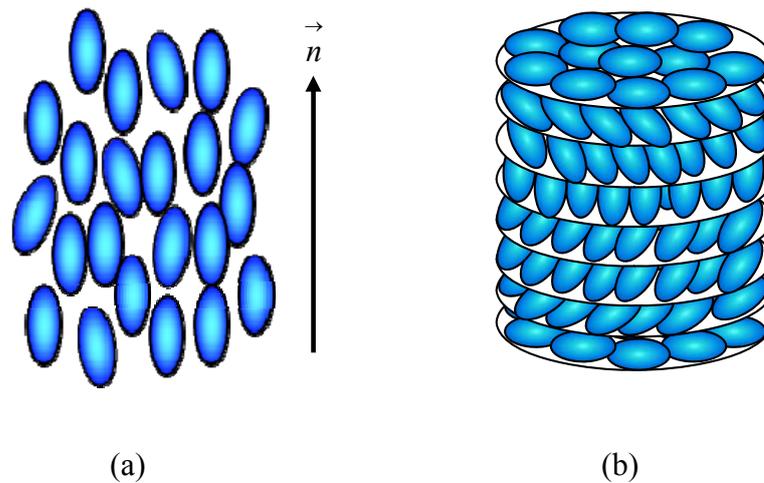


Figura 9. Representação esquemática: a) mesofase nemática b) mesofase nemática quiral

As mesofases esmétricas são caracterizadas por apresentarem tanto ordem orientacional como ordem posicional. Outra característica das fases esmétricas é a formação de camadas. A ordem posicional nas mesofases esmétricas se manifesta nestas camadas, nas quais o vetor \vec{n} está inclinado em vários ângulos diferentes, gerando assim uma grande quantidade de tipos diferentes de mesofases esmétricas. Essas mesofases são identificadas e indicadas por letras, A, B, C...K ^{(5) (17)}. Embora haja diversos tipos de fases esmétricas, duas delas são as mais observadas, a mesofase esmétrica A (SmA), e a mesofase esmétrica C (SmC). Figura 10.

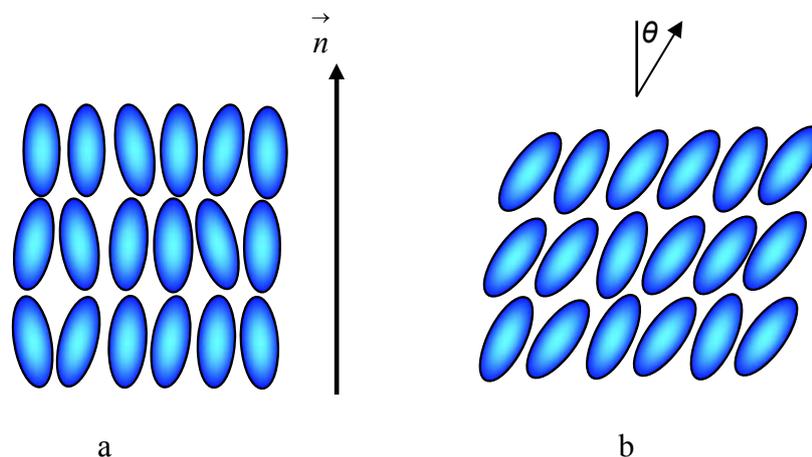


Figura 10. Representação esquemática: a) mesofase esmétrica A (SmA); b) mesofase esmétrica C (SmC).

A mesofase SmA é a mais desordenada de todas as fases esmétricas, tendo suas moléculas organizadas em camadas as quais encontram-se orientadas perpendicularmente ao plano das camadas conforme mostrado na figura 10a. Na mesofase SmC, a organização das moléculas é

similar da mesofase SmA. A diferença consiste basicamente em que as moléculas nas camadas apresentam um grau de inclinação θ diferente de 90° em relação ao plano das camadas, conforme mostra a figura 10b. Quando a fase SmC é composta por moléculas quirais, se forma um arranjo helicoidal macroscópico de moléculas. Este arranjo helicoidal ocorre como resultado da precessão molecular sobre o eixo perpendicular ao plano das camadas. As moléculas apresentam um ângulo de inclinação diferente em cada camada individual, fazendo com que o vetor \vec{n} forme uma distribuição helicoidal periódica sobre o eixo perpendicular das camadas, como mostrado na figura 11.

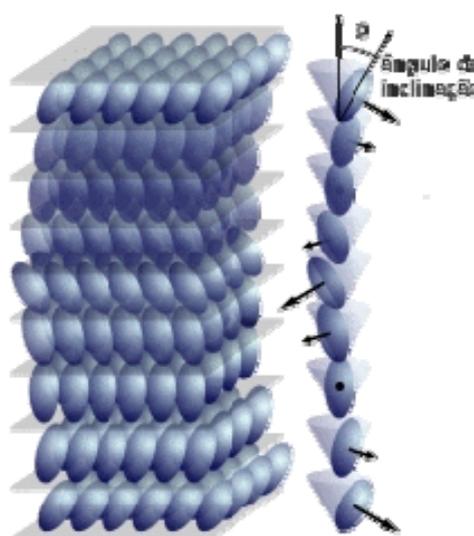


Figura 11. Representação da estrutura helicoidal da mesofase esmétrica C quiral (SmC*).

Através de argumentos de simetria, Meyer e colaboradores postularam a existência de uma polarização espontânea (P_s) sempre que a mesofase fosse inclinada e quiral. Sob o ponto de vista de simetria, a mesofase SmC aquiral pertence ao grupo pontual C_{2h} (Figura 12a). No entanto, quando essa mesofase é composta de moléculas opticamente ativas, o plano de simetria é perdido e a mesofase exibe uma macroestrutura em hélice, semelhante à mesofase colestérica. A presença de moléculas quirais reduz a simetria da mesofase para C_2 (Figura 12b) e, dessa forma, mostra propriedades ferroelétricas (polarização elétrica espontânea, mesmo na ausência de campos elétricos).

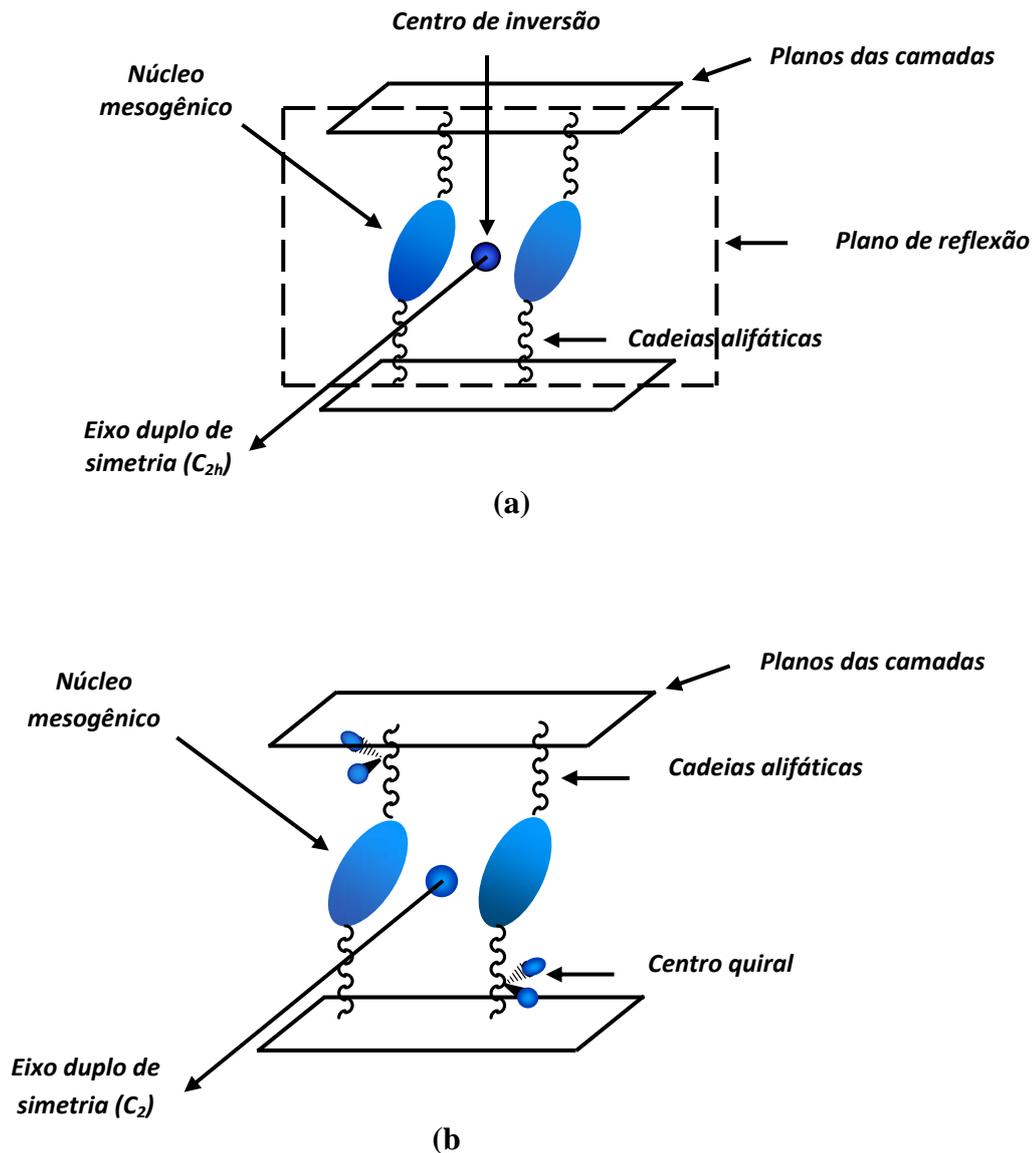


Figura 12. Operações de simetria das fases; a) esmética C aquiral b) esmética C quiral (SmC^*).

Cada camada individual tem associada a si uma polarização espontânea (P_s). Como as camadas estão dispostas umas sobre as outras num arranjo helicoidal, como mostrado na figura 11, a polarização total das camadas é zero e a fase é descrita, então, como helielétrica. Porém, se a hélice é desenrolada, a polarização de cada camada aponta em uma mesma direção, e a fase torna-se ferroelétrica⁽¹⁴⁾, conforme representado na figura 13.

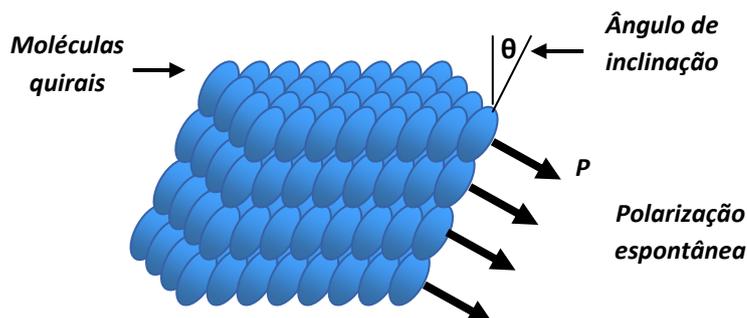


Figura 13. Estrutura ferroelétrica da fase esmética C^* .

2.2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos discóticos

Embora descobertos posteriormente aos cristais líquidos termotrópicos calamíticos, em 1977 por Chandrasekhar e colaboradores, os cristais líquidos termotrópicos discóticos têm atraído o interesse de pesquisadores principalmente por suas propriedades de transporte de carga e condutividade elétrica⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾.

A maioria das moléculas de compostos líquido-cristalinos discóticos consiste de um núcleo central composto por benzeno, trifênilenos, antraquinonas entre outros, ligados a grupos flexíveis. A figura 14 representa esquematicamente uma molécula de cristal líquido discótico.

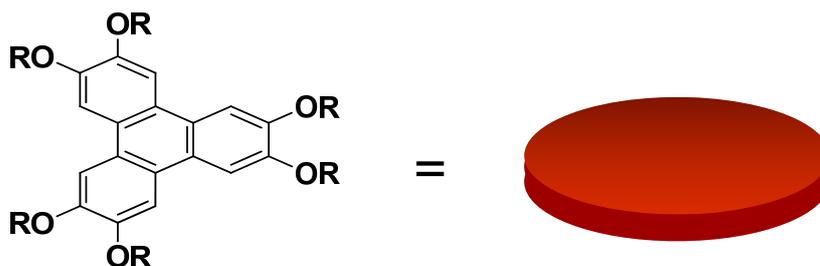


Figura 14. Representa esquematicamente de uma molécula de cristal líquido discótico.

As moléculas discóticas apresentam dois tipos principais de mesofases, a mesofase nemática, e a mesofase colunar⁽²⁰⁾.

A fase nemática discótica (N_D), é a menos ordenada e caracteriza-se por apresentar somente ordem orientacional com as moléculas alinhadas, em média, com o vetor \vec{n} . Figura 15a. Entretanto, o tipo de mesofase mais comum exibido por moléculas discóticas é a fase

nemática colunar (N_{Col}), a qual, apresenta ordem orientacional e posicional onde os discos tendem a formar colunas. Figura 15b.

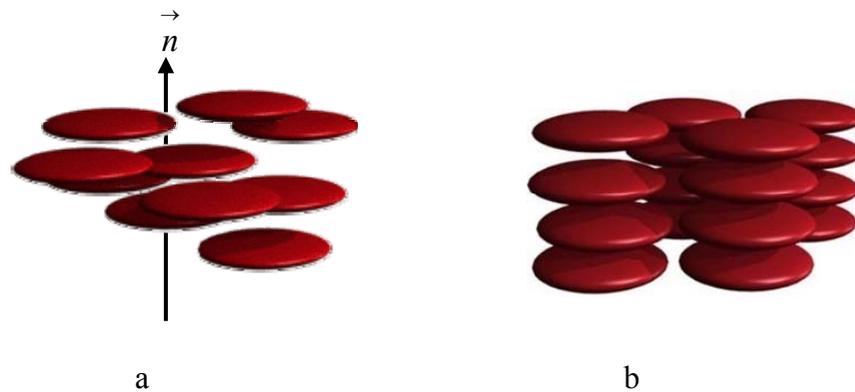


Figura 15. Representação esquemática das mesofases discóticas, a) nemática discótica (N_D), b) nemática colunar N_{Col} .

As fases colunares apresentam um polimorfismo muito variado e, de acordo com a simetria, a orientação dos discos com respeito ao eixo colunar central e o grau de ordem dentro da coluna, elas podem ser classificadas em diferentes classes conforme seu arranjo estrutural: a) fase colunar hexagonal, b) fase colunar retangular, c) fase colunar oblíqua, d) fase colunar plástica, e) fase colunar helicoidal f) colunar lamelar. Figura 16. Esta variedade de mesofases é obtida através do uso de diferentes compostos que vão do benzeno a helicenos⁽¹⁸⁾.

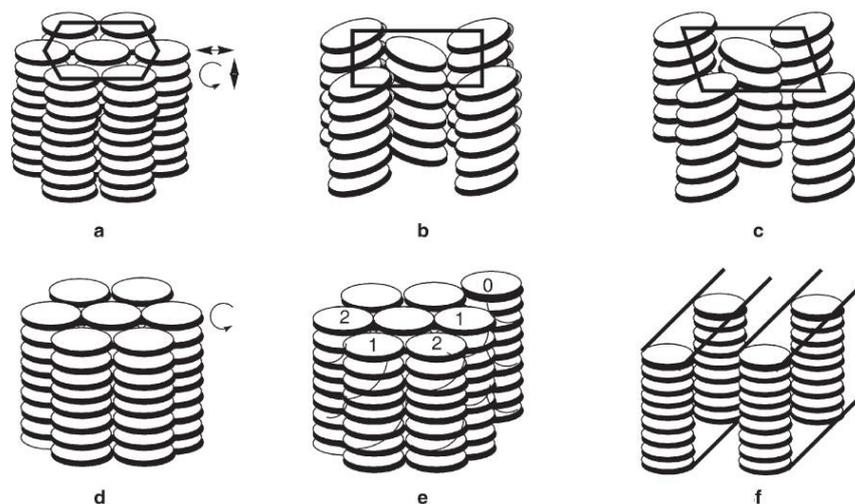


Figura 16. Diferentes arranjos estruturais da mesofase colunar.

2.3 Cristais Líquidos Poliméricos

Cristais líquidos poliméricos são polímeros que apresentam pelo menos uma mesofase líquido-cristalina entre a transição vítrea e a transição para líquido isotrópico. Eles são obtidos através de reações de polimerização de unidades de baixa massa molar, as chamadas unidades monoméricas, que podem ser calamíticas (moléculas alongadas em forma de bastão) ou discóticas. Quando um “núcleo rígido” e partes flexíveis são ligados entre si em uma longa cadeia, o resultado é uma cadeia polimérica principal semelhante à apresentada na figura 17 a. Quando pequenas moléculas de baixo peso molecular são ligadas nas laterais de uma cadeia polimérica principal, o resultado é um cristal líquido polimérico de cadeias laterais semelhante ao apresentado na figura 17 b.

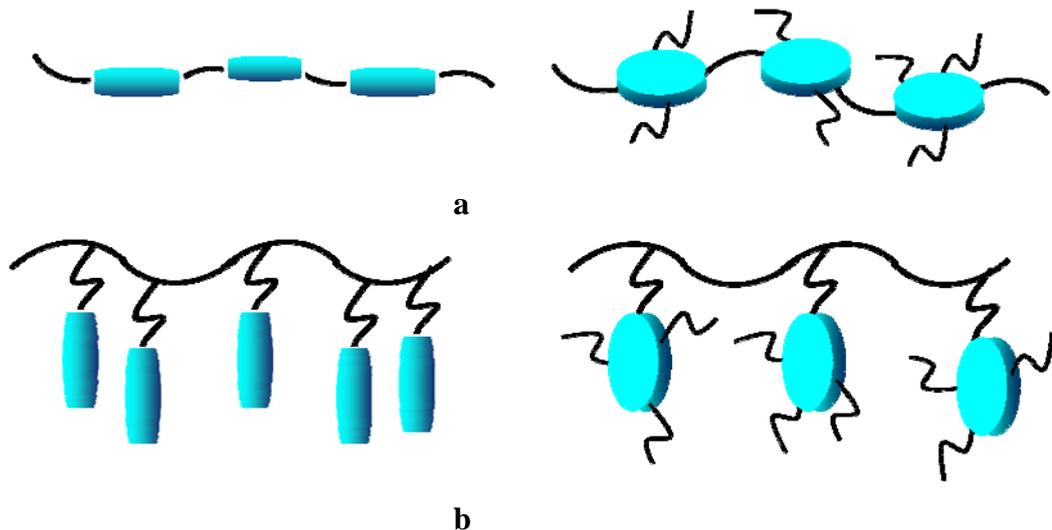


Figura 17. Tipos de polímeros que exibem comportamento líquido-cristalino. a) Unidades de monômeros de baixa massa molar calamíticas ou discóticas que fazem parte da cadeia principal. b) unidades ligadas como grupos laterais.

2.4 Cristais Líquidos não Convencionais

Como citado anteriormente, nos últimos anos os cristais líquidos “saíram” da forma geométrica tradicional e ganharam formas geométricas totalmente diferentes, figura 7, as chamadas formas não convencionais. Dessa forma novos materiais funcionais podem ser obtidos baseados em arquiteturas não convencionais gerando uma nova classe de cristais líquidos⁽⁸⁾.

Uma das classes de cristais líquidos não convencionais que tem recebido uma atenção especial é os de centro curvados, também chamados de banana, especialmente depois que T. Niori e colaboradores ⁽²¹⁾ publicaram um trabalho relatando a existência de propriedades líquido-cristalinas ferroelétricas em moléculas aquirais. Fenômeno este observado, até então, somente em moléculas com centros quirais. Sendo assim, um grande número de moléculas com centro curvado vem sendo sintetizadas e suas propriedades físicas estudadas ⁽²²⁾, figura 18.

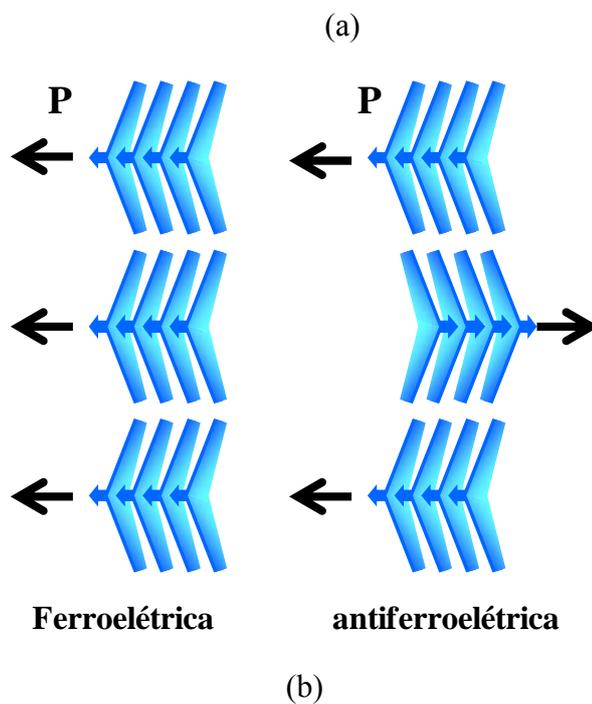
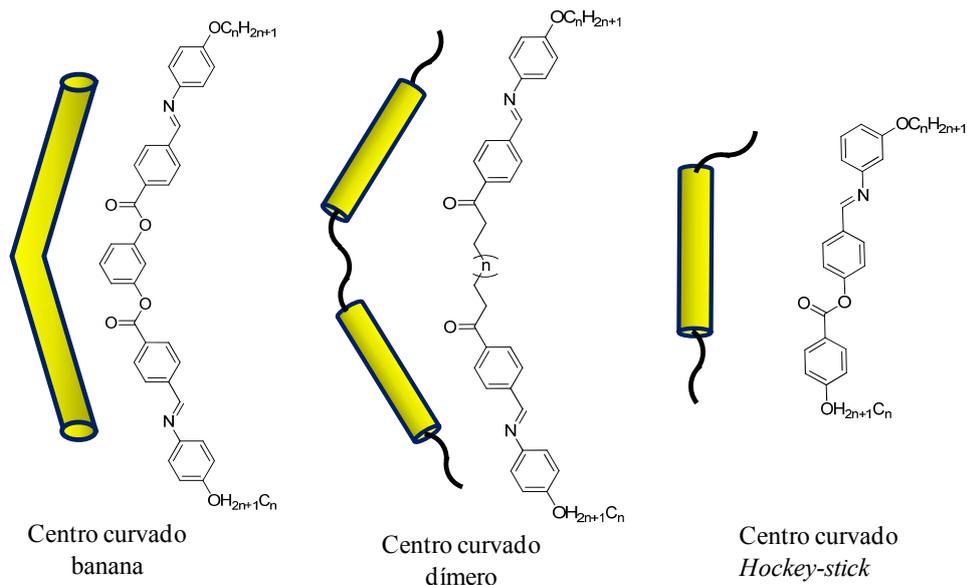


Figura 18. a) Representação esquemática de três tipos diferentes de moléculas com centro curvado. b) Representação esquemática do arranjo das moléculas dentro das camadas. As setas representam a polarização (P) das camadas.

Apesar do grande número de moléculas com diferentes geometrias e diferentes centros curvados serem sintetizadas, somente algumas apresentam comportamento ferroelétrico, embora possam exibir comportamento líquido-cristalino com as tradicionais mesofases esmélicas e nemática. Nos casos onde há presença de comportamento ferroelétrico, a mesofase apresenta uma estrutura altamente organizada em forma de camadas, inclinadas ou

não, sendo que as moléculas estão ordenadas de maneira a proporcionar um forte momento polar na mesofase esméctica. A combinação de forte momento polar e inclinação das moléculas levam a formação de uma estrutura quiral sem a presença de moléculas quirais. Isto é, a formação de mesofases com propriedades ferroelétricas ou anti-ferroelétricas⁽²³⁾⁽²⁴⁾.

Estas mesofases são representadas pela letra B, sendo designadas de B₁ a B₇. Dentre estas fases a B₂ é a mais comum e a mais estudada e, uma vez que as moléculas da fase B₂ estejam inclinadas na camada, quatro tipos de estruturas diferindo em quiralidade e polaridade podem ser formadas⁽²⁵⁾.

3 - Heterociclos em cristais líquidos

A estrutura molecular dos cristais líquidos calamíticos, como citado anteriormente, é muito variada e conseqüentemente suas propriedades diferem significativamente. A maioria dos cristais líquidos possui em seu centro ou núcleo rígido anéis benzênicos 1,4-dissubstituídos conectados entre si por grupos ésteres, acetilenos etc. Porém, anéis heterociclos de cinco e seis membros também são introduzidos como parte do centro rígido de moléculas líquido-cristalinas.

Cristais líquidos heterocíclicos são similares em estrutura a compostos derivados do benzeno, com a diferença de possuírem um ou mais anéis de cinco ou seis membros com átomos de carbono substituídos por um átomo de nitrogênio ou outro heteroátomo⁽²⁶⁾.

A presença de heterociclos de cinco membros 2,5-dissubstituídos no núcleo rígido de uma molécula de um cristal líquido cria um centro de curvatura na estrutura molecular, provocando um desvio de linearidade ou planaridade das mesmas. Assim, heterociclos de cinco membros são considerados menos adequados para a síntese de materiais mesogênicos* do que anéis de seis membros⁽²⁷⁾. Entretanto, a presença de heteroátomos introduz um momento de dipolo lateral nas moléculas alterando a polaridade das ligações locais e a polarizabilidade do mesógeno. Todos esses fatores afetam substancialmente a auto-organização molecular e conseqüentemente afetam as temperaturas de transição, bem como, as propriedades ópticas e dielétricas do mesógeno em comparação com análogos benzênicos.

Sendo assim, cada vez mais compostos contendo anéis heterociclos são preparados e estudados já que estes compostos detêm um grande potencial de aplicação como em: dispositivos ópticos, processadores de sinal óptico, armazenamento óptico de informações,

* Mesogênicos: compostos que apresentam propriedades líquido-cristalinas são chamados de mesógenos

transistores orgânicos de filmes-finos, fonte fluorescente para análise e detecção de biomoléculas etc ⁽²⁸⁾.

A síntese de materiais contendo heterociclos de cinco membros ganha espaço devido à facilidade com que estes são sintetizados como é o caso dos triazóis ⁽²⁹⁾, isoxazóis ⁽²⁹⁾, tiadiazóis ⁽³⁰⁾ oxadiazóis ⁽³¹⁾ ou funcionalizados como é o caso do tiofeno ⁽²⁸⁾ ⁽³²⁾. A figura 19 apresenta alguns heterociclos utilizados na síntese de cristais líquidos e o ângulo formado por estes quando dissustituídos e algumas moléculas com propriedades líquido-cristalinas sintetizadas com diferentes heterociclos.

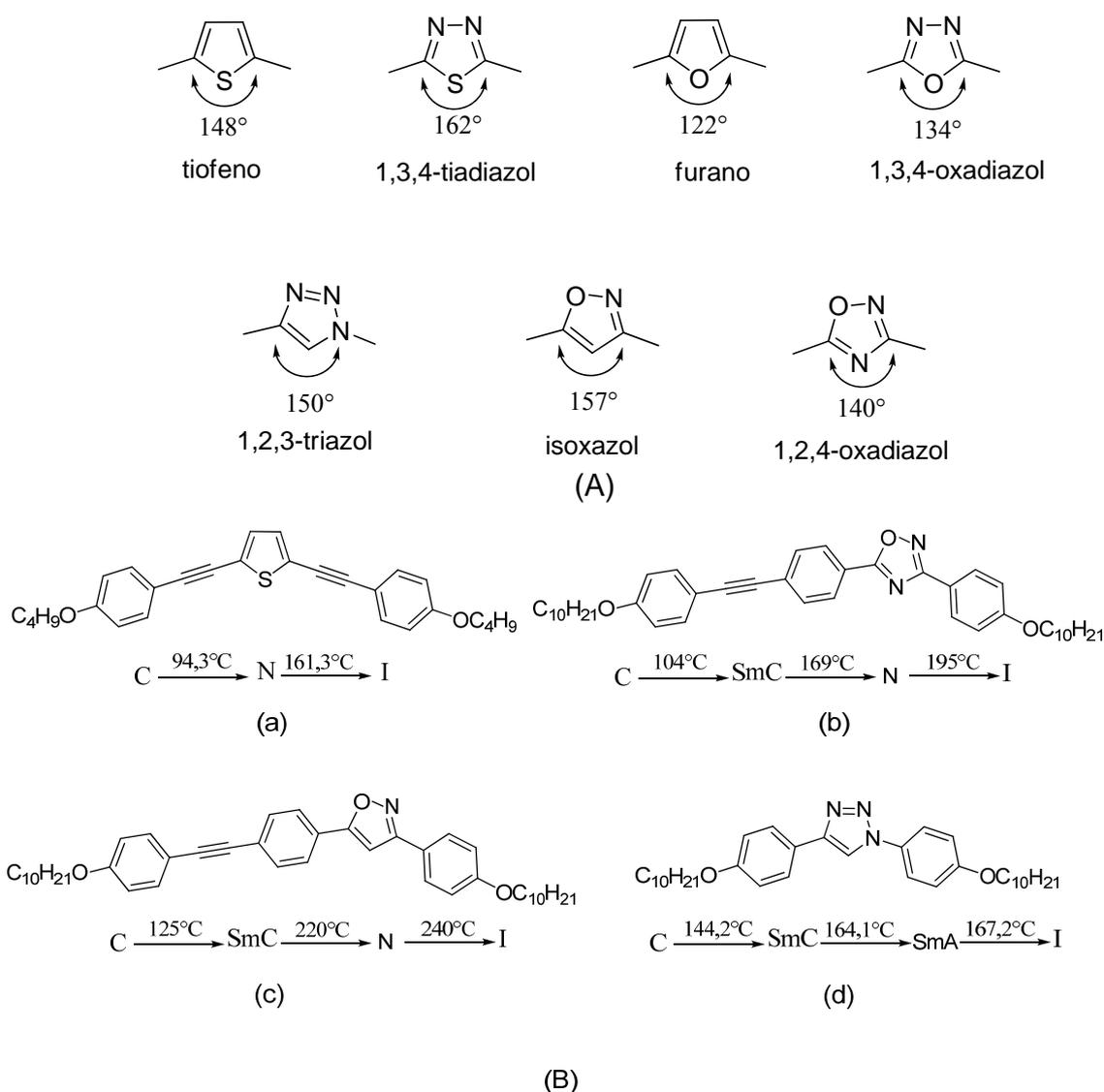


Figura 19. A) Anéis heterociclos utilizados na síntese de cristais líquidos e o ângulo entre as ligações quando dissustituídos. B) Compostos contendo diferentes anéis heterociclos e suas propriedades líquido-cristalinas. (a) tiofeno ⁽³²⁾ (b) 1,3,4-oxadiazol ⁽³¹⁾, (c) isoxazol ⁽³³⁾, d) 1,2,3-triazol ⁽³⁴⁾.

4 - Luminescência

A luz proveniente de fonte luminescente origina-se da absorção de outras formas de energia que não seja de origem térmica. Assim, compostos luminescentes possuem a propriedade de absorver energia quando submetidos a alguma forma de excitação (radiação ultravioleta, raios-X, bombardeamento de elétrons, etc) e convertê-la em radiação, emitida na forma de fótons. Este fenômeno de conversão de energia eletromagnética é conhecido como luminescência⁽³⁵⁾.

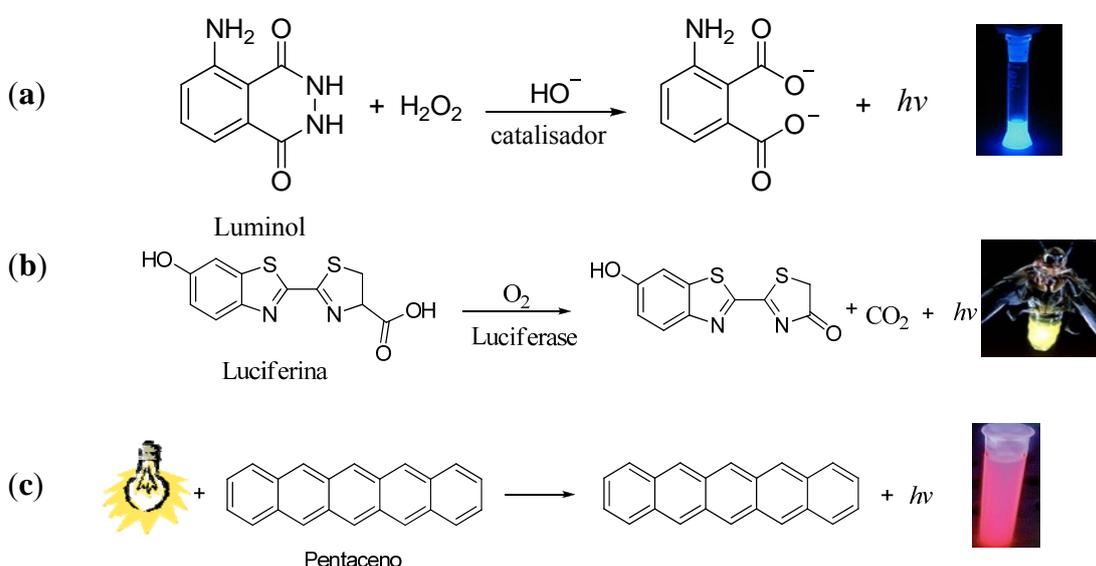


Figura 20. Diferentes fontes de luminescência: **a)** produzida por uma reação química; oxidação do luminol em meio básico na presença de catalisador⁽³⁶⁾ **b)** produzida por um organismo vivo; oxidação da luciferina pela enzima luciferase em presença de O_2 ⁽³⁷⁾ **c)** produzida através de excitação por uma fonte externa de luz.

O tipo de luminescência gerada depende da origem de excitação. Quando a excitação é derivada de uma reação química temos a quimiluminescência figura 20 a. Quando produzida por um organismo vivo temos a bioluminescência figura 20 b. Quando a absorção de fótons de luz ($h\nu_{ex}$) é a responsável pela excitação da molécula para elevação dos elétrons de valência de um orbital menos energético para um orbital de maior energia ($\pi-\pi^*$) temos a fotoluminescência figura 20 c.

A fotoluminescência é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo. Se o estado excitado envolvido é singlete, onde o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação

original, tem-se a fluorescência. Na fosforescência, a orientação do elétron que foi promovido ao estado excitado é invertida (estado excitado tripleto, figura 21).

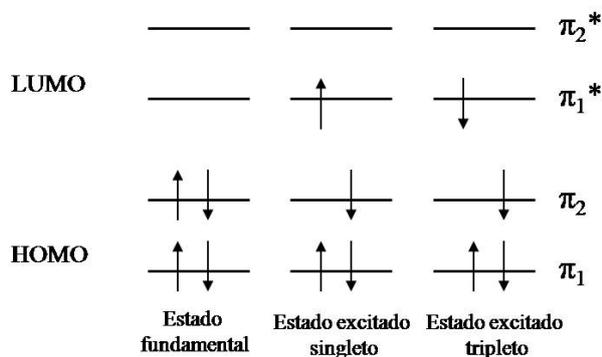


Figura 21. Representação do estado fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto.

Em consequência da retenção da orientação original, o retorno de uma população de elétrons que se encontra no estado excitado singlete para o estado fundamental (que tem caráter singlete), é permitido e ocorre muito rapidamente (tempo de vida na ordem de nano segundos). Assim, a fluorescência é intrinsecamente um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência. Como consequência direta disso, é possível observar facilmente fluorescência na temperatura ambiente e diretamente em solução, o que torna o procedimento experimental fluorimétrico bastante simples.

A fluorescência consiste em uma transição entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin (S_1-S_0), com curta duração ($\sim 1-10^{-8}$ s); e a fosforescência entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spin (T_1-S_0), com longa duração ($\sim 1-10^{-5}$ s). Os processos de decaimento não-radiativo ocorrem entre níveis vibracionais de mesma energia dos diferentes estados eletrônicos. As transições não-radiativas entre os estados de mesma multiplicidade (S_2-S_1 ; T_2-T_1 e S_1-S_0) são denominadas de conversão interna (ic), e entre os estados de multiplicidades diferentes são denominadas de cruzamentos intersistema (isc) (S_1-T_1 e T_1-S_0). A figura 22 mostra um Diagrama de Jablonski que inclui as transições radiativas e não-radiativas⁽³⁸⁾.

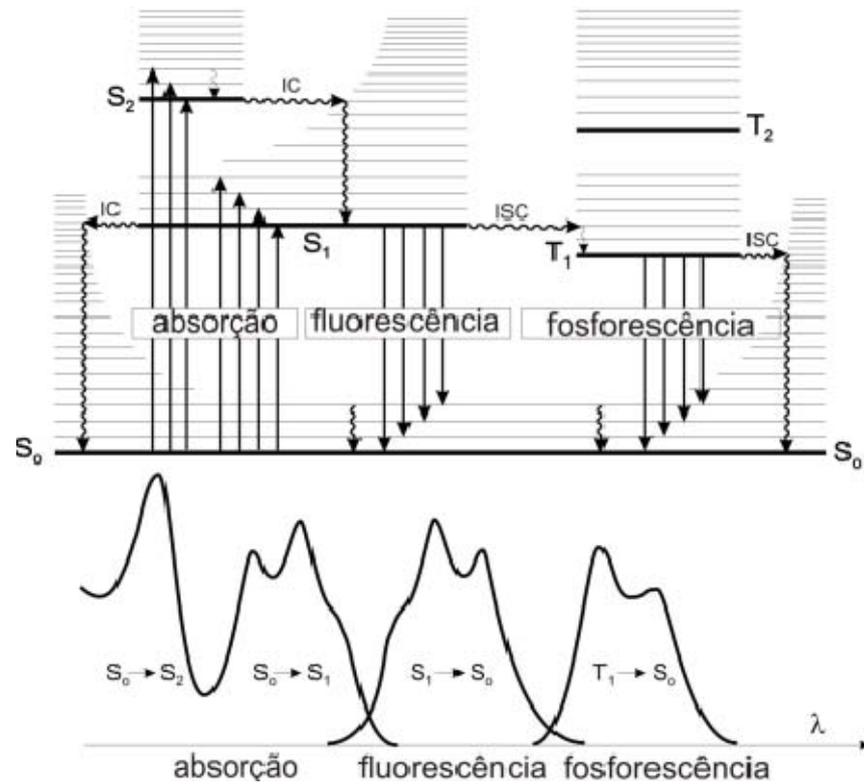


Figura 22. Diagrama de Jablonski.

O fenômeno de luminescência pode ser apresentado por diversos compostos diferentes.

- Compostos orgânicos: hidrocarbonetos aromáticos (naftaleno, antraceno fenantreno, pireno etc) rodaminas, cumarinas, oxazinas, polienos, difenilpolienos, aminoácidos (triptofano, tirosina, fenilalanina), etc.
- Compostos inorgânicos: íon urânio (UO_2^+) íons lantanídeos (Eu^{3+} Tb^{3+} Tm^{3+} Sm^{3+} ...) vidros dopados com Nd, Mn, Ce, Sn, Cu, Ag; cristais (ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, GaS, GaP, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{3+}$ (ruBi)) etc.
- Complexos: complexos de rutênio ($\text{Ru}(\text{biPy})_3$) complexos com íons lantanídeos, complexos com agentes quelantes (8-hidroxiquinolina), etc.

5 - Estrutura e fluorescência

A maioria dos compostos fluorescentes são aromáticos e alguns poucos alifáticos insaturados também são. O aumento na extensão da conjugação π desloca o espectro de absorção e de emissão para comprimentos de onda maiores (deslocamento batocrômico) além de aumentar o rendimento quântico de fluorescência. Essa simples regra pode ser ilustrada por uma série linear de poliaromáticos condensados: naftaleno, antraceno, naftaceno e pentaceno que emitem fluorescência no ultravioleta, azul, verde e vermelho, respectivamente, figura 23.

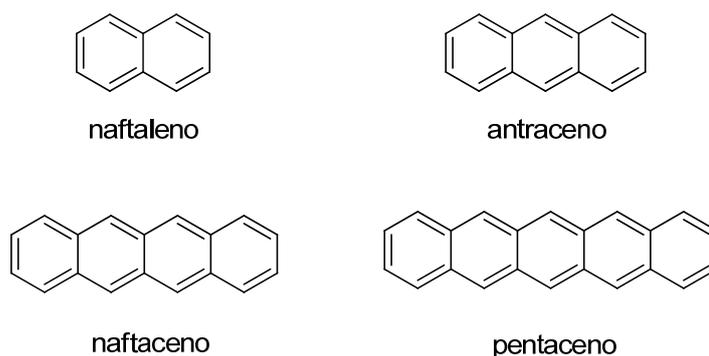


Figura 23. Série de aromáticos policondensados com emissão de fluorescência do ultravioleta ao visível.

As mais baixas transições, do ponto de vista energético, em hidrocarbonetos aromáticos são as do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, as quais são caracterizadas por altos coeficientes de absorção molar e rendimentos quânticos de fluorescência relativamente altos. Porém, uma molécula pode também conter elétrons não ligantes, pertencentes à heteroátomos como oxigênio e nitrogênio. A transição de um elétron não ligante para um orbital antiligante é possível e a transição associada é denotada por $n \rightarrow \pi^*$. Quando um heteroátomo está envolvido em um sistema π conjugado, a transição $n \rightarrow \pi^*$ talvez seja a de menor energia. Essas transições caracterizam-se por possuir coeficientes de absorção molar que são aproximadamente 100 vezes menores do que aqueles das transições $\pi \rightarrow \pi^*$, e o tempo de vida radiativo 100 vezes mais longo, por volta de 10^{-6} s. Isto explica o baixo rendimento quântico de fluorescência de muitas moléculas que possuem a transição eletrônica de menor energia como sendo a transição $n \rightarrow \pi^*$. Este é o caso da maioria dos compostos azo e de alguns compostos que possuem grupamentos carbonila ou nitrogênio heterocíclico (38). A energia das transições eletrônicas segue geralmente a seguinte ordem: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$.

6 - Sistemas Conjugados

Uma molécula orgânica pode abrigar diversas propriedades físicas em sua estrutura. Dentre elas: propriedades de cristal líquido, luminescência e transporte de carga. Esta última é objeto de pesquisa na área de desenvolvimento de materiais funcionais já que moléculas de cristal líquido com sistema π conjugado (oligômeros) apresentam um grande potencial de aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos como OLEDs, (*organic light-emitting diodes*), OTFTs (*organic thin-film transistors*)⁽³⁹⁾.

O desempenho destes dispositivos orgânicos é essencialmente determinado pela estrutura química, pureza e organização supramolecular ou morfológica do material π conjugado. Esta dependência não é exclusiva destes materiais, mas também é válida para sistemas poliméricos em geral. No entanto, a importância do controle estrutural nestes materiais é de longe mais delicada do que em polímeros semicondutores⁽⁴⁰⁾.

Compostos altamente conjugados para serem ideais deveriam combinar alto rendimento quântico, espectro de emissão ajustável e elevada afinidade eletrônica a fim de permitir a injeção de elétrons a partir do cátodo metálico. A dificuldade para encontrar estes pré-requisitos reunidos em uma única molécula leva a síntese de compostos com propriedades específicas através de alterações na estrutura química. O comprimento de onda de emissão tem sido alcançado ajustando o comprimento conjugacional do fluoróforo enquanto a afinidade eletrônica é alcançada pela incorporação de grupos deficientes de elétrons, tais como ciano ou oxadiazol no sistema π conjugado⁽⁴¹⁾.

Estudos mostram que a associação de compostos heterociclos de cinco membros com sistemas deficientes de elétrons tais como tieno[3,4-b]pirazina ou 2,1,3-benzotiadiazol, que têm uma forte tendência a impor uma geometria quinóide no estado conjugado, leva a polímeros com uma pequena diferença de energia (*narrow bandgap*), entre os orbitais HOMO e LUMO. Essa pequena diferença (E_g) entre os níveis de energia, chamada *bandgap*, dá aos polímeros as propriedades ópticas e elétricas desejadas tornando-os promissores candidatos a condutores orgânicos especialmente aqueles que apresentam um *bandgap* próximo a zero⁽⁴¹⁾.

Oligômeros por sua vez não apresentam uma condutividade elétrica satisfatória porque geralmente possuem um *bandgap* elevado devido ao fato que estes possuem um sistema π conjugado muito curto. A figura 24 ilustra a diminuição do nível de energia E_g conforme aumento do sistema conjugado.

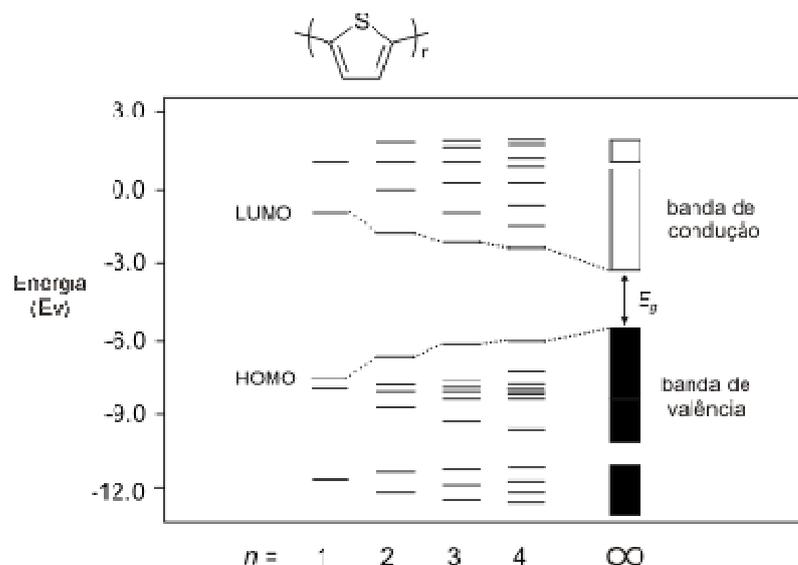
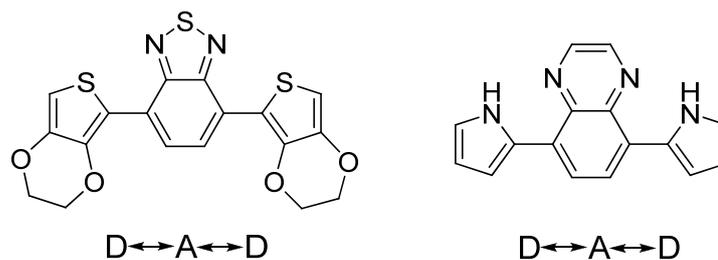


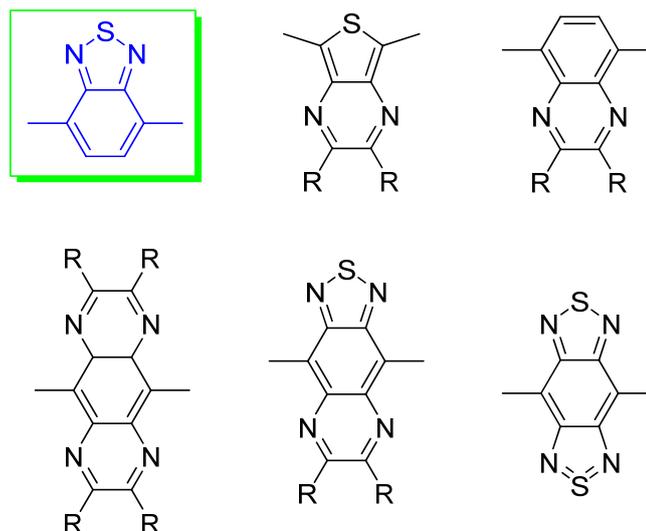
Figura 24. Ilustração da diminuição do nível de energia E_g em um sistema polimérico composto por politiofenos, em função do aumento do comprimento do oligômero. Onde n é igual ao número de anéis tiofenos.

A combinação de anéis aromáticos doadores de elétrons com anéis aromáticos receptores de elétrons também leva a formação de oligômeros com menor *gap* de energia entre HOMO e LUMO⁽⁴²⁾. Este tipo de sistema, composto por anéis doadores de elétrons e retiradores de elétrons podem ser simbolizados por (D-A-D). Onde D é uma unidade de anel aromático doador e A é uma unidade receptora, deficiente de elétrons. Figura 25 a. A interação entre um forte doador de elétrons (D) e um forte receptor de elétrons (A), pode também dar um caráter de dupla ligação para as ligações entre estas unidades acomodando com maior facilidade a carga associada com o mesomerismo ($D-A \leftrightarrow D^+=A^-$) (43).

Baseados nestes conceitos, diferentes compostos aromáticos são explorados como grupos receptores de elétrons. Alguns destes compostos são mostrados na figura 25 b. Dentre eles destacamos o 2,1,3-benzotiadiazol, por ser o composto que fará parte da nossa pesquisa.



(a)



(b)

Figura 25. a) Compostos formados a partir de anéis aromáticos doadores e receptores de elétrons onde D é uma unidade de anel aromático doador e A é uma unidade de anel aromático receptor. b) Grupos receptores de elétrons.

Por outro lado, a variação dos grupos doadores de elétron é pouco explorada. Os grupos doadores de elétron mais comuns, encontrados na literatura, são heterociclos aromáticos que contêm átomos de nitrogênio e enxofre dentre os quais os de maior destaque são o pirrol⁽⁴⁴⁾ e em especial o tiofeno⁽⁴⁵⁾ devido a suas propriedades eletrônicas, estabilidade e versatilidade estrutural. Apesar disso, muitos outros compostos são estudados como grupos doadores como é o caso do benzeno, bifenil, piridil, *N,N*-fenilaminas^{(46) (47) (48)} entre outros e até mesmo com o grupo espaçador acetileno^{(47) (48)}.

7 - O 2,1,3-benzotiadiazol

Por mais de um século, desde a síntese do primeiro tiadiazol, o 2,1,3-benzotiadiazol (**1**), por Hinsberg no ano de 1889, a química dos tiadiazóis tem atraído o interesse de químicos e físico-químicos. Durante muito tempo, o interesse sobre este tipo de compostos esteve limitado somente na sua própria síntese e na síntese de seus benzo – derivados. Posteriormente, a síntese do 1,2,5-tiadiazol **2**, deu um novo impulso a este tipo de compostos, mas foi a partir dos anos setenta com a descoberta de propriedades medicinais que este tipo de composto recebeu novamente uma grande atenção.

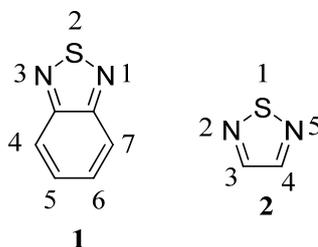
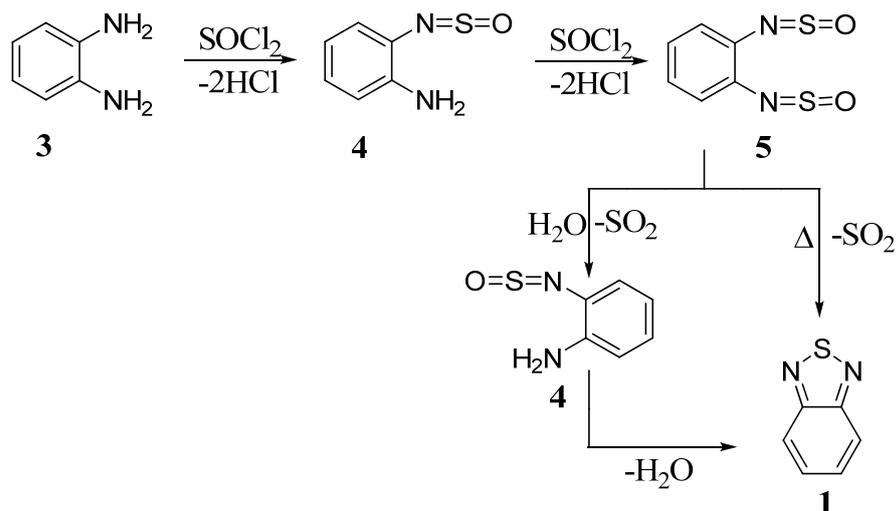


Figura 26. Benzotiadiazol e tiadiazol

O método clássico para a síntese do 2,1,3-benzotiadiazol utilizado por Hinsberg consistia na ciclização de *o*-diaminas utilizando ácido sulfúrico concentrado ou hidrogênio sulfeto de sódio (NaHS) em tubos selados a 180-200°C. Estudos realizados por diversos pesquisadores levaram a melhorias das condições, dos métodos e rendimentos de Hinsberg, chegando a condições bem menos drásticas e rendimento quase quantitativo através do uso de cloreto de tionila (SOCl₂) como agente ciclizante e um receptor de HCl como piridina ou trietilamina⁽⁴⁹⁾.

Apesar das melhorias das condições e rendimentos reacionais o mecanismo para a reação de formação do 2,1,3-benzotiadiazol não é totalmente esclarecido. O esquema 1 apresenta uma seqüência de etapas possíveis que podem levar a formação do 2,1,3-benzotiadiazol. Alguns intermediários já foram isolados, como é o caso do intermediário **5**, que foi isolado e teve sua estrutura elucidada através de difração de raio-X. Este, é sensível a água e através do simples contato com a umidade do ar rapidamente converte-se no composto **1**. Ainda, através de simples aquecimento do composto **5** em *o*-xileno sob atmosfera inerte leva a formação do composto aromático **1** com excelentes rendimentos⁽⁵⁰⁾.



Esquema 1. Esquema reacional para a formação do benzotriazol.

O 2,1,3-benzotriazol (1) pode sofrer reações de substituição eletrofílica aromática como nitração, sulfonação e halogenação, especialmente nos carbonos C-4 e C-7⁽⁵¹⁾. Dentre suas características é um composto termicamente estável e possui um elevado caráter de receptor de elétrons devido aos nitrogênios da imina ($\text{C}=\text{N}$) que atuam como grupos retiradores de elétrons⁽⁵²⁾. Ainda é capaz de formar redes cristalinas através de interações intermoleculares entre os heteroátomos do triazol, e normalmente seus derivados são fluoróforos⁽⁵³⁾.

A combinação de grupos aromáticos doadores de elétrons com sistemas receptores de elétrons, como 2,1,3-benzotriazol, leva a conjuntos fluoróforos π conjugados de comprimento de onda ajustável, eficiente fluorescência e elevada afinidade eletrônica. Por isso, este composto é amplamente utilizado como parte constituinte de sistemas π conjugados e diversos copolímeros de 2,1,3-benzotriazol com tiofeno, pirrol, carbazol, fluoreno entre outros são sintetizados. A introdução do 2,1,3-benzotriazol em sistemas π conjugados melhora a capacidade de transporte de elétrons e a eletroluminescência de muitos polímeros⁽⁵²⁾.

8 – Lantanídeos

Os quatorze elementos do bloco *f* da tabela periódica que corresponde aos elementos do Cério (Ce, Z=58) ao lutécio (Lu, Z=71) são conhecidos como Lantanídeos, para os quais se utiliza o símbolo Ln para representá-los. Muitas vezes também são chamados de “terras raras”, mas esta denominação não é adequada já que estes não são tão raros, sendo mais abundantes que muitos metais como o ouro e a prata. Além disso, a IUPAC recomenda que o nome terras raras seja utilizado quando o Escândio (Sc), o Ítrio (Y) e o Lantânio (La), que são elementos do grupo *d*, estejam incluídos junto com os lantanídeos⁽⁵⁴⁾.

As propriedades físicas e químicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do antepenúltimo nível $4f$ por ser energeticamente mais favorável. Tabela 1.

Tabela 1. Configuração eletrônica dos átomos neutros de lantanídeos e configuração do estado de oxidação 3^+ . [Xe]= $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6$.

| Elemento | Símbolo | Configuração eletrônica do átomo | Configuração eletrônica do Ln ³⁺ |
|------------------|---------|----------------------------------|---|
| 57 - Lantânio | La | [Xe] $4f^0 5d^1 6s^2$ | [Xe] $4f^0$ |
| 58 - Cério | Ce | [Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$ | [Xe] $4f^1$ |
| 59 - Praseodímio | Pr | [Xe] $4f^3 6s^2$ | [Xe] $4f^2$ |
| 60 - Neodímio | Nd | [Xe] $4f^4 6s^2$ | [Xe] $4f^3$ |
| 61 - Promécio | Pm | [Xe] $4f^5 6s^2$ | [Xe] $4f^4$ |
| 62 - Samário | Sm | [Xe] $4f^6 6s^2$ | [Xe] $4f^5$ |
| 63 - Európio | Eu | [Xe] $4f^7 6s^2$ | [Xe] $4f^6$ |
| 64 - Gadolínio | Gd | [Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$ | [Xe] $4f^7$ |
| 65 - Térbio | Tb | [Xe] $4f^9 6s^2$ | [Xe] $4f^8$ |
| 66 - Disprósio | Dy | [Xe] $4f^{10} 6s^2$ | [Xe] $4f^9$ |
| 67 - Hólmio | Ho | [Xe] $4f^{11} 6s^2$ | [Xe] $4f^{10}$ |
| 68 - Érbio | Er | [Xe] $4f^{12} 6s^2$ | [Xe] $4f^{11}$ |
| 69 - Túlio | Tm | [Xe] $4f^{13} 6s^2$ | [Xe] $4f^{12}$ |
| 70 - Itérbio | Yb | [Xe] $4f^{14} 6s^2$ | [Xe] $4f^{13}$ |
| 71 - Lutécio | Lu | [Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$ | [Xe] $4f^{14}$ |

Poderia se esperar que os 14 elementos, do Cério ao Lutécio, fossem obtidos pela adição sucessiva de 1,2,3...,14 elétrons ao nível $4f$. Contudo, exceto no caso do Ce, Gd e Lu, o deslocamento do elétron $5d$ para o nível $4f$ é energeticamente mais favorável. O Gd mantém o arranjo $5d^1$, porque isso deixa o subnível $4f^7$ semipreenchido, o que é energeticamente mais favorável. O Lu mantém o arranjo $5d^1$, porque o nível $4f$ já está totalmente preenchido. Porém, para os lantanídeos na forma de íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1 - 14$). Nos compostos com esses íons trivalentes os orbitais $4f$ estão localizados na parte interna do átomo e são protegidos pelas subcamadas $5s$ e $5p$. Conseqüentemente não participam das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. Devido a isso os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico⁽⁵⁵⁾.

Por serem átomos maiores que os íons metálicos trivalentes $3d$, os íons de Ln^{3+} também apresentam um maior número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns.

De acordo com os conceitos de Pearson, os lantanídeos são classificados como ácidos duros; por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente aquelas como flúor > oxigênio > nitrogênio > enxofre como átomos doadores.

Todos os íons Ln^{3+} exibem alguma luminescência, com exceção do íon de Lu^{3+} que é diamagnético; os íons de Eu^{3+} e Tb^{3+} , particularmente, emitem fortemente.

Os íons Ln^{3+} podem ser excitados diretamente, mas, devido à baixa intensidade das bandas de absorção $f-f$, são necessárias fontes de radiação intensas, como por exemplo, lasers para efetuar a excitação. As transições intraconfiguracionais $f-f$ são proibidas (regra de Laport), assim estes compostos apresentam uma baixa absorvidade molar e conseqüentemente apresentam um espectro de emissão de baixa intensidade.

Outro mecanismo de excitação mais facilmente disponível envolve a excitação do íon Ln^{3+} através da transferência de energia do estado excitado de um ligante para o íon lantanídeo, gerando assim uma forte luminescência⁽⁵⁶⁾. Essa luminescência ocorre porque o ligante absorve energia e a transfere para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência. A transferência intramolecular da energia absorvida pelo ligante ao íon metálico central é conhecida como “efeito antena”⁽⁵⁴⁾. A excitação indireta de um íon lantanídeo envolve, inicialmente, a excitação de um elétron do ligante para um dos níveis vibracionais de um estado excitado, para formar um estado excitado singlete localizado no ligante, como mostrado na figura 27, para um complexo de Eu^{3+} . Este estado singlete relaxa rapidamente para o nível vibracional de menor energia do estado excitado e pode sofrer cruzamento entre

sistemas, para um estado tripleto de menor energia, do qual pode ocorrer transferência de energia para um dos estados localizados sobre o íon Ln^{3+} . Observa-se luminescência se a relaxação deste estado excitado para um estado de menor energia, ou para o estado fundamental, for acompanhada de emissão de radiação ⁽⁵⁶⁾.

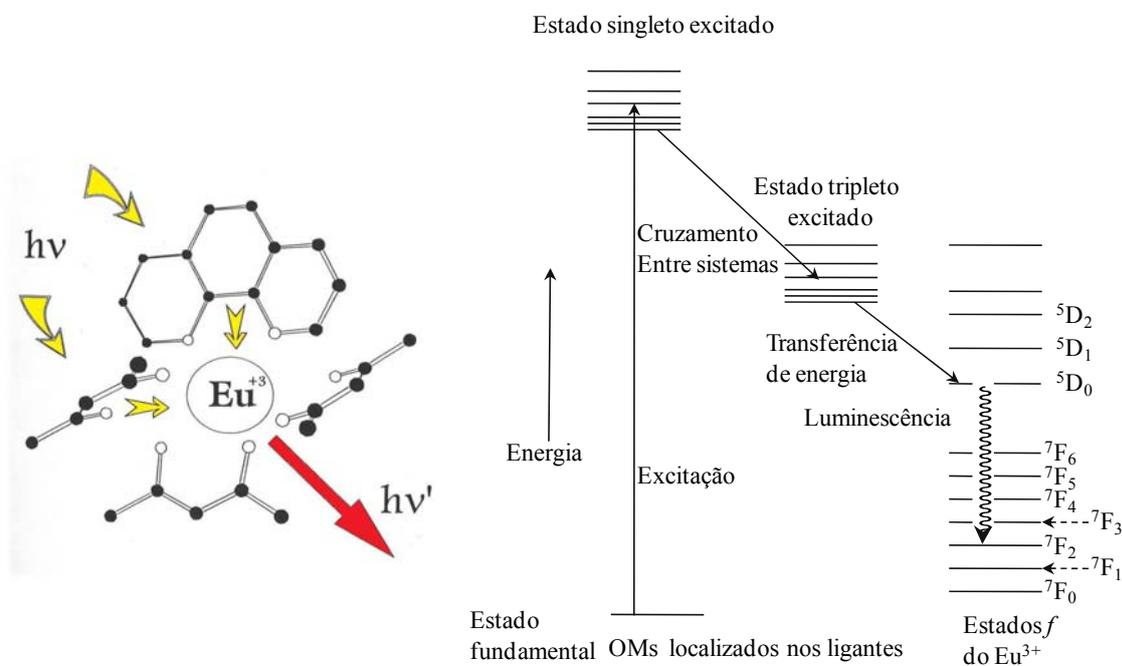


Figura 27. Diagrama de níveis de energia mostrando a origem da luminescência de um íon lantanídeo através de excitação indireta.

A eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado ao íon lantanídeo, embora o ligante cause alguma modificação no espectro de emissão que é característico do íon lantanídeo.

No entanto, há um grande interesse em sintetizar complexos contendo os mais variados tipos de ligantes coordenados aos íons lantanídeos, visando modificar o ambiente de coordenação dos mesmos a fim de melhorar sua absorção e reduzir o decaimento não-radiativo a partir do estado excitado ⁽⁵⁷⁾. Isso melhora o rendimento quântico (fótons emitidos/fótons absorvidos) e ainda fornece compostos com baixa volatilidade e boa estabilidade. O que é fundamental na utilização deste tipo de material em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs).

Dentre os diversos ligantes utilizados na formação de complexos com os íons lantanídeos os mais comuns são sistemas quelantes bi-dentados, que podem ser divididos em dois grupos: os ligantes aniônicos no qual fazem parte as β -dicetonas, figura 28 a, que se coordenam ao íon metálico central neutralizando sua carga positiva e os ligantes neutros, geralmente sistemas bipyridínicos, figura 28 b, que além de completar a esfera de coordenação

do íon metálico central, impedem a coordenação de moléculas de água, já que estas propiciam o decaimento não radiativo pelo acoplamento vibrônico O-H provocando a supressão da luminescência. Ainda podem aumentar o transporte de elétrons no material ⁽⁵⁸⁾.

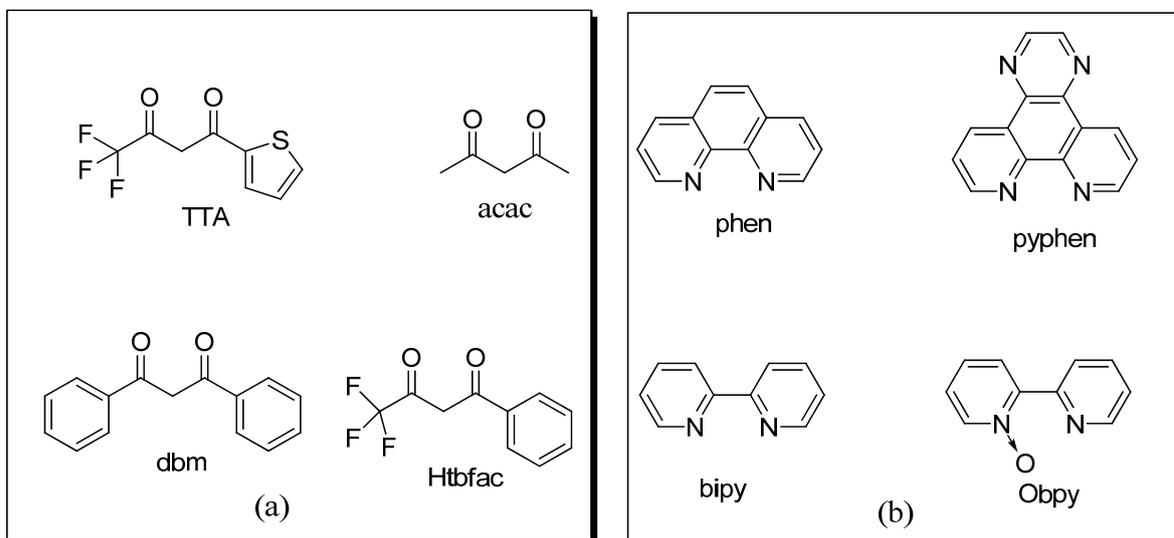


Figura 28. a) Exemplos de ligantes utilizados na coordenação com íons Ln^{3+} . a) β -dicetonas, TTA ⁽⁵⁹⁾, acac ⁽⁶⁰⁾, DBM ⁽⁶¹⁾, Htbfac ⁽⁶²⁾ b) sistemas bipyridínicos, phen ⁽⁵⁸⁾, pyphen ⁽⁶³⁾, bipy ⁽⁶⁴⁾, Obpy ⁽⁵⁹⁾.

Apesar da série de lantanídeos ser composta por quatorze elementos químicos diferentes, e todos eles serem capazes de formar complexos com β -dicetonas e exibir uma série de propriedades de interesse científico e tecnológico, tais como eletroluminescência, fotoluminescência, condutividade elétrica etc. três deles em especial chamam a atenção, o Európio, o Térbio, e o Túlio. Estes três íons metálicos são capazes de produzir as cores, vermelho, verde e azul respectivamente ⁽⁵⁴⁾. Estas três cores denominadas de cores aditivas cuja adição pode resultar em branco, são chamadas de “cores primárias”, que fazem parte do sistema conhecido como RGB, da sigla em inglês (*Red, Green e Blue*). Desta forma, complexos metálicos derivados do Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} são excelentes candidatos a fabricação de dispositivos orgânicos emissores de luz de alta eficiência e pureza de cor.

9- Motivação

Compostos líquido-cristalinos com propriedades luminescentes têm atraído o interesse de pesquisadores e da indústria, especialmente a tecnológica, por possuírem uma grande aplicabilidade. São empregados em fotocondutores, armazenadores de dados, interruptores ópticos e especialmente em OLEDs (*organic light-emitting diodes*). Devido ao grande potencial como constituintes de OLEDs muitas moléculas orgânicas recebem uma considerável atenção, especialmente moléculas que apresentem uma elevada conjugação π . Cristais líquidos (LCs) altamente conjugados surgem como uma boa alternativa para OLEDs, já que os mesmos podem apresentar tanto propriedades luminescentes como líquido-cristalinas.

Outro tipo de compostos que tem atraído o interesse dos pesquisadores são os complexos orgânicos com íons lantanídeos, por possuírem um grande potencial de aplicabilidade, sendo empregados em sondas analíticas, sensores químicos, detectores ambientais e, especialmente, em dispositivos eletrônicos emissores de luz, os OLEDs. Estes complexos apresentam um grande potencial para OLEDs por apresentarem uma emissão de luz de alta pureza de cor, bom rendimento quântico e uma eletroluminescência superior a materiais orgânicos.

Hoje, há uma grande exigência do mercado especialmente por mostradores (displays) cada vez maiores, com alta definição de imagem e que ocupem o menor espaço possível. A busca por novos materiais e o aperfeiçoamento de materiais já existentes tem se tornado luta constante. Para este fim, é de fundamental importância a síntese de moléculas com diversas propriedades e que venham a contribuir para o desenvolvimento de novos LCDs e OLEDs.

10 - Objetivo Geral

O composto 2,1,3-benzotiadiazol é um composto heterociclo que tem sido objeto de estudos devido a suas propriedades físicas e seu potencial para uso em dispositivos eletroluminescentes. Porém estes compostos são muito pouco explorados como fonte geradora de mesomorfismo.

Neste contexto, tem-se como objetivo a síntese de compostos com propriedades líquido-cristalinas e luminescentes, derivados do 2,1,3-benzotiadiazol bem como a síntese de um novo composto, derivado da 1,10-fenantrolina, contendo o heterociclo 1,2,5- tiadiazol condensado. Busca-se também entender a influência de anéis heterociclos no comportamento mesomórfico e nas propriedades luminescentes dos compostos sintetizados.

10.1 - Objetivos específicos

- ✓ Desenho e síntese de moléculas com propriedades líquido-cristalinas e luminescentes contendo o heterociclo 1,2,5- tiadiazol condensado ao anel benzênico e a 1,10-fenantrolina.
- ✓ Sintetizar uma série de compostos líquido-cristalinos, simétricos e assimétricos, contendo o 2,1,3-benzotiadiazol como núcleo central molecular e conectado a diferentes heterociclos.
- ✓ Analisar a influência dos heterociclos triazol, isoxazol, 1,2,4-oxadiazol nas propriedades líquido-cristalinas e luminescentes.
- ✓ Sintetizar, caracterizar e funcionalizar um derivado da 1,10-fenantrolina contendo o heterociclo 1,2,5- tiadiazol condensado.
- ✓ Sintetizar uma série de compostos líquido-cristalinos com conjugação π estendida utilizando o derivado da 1,10-fenantrolina na parte central da molécula.
- ✓ Utilizar o derivado da 1,10-fenantrolina como ligante na síntese de complexos metálicos com íons lantanídeos.
- ✓ Caracterizar completamente todos os compostos através das técnicas de RMN ^1H , RMN ^{13}C , IV, ponto de fusão, CHNS, microscopia óptica de luz polarizada, calorimetria diferencial de varredura (DSC), absorção UV e fluorescência.

11 - Resultados e Discussão

11.1 - Síntese de compostos contendo o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol

Como mencionado anteriormente, o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol, apresenta um grande potencial para uso em dispositivos luminescentes devido a suas propriedades fotofísicas. No entanto, este vem sendo usado principalmente como parte constituinte de sistemas poliméricos ⁽⁶⁵⁾ e oligoméricos ⁽⁶⁶⁾ e pouco explorado como fonte geradora de mesomorfismo. Os compostos estudados que contêm o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol e apresentam propriedades líquido cristalinas, possuem uma forma geométrica linear onde o 2,1,3-benzotiadiazol encontra-se conectado a anéis aromáticos por um grupo espaçador acetileno ⁽⁶⁷⁾.

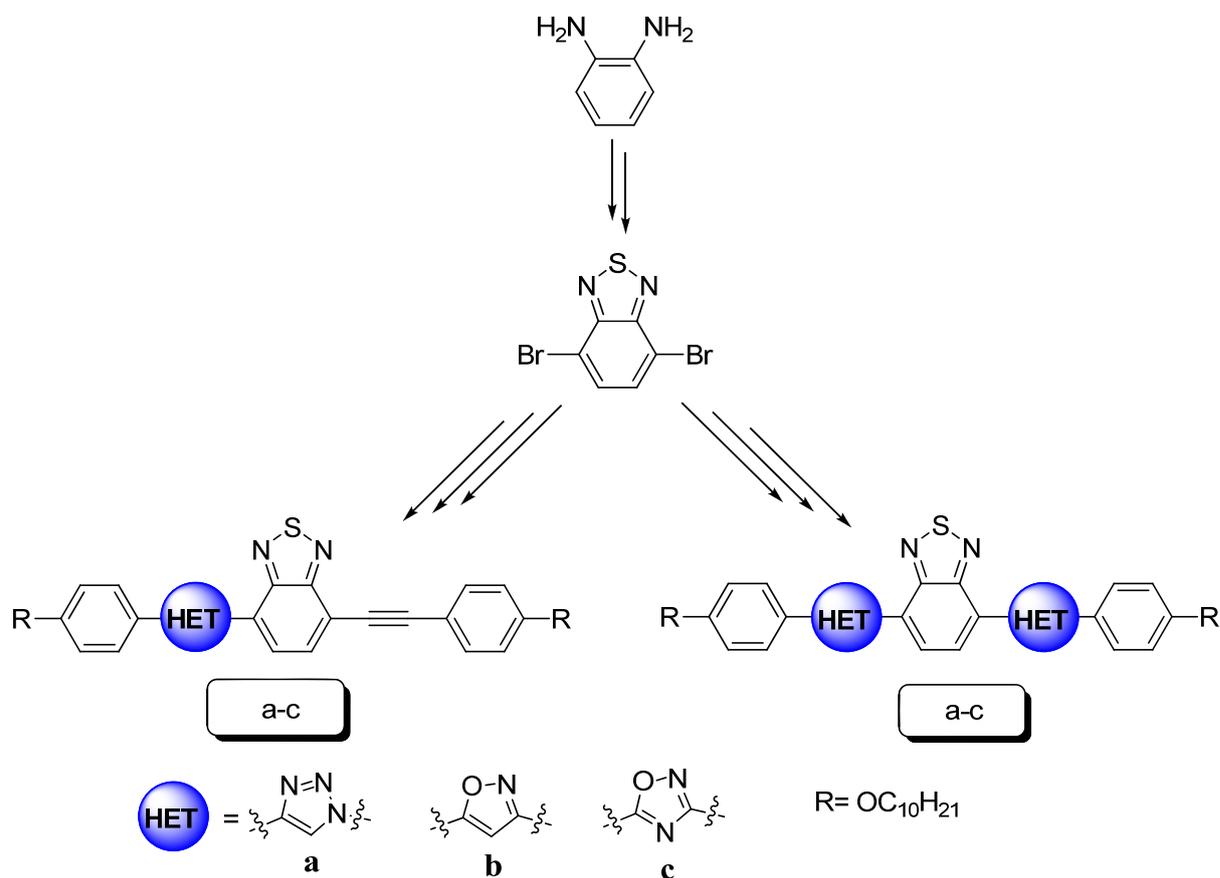
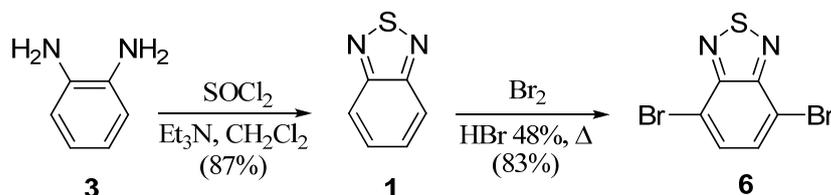


Figura 29. Estrutura básica da primeira série de moléculas planejadas

Assim, foi planejada uma série de compostos simétricos e assimétricos, que contêm o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol na parte central da molécula, figura 29. Nos compostos simétricos o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol estará conectado através das posições 4 e 7 a

diferentes heterociclos de cinco membros. Estes por sua vez, estarão conectados a anéis benzênicos alquilados. Já nos compostos assimétricos, o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol estará ligado a um heterociclo de cinco membros em uma das posições, 4 ou 7, e na posição restante a um grupo espaçador acetileno que por sua vez estará conectado a anéis benzênicos alquilados. Desta forma o comportamento mesomórfico e luminescente dos compostos poderá ser avaliado em função de sua estrutura, bem como a influência dos heterociclos 1,2,3-triazol, 1,2-isoxazol e 1,2,4-oxadiazol.

Com o interesse de sintetizar uma série de cristais líquidos contendo o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol na parte central da molécula, partiu-se para a síntese do intermediário chave deste trabalho, o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**6**). O esquema 2 mostra a rota sintética seguida para a obtenção deste intermediário.

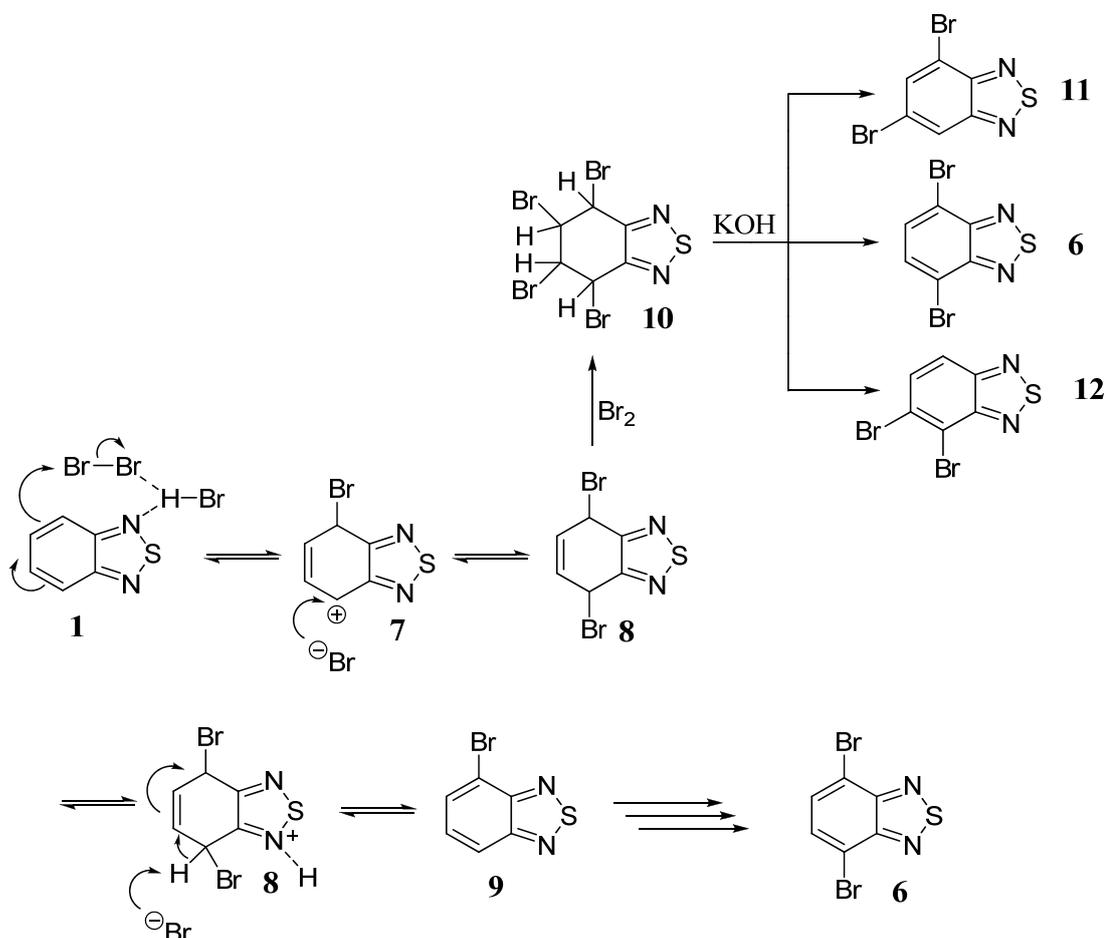


Esquema 2. Síntese do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.

A síntese do intermediário **6**, (4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol), envolveu duas etapas partindo da *o*-fenilenodiamina, (**3**), adquirida comercialmente. Na primeira etapa a *o*-fenilenodiamina foi tratada com SOCl_2 em diclorometano e Et_3N sendo convertida no correspondente 2,1,3-benzotiadiazol (**1**) o qual foi obtido com 87% de rendimento após purificação por araste a vapor⁽⁵³⁾. A Et_3N nesta etapa atua como receptor de HCl , isso faz com que a reação ocorra em um curto espaço de tempo ao invés de muitas horas⁽⁴⁹⁾. Na segunda etapa obteve-se o composto (**6**) com 83% de rendimento, através do tratamento de **1** com bromo molecular em ácido bromídrico 48%. A adição do bromo molecular foi realizada de forma cautelosa e lenta para evitar a formação de subprodutos.

Segundo Pesin e colaboradores⁽⁶⁸⁾ o tratamento do benzotiadiazol **1** com bromo molecular leva a uma adição eletrofílica na posição 4 do mesmo com a entrada de um átomo de bromo, esquema 3. O íon brometo liberado efetua o ataque nucleofílico na posição 7 do núcleo do benzotiadiazol levando à formação do intermediário **8**. Um grande excesso de bromo no meio reacional leva a formação do composto tetrabromado **10**, o qual pode ser isolado e caracterizado. O composto dibromado **6** pode ser obtido através do tratamento de **10**

com uma solução de etanol e KOH. Porém, este procedimento leva a formação de outros compostos dibromados como o **11** e **12** ⁽⁶⁹⁾.



Esquema 3. Mecanismo proposto de bromação do Benzotiadiazol.

Quando esta reação é realizada sob condições controladas, com uma lenta adição de bromo molecular e em ácido bromídrico, leva exclusivamente ao composto dibromado **6**.

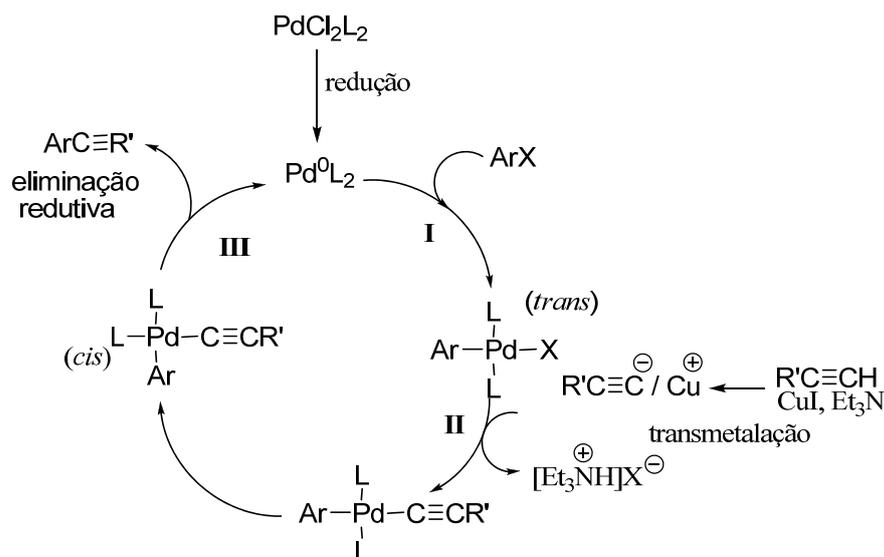
Após a formação do intermediário **8** a atuação dos íons do HBr devolvem a aromaticidade ao sistema, formando o sistema monobromado **9**, o qual também pode ser isolado e caracterizado. Com o aumento da concentração do composto monobromado **9**, no meio reacional, inicia-se o processo de entrada do segundo átomo de bromo, o qual acontece segundo o mesmo mecanismo que o primeiro.

Com a obtenção do composto dibromado **6** partiu-se para a síntese dos demais intermediários necessários, visando o a síntese das moléculas alvo finais.

A reação de acoplamento de Sonogashira-Toda-Hagihara ⁽⁷⁰⁾, catalisada por Cu(I) e Pd^0 , foi a grande aliada desta etapa reacional. Ela é um poderoso método, muito utilizado para a formação de ligações entre carbonos $\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}_{\text{sp}}^2$ e propicia a síntese dos mais variados

compostos. É possível encontrarmos diversos exemplos de reações de acoplamento, entre um brometo ou iodeto de arila e um alcino terminal, nas mais variadas condições. Pode-se encontrar reações sem o uso de alguns catalisadores como o Cu(I) ⁽⁷¹⁾, ou substituindo o Cu(I) por outros tipos de sais como o NaAlNH₄ ⁽⁷²⁾, ainda sem o uso do catalisador de Pd⁰ ⁽⁷³⁾ e até mesmo em fase aquosa ⁽⁷⁴⁾. Porém, o mais freqüente é a ausência de Cu(I), porque a presença de CuI pode levar a formação de homoacoplamento entre alcinos terminais ⁽⁷⁵⁾ ⁽⁷⁶⁾ e pode ser nocivo a reação inibindo o acoplamento ⁽⁷⁷⁾.

Embora a reação de acoplamento de Sonogashira-Toda-Hagihara ⁽⁷⁰⁾, mais conhecida como acoplamento de Sonogashira, seja uma reação amplamente utilizada na síntese orgânica e já se encontram diversas modificações nas condições reacionais, seu mecanismo não é totalmente conhecido. Entretanto, existe na literatura um ciclo catalítico que é proposto e aceito para tentar explicar a reação ⁽⁷⁸⁾ ⁽⁷⁹⁾. Esquema 4.

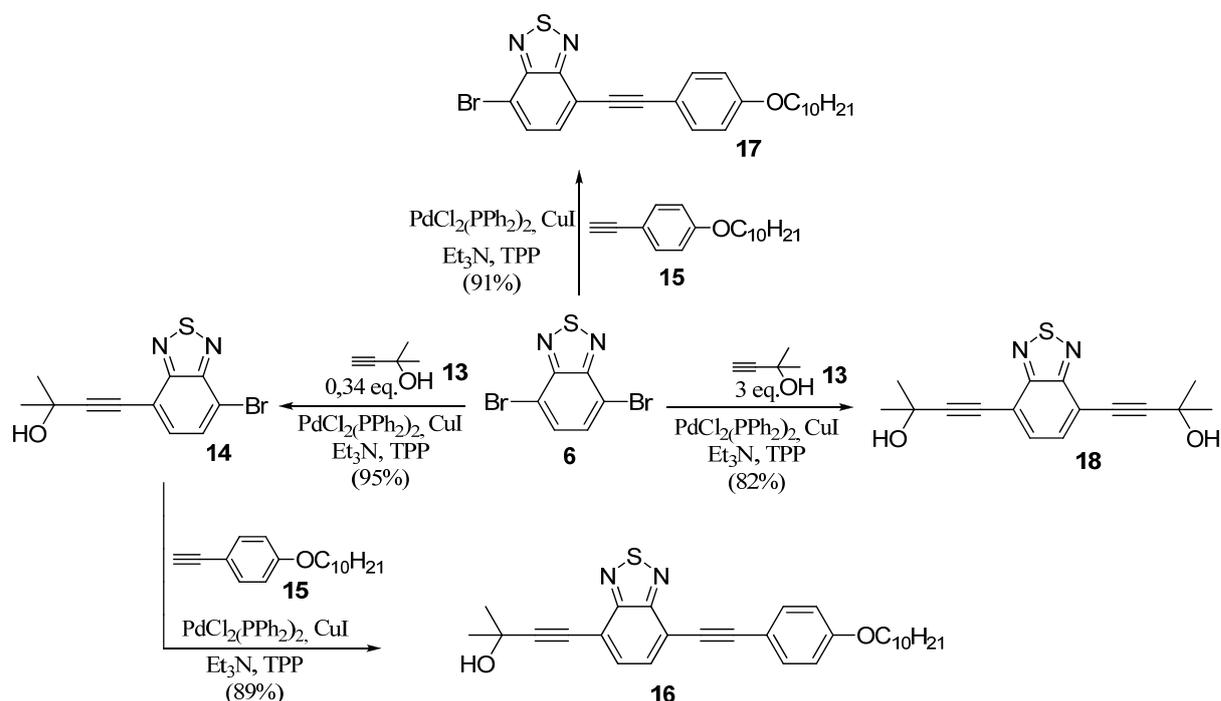


Esquema 4. Ciclo catalítico proposto para o acoplamento de Sonogashira.

O acoplamento catalisado por paládio e cobre envolve uma seqüência de etapas a partir da redução *in situ* de complexos de Pd(II), como $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$, a Pd⁰. Após sua redução *in situ*, numa primeira etapa, (I), o Pd(0) sofre uma adição oxidativa do haleto de arila (ArX) para formar o complexo ArPdL_2X . Numa segunda etapa (II), ocorre o processo de transmetalacão, através do ataque do acetileno sobre este complexo ocorrendo a troca do haleto X pelo nucleófilo ligado ao cobre, formando o complexo dialquílico $\text{ArPdL}_2\text{C}\equiv\text{CR}'$. A última etapa (III) envolve uma eliminação redutiva regenerando o Pd⁰ e produzindo o acoplamento desejado.

Mesmo tendo o conhecimento das diferentes metodologias e da possibilidade de formação de subprodutos indesejáveis, manteve-se o protocolo tradicional, onde a reação é realizada sob atmosfera de gás inerte utilizando os catalisadores de Cu(I) e Pd⁰, trifenilfosfina (TPP), e solvente seco.

Utilizando este protocolo ela forneceu uma série de intermediários de fundamental importância através da formação da ligação carbono-carbono entre o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**6**) e um alcino terminal com excelentes rendimentos. Esquema 5.



Esquema 5. Reações de acoplamento de Sonogashira.

Para atingir o objetivo que é a síntese de compostos líquido-cristalinos assimétricos contendo o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol no centro da molécula, fez-se necessário a síntese dos intermediários assimétricos **14**, **16** e **17** através do acoplamento de Sonogashira.

Para a síntese do intermediário **14**, utilizou-se 13,6mmol do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**6**), os catalisadores da reação, Cu(I), PdCl₂(PPh₃)₂, TPP e 4,60mmol do alcino comercial 2-metil-3-butin-2-ol (**13**). Este último corresponde a 0,34 equivalentes do composto dibromado **6**. O uso desta pequena quantidade de equivalentes se fez necessário para promover somente um acoplamento dos dois possíveis, já que o intermediário **6** apresenta dois sítios possíveis de acoplamento, na posição 4 ou 7 do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol. Realizando uma prévia análise em cromatografia de camada delgada do material obtido foi

possível constatar a presença de dois compostos diferentes, além do composto de partida **6** que estava em excesso. Realizou-se então a purificação do material obtido através de coluna cromatográfica. A primeira fração coletada forneceu o composto **6**, o qual pode ser reciclado. A segunda fração forneceu o composto desejado, **14**, com 95% de rendimento. O espectro de RMN ^1H deste composto apresentou um singlete em 1,72 ppm referente aos dois grupos CH_3 (d). Em 2,18 ppm, um singlete largo referente ao grupo OH (c), em 7,53 ppm um dubleto referente a um hidrogênio (b) do anel benzotiadiazol e 7,78 ppm outro dubleto referente ao outro hidrogênio (a) do anel benzotiadiazol com $J=8,0$ Hz. Figura 30.

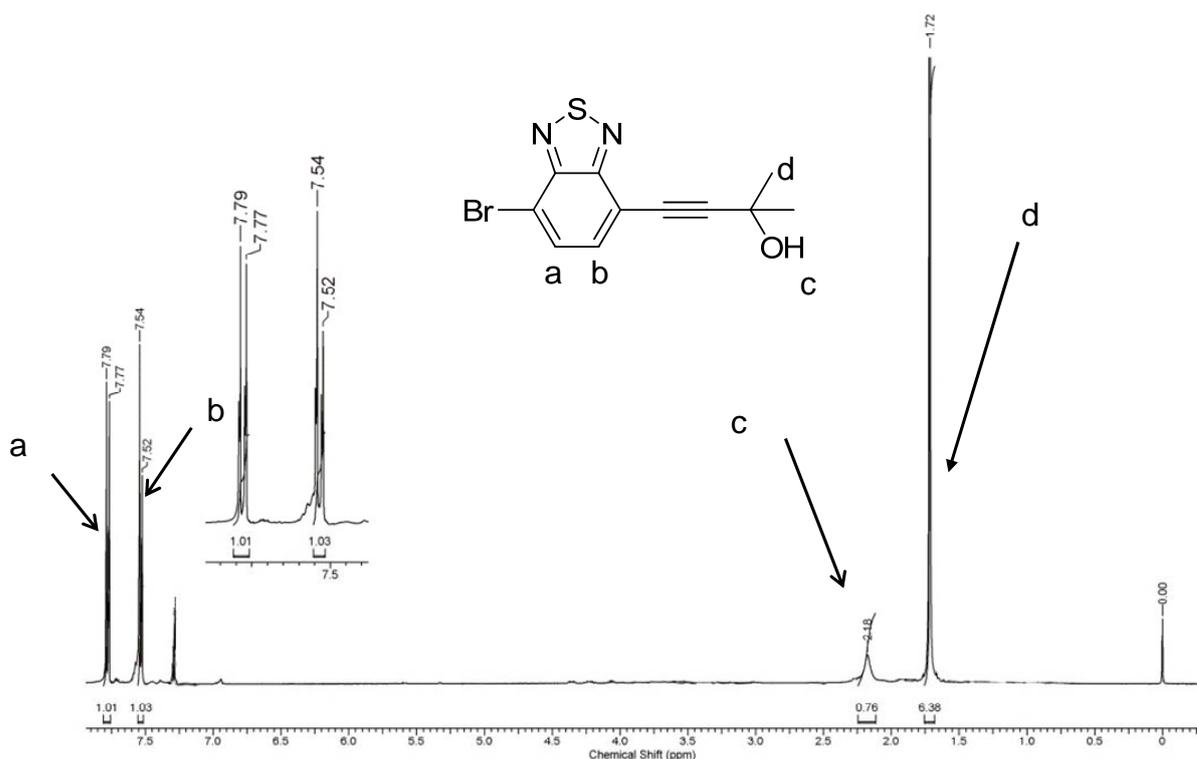


Figura 30. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 4-(7-bromobenzo[1,2,5]tiadiazol)-2-metil-3-butin-2-ol (**14**) em CDCl_3 .

A terceira e última fração forneceu um composto que, após sua caracterização constatou-se ser o produto de bisacoplamento **18** com 3% de rendimento. Mesmo utilizando apenas 0,34 equivalentes do alcino 2-metil-3-butin-2-ol (**13**) foi possível constatar a formação do produto de acoplamento nas posições 4 e 7 do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**6**).

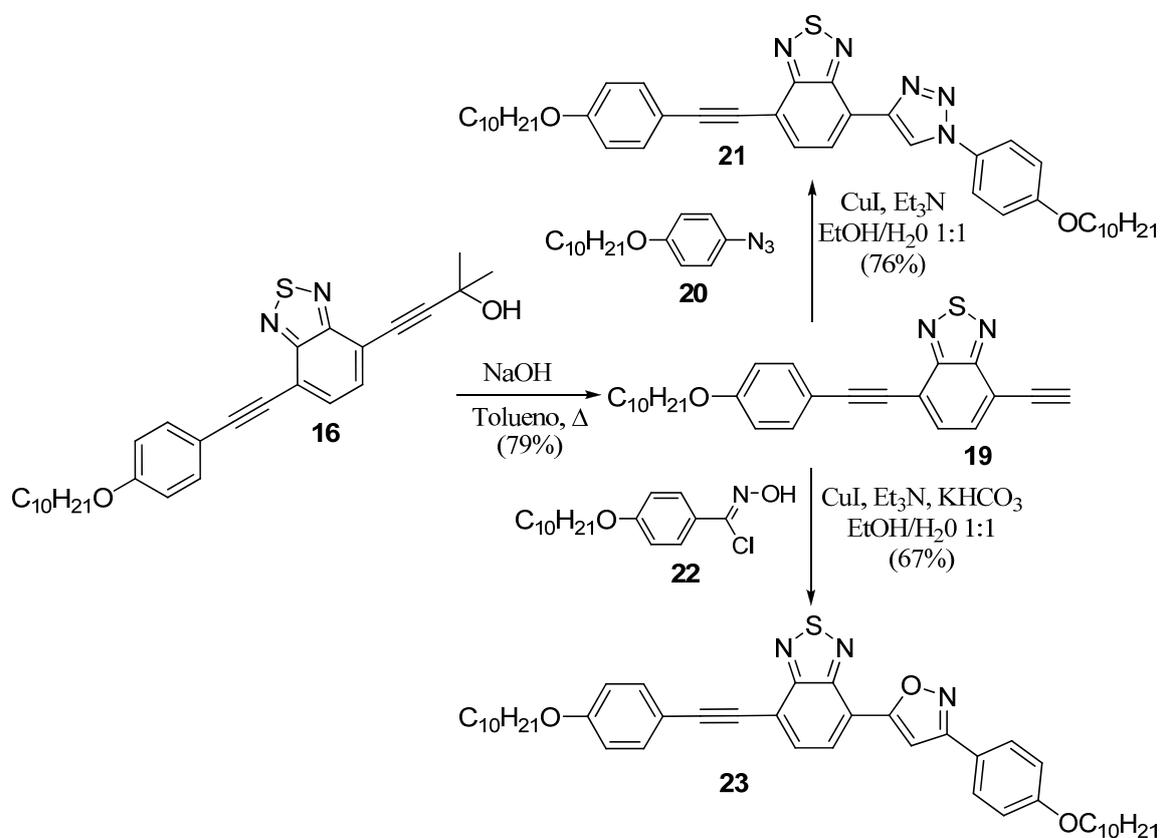
Comportamento semelhante observou-se na reação de acoplamento de Sonogashira entre o 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (**15**), preparado de acordo com a literatura ⁽⁸⁰⁾, e o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**6**), onde obteve-se o produto de monoacoplamento, **17**, com 91% de rendimento, e o produto de bisacoplamento com 5% de rendimento, sendo que, este já é descrito na literatura ⁽⁶⁷⁾. O composto **17** foi caracterizado por RMN ^1H e em 0,45; 0,84;

1,02; 1,36; e 3,54 ppm apresentou os sinais dos vinte e um hidrogênios da cadeia alifática e na região compreendida entre 6,45 e 7,36 ppm apresentou quatro dubletos com $J=8,8$ e $7,6\text{Hz}$ referente aos seis hidrogênios aromáticos.

A síntese do intermediário assimétrico **16** foi realizada com sucesso e nenhum subproduto foi identificado. Este foi preparado através da reação de acoplamento de Sonogashira entre o composto assimétrico **14** e o alcino **15** com 89% de rendimento.

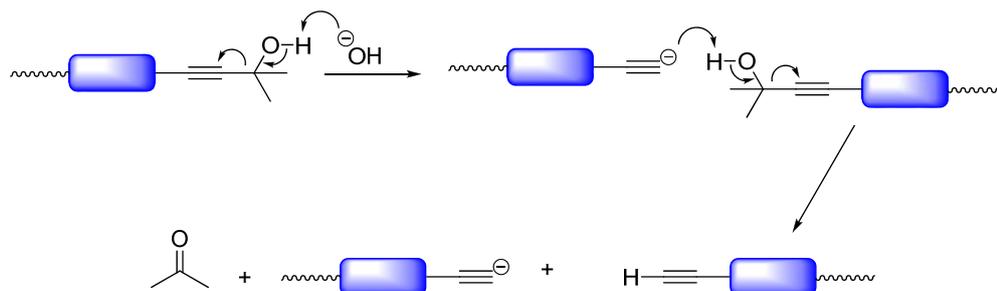
Aproveitando o momento e visando à síntese dos compostos simétricos foi preparado através da reação de acoplamento de Sonogashira o intermediário **18**. Este foi preparado de forma semelhante ao composto **14**. Contudo, desta vez não houve formação de subprodutos já que foram utilizados 3 equivalentes do alcino **13**, e o produto obtido foi o bisacoplamento do composto **6** nas posições 4 e 7. A utilização de um excesso de alcino nesta reação é justamente para promover o bisacoplamento do composto **6** gerando o composto **18** como desejado.

Com uma série de intermediários preparados, partiu-se para a síntese dos compostos assimétricos finais, conforme representado no esquema 6.



Esquema 6. Síntese dos compostos assimétricos finais **21** e **23**.

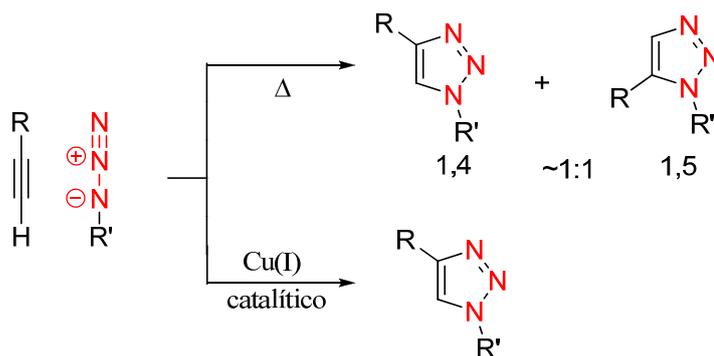
Após a preparação do alquino **16** foi realizada a síntese do alcino terminal **19**. Para a obtenção deste alcino terminal utilizou-se um procedimento simples e eficaz, que consiste no refluxo do alquino (**16**) em tolueno na presença de pastilhas de NaOH, e um aparelho de microdestilação adaptado ao sistema reacional para o recolhimento da mistura do azeótropo tolueno/acetona, formado durante a reação. Este procedimento geralmente fornece o produto desejado com bons rendimentos.



Esquema 7. Mecanismo proposto para a desproteção do alquino aromático com NaOH

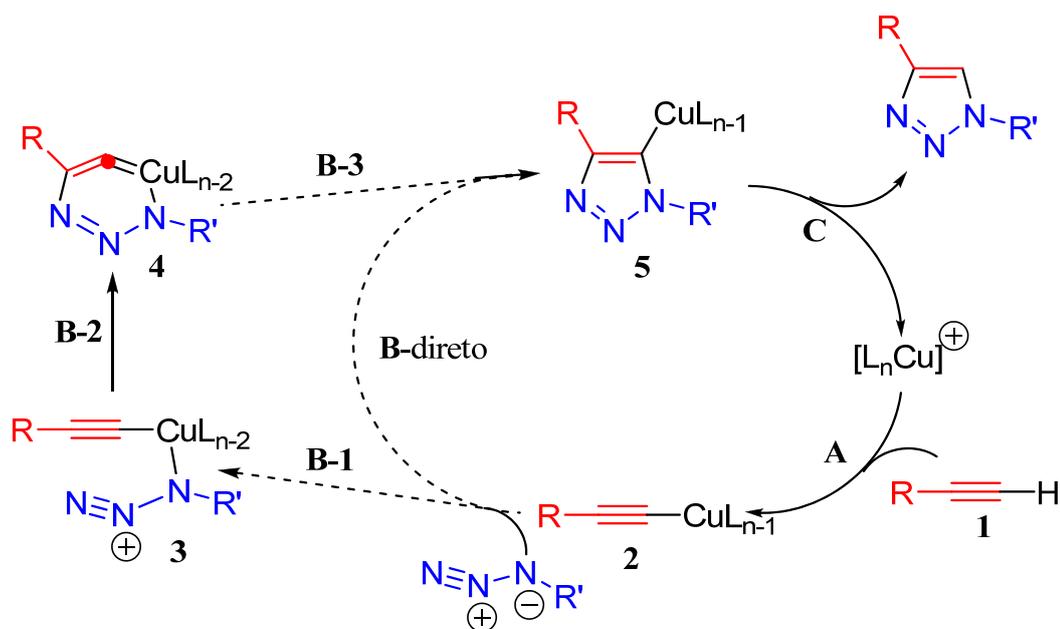
Com o alcino desejado preparado, partiu-se para a última etapa de síntese das moléculas alvo **21** e **23**. A obtenção das moléculas alvo foi realizada através da reação de cicloadição 1,3-dipolar, reação de Huisgen, catalisada por Cu(I). A reação entre o alcino **19**, dipolarófilo, e o 1-azido-4-decioxibenzeno ⁽⁸¹⁾ **20**, dipolo, na presença de CuI, Et₃N, EtOH/água 1:1 ⁽⁸²⁾ forneceu o composto **21**, com 76% rendimento.

Geralmente, reações de cicloadição 1,3-dipolar entre um dipolo e um dipolarófilo não são regioseletivas. Se o alcino não for simétrico, os dois regioisômeros 1,4 e 1,5-dissubstituídos são formados na proporção de ~1:1, principalmente se a reação for conduzida termicamente. No entanto, estudos realizados por Sharpless e colaboradores ⁽⁸⁴⁾ demonstraram que quando esta reação de cicloadição é catalisada por sais de Cu(I), torna-se regioseletiva, levando a formação exclusiva do produto 1,4-dissubstituído.



Esquema 8. Reação de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por Cu(I) levando a formação exclusiva do regioisômero 1,4-dissubstituído.

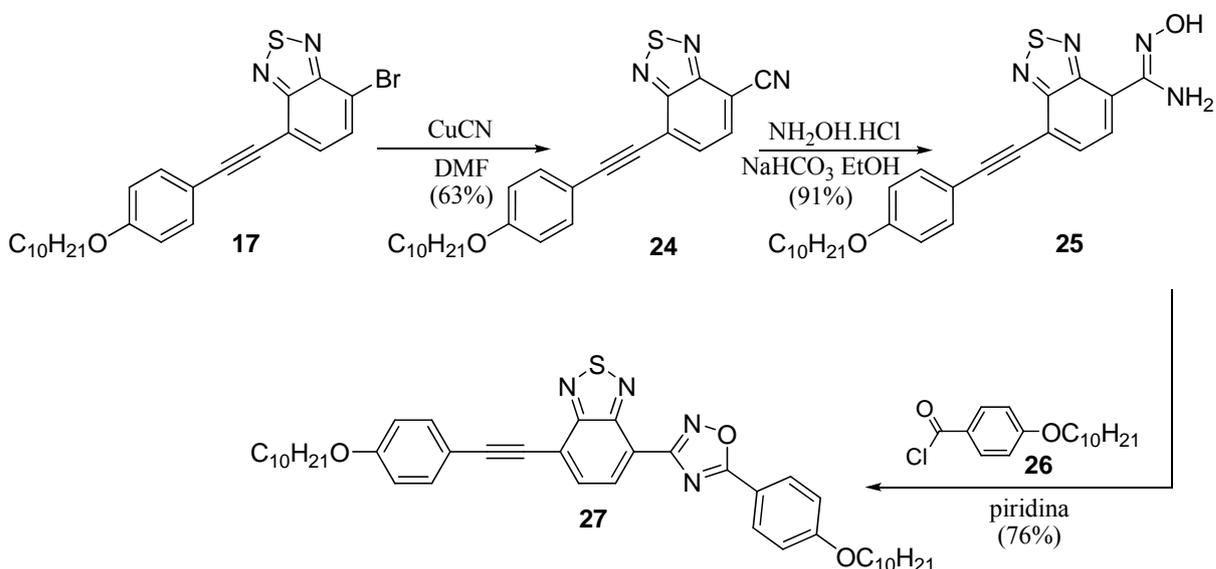
Sharpless utiliza sais de Cu(II), ascorbato de sódio e uma mistura de água/*t*BuOH 2:1 para a realização da reação a temperatura ambiente. Onde o cobre(II) é reduzido *in situ* a Cu(I) que catalisa a reação através da formação de acetiletos de cobre. Ele ainda propõe um mecanismo para explicar a formação do produto através da reação de ciclo adição 1,3-dipolar catalisada por Cu(I), esquema 9. Onde num primeiro passo o cobre coordena-se ao alcino e através da polarização da tripla ligação terminal por ligação covalente, o Cu(I) catalisa a cicloadição. Com base em cálculos funcionais de densidade, Sharpless aponta fatores energéticos desfavoráveis para uma reação de cicloadição 2+3 concertada (2→5), mas sim uma tendência de formação gradual passo a passo, (2→3→4→5) passando por um intermediário de seis membros contendo cobre (4).



Esquema 9. Ciclo catalítico proposto para a reação de cicloadição catalisada por Cu(I).

O composto **23** foi preparado através da reação de cicloadição 1,3-dipolar entre o alcino **19** e o cloreto de *p*-deciloxiaril-carboximidoila (83), na presença de CuI e Et₃N como catalisadores da reação, EtOH/água 1:1 como solvente e KHCO₃. Este último atua como base abstraindo um próton do cloreto de *p*-deciloxiaril-carboximidoila promovendo a formação *in situ* do 1,3-dipolo, o qual reage através de uma reação de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por cobre levando a formação do composto **23** com 67% de rendimento.

A síntese do último composto alvo assimétrico, o oxadiazol **27**, teve início com a preparação da nitrila **24** através do tratamento do brometo **17** com um excesso de CuCN em um solvente polar (DMF), reação de Rosenmund-von Braun. Esquema 10. A caracterização deste composto foi realizada por RMN ¹H. Contudo, apesar de uma pequena diferença no deslocamento químico dos sinais de hidrogênio na parte aromática, o espectro de ¹H é muito semelhante ao do composto **17**, devido a suas estruturas serem semelhantes. Uma análise de IV auxiliou a identificação do grupo nitrila presente no composto **24**, onde uma banda intensa, característica do estiramento C≡N foi observada na região de 2200 cm⁻¹. Após completa caracterização deste composto o passo seguinte foi o tratamento do mesmo com NH₂OH.HCl, NaHCO₃ em meio etanólico, levando a amidoxima **25**.



Esquema 10. Rota sintética para a obtenção do composto **27**.

A última etapa envolveu uma reação de cicloadição entre o cloreto de ácido **26** e a amidoxima **25**, levando a formação do 1,2,4-oxadiazol desejado, **27**. O espectro de RMN ¹H utilizado para a caracterização do composto **27** é apresentado na figura 31.

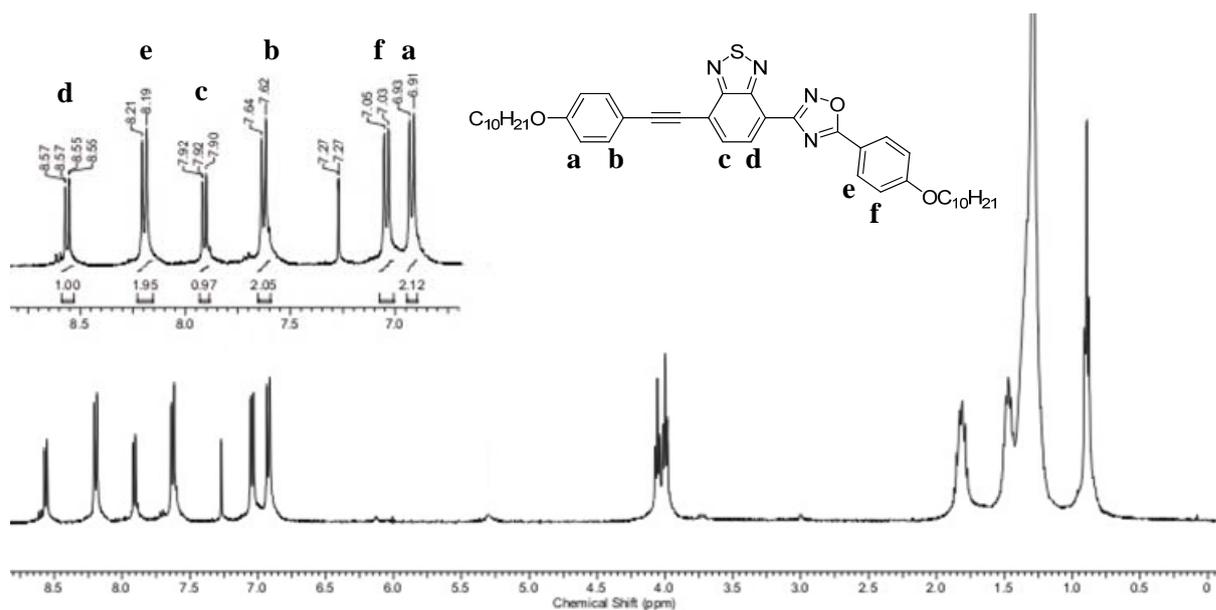
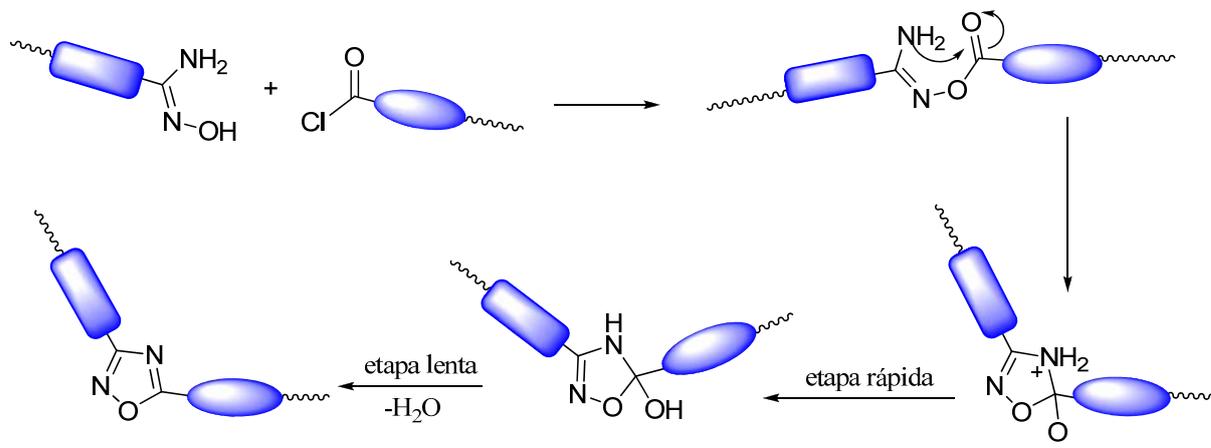


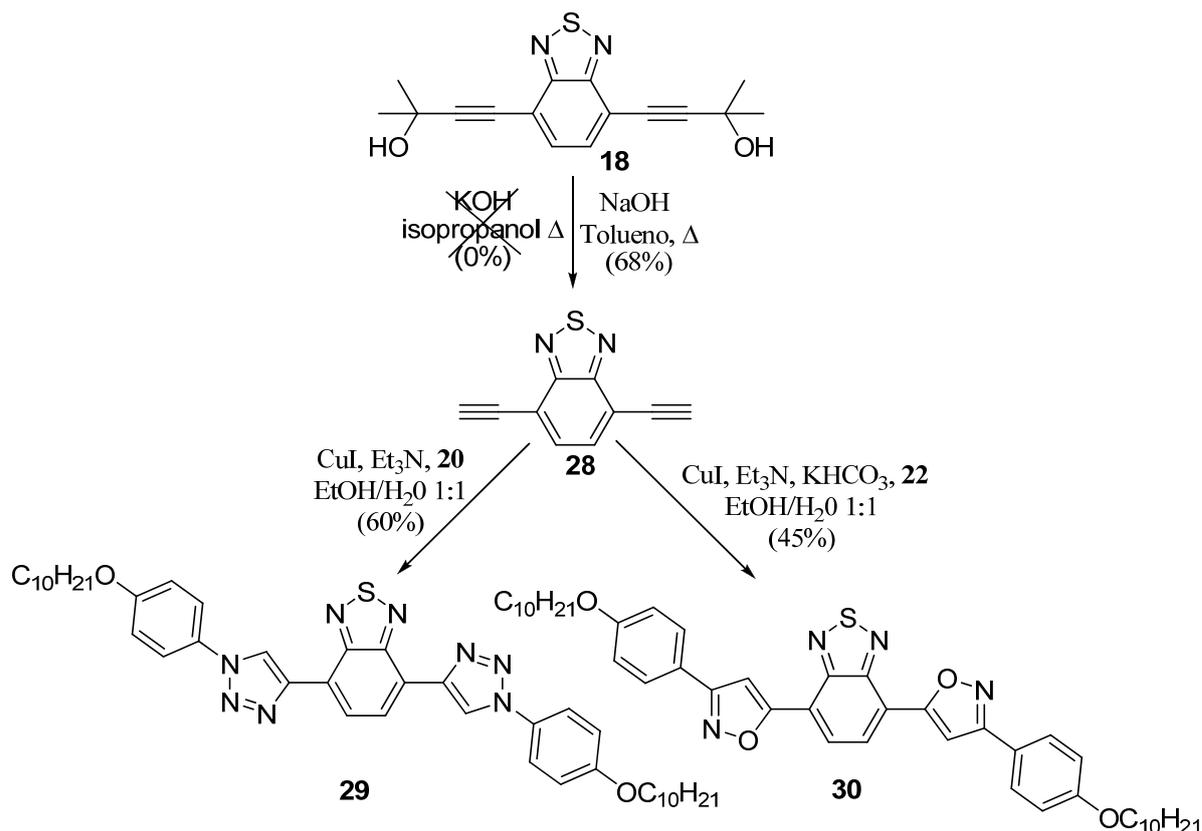
Figura 31. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **27** em CDCl_3 .

O mecanismo de formação do 1,2,4-oxadiazol é bem conhecido e é descrito na literatura. Esquema 11.



Esquema 11. Mecanismo de formação de 1,2,4-oxadiazóis.

Após a preparação dos compostos finais assimétricos, contendo o heterociclo 1,2,3-benzotiadiazol no centro da molécula e conectado a somente um anel, triazol, isoxazol e 1,2,4-oxadiazol, partiu-se para a síntese dos compostos simétricos contendo o anel 1,2,3-benzotiadiazol no centro da molécula e conectado agora a dois anéis heterociclos, triazol, isoxazol e 1,2,4-oxadiazol. Esquema 12.



Esquema 12. Esquema de síntese utilizado para a obtenção dos compostos **29** e **30**.

Obtido o composto **18** através do acoplamento de Sonogashira foi realizada a desproteção do mesmo para obtermos o dialcino terminal **28**. O procedimento utilizado nesta etapa foi o mesmo utilizado na desproteção do composto **16**. O dialquinol **18** foi aquecido em tolueno na presença de pastilhas de NaOH, e um aparelho de microdestilação foi adaptado ao sistema reacional para o recolhimento da mistura do azeótropo tolueno/acetona, formado durante a reação. Após o término da reação (identificado via cromatografia de camada delgada), o material foi filtrado, concentrado e purificado através de coluna cromatográfica. Este dialcino **28** demonstrou não ser muito estável, já que algumas horas após sua purificação, o sólido inicialmente amarelo, tornou-se castanho. Mas quando acondicionado sob atmosfera de gás inerte e a baixas temperaturas (geladeira), pode ser mantido por um período de dois ou três dias.

Com o dialcino **28** preparado, realizou-se a síntese dos compostos finais simétricos através da reação de cicloadição 1,3-dipolar, catalisada por Cu(I). O primeiro a ser sintetizado foi composto contendo os dois anéis heterociclos triazóis. Para isso, foram utilizados 2 equivalentes da azida **20**, CuI, Et₃N em quantidades catalíticas, etanol/água 1:1 e o dialcino **28**. Obtendo assim o composto **29** com 60% de rendimento.

O espectro de RMN ^1H deste composto, figura 32, apresenta em 9,14 ppm um singlete referente aos dois hidrogênios dos dois hidrogênios dos anéis heterocícos 1,2,3-triazóis e em 8,78 ppm outro singlete referente dois hidrogênios simétricos do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol. Em 7,78 e 7,07 ppm, dois dubletos com $J= 8,8\text{Hz}$ referentes aos hidrogênios dos anéis benzênicos. Os hidrogênios das duas cadeias alifáticas encontram-se em campo mais alto.

Através da reação de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por Cu(I), etanol/água 1:1 e base NaHCO_3 , para gerar *in situ* o dipolo óxido de nitrila a partir do cloreto de *p*-deciloxiaril-carboximidoila **22**, o composto **30** foi preparado com 45% de rendimento.

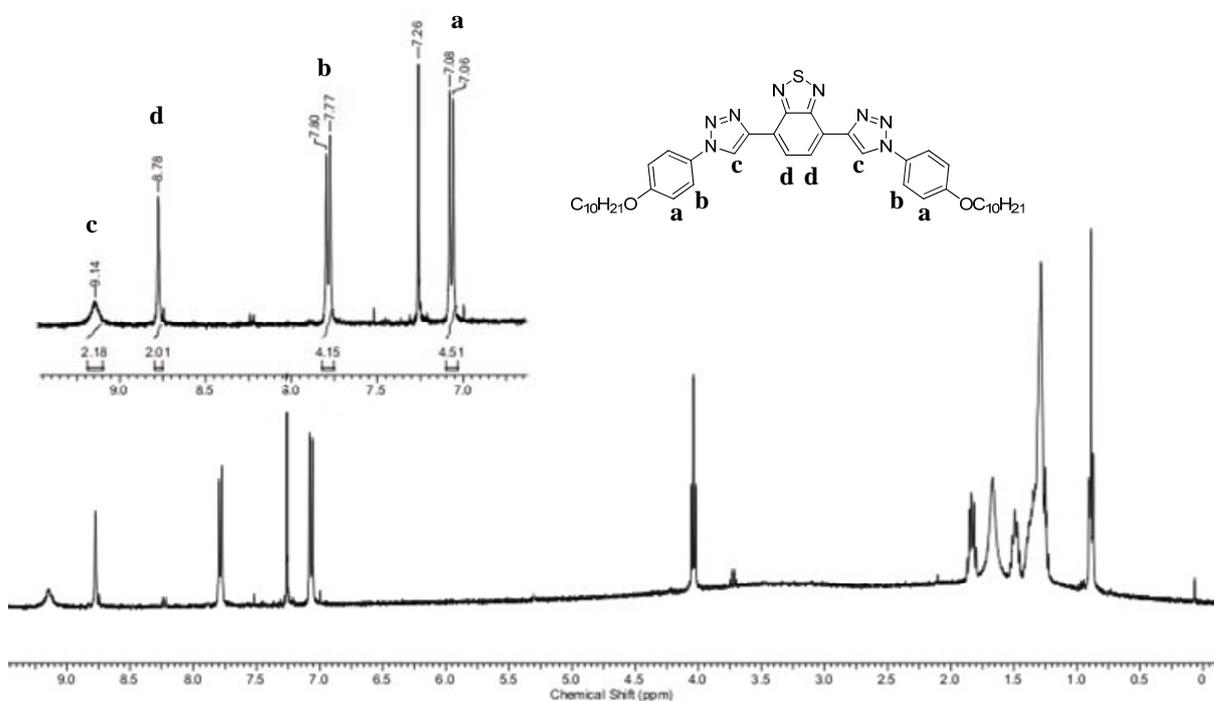
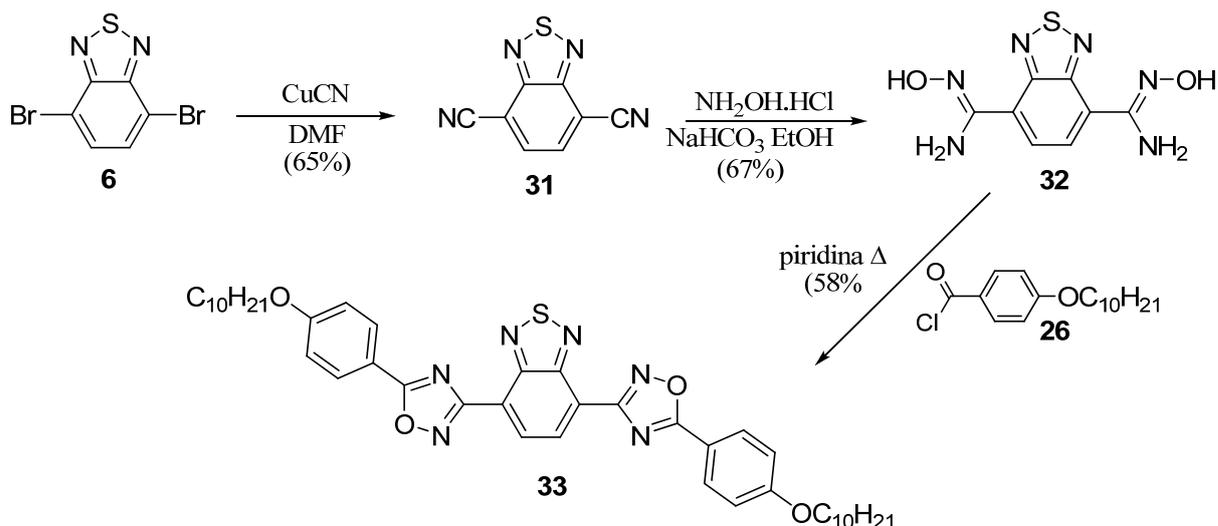


Figura 32. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **29** em CDCl_3 .

Para completar a série de compostos planejados foi realizada a síntese do último composto simétrico conectado a anéis heterocícos, o composto **33**. A rota sintética utilizada para a obtenção do mesmo é representada no esquema 13.



Esquema 13. Rota sintética utilizada para a síntese do composto **33**.

Os compostos **31** e **32** foram obtidos de forma semelhante aos compostos **24** e **25**. Inicialmente através do tratamento do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotriazol (**6**), com um excesso de CuCN em DMF, reação de Rosenmund-von Braun, levando ao composto **31**. O tratamento do composto **31** com $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, NaHCO_3 em meio etanólico forneceu o composto **32**. Por fim a última etapa envolveu a cicloadição da diamidoxima **32** com dois equivalentes do cloreto de ácido, **26**, em piridina, fornecendo o composto desejado **33**.

11.2- Propriedades térmicas

11.2.1 – Comportamento mesomórfico: Identificação e caracterização das mesofases

A identificação e caracterização das mesofases foi inicialmente realizada através de microscopia óptica de luz plano polarizada (MOLP). Esta técnica consiste na análise direta de uma pequena quantidade de amostra de um determinado composto, através da observação em um microscópio óptico de luz polarizada adaptado com um forno de aquecimento e controle de temperatura. Assim, o sistema é aquecido e, com o aumento da temperatura as transições de fase são observadas. Cada tipo diferente de transição de fase, mesofase, apresenta uma textura característica. Através da comparação da textura de uma mesofase observada, com texturas descritas na literatura⁽⁸⁵⁾ é que se identifica o tipo de mesofase. A identificação e caracterização das mesofase também são realizadas durante o resfriamento do material observado.

Dentre a série de seis compostos preparados, **21**, **23**, **27**, **29**, **30** e **33**, somente no composto **33** não foi observado comportamento líquido-cristalino. Os demais compostos apresentaram comportamento líquido-cristalino, nos quais foram observadas as mesofases esmética C (SmC), esmética A (SmA), e nemática (N) em diferentes combinações.

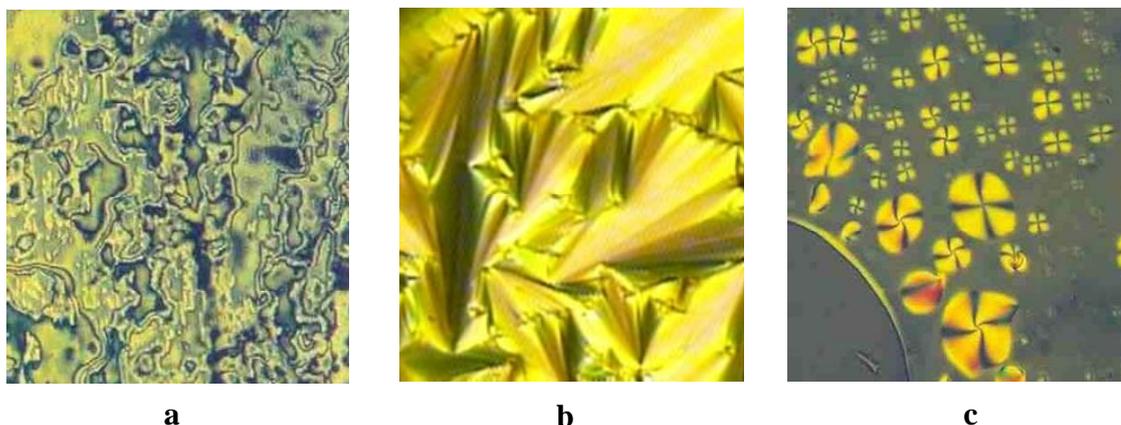


Figura 33. Microfotografias dos compostos. a) textura *Schlieren* da mesofase SmC do composto **29** (33 x) T= 194,8 b) textura *focal cônica* da mesofase SmA do composto **30** (33x) T=221,9°C) c) Textura *Schlieren fourfold* da mesofase N do composto **27**. (33x) T=146,7 °C.

A figura 33 apresenta microfotografias da textura dos compostos, obtidas em MOLP, as quais foram utilizadas para a identificação do tipo de mesofase.

As propriedades térmicas dos compostos também foram analisadas via calorimetria diferencial de varredura DSC. As temperaturas de transição de fase foram obtidas na segunda varredura de aquecimento e resfriamento com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min. A figura 34 apresenta os termogramas de DSC, característicos de composto líquido-cristalinos, onde é possível identificarmos cada temperatura de transição de fase.

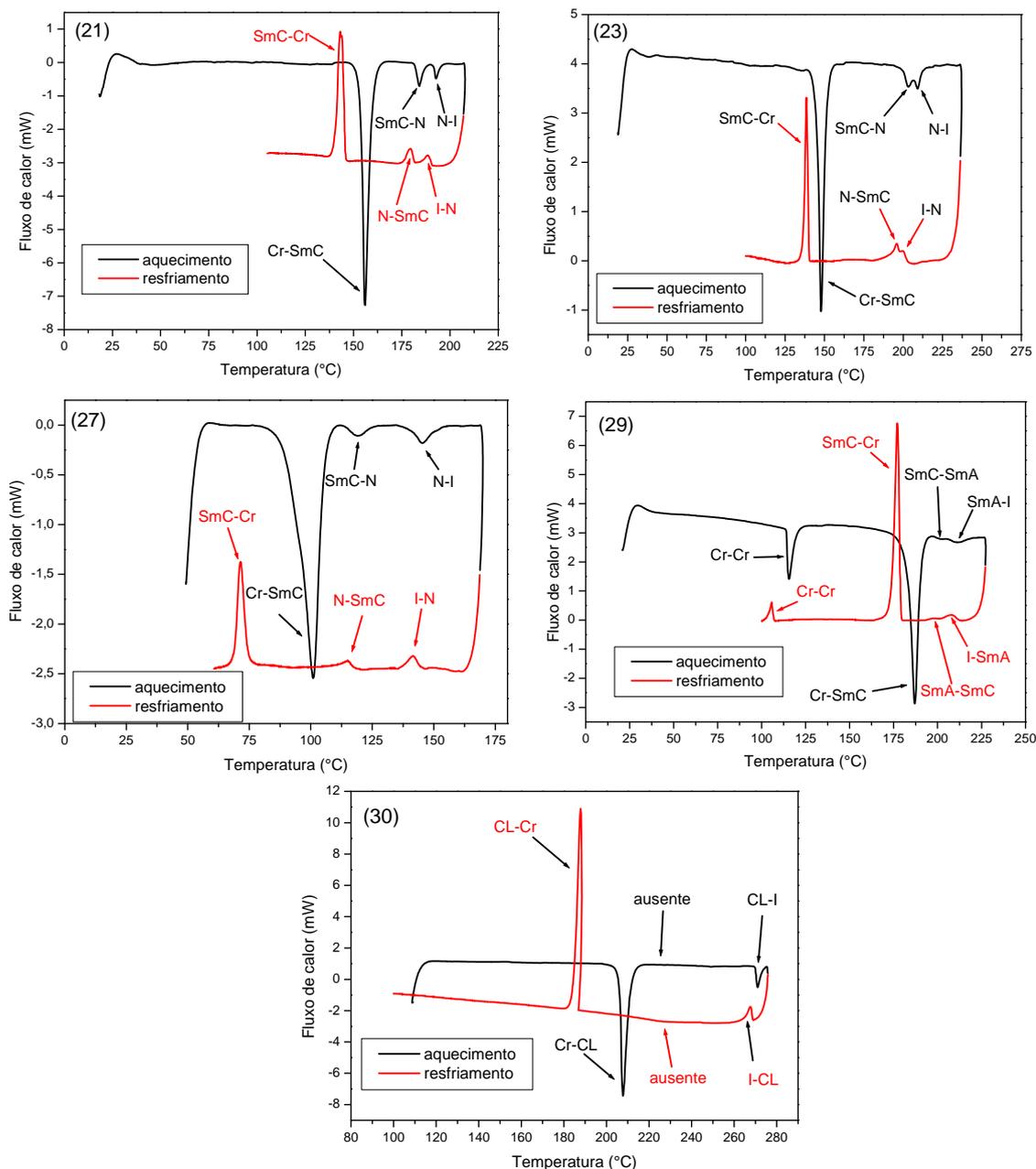


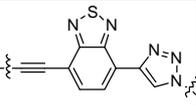
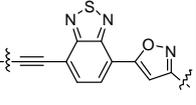
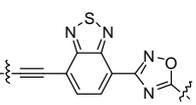
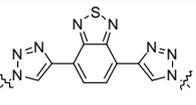
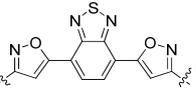
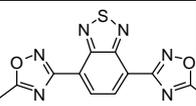
Figura 34. Termogramas de DSC dos compostos, **21**, **23**, **27**, **29** e **30** obtidos com taxa de aquecimento/resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Os termogramas de DSC dos compostos **21**, **23** e **27** apresentam três picos endotérmicos no aquecimento que representam as temperaturas de fusão do estado sólido para o estado líquido-cristalino esmético ($\text{Cr} \rightarrow \text{SmC}$), a temperatura de transição de mesofase esmética para a mesofase nemática ($\text{SmC} \rightarrow \text{N}$) e a transição da mesofase nemática para o estado líquido isotrópico ($\text{N} \rightarrow \text{I}$). No resfriamento são observados três picos exotérmicos, aos quais representam uma transição do estado líquido isotrópico para a mesofase nemática ($\text{I} \rightarrow \text{N}$), a transição da mesofase nemática para a mesofase esmética ($\text{N} \rightarrow \text{SmC}$) e a transição da mesofase esmética para o estado sólido cristalino ($\text{SmC} \rightarrow \text{Cr}$) respectivamente. O

termograma de DSC do composto **29** apresenta um quarto pico adicional, observado tanto no aquecimento como no resfriamento, o qual corresponde a uma transição cristal-cristal (Cr→Cr) e se encontra abaixo da temperatura de fusão e abaixo da temperatura de cristalização. Este tipo de transição, Cr→Cr, sempre envolve um fluxo menor de energia do que o observado em uma fusão cristal→mesofase ou na cristalização mesofase→cristal.

As temperaturas de transição de fase observadas em MOLP e confirmadas por DSC e os valores das energias (ΔH) envolvidas de transição de fase bem como o tipo de mesofase são representados na tabela 2.

Tabela 2. Temperaturas de transição de fase, tipo de mesofase observadas em MOLP (taxa de aquecimento de 10°C/min) e confirmadas por DSC durante o aquecimento (taxa de aquecimento de 10°C/min) e ΔH das transições em kJ.mol⁻¹. (*) ΔH não determinado.

| Composto | Observado | T. °C | mesofase | T.°C | mesofase | T.°C | isotrópico |
|---|-----------|--------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|------------|
|  | 21 MOLP | 154,3°C | SmC | 180,7°C | N | 191,2°C | I |
| | 21 DSC | 156,2°C (43,42) | SmC | 184,3°C (3,11) | N | 192,9°C (1,48) | I |
|  | 23 MOLP | 145,7°C | SmC | 201,0°C | N | 207,9°C | I |
| | 23 DSC | 147,8°C (36,65) | SmC | 200,3°C (4,31) | N | 209,2°C (2,34) | I |
|  | 27 MOLP | 101,5°C | SmC | 123,1°C | N | 151,4°C | I |
| | 27 DSC | 101,0°C (23,60) | SmC | 119,1°C (0,79) | N | 145,5°C (1,41) | I |
|  | 29 MOLP | 182,8°C | SmC | 204,4°C | SmA | 213,1°C | I |
| | 29 DSC | 186,9°C (42,46) | SmC | 202,0°C (*) | SmA | 211,5°C (*) | I |
|  | 30 MOLP | 205,2°C | SmC | 221,3°C | SmA | 265,9°C | I |
| | 30 DSC | 207,7°C (44,49) | | ????? | | 270,9°C (4,46) | I |
|  | 33 MOLP | 157°C | | | | | I |
| | 33 DSC | — | | | | | |

O termograma de DSC do composto **30** diferentemente dos demais compostos apresenta somente dois picos endotérmicos e dois exotérmicos, observados tanto no aquecimento como no resfriamento. Este composto quando observado via MOLP apresentou uma temperatura de fusão em 205,2°C passando do estado sólido cristalino para a mesofase esmética C (Cr→SmC), uma transição de mesofase esmética C para esmética A (SmC→SmA) em 221,3°C e uma transição da mesofase esmética A para o estado líquido isotrópico (SmA→I) em 263,9°C, tabela 2. Contudo, a análise de DSC deste composto, figura

34, mostra a ausência de um pico de transição, ($\text{SmC} \rightarrow \text{SmA}$), tanto no aquecimento como no resfriamento. Ele apresenta um pico em $207,7^\circ\text{C}$, correspondente a transição $\text{Cr} \rightarrow \text{SmC}$ e outro a $270,9^\circ\text{C}$, referente à transição $\text{SmA} \rightarrow \text{I}$, demonstrando aparentemente a inexistência da transição de fase à $221,3^\circ\text{C}$, classificada via MOLP como uma transição $\text{SmC} \rightarrow \text{SmA}$. Microfotografias obtidas em MOLP durante o resfriamento deste composto ajudaram a identificar a existência da transição de fase e o tipo de mesofase. Figura 35.

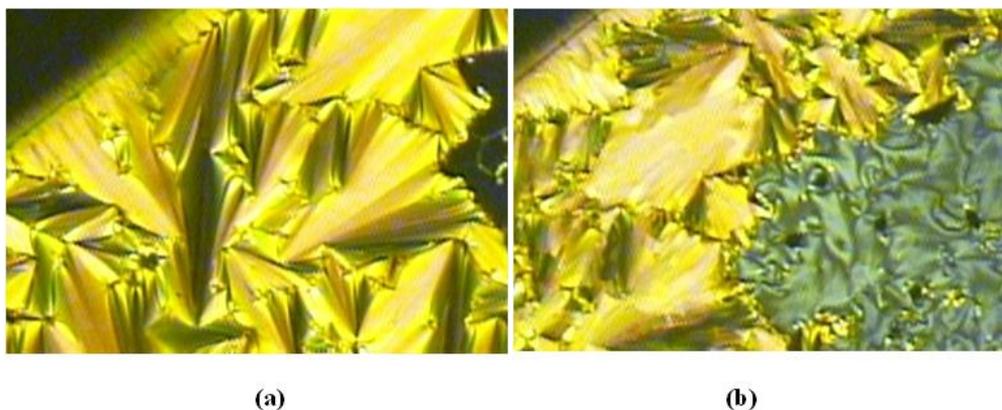


Figura 35. Microfotografias de mesofases do composto **30** obtidas durante o resfriamento. a) Textura *focal cônica* da mesofase SmA (33x) $T=221,9^\circ\text{C}$. b) Duas texturas características da mesofase SmC: ao lado esquerdo da imagem uma textura *focal cônica quebrada* e ao lado direito coexistindo com a *textura focal cônica quebrada*, uma textura *Schlieren* (33X) $T=219,2^\circ\text{C}$.

Analisando as imagens obtidas em MOLP durante o resfriamento da amostra, percebemos claramente a existência de dois tipos diferentes de mesofases. A figura 35a apresenta a textura *focal cônica*, característica da mesofase SmA obtida a $221,9^\circ\text{C}$. A figura 35b, obtida a $219,2^\circ\text{C}$ apresenta duas texturas características de mesofase esméctica C. No lado esquerdo da imagem é visualizada uma textura *focal cônica quebrada*, característica da mesofase SmC, e no lado direito da imagem, coexistindo com a *textura focal cônica quebrada*, uma textura *Schlieren*, também característica da mesofase SmC. Identificando assim a existência de uma transição de fase $\text{SmC} \rightarrow \text{SmA}$ em aproximadamente 221°C , a qual não foi observada no termograma de DSC.

Uma medida de DSC fornece um termograma com variação da entalpia em função da temperatura. Em geral, uma transição de fase, como um ponto de fusão envolve um grande fluxo de energia e a variação da capacidade calorífica ou entalpia é detectada facilmente. Estas são chamadas de transição de fase de primeira ordem. No entanto, dependendo da taxa de aquecimento ou se a quantidade de energia envolvida no processo de transição de fase for muito pequena, como é o caso de algumas transições em cristais líquidos, a variação da

entalpia pode não ser detectada, composto **30**. Este tipo de problema ocorre especialmente quando a transição de fase envolvida é uma transição de segunda ordem.

Analisando de forma geral o comportamento mesomórfico apresentado pela série de compostos sintetizados, é possível observarmos a presença de três tipos de mesofases, a mesofase esméctica C (SmC), a mesofase esméctica A (SmA) e a nemática (N), com uma tendência maior para a formação de mesofases mais estruturadas como as esmécticas, especialmente a SmC, tabela 2. Esta mesma tendência de formação de mesofases esmécticas para compostos contendo o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol no centro já havia sido observada pelo nosso grupo de pesquisa⁽⁶⁷⁾. Este comportamento pode ser atribuído a presença do anel benzotiadiazol no centro da molécula e pela capacidade deste de formar interações intermoleculares entre os heteroátomos do tiadiazol⁽⁵³⁾. Sendo estas interações intermoleculares as principais responsáveis pela formação de mesofases esmécticas.

Os compostos assimétricos, **21**, **23** e **27** possuem a mesma arquitetura molecular e ambos exibem mesofases esméctica e nemática. Apesar de cada um dos heterociclo de cinco membros imporem um ângulo de curvatura diferente para cada um dos compostos sintetizados, estes ângulos de curvatura não apresentaram uma grande influência no comportamento mesomórfico. Embora haja uma diminuição do ponto de fusão, os compostos mantêm as mesofases. A diminuição do ponto de fusão para estes compostos pode ser atribuída a uma diminuição das atrações intermoleculares, especialmente para os compostos assimétricos que possuem quatro anéis no núcleo rígido das moléculas.

Com a introdução de dois heterociclos ligados aos 2,1,3-benzotiadiazol, compostos **29**, **30** e **33**, as moléculas tornaram-se simétricas e o núcleo central mais longo, passando de quatro para cinco anéis na parte central. Com o núcleo rígido mais alongado as atrações intermoleculares foram favorecidas, conseqüentemente houve um aumento no ponto de fusão para todos os compostos simétricos. Ainda houve a perda da mesofase N para os compostos **29** e **30**, restando apenas as mesofases mais ordenadas SmC e SmA. O composto **33**, não apresentou comportamento líquido cristalino. Analisando em termos estruturais, apesar dos compostos simétricos possuírem um núcleo rígido mais alongado, o ângulo de curvatura imposto pela presença de dois anéis heterociclos de cinco membros em cada molécula causou alterações no comportamento mesomórfico dos compostos e no ponto de fusão. A medida que o ângulo de curvatura torna-se mais acentuado isoxazol < 1,2,3-triazol < 1,2,4-oxadiazol há uma diminuição no ponto de fusão e perda do comportamento líquido cristalino.

11.2.2 - Estudo das mesofases através de difração de raio-X

A difração de raio-X é uma técnica extremamente útil e é amplamente utilizada para a identificação de mesofases, estudos de transição de mesofases e para a obtenção de informações estruturais das mesofases.

Em um típico experimento de raio-X quando uma amostra cristalina é irradiada por um feixe de ondas eletromagnéticas, estas sofrem uma difração e o ângulo formado entre o feixe de ondas incidente e o feixe difratado é dependente do comprimento de onda do raio-X, bem como da distância entre os planos atômicos do cristal. Que pode ser representado pela equação 1, também conhecida como lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{equação 1})$$

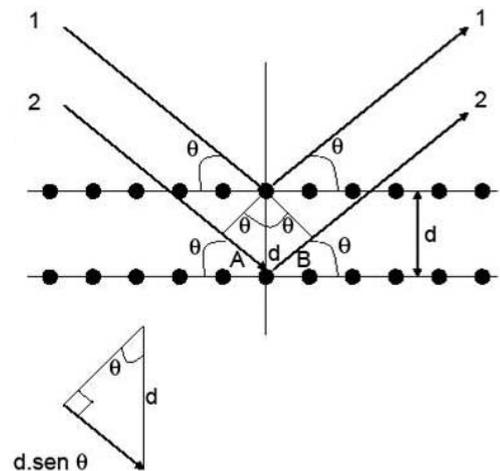
onde:

n é um número inteiro positivo

λ é o comprimento de onda da radiação

d é a distância entre os planos dos átomos

θ é o ângulo entre o raio incidente e o plano dos átomos



A mesma lei de Bragg, empregada para sólidos cristalinos, onde são realizadas medidas da distância entre planos atômicos, pode ser aplicada a cristais líquidos. Entretanto, as medidas agora não são mais baseadas nas distâncias entre planos atômicos, mas sim entre os planos moleculares de uma mesofase líquido-cristalina.

Para fases com picos de Bragg, a razão das posições dos picos revela a organização de longo alcance da fase, figura 36. No caso de fases com picos a baixo ângulo com razões de 1, 2, 3, 4..... indicam fases esmélicas (organização em camadas) (a). Picos com razões de 1, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{7}$, 3..... indicam fases hexagonais (b) picos com razões de 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, 2, e $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{8}$, 3..... indicam fases cúbicas (c) ⁽¹⁴⁾.

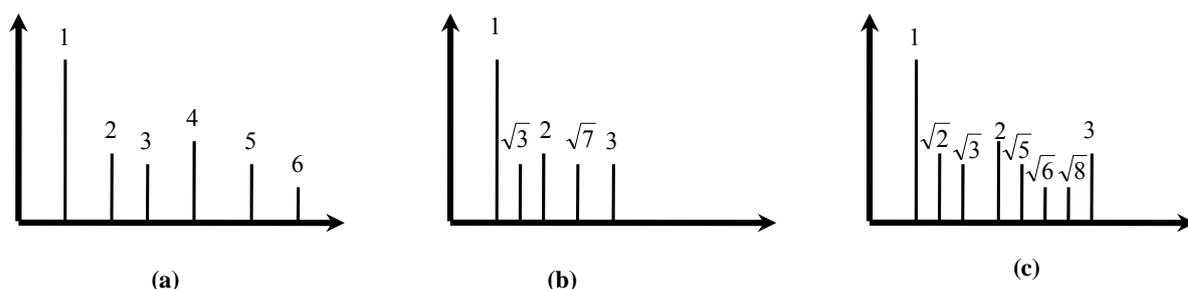


Figura 36. Característica padrão para a difração de baixo ângulo. a) mesofase em camadas, (esméticas), b) mesofases hexagonais, c) mesofases cúbicas.

Para confirmar a existência das mesofases observadas no composto **30**, através de MOLP, foi realizado um estudo de difração de raio-X das mesofases em diferentes temperaturas. Inicialmente, uma quantidade de amostra do composto **30**, foi colocada sobre uma lâmina de vidro e aquecida até a temperatura de líquido isotrópico ($>271^{\circ}\text{C}$) com auxílio de um forno de aquecimento sendo em seguida, resfriada lentamente até temperatura ambiente, para a formação de um sistema mais organizado, livre de defeitos, um “filme”. Esta lamina de vidro contendo a amostra foi levada até o aparelho de raio-X e colocada sobre uma placa de aquecimento controlado, sendo então novamente aquecida até a temperatura de líquido isotrópico da amostra. Então foram escolhidas duas temperaturas distintas para a realização de medidas: uma delas acima e a outra abaixo da temperatura de transição $\text{SmA} \rightarrow \text{SmC}$ observada em MOLP ($221,3^{\circ}\text{C}$). A amostra foi resfriada até a temperatura desejada e as medidas realizadas. A figura 37 apresenta o difratograma de raio-X obtido para este composto em 240°C (SmA) e 185°C (SmC).

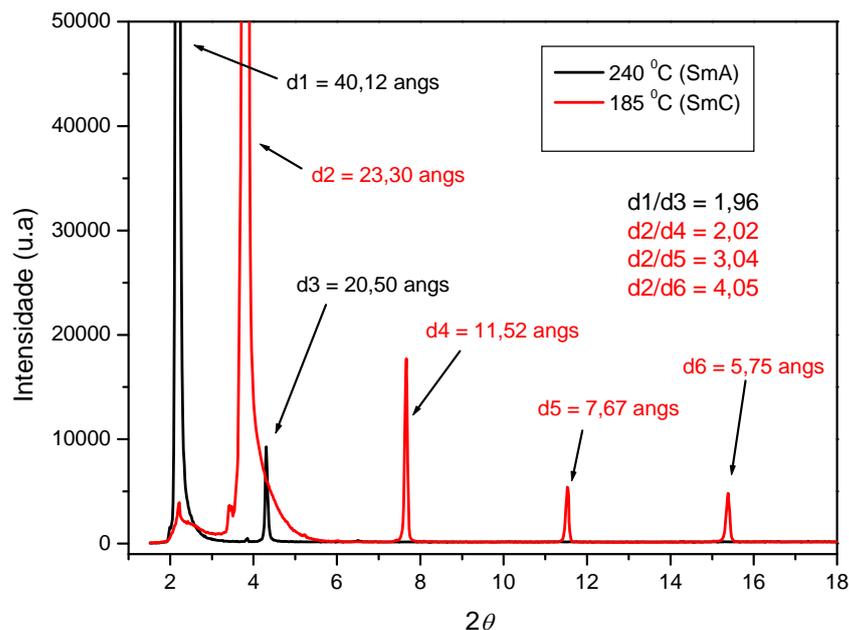


Figura 37. Difratoograma de raio-X do composto **30** a 240°C (—) e 185°C (—).

Analisando os resultados obtidos, constatou-se que as duas mesofases são esméticas, já que os picos a baixos ângulos apresentam razões de 1, 2, 3, 4⁽¹⁴⁾ como indicado nas figuras 36 e 37. Estes resultados vêm corroborar com os dados obtidos através de MOLP. A posição do primeiro pico nas duas temperaturas revela o espaçamento entre os planos moleculares: $d_1=40,12\text{Å}$ a 240°C e $d_2=23,30\text{Å}$ a 185°C. Vemos, portanto que o espaçamento das camadas na fase SmC é menor que na SmA. Este resultado é esperado, pois na mesofase SmC as moléculas adotam uma configuração inclinada em relação aos planos.

A partir destes dados é possível calcular o ângulo de inclinação das moléculas em relação à normal ao plano das camadas, θ , através da equação $\theta_1 = \cos^{-1}(d_2/d_1)$, resultando no valor de $\theta = 54,5^\circ$, figura 38.

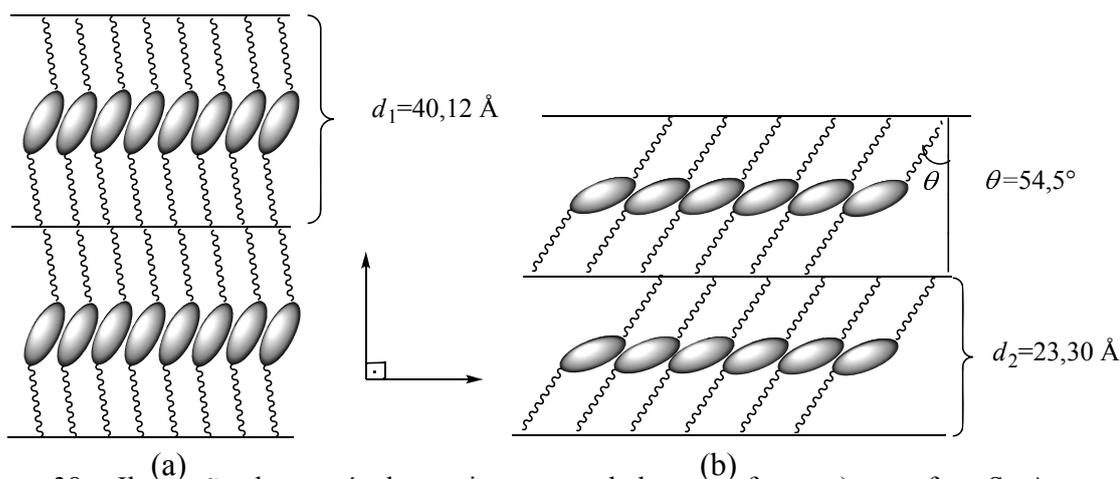


Figura 38. Ilustração do provável arranjo estrutural das mesofases: a) mesofase SmA com suas moléculas perpendiculares ao plano das camadas b) mesofase SmC com suas moléculas inclinadas com um ângulo de $54,5^\circ$ em relação à normal ao plano das camadas.

Com o auxílio do software CS ChemDraw Ultra 11.0, as energias do composto **30** foram minimizadas utilizando o método de minimização de energia MM2 deste software. Assim, cálculos do comprimento molecular para este composto foram realizados. Considerando que a forma mais estável e de menor energia para este composto seja em forma de “Z” e a molécula neste formato encontra-se o mais estendida possível, o comprimento máximo calculado foi de $L = 44,77 \text{ \AA}$. Figura 39.

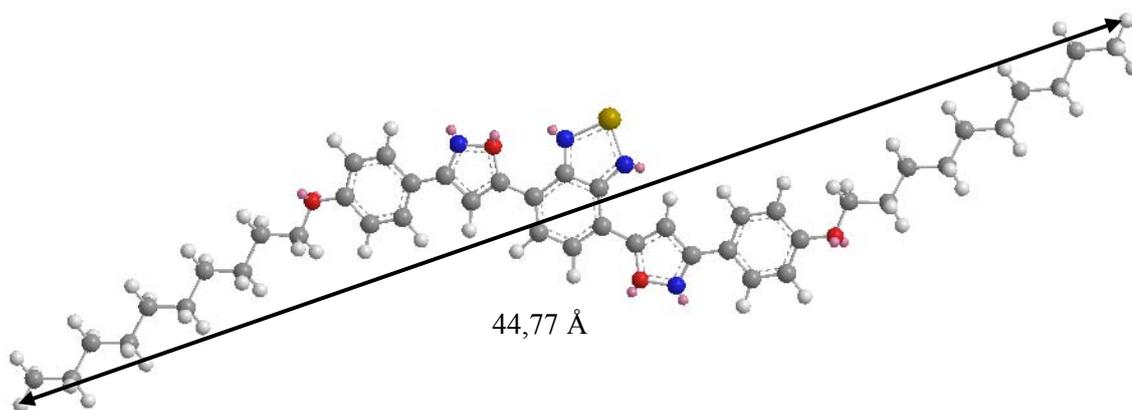


Figura 39. Estrutura molecular do composto **30** com energias minimizadas pelo método MM2 do software CS ChemDraw Ultra 11.0.

Assumindo que o valor calculado L é o comprimento máximo da molécula era de se esperar também que seja este o valor máximo entre os planos moleculares de uma mesofase líquido-cristalina (mesofase SmA). Contudo, o valor encontrado através das medidas de raios-X, é $4,65 \text{ \AA}$ menor. Esta diferença entre o valor calculado e o encontrado é perfeitamente plausível e podemos deduzir que as moléculas não adotam a conformação mais estendida na

mesofase ⁽⁸⁶⁾, devido à conformação das cadeias alifáticas. No cálculo acima, para determinação do ângulo de inclinação das moléculas na mesofase SmC, assumimos que as moléculas mantêm o mesmo comprimento (não totalmente estendido) nas duas mesofases.

Por fim foram realizadas medidas de raio-X para este mesmo composto (**30**) com variação de temperatura para observar a transição de fase SmA→SmC. A amostra foi aquecida até a fase isotrópica e depois resfriada de forma controlada, sendo que a cada diminuição de dois graus Celsius foi realizada uma medida. O resultado está expresso na figura 40.

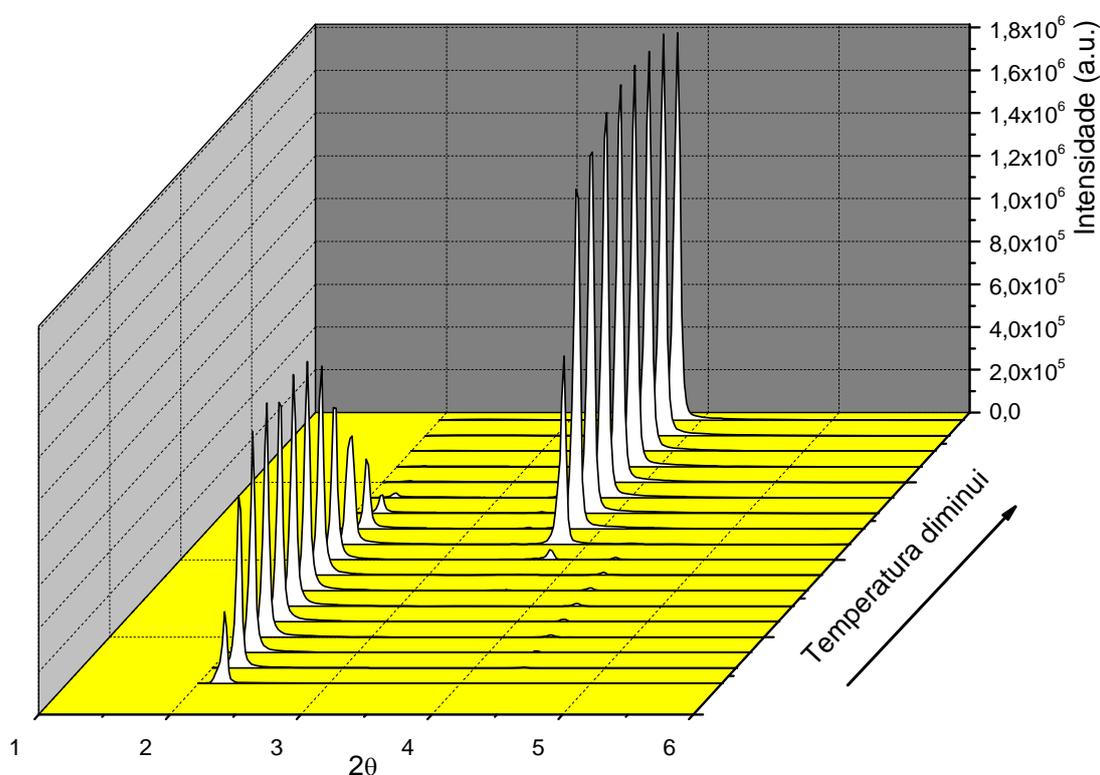


Figura 40. Gráfico obtido a partir de medidas de raio-X do composto **30**, onde cada medida de raio-X foi tomada após resfriamento de dois graus Celsius.

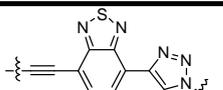
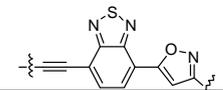
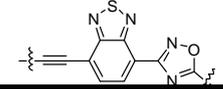
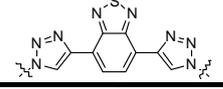
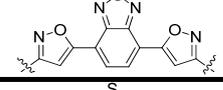
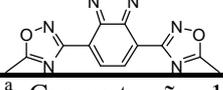
O gráfico acima exibe inicialmente o aparecimento e aumento na intensidade dos picos à medida que a temperatura diminui, (lado esquerdo da figura), indicando que as moléculas estão abandonando o estado líquido isotrópico (I), totalmente desordenado, para formar uma estrutura mais organizada, a mesofase SmA. Depois de atingirem o valor máximo no meio da mesofase SmA, a intensidade dos picos diminui até desaparecerem na temperatura em que o composto transita para a mesofase SmC. Esta situação é representada pelo aparecimento dos picos deslocados para a direita, o que reflete uma diminuição do

espaçamento entre as camadas esméticas. A figura 40 ilustra muito bem a mudança de estrutura das moléculas na transição de fase SmA→SmC do composto **30**.

11.3 - Propriedades luminescentes

Para a série de compostos foram realizados estudos de espectroscopia de absorção de UV e fluorescência. Os valores de absorbância ($\lambda_{\text{abs.max}}$) e absorptividade molar (ϵ), obtidos a partir da espectroscopia de UV, o comprimento de onda de emissão máximo ($\lambda_{\text{em.max}}$), o deslocamento de Stokes (nm) e o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) são apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Propriedades espectroscópicas de UV e fluorescência dos compostos 21, 23, 27, 29, 30 e 33 obtidos em solução de clorofórmio.

| Composto | $\lambda_{\text{abs.max}}$ (nm) | ϵ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹) ^a | $\lambda_{\text{em.max}}$ (nm) | Stokes (nm) | Φ_F |
|--|------------------------------------|---|-----------------------------------|----------------|--------------------|
|  21 | 425 | 26406 | 530 | 105 | 0,24 ^b |
|  23 | 427 | 26013 | 525 | 98 | 0,27 ^b |
|  27 | 413 | 23053 | 511 | 98 | 0,34 ^b |
|  29 | 412 | 15870 | 515 | 103 | 0,32 ^b |
|  30 | 401 | 20801 | 478 | 77 | 0,34 ^b |
|  33 | 351 | 16545 | 422 | 71 | 0,052 ^c |

^a Concentração 1x10⁻⁵ mol/L. ^b Rendimento quântico de fluorescência relativo ao padrão 4,7-bis(feniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol ($\Phi_F = 0,37$ em clorofórmio) ⁽⁶⁷⁾. ^c Rendimento quântico de fluorescência relativo ao padrão sulfato de quinina ($\Phi_F = 0,55$ em 1M H₂SO₄) ⁽⁵³⁾.

No espectro de UV dos compostos **21**, **23**, **27**, **29** e **30** (Figura 41) é possível observarmos as bandas de absorção entre 350 e 480nm, com uma absorptividade molar elevada referente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, e um comprimento de onda de absorção máxima entre 400 e 430nm. O composto **33** apresentou um comportamento diferente aos demais, apresentando

uma absorção entre 330 e 400nm, com absorção máxima em 351nm, possivelmente referente às transições $n \rightarrow \pi^*$.

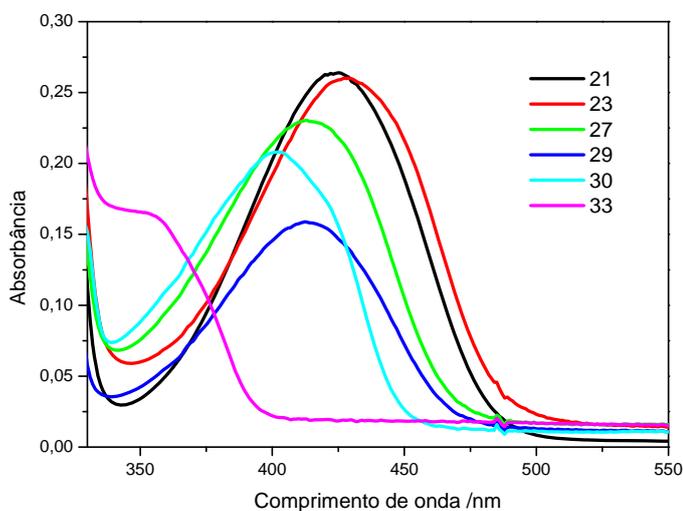


Figura 41. Espectro de absorção UV dos compostos finais **21**, **23**, **27**, **29**, **30** e **33** obtidos em solução de clorofórmio e concentração de 1×10^{-5} mol/L.

Dentre os seis compostos, os três compostos assimétricos, **21**, **23** e **27** foram os que apresentaram o maior coeficiente de absorvidade molar (ϵ). Sendo que, os compostos, **21** e **23**, apresentaram um comportamento muito similar. Já os três compostos simétricos, **29**, **30** e **33**, apesar de possuírem um anel aromático a mais no seu núcleo rígido em relação aos compostos assimétricos, apresentaram um coeficiente de absorvidade molar inferior. Isso demonstra que a presença da tripla ligação nos compostos **21**, **23** e **27** possui uma influência maior na absorvidade molar do que um anel heterociclo de cinco membros. Estes compostos além de apresentarem uma absorvidade molar inferior aos compostos assimétricos apresentaram também um deslocamento hipsocrômico no seu pico máximo de absorção, demonstrando a forte influência exercida pelos anéis heterociclos. Este efeito é mais fortemente pronunciado no composto **33**, o qual apresenta o pico máximo de absorção em 351nm.

Nos compostos finais foram realizados espectros de emissão, os quais foram analisados e através dos mesmos obtidos o rendimento quântico de fluorescência Φ_F . Inicialmente os compostos **21**, **23**, **27**, **29** e **30** tiveram suas concentrações ajustadas para apresentarem a mesma absorbância de um padrão, 4,7-bis(feniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol ($\Phi_F = 0,37$ em clorofórmio) em 427nm. O composto **33** teve sua concentração ajustada para apresentar a mesma absorbância de um padrão, o sulfato de quinina ($\Phi_F = 0,55$ em 1M H_2SO_4) em 351nm. Assim, o espectro de emissão de cada composto foi obtido através da excitação nestes comprimentos de onda. A área de cada espectro de emissão foi integrada e o

rendimento quântico de fluorescência Φ_F dos compostos foram calculados através da equação 2 ⁽⁸⁷⁾.

$$\Phi_{F(\text{amostra})} = \frac{\text{Área}_{(\text{amostra})}}{\text{Área}_{(\text{padrão})}} \cdot \frac{\text{Abs}_{(\text{padrão})}}{\text{Abs}_{(\text{amostra})}} \cdot \left(\frac{\eta_{(\text{padrão})}}{\eta_{(\text{amostra})}} \right)^2 \cdot \Phi_{F(\text{padrão})} \quad (\text{equação 2})$$

Estes compostos apresentaram um rendimento quântico moderado, (Φ_F entre 0,24 e 0,34), sendo estes valores muito similares a compostos com quatro e cinco anéis aromáticos conectados através de uma tripla ligação ao heterociclo 2,1,4-benzotiadiazol na parte central da molécula ⁽⁶⁷⁾, com exceção do composto **33** que se mostrou um pobre fluoróforo ($\Phi_F = 0,052$), tabela 3.

Os compostos **21**, **23**, **27** e **29** foram os que apresentaram o maior deslocamento de Stokes (98 a 105nm), indicando a existência de uma eficiente transferência de carga intramolecular. Os compostos **30** e **33**, apesar de possuírem uma estrutura similar ao composto **29**, apresentaram um deslocamento de Stokes de 77 e 71nm, indicando a existência de uma transferência de carga intramolecular não tão eficiente quanto ao composto **29**. Este comportamento é atribuído à presença dos anéis heterociclos isoxazol, e 1,2,4-oxadiazol.

Realizando uma análise em termos estruturais, comparando o comportamento do composto **21** com o composto **29**, os quais apresentam o anel heterociclo 1,2,3-triazol, observa-se que o composto **21** apesar de possuir uma absorvidade molar maior apresenta um rendimento quântico menor do que o apresentado pelo composto **29**. A maior absorvidade do composto **21** pode ser atribuída à presença da tripla ligação apresentando uma melhor excitação $\pi \rightarrow \pi^*$. No entanto, este possui um número inferior de anéis aromáticos pertencentes ao sistema π conjugado, quando comparado ao composto **29**, o que faz com que este apresente um sistema de emissão menos eficiente. O mesmo comportamento é observado quando comparado os compostos **23** e **30**, os quais apresentam o anel heterociclo isoxazol.

Os compostos que apresentam o anel heterociclo 1,2,4-oxadiazol, **27** e **33**, não seguem este mesmo comportamento. O composto **27** apresenta tanto uma absorvidade molar como um rendimento quântico muito superior ao composto **33**. A fraca absorvidade molar do composto **33** pode ser atribuída à ausência de ligações C=C no anel heterociclo e à presença somente de ligações C=N e C—O.

Quando um heteroátomo está envolvido em um sistema π conjugado, a transição $n \rightarrow \pi^*$ talvez seja a transição de menor energia. Isso faz com que a absorvidade molar seja

muito inferior e, conseqüentemente, o rendimento quântico de fluorescência também. Isto explica o baixo rendimento quântico de fluorescência de muitas moléculas que possuem a transição eletrônica de menor energia como sendo a transição $n \rightarrow \pi^*$ ⁽³⁸⁾.

Este mesmo efeito não é observado no composto **27**, apesar deste possuir o mesmo tipo de anel heterociclo do composto **33**. A presença de uma tripla ligação na molécula exerce uma influência superior a do anel heterociclo fazendo com que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ prevaleçam em relação às transições $n \rightarrow \pi^*$, sendo assim o composto **27** apresenta um rendimento quântico de fluorescência superior ao **33**.

A fluorescência apresentada pelos compostos tem um comprimento de onda de emissão máximo ($\lambda_{em,max}$), entre 530 e 422 nm, variando na região do visível do amarelo ao violeta. Na figura 42 encontram-se os espectros de emissão de todos os compostos e a imagem da fluorescência dos mesmos.

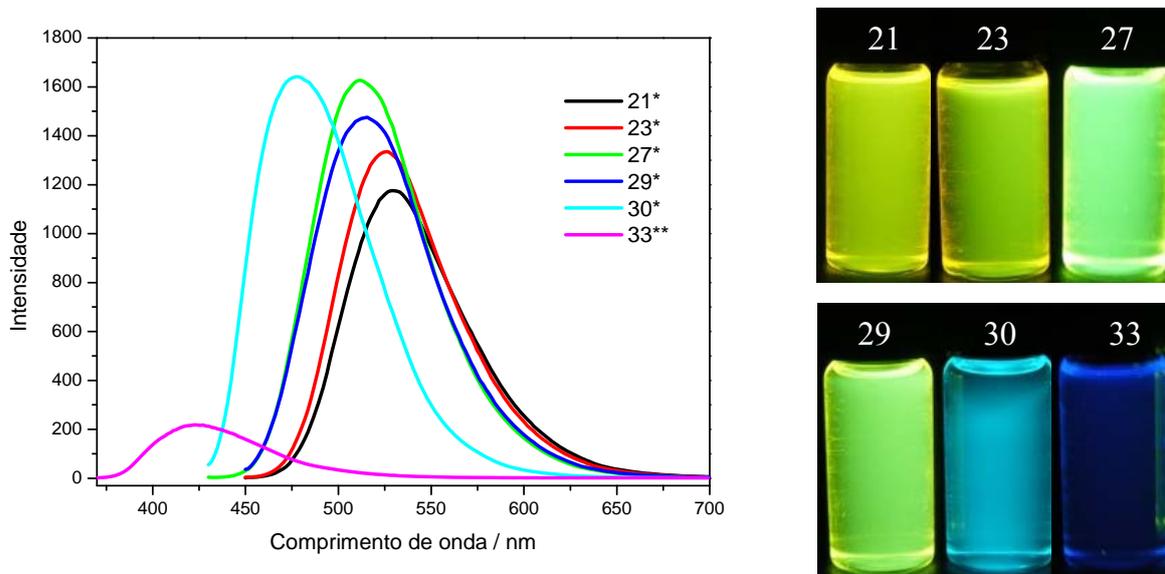


Figura 42. Espectros de emissão obtidos em solução de clorofórmio através da excitação em 427nm* para os compostos **21**, **23**, **27**, **29** e **30**, e 351nm** para o composto **33**. Fotografias mostrando a fluorescência, em solução de clorofórmio, de todos os compostos sob excitação de lâmpada UV ($\lambda=360\text{nm}$).

11.4 - Síntese de compostos contendo o heterociclo tiadiazol condensado a 1,10-fenantrolina

A 1,10-fenantrolina é um dos mais versáteis ligantes na química de coordenação, podendo formar complexos com uma ampla variedade de metais nos mais variados estados de oxidação. Os complexos metálicos resultantes podem exibir propriedades luminescentes ou

ainda atuar como nucleases artificiais (clivagem de DNA)⁽⁸⁸⁾. O núcleo rígido da 1,10-fenantrolina, composto por três anéis aromáticos condensados, é um sistema muito atraente para a síntese de materiais funcionais com sistemas π altamente conjugados. Apesar das vantajosas propriedades de coordenação com metais, compostos derivados da 1,10-fenantrolina são pouco utilizados para este fim. Em grande parte, isso é devido à dificuldade de se preparar derivados substituídos ao longo do eixo da molécula, posições 3 e 8.

Contudo, alguns trabalhos contendo a 1,10-fenantrolina substituída nas posições 3-8, formando sistemas π conjugados e compostos com propriedades líquido-cristalinas exibindo mesofases SmC, cúbicas, hexagonais e retangular colunar através da variação do comprimento das cadeias alquílicas podem ser encontrados na literatura⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾.

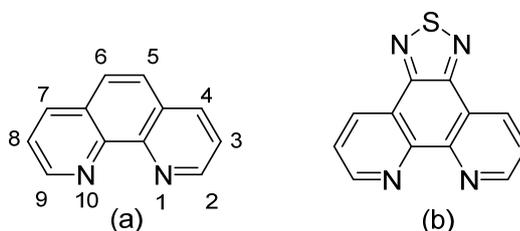


Figura 43. a) 1,10-fenantrolina b) [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina

Compostos com sistemas π , altamente conjugados, e com grupos receptores de elétrons, como o 2,1,3-benzotiadiazol, leva a compostos com um baixo *gap* de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, tornando-os bons candidatos a condutores orgânicos.

Assim, nosso interesse é a síntese de compostos com sistema π conjugado e com propriedades líquido-cristalinas de um derivado da 1,10-fenantrolina contendo o heterociclo 1,2,5-tiadiazol condensado a mesma.

Um dos grandes problemas na síntese de compostos derivados da 1,10-fenantrolina é a baixa solubilidade dos seus produtos finais. Em uma tentativa de evitarmos a baixa solubilidade e obtermos compostos com um rico polimorfismo, foram planejadas moléculas com diferentes quantidades de cadeias alquílicas, tetracatenares e hexacatenares, com o grupo espaçador acetileno, para ampliar o sistema conjugado, e um grupo receptor de elétrons, derivado da 1,10-fenantrolina no centro das moléculas. Os compostos alvos planejados estão representados na figura 44.

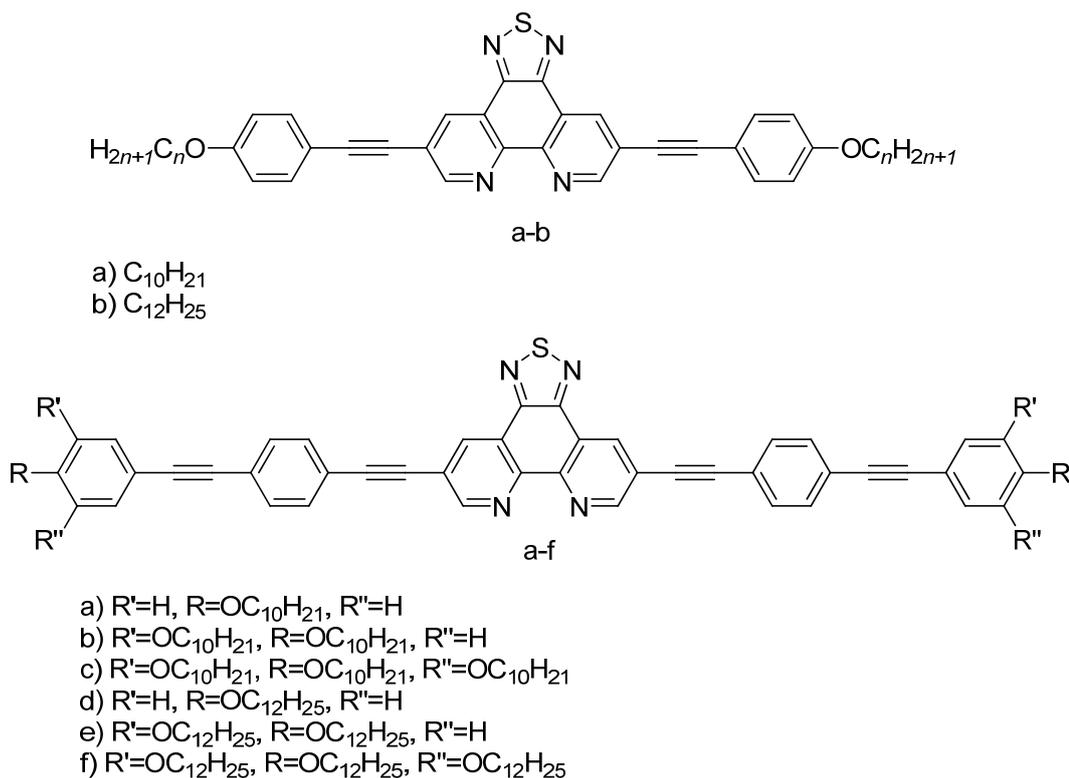
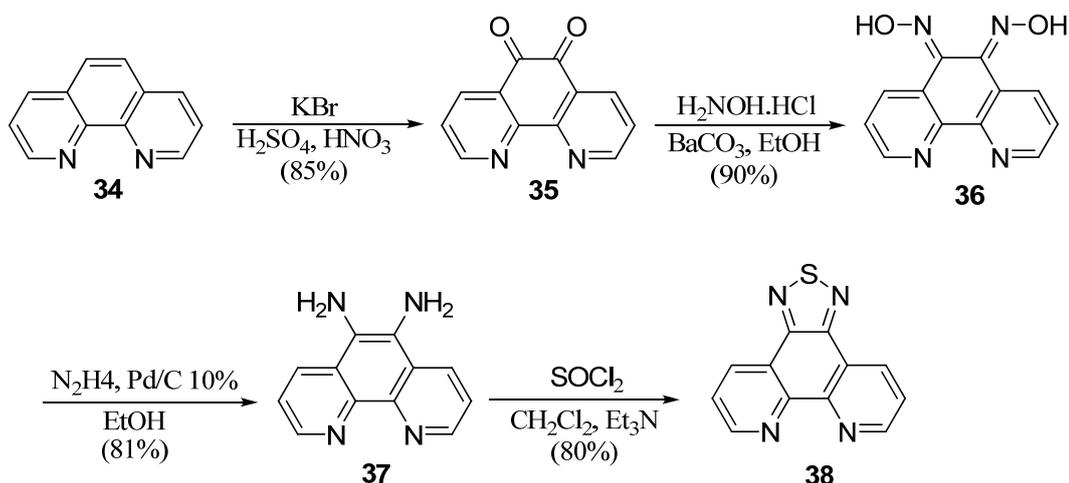


Figura 44. Série de compostos alvo planejados para o derivado da 1,10-fenantrolina.

Para obtermos a série de compostos planejados, o primeiro passo foi à síntese do derivado da 1,10-fenantrolina que compõe o núcleo central das moléculas, como mostrado no esquema 14.



Esquema 14. Síntese do derivado da 1,10-fenantrolina, o [1,2,5]tiadizaol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina.

Para a síntese do [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (**38**), partiu-se da 1,10-fenantrolina mono hidratada (**34**), obtida comercialmente. Em um primeiro passo a 1,10-fenantrolina foi oxidada utilizando-se $H_2SO_4/HNO_3/KBr$, onde inicialmente o KBr é oxidado a Br_2 , para auxiliar na oxidação da 1,10-fenantrolina. Durante a realização desta etapa,

cuidados especiais devem ser tomados no tratamento do produto final da reação onde a solução ácida é tratada com uma base. O tratamento da 1,10-fenantrolina-5,6-diona (**35**) com uma base forte pode levar a formação de subprodutos como a 4,5-diazofluoren-9-ona.

Após a obtenção da dicetona **35**, um tratamento da mesma em uma solução de etanol na presença de cloreto de hidroxilamina e uma base levou a formação da dioxima **36**, com excelentes rendimentos. A dioxima por sua vez foi convertida na correspondente diamina **37** através de uma reação de redução promovida por hidrazina em meio etanólico e catalisada por Pd/C 10%. Fornecendo um produto castanho escuro com 81% de rendimento. Finalmente, numa última etapa, a correspondente diamina **37** foi tratada com SOCl₂ em diclorometano e Et₃N fornecendo o composto [1,2,5]tiadizol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, **38**, com 80% de rendimento. O composto foi caracterizado utilizando vários métodos disponíveis e os dados estão representados na tabela 4.

Tabela 4. Dados do composto [1,2,5]tiadizol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (**38**).

| Método utilizado | Dados obtidos |
|--|---|
| RMN ¹³ C (CDCl ₃) | 123,4; 124,4; 133,6; 147,8; 152,0; 152,3 ppm |
| IV(KBr) | 3401, 1635, 1480, 1396, 1079, 842, 809, 735 cm ⁻¹ |
| UV/Vis (CH ₃ CN) | λ_{\max} 236nm $\epsilon=36000$, λ_{\max} 289nm $\epsilon=16350^*$ |
| MS (EI, 70eV): <i>m/z</i> (%) | 237 (47,5%)[M-1], 238 (100%) [M+], 239 (16,5%) [M+1] |
| P.f. | 230,8-231,9°C |
| CHNS (encontrado) | C=60,56; H=2,68; N=22,71; S=13,36 |

* Concentração: 4x10⁻⁵mol.L⁻¹.

O composto **38** ([1,2,5]tiadizol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina) foi caracterizado por RMN ¹H onde este apresentou um duplo dubleto em 7,75 ppm com *J*=8,0 e 4,4Hz referente a dois hidrogênios aromáticos (**b**). Em 9,0 ppm outro duplo dubleto com *J*= 8,0 e 1,6 Hz, referente a dois hidrogênios (**c**) e por fim mais um duplo dubleto agora em 9,24 ppm com *J*= 4,4Hz e 1,6Hz, referente aos outros dois hidrogênios (**a**). O espectro de RMN ¹H do composto **38**, obtido em CDCl₃ pode ser visualizado na figura 45.

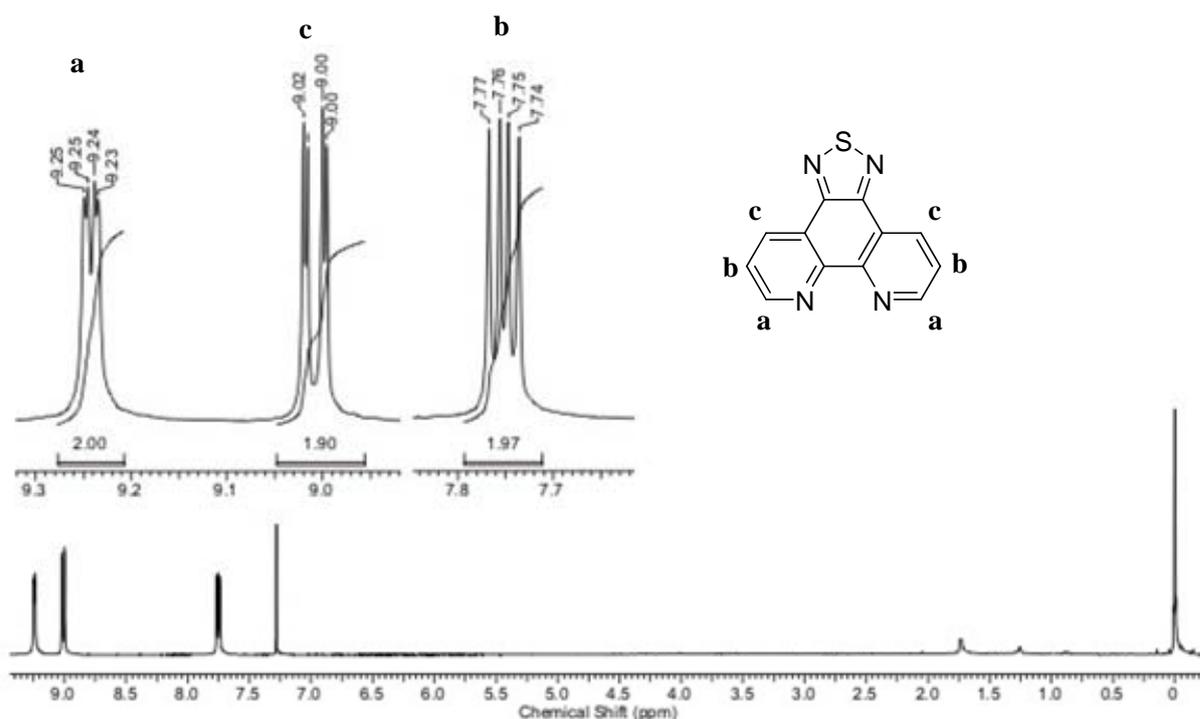


Figura 45. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (**38**) em CDCl_3 .

Através de um lento crescimento em clorofórmio foi obtido um monocristal do composto [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina com tamanho adequado para análise por difração de raio-X. A estrutura cristalina é mostrada na figura 46.

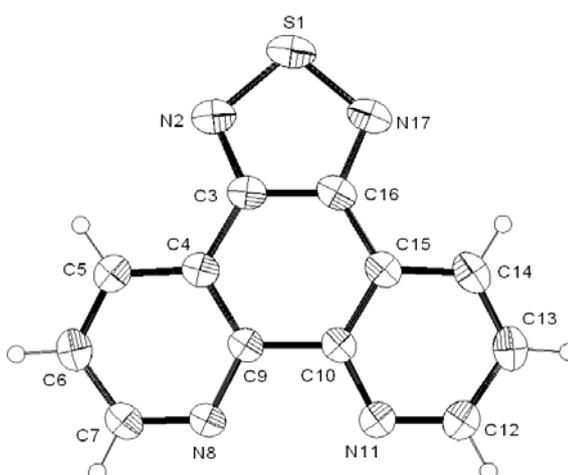


Figura 46. Representação ORTEP da estrutura molecular do composto [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (**38**).

Além das análises espectroscópicas realizadas, a análise da estrutura ORTEP foi conclusiva para a identificação do composto **38**. A análise do ORTEP do composto **38**, derivado da 1,10-fenantrolina, mostrou uma estrutura coplanar, composta por quatro anéis condensados com um total de doze átomos de carbonos, quatro átomos de nitrogênios e um átomo de enxofre, formando uma estrutura totalmente plana, semelhante à 1,10-fenantrolina. Análises dos comprimentos de ligações desta nova molécula dão indícios de ser uma molécula amplamente conjugada. Esta nova molécula, sendo completamente plana, detentora de um sistema com 18 elétrons π , apresenta as características desejadas para a síntese de compostos com conjugação entendida quando funcionalizada adequadamente. Além do mais, esta molécula fornece uma estrutura cristalina bem ordenada a qual contém o heterociclo 1,2,5-tiadiazol condensado a mesma, que é um sistema com parâmetros moleculares semelhantes ao tiofeno. Outra característica importante desta molécula é a presença de diferentes sítios de coordenação que podem formar complexos metálicos com diferentes metais e ainda pode ser intercalada com o DNA ⁽⁹⁰⁾. As tabelas 4 e 5 apresentam os dados cristalográficos obtidos a partir de raio-X para o composto **38**.

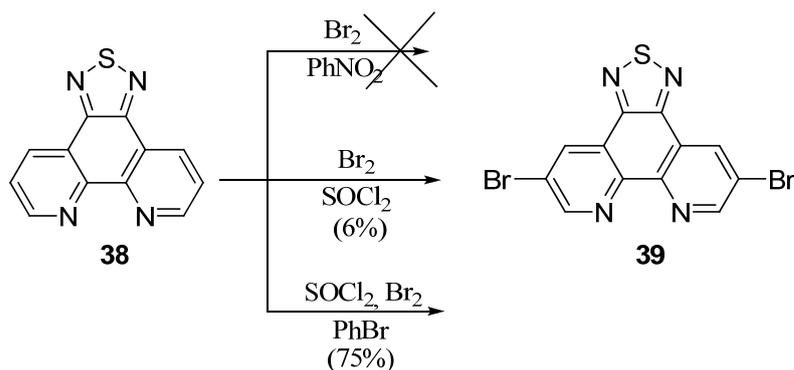
Tabela 5. Dados do cristal e refinamento da estrutura do composto [1,2,5]tiadizol[3,4-f][1,10]fenantrolina (**38**).

| | | |
|-----------------------------------|--|----------------------------|
| Fórmula empírica | $C_{12}H_7N_4S$ | |
| Massa molar | 357,64 | |
| Temperatura | 293(2) K | |
| Comprimento de onda | 0,71073 Å | |
| Sistema cristalino | Monoclínico | |
| Grupo espacial | P 21/m | |
| Dimensões da célula unitária | a = 9,8252(5) Å | $\alpha = 90^\circ$ |
| | b = 6,7474(12) Å | $\beta = 101,404(5)^\circ$ |
| | c = 11,4344(5) Å | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | 743,07(14) Å ³ | |
| Densidade (calculada) | 1,598 Mg/m ³ | |
| Coefficiente de absorção | 0,753 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 360 | |
| Tamanho do cristal | 0,50 x 0,40 x 0,30 mm ³ | |
| Faixa teta para coleta de dados | 1,82 até 26,98° | |
| Faixas índice | -12 ≤ h ≤ 12, -8 ≤ k ≤ 0, -14 ≤ l ≤ 0 | |
| Reflexões coletadas | 1850 | |
| Reflexões independentes | 1765 [R(int) = 0,0555] | |
| Correção de absorção | Psi-scan | |
| Transmissão max. e min. | 0.807 e 0,703 | |
| Método de refinamento | Mínimos quadrados matriz completa sobre F ² | |
| Dados / restrições / parâmetros | 1765 / 0 / 125 | |
| Concordância sobre F ² | 1,046 | |
| Índices finais R [I > 2σ(I)] | R1 = 0,0473, wR2 = 0,1223 | |
| Índice R (todos os dados) | R1 = 0,0656, wR2 = 0,1326 | |
| Coefficiente de extinção | 0,152(9) | |
| Maior diferença pico e buraco | 0,444 e -0,426 e.Å ⁻³ | |

Tabela 6. Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligação (°) para o composto [1,2,5]tiadizol[3,4-f][1,10]fenantrolina (**38**).

| Comp. de ligação (Å) | | Ângulos de ligação (°) | |
|----------------------|----------|------------------------|------------|
| S(1)-N(17) | 1,621(3) | N(17)-S(1)-N(2) | 100,27(16) |
| S(1)-N(2) | 1,622(3) | C(3)-N(2)-S(1) | 106,5(3) |
| N(2)-C(3) | 1,334(4) | N(2)-C(3)-C(16) | 113,5(3) |
| C(3)-C(16) | 1,426(5) | N(2)-C(3)-C(4) | 125,6(3) |
| C(3)-C(4) | 1,447(4) | C(16)-C(3)-C(4) | 120,9(3) |
| C(4)-C(5) | 1,406(5) | C(5)-C(4)-C(9) | 118,5(3) |
| C(4)-C(9) | 1,408(4) | C(5)-C(4)-C(3) | 123,2(3) |
| C(5)-C(6) | 1,369(5) | C(9)-C(4)-C(3) | 118,3(3) |
| C(6)-C(7) | 1,392(5) | C(6)-C(5)-C(4) | 118,6(3) |
| C(7)-N(8) | 1,325(5) | C(5)-C(6)-C(7) | 119,0(3) |
| N(8)-C(9) | 1,354(4) | N(8)-C(7)-C(6) | 124,2(3) |
| C(9)-C(10) | 1,480(4) | C(7)-N(8)-C(9) | 117,6(3) |
| C(10)-N(11) | 1,352(4) | N(8)-C(9)-C(4) | 122,1(3) |
| C(10)-C(15) | 1,408(4) | N(8)-C(9)-C(10) | 117,0(3) |
| N(11)-C(12) | 1,336(5) | C(4)-C(9)-C(10) | 120,9(3) |
| C(12)-C(13) | 1,395(6) | N(11)-C(10)-C(15) | 122,5(3) |
| C(13)-C(14) | 1,365(6) | N(11)-C(10)-C(9) | 117,1(3) |
| C(14)-C(15) | 1,407(5) | C(15)-C(10)-C(9) | 120,3(3) |
| C(15)-C(16) | 1,444(5) | C(12)-N(11)-C(10) | 117,4(3) |
| C(16)-N(17) | 1,341(4) | N(11)-C(12)-C(13) | 123,8(4) |
| | | C(14)-C(13)-C(12) | 119,0(4) |
| | | C(13)-C(14)-C(15) | 119,1(3) |
| | | C(14)-C(15)-C(10) | 118,1(3) |
| | | C(14)-C(15)-C(16) | 123,3(3) |
| | | C(10)-C(15)-C(16) | 118,6(3) |
| | | N(17)-C(16)-C(3) | 113,3(3) |
| | | N(17)-C(16)-C(15) | 125,6(3) |
| | | C(3)-C(16)-C(15) | 121,1(3) |
| | | C(16)-N(17)-S(1) | 106,4(3) |

Com o composto **38** sintetizado e caracterizado partiu-se para a funcionalização do mesmo, com objetivo de obtermos um intermediário adequado para a síntese de compostos lineares com conjugação π estendida. A reação ideal para nossos objetivos é uma reação de halogenação do composto **38** com Br_2 . Esta reação fornecerá o intermediário **39** com as características desejadas. O esquema 15 ilustra a síntese do composto **39**.



Esquema 15. Reação de halogenação do [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (**38**) com Br_2 .

Compostos aromáticos que contém grupos retiradores de elétrons, como grupos imina, $\text{C}=\text{N}$, possuem um sistema π deficiente de elétrons e uma substituição eletrofílica com X_2 ($\text{X}_2 = \text{I}_2, \text{Br}_2, \text{Cl}_2$) requerer condições rigorosas⁽⁹¹⁾. Em muitos casos onde o anel piridínico possui grupos retiradores de elétrons esta reação é praticamente impossível, exceto em casos especiais. A 1,10-fenantrolina é um típico composto aromático que possui um sistema π deficiente e requer condições mais severas para uma reação de substituição eletrofílica.

Em uma primeira tentativa de halogenação do composto **38** foi empregada uma adaptação da metodologia utilizada para a reação de bromação da 1,10-fenantrolina⁽⁹²⁾. Inicialmente, um equivalente de ácido clorídrico concentrado foi adicionado a uma solução etanólica do composto **38** com o objetivo de gerar o sal do mesmo. Este sal foi transferido para um balão contendo nitro benzeno e aquecido a 130°C , onde bromo molecular foi adicionado a esta mistura. Após dezesseis horas nesta temperatura foi realizado o *work-up* da reação sendo isolado somente o reagente de partida.

Sem obtermos sucesso na utilização desta metodologia, outra⁽⁹³⁾ foi então empregada na tentativa de obtermos o produto desejado. O composto **38** foi transferido para um balão contendo SOCl_2 e aquecido a $\sim 80^\circ\text{C}$, então Br_2 foi adicionado lentamente a esta mistura e mantido sob refluxo por um período de vinte e oito horas. Realizado o *work-up* da reação e os produtos isolados. Este método forneceu um pobre rendimento, sendo obtido apenas 6% de rendimento do composto dibromado **39** e 14% de composto monobromado, além do reagente de partida.

Com um rendimento muito abaixo do esperado para uma reação de substituição eletrofílica e a necessidade de rendimentos melhores para obtermos uma quantidade satisfatória do composto desejado, uma adaptação dos dois métodos foi utilizada. O composto **38** foi transferido para uma balão contendo bromobenzeno e aquecido até aproximadamente

140-150°C então adicionou-se SOCl_2 e Br_2 a esta mistura. A mistura foi mantida nestas condições por quarenta e duas horas. Realizado o *work-up* da reação e o produto isolado, fornecendo 75% de rendimento do composto desejado, **39**. O espectro de RMN ^1H utilizado para caracterização do composto é apresentado na figura 47, onde o mesmo apresenta dois singletos, um em 9,32 ppm e outro em 9,68 ppm, referente aos quatro hidrogênios aromáticos.

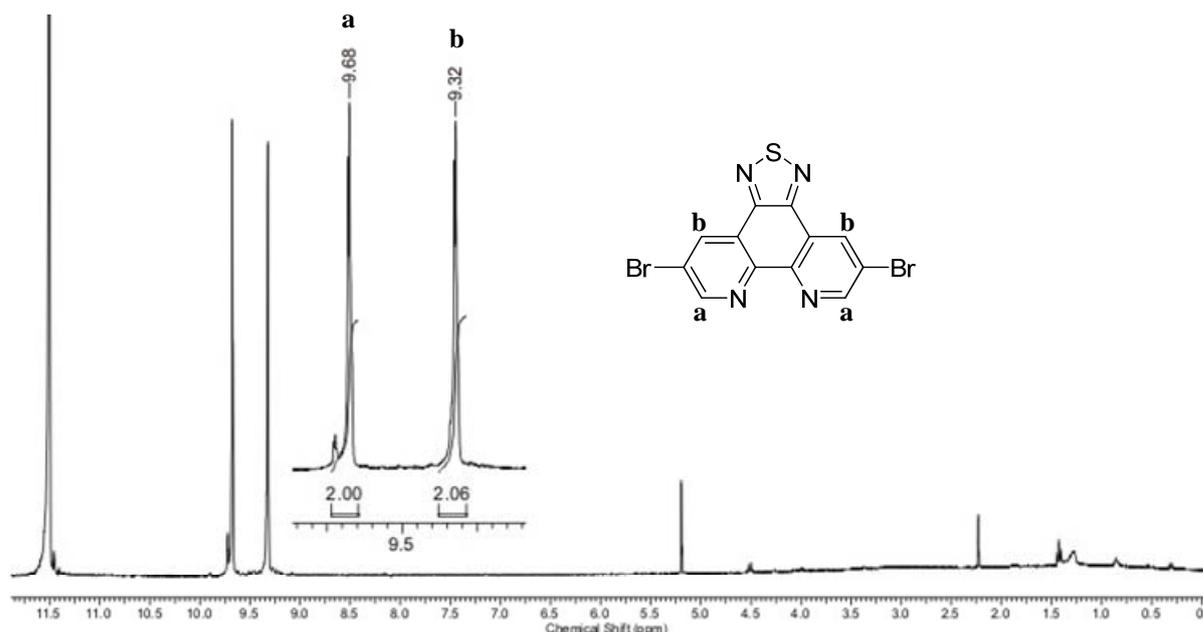
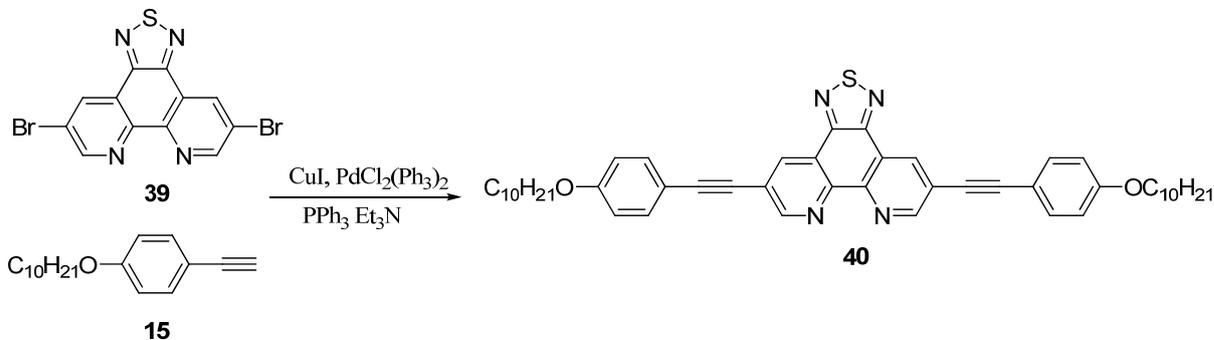


Figura 47. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **39** obtido em ácido trifluoracético deuterado.

Com o **38** funcionalizado nas posições desejadas, partiu-se para a síntese dos compostos finais através da reação de acoplamento de Sonogashira entre o dibrometo **39** e um alcino terminal.



Esquema 16. Reação de acoplamento de Sonogashira entre o dibrometo **39** e o alcino terminal **15**.

Para a síntese do composto **40** foi utilizado o método tradicional de acoplamento de Sonogashira, onde CuI, PdCl₂(PPh₃)₂, TPP são empregados como catalisadores da reação entre um brometo e um alcino terminal, utilizando trietilamina como solvente da reação. No entanto, após algumas horas de reação constatou-se através de cromatografia de camada delgada somente a presença do reagente de partida e uma total ausência do produto desejado. Acreditando em um problema de solubilidade, já que o composto 5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina apresentou uma baixa solubilidade em trietilamina, outras tentativas foram realizadas utilizando THF e trietilamina como solventes em proporções de até 90% de THF e 10% de trietilamina, sem obtermos sucesso. A mesma reação também foi realizada utilizando piridina como solvente ⁽³³⁾, com o objetivo de elevarmos a temperatura reacional, no entanto nenhum produto foi isolado.

Algumas hipóteses para o insucesso reacional, utilizando o dibrometo derivado da 1,10-fenantrolina (**39**), podem ser levantadas, baseadas em observações realizadas durante as reações. Uma primeira hipótese no caso da reação de acoplamento de Sonogashira é a formação de um complexo entre o Cu(I) e o derivado da 1,10-fenantrolina. O problema de formação de complexos com cobre e derivados da 1,10-fenantrolina em reações de acoplamento de Sonogashira, levando a baixos rendimentos também é descrito na literatura ⁽⁹⁴⁾. Durante as reações foi constatado que, ao adicionarmos CuI ao meio reacional, imediatamente esta tornava-se escura, possivelmente formando um complexo de cobre. Em caso de formação de um complexo entre o cobre e o derivado da 1,10-fenantrolina, as propriedades catalíticas do cobre frente ao acoplamento de Sonogashira são inibidas, impedindo assim a formação do produto de acoplamento.

Outra hipótese é que a presença do grupo 1,2,5-tiadiazol condensado nas posições 5 e 6 da 1,10-fenantrolina, torne esta molécula, o 5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (**39**), um sistema muito deficiente de elétrons. É conhecido que reações de acoplamento de Sonogashira fornecem um rendimento muito maior quando brometos ou iodetos de arila possuem grupos doadores de elétrons do que quando possuem grupos retiradores de elétrons. É conhecido também que a 1,10-fenantrolina, por si só é um sistema deficiente de elétrons ⁽⁹¹⁾ e a condensação do 1,2,5-tiadiazol nas posições 5 e 6 (composto **39**) devem torná-la ainda mais deficiente de elétrons o que a tornaria ainda mais difícil o acoplamento de Sonogashira.

Outra hipótese esta, no entanto pouco provável, mas a qual também não pode ser descartada, é a possibilidade da formação do complexo entre o paládio e o derivado da 1,10-fenantrolina, levando a inibição catalítica do mesmo. Complexos de paládio e 1,10-

fenantrolina existem e são preparados para atuarem como catalisadores de reações⁽⁹⁵⁾. No entanto não foram encontradas referências as quais comentem sobre a formação de complexos de paládio e brometos de 1-10-fenantrolina em reações de acoplamento de Sonogashira, o que nos leva a crer que esta hipótese é pouco provável, no entanto não pode ser totalmente descartada.

11.5 - Complexos com Lantanídeos

Materiais orgânicos eletroluminescentes são conhecidos desde os anos sessenta. Porém, uma intensa atividade em pesquisa sobre estes materiais teve início no final da década de oitenta quando Tang e Vanslyke⁽²⁾ desenvolveram um dispositivo eletrônico orgânico emissor de luz, comumente chamado de OLED (organic light-emitting divices), figura 48, utilizando um complexo organometálico, o Alq₃ (8-hidroxiquinolina alumínio).

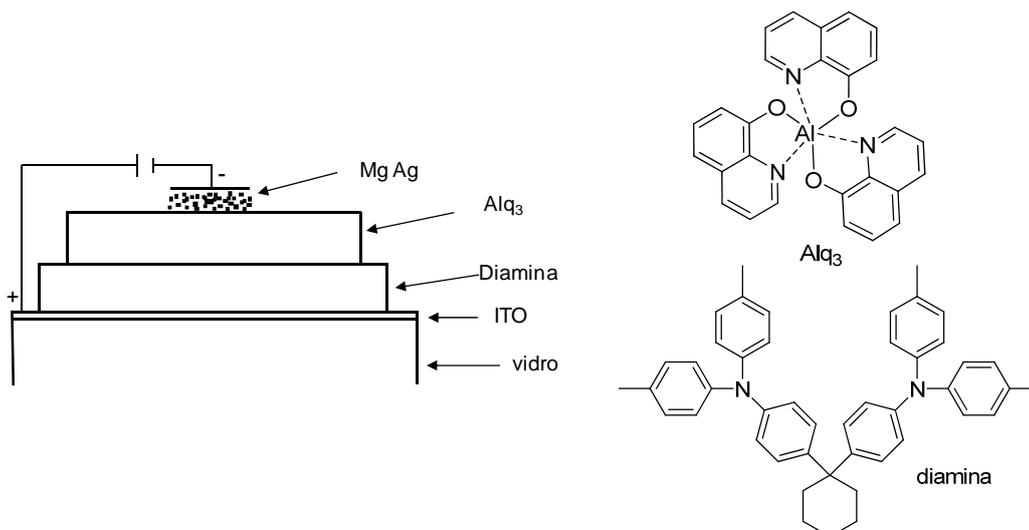


Figura 48. Esquema de uma célula eletroluminescente e as estruturas moleculares dos compostos utilizados para sua montagem.

A partir do descobrimento deste dispositivo, e do aperfeiçoamento da técnica e do desenvolvimento de novos materiais, dispositivos emissores de luz tem se tornado cada vez mais comum e a utilização de complexos metálicos contendo íons lantanídeos tem se tornado uma excelente alternativa para a fabricação de displays *full-colour* com alta eficiência e pureza de cor.

Dentre os íons lantanídeos, os mais utilizados na obtenção de novos materiais para a fabricação de novos dispositivos são o Eu^{3+} , Tb^{3+} , e Tm^{3+} , os quais produzem as três cores

primárias, vermelho, verde e azul respectivamente, que fazem parte do sistema conhecido como RGB, da sigla em inglês (*Red, Green and Blue*). Através da combinação destas três cores pode-se chegar a todas as cores do espectro visível.

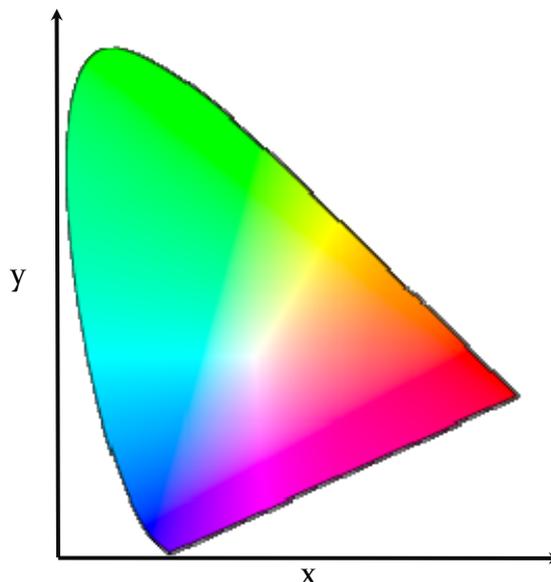


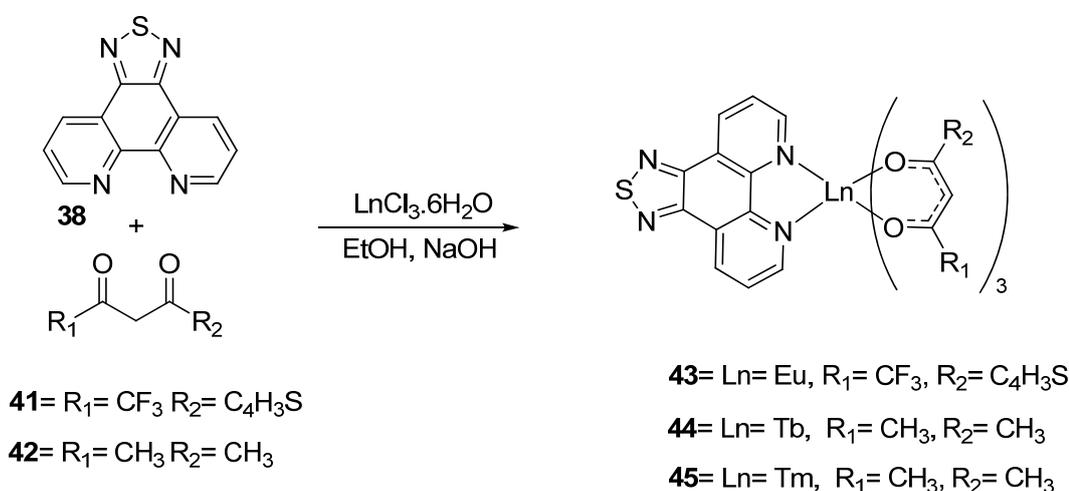
Figura 49. Diagrama de cromaticidade ilustrando as coordenadas das cores do sistema RGB.

Desta forma, complexos metálicos contendo Eu(III), Tb(III), ou Tm(III) são excelentes candidatos a fabricação de dispositivos emissores de luz com alta pureza de cores, bons rendimentos quânticos e uma eletroluminescência superior a materiais orgânicos⁽⁹⁶⁾.

Compostos de coordenação contendo lantanídeos geralmente são constituídos por três ligantes orgânicos e um ligante bidentado (geralmente a 1,10-fenantrolina ou a 2,2'-bipiridina). A variação dos compostos de coordenados do íon lantanídeo é uma excelente estratégia para a obtenção de novos materiais, provocando assim alterações nas propriedades físico-químicas dos mesmos. Esta variação pode ser feita através da incorporação ou funcionalização de novas β -dicetonas ou substituindo o ligante bidentado por um derivado⁽⁹⁶⁾.

11.5.1 - Síntese e caracterização

Após as várias tentativas frustradas de realizar a reação de acoplamento de Sonogashira entre um alcino terminal e composto dibromado 5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazolo[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (**39**), exploramos agora o potencial do composto **38**, o [1,2,5]tiadizol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, como um novo ligante na formação de complexos com os íons lantanídeos, Eu^{3+} , Tb^{3+} , e Tm^{3+} . A síntese dos complexos foi realizada como mostra o esquema 17.



Esquema 17. Síntese de complexos metálicos.

A síntese dos complexos de íons lantanídeos foi realizada de acordo com procedimentos experimentais descritos na literatura ⁽⁹⁷⁾ onde uma solução de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada lentamente a uma solução etanólica, previamente neutralizada com NaOH , contendo três equivalentes da β -dicetona apropriada e um equivalente do ligante bidentado [1,2,5]tiadizol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (TDPHEN) **38**, fornecendo os complexos **43**, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$, **44**, $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ e **45** $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ na forma de sólido incolor.

Estes compostos foram inicialmente caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IV), onde, apesar da quantidade de bandas provenientes dos estiramentos vibracionais, algumas delas dão o indício da formação dos complexos.

O espectro de IV do ligante livre TTA (tenoiltrifluoracetona), figura 50 a, apresenta algumas bandas de fácil identificação em 1654 cm^{-1} referente ao estiramento carbonílico simétrico $\text{C}=\text{O}$, em 1585 cm^{-1} referente aos estiramentos $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ do equilíbrio

ceto-enólico, em 1520 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ simétrico e em 1407 cm^{-1} do estiramento assimétrico $\text{C}=\text{O}$. Quando complexado estas bandas deslocam-se para uma frequência de menor energia ⁽⁹⁸⁾. Este comportamento é observado no complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ onde as bandas de estiramento $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, simétrico e assimétrico inicialmente em $1654, 1585\text{ cm}^{-1}$ são deslocadas para uma frequência de menor energia, $1601, 1540\text{ cm}^{-1}$, indicando a formação do quelato com o lantanídeo. Figura 50 b.

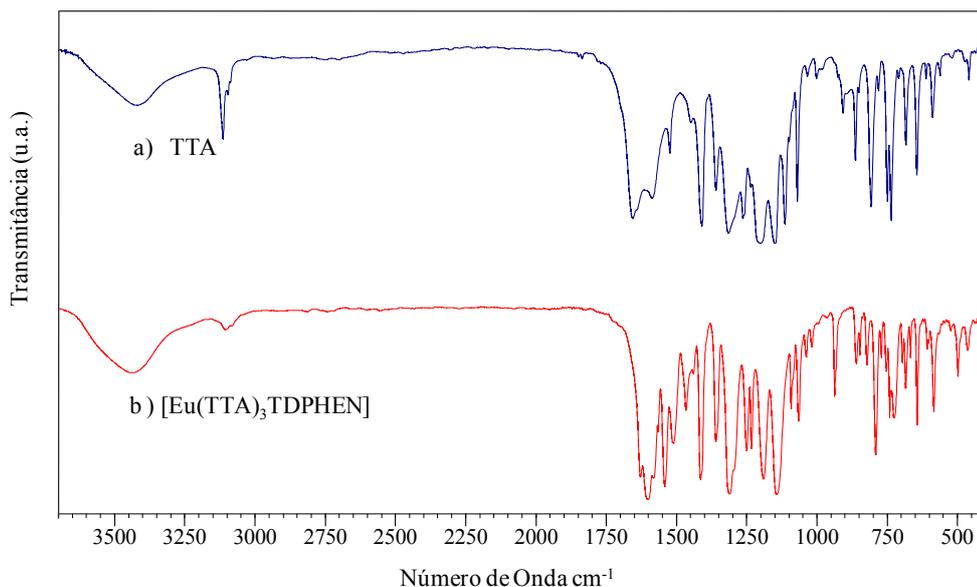


Figura 50. a) Espectro de IV da TTA (tenoiltrifluoracetona) em KBr, b) Espectro de IV do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ em KBr.

No entanto, a coordenação do ligante [1,2,5]tiadizol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina é um tanto mais complexa de ser observada no espectro de IV, mas a banda na região de 1507 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{N}$ do anel. A banda na região de 3450 cm^{-1} do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ pode ser atribuída a água presente no KBr utilizado na análise de infravermelho figura 51.

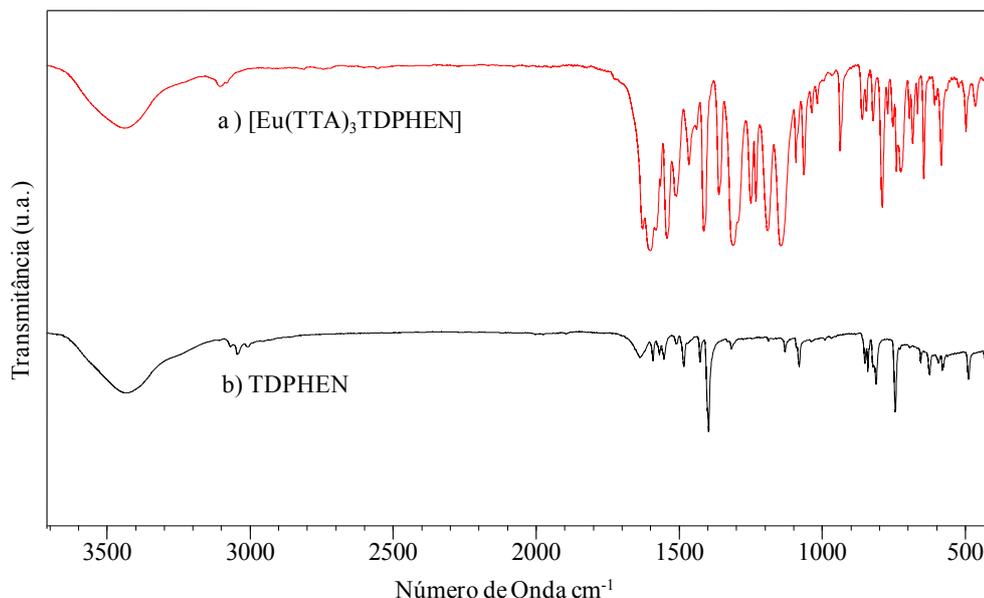


Figura 51. a) Espectro de IV complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ em KBr. b) Espectro de IV do TDPHEN $[\text{1,2,5}]$ tiadizol $[\text{3,4-}f][\text{1,10}]$ fenantrolina em KBr.

As análises de IV dos complexos $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$, e $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$, embora coordenados a acetilacetona, (ACAC), apresentaram um comportamento muito semelhante, figuras 52 e 53.

Os espectros no infravermelho da acetilacetona, figuras 52b e 53b, apresentam uma banda desdobrada em 1728 e 1707 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ das formas *cis* e *trans* da dicetona. Em 1622 cm^{-1} , apresenta uma banda larga referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$ da forma enólica da dicetona⁽⁹⁹⁾. No complexo $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$, estas bandas são deslocadas para uma região de menor energia 1594 e 1520 cm^{-1} indicando a formação do anel quelato com o lantanídeo. Figura 52a. O mesmo comportamento é observado no complexo de $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$, onde as bandas de estiramento $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$ deslocam-se para uma região de menor energia, sendo observadas em 1595 e 1520 cm^{-1} . Figura 53a. Semelhante ao complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$, os complexos de $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ e $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$, também apresentaram uma banda na região de 3440 cm^{-1} , banda esta que é atribuída a água presente no KBr utilizado na análise de infravermelho. Figuras 52a e 53a.

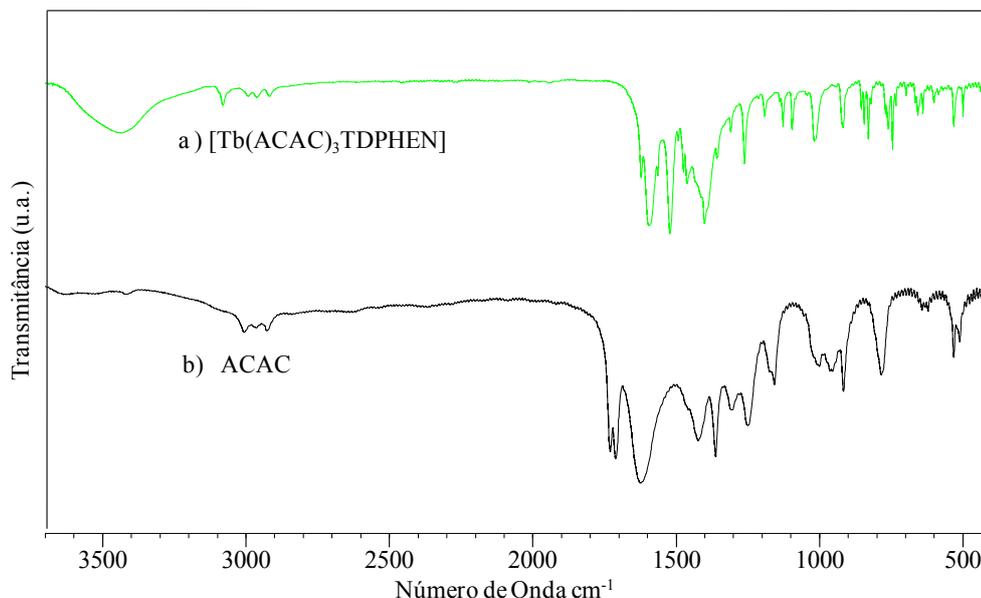


Figura 52. a) Espectro de IV do complexo de [Tb(ACAC)₃TDPHEN] em KBr. b) Espectro de IV da ACAC (acetilacetona) em filme.

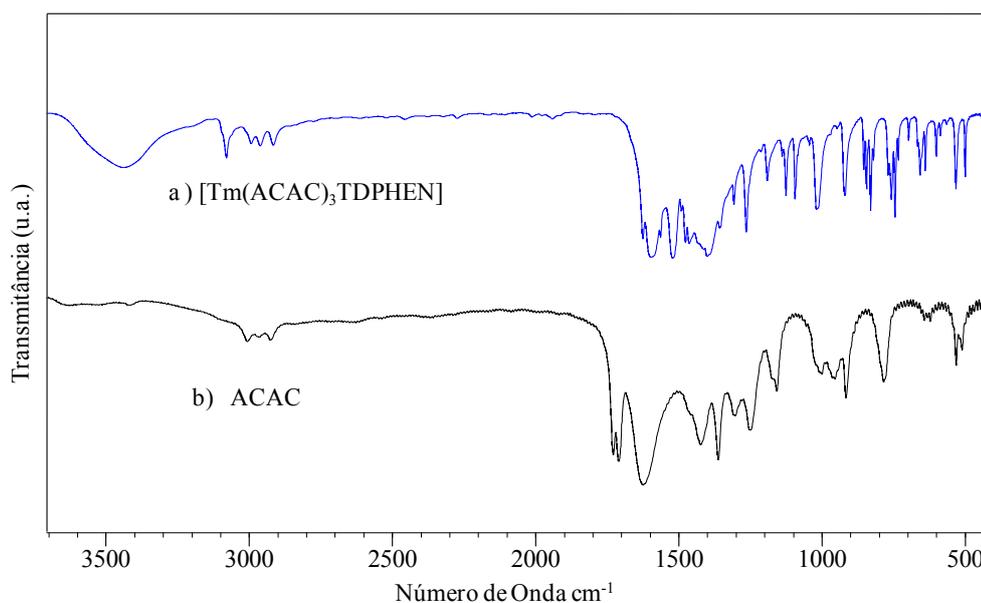


Figura 53. a) Espectro de IV do complexo de [Tm(ACAC)₃TDPHEN] em KBr. b) Espectro de IV da ACAC (acetilacetona) em filme.

Os complexos **43**, [Eu(TTA)₃TDPHEN], **44**, [Tb(ACAC)₃TDPHEN], e **45**, [Tm(ACAC)₃TDPHEN], também foram submetidos a análise de CHNS e os resultados são apresentados na tabela 7. A fórmula mínima calculada para cada um dos compostos, a partir dos resultados experimentais de CHNS, é compatível com a fórmula mínima que representa os complexos [Eu(TTA)₃TDPHEN], [Tb(ACAC)₃TDPHEN], e [Tm(ACAC)₃TDPHEN], e indica ainda a ausência de moléculas de água na esfera de coordenação do íon lantanídeo.

Tabela 7. Análise elementar de CHNS dos compostos **43**, [Eu(TTA)₃TDPHEN], **44**, [Tb(ACAC)₃TDPHEN], **45**, [Tm(ACAC)₃TDPHEN].

| Nome | Calculado | | | | Encontrado | | | |
|---------|-----------|-------|------|-------|------------|-------|------|-------|
| | N | C | H | S | N | C | H | S |
| 43 [Eu] | 5,32 | 41,03 | 1,72 | 12,17 | 5,27 | 40,92 | 1,84 | 12,26 |
| 44 [Tb] | 8,07 | 46,69 | 3,92 | 4,62 | 7,73 | 46,41 | 3,76 | 4,56 |
| 45 [Tm] | 7,95 | 46,03 | 3,86 | 4,55 | 7,94 | 46,13 | 3,89 | 3,50 |

Estes complexos tiveram sua estabilidade térmica analisada mediante análise termogravimétrica (TGA). Dos três compostos, o complexo de [Eu(TTA)₃TDPHEN], apresentou a maior estabilidade térmica, sendo que a temperatura encontrada para sua decomposição inicial foi de 335,5°C (com perda de 5% de sua massa). Um maior aumento na temperatura levou a decomposição total da fase orgânica em 395,6°C. Considerando a perda de massa, 66,34%, e comparando o percentual de resíduo obtido experimentalmente, 33,66%, com o percentual calculado, 33,43%, podemos sugerir que o resíduo trata-se de óxido de európio (Eu₂O₃).

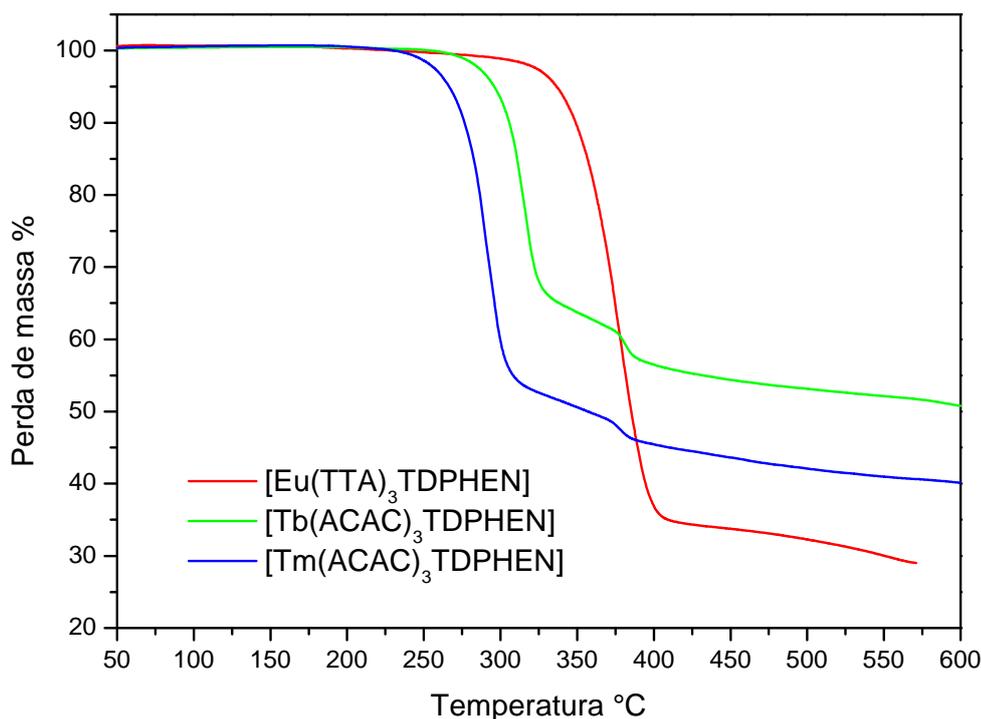


Figura 54. Termogramas de TGA dos complexos (—)[Eu(TTA)₃TDPHEN], (—)[Tb(ACAC)₃TDPHEN], (—) [Tm(ACAC)₃TDPHEN], obtidas sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min.

O complexo de [Tb(ACAC)₃TDPHEN], não apresentou uma estabilidade térmica tão elevada quanto ao complexo de [Eu(TTA)₃TDPHEN], apresentando a temperatura de decomposição inicial a 295,8°C (com perda de 5% de sua massa) e decomposição total a 389,7°C. Considerando a perda total de massa deste composto, 45,94%, e comparando o

percentual de resíduo obtido experimentalmente, 54,06%, com o percentual calculado, 52,73%, podemos sugerir que o resíduo trata-se de óxido de térbio (Tb_2O_3).

Dentre os três compostos, o complexo de $[Tm(ACAC)_3TDPHEN]$, foi o que apresentou a menor estabilidade térmica, apresentando a temperatura de decomposição inicial em $266,5^\circ C$ (com perda de massa de 5%) e decomposição total a $381,0^\circ C$. Considerando a perda total de massa do composto, 60,87%, e comparando o percentual de resíduo obtido experimentalmente, 39,13%, com o percentual, calculado podemos sugerir que o resíduo corresponde a uma mistura dos óxidos, TmO e Tm_2O_3 . Para termos somente o TmO , o percentual de resíduo calculado seria de 26,27%, valor muito abaixo do encontrado experimentalmente e para termos no resíduo somente o Tm_2O_3 , o percentual de resíduo calculado seria de 54,82% , valor muito acima do obtido experimentalmente, o que nos leva a crer na presença dos dois óxidos de túlio.

Através de um lento crescimento em acetonitrila foram obtidos monocristais com tamanho adequado para análise por difração de raio-X dos complexos $[Eu(TTA)_3TDPHEN]$ e $[Tb(ACAC)_3TDPHEN]$. A estrutura cristalina dos compostos é mostrada nas figuras 55 e 56.

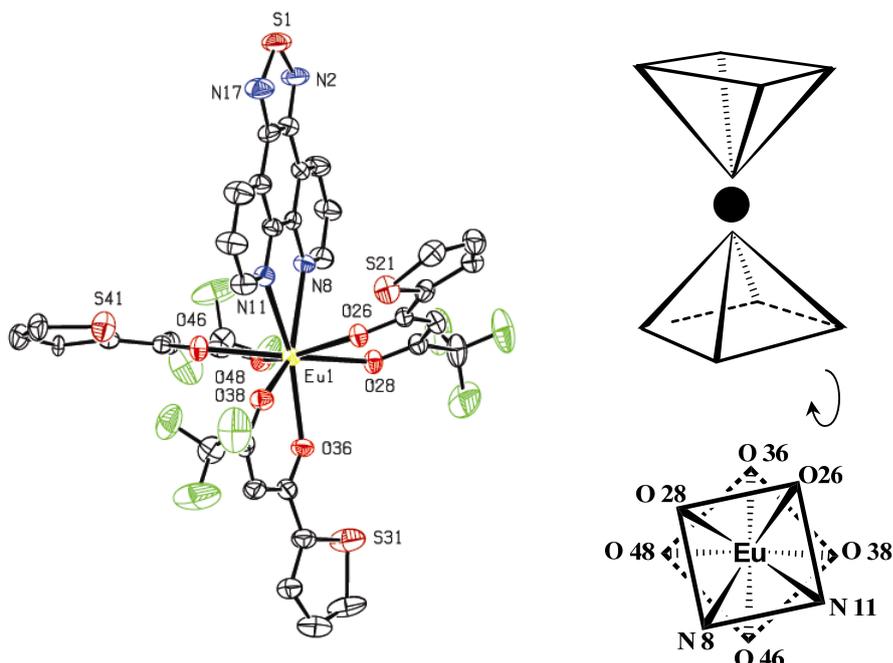


Figura 55. Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo $[Eu(TTA)_3TDPHEN]$

Como esperado, o composto $[Eu(TTA)_3TDPHEN]$ é um complexo octacoordenado coordenado a três β -dicetonas e um ligante N,N' -bidentado, o [1,2,5]tiadizol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, apresentando a fórmula empírica $C_{39}H_{22.5}EuF_9N_{5.5}O_6S_4$. Indicando a presença de 1,5 moléculas de acetonitrila como solvente de cristalização.

O complexo apresenta um sistema de cristalização ortorrômbico de corpo centrado. Sendo que a geometria em torno do Eu(III) pode ser descrita como um sistema quadrado-antiprismático, com dois planos quadrados, compostos pelos átomos O36/O38/O46/O48 e N8/N11/O26/O28. Estes planos apresentam ainda um ângulo de rotação de $32,1^\circ$ um em relação ao outro, figura 55.

O comprimento médio das ligações encontrado para a ligação Eu-O foi de $2,369 \text{ \AA}$, valor este, muito próximo ao esperado para ligações entre o európio e o oxigênio de β -dicetonas⁽⁶²⁾. O comprimento médio da ligação entre o európio e o nitrogênio (Eu-N) do ligante [1,2,5]tiadizol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina foi de $2,625 \text{ \AA}$. A presença de substituintes na 1,10-fenantrolina como o anel tiadizol condensado nas posições 5 e 6 ou grupos ésteres nas posições 4 e 7⁽⁶⁰⁾, exercem uma certa influência no comprimento médio da ligação Eu-N, tornando-a um pouco mais alongada do que a ligação Eu-N da fenantrolina não substituída⁽¹⁰⁰⁾. Ainda, o ângulo de ligação formado entre o átomo de európio com os dois nitrogênios do ligante N(8)-Eu(1)-N(11), foi de $62,23^\circ(18)$. A tabela 8 apresentam os dados cristalográficos do complexo [Eu(TTA)₃TDPHEN] obtidos a partir de raio-X.

Tabela 8. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo [Eu(TTA)₃TDPHEN]

| | |
|-----------------------------------|---|
| Fórmula empírica | C ₃₉ H _{22,5} EuF ₉ N _{5,5} O ₆ S ₄ |
| Massa molar | 1115,32 |
| Temperatura | 293(2) K |
| Comprimento de onda | 0,71069 Å |
| Sistema cristalino | ortorrômbico |
| Grupo espacial | P bcn |
| Dimensões da célula unitária | a = 22,227(2) Å α = 90° b = 20,721(7) Å β = 90° c = 18,768(1) Å γ = 90° |
| Volume | 8644(3) Å ³ |
| Densidade (calculada) | 1,714 Mg/m ³ |
| Coefficiente de absorção | 1,736 mm ⁻¹ |
| F(000) | 4408 |
| Tamanho do cristal | 0,47 x 0,23 x 0,13 mm ³ |
| Faixa teta para coleta de dados | 1,34 to 25,97° |
| Faixas índice | -27 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 25, -23 ≤ l ≤ 1 |
| Reflexões coletadas | 9010 |
| Reflexões independentes | 8475 [R(int) = 0,0620] |
| Correção de absorção | Psi-scan |
| Transmissão max. e min. | 0,806 and 0,496 |
| Método de refinamento | Mínimos quadrados matriz completa sobre F ² |
| Dados / restrições / parâmetros | 8475 / 90 / 621 |
| Concordância sobre F ² | 1,048 |
| Índices finais R [I > 2σ(I)] | R1 = 0,0490, wR2 = 0,1130 |
| Índice R (todos os dados) | R1 = 0,1384, wR2 = 0,1368 |
| Maior diferença pico e buraco | 1,163 and -0,644 e.Å ⁻³ e -0,644 e.Å ⁻³ |

Tabela 9: Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo de [Eu(TTA)₃TDPHEN]

| Comp. de ligação (Å) | | Ângulos de ligação (°) | |
|----------------------|-----------|------------------------|------------|
| Eu(1)-O(38) | 2,344(5) | O(38)-Eu(1)-O(46) | 74,53(18) |
| Eu(1)-O(46) | 2,362(5) | O(38)-Eu(1)-O(28) | 129,27(18) |
| Eu(1)-O(28) | 2,371(5) | O(46)-Eu(1)-O(28) | 151,94(17) |
| Eu(1)-O(26) | 2,373(5) | O(38)-Eu(1)-O(26) | 78,91(18) |
| Eu(1)-O(48) | 2,374(5) | O(46)-Eu(1)-O(26) | 135,20(17) |
| Eu(1)-O(36) | 2,389(5) | O(28)-Eu(1)-O(26) | 70,67(16) |
| Eu(1)-N(8) | 2,620(6) | O(38)-Eu(1)-O(48) | 130,87(18) |
| Eu(1)-N(11) | 2,631(6) | O(46)-Eu(1)-O(48) | 70,97(17) |
| O(26)-C(26) | 1,261(8) | O(28)-Eu(1)-O(48) | 81,15(16) |
| O(28)-C(28) | 1,257(8) | O(26)-Eu(1)-O(48) | 148,90(17) |
| O(36)-C(36) | 1,265(9) | O(38)-Eu(1)-O(36) | 71,49(18) |
| O(38)-C(38) | 1,255(9) | O(46)-Eu(1)-O(36) | 102,02(18) |
| O(46)-C(46) | 1,258(8) | O(28)-Eu(1)-O(36) | 76,87(18) |
| O(48)-C(48) | 1,262(8) | O(26)-Eu(1)-O(36) | 102,86(18) |
| C(26)-C(27) | 1,422(10) | O(48)-Eu(1)-O(36) | 82,65(17) |
| C(27)-C(28) | 1,376(10) | O(38)-Eu(1)-N(8) | 142,51(19) |
| C(36)-C(37) | 1,431(11) | O(46)-Eu(1)-N(8) | 92,63(19) |
| C(37)-C(38) | 1,367(11) | O(28)-Eu(1)-N(8) | 75,94(18) |
| C(46)-C(47) | 1,389(10) | O(26)-Eu(1)-N(8) | 87,03(17) |
| C(47)-C(48) | 1,385(10) | O(48)-Eu(1)-N(8) | 73,28(18) |
| | | O(36)-Eu(1)-N(8) | 145,96(18) |
| | | O(38)-Eu(1)-N(11) | 80,28(18) |
| | | O(46)-Eu(1)-N(11) | 71,25(18) |
| | | O(28)-Eu(1)-N(11) | 122,17(18) |
| | | O(26)-Eu(1)-N(11) | 69,17(17) |
| | | O(48)-Eu(1)-N(11) | 118,66(17) |
| | | O(36)-Eu(1)-N(11) | 151,72(18) |
| | | N(8)-Eu(1)-N(11) | 62,23(18) |

De forma semelhante ao complexo de [Eu(TTA)₃TDPHEN] o complexo de [Tb(ACAC)₃TDPHEN] é um composto octa-coordenado coordenado a três β-dicetonas e um ligante N,N'-bidentado, o [1,2,5]tiadizol[3,4-f][1,10]fenantrolina, apresentando a fórmula empírica C₂₇H₂₇N₄O₆STb.

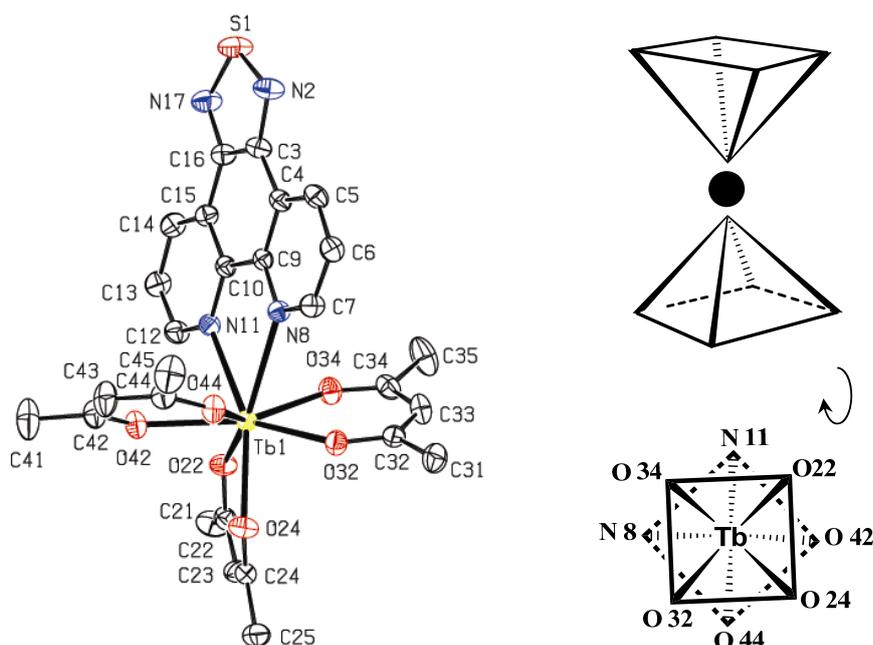


Figura 56. Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo $[Tb(ACAC)_3TDPHEN]$.

O complexo apresenta um sistema de cristalização triclinico. Sendo que a geometria em torno do Tb(III) pode ser descrita como um sistema quadrado-antiprismático, com dois planos quadrados, compostos pelos átomos O22/O24/O32/O34 e N8/N11/O42/O44. Estes planos apresentam ainda um ângulo de rotação de $42,41^\circ$ em relação ao outro, figura 56.

O Tércbio apresenta-se coordenado a seis átomos de oxigênio sendo que a distância média encontrada entre o átomo de tércbio e os átomos de oxigênio (Tb-O) foi de $2,341\text{Å}$. Este comprimento de ligação está próximo ao comprimento de ligação apresentado por complexos de tércbio com diferentes números de coordenação ⁽¹⁰¹⁾. O Comprimento médio da ligação entre o tércbio e os nitrogênios (Tb-N) do ligante [1,2,5]tiadizol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina foi de $2,614\text{Å}$, um comprimento maior daquele apresentado para ligações Tb-N com a 1,10-fenantrolina não substituída. Ainda o ângulo de ligação formado entre o átomo de tércbio e os dois átomos de nitrogênio N(11)-Tb(1)-N(8) é de $62,27^\circ(7)$, valor muito próximo ao encontrado para o complexo $[Eu(TTA)_3TDPHEN]$ ($62,23^\circ$). A tabela 10 apresenta os dados cristalográficos do complexo $[Tb(ACAC)_3TDPHEN]$ obtidos a partir de raio-X.

Tabela 10. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo [Tb(ACAC)₃TDPHEN].

| | | |
|-----------------------------------|---|----------------|
| Fórmula empírica | C ₂₇ H ₂₇ N ₄ O ₆ STb | |
| Massa molar | 694,51 | |
| Temperatura | 293(2) K | |
| Comprimento de onda | 0,71069 Å | |
| Sistema cristalino | Triclínico | |
| Grupo espacial | P-1 | |
| Dimensões da célula unitária | a = 9,464(3) Å | α = 94,047(1)° |
| | b = 9,531(1) Å | β = 99,444(1)° |
| | c = 16,012(1) | γ = 99,003(2)° |
| Volume | 1400,3(5) Å ³ | |
| Densidade (calculada) | 1,647 Mg/m ³ | |
| Coefficiente de absorção | 2,647 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 692 | |
| Tamanho do cristal | 0,26 x 0,20 x 0,10 mm ³ | |
| Faixa teta para coleta de dados | 1,30 até 25,07° | |
| Faixas índice | -11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 0 | |
| Reflexões coletadas | 5168 | |
| Reflexões independentes | 4971 [R(int) = 0,0140] | |
| Completeness to theta = 25.07° | 100,0 % | |
| Correção de absorção | Psi-scan | |
| Transmissão max. e min. | 0,768 e 0,545 | |
| Método de refinamento | Mínimos quadrados matriz completa sobre F ² | |
| Dados / restrições / parâmetros | 4971 / 0 / 358 | |
| Concordância sobre F ² | 1,044 | |
| Índices finais R [I > 2σ(I)] | R1 = 0,0208, wR2 = 0,0510 | |
| Índice R (todos os dados) | R1 = 0,0285, wR2 = 0,0537 | |
| Maior diferença pico e buraco | 0,380 e -0,361 e.Å ⁻³ | |

Tabela 11: Comprimento de ligações (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo de [Tb(ACAC)₃TDPHEN]

| Comp. de ligação (Å) | | Ângulos de ligação (°) | |
|----------------------|----------|------------------------|-----------|
| Tb(1)-O(32) | 2,320(2) | O(32)-Tb(1)-O(24) | 75,46(9) |
| Tb(1)-O(24) | 2,334(2) | O(32)-Tb(1)-O(34) | 73,13(8) |
| Tb(1)-O(34) | 2,336(2) | O(24)-Tb(1)-O(34) | 112,01(9) |
| Tb(1)-O(44) | 2,337(2) | O(32)-Tb(1)-O(44) | 77,89(8) |
| Tb(1)-O(22) | 2,337(2) | O(24)-Tb(1)-O(44) | 88,50(8) |
| Tb(1)-O(42) | 2,385(2) | O(34)-Tb(1)-O(44) | 138,18(8) |
| Tb(1)-N(11) | 2,605(3) | O(32)-Tb(1)-O(22) | 123,40(8) |
| Tb(1)-N(8) | 2,624(2) | O(24)-Tb(1)-O(22) | 73,14(8) |
| | | O(34)-Tb(1)-O(22) | 76,77(8) |
| | | O(44)-Tb(1)-O(22) | 145,05(8) |
| | | O(32)-Tb(1)-O(42) | 144,93(8) |
| | | O(24)-Tb(1)-O(42) | 86,32(9) |
| | | O(34)-Tb(1)-O(42) | 141,94(8) |
| | | O(44)-Tb(1)-O(42) | 71,83(8) |
| | | O(22)-Tb(1)-O(42) | 77,41(8) |
| | | O(32)-Tb(1)-N(11) | 133,33(8) |
| | | O(24)-Tb(1)-N(11) | 148,49(8) |
| | | O(34)-Tb(1)-N(11) | 73,54(8) |
| | | O(44)-Tb(1)-N(11) | 107,96(8) |
| | | O(22)-Tb(1)-N(11) | 78,48(8) |
| | | O(42)-Tb(1)-N(11) | 74,26(8) |
| | | O(32)-Tb(1)-N(8) | 78,02(8) |
| | | O(24)-Tb(1)-N(8) | 148,91(8) |
| | | O(34)-Tb(1)-N(8) | 74,74(8) |
| | | O(44)-Tb(1)-N(8) | 70,19(8) |
| | | O(22)-Tb(1)-N(8) | 136,45(8) |
| | | O(42)-Tb(1)-N(8) | 107,02(8) |
| | | N(11)-Tb(1)-N(8) | 62,27(7) |

11.5.2-Propriedades Fotofísicas

O estudo das propriedades ópticas dos complexos de $Eu(TTA)_3TDPHEN$, $[Tb(ACAC)_3TDPHEN]$ e $[Tm(ACAC)_3TDPHEN]$, foi realizado por análise de espectroscopia de absorção de UV-visível e emissão em solução de acetonitrila e filme, a temperatura ambiente.

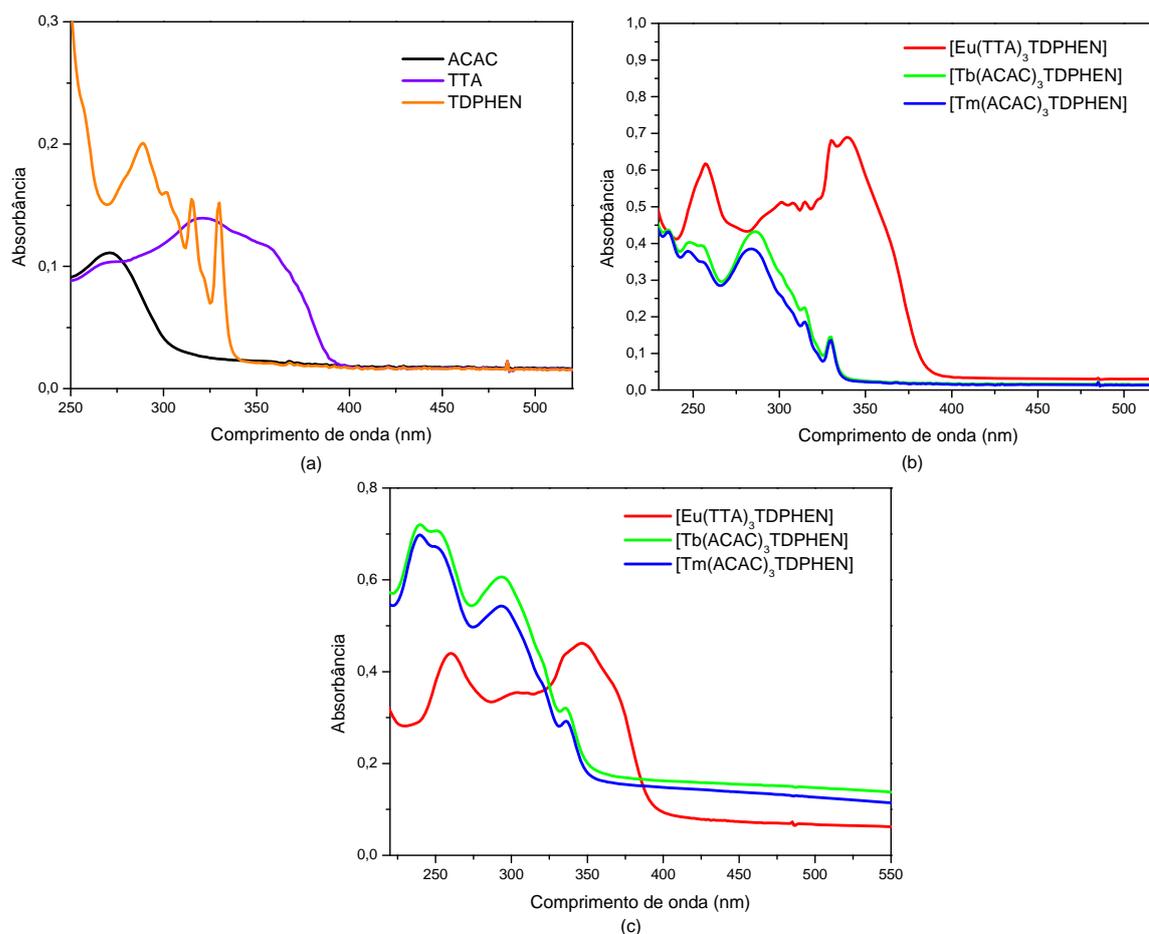


Figura 57. Espectros de UV. a) Espectro de UV dos ligantes ACAC, TTA, e TDPHEN em solução de acetonitrila, (conc. $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). b) Espectro de UV dos complexos de $[Eu(TTA)_3TDPHEN]$, $[Tb(ACAC)_3TDPHEN]$ e $[Tm(ACAC)_3TDPHEN]$ em acetonitrila (conc. $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). c) Espectro de UV dos complexos de $[Eu(TTA)_3TDPHEN]$, $[Tb(ACAC)_3TDPHEN]$ e $[Tm(ACAC)_3TDPHEN]$ em filme.

Os espectros de absorção de UV-visível obtidos para os três complexos de lantanídeos apresentam uma similaridade com os espectros de absorção de seus ligantes livres, figura 57a e 57b, indicando que a coordenação dos ligantes com o íon lantanídeo não exerce uma influência significativa no estado energético $\pi \rightarrow \pi^*$. Eles apresentam uma banda de absorção com comprimento de onda entre 240 e 380nm, com uma absorvidade máxima entre 280 e

340nm, devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do sistema. Tabela 12.

Analisando o espectro do complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$, é possível identificarmos claramente a presença das bandas de absorção do ligante TDPHEN especialmente em 313 e 330 nm. Ainda é possível observarmos a presença de uma banda de absorção em 339nm (λ_{max}), a qual pode ser atribuída ao ligante β -dicetonato. Este valor é muito próximo a valores descritos na literatura ⁽⁹⁷⁾ para complexos de európio com β -dicetonas e 1,10-fenantrolina.

Os complexos de $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ e $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$, exibem as bandas características do ligante TDPHEN na região de 286, 314 e 330nm, indicando que a coordenação com íon lantanídeo não exerce uma influência significativa no estado energético $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante. Já as bandas do ligante ACAC são mais difíceis de serem atribuídas por estarem localizadas em um menor comprimento de onda e sobrepostas com as do TDPHEN.

Comparando os espectros de absorção dos complexos obtidos em solução com os espectros de absorção obtidos em filme, figura 57b e 57c, percebemos que não há mudanças significativas entre eles, exceto um pequeno deslocamento de alguns nanômetros de λ_{max} para um comprimento de onda maior e a supressão de algumas bandas de absorção. Os valores de absorção λ_{max} em solução e em filme para os complexos estão listados na tabela 12.

Tabela 12. Comprimento de onda, λ_{max} (nm) e absorvidade molar (ϵ) observados para os complexos de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$, $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ e $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ em solução de acetonitrila, $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e em filme.

| Complexos | λ_{max} (nm) | ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) |
|--|-----------------------------|--|
| $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ (sol.) | 301, 330, 339 | 51.225, 68.117, 68.892 |
| $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ (sol.) | 286, 314, 330 | 43.206, 22.443, 14.527 |
| $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ (sol.) | 284, 315, 330 | 38.475, 18.610, 13.600 |
| $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ (filme)* | 304, 346 | — |
| $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ (filme)* | 294, 335 | — |
| $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ (filme)* | 293, 336 | — |

* Os filmes foram preparados sobre lâminas de quartzo através da técnica de *spin-coating*.

Os espectros de emissão de todos os complexos foram obtidos, tanto em solução como em filme através da excitação em 340nm para o complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ e 286 e 283nm para os complexos de $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ e $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ respectivamente. Os espectros de emissão de todos os complexos podem ser observados na

figura 58.

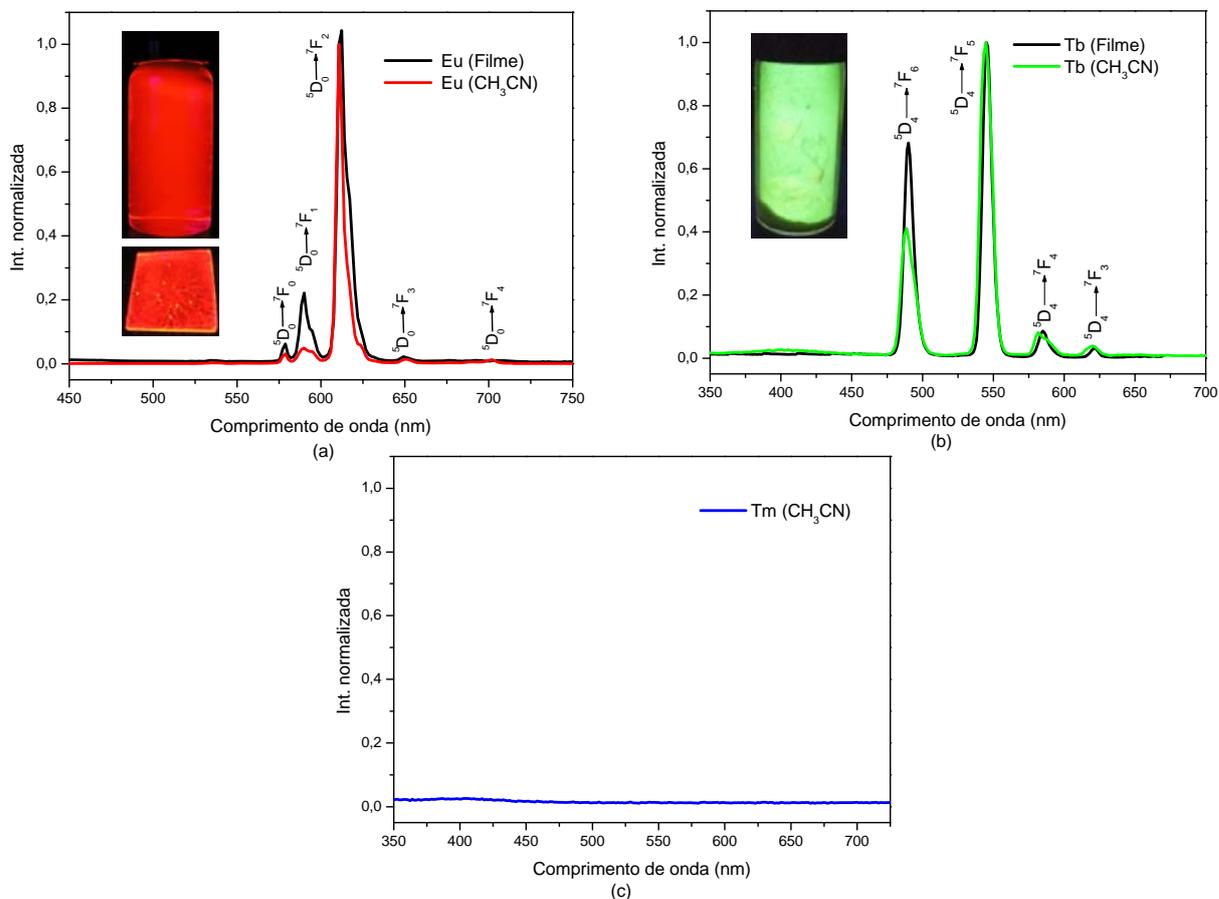


Figura 58. Espectro de emissão dos complexos de [Eu(TTA)₃TDPHEN], [Tb(ACAC)₃TDPHEN] e [Tm(ACAC)₃TDPHEN] em solução de acetonitrila (CH₃CN) e filme, com excitação em 340, 286 e 283nm respectivamente.

O espectro de emissão do complexo de [Eu(TTA)₃TDPHEN], em solução de acetonitrila, figura 58a, exibe uma série de bandas características das transições intraconfiguracionais do íon Eu(III) a partir de seu estado excitado, ⁵D₀ → ⁷F_J onde (J= 0, 1, 2, 3, 4), centradas em 579, 590, 611, 651 e 702nm respectivamente. A banda mais intensa, chamada de transição hipersensível, atribuída a transição ⁵D₀ → ⁷F₂, a qual é responsável pela cor vermelho intenso do complexo, encontra-se em 611nm. A ausência de emissões provenientes dos ligantes indicam uma eficiente transferência de energia a partir dos ligantes para o íon metálico central Eu(III).

O espectro de emissão em filme do complexo de [Eu(TTA)₃TDPHEN], figura 58a, não exibe nenhuma diferença significativa em relação ao espectro de emissão em solução, exibindo os mesmos picos característico de emissão com um deslocamento para um comprimento de onda maior de um nanômetro, (⁵D₀ → ⁷F₂, 611→612nm), de forma semelhante que acontece com o espectro de absorção de UV do mesmo.

O espectro de emissão do complexo de [Tb(ACAC)₃TDPHEN], em solução de acetonitrila, figura 58b, da mesma forma que o complexo de európio, exibe uma série de bandas características das transições intraconfiguracionais do íon Tb(III) a partir de seu estado excitado $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$, onde (J= 6, 5, 4, 3) centradas em 489, 544, 582 e 620nm. A transição hipersensível $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, situada em 544nm, apresenta-se como a banda mais intensa do espectro, sendo esta a responsável pela coloração verde do complexo, a qual é extremamente sensível ao ambiente químico em torno do íon de Tb(III). A ausência de bandas provenientes dos ligantes indica uma eficiente transferência de energia intramolecular a partir dos ligantes para o íon Tb(III).

O espectro de emissão em filme do complexo de [Tb(ACAC)₃TDPHEN], figura 58b, exibe os mesmos picos característicos de emissão com um deslocamento para um comprimento de onda maior de alguns nanômetros, ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, 544→545nm), de forma semelhante que acontece com o espectro de absorção de UV do mesmo.

Para o complexo de [Tm(ACAC)₃TDPHEN], não foi observado nenhum pico de emissão característico do íon Tm(III) $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (478nm), $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ (650nm), e $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ (770nm) ⁽¹⁰²⁾ em solução de acetonitrila, nem mesmo de seus ligantes. Figura 58c. Isso pode se explicado levando-se em consideração os níveis de energia dos ligantes no estado excitado tripleto e comparando-os com os níveis de energia dos íons lantanídeos.

Analisando os níveis de energia de todos os elementos envolvidos nos três complexos temos: o európio (Eu) que possui seu nível de energia sensitivo 5D_0 em 17250cm^{-1} ⁽¹⁰³⁾, o térbio (Tb) que possui seu nível sensitivo 5D_4 em 20400cm^{-1} ⁽¹⁰³⁾ e o túlio (Tm) que possui seu nível sensitivo 1G_4 em 21200cm^{-1} ⁽¹⁰²⁾. Temos ainda os ligantes β-dicetonatos TTA com o estado excitado tripleto $\pi\pi^*$ em 20400cm^{-1} , ⁽¹⁰⁴⁾ o ACAC com o estado excitado tripleto $\pi\pi^*$ em 25310cm^{-1} ⁽¹⁰⁵⁾ e o ligante bidentado BTPHEN o qual não teve seu nível de energia excitado $\pi\pi^*$ determinado, por não ter sido obtido até o presente momento o complexo do mesmo com o íon gadolínio (Gd(III)).

Apesar de não termos este dado importante que nos ajudaria a compreendermos melhor o porquê do complexo de [Tm(ACAC)₃TDPHEN] não apresentar nenhuma emissão, pode-se fazer algumas suposições baseadas na literatura.

Latva e colaboradores ⁽¹⁰⁶⁾ constataram que para um determinado ligante apresentar uma boa transferência de energia para um íon lantanídeo, este necessita apresentar o estado excitado tripleto $\pi\pi^*$ acima do nível de energia do lantanídeo. Caso contrário, a luminescência pode não ser observada devido à retro-transferência de energia. De acordo com a regra empírica de Latva e colaboradores uma ótima transferência de energia do ligante para o íon de

Európio se processa quando $\Delta E = (\pi\pi^* - {}^5D_0) > 2500\text{cm}^{-1}$ ⁽¹⁰⁰⁾. Para o Térbio quando $\Delta E = (\pi\pi^* - {}^5D_4) > 1850\text{cm}^{-1}$ ⁽¹⁰⁶⁾. Valores menores que estes resultam em uma transferência inversa de energia e, conseqüentemente, é observada uma pobre ou nenhuma emissão. No entanto, Latva e colaboradores não determinaram os valores para o túlio.

Contudo, se o Túlio apresentar um comportamento semelhante ao apresentado pelo Európio e pelo Térbio, e utilizando o térbio como referência, pode-se deduzir que o ligante BTPHEN apresenta um estado excitado tripleto $\pi\pi^*$ entre 22000 e 23000 cm^{-1} , um valor próximo ao do estado tripleto da 1,10-fenantrolina (22100cm^{-1}) ⁽¹⁰⁷⁾, devido similaridade da estrutura dos compostos.

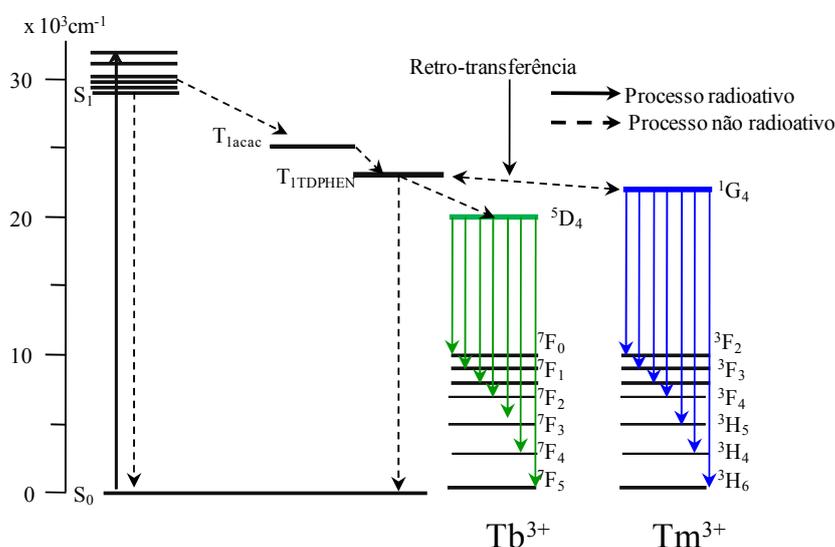


Figura 59. Representação esquemática de transferência de energia entre os ligantes e os íons lantanídeos Tb(III) e Tm(III).

Estes valores estariam acima do estado excitado do Térbio, favorecendo a transferência de energia entre o ligante e o íon central, já que este complexo $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ apresenta uma forte emissão, mas próximo ao valor do estado excitado do Túlio, favorecendo a retro-transferência de energia, como mostrado na figura 59, levando a um decaimento não radioativo o que explicaria a ausência de emissão do complexo de $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$.

11.5.3 - Propriedades eletroquímicas

Medidas de voltametria cíclica dos complexos, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$, $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ e $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$, foram realizadas para determinar as propriedades eletroquímicas dos mesmos. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio e em solução de diclorometano contendo 0,1M de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio TBAPF_6 como eletrólito de suporte e os seguintes eletrodos: eletrodo de carbono como eletrodo de trabalho, platina como auxiliar e eletrodo Ag/AgCl como referência. Os voltamogramas foram obtidos em velocidades de varredura de 50, 100, 200 e 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Todos os voltamogramas obtidos, mesmo em diferentes velocidades, para cada um dos compostos apresentam o mesmo perfil e os mesmos potenciais de oxidação e redução se repetem a cada varredura. Este comportamento indica que estes complexos são eletroquimicamente estáveis.

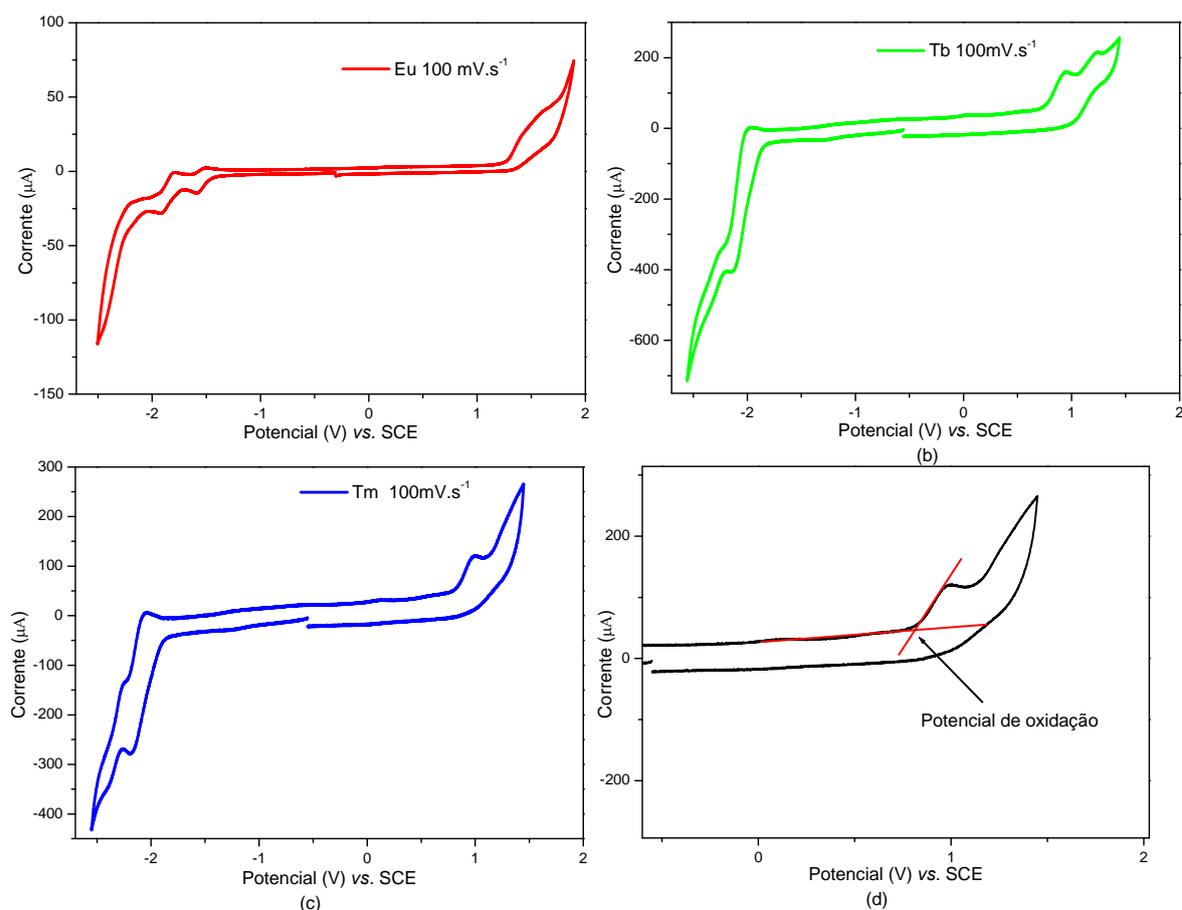


Figura 60. Voltamogramas dos complexos: a) Eu^{3+} , b) Tb^{3+} , e c) Tm^{3+} , obtidos em solução de diclorometano com velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. d) Figura ilustrativa da obtenção do potencial de oxidação.

Para o complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ são observadas duas reduções quasi-reversíveis com $E_{1/2}$ em -194 e -150V vs. eletrodo de calomelano saturado (SCE) e uma oxidação irreversível a 1,44V, figura 60a. Para o complexo de $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ é observado uma redução quasi-reversível com $E_{1/2}$ em -2,05V e duas oxidações irreversíveis em 0,94 e 1,23 V respectivamente. Figura 60b. Para o complexo de $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ é observado uma redução quase-reversível com $E_{1/2}$ em -2,11V e uma oxidação irreversível 0,99V vs. SCE. Figura 60c. Através da voltametria cíclica também foi obtido o potencial de oxidação e redução de todos os complexos. Estes foram calculados a partir do potencial inicial dos picos de oxidação e redução vs SCE. Ver Figura ilustrativa 60d. Todos os dados obtidos através de voltametria cíclica são apresentados na tabela 13.

Tabela 13: Propriedades eletroquímicas dos complexos de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$, $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ e $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$, medidas a temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio e em solução de diclorometano contendo 0,1M de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio TBAPF_6 como eletrólito de suporte e eletrodo de carbono como eletrodo de trabalho, platina como auxiliar e eletrodo Ag/AgCl como referência e velocidade de varredura de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

| Ln^{3+} | E_{pa} (V) | E_{pc} (V) | $E_{1/2}^{\text{a}}$ | E_{ox}^{b} (V) | $E_{\text{red}}^{\text{b}}$ (V) | HOMO (eV) | LUMO (eV) | ΔE (eV) |
|------------------|------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------|--------------|--------------------|
| Eu | -1,90 | -1,98 | -1,94 | 1,30 | -1,80 | -5,70 | -2,60 | 3,10 |
| | -1,62 | -1,50 | -1,52 | — | — | — | — | — |
| | 1,44 | 1,40 | 1,42 | — | — | — | — | — |
| Tb | -1,96 | -2,15 | 2,05 | 0,75 | -1,86 | -5,15 | -2,54 | 2,61 |
| | 0,94 | — | — | — | — | — | — | — |
| | 1,23 | — | — | — | — | — | — | — |
| Tm | -2,04 | -2,19 | -2,11 | 0,81 | -1,89 | -5,21 | -2,51 | 2,70 |
| | 0,99 | — | — | — | — | — | — | — |

E_{pa} : potencial do pico anódico. E_{pc} : potencial do pico catódico. $E_{1/2}$: potencial de meia onda. E_{ox} : potencial de oxidação. E_{red} : potencial de redução.

^a Calculado utilizando a equação $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$

^b Calculado a partir do potencial inicial nos picos de oxidação e redução vs SCE. Ver Figura ilustrativa 60d.

Os potenciais de redução apresentados por todos os complexos se mostraram muito próximos ficando entre -1,80 e -1,89 V. O potencial de oxidação apresentou uma variação maior entre os três complexos, sendo de 0,75V para o complexo com térbio, 0,81 V para o complexo de túlio e 1,30V para o complexo de európio, indicando que este complexo apresenta uma maior estabilidade frente à oxidação quando comparado aos demais.

Parâmetros eletroquímicos como o potencial de ionização, (I_p), e a afinidade eletrônica, (E_a), são importantes para entender as propriedades elétricas e ópticas dos materiais. Estes parâmetros que estão relacionados ao HOMO (*orbital molecular ocupado de mais alta energia*) e ao LUMO (*orbital molecular não ocupado de mais baixa energia*) podem ser estimados de acordo com a relação $I_p = (E_{ox(SCE)} + 4,4)$ e $E_a = (E_{red(SCE)} + 4,4)$ ⁽¹⁰⁸⁾ ⁽¹⁰⁹⁾ ⁽¹¹⁰⁾, onde os potenciais de oxidação (E_{ox}) e redução (E_{red}) são obtidos através da interseção de duas retas tangentes em um voltamograma cíclico, relativo ao SCE. Uma das retas é traçada acompanhando o potencial e a outra é traçada paralelamente ao aumento da corrente elétrica, sendo o potencial “lido” no início do aumento da corrente, na interseção das retas ⁽¹¹¹⁾. Figura 60d.

Através destas relações, os níveis de energia de HOMO e LUMO foram calculados. Os valores encontrados para os complexos de [Eu(TTA)₃TDPHEN], [Tb(ACAC)₃TDPHEN] e [Tm(ACAC)₃TDPHEN] foram de 5,70; 5,15 e 5,21 eV para HOMO e 2,60; 2,54 e 2,51eV para LUMO respectivamente. Com os valores de HOMO e LUMO o *gap* de energia entre estes orbitais foram calculados sendo encontrados 3,10; 2,61 e 2,70eV para [Eu(TTA)₃TDPHEN], [Tb(ACAC)₃TDPHEN] e [Tm(ACAC)₃TDPHEN] respectivamente. Sendo que os valores encontrados para o complexo de európio, HOMO 5,70eV e LUMO 2,60 eV, são menores que os descritos ⁽¹¹²⁾ ⁽¹¹³⁾ para o complexo Eu(TTA)FEN, HOMO 6,30eV e LUMO 3,10eV, mas com um *gap* de energia muito similar 3,1eV e 3,2eV respectivamente.

12 – Conclusões

Uma série de novos compostos contendo o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol (**1**) como unidade central de construção foram sintetizados e caracterizados por técnicas espectrométricas de RMN ^1H e ^{13}C , IV e análise elementar (CHNS). As propriedades térmicas e líquido-cristalinas destes compostos foram analisadas por MOLP, DSC e por difração de raio-x, sendo observadas as mesofases SmC, SmA e N, características de cristais líquidos termotrópicos calamíticos. As propriedades ópticas destes compostos foram analisadas através de seus espectros de absorção UV-vis. e emissão em solução de clorofórmio observando-se emissão máxima ($\lambda_{\text{em.max.}}$) na região do visível compreendida entre 422 e 530nm e rendimento quântico de fluorescência variando de 0,24 a 0,34 na maioria dos casos, o que faz destes compostos possíveis candidatos a aplicações optoeletrônicas.

A reação de acoplamento de Sonogashira utilizada para a formação da ligação $\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}_{\text{sp}}^2$ entre um haleto de arila e um alcino terminal foi muito eficiente e de fundamental importância na obtenção de todos os compostos.

As reações de cicloadição foram essenciais na síntese dos heterociclos, especialmente a reação de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por Cu(I) empregada na síntese dos heterociclos triazol e isoxazol.

A utilização de diferentes heterociclos não apresentou uma influência significativa no comportamento líquido cristalino dos compostos sintetizados, sendo que a maior diferença observada foi uma variação significativa no ponto de fusão. O ângulo de curvatura produzido pela introdução de heterociclos de cinco membros também não apresentou uma influência significativa no comportamento mesomórfico, especialmente para os compostos com apenas um anel heterociclo de cinco membros. Os compostos contendo o heterociclo isoxazol foram os que apresentaram maior faixa de temperatura de transição entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico. As propriedades luminescentes destes compostos não sofrem uma influência significativa quando se varia apenas o heterociclo, exceto para o 1,2,4-oxadiazol.

Um novo derivado da 1,10-fenantrolina o [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (**38**) foi sintetizado, caracterizado por RMN ^1H , ^{13}C , IV e sua estrutura elucidada por difração de raio-X. Este composto apresenta características estruturais tais como: a presença de um heterociclo 1,2,5-tiadiazol, um sistema planar de elevada conjugação π e a presença de sítios de coordenação tornando-o um candidato em potencial para diversas aplicações nas mais variadas áreas da ciência.

A reação de acoplamento de Sonogashira na síntese da série de compostos contendo o 2,1,3-benzotiadiazol, foi ineficiente na reação entre o 5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (**39**) e um alcino terminal, não permitindo a síntese de compostos líquido-cristalinos com conjugação π estendida utilizando o novo derivado da 1,10-fenantrolina como núcleo central da molécula. Outros tipos de reações e alterações nas condições reacionais deverão ser realizadas na tentativa de obter compostos líquido-cristalinos com conjugação π estendida contendo o [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (**38**).

Por outro lado o derivado da 1,10-fenantrolina o [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (**38**) foi empregado pela primeira vez na síntese de complexos com íons lantanídeos európio Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} . Estes complexos foram caracterizados por ponto de fusão, IV, CHNS e TGA apresentando uma decomposição térmica $> 260^\circ\text{C}$ demonstrando estabilidade à ação da temperatura.

Análises de raio-X dos complexos de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ e $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ revelam que estes compostos apresentam uma geometria bipiramidal distorcida com um número de coordenação oito estando coordenados a três β -dicetonas e a um ligante bidentado o [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina.

Análises dos espectros de emissão dos complexos de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$, $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ e $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$, em solução de acetonitrila e em filme, à temperatura ambiente, revelam os picos de emissão característicos dos íons de Eu^{3+} , sendo o de maior intensidade em 611nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) responsável pela coloração vermelha e do Tb^{3+} , sendo a de maior intensidade em 544nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) responsável pela coloração verde. O complexo de $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ não apresentou nenhum pico de emissão característico do íon lantanídeo Tm^{3+} .

Estudos eletroquímicos dos complexos revelaram um *band gap* entre os orbitais HOMO e LUMO de 3,10, 2,61 e 2,70 eV, para Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} respectivamente.

Testes realizados empregando os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} em dispositivos eletroluminescentes foram realizados e, resultados preliminares dão indícios que estes compostos apresentam um bom desempenho na fabricação de dispositivos eletrônico emissores de luz, OLEDs.

13 - Seção Experimental

13.1-Instrumentação

Os espectros de RMN ^1H e RMN de ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 400 MHz (^1H) e 100,8 MHz (^{13}C), usando TMS como padrão interno. Todos os deslocamentos químicos são dados em parte por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna. Os solventes utilizados para a obtenção dos espectros de RMN foram: clorofórmio deuterado (CDCl_3), Dimetilsulfoxido deuterado ($\text{DMSO}-d_6$) e ácido trifluoracético deuterado ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$).

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em aparelho Perkin-Elmer, modelo 283, em pastilhas de KBr ou filmes.

As análises elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) dos compostos foram realizadas usando um instrumento Carlo Erba modelo E-1110.

Espectros de massas foram obtidos em espectrômetro de massas quadrupolo, CGMS-QP5050A Shimadzu.

Os pontos de fusão, as temperaturas de transição e as texturas mesomórficas foram determinadas 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 microfotografias foram obtidas utilizando uma câmara Olympus PM 30 acoplada ao microscópio.

As temperaturas de transição e os valores de ΔH foram obtidos em um calorímetro diferencial de varredura Shimadzu DSC-50.

Espectros de absorção e fluorescência foram tomados em HP UV-Vis modelo 8453 e em um Hitachi-F-4500, respectivamente a 25 °C.

As análises de Difração de Raio-X das mesofases foram realizadas utilizando o difratômetro X'Pert-Pro equipado com detector X'Celerator e utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5418$).

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando um equipamento Épsilon (BAS) sendo que as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio e em solução de diclorometano contendo 0,1M de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio TBAPF_6 como eletrólito de suporte e os seguintes eletrodos: eletrodo de carbono como eletrodo de trabalho, platina como auxiliar e eletrodo Ag/AgCl como referência. Os voltamogramas foram obtidos em velocidades de varredura de 50, 100, 200 e

500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Todos os potenciais redox são relatados em comparação com o eletrodo de calomelano saturado utilizando o (Fc^+/Fc) como padrão interno, (0,400 V vs NHE) e da relação $\text{SCE} = \text{NHE} - 0,241 \text{ V}$

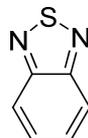
13.2- Reagentes

Os reagentes e utilizados na síntese dos compostos foram adquiridos comercialmente (Aldrich, Merck, Acros e Vetec) e foram utilizados sem maiores purificações. Os solventes utilizados foram empregados sem nenhuma purificação, exceto para reações que necessitaram de solventes secos. THF e éter etílicos foram secos por destilação sob sódio metálico. Et_3N foi seca por destilação na presença de KOH e CH_2Cl_2 seco por destilação sob CaH_2 .

Alguns compostos finais e intermediários foram purificados através de coluna cromatográfica utilizando sílica-gel 70-230mesh (Vetec ou Macherey-Nagel) ou recristalizados em solventes de grade comercial P.A.

13.3- Síntese dos Compostos

2,1,3-benzotiadiazol (1)

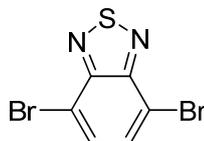


Síntese do 2,1,3-benzotiadiazol (1): Para um balão de 1L, foram transferidos 10,0g (92,59mmol) de *o*-fenilenodiamina, 300ml de diclorometano e 51,2ml (369,88mmol) de trietilamina. A mistura foi agitada até completa dissolução da diamina e 13,42ml (184,94mmol) de cloreto de tionila foram adicionados gota a gota por um período de 1h. Após completa adição, a mistura foi refluxada por 4h. Resfriada a temperatura ambiente e concentrada em rota vapor. Ao sólido resultante foram adicionados 700ml de água e HCl concentrado foi adicionado até pH 2. O composto foi purificado através de destilação por arraste a vapor. O destilado foi extraído com clorofórmio (4x 50ml), seco com sulfato de sódio e filtrado. O solvente foi removido fornecendo 10,91g (87% de rendimento) do composto puro em forma de óleo que lentamente solidifica. **P.f.:** 43,2-44,1°C. (Lit.)⁽⁵³⁾ 43,6–44,4°C.

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 1519, 1471, 1131, 911, 845, 809, 743 cm^{-1} .

RMN¹H (CDCl₃) δ : 7,57 (dd, $J=3,1$ e 6,8 Hz, 2H); 7,99 (dd, $J=3,3$ e 4,6 Hz, 2H).

4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (6)



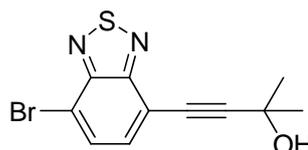
Síntese do 4,7-dibromobenzo-2,1,3-benzotiadiazol (6): Para um balão de 3 bocas de 250ml, adaptado com funil de adição, foram transferidos 4,0g (29,41mmol) de 2,1,3-benzotiadiazol e 60,0ml de HBr 48%. A esta mistura foi adicionado uma solução de bromo (14,10g; 88,23mmol) em HBr 48% por um período de 3h. Após completa adição a mistura foi refluxada por 6h com formação de precipitado. A mistura foi então resfriada a temperatura ambiente e uma solução saturada de NaHSO₃ adicionada lentamente até completa descoloração da solução. O precipitado foi filtrado, lavado com água, éter etílico gelado e seco a pressão reduzida, fornecendo 7,19g (83% rendimento) do composto desejado.

P.f. 187,5-188,5°C. (Lit.)⁽⁵³⁾ 187–188°C.

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 1468, 1304, 1174, 928, 870, 832 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 7.73 (s, 2H).

4-(7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol)-2-metil-3-butin-2-ol (14)

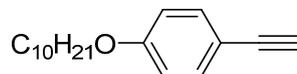


Síntese do 4-(7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol)-2-metil-3-butin-2-ol (14): Para um balão de três bocas de 250ml adaptado com condensador de refluxo, funil de adição e sob fluxo de argônio, transferiu-se 70ml de THF 30ml de Et_3N seca, 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (4,0, 13,6mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,158g, 0,226mmol), CuI (22mg, 0,112mmol) e trifenilfosfina (59mg, 0,226mmol). A mistura foi agitada e refluxada por 30 minutos. Adicionou-se gota-a-gota (0,45ml, 4,607mmol) de 2-metil-3-butin-2-ol. O refluxo foi mantido por mais 3h e 30min. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada em celite, sendo lavada THF (150ml). Evaporação dos solventes forneceu um sólido. Análise em TLC indicou uma mistura de compostos. Estes compostos foram separados através de coluna cromatográfica em sílica gel utilizando-se hexano/acetato 9:1. A primeira fração forneceu 2,638g do reagente de partida. A segunda fração forneceu 1,298g (95%) do produto resultante do mono-acoplamento na forma de um sólido. A última fração forneceu 40mg (3%) do produto resultante bis-acoplamento na forma de um sólido.

P.f.: 80,3-81,4°C

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3359, 2974, 2927, 1526, 1479, 1366, 1329, 1268, 1166, 954, 887, 836 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,72 (s, 6H); 2,18 (s, 1H); 7,53 (d, $J=8,0$ Hz, 2H); 7,78 (d, $J=8,0$ Hz, 2H).

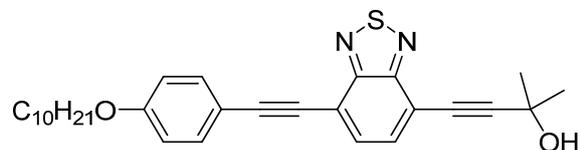
1-deciloxi-4-etinilbenzeno (15)

Síntese do 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (15): i) Para um balão de 200 mL, foram transferidos 10,0g de *p*-bromofenol (57,80mmol), 13,20ml de bromodecano (63,58 mmol), 16,0g de K₂CO₃ (115,94 mmol) e butanona (100 mL). A mistura foi refluxada por 24 horas, filtrada e concentrada em rota vapor. O resíduo óleo resultante foi destilado a pressão reduzida fornecendo 16,3 g (91,4%) do composto desejado como um óleo incolor. **P.e.:** 149-154°C (1 mmHg). **IV (Filme):** 2942, 2903, 2835, 2537, 2277, 2037, 1872, 1584, 1488, 1459, 1289, 1246, 1175, 1103, 1072, 1032, 1004, 821, 599, 506 cm⁻¹.

ii) Para um balão de três bocas de 125 mL sob fluxo de gás inerte foram transferidos *p*-deciloxibromobenzeno (5,00g, 16,02mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,112g, 0,16mmol), trifenilfosfina (0,042g, 0,16mmol), CuI (0,0152g, 0,08mmol) e trietilamina (50ml). Esta mistura foi aquecida até temperatura de refluxo, então 2,02g (24,11mmol) do alcino 2-metil-3-butin-2-ol foi lentamente adicionado ao sistema. O refluxo foi mantido por aproximadamente quatro horas e análise de TLC indicou o término da reação. A reação foi resfriada a temperatura ambiente filtrada em celite e concentrada em rota vapor. O resíduo purificado através de coluna cromatográfica em sílica gel utilizando-se hexano/acetato (95:5) como eluente. Sendo obtidos 4,38g, (86%), de um óleo o qual lentamente solidifica. **RMN ¹H:** (CDCl₃) δ: 0,88 (t, *J*=6,4 Hz, 3H); 1,27 (m, 14H); 1,6 (s, 6H); 1,73 (m, 2H), 2,09 (s, 1H), 3,93(t, *J*=6,4 Hz, 2H); 6,80 (d, *J*=8,4Hz, 2H,); 7,33 (d, *J*=8,4 Hz, 2H).

iii) Para um balão de 100 ml foram transferidos 40 ml de tolueno, 4,00g (12,65mmol) do 1-deciloxi-4-(metil-3-butin-2-ol)benzeno e 0,76g (19,00mmol) de NaOH. Um aparelho de micro destilação foi adaptado e a mistura foi lentamente aquecida, e durante um período de 3h e 30 minutos, foram destilados 20ml do azeótropo acetona/tolueno. Análise com TLC indicou término da reação. A solução foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada em celite. Concentrou-se em rota vapor e o óleo resultante purificado através de coluna cromatográfica utilizando sílica gel e *n*-hexano como eluente fornecendo 2,56g (78%) de um óleo levemente amarelo.

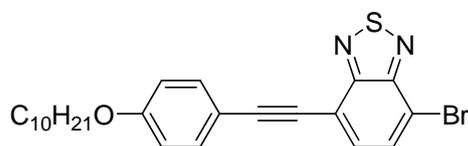
RMN ¹H: (CDCl₃) δ: 0,92 (t, *J*=6.4 Hz, 3H); 1,30(m, 14H); 1,79(m, 2H); 3,00(s, 1H); 3,94 (t, *J*=6,4 Hz, 2H); 6,8(d, *J*=8,6 Hz, 2H); 7,43(d, *J*=8,6 Hz, 2H).

4-[7-(4-deciloifeniletinil)2,1,3-benzotiadiazol]-2-metil-3-butin-2-ol (16)

Síntese do 4-[7-(4-deciloifeniletinil)2,1,3-benzotiadiazol]-2-metil-3-butin-2-ol (16): Para um balão de 125 mL de 3 bocas, sob fluxo de argônio, foram transferidos 1,3 g (4,3 mmol) de 4-(7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol)-2-metil-3-butin-2-ol (14) e 40ml de de Et₃N seca. Então, foram adicionados 0,060g (0,086 mmol) de PdCl₂(PPh₃)₂, 8mg (0,043 mmol) de CuI e 22mg (0,086 mmol) de trifenilfosfina. A mistura foi aquecida por trinta minutos e via funil de adição foi adicionado uma solução de 5ml contendo trietilamina e 1,22g (4,73mmol) do 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (15). A mistura foi mantida sob refluxo por seis horas. Resfriada a temperatura ambiente, filtrada em celite e concentrada em rota vapor. O sólido resultante foi recristalizado em EtOH/água fornecendo 1,85g, (89%) do composto desejado. **P.f.:**107,8–109,7 °C.

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3420, 2920, 2851, 1604, 1510, 1473, 1284, 1248, 1173, 1028, 835.

RMN¹H (CDCl₃) δ : 0,88 (t, 3H); 1,28 (m, 12H); 1,46 (q, 2H); 1,71 (s, 6H); 1,79 (q, 2H); 2,83 (s, 1H); 3,98 (t, 2H); 6,89 (d, $J=8,8\text{Hz}$, 2H); 7,57 (d, $J=8,8\text{Hz}$, 2H); 7,65 (d, $J=7,6\text{Hz}$, 1H,); 7,70 (d, $J=7,6\text{Hz}$, 1H).

4-bromo-7-(4-deciloifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol (17)

Síntese do 4-bromo-7-(4-deciloifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol (17): Para um balão de três bocas de 250ml adaptado com condensador de refluxo, funil de adição e sob fluxo de gás inerte (argônio), transferiu-se 90ml de THF, 40ml de Et₃N seca, 5,0g (17,12mmol) do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol, 0,29g (0,428mmol) de PdCl₂(PPh₃)₂, 41,8mg (0,21mmol) de CuI e 0,112g (0,428mmol) de trifenilfosfina. A mistura foi agitada e refluxada por 30

minutos. Adicionou-se gota-a-gota uma solução de 5 ml de trietilamina contendo 1,47g (5,7mmol) do 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (15). O refluxo foi mantido por mais 4 horas onde análise de TLC indicou término da reação. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada em celite, sendo lavada THF (100ml). Evaporação dos solventes forneceu um sólido. Análise em TLC indicou uma mistura de compostos. Estes compostos foram separados através de coluna cromatográfica em sílica gel utilizando-se hexano. A primeira fração forneceu o reagente de partida o qual pode ser reutilizado. A segunda fração forneceu uma mistura do mono acoplamento, composto 17, e do bisacoplamento. Estes foram separados através de uma recristalização em etanol, onde o produto de bisacoplamento é insolúvel, fornecendo 91% do produto 17 e 5% do produto bisacoplado.

P.f= 72,7-74,1°C

IV(KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2920, 2847, 1606, 1506, 1466, 1284, 1246, 1177, 883, 835 cm^{-1} .

RMN ^1H : (CDCl_3) δ : 0,87(t, $J=6,4\text{Hz}$, 3H); 1,26(m, 12H); 1,43(q, 2H); 1,78(q, 2H); 3,96(t, $J=6,4\text{Hz}$, 2H), 6,88(d, $J=8,4\text{Hz}$, 2H); 7,56(d, $J=8,4\text{Hz}$, 2H); 7,59(d, $J=7,6\text{Hz}$, 1H); 7,78(d, $J=7,6\text{Hz}$, 1H).

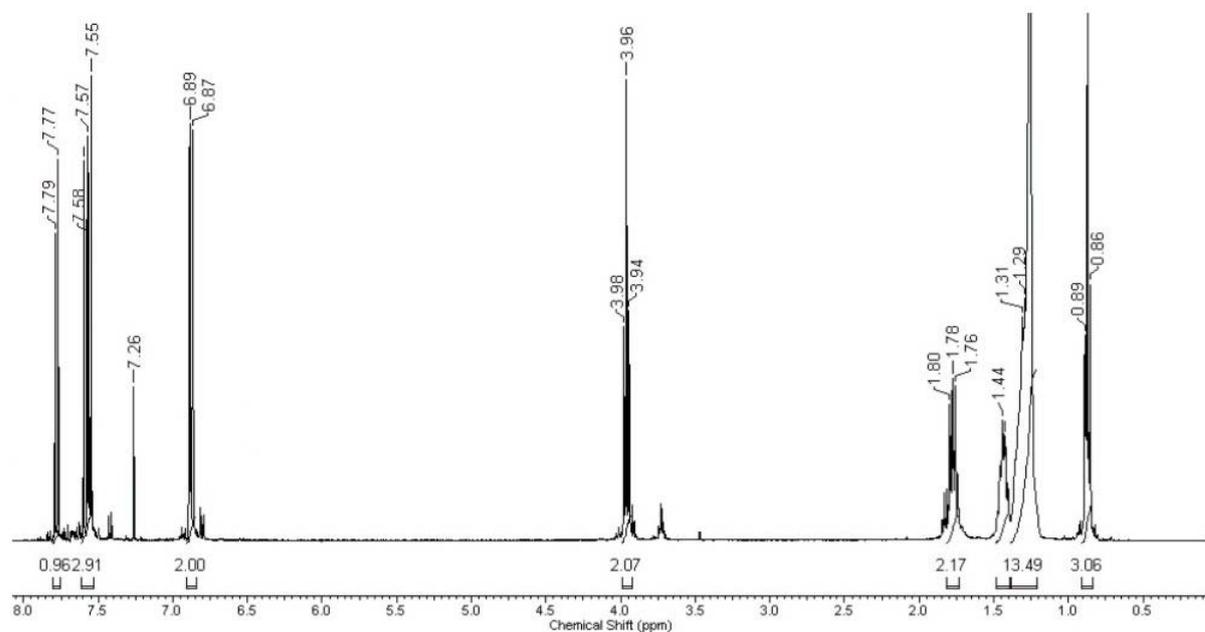
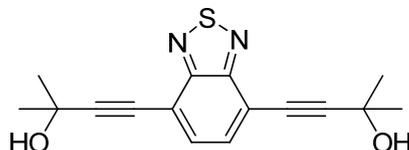


Figura 61: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto 17.

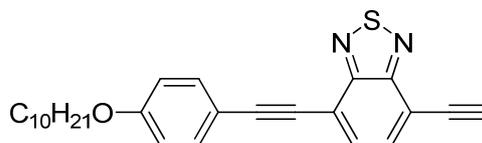
4,7-bis(2-metil-3-butin-2-ol)-2,1,3-benzotiadiazol (18)

Síntese do 4,7-bis(2-metil-3-butin-2-ol)-2,1,3-benzotiadiazol (18): A um balão de três bocas de 125ml adaptou-se um condensador de refluxo e um funil de adição. Sob fluxo de argônio, transferiu-se 60ml de Et₃N seca, 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol, (6), (1,50g, 5,10mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,071g, 0,102mmol), CuI (9,7mg, 0,051mmol) e trifetilfosfina (26mg, 0,102mmol). A mistura foi agitada e refluxada por 30 minutos. Adicionou-se gota-a-gota 1,68ml (15,23mmol) de 2-metil-3-butin-2-ol. O refluxo foi mantido por mais 3h. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente e filtrada em celite. Após evaporação dos solventes o sólido foi colunado utilizando-se sílica gel, hexano/acetato de etila, inicialmente uma proporção de 80:20 até 50:50, fornecendo 1,26g (82%) do composto desejado.

P.f: 180,5-182,0°C

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3394, 2982, 2930, 1551, 1490, 1366, 1155, 954, 900, 844 cm^{-1} .

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,71 (s, 12H), 3,09 (s, 2H), 7,61(s, 2H)

4-(4-deciloifeniletinil)-7-etinil-2,1,3-benzotiadiazol (19)

Síntese do 4-(4-deciloifeniletinil)-7-etinil-2,1,3-benzotiadiazol (19): Para um balão de 100ml foram transferidos 50ml de tolueno, 0,758g (1,59mmol) de 4-[7-(4-deciloifeniletinil)2,1,3-benzotiadiazol]-2-metil-3-butin-2-ol (16). Sob agitação, foram adicionados 0,095g (2,39 mmol) de NaOH. Um aparelho de micro destilação foi adaptado e a mistura foi lentamente aquecida e um azeótropo de acetona/tolueno (20ml) foi destilado durante um período de 3h e 30 minutos. Análise com TLC indicou término da reação, então a solução foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada em celite. Concentrou-se em rota vapor e o sólido colunado utilizando sílica gel hexano/acetato de etila ,90:10, fornecendo 0,528g (79%) do composto

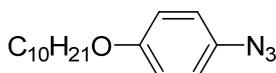
desejado na forma de um sólido laranja.

P.f.: 106,3-108,7°C.

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3234, 2920, 2847, 2199, 1599, 1504, 1465, 1284, 1247, 1164, 830 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,89 (t, 3H); 1,28 (m, 12H); 1,44 (q, 2H); 1,80 (q, 2H); 3,67 (s, 1H); 3,99 (t, 2H); 6,91 (d, $J=8,4\text{Hz}$, 2H); 7,59 (d, $J=8,4\text{Hz}$, 2H); 7,73 (d, $J=7,2\text{Hz}$, 1H); 7,78 (d, $J=7,2\text{Hz}$, 1H).

1-azido-4-deciloibenzeno (20)



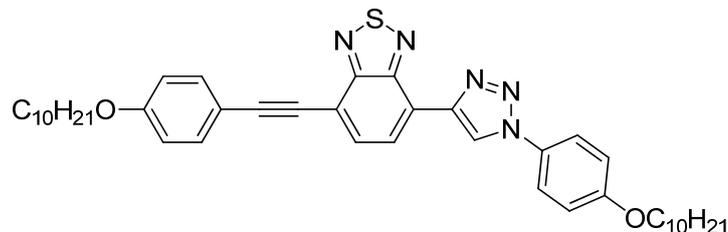
Síntese do 1-azido-4-deciloibenzeno (20): i) Transferiu-se para um balão de 500ml 4-hidroxiacetanilida (20g, 0,132mol), K_2CO_3 (37g, 0,265mol), bromodecano (41ml, 0,198mol) e butanona (350ml). A mistura foi deixada sob refluxo por 24h e resfriada à temperatura ambiente. O sólido foi filtrado e lavado com butanona. Evaporação do solvente em rotavapor forneceu um sólido que foi recristalizado em heptano, fornecendo a 4-*n*-deciloxiacetanilida com 99% de rendimento. A reação de hidrólise foi realizada com HCl e água, como segue. Para um balão contendo a 4-*n*-deciloxiacetanilida foram adicionados 150ml de água e 47ml de HCl concentrado. A suspensão foi refluxada por 18h, então resfriada a temperatura ambiente e o meio tornado básico através de uma solução de hidróxido de sódio 20%. O sólido foi então filtrado, lavado com água e seco ao ar fornecendo 95% da amina desejada. IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3410; 3331; 2955; 2916; 2851; 1655; 1625; 1513; 1470; 1254; 1031; 821 cm^{-1} .

ii) Para um béquer de 150ml foram transferidos 8,03g (32,14mmol) de 4-*n*-deciloxifenilamina, 20ml de água e 20ml de HCl concentrado. A mistura foi resfriada em banho de gelo a 0°C, então adicionou-se gota-a-gota 2,37g (34,33 mmol) de NaNO_2 (previamente dissolvido em 5ml de água). A mistura foi agitada por mais 10 minutos, então 2,09g (32,25 mmol) de NaN_3 dissolvidos em 5ml de água foram adicionados lentamente, mantendo sempre a temperatura abaixo de 2°C. Após completa adição, a mistura foi agitada a temperatura ambiente por mais 20 minutos, sendo então transferida para um funil de separação e as fases separadas. Na fase aquosa foram realizadas extrações com éter etílico (3 x 50ml). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (1x 50ml), secas com sulfato de sódio e finalmente concentradas em rota vapor. O concentrado foi purificado através de coluna cromatográfica (sílica gel, *n*-hexano), fornecendo 6,51g (73%) do composto

desejado na forma de um óleo amarelo.

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2926, 2855, 2111, 1503, 1464, 1283, 1244, 825 cm^{-1} .

4-[1-(4-deciloifenil)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]-7-(4-deciloifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol (21)



Síntese do 4-[1-(4-deciloifenil)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]-7-(4-deciloifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol (21): Para um balão de 50 mL foram transferidos 0,200 g (0,48 mmol) do 4-(4-deciloifeniletinil)-7-etinil-2,1,3-benzotiadiazol (19) e 20 mL de etanol/água 1:1. Trietilamina em quantidade catalítica três a quatro gotas e CuI 9,0mg (0,048 mmol) de foram adicionados. A mistura foi agitada por aproximadamente vinte minutos e 0,132g (0,48 mmol) de 1-azido-4-deciloibenzeno, (20), foram adicionados gota a gota por um período de aproximadamente quinze minutos. A mistura foi aquecida e agitada a 50°C durante 24 horas. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente, diluída com água (40ml) e resfriada em gelo. O precipitado foi coletado através de filtração e lavado com água. Posteriormente, colunado utilizando-se sílica gel clorofórmio/acetato de etila (95:5) fornecendo 0,251g (76 %) do composto desejado.

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2918, 2848, 2197, 1601, 1510, 1468, 1249, 1166, 1022, 826.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,88 (t, $J=6,2\text{Hz}$, 6H); 1,28 (m, 24H); 1,47 (m, 4H); 1,82 (m, 4H); 4,01(m, 4H); 6,91 (d, $J=8,6\text{ Hz}$, 2H); 7,05 (d, $J=8,8\text{ Hz}$, 2H); 7,60 (d, $J=8,6\text{ Hz}$, 2H); 7,77 (d, $J=8,8\text{Hz}$, 2H); 7,90 (d, $J=7,4\text{Hz}$, 1H) 8,62 (d, $J=7,4\text{Hz}$, 1H); 9,11(s, 1H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 14,11; 22,68; 26,0; 29,17; 29,31; 29,38; 29,56; 31,89; 68,12; 68,5; 114,0; 114,03; 114,3; 114,4; 115,36; 122,2; 132,91; 133,5; 159,53; 159,79.

CHNS: Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{53}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$: C, 72,90; H, 7,72; N, 10,12; S, 4,63. Encontrado: C, 72,31; H, 8,23; N, 10,17; S, 2,87.

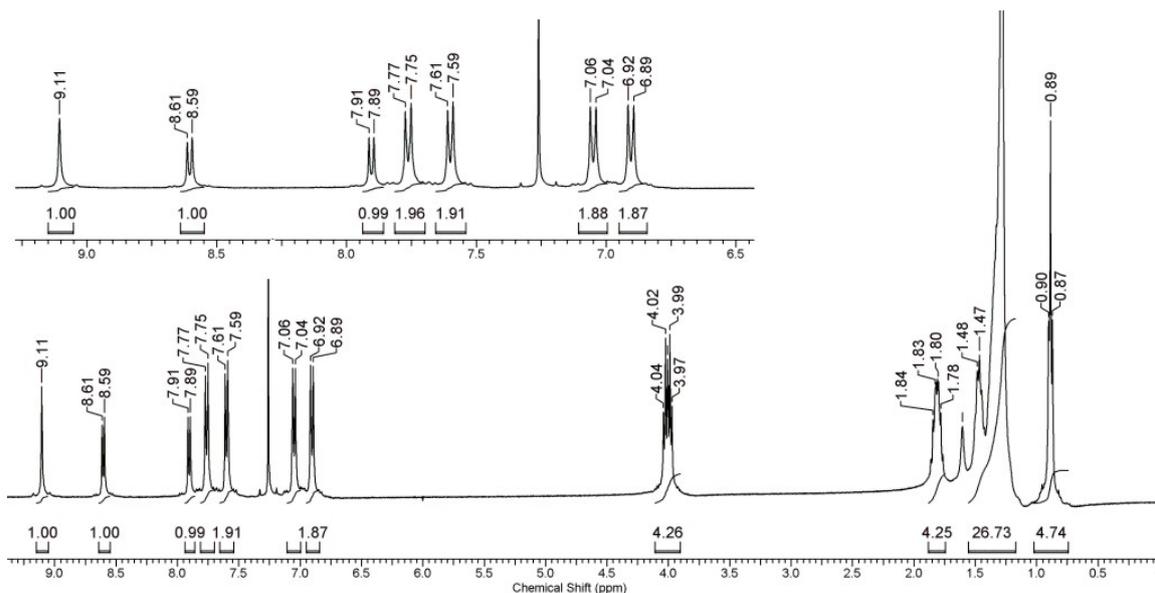
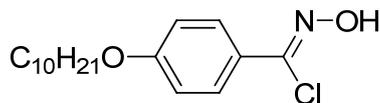


Figura 62: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **21**.

Cloreto de *p*-deciloxifenil carboximidoila (**22**)



Síntese do *p*-deciloxifenil carboximidoila (**22**): *i*) Para um balão de 500 mL foram transferidos 40 g (327,54 mmol) de *p*-hidroxibenzaldeído, 1-bromodecano (80 mL, 386,05 mmol), K_2CO_3 (30 g, 217,07 mmol) e 140 ml de butanona. A mistura foi refluxada por 24 h, resfriada a temperatura ambiente, filtrada e a fase orgânica concentrada em rota vapor. O líquido resultante foi destilado a pressão reduzida fornecendo 78 % do composto desejado. **P.e.**: 165-170°C 0,3mmHg. **IV** (filme) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2922, 2850, 2730, 1660, 1600, 1570, 1510, 1468, 1422, 1362, 1250, 830, 722 cm^{-1} .

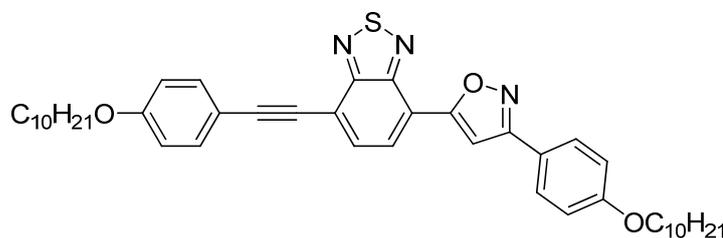
ii) Para um balão de 50ml foram transferidos 5g (19,08mmol) de 4-deciloibenzaldeído, 1,59 g (22,89 mmol) de hidroxilamina e etanol/água 1:1 (25ml). A mistura foi agitada vigorosamente por 10 minutos e 1,28g (22,89mmol) de KOH em solução foram adicionados lentamente. A mistura foi agitada a temperatura ambiente por mais 1h e 30min. O precipitado formado foi filtrado em funil de Buchner, lavado com água em abundancia e seco ao ar, fornecendo 4,48g (85%) de um solido branco o qual foi utilizado sem mais purificações. **P.f.**: 56,2-57,9°C. **IV** (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3255, 2920, 2849, 1607, 1572, 1513, 1467, 1302, 1255, 1171, 1113, 1023, 962, 872, 824, 714 cm^{-1} . **RMN ^1H** (CDCl_3) δ : 0,88 (t, $J=6,4\text{Hz}$, 3H); 1,27

(m, 14H); 1,78 (q, 2H); 3,97 (t, $J=6,4\text{Hz}$, 2H); 6,90 (d, $J=8,4\text{Hz}$, 2H); 7,51 (d, $J=8,4\text{Hz}$, 2H); 8,09 (s, 1H).

iii) Para um balão de 25ml de duas bocas, adaptado com condensador e termômetro, foram transferidos 2g (7,22mmol) de 4-decilo-xibenzaldoxima e 10 ml de DMF. Sob vigorosa agitação 0,2g (1,49mmol) de NCS (N-clorosuccinimida) foram adicionados e agitados por alguns minutos. Houve formação de precipitado e um leve aquecimento da reação. Então adicionou-se mais 0,76g (5,69mmol) de NCS em pequenas porções. A temperatura da reação foi mantida abaixo de 38°C . Após uma hora de agitação a mistura foi vertida em água e extraída com éter etílico (3x20ml), seca com sulfato de sódio e concentrada em rota vapor recristalizado em *n*-heptano, fornecendo 2,126g (94%) do composto desejado. **P.f.**: $90,1-92,3^{\circ}\text{C}$. **IR** (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3378, 2918, 2850, 1603, 1506, 1469, 1297, 1244, 1175, 989, 931, 828, 723 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,88(t, $J=6,4\text{Hz}$, 3H); 1,27(m, 14H); 1,79(q, 2H); 3,98(t, $J=6,4\text{Hz}$, 2H); 6,90(d, $J=8,8\text{Hz}$, 2H); 7,76 (d, $J=8,8\text{Hz}$, 2H).

3-(4-decilo-xifenil) isoxazole-5-[7-(4-decilo-xifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol] (23)



Síntese do 3-(4-decilo-xifenil)isoxazole-5-[7-(4-decilo-xifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol] (23): Para um balão de 50 mL foram transferidos 0,200 g (0,48 mmol) do 4-(4-decilo-xifeniletinil)-7-etinil-2,1,3-benzotiadiazol, (19), 10 mL de etanol e 5 mL de água. Trietilamina em quantidade catalítica três a quatro gotas e CuI 9,0mg (0,048 mmol) de foram adicionados.. A mistura foi agitada por aproximadamente vinte minutos e 0,150g (0,48 mmol) de cloreto de *p*-decilo-xifenil carboximidoila, (22), foram adicionados, seguido de 96mg (0,96 mmol) de KHCO_3 . A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 48horas. Diluída com água (40ml) e o sólido coletado em funil de Buchner. O sólido foi recristalizado em *n*-heptano/hexano fornecendo 0,221g (67 %) de um sólido castanho claro.

IV (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3388, 2921, 2850, 2197, 1605, 1558, 1507, 1427, 1248, 1164, 1120, 834.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,89 (t, $J=6,6\text{Hz}$, 6H); 1,28 (m, 24H); 1,47 (m, 4H); 1,81 (m, 4H); 4,01(m, 4H); 6,92 (d, $J=8,8\text{Hz}$, 2H); 7,02 (d, $J=8,8\text{Hz}$, 2H); 7,62 (d, $J=8,8\text{Hz}$, 2H); 7,82 (s, 1H); 7,88 (d, $J=7,6\text{Hz}$, 1H); 7,90 (d, $J=8,8\text{Hz}$, 2H); 8,27 (d, $J=7,6\text{Hz}$, 1H).

RMN ^{13}C : 14,1; 22,6; 26,02; 29,31; 29,38; 29,5; 31,8; 68,1; 114,0; 114,86; 114,88; 115,1; 118,9; 121,1; 126,6; 128,3; 130,9; 131,9; 133,6; 154,9; 160,0; 160,7; 163,0; 164,8.

CHNS: Calculado para $\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$: C, 74,64; H, 7,72; N, 6,07; S, 4,63. Encontrado: C, 74,52; H, 8,60; N, 6,13; S, 2,86.

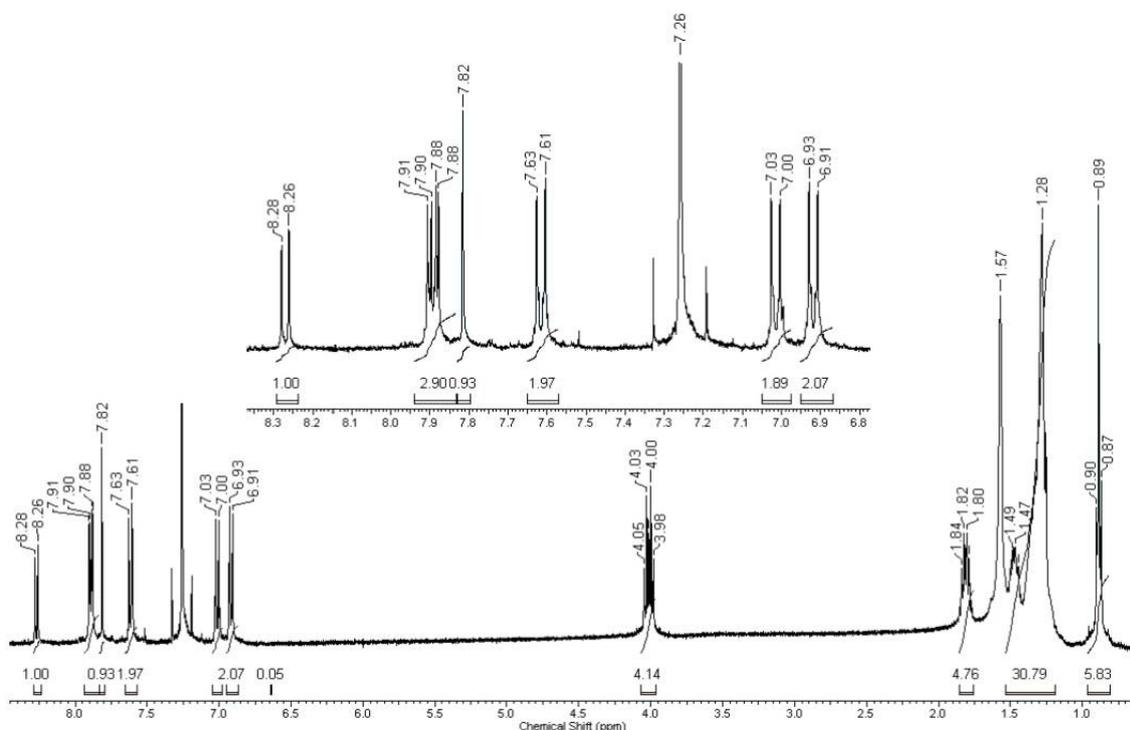
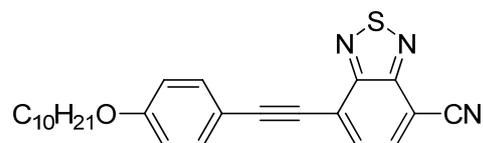


Figura 63: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **23**.

7-(4-deciloxifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol-4-carbonitrile (**24**)



Síntese do 7-(4-deciloxifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol-4-carbonitrile (24): Para um balão de duas bocas, sob fluxo de gás inerte foram transferidos 0,400g (0,849mmol) de 4-bromo-7-(4-deciloxifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol (17), e 10ml de DMF. Esta solução foi aquecida até 140°C e a ela foram adicionados 0,135g (1,52 mmol) de CuCN. Após a adição a mistura foi agitada e mantida nesta temperatura por 6h. Seqüencialmente foi resfriada a temperatura ambiente, adicionados 20ml de água, 5ml de uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,45mmol) e 0,3ml de HCl concentrado. Agitado por mais vinte minutos, adicionados 50ml de diclorometano e transferido para um funil de separação. As fases separadas e a fase aquosa extraída com

diclorometano (3x50ml). A fase orgânica lavada com água (2x30ml) e seca com sulfato de sódio. Concentrada em rota vapor e o sólido resultante purificado através de coluna cromatográfica utilizando-se sílica gel clorofórmio/acetato de etila (90:10) fornecendo 0,223g (63%) do composto desejado.

P.f.: 91,2-93,5°C.

IV(KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2921, 2851, 2201, 1605, 1569, 1539, 1510, 1468, 1288, 1246, 1171, 1050, 884, 830 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,88 (t, 3H); 1,27(m, 12H); 1,44(q, 2H); 1,80(q, 2H); 3,96(t, 2H); 6,91(d, $J=8,4\text{Hz}$, 2H); 7,60(d, $J=8,4\text{Hz}$, 2H); 7,77(d, $J=7,2\text{Hz}$, 1H); 8,00(d, $J=7,2\text{Hz}$, 1H).

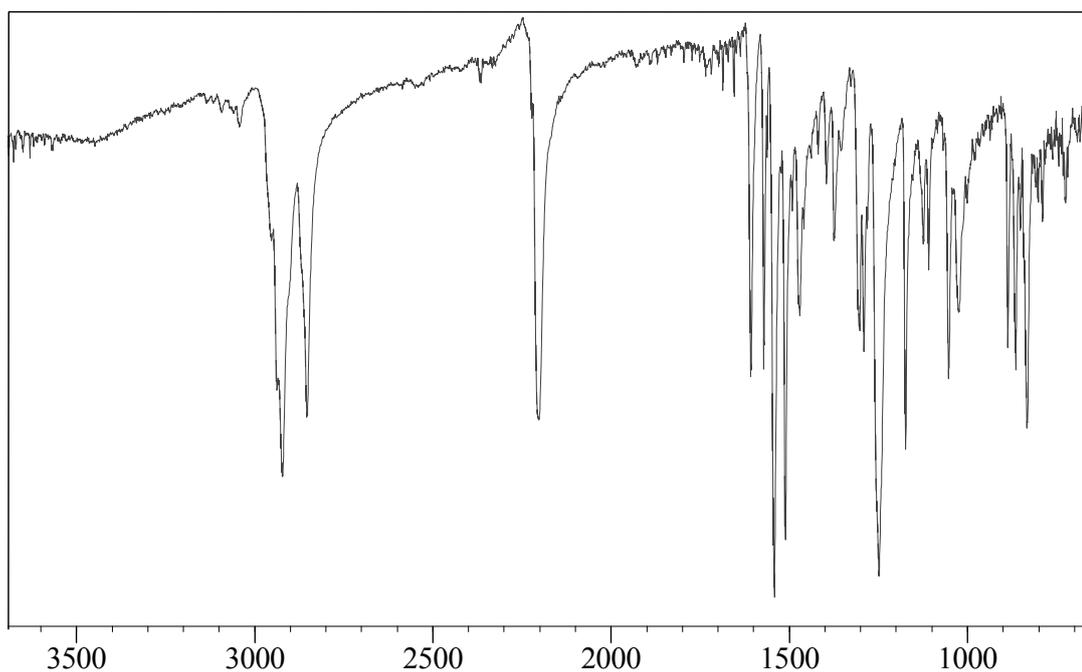
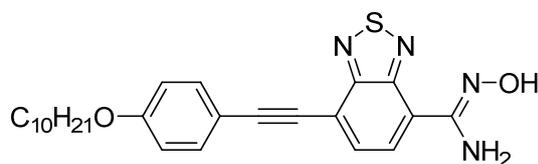


Figura 64: Espectro de IV (KBr) do composto **24**.

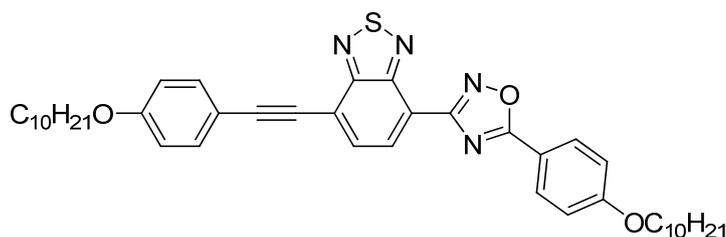
7-(4-deciloifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol-4-amidoxima (25)

Síntese do 7-(4-deciloifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol-4-amidoxima (25): Para um balão de 50ml foram transferidos 0,40g (0,959mmol) de 7-(4-deciloifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol-4-carbonitrile (24) 0,32g (3,83mmol) de NaHCO₃, 0,13g (1,91mmol) de NH₂OH.HCl e 30 ml de metanol. A mistura foi aquecida e refluxada por 7h e 30 minutos, sendo posteriormente resfriada a temperatura ambiente e concentrada em rota vapor. Ao sólido resultante foram adicionados 50 ml de água e a suspensão agitada por 30 minutos. O sólido foi filtrado e recristalizado em isopropanol/água, fornecendo 0,392g (91%) de um sólido de cor castanha.

P.f: 156,6-159,6°C.

IV(KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3319, 2921, 2851, 2204, 1639, 1604, 1547, 1510, 1446, 1393, 1283, 1246, 1170, 1044, 934, 831 cm^{-1} .

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 0,88 (t, 3H), 1,27 (m, H), 1,79(q, 2H), 3,98 (t, $J=6,4$, 2H), 4,76(s, 1H), 6,26(s, 2H), 6,90(d, $J=8,0\text{Hz}$, 2H), 7,59(d, $J=8,0\text{Hz}$, 2H), 7,78 (d, $J=7,6\text{Hz}$, 1H), 8,18 (d, $J=7,6\text{Hz}$, 1H).

5-(4-deciloifenil)-1,2,4-oxadiazole-3-[7-(4-deciloifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol] (27)

Síntese do 5-(4-deciloifenil)-1,2,4-oxadiazole-3-[7-(4-deciloifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol] (27): Em um balão de 50ml adicionou-se 160mg (0,577mmol) de ácido 4-deciloibenzóico, diclorometano seco (20ml) e cloreto de tionila (0,05ml, 0,692mmol). A mistura foi refluxada por 6h, resfriada à temperatura ambiente e concentrada. O óleo resultante foi dissolvido em piridina seca (8ml) e então, 200mg (0,44mmol) de 7-(4-deciloifeniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol-4-amidoxima (25) previamente dissolvidos em 5ml de piridina seca foram adicionados gota a gota. Após completa adição a mistura foi refluxada durante 22h, resfriada a temperatura ambiente e vertida em água e gelo (80ml). Transferiu-se

para um funil de separação e realizaram-se extrações com éter etílico (4 x 40ml). As fases orgânicas combinadas, lavadas com água (2 x 40 ml) e seca com sulfato de sódio anidro. Concentrado em rota vapor e o sólido purificado através de coluna cromatográfica em sílica gel sendo eluído com hexano/acetato 90:10 fornecendo 0,235g (76%) do composto desejado.

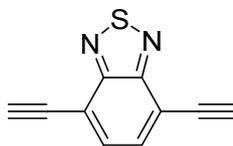
IV(KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2919, 2851, 2205, 1612, 1548, 1469, 1357, 1253, 1174, 881 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,88(t, 6H); 1,28(m, 24H); 1,46(m, 4H); 1,80(m, 4H); 3,39(t, $J=6,4\text{Hz}$, 2H); 4,04(t, $J=6,0\text{Hz}$, 2H); 6,91(d, $J=8,4\text{Hz}$, 2H); 7,03(d, $J=8,4\text{Hz}$, 2H); 7,62(d, $J=8,4\text{Hz}$, 2H); 7,90(d, $J=7,2\text{Hz}$, 1H); 8,18 (d, $J=8,4\text{Hz}$, 2H); 8,55(d, $J=7,2\text{Hz}$, 1H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 14,08; 22,64; 25,94; 25,97; 29,05; 29,13; 29,28; 29,34; 29,35; 29,52; 31,85; 68,09; 68,32; 84,17; 98,76; 113,98; 114,58; 114,91; 116,11; 119,51; 120,38; 130,13; 130,98; 131,51; 133,64; 133,69; 151,19; 155,02; 160,01; 162,92; 166,14; 175,28.

CHNS: Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$: C, 72,80; H, 7,56; N, 8,09; S, 4,63 Encontrado: C, 72,73; H, 7,62; N, 7,87; S, 2,93.

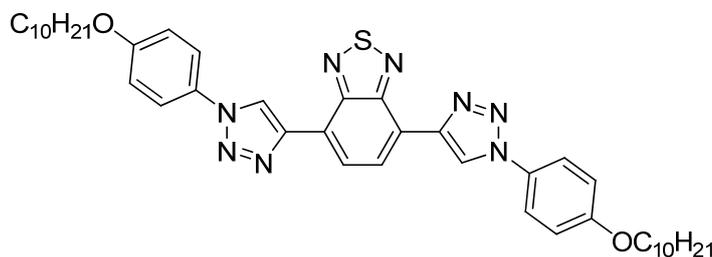
4,7-dietinil-2,1,3-benzotiadiazol (28)



Síntese do 4,7-dietinil-2,1,3-benzotiadiazol (28): Para um balão de 100ml foram transferidos 50ml de tolueno e 1,19g (3,97mmol) do 4,7-bis(2-metil-3-butin-2-ol)-2,1,3-benzotiadiazol (18). Sob agitação, foram adicionados 0,31g (7,90mmol) de NaOH. Um aparelho de micro destilação foi adaptado e a mistura foi lentamente aquecida. Uma mistura de 10ml de acetona/tolueno foi destilada durante um período de 4h. Análise com TLC indicou término da reação. A solução foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada em celite, concentrada em rota vapor e o sólido purificado através de coluna cromatografica utilizando sílica gel hexano/acetato de etila (95:5 até 90:10), fornecendo 0,497g (68%) do composto.

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3273, 1535, 1482, 1328 878, 846, 671, 618 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 3,66 (s, 2H), 7,73 (s, 2H).

4,7-bis[1-(4-deciloifenil)-1H-1,2,3-triazol]-2,1,3-benzotiadiazol (29)

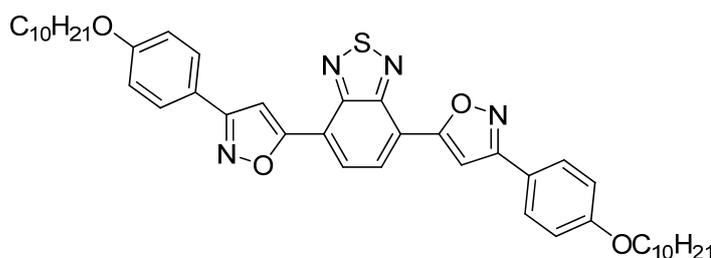
Síntese do 4,7-bis[1-(4-deciloifenil)-1H-1,2,3-triazol]-2,1,3-benzotiadiazol (29): Transferiu-se para um balão de 50ml 4,7-dietinil-2,1,3-benzotiadiazol, (28), (0,150g, 0,815mmol), iodeto de cobre (0,015g, 0,081mmol), Et₃N (0,011ml, 0,0081mmol) e 20ml de etanol/água 1:1. A mistura heterogênea foi agitada vigorosamente por 30 minutos, então, adicionou-se gota a gota 0,448g (1,63mmol) do 1-azido-4-deciloibenzeno (20). A mistura foi aquecida a 55°C durante 24h. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente, diluída com água (30ml) e resfriada em gelo. O precipitado foi coletado através de filtração em funil de Buchner e lavado com água. Posteriormente, colunado utilizando-se sílica gel clorofórmio/acetato de etila (95:5) fornecendo 0,360g (60%) do composto desejado

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2920, 2855, 1594, 1514, 1245, 1174, 1033, 813 cm^{-1} .

RMN¹H: CDCl₃ δ : 0,89 (t, $J=6,6\text{Hz}$, 6H); 1,29 (m, 24H); 1,50 (q, 4H); 1,84 (q, 4H); 4,04 (t, $J=6,4\text{Hz}$, 4H); 7,07 (d, $J=8,8\text{Hz}$, 4H); 7,79 (d, $J=8,8\text{Hz}$, 4H); 8,78, (s, 2H); 9,14 (s, 2H).

RMN¹³C (CDCl₃) δ : 14,35; 22,91; 26,25; 29,42; 29,55; 29,62; 29,79; 29,81; 2993; 32,13; 68,7; 115,58; 122,20; 122,41; 122,79; 126,57; 130,55; 143,76; 152,49; 159,75.

CHNS: Calculado para C₄₂H₅₄N₈O₂S: C, 68,63; H, 7,41; N, 15,25; S, 4,36. Encontrado: C, 68,46; H, 7,63; N, 15,11; S, 2,86.

4,7-bis[3-(4-decyloxyphenyl)isoxazol]-2,1,3benzotiadiazol (30)

Síntese do 4,7-bis[3-(4-decyloxyphenyl)isoxazol]-2,1,3benzotiadiazol (30): Para um balão de 50ml foi transferido 0,400g, (2,17mmol), do 4,7-dietinil-2,1,3-benzotiadiazol, (28), iodeto de cobre (0,041g, 0,217mmol), Et₃N (0,04ml, 0,217mmol) e 20ml de etanol/água 1:1. A mistura

heterogênea foi agitada vigorosamente por 30 minutos. Adicionou-se cloreto de *p*-deciloxifenil carboximidoila, (22), (1,35g 4,34mmol) e KHCO_3 (1,87g, 18,77mmol) A mistura foi agitada a temperatura ambiente durante 24h, diluída com água (30ml) e resfriada em gelo. O precipitado foi coletado através de filtração em funil de Buchner e lavado com água. Posteriormente, colunado utilizando-se sílica gel e clorofórmio como eluente, fornecendo 0,786g (45%) do composto desejado.

IV (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2923, 2857, 1606, 1512, 1484, 1421, 1166, 1013, 934, 813 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,89 (t, $J=6,64$, 6H), 1,28 (m, 24H), 1,49 (q, 4H), 1,83 (q, 4H), 4,04 (t, $J=6,44$, 4H), 7,03 (d, $J=8,8\text{Hz}$, 4H), 7,88 (s, 2H), 7,91 (d, $J=8,8\text{Hz}$, 4H), 8,4 (s, 2H).

CHNS: Calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$: C, 71,90; H, 7,41; N, 7,62; S, 4,36. Encontrado: C, 72,03; H, 7,81; N, 7,72; S, 2,59.

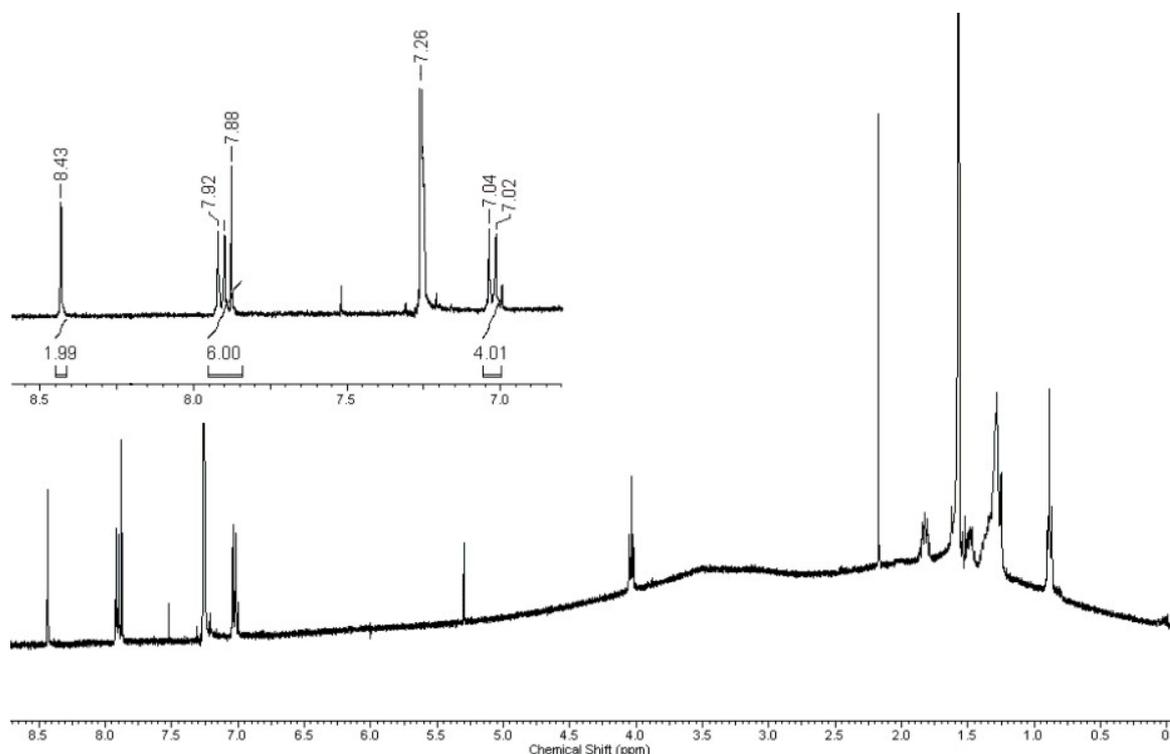
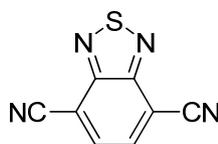


Figura 65: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **30**.

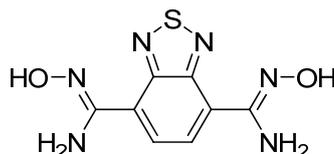
2,1,3-benzotiadiazol-4,7-dicarbonitrila (31)

Síntese do *2,1,3-benzotiadiazol-4,7-dicarbonitrila* (31): Para um balão de 50ml foram transferidos 3,23g (10,98mmol) do *4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol* (6), 25ml de DMF e 2,54g (28,53mmol) de cianeto de cobre. A mistura foi aquecida até temperatura de 140°C e agitada por um período de 8h, resfriada a temperatura ambiente e vertida em uma solução de FeCl₃.H₂O, 10g em HCl 1,7M. (100ml). O precipitado foi filtrado e lavado com água em abundancia sendo posteriormente seco ao ar. O sólido foi dissolvido em CH₂Cl₂ (150ml) e filtrado por gravidade. Eliminação do solvente em rota forneceu 1,33g (65%) do composto desejado.

P.f: 175,5-178,6°C.

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3061, 2232, 1547, 1376, 1128, 872, 630 cm^{-1} .

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 8,14 (s, 2H).

2,1,3-benzotiadiazol-4,7-bisamidoxima (32)

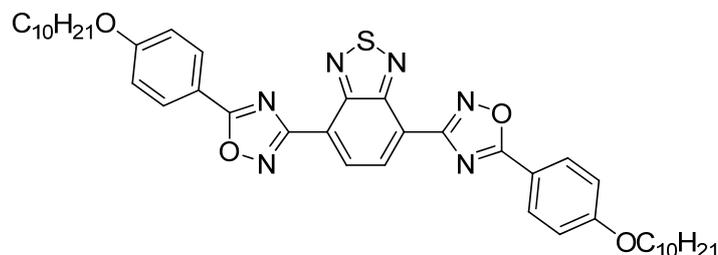
Síntese do *2,1,3-benzotiadiazol-4,7-bis-amidoxima* (32): Para uma balão de 10ml foram transferidos 0,510g (2,74mmol) de *2,1,3-benzotiadiazol-4,7-dicarbonitrila*, (31), 40ml de metanol e 0457g (6,58mmol) de hidroxilamina. Esta mistura foi resfriada em banho de gelo e 0,263g (6,58mmol) de NaOH em solução foram adicionados. A mistura foi agitada por 30 minutos a temperatura ambiente, então lentamente aquecida e refluxada por 4h. Resfriada a temperatura ambiente e concentrada em rota vapor. Ao sólido resultante foram adicionados 40 ml de água e o precipitado coletado em funil de Büchner sendo seco ao ar fornecendo 0,467g (67%) do composto desejado.

P.f.: 232°C.

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3424, 3311, 2927, 1645, 1588, 1398, 1360, 1100, 930, 861, cm^{-1} .

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ : 6,24 (s, 4H), 8,0 (s, 2H), 9,98 (s, 2H).

4,7-bis[5-(4-deciloifenil)-1,2,4-oxadiazol]-2,1,3-benzotiadiazol (33)



Síntese do 4,7-bis[5-(4-deciloifenil)-1,2,4-oxadiazol]-2,1,3-benzotiadiazol (33): O composto 31 foi preparado de acordo com o procedimento descrito para o composto 27. Sendo purificado através de coluna cromatográfica utilizando sílica gel hexano/acetato de etila (85:15) como eleutes, fornecendo 58% de rendimento. P.f.: 155,6,-157°C.

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2921, 2849, 1606, 1476, 1384, 1333, 1261, 1165, 1053, 979, 875, 837 cm^{-1}

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,90 (t, $J=6,8\text{Hz}$, 6H); 1,28 (m, 24H); 1,50 (q, 4H); 1,84 (q, 4H); 4,07 (t, $J=6,4\text{Hz}$, 4H); 7,06 (d, $J=8,4\text{Hz}$, 4H); 8,22 (d, $J=8,4\text{Hz}$, 4H); 8,73(s, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 14,37; 22,92; 26,22; 29,33; 29,56; 29,61; 29,79; 29,94; 32,13; 68,64; 115,27; 116,29; 122,98; 130,52; 130,94; 152,26; 163,34; 166,35; 175,89.

CHNS: Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}$: C, 68,45; H, 7,11; N, 11,40; S, 4,35. Encontrado: C, 68,48; H, 7,03; N, 11,29; S, 2,83.

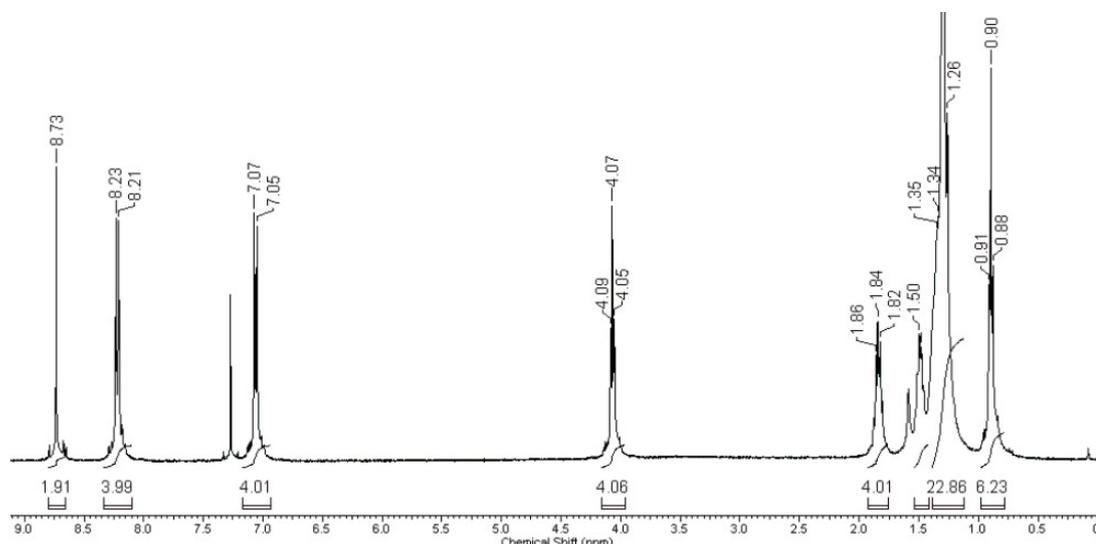
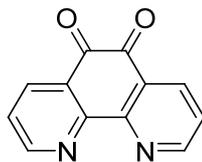


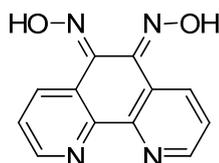
Figura 66: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do composto **33**.

1,10-fenantrolina-5,6-diona (35)

Síntese da *1,10-fenantrolina-5,6-diona* (35): Para uma mistura de H₂SO₄, (40 ml) e HNO₃, (20ml) resfriada em banho de gelo, 4g (20,20 mmol) de 1,10-fenantrolina mono-hidratada e 4g (33,61 mmol) de KBr foram adicionados. A mistura foi aquecida e refluxada por 3h e 30minutos. A solução laranja, ainda quente foi então vertida em 500 ml de água e gelo. Então, adicionou-se cuidadosamente a solução Na₂CO₃ sólido, até pH 6. O precipitado amarelo foi coletado através de filtração, lavado com água e seco ao ar fornecendo 3,60g (85%) do composto desejado. **P.f.:** 255,3-258,2°C (Lit.)⁽¹¹⁴⁾ 258-259°C.

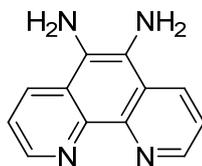
IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3058, 1682, 1568, 1457, 1411, 1312, 1289, 1202, 1114, 1007, 921, 810, 736 cm^{-1} .

RMN ¹H (DMSO-*d*₆) δ : 7,61(dd, *J*=8,4 e 4,4Hz, 2H); 8,48 (dd, *J*= 8,4 e 1,6Hz, 2H); 8,78(dd, *J*=4,4 e 1,6Hz, 2H).

1,10-fenantrolina-5,6-dioxima (36)

Síntese da *1,10-fenantrolina-5,6-dioxima* (36): Para um balão de 250 ml foram transferidos 3,20 g (15,23 mmol) de 1,10-fenantrolina-5,6-diona, (35), etanol (180ml), 3,70gr (53,30 mmol) de NH₂OH.HCl, e 4,50g (22,84 mmol) de BaCO₃. A mistura foi então aquecida e refluxada por um período de 17h, sendo posteriormente resfriada a temperatura ambiente e concentrada em rota vapor. Ao sólido resultante foram adicionados 300 ml de uma solução de HCl 0,2M a qual foi agitada por 10 minutos então filtrada em funil de Büchner. O pH do filtrado foi ajustado até 5. O precipitado coletado por filtração, lavado com água, etanol e éter etílico, fornecendo 3,29g (90%) do composto desejado. **P.f.:** 233,1-234°C (dec) (Lit.)⁽¹¹⁵⁾ 230°C (dec).

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3374, 3005, 2840, 1666, 1564, 1468, 1401, 1299, 1133, 980, 808 cm^{-1} .

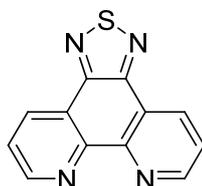
5,6-diamino-1,10-fenantrolina (37)

Síntese da *5,6-diamino-1,10-fenantrolina* (37): Para um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte (Ar), foram transferidos 1,67g da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, (36), (6,97 mmol), 200ml de etanol seco, e 0,33g de Pd/C 10%. A mistura foi aquecida até refluxo, então uma solução contendo 28.3 ml de etanol e 6,7 ml (139,40mmol) de hidrazina foi adicionada gota a gota por um período de 45 minutos. O refluxo foi mantido por mais 22h. A mistura ainda quente foi filtrada em celite e esta lavada com etanol fervente (150ml). O filtrado foi concentrado em rota vapor e o sólido resultante macerado em água (100ml) deixado a 2.5°C por 6h. O sólido castanho escuro foi filtrado em funil de Bücher e lavado com água sendo seco ao ar, fornecendo 1,18g (81%) do composto desejado.

P.f.: >280°C. (Lit)⁽¹¹⁵⁾ >350°.

IV (KBr): 3367, 3199, 1653, 1610, 1480, 1295, 1116, 1002, 797, 728 cm⁻¹.

RMN ¹H (DMSO-*d*₆) δ: 3,37(s, 4H); 7,67(dd, *J*= 7,6Hz e 4Hz, 2H); 8,39(d, *J*= 7,6Hz, 2H); 8,98(d, *J*= 4Hz, 2H).

[1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (38)

Síntese do *[1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina* (38): Para um balão de 100 ml foram transferidos 1,0g, (4,76 mmol) de 5,6-diamino-1,10-fenantrolina, (37), 30 ml de CH₂Cl₂ e trietilamina (1,92 g, 19,04 mmol). A mistura foi agitada por ~15minutos, até a diamina entrar em solução. Então SOCl₂ (1,13g, 9,5 mmol) foram adicionados gota a gota e a mistura refluxada por 4h. Concentrada em rota vapor e 70 ml de água foram adicionados. HCl concentrado foi adicionado até pH 2, então a mistura foi extraída com diclorometano (3 x 10 ml), a fase orgânica lavada com água (2x 50ml) e seca com sulfato de sódio. Concentrada em

rota vapor e o sólido resultante purificado através de coluna cromatográfica utilizando sílica gel acetato de etila/ clorofórmio (8:2) fornecendo 0,906g (80%) do composto desejado.

P.f.: 230,8- 231,9°C.

IV (KBr): 3401, 1635, 1561, 1480, 1396, 1079, 842, 809, 735 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 7,75(dd, $J=8,0$ Hz e $J=4,4$ Hz, 2H); 9,0(dd, $J= 8,0$ Hz e $J=1,6$ Hz, 2H); 9,24(dd, $J= 4,4$ Hz e $J= 1,6$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 123,4; 124,4; 133,6; 147,8; 152,0; 152,3;

CHNS: Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{S}$: C, 60,49; H, 2,54; N, 23,51; S, 13,46. Encontrado: C, 60,56; H, 2,68; N, 22,71; S, 13,36.

MS: $m/z = 238$ [M^+],

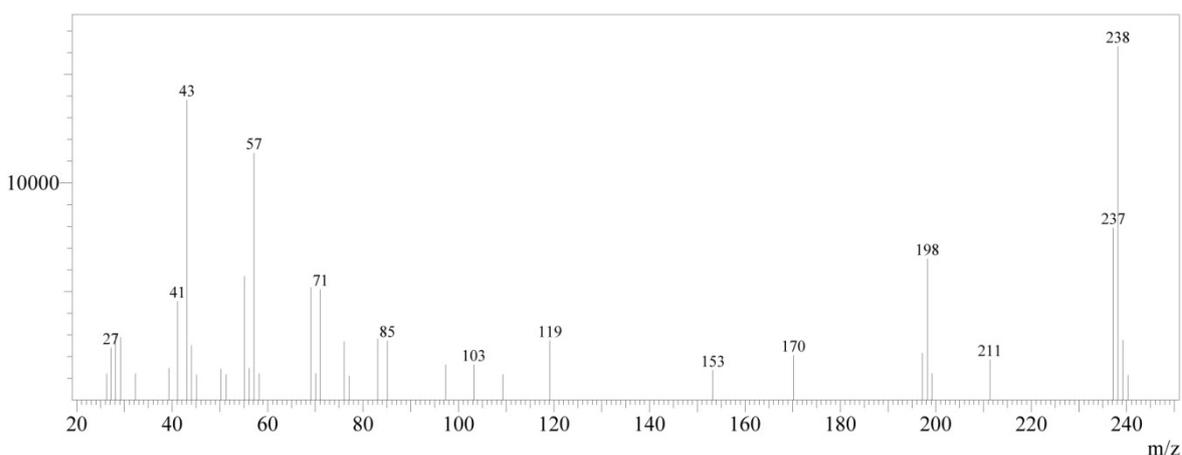
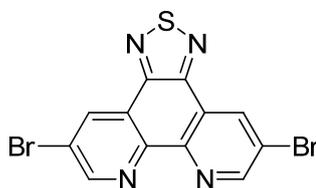


Figura 67: Espectro de massas do composto **38**.

5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina (**39**)



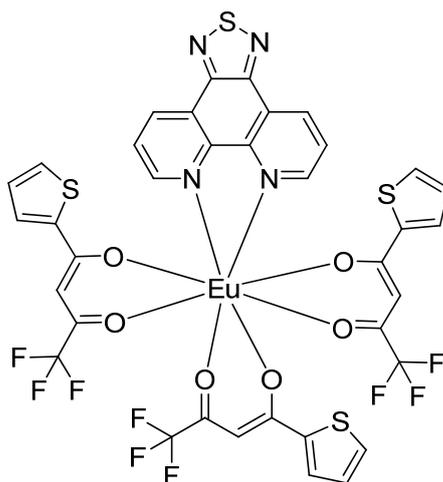
Síntese do 5,10-dibromo-[1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina (39): Para um balão de 3 bocas de 125 ml, adaptado com funil de adição, condensador e agitador magnético, foram transferidos 10 ml de bromobenzeno e 0,250g (1,05mmol) de [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (38). A mistura foi aquecida a $\sim 130^\circ\text{C}$, então, 1,0 ml de SOCl_2 foi adicionado lentamente. 0,15 ml de Br_2 previamente dissolvidos em 2,0 ml de bromobenzeno

também foram adicionados lentamente via funil de adição. Após completa adição a mistura foi aquecida até atingir 145-150°C. Após 16h foram adicionados novamente 1,0 ml de SOCl₂ e 0,15 ml de Br₂ previamente dissolvidos em 2,0 ml de bromobenzeno sendo mantido sob vigorosa agitação e a mesma temperatura por mais 26h. Resfriada a temperatura ambiente e o sólido, filtrado em funil de Büchner, sendo lavado com hexano. O sólido dourado foi transferido para um béquer e 100ml de água foram adicionados. Uma solução de hidróxido de amônio 10% também foi adicionada, sendo esta mistura agitada por 20 minutos. O sólido filtrado novamente em funil de Büchner, lavado com água, seco ao ar e recristalizado em DMF fornecendo 0,315g (75%) de um sólido branco.

P.f.: >295°C.

RMN ¹H (CD₃CO₂D) δ: 9,35(s, 2H); 9,70 (s, 2H).

[Eu(TTA)₃TDPHEN] (43)



Síntese do complexo [Eu(TTA)₃TDPHEN] (43): Para uma solução de 0,1g, (0,420 mmol) de [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina, (38), 0,279g, (1,26 mmol) de tenoiltrifluoroacetona (TTA) em etanol, foram adicionados 0,5ml de uma solução de NaOH 2,5M e permitido agitar por aproximadamente cinco minutos, então uma solução de EuCl₃.6H₂O (0,153 g, 0,420 mmol) foi adicionada gota a gota. Agitou-se a temperatura ambiente por mais 15 minutos e aqueceu-se lentamente até 50-55°C e manteve-se sob vigorosa agitação nesta temperatura por 3 horas e 30 minutos. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente e o precipitado coletado através de funil de Buchner e lavado com etanol gelado fornecendo um sólido incolor o qual foi recristalizado em acetonitrila fornecendo 0,362g (82%) do composto desejado.

P.f.: 251,6-252,8°C.

IV (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 1600, 1538, 1507, 1463, 1409, 1356, 1309, 1248, 1188, 1086, 1138,

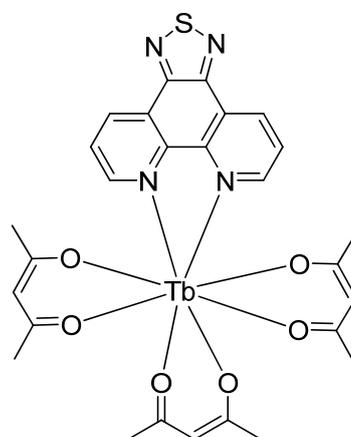
1060, 930, 786 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : d = 2,81(s,3H); 6,10(d, 3H); 6,49(t, 3H); 6,99 (d, 3H); 9,08 (d, 2H,); 11,25 (d, 2H); 11,9(d, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ = 94,89; 105,29; 112,01; 123,78; 127,33; 135,77; 147,17; 150,82; 154,69; 161,92; 169,35; 184,16.

CHNS: Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{EuF}_9\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_4$: C, 41,03; H, 1,72; N, 5,32; S, 12,17. Encontrado: C, 40,92; H, 1,84; N, 5,27; S, 12,26.

[Tb(ACAC) $_3$ TDPHEN] (44)

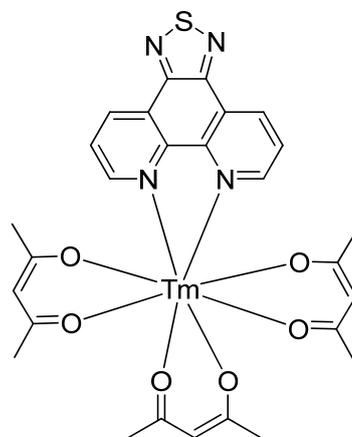


Síntese do complexo [Tb(ACAC) $_3$ TDPHEN] (44): Para uma solução de 0,153g, (0,64 mmol) de [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina, (38), 0,194g, (1,94 mmol) de acetilacetona (ACAC) em etanol, foram adicionados 0,77 ml de uma solução de NaOH 2,5M e permitido agitar por aproximadamente cinco minutos, então uma solução de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,241 g, 0,65 mmol) foi adicionada gota a gota. Agitou-se a temperatura ambiente por mais 15 minutos e aqueceu-se lentamente até 55-60°C e manteve-se sob vigorosa agitação nesta temperatura por 4 horas e 30 minutos. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente e o precipitado coletado através de funil de Buchner e lavado com etanol gelado fornecendo um sólido incolor, 0,331g (75%) do composto desejado.

P.f.: 273,9-274,1°C com decomposição.

IV (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 1594, 1520, 1460, 1400, 1259, 1091, 1016, 917, 827, 743 cm^{-1} .

CHNS: Calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_6\text{STb}$: C, 46,69; H, 3,92; N, 8,07; S, 4,62. Encontrado: C, 46,41; H, 3,75; N, 7,73; S, 4,56.

[Tm(ACAC)₃TDPHEN] (45)

Síntese do complexo $[Tm(ACAC)_3TDPHEN]$ (45): O complexo 45 foi preparado de acordo com o procedimento descrito para o complexo 44, substituindo o $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ pelo $TmCl_3$, fornecendo 0,343g (76%) do composto desejado.

P.f.: 272,7°C com decomposição.

IV (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 1595, 1520, 1460, 1399, 1262, 1189, 1125, 1017, 919, 827, 743 cm^{-1} .

CHNS: Calculado para $C_{27}H_{27}N_4O_6STm$: C, 46,03; H, 3,86; N, 7,95; S, 4,55. Encontrado: C, 46,13; H, 3,89; N, 7,94; S, 3,50.

14- Referências bibliográficas

1. MENOZZI, M.; NAPFLIN, U.; KRUEGER, H. CRT versus LCD: A Pilot Study on Visual Performance and Suitability of two Display Technologies for use in Office Work. *Current Applied Physics*. 1999, Vol. 20, p. 3-10.
2. TANG, C. W.; SLYKE, S. V. Organic Electroluminescent Diodes. *Applied Physics Letters*. 1987, Vol. 51, p. 913-915.
3. FORREST, S. R.; THOMPSON, M. E. Introduction: Organic Electronics and Optoelectronics. *Chemical Reviews*. 2007, Vol. 107, p. 923-925.
4. HALL, N. *Neoquímica: A química moderna e suas aplicações*. São Paulo : Bookman, 2004, p. 272.
5. KHOO, I. C. *Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena*. New York : John Wiley & Sons, 1995.
6. KELKER, H.; HATZ, R. *Handbook of Liquid Crystals*. v.1. : Verlag Chemie, 1980.
7. KATO, T. Supramolecular Liquid-Crystalline Materials: Molecular Self-Assembly and Self-Organization Through Intermolecular Hydrogen Bonding. *Supramolecular Science*. 1996, Vol. 3, p. 53-59.
8. KATO, T.; MIZOSHITA, N.; KISHIMOTO, K. Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials. *Angewandte Chemie*. 2006, Vol. 45, p. 38-68.
9. GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; IMRIE, C.; NEAL, M. An Introduction to Materials Discussion No. 4: Molecular Topology in Liquid Crystals. *Journal of Materials Chemistry*. 2001, Vol. 11, p. 2631-2636.
10. XU, B.; SWAGER, T. M. Rigid Bowllic Liquid Crystals Based on Tungsten-Oxo Calix[4]arenes: Host-Guest Effects and Head-to-Tail Organization. *Journal of the American Chemical Society*. 1993, Vol. 115, p. 1160-1162.
11. UNGAR, G.; LIU, Y.; ZENG, X.; PERCEC, V.; CHO, W. Giant Supramolecular Liquid Crystal Lattice. *Science*. 2003, Vol. 299, p. 1208-1211.
12. MINDYUK, O. Y.; STETZER, M. R.; HEINEY, P. A.; NELSON, J. C.; MOORE, J. S. High Resolution X-ray Diffraction Study of a Tubular Liquid Crystal. *Advanced Materials*. 1998, Vol. 10, p.1363-1366.
13. WALBA, D. M.; KÖRBLOVA, E.; SHAO, R.; MACLENNAN, J. E.; LINK, D. R.; GLASER, M. A.; CLARK, N. A. A Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerate Composed of Racemic Molecules. *Science*. 2000, Vol. 288, p. 2181-2184.
14. DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W.; VILL, V. *Handbook of liquid Crystals Fundamentals*. New York : Wiley-Vch, 1998.

15. DEMUS, D. 100 Years Liquid crystals Chemistry. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1988, Vol. 165, p. 45-84.
16. CHANDRASEKHAR, S. *Liquid Crystals*. v.l. : Cambridge University Press, 1992.
17. VERTOGEN, G.; JEU, W. H. *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. Berlin : Springer-Verlag, 1988.
18. BUSHBY, R. J.; LOZMAN, O. R. Discotic Liquid Crystals 25 Years on. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2002, Vol. 7, p. 343-354.
19. ADAM, D.; CLOSS, F.; FUNHOFF, T.; HAARER, D.; RINGSDORF, H.; SCHUHMACHER, P.; SIEMENSMEYER, K. Transient Photoconductivity an a Discotic Liquid Crystal. *Physical Review Letters*. 1993, Vol. 70, p. 457-460.
20. KUMAR, S. Self-Organization of Disc-Like Molecules: Chemical Aspects. *Chemical Society Reviews*. 2006, Vol. 35, p. 83-109.
21. NIORI, T.; WATANABE, T. S. J.; FURUKAWA, T.; TAKEZOE, H. Distinct Ferroelectric Smectic Liquid Crystals Consisting of Banana Shaped Achiral Molecules. *Journal of Materials Chemistry*. 1996, Vol. 6, p. 1231-1233.
22. REDDY, R. A.; TSCHIRSKE, C. Bent-Core Liquid Crystals: Polar Order, Superstructural Chirality and Spontaneous Desymmetrisation in Soft Matter Systems. *Journal of Materials Chemistry*. 2006, Vol. 16, p. 907-961.
23. SCHRÖDER, M. W.; BRAND, K.; PELZL, G.; BAUMEISTER, U.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W. Unusual Electro-Optical Response of an Oblique Columnar Phase Formed by a Bent-Core Mesogen. *Liquid Crystals*. 2008, Vol. 35, p. 325-331.
24. ETXEBARRIA, J.; ROS, M. B. Bent-Core Liquid Crystals in the Route to Functional Materials. *Journal of Materials Chemistry*. 2008, Vol. 18, p. 2919-2926.
25. LEE, S. K.; NAITO, Y.; SHI, L.; TOKITA, M.; TAKEZOE, H.; WATANABE, J. Mesomorphic Behaviour in Bent-Shaped Molecules with Side Wings at Different Positions of a Central Naphthalene Core. *Liquid Crystals*. 2007, Vol. 34, p. 935-943.
26. KHOO, I. C. *Liquid Crystals*. New Jersey : John Wiley & Sons, 2007.
27. LI, W. R.; SU, J. C.; KE, Y. C.; LAI, C. K. Room Temperature Columnar 1,2,4-triazole Core. *Journal of Materials Chemistry*. 2001, Vol. 11, p. 1763-1765.
28. SEED, A. Synthesis of Self-Organizing Mesogenic Materials Containing a Sulfur-Based Five-Membered Heterocyclic Core. *Chemical Society Reviews*. 2007, Vol. 36, p. 2046-2069.
29. HIMO, F.; LOVELL, T; HILGRAF, R.; ROSTOVTSEV, V. V.; NOODLEMAN, L.; SHARPLESS, K. B.; FOKIN, V. V. Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study

Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, Vol. 127, p. 210-216.

30. SATO, M.; OHTA, R. Liquid Crystalline Semirigid Polyesters Based on Phenylstilbene Analogues of 1,3,4-thiadiazole. *Liquid Crystals*. 2007, Vol. 34, p. 295–303.

31. GALLARDO, H.; CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; FILHO, R. A.W.N.; SRIVASTAVA, R. Sonogashira Coupling Applied in the Synthesis of 1,2,4-Oxadiazole-Based Nonsymmetrical Liquid Crystals. *Synthesis*. 2008, Vol. 4, p. 605-609.

32. KISHIKAWA, K.; HARRIS, M. C.; SWAGER, T. M. Nematic Liquid Crystals with Bent-Rod Shapes: Mesomorphic Thiophenes with Lateral Dipole Moments. *Chemistry of Materials*. 1999, Vol. 11, p. 867-871.

33. VIEIRA, A. A.; BRYK, F. R.; CONTE, G.; BORTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction Applied to Synthesis of New Unsymmetric Liquid Crystal Compounds-Based Isoxazole. *Tetrahedron Letters*. 2009, Vol. 50 p. 905–908.

34. CRISTIANO, R.; SANTOS, D.M.P.DE O.; CONTE, G.; GALLARDO, H. 1,4-Diaryl and Schiff's base [1,2,3]-triazole Derivative Liquid Crystalline Compounds. *Liquid Crystals*. 2006, Vol. 33, p. 997–1003.

35. NIYAMA, E.; ALENCAR, A. C.; VILA, L. D.; STUCCHI, E. B.; DAVOLOS, M. R. Filmes Delgados Luminescentes Obtidos a Partir de Hidrocarbonetos de Ítrio Ativados por Európio ou Térbio. *Química Nova*. 2004, Vol. 27, p. 183-187.

36. ALBERTIN, R.; ARRIBAS, M. A.G.; BASTOS, E. L.; RÖPKE, S.; SAKAI, P. N.; SANCHES, A. M.M.; STEVANI, C. V.; UMEZU, I. S.; YU, J.; BAADER, W. J. Quimiluminescência Orgânica: Alguns Experimentos de Demonstração para a Sala de Aula. *Química Nova*. 1998, Vol. 21, p.772-779.

37. NERY, A. L.P. E BAADER, W. J. Quimiluminescência de Peróxidos Orgânicos: Geração de Estados Eletronicamente Excitados na Decomposição de 1,2-dioxetanos. *Química Nova*. 2001, Vol. 24, p. 626-636.

38. VALEUR, B. *Molecular fluorescence: Principles and Applications*. v.l. : Wiley-VCH, 2001.

39. OIKAWA, K.; HIROSATO MONOBE, H.; NAKAYAMA, K.; KIMOTO, T.; TSUCHIYA, K.; HEINRICH, B.; GUILLON, D.; SHIMIZU, Y.; YOKOYAMA, M. High Carrier Mobility of Organic Field-Effect Transistors with a Thiophene–Naphthalene Mesomorphic Semiconductor. *Advanced Materials*. 2007, Vol. 19, p.V1864–1868.

40. FREEK J. M. HOEBEN,, F. J.M.; JONKHEIJM, P.; MEIJER, E. W.; SCHENNING, A. P.H.J. About Supramolecular Assemblies of δ -Conjugated Systems. *Chemical Reviews*. 2005, Vol. 105, p.V1491-1546.

41. RAIMUNDO, J. M.; BLANCHARD, P.; BRISSET, H.; AKOUDAD, S.; RONCALI, J. Proquinoid Acceptors as Building Blocks for the Design of Efficient π -conjugated Fluorophores with High Electron Affinity. *Chemical Communications*. 2000, Vol. 11 p. 939–940.
42. KITAMURA, C.; SAITO, S.; NAKAGAWA, M.; OUCHI, M.; YONEDA, A.; YAMASHITA, Y. Synthesis and Properties of a new Ethyne-Linked Donor/Acceptor Pentamer. *Tetrahedron Letters*. 2002, Vol. 43, p. 3373–3376.
43. KITAMURA, C.; TANAKA, S.; YAMASHITA, Y. Design of Narrow-Bandgap Polymers. Syntheses and Properties of Monomers and Polymers Containing Aromatic-Donor and o-Quinoid-Acceptor Units. *Chemistry of Materials*. 1996, Vol. 8, p. 570-578.
44. MULLEKOM, H. A.M.; VEKEMANS, J. A.J.M.; MEIJER, E. W. Band-Gap Engineering of Donor - Acceptor-Substituted π -Conjugated Polymers. *Chemistry - A European Journal*. 1998, Vol. 4, p. 1235-1243.
45. JAYAKANNAN, M.; HAL, P. A.V.; JANSSEN, R. A. J. Synthesis and Structure-Property Relationship of New Donor–Acceptor-Type Conjugated Monomers and Polymers on the Basis of Thiophene and Benzothiadiazole. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2002, Vols. 40, p.251–261 .
46. ALDAKOV, D.; PALACIOS, M. A.; ANZENBACHER, P. Benzothiadiazoles and Dipyrrolyl Quinoxalines with Extended Conjugated Chromophores-Fluorophores and Anion Sensors. *Chemistry of Materials*. 2005, Vol. 17, p. 5238-5241.
47. AKHTARUZZAMAN, M.; TOMURA, M.; NISHIDA, J.; YAMASHITA, Y. Synthesis and Characterization of Novel Dipyridylbenzothiadiazole and Bisbenzothiadiazole Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*. 2004, Vol. 69, p. 2953-2958.
48. KATO, S.; MATSUMOTO, T.; ISHI-I, T.; THIEMANN, T.; SHIGEIWA, M.; GOROHMARU, H.; MAEDA, S.; YAMASHITA, Y.; MATAKA, S. Strongly Red-Fluorescent Novel Donor– π -Bridge–Acceptor– π -Bridge–Donor (D– π –A– π –D) Type 2,1,3-Benzothiadiazoles with Enhanced two-Photon Absorption Cross-Sections. *Chemical Communications*. 2004, Vol. 20, p. 2342-2343.
49. PESIN, V. G. Advances in the Chemistry of 1,2,5-Thiadiazole and 1,2,5-Selenadiazoles. *Russian Chemical Reviews*. 1970, Vol. 39, p.V923-943.
50. BAGRYANSKAYA, I. Y.; GATILOV, Y. V.; MAKAROV, A. Y.; SHAKIROV, M. M.; SHUVAEV, K. V.; ZIBAREV, A. V. Molecular Structure and Properties of N,N'-Disulfinyl-1,2-diaminobenzene. *Russian Journal of General Chemistry*. 2001, Vol. 71, p. 1050-1054.
51. KATRINSKI, A. R.; RESS, C. W. *In Comprehensive heterocyclic: The Structure, Reactions and Uses of Heterocyclic Compound*. New York : Pergamon Press Ltd., 1984. v. 5.

52. YASUDA, T.; IMASE, T.; YAMAMOTO, T. Synthesis, Characterization, and Optical and Electrochemical Properties of New 2,1,3-Benzoselenadiazole-Based CT-Type Copolymers. *Macromolecules*. 2005, Vol. 38, p. 7378-7385.
53. NETO, B. A.S.; LOPES, A. S.; EBELING, G.; GONÇALVES, R. S.; COSTA, V. E.U.; QUINA, F. H.; DUPONT, J. Photophysical and Electrochemical Properties of π -extended Molecular 2,1,3-Benzothiadiazoles. *Tetrahedron*. 2005, Vol. 61, p. 10975–10982.
54. MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Química Nova*. 2005, Vol. 28, p. 111-117.
55. LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*. São Paulo : Blucher, 1999.
56. JONES, C. J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. Porto Alegre : Bookman, 2002.
57. KLONKOWSKI, A. M.; LIS, S.; HNATEJKO, Z.; CZARNOBAJ, K.; PIETRASZKIEWICZ, M.; ELBANOWSKI, M. Improvement of Emission Intensity in Luminescent Materials Based on the Antenna Effect. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, Vols. 300–301, p. 55–60.
58. ROBINSON, M. R., REGAN, M. B.O.; BAZAN, G. C. Synthesis, Morphology and Optoelectronic Properties of tris[(N-ethylcarbazolyl)(3A,5A-hexyloxybenzoyl)methane](phenanthroline)-europium. *Chemical Communications* . 2000, p.1645–1646.
59. ZHU, X.; WANG, L.; RU, J.; HUANG, W.; FANG, J.; MA, D. An Efficient Electroluminescent (2,2'-bipyridine mono N-oxide) Europium(III) β -diketonate Complex. *Journal of Materials Chemistry*. 2004, Vol. 14 p. 2732-2734.
60. BELLUSCI, A.; BARBERIO, G.; CRISPINI, A.; GHEDINI, M.; DEDA, M. L.; PUCCI, D. Synthesis and Luminescent Properties of Novel Lanthanide(III) β -Diketone Complexes with Nitrogen *p,p'*-Disubstituted Aromatic Ligands. *Inorganic Chemistry*. 2005, Vol. 44, p. 1818-1825.
61. BIAN, Z.; WANG, K.; JIN, L. Syntheses, Spectroscopic and Crystal Structural Studies of Novel Imidazo[4,5-f]1,10-phenanthroline Derivatives and their Eu(III) Ternary Complexes with Dibenzoylmethane. *Polyhedron*. 2002, Vol. 21, p. 313–319.
62. SILVA, C. R.; MAEYER, J. R.; WANG, R.; NICHOL, G. S.; ZHENG, Z. Adducts of Europium β -diketonates with Nitrogen *p,p'*-disubstituted Bipyridine and Phenanthroline Ligands: Synthesis, Structural Characterization, and Luminescence Studies. *Inorganica Chimica Acta*. 2007, Vol. 360 p. 3543–3552.
63. SUN, P. P.; DUAN, J. P.; LIH, J. J.; CHENG, C. H. Synthesis of New Europium Complexes and Their Application in Electroluminescent Devices. *Advanced Functional Materials* . 2003, Vol. p. 683-691.

64. LV, Y.; ZHANG, J.; CAO, W.; JUAN, J. C.; ZHANG, F.; XU, Z. Enhanced Luminescence of Eu^{3+} by Y^{3+} in Ternary complexes EuXY1-X(TTA)_3 Dipy. *Spectrochimica Acta Part A*. 2007, Vol. 68 p. 382–386.
65. HOU, J.; CHEN, H. Y.; ZHANG, S.; LI, G.; YANG, Y. Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, Vol. 130, p. 16144–16145.
66. ANANT, P.; LUCAS, N. T.; JACOB, J. A Simple Route toward the Synthesis of Bisbenzothiadiazole Derivatives. *Organic Letters*. 2008, Vol. 10, p. 5533-5536.
67. VIEIRA, A. A.; CRISTIANO, R.; BORTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. Luminescent 2,1,3-Benzothiadiazole-Based Liquid Crystalline Compounds. *Journal of Molecular Structure*. 2008, Vol. 875, p. 364–371.
68. PESIN, V. G.; KHALETSKY, A. M.; CHZHI-CHZHUN, C. Chemistry of 2,1,3-Thiadiazole IV. Chlorination and Bromination of Benzo-2,1,3-thiadiazole. *Journal of General Chemistry (USSR), Engl. Trans.* 1957, Vol. 27, p. 1648-1653.
69. PILGRAM, K.; ZUPAN, M.; SKILES, R. Bromination of 2,1,3-Benzothiadiazoles. *Journal of Heterocyclic Chemistry* . 1970, Vol. 7, p. 629-633.
70. SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; HAGIHARA, N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, and Bromopyridines. *Tetrahedron Letters*. 1975, Vol. 16, p.4467-4470.
71. LIANG, Y.; XIE, Y. X.; LI, J. H. Modified Palladium-Catalyzed Sonogashira Cross-Coupling Reactions under Copper-, Amine-, and Solvent-Free Conditions. *Journal of Organic Chemistry*. 2006, Vol. 71, p.379-381.
72. TYKWINSKI, R. R. Evolution in the Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of sp - and sp^2 -Hybridized Carbon Atoms. *Angewandte Chemie International Edition*. 2003, Vol. 42, p.1566–1568.
73. LI, J. H.; LI, J. L.; WANG, D. P.; PI, S. F.; XIE, Y. X.; ZHANG, M. B.; HU, X. C. CuI-Catalyzed Suzuki–Miyaura and Sonogashira Cross-Coupling Reactions Using DABCO as Ligand. *Journal of Organic Chemistry*. 2007, Vol. 72, p. 2053-2057.
74. LIPSHUTZ, B. H., CHUNG, D. W. E RICH, B. Sonogashira Couplings of Aryl Bromides: Room Temperature, Water Only, No Copper. *Organic Letters*. 2008, Vol. 10, p. 3793-3796.
75. LI, J. H.; LIANG, Y.; ZHANG, X. D. Amine- and Phosphine-free Palladium(II)-Catalyzed Homocoupling Reaction of Terminal Alkynes. *Tetrahedron* . 2005, Vol. 61, p. 1903–1907.

76. SIEMSEN, P.; LEVINGSTON, R. C.; DIEDERICH, F. Acetylenic Coupling: A Powerful Tool in Molecular Construction. *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2000, Vol. 39, p. 2632-2657.
77. GELMAN, D.; BUCHWALD, S. L. Efficient Palladium-Catalyzed Coupling of Aryl Chlorides and Tosylates with Terminal Alkynes: Use of a Copper Cocatalyst Inhibits the Reaction. *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2003, Vol. 42, p.5993–5996.
78. VASCONCELOS, U. B.; SCHRADER, A.; VILELA, G. D.; BORGES, A. C.A.; MERLO, A. A. Buchwald Protocol Applied to the Synthesis of N-heterotolan Liquid Crystals. *Tetrahedron.* 2008, Vol. 64, p. 4619-4626.
79. SCHLOSSER, M. *Organometallics in Synthesis: A Manual.* v.l. : John Wiley & Sons, 1994.
80. SONOGASHIRA, K. Development of Pd–Cu Catalyzed Cross-Coupling of Terminal Acetylenes with sp²-Carbon Halides. *Journal of Organometallic Chemistry.* 2002, Vol. 653, p. 46–49.
81. CONTE, G.; CRISTIANO, R.; ELY, F.; GALLARDO, H. New 1,4-Diaryl [1,2,3]-Triazole Liquid Crystals Using a Click Reaction. *Synthetic Communications.* 2006, Vol. 36, p. 951–958.
82. CONTE, G., ELY, F. E GALLARDO, H. An Investigation of the Synthesis of Chiral LCs Based on the [1,2,3]-triazole Ring. *Liquid Crystals.* 2005, Vol. 32, p.1213–1222.
83. VIEIRA, A. A.; BRYK, F. R.; CONTE, G.; BORTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction Applied to Synthesis of New Unsymmetric Liquid Crystal Compounds-based Isoxazole. *Tetrahedron Letters.* 2009, Vol. 50, p. 905–908.
84. ROSTOVTSEV, V. V.; GREEN, L. G.; FOKIN, V. V.; SHARPLESS, K. B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process:Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2002, Vol. 41, p. 2596-2599.
85. DIERKING, I. *Textures of Liquid Crystals.* v.l. : WILEY-VCH, 2003.
86. PARRA, M. L.; HIDALGO, P. I.; SOTO-BUSTAMANT, E. A.; BARBERÁ, J.; ELGUETA, E. Y.; TRUJILLO-ROJO, V. H. Novel Chiral Calamitic Liquid Crystalline Oxadiazoles as Ferroelectric Materials. *Liquid Crystals.*, 2008, Vol. 35, p. 1251–1262.
87. SILVA, S. M.; WAGNER, K.; WEISS, D.; BECKERT, R.; STEVANI, C. V.; BAADER, W. J. Studies on the Chemiexcitation Step in Peroxyoxalate Chemiluminescence Using Steroid-substituted Activators. *Luminescence.* 2002, Vol. 17, p. 362-369.
88. CARDINAELS, T.; RAMAEKERS, J.; NOCKEMANN, J.; DRIESEN, K.; HECKE, K. V.; HECKE, L. V.; WANG, G.; FEYTER, S.; IGLESIAS, E. F.; GUILLON, D.; DONNIO, B.; BINNEMANS, K.; BRUCE, D. W. Rigid Tetracatenar Liquid Crystals Derived from 1,10-phenanthroline. *Soft Matter.* 2008, Vol. 4, p. 2172-2185 .

889. YAMAMOTO, T.; ANZAI, K.; IJIMA, T.; FUKUMOTO, H. Alkylation of 3,8-Dibromo-1,10-phenanthroline and New δ -Conjugated Polymers, Poly(2-alkyl-1,10-phenanthroline-3,8-diyl)s, Derived from the Alkylated Monomers. *Macromolecules*. 2004, Vol. 37, p.3064-3067.
90. CONTE, G.; BORTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-f][1,1-phenanthroline as a Building Block for Organic Materials. *Synthesis*. 2006, Vol. 23, p. 3935-3947.
91. SAITOH, Y.; KOIZUMI, T.; OSAKADA, K.; YAMAMOTO, T. Preparation of Symmetric Dibromides of 1,10-phenanthroline. *Canadian Journal of Chemistry*. 1997, Vol. 75, p. 1336-1339.
92. TZALIS, D.; TOR, Y.; FAILLA, S.; SIEGEL, J. S. Simple One-Step Synthesis of 3-Bromo and 3,8-Dibromo- 1,10-Phenanthroline:Fundamental Building Blocks in the Design of Metal Chelates. *Tetrahedron Letters*. 1995, Vol. 36, p. 3489-3490.
93. GARCIA, E. E.; GRECO, C. V.; HUNSBERGER, M. Facile Bromination of Pyridine-type Heterocycles at the β -Position. *Journal of the American Chemical Society*. 1960, Vol. 82 p. 4430-4431.
94. JEONG, M.; NAM, H.; SOHN, O.; RHEE, J.; KIM, H. J.; CHO, C.; LEE, S. Synthesis of Phenanthroline Derivatives by Sonogashira Reaction and the Use of their Ruthenium Complexes as Optical Sensors. *Inorganic Chemistry Communications*. 2008, Vol. 11, p. 97–100.
95. SCAREL, A.; MILAN, B.; ZANGRANDO, E.; STENER, M.; FURLAN, S.; FRONZONI, G.; MESTRONI, G.; GLADIALI, S.; CARFAGNA, C.; MOSCA, L. Palladium Complexes with 3-Alkyl-Substituted-1,10-Phenanthrolines: Effect of the Remote Alkyl Substituent on the CO/Olefin Copolymerization Reactions. *Organometallics*. 2004, Vol. 23, p. 5593-5605.
96. VIGATO, P. A.; PERUZZO, V.; TAMBURINI, S. The Evolution of β -diketone or β -diketophenol Ligands and Related Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2009, Vol. 253, p. 1099–1201.
97. ZHANG, Y.; SHI, H.; KE, Y.; CAO, Y. Synthesis and Characterization of Highly Fluorescent Europium Functionalized β -diketonate Complexes. *Journal of Luminescence*. 2007, Vol. 124 p. 51–57.
98. GSCHNEIDNER, K. A.; BÜNZLI, J. G.; PECHARSKY, V. K. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 35*. v.1. : Elsevier B.V., 2005.
99. TAYYARI, S. F.; MILANI-NEJAD, F. Vibrational Assignment of Acetylacetone. *Spectrochimica Acta Part A*. 2000, Vol. 56, p. 2679–2691.

100. BIJU, S.; RAJ, D. B. A.; REDDY, M. L. P.; KARIUKI, B. M. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of Novel Eu Heterocyclic β -Diketonate Complexes with Bidentate Nitrogen Donors. *Inorganic Chemistry*. 2006, Vol. 45, p. 10651-10660.
101. XIN, H.; SHI, M.; GAO, X.; HUANG, Y. Y.; GONG, Z. L.; NIE, D. B.; CAO, H.; BIAN, Z. Q.; LI, F. Y.; HUANG, C. H. The Effect of Different Neutral Ligands on Photoluminescence and Electroluminescence Properties of Ternary Terbium Complexes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004, Vol. 108, p. 10796-10800.
102. SERRA, O. A.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S.; ROSA, I. L. V. Luminescence of a new Tm β -diketonate Compound. *Journal of Alloys and Compounds*. 1998, Vol. 275–277, p. 838–840.
103. BIJU, S.; RAJ, D. B. A.; REDDY, M. L. P.; JAYASANKAR, C. K.; COWLEY, A. H.; FINDLATER, M. Dual Emission from Stoichiometrically Mixed Lanthanide Complexes of 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolonate and 2,20-bipyridine. *Journal of Materials Chemistry*. 2009, Vol. 19, p.1425–1432.
104. LENAERTS, P.; DRIESEN, K.; DEUN, R. V.; BINNEMANS, K. Covalent Coupling of Luminescent Tris(2-thenoyltrifluoroacetato)lanthanide(III) Complexes on a Merrifield Resin. *Chemistry of Materials*. 2005, Vol. 17, p. 2148-2154.
105. ZHENG, Y.; LIN, J.; LIANG, Y.; LIN, Q.; YU, Y.; MENG, Q.; ZHOU, Y.; WANG, S.; WANG, H.; ZHANG, H. A Comparative Study on the Electroluminescence Properties of some Terbium β -diketonate Complexes. *Journal of Materials Chemistry*. 2001, Vol. 11, p. 2615–2619.
106. LATVA, M.; TAKALOB, H.; MUKKALA, V. M.; MATACHESCUC, C.; RODRIGUEZ-UBISD, J. C.; KANKAREA, J. Correlation Between the Lowest Triplet State Energy Level of the ligand and lanthanide(III) Luminescence Quantum Yield. *Journal of Luminescence* . 1997, Vol. 75, p. 149-169.
107. YU, X.; SU, Q. Photoacoustic and Luminescence Properties Study on Energy Transfer and relaxation processes of Tb(III) Complexes with Benzoic Acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003, Vol. 155, p. 73–78.
108. CUI, Y.; ZHANG, X.; JENEKHE, S. A. Thiophene-Linked Polyphenylquinoxaline: A New Electron Transport Conjugated Polymer for Electroluminescent Devices. *Macromolecules*. 1999, Vol. 32, p. 3824-3826.
109. BOURGEOUX, M.; GUARÌN, S. A. P.; SKENE, W. G. Photophysical, Crystallographic, and Electrochemical Characterization of Novel Conjugated Thiopheno Azomethines. *Journal of Materials Chemistry*. 2007, Vol. 17, p. 972–979.
110. BRÉDAS, J. L.; SILBEY, R.; BOUDREAUX, D. S.; CHANCE, R. R. Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated

Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole. *Journal of the American Chemical Society*. 1983, Vol. 105, p. 6555-6559.

111. AGRAWAL, A. K.; JENEKHE, S. A. Electrochemical Properties and Electronic Structures of Conjugated Polyquinolines and Polyanthrazolines. *Chemistry of Materials*. 1996, Vol. 8, p. 579-589.

112. OHMORI, Y.; KAJII, H.; SAWATANI, T.; UETA, H.; YOSHINO, K. Enhancement of Electroluminescence Utilizing Confined Energy Transfer for Red Light Emission. *Thin Solid Films*. 2001, Vol. 393, p. 407-411.

113. FU, Y. J.; WONG, T. K. S.; YAN, Y. K.; HU, X. Syntheses, Structures and Luminescent Properties of Sm (III) and Eu (III) Chelates for Organic Electroluminescent Device Applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003, Vol. 358, p. 235-244.

114. EDELMANN, M. J.; RAIMUNDO, J. M.; UTESCH, N. F.; DIEDERICH, F. Dramatically Enhanced Fluorescence of Heteroaromatic Chromophores upon Insertion as Spacers into Oligo(triacetylene)s. *Helvetica Chimica Acta*. 2002, Vol. 85, p. 2195-2213.

115. BODIGE, S.; MACDONNELL, F. M. Synthesis of Free and Ruthenium Coordinated 5,6-Diamino-1,10-phenanthroline. *Tetrahedron Letters*. 1997, Vol. 38, p. 8159-8160.

With compliments of the Author

[1,2,5]Thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline as a Building Block for Organic Materials

Gilmar Conte, Adailton J. Bortoluzzi, Hugo Gallardo*

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC - 88040-900, Brazil
Fax +55(48)33319711; E-mail: hugo@qmc.ufsc.br

Received 10 May 2006

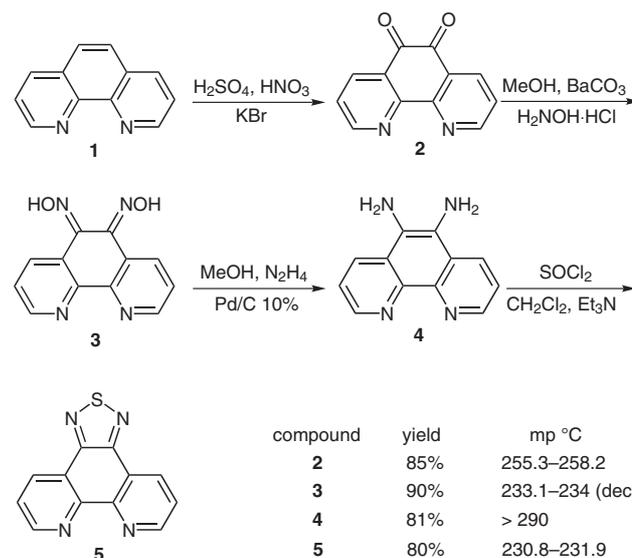
Abstract: [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline was prepared using a straightforward and efficient methodology, in four steps, starting from phenanthroline. This compound was fully characterized by mass spectrometry, IR, UV, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, and its structure was determined by X-ray crystallography.

Key words: heterocyclic, 1,10-phenanthrolines, X-ray crystal structure

Heteroaromatic molecules are important constituents in both pharmaceutical and natural products.¹ However, in recent years the parent compounds have also attracted considerable attention for the design, synthesis, and investigation of new molecular materials, especially conducting, superconducting, and magnetic materials. Currently, research into these types of compounds is enjoying great scientific and technological progress.^{2,3} In particular, 1,10-phenanthroline and its derivatives play an important role as molecular scaffolds for supramolecular assemblies,⁴ molecular switches,⁵ and artificial nucleases⁶ (DNA cleavers). Our attention is focused on the design and synthesis of functional molecular materials, and a new core for liquid crystals with special electrical and/or optical properties. In this context, we have already prepared a wide variety of triazole,⁷ isoxazole,⁸ thiophene,⁹ oxadiazole,¹⁰ benzothiazole¹¹ and benzothiadiazole¹² derivatives. In this communication, the synthesis of a new phenanthroline derivative is reported. To our knowledge, the synthesis and crystalline structure of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline (**5**) has not been previously described.

The title compound, **5**, is a heteroaromatic, planar, cyclic molecule of C_{2v} symmetry containing an 18π -electron system. As such, it has several desirable characteristics: (a) it affords well-ordered crystal structures, (b) it contains the 1,2,5-thiadiazole group, which is a planar aromatic ring system with molecular parameters similar to thiophene, (c) it is characterized by the presence of different coordination sites, forming metal complexes of an N_2 -type ligand, (d) the π -conjugated derivatives are generally efficient fluorophores, (e) it can be used as an attractive building block for constructing polynuclear systems, and (f) it can be intercalated in DNA.

[1,2,5]Thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline was prepared using a straightforward and efficient methodology, in four steps, from phenanthroline (Scheme 1). Phenanthroline (**1**) was easily oxidized to 1,10-phenanthroline-5,6-dione (**2**) following the method used by Yamada et al.,¹³ and this was then condensed with hydroxylamine in methanol and BaCO_3 to give dioxime **3** as a yellow solid. The dioxime was not purified; TLC indicated the presence of a mixture of *syn* and *anti* isomers. This crude product was converted into the corresponding diamine by Pd/C-catalyzed reduction in ethanol with hydrated hydrazine, to furnish **4** as a dark yellow solid. Finally, the diamine was treated with freshly distilled thionyl chloride, in the presence of triethylamine in dichloromethane, affording [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline (**5**) in 65% yield. This procedure was very simple, clean and reproducible.



Scheme 1

Besides spectroscopic analysis, we used single-crystal X-ray diffraction to conclusively identify compound **5**. Figure 1 shows an ORTEP representation of the crystal structure. The structure of the chloroform adduct of **5** showed that all the 12 carbon atoms, 4 nitrogen atoms and the sulfur atom are coplanar, being similar to the core of phenanthroline derivatives, which is also flat. From the analysis of the bond lengths, it was concluded that the molecule must be extensively conjugated. This compound

has a tendency to form strong H-bonded adducts with chloroform or methanol, similar to other phenanthroline derivatives.¹⁴ Table 1 shows the hydrogen bond distances and angles between chloroform and [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline.

Table 1 Hydrogen Bond Lengths and Angles between [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline and Chloroform

| | Bond length (Å) | | | Bond angle (°) |
|---------------------------|-----------------|------|----------|----------------|
| | C–H | H–N | C–N | C–H–N |
| Cl ₃ C–H...N8 | 0.98 | 2.40 | 3.178(4) | 135.5 |
| Cl ₃ C–H...N11 | 0.98 | 2.29 | 3.196(5) | 153.9 |

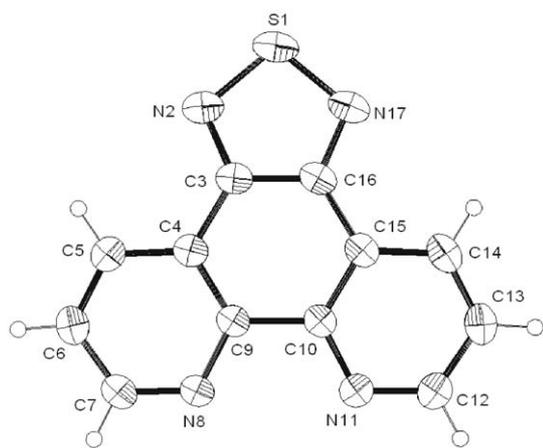


Figure 1 ORTEP representation of the molecular structure of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline (**5**) with labeling scheme. Ellipsoids are shown at 40% probability level.

In summary, an efficient procedure has been developed for the synthesis of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline, which can be used as a building block for organic materials. The target molecule contains a planar, rigid polyaromatic core that can be used as molecular switches, or alternatively to intercalate in DNA. With this aim in mind, a new methodology for synthesizing 5,10-dibromo[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline is currently in progress.

¹H and ¹³C NMR spectra were recorded at 400 MHz and 100 MHz, respectively. Infrared spectra were recorded with a Perkin Elmer FTIR 2000 instrument, in KBr pellets. Elemental analyses were performed with a Carlo Erba instrument, model E-1110. Low resolution mass spectra were recorded on a triple quadrupole mass spectrometer, GCMS-QP5050A, Shimadzu. TLC was performed using commercially prepared 60-mesh silica gel plates, and visualization was effected with UV light (254 nm). All melting points are uncorrected.

All reagents were used directly as obtained from commercial sources, unless otherwise noted.

X-ray Crystallographic Analysis¹⁵

Colorless crystals of compound **5** were grown from CHCl₃. These crystals were very sensitive to solvent loss and thus were handled in protective oil. The selected crystal was isolated in a glass capillary.

The transparent crystals showed fissures as soon as they were extracted from the crystallization solution and, without protection, they become opaque in a few minutes. The crystal data were measured with an Enraf-Nonius CAD4 diffractometer, at r.t., with graphite-monochromated MoK_α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) using the $\omega - 2\theta$ scan technique.

X-ray crystal data for **4b**; Empirical formula C₁₃H₇C₁₃N₄S; Formula weight 357.64; Crystal size 0.50 × 0.40 × 0.30 mm; ; Crystal system = monoclinic; Space group P2₁/m; Unit cell dimensions $a = 9.8252(5)$ Å, $b = 6.7474(12)$ Å, $c = 11.4344(5)$ Å; $V = 743.07(14)$ Å³; $Z = 2$; D (calculated) = 1.598 Mg/m³; Absorption coefficient = 0.753 mm⁻¹; F(000)-360; Theta range for data collection 1.82° to 26.98°; Reflected collections 1850; Independent reflections 1765 [R(int) = 0.0555]; 1356 reflections with [I > 2σ(I)]; Refinement method full-matrix least-squares method on F² using SHELXS97¹⁶ and SHELXL97¹⁷ respectively; Final R indices [I > 2 sigma (I)] $R1 = 0.0473$, $wR2$ (all data) = 0.1326. The ORTEP3¹⁸ program was used to represent the molecular structure.

Selected bond lengths (Å): S1–N17: 1.621(3), S1–N2: 1.622(3), N2–C3: 1.334(4), C3–C16: 1.426(5), C3–C4: 1.447(4), C4–C5: 1.406(5), C4–C9: 1.408(4), C5–C6: 1.369(5), C6–C7: 1.392(5), C7–N8: 1.325(5), N8–C9: 1.354(4), C9–C10: 1.480(4), C10–N11: 1.352(4), C10–C15: 1.408(4), N11–C12: 1.336(5), C12–C13: 1.395(6), C13–C14: 1.365(6), C14–C15: 1.407(5), C15–C16: 1.444(5), C16–N17: 1.341(4).

Selected bond angles (°): N17–S1–N2: 100.27(16), C3–N2–S1: 106.5(3), N2–C3–C16: 113.5(3), N2–C3–C4: 125.6(3), C16–C3–C4: 120.9(3), C5–C4–C9: 118.5(3), C5–C4–C3: 123.2(3), C9–C4–C3: 118.3(3), C6–C5–C4: 118.6(3), C5–C6–C7: 119.0(3), N8–C7–C6: 124.2(3), C7–N8–C9: 117.6(3), N8–C9–C4: 122.1(3), N8–C9–C10: 117.0(3), C4–C9–C10: 120.9(3), N11–C10–C15: 122.5(3), N11–C10–C9: 117.1(3), C15–C10–C9: 120.3(3), C12–N11–C10: 117.4(3), N11–C12–C13: 123.8(4), C14–C13–C12: 119.0(4), C13–C14–C15: 119.1(3), C14–C15–C10: 118.1(3), C14–C15–C16: 123.3(3), C10–C15–C16: 118.6(3), N17–C16–C3: 113.3(3), N17–C16–C15: 125.6(3), C3–C16–C15: 121.1(3), C16–N17–S1: 106.4(3).

1,10-Phenanthroline-5,6-dione (**2**)

Yield: 85%; mp 255–258.2 °C (Lit.¹⁹ 258–259 °C).

IR (KBr): 3058, 1682, 1568, 1457, 1411, 1312, 1289, 1202, 1114, 1007, 921, 810, 736 cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 7.61$ (dd, $J = 8.4$ Hz, 4.4 Hz, 2 H), 8.48 (dd, $J = 8.4$ Hz, 1.6 Hz, 2 H), 8.78 (dd, $J = 4.4$ Hz, 1.6 Hz, 2 H).

1,10-Phenanthroline-5,6-dioxime (**3**)

Yield: 90%; mp 233–234 °C (dec) [Lit.²⁰ 230 °C (dec)].

IR (KBr): 3374, 3005, 2840, 1666, 1564, 1468, 1401, 1299, 1133, 980, 856, 808, 738 cm⁻¹.

5,6-Diamine-1,10-phenanthroline (**4**)

Yield: 81%; mp >350 °C (Lit.²⁰ >350 °C).

IR (KBr): 3367, 3199, 1653, 1610, 1480, 1295, 1116, 1002, 797, 728 cm⁻¹.

¹H NMR (400 Hz, DMSO-*d*₆): $\delta = 3.37$ (s, 4 H), 7.67 (dd, $J = 7.6$ Hz, 4.0 Hz, 2 H), 8.39 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 8.98 (d, $J = 4.0$ Hz, 2 H).

[1,2,5]Thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline (**5**)

5,6-Diamine-1,10-phenanthroline (**4**; 1.0 g, 4.76 mmol), CH₂Cl₂ (30 mL) and Et₃N (1.92 g, 19.04 mmol) were combined and the solution was stirred for 15 min, until the diamine went into solution. Thionyl chloride (1.13 g, 9.5 mmol) was added slowly dropwise and the mixture was refluxed for 4 h. The solvent was removed in a ro-

tatory evaporator and H₂O (70 mL) was added. Concentrated HCl was added to a final pH of 2, then the mixture was extracted into CH₂Cl₂ (3 × 70 mL), washed with H₂O (2 × 50 mL), dried over Na₂SO₄ and filtered. The solvent was removed, and the residue purified on a chromatographic column (silica gel; EtOAc–CHCl₃, 8:2) to give **5**.

Yield: 0.906 g (80%); mp 230.8–231.9 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (dd, *J* = 8.0 Hz, 4.4 Hz, 2 H), 9.0 (dd, *J* = 8.0 Hz, 1.6 Hz, 2 H), 9.24 (dd, *J* = 4.4 Hz, 1.6 Hz, 2 H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 123.4, 124.4, 133.6, 147.8, 152.0, 152.3.

IR (KBr): 3401, 1635, 1561, 1480, 1396, 1079, 842, 809, 735 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 237 (47.5) [M – 1], 238 (100) [M⁺], 239 (16.5) [M + 1], 240 (4.9) [M + 2].

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (log ε) = 236 nm (4.5).

Anal. Calcd for C₁₂H₆N₄S: C, 60.49; H, 2.54; N, 23.51; S, 13.46. Found: C, 60.56; H, 2.68; N, 22.71; S, 13.36.

Acknowledgment

This work was supported by grants from CNPq, FAPESC, FINEP and PRONEX (Brazil).

References

- (1) Oniciu, D. C.; Katrizky, A. R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2777.
- (2) Gamota, D. R.; Brazis, P.; Kalyanasundaram, K.; Zhang, J. *Printed Organic and Molecular Electronics*; Kluwer Academic Publishers: New York, **2004**.
- (3) (a) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348. (b) Woon, K. L.; Aldred, M. P.; Vlachos, P.; Mehl, G. H.; Stirner, T.; Kelly, S. M.; O'Neill, M. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2311. (c) Collier, C. P.; Wong, E. W.; Belohradsky, M.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Kuekes, P. J.; Williams, R. S.; Heath, J. R. *Science* **1999**, *285*, 391. (d) Elmaaty, T. A.; Castle, L. W. *Synthesis* **2006**, 1402.
- (4) (a) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; VCH: Weinheim, **1995**. (b) Lehn, J.-M. *Science* **2002**, *295*, 2400. (c) Saez, I. M.; Goodby, J. W. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 26.
- (5) (a) Wilson, J. N.; Josowicz, M.; Wang, Y. Q.; Bunz, U. H. F. *Chem. Commun.* **2003**, 2962. (b) Wilson, J. N.; Bunz, U. H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4124.
- (6) (a) Kalyanasundaram, K. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159. (b) Sigman, D. S.; Perrin, D. M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2295. (c) Yamagishi, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 572. (d) Erkkila, K. E.; Odom, D. T.; Barton, J. K. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2777. (e) Sigman, D. S.; Graham, D. R.; D'Aurora, V.; Stern, A. M. *J. Biol. Chem.* **1979**, *254*, 12269.
- (7) (a) Conte, G.; Cristiano, R.; Ely, F.; Gallardo, H. *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 951. (b) Conte, G.; Ely, F.; Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 1213.
- (8) Bartulín, J.; Martínez, R.; Gallardo, H.; Müller, J.; Taylor, T. R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *225*, 175.
- (9) Gallardo, H.; Favarin, I. *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 115.
- (10) (a) Cristiano, R.; Ely, F.; Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 1. (b) Cristiano, R.; Santos, D. M. P. D.; Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 7.
- (11) Meyer, E.; Zucco, C.; Gallardo, H. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1351.
- (12) DaSilveira Neto, B. A.; Sant'Ana Lopes, A.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Costa, V. E. U.; Quina, F. H.; Dupont, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10975.
- (13) Yamada, M.; Tanaka, Y.; Yoshimoto, Y.; Kuroda, S.; Shimao, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1006.
- (14) Castellano, E. E.; Piro, O. E.; Caram, J. A.; Murífico, M. V.; Aimone, S. L.; Vasinic, E. J.; Lucero, A. M.; Mitnik, D. G. *J. Mol. Struct.* **2001**, *562*, 157.
- (15) Further details of the structure determination of compound **5**, including atomic coordinates, bond lengths and angles and thermal parameters have been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC-606646. Copies of this information may be obtained free of charge from: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [fax: +44(1223)336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or internet: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>].
- (16) Sheldrick, G. M. *SHELXS97: Program for the Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen: Germany, **1990**.
- (17) Sheldrick, G. M. *SHELXL97: Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen: Germany, **1997**.
- (18) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- (19) Edelmann, M. J.; Raimundo, J. M.; Utesch, N. F.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2195.
- (20) Bodge, S.; MacDonnell, F. M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *47*, 8159.



Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new tris- β -diketonate Eu(III) complex with thiadiazolophenanthroline derivative ligand

Hugo Gallardo*, Gilmar Conte, Patricia Tuzimoto, Adailton Bortoluzzi, Rosely A. Peralta, Ademir Neves

Departamento de Química Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário-Trindade, Florianópolis, SC, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 June 2008

Accepted 5 August 2008

Available online 11 August 2008

Keywords:

Luminescence

Europium complex

Thiadiazolo-phenanthroline

X-ray crystal structure

β -Diketonates

ABSTRACT

Herein we describe the synthesis, characterization and spectroscopic properties of the complex tris-(thenoyltrifluoroacetate)([1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline) europium(III) acetonitrile solvate, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \text{TDPHEN}] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$, where TTA = 2-thenoyl trifluoroacetone and TDPHEN = [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline. X-ray crystallography reveals that it is an eight-coordinate Eu(III) complex containing three β -diketonate chelates and one N,N' -bidentate ligand, [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline. The excitation at 340 nm of the europium complex in a solution of acetonitrile, and at room-temperature, showed the typical Eu(III) red emission as a sharp band at 611 nm, characteristic of Eu(III) due to the transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. This complex also showed red emission in the solid state phase ($\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$).

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

The luminescent properties of lanthanides ion complexes, particularly Tb(III) and Eu(III), with a variety of organic ligands have been reported over the last decade and these complexes are very popular as luminescent probes for the development of fluoroimmuno-assays [1–3]. Due to their interesting photophysical properties, such as narrow line luminescence with a long lifetime, they are strong candidates for diverse applications such as: sensors, functional materials, liquid crystalline functional materials, optical fiber lasers and amplifiers, luminescent label design for specific biomolecule interactions, magnetic molecular materials and emitters in light-emitting diodes (LEDs) [4,5]. Due to these characteristics the Eu(III) complex is one of the promising candidates for full-color flat-panel displays which require pure red, green and blue emissions. Therefore, the development of new Eu(III) complexes for the light-emitting layers of electroluminescent (EL) devices is an important research activity.

The interaction between lanthanide ions and organic ligands and the formation of new complexes with an increased coordination number has the effect of protecting metal ions from vibrational coupling and increasing their light absorption cross section through the ‘antenna effect’ [5].

The β -diketonate ligand shows strong absorption within a wide wavelength range for its π – π transition and consequently has been targeted for its ability to sensitize the luminescence of the Ln(III) ions [6]. Furthermore, it has the ability to form stable and strong

adducts with Ln(III) ions, which can have practical applications. A large number of highly coordinated complexes of lanthanide tris(β -diketonates) containing several nitrogen ligands such as 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine, 4,7-disubstituted-1,10-phenanthrolines, and 4,4'-disubstituted-2,2'-bipyridines, have been reported as efficient light-conversion molecular devices [7–10]. Highly efficient photo-luminescent and electroluminescent performances have also been observed in the europium(III) (tris-2-thenoyltrifluoroacetato)phosphine oxide complexes [11].

Our attention is focused on the design and synthesis of functional molecular materials and a new core for liquid crystals with special electrical or optical properties. In this context, we have already reported a wide variety of triazole [12], isoxazole [13], thiophene [14], oxadiazole [15], benzothiadiazole [16], benzothiazole [17] derivatives and recently a phenanthroline derivative, [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline [18]. This is a heteroaromatic compound with an 18π -electron, planar, cyclic molecule with C_{2v} symmetry. This molecule has several desirable characteristics such as: (a) it is a molecule that can afford well-ordered crystal structures; (b) it contains the 1,2,5-thiadiazole, which is a planar aromatic ring system with molecular parameters similar to thiophene; (c) it is characterized by the presence of different coordination sites, forming metal complexes of an N_2 -type ligand; (d) the π -conjugation derivatives are generally efficient fluorophores; (e) it can be used as an attractive building block for constructing polynuclear systems; and (f) it can be intercalated in DNA.

In this paper we report the synthesis, crystal structures and photophysical properties of the new complex of tris-(thenoyltrifluoroacetate)([1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline) europium(III) acetonitrile solvate, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \text{TDPHEN}] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$.

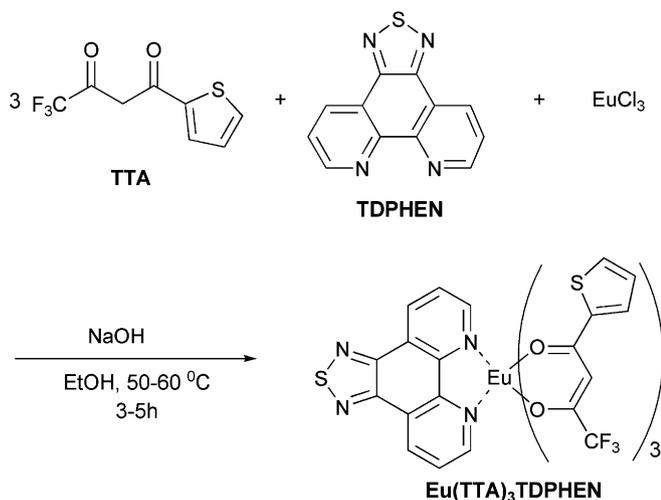
* Corresponding author. Fax: +55 48 3721 9711.

E-mail addresses: hugo.gallardo@pq.cnpq.br, hugo@qmc.ufsc.br (H. Gallardo).

Results and discussion

Synthesis and characterizations

The ligand [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline was prepared using a straightforward and efficient methodology in four steps from phenanthroline, described in Ref. [18]. The europium



Scheme 1. Synthesis of $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}] 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ complex.

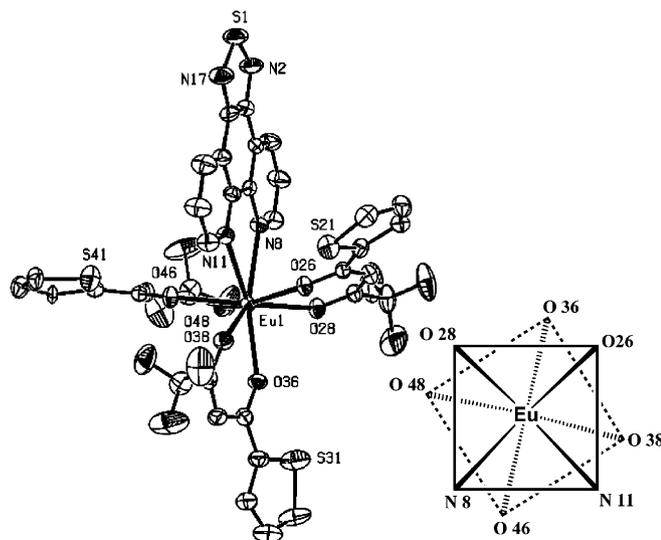


Fig. 1. Molecular structure of $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}] 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ with partial atom labeling scheme. Solvent and H atoms were omitted for clarity. Ellipsoids at 40% probability level (left). Scheme of square-antiprismatic geometry around Eu(III) ion (right).

Table 1

Selected interatomic distances (Å) and angles (°) for $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TDPHEN}) 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ with esds in parentheses

| | | | | | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| Eu1–O38 | 2.344(5) | O26–C26 | 1.261(8) | O38–Eu1–O26 | 78.91(18) | O26–Eu1–O36 | 102.86(18) |
| Eu1–O46 | 2.362(5) | O28–C28 | 1.257(8) | O46–Eu1–O26 | 135.20(17) | O48–Eu1–O36 | 82.65(17) |
| Eu1–O28 | 2.371(5) | O36–C36 | 1.265(9) | O28–Eu1–O26 | 70.67(16) | O38–Eu1–N8 | 142.51(19) |
| Eu1–O26 | 2.373(5) | O38–C38 | 1.255(9) | O38–Eu1–O48 | 130.87(18) | O46–Eu1–N8 | 92.63(19) |
| Eu1–O48 | 2.374(5) | O46–C46 | 1.258(8) | O46–Eu1–O48 | 70.97(17) | O28–Eu1–N8 | 75.94(18) |
| Eu1–O36 | 2.389(5) | O48–C48 | 1.262(8) | O28–Eu1–O48 | 81.15(16) | O26–Eu1–N8 | 87.03(17) |
| Eu1–N8 | 2.620(6) | C26–C27 | 1.422(10) | O26–Eu1–O48 | 148.90(17) | O48–Eu1–N8 | 73.28(18) |
| Eu1–N11 | 2.631(6) | | | O36–Eu1–N8 | 145.96(18) | O26–Eu1–N11 | 69.17(17) |
| O38–Eu1–O46 | 74.53(18) | O38–Eu1–O36 | 71.49(18) | O38–Eu1–N11 | 80.28(18) | O48–Eu1–N11 | 118.66(17) |
| O38–Eu1–O28 | 129.27(18) | O46–Eu1–O36 | 102.02(18) | O46–Eu1–N11 | 71.25(18) | O36–Eu1–N11 | 151.72(18) |
| O46–Eu1–O28 | 151.94(17) | O28–Eu1–O36 | 76.87(18) | O28–Eu1–N11 | 122.17(18) | N8–Eu1–N11 | 62.23(18) |

complex was synthesized from EuCl_3 , 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA) and TDPHEN in the presence of sodium hydroxide in ethanol at 50 °C in 82% yield. The Eu(III) ion reacted with TTA in a metal-to-ligand mole ratio of 1:3 and one molecule of the bidentate nitrogen donor ligand (TDPHEN) [19], Scheme 1.

The IR spectrum of the complex shows the absence of a broad band in the region 3000–3500 cm^{-1} , suggesting that water and solvent molecules are not coordinated to the Eu(III) ion. The carbonyl stretching frequency of TTA (1699 cm^{-1}) has been shifted to lower wavenumbers in the complex (1601 cm^{-1}), indicating the involvement of carbonyl oxygen in the complex formation with the Eu(III) ion. Furthermore, the red shift observed in the C=N stretching frequencies of nitrogen donors (1538 cm^{-1}) in the complex shows the involvement of heteroaromatic nitrogen in the complex formation with the Eu(III) ion.

Crystal structure of $[\text{Eu}(\text{III})(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}] 1.5\text{CH}_3\text{CN}$

The europium complex crystallizes in the orthorhombic system, space group Pbcn, and the asymmetric unit consists of a discrete mononuclear complex plus 1.5 molecules of acetonitrile as the solvent of crystallization [27]. A perspective view of the molecular structure of the complex is shown in Fig. 1. As expected, the Eu(III) ion is eight-coordinated by three β -diketonate chelates and one N,N'-bidentate ligand, [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,18/200810]phenanthroline. Selected bond lengths, angles and dihedral angles are reported in Table 1.

The geometry around the Eu(III) center is best described as square-antiprismatic, with the two square planes consisting of atoms O36/O38/O46/O48 and N8/N11/O26/O28 with a deviation of 0.259 and 0.293 Å, respectively. These square planes are rotated by an angle of 32.1° with respect to each other (Fig. 1). The average Eu–O bond length is 2.369 Å and the average Eu–N distance is 2.625 Å. The average distance is within the expected range for Eu–O bond lengths in europium β -diketonates complexes [20]. The presence of a condensed thiadiazole ring at the 5, 6 positions of the phenanthroline ligand has a certain effect on the Eu–N bond distance (average 2.625 Å) and on the bite angle N8–Eu1–N11 (62.23(18)°), the former being slightly longer than those found in the analogues tris- β -diketonates and nonsubstituted phenanthroline derivatives [21]. Since $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}] 1.5 \text{CH}_3\text{CN}$ is a neutral compound and no hydrogen bonding is available, the packing is governed by van der Waals forces only. This is consistent with the softness of the crystals.

Photophysical properties

UV-vis spectra. UV-vis spectroscopic data obtained in acetonitrile solution at room temperature for the complex $[\text{Eu}(\text{III})(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ [32], are given in Table 2. In the UV-vis absorption spectra, the λ_{max} of the europium complex is 339 nm, which is very similar to values reported by Zhang et al. for europium complexes with β -diketonates and phenanthroline ligands [22]. The absorption

Table 2
Optical absorption and emission spectroscopy data for the europium complex in acetonitrile solution at room temperature

| Complex | $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm) ^a ($\epsilon/10^4$) ^b | $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (nm) ^a | Stokes shift (nm) ^a | $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm) ^c | $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (nm) ^c | Stokes shift (nm) ^c | $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV) ^c |
|------------------------------------|--|--|--------------------------------|---|--|--------------------------------|---|
| [Eu(III)(TTA) ₃ TDPHEN] | 301(5.1) 330(6.8) 339(6.8) | 579, 590, 611, 651, 702 | 272 | 260; 304; 348 | 579, 590, 612, 649 | 264 | 3.27 |

^a $c = 1 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³ in acetonitrile.

^b Units = L mol⁻¹ cm⁻¹.

^c In solid thin film.

spectrum of TDPHEN in acetonitrile solution was also measured and shows a broad band with some vibronic structure from 289 to 330 nm ($\lambda_{\text{max}} = 330$), which is red shifted compared to Phen ($\lambda_{\text{max}} = 290$) due to the extended conjugation, for the TTA ligand $\lambda_{\text{max}} = 313$. The spectral shapes of the complex and free ligands in CH₃CN solution are very similar, suggesting that the coordination of the Eu(III) ion does not have a significant influence on the $\pi-\pi^*$ state energy.

The normalized UV-vis absorption and photo luminescence (PL) spectrum at room temperature for the europium(III) complex in acetonitrile solution are shown in Fig. 2, ($\lambda_{\text{Exc}} = 340$ nm).

Upon UV excitation the complex emits a strong sharp red band in both solid state and solution. The light absorption of the aromatic ligand, which acts as an antenna system, produces an excited, ligand-localized singlet state, followed by an intersystem crossing to the lowest-lying triplet level, with an energy transfer. The europium complex showed a series of emission peaks in the 579–702 nm region; these are transitions from the ⁵D₀ excited state to the ⁷F_J ($J = 0-4$) levels. The most intense transition in the emission spectrum is the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition at 611 nm; and this is the so-called hypersensitive transition, which is responsible for the brilliant red emission color of this complex.[23] This result indicates that complete energy transfer from the ligand to the center Eu(III) ion occurs in the europium complex. Furthermore this is indicative of a low symmetry coordination environment around the Eu(III).

On comparing the UV-vis absorption spectrum in solution with that of the thin film the λ_{max} absorption value has no significant change, only a red shift of a few nanometers. The PL spectra for Eu(TTA)₃TDPHEN in both solution and thin film show the same characteristic sharp peak of the red emission of the Eu(III) ion (611 nm and 612 nm respectively) (see Fig. 3).

Thermogravimetric analyses

The thermogravimetric analysis (TGA) curve recorded in N₂ atmosphere from 20 to 600 °C for the europium complex is shown

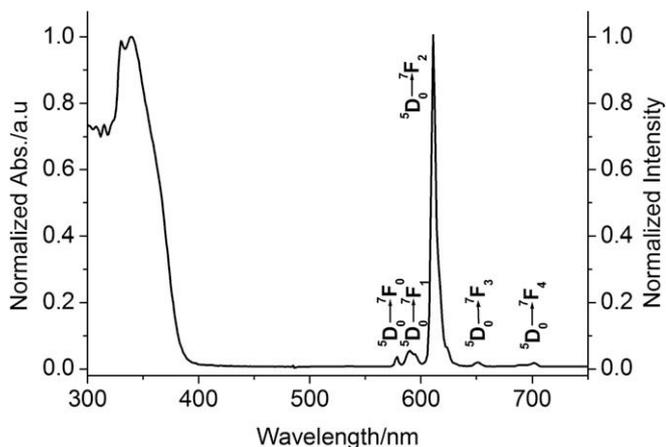


Fig. 2. Normalized UV-vis absorption and PL spectrum at room temperature of the Eu(TTA)₃TDPHEN in CH₃CN solution at room temperature (1×10^{-5} mol dm⁻³), $\lambda_{\text{Exc}} = 340$ nm.

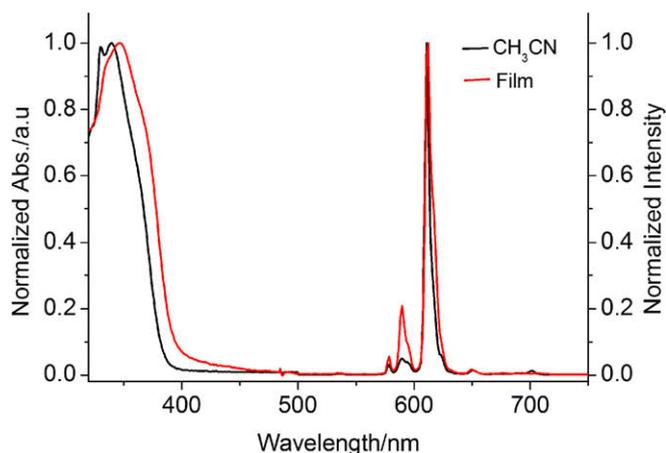


Fig. 3. Normalized UV-vis absorption and PL spectra at room temperature of the Eu(TTA)₃TDPHEN in CH₃CN solution (1×10^{-5} mol dm⁻³) and film, $\lambda_{\text{Exc}} = 340$ nm.

in Fig. 4. The decomposition temperature (Td) of Eu(TTA)₃TDPHEN was found to be 335.5 °C (5% weight loss, see Fig. 4). A further increase in the temperature leads to the decomposition of the organic ligand, up to 395.6 °C when the complex is completely decomposed. The decomposition temperature found suggested improved thermal stability compared with (1,10-phenantroline)tris[4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione]europium(III), Eu(TPD)₃Phen, Td = 318 °C [22] and (1,10-phenanthroline) tris [4,4,4-trifluoro-1-(9,9-dihexylfluoren-2-yl)-1,3-butanedione] europium(III), Eu(FTA)₃Phen, Td = 326 °C [22].

Electrochemical properties

The cyclic voltammograms (CV) of Eu(TTA)₃TDPHEN, recorded at several scan rates, are shown in Fig. 5. All the curves showed the same profile, and for all measurements the onset redox potentials of repeated reduction and oxidation cycles did not change.

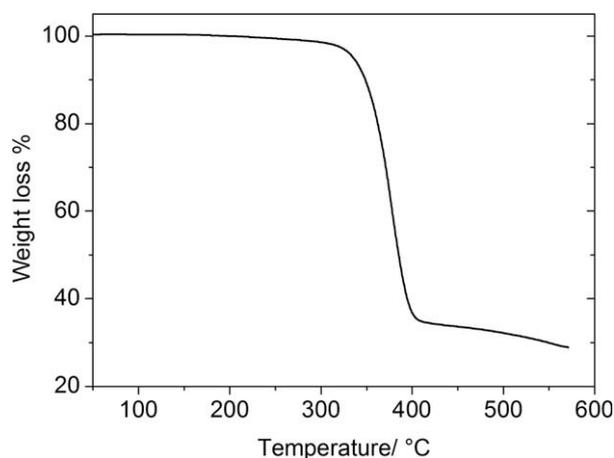


Fig. 4. The TGA curve of Eu(TTA)₃TDPHEN.

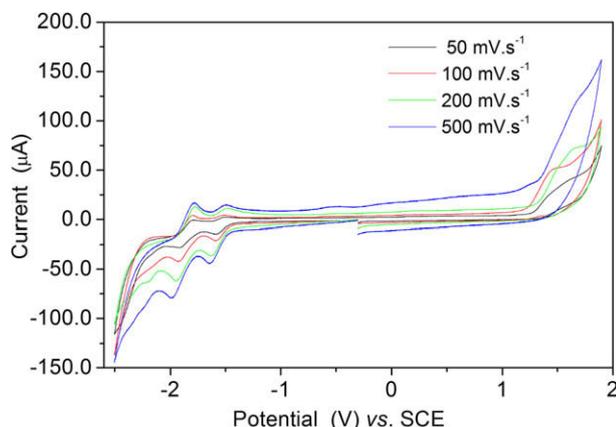


Fig. 5. Typical cyclic voltammogram of $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$ measured in dichloromethane solution, containing 0.1 M TBAPF₆ at 25 °C. Scans rates 50, 100, 200 and 500 mV/s. A three-electrode cell equipped with carbon working, platinum wire auxiliary, and Ag/AgCl pseudo-reference electrodes was used. All redox potentials are reported against the saturated calomel electrode using the redox pair (Fc^+/Fc) as an internal standard, 0.400 V vs. NHE and considering the relationship $\text{SCE} = \text{NHE} - 0.241 \text{ V}$.

Table 3
Electrochemical properties of $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$ complex^d

| E_{pa} (V) | $E'_{1/2}$ ^a | $E''_{1/2}$ ^a | E_{ox} ^b (V) | E_{red} ^b (V) | HOMO (eV) | LUMO (eV) | ΔE^c (eV) |
|------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------|--------------|----------------------|
| 1.44 | -1.94 | -1.56 | 1.30 | -1.80 | -5.70 | -2.60 | 3.10 |

^a Calculated from the potential at initial peaks of oxidation and reduction vs. SCE.

^b Calculated using equation $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$.

^c Measured using a glassy carbon electrode as the working electrode, a platinum rod as the counter electrode, and an Ag/AgCl electrode as the reference electrode, in CH_2Cl_2 containing 0.1 M TBAPF₆ as the supporting electrolyte, at a scan rate of 50 mV s⁻¹, under an argon atmosphere.

^d $E_{\text{g}}^{\text{opt}}/\text{eV}$ in film 3.27 eV.

This behavior means that the europium complex is electrochemically stable. Two quasi-reversible reduction couples with $E_{1/2}$ at -1.94 V and -1.56 V vs. saturated calomel electrode (SCE) were observed for the europium complex. One irreversible oxidation wave at 1.44 V vs. SCE was also observed within the available potential range of the dichloromethane solvent system.

The cyclic voltammetry data can be used to estimate the ionization potential I_p and electron affinity E_a according to the empirical relationship proposed by Brédas et al. [24] $I_p = [E'_{\text{ox}}(\text{SCE}) + 4.4]$, and $E_a = [E'_{\text{red}}(\text{SCE}) + 4.4]$, where $E'_{\text{ox}}(\text{SCE})$ and $E'_{\text{red}}(\text{SCE})$ are, respectively, the onset potentials for oxidation and reduction relative to the SCE. These potentials are clearly defined in Fig. 5. Thus the HOMO and LUMO energy levels were estimated to be -5.70 eV and -2.60 eV, respectively. All data are compiled in Table 3.

The HOMO energy level of the complex is -5.7 eV, much higher than values reported for most europium complexes [25]. This result indicates that the thiadizole ring groups in this complex greatly influence the HOMO level of the complex.

The HOMO and LUMO energy levels of the complex are close to the HOMO and LUMO energy levels (-5.9 and -2.4 eV, respectively) of the CBP (4,4'-N,N'-dicarbazole biphenyl) molecule which serves as the host material for A-D devices.

An electrochemical band gap of 3.10 eV (Table 3) was calculated from the onset potentials of the anodic and cathodic processes and it is very similar to the calculated optical band gap.

Conclusions

In summary, we synthesized a new europium complex with the 2-thenoyl-trifluoroacetone and [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]

phenanthroline ligand and its structure was established by single-crystal X-ray diffraction. The title compound represents the first example containing a TDPHEN ligand. This complex strongly emits a characteristic red light both in solution and in the solid state. The luminescence properties and of $\text{Eu}(\text{III})(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$ were also studied. These results are very promising for the development of high color purity OLEDs from this new ligand. We hope that the complex may be useful for advanced materials for red light emitting devices.

Acknowledgments

The authors thank Mrs. Marly da Silveira Soldi (TGA measurements), Prof. Edson Minatti and Haidi Fiedler for free access to photophysical instruments. This study was supported by Grants from PRONEX, FAPESC and CNPq (Brazil).

Appendix Supplementary material

CCDC 679731 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.inoche.2008.08.005.

References

- (a) (Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences – Theory and Practice) J.C.G. Bünzli, G.R. Choppin (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1989; (b) H. Maas, A. Currao, C. Gion, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2495–2497.
- (a) M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1629–1658; (b) S.-L. Zheng, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 185–202; (c) T. Terai, K. Kikuchi, S.-L. Iwasawa, T. Kawabe, Y. Hirata, Y. Urano, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 6938–6946; (d) T. Gunnlaugsson, J.P. Leonard, K. Sénéchal, A.J. Harte, *Chem. Commun.* (2004) 782–783.
- (a) S.R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 1460–1494; (b) A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M.A. Withersby, M. Schroder, *Coord. Chem. Rev.* 183 (1999) 117–138.
- (a) J.C.G. Bunzli, C. Piguet, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1897–1928; (b) J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2357–2368; (c) H. Gallardo, R. Magnago, A.J. Bortoluzzi, *Liq. Cryst.* 28 (2001) 1343–1352; (d) F.-S. Liang, Q.-G. Zhou, Y.-X. Cheng, L.-X. Wang, D.-G. Ma, X.-B. Jing, F.-S. Wang, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1935–1937; (e) W.Y. Wong, *Dalton Trans.* (2007) 4495–4510.
- (a) R. Reyes, M. Cremona, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, O.L. Malta, *Thin Solid Films* 469–470 (2004) 59–64; (b) G.F. de Sa, O.L. Malta, O.L.C. de Mello Donega, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165–195; (c) J.A.G. Williams, A.J. Wilkinson, V.L. Whittle, *Dalton Trans.* (2008) 2081–2099.
- (a) S. Biju, D.B. Ambili Raj, M.L.P. Reddy, B.M. Kariuki, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10651–10660; (b) A. Bellusci, G. Barberio, A. Crispini, M. Ghedini, M. La Deda, D. Pucci, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 1818–1825.
- W.H. Watson, R.J. Williams, N.R. Stemple, *J. Inorg. Chem.* 34 (1972) 501–508.
- J.A. Fernandes, R.A.S. Ferreira, M. Pillinger, L.D. Carlos, I.S. Goncalves, P.J.A. Ribeiro-Claro, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 3913–3919.
- Y. Fukuda, A. Nakao, K. Hiyashi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 527–533.
- (a) S.A. Cotton, O.E. Noy, F. Liesener, P.R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta* 344 (2003) 37–42; (b) Y. Hasegawa, M. Yamamuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 1697–1702.
- (a) B. Chen, J. Xu, N. Dong, H. Liang, Q. Zhang, M. Yin, *Spectrochim. Acta, Part A* 60 (2004) 3113–3118; (b) A. Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.* (2007) 2229–2241.
- (a) H. Gallardo, F. Ely, A.J. Bortoluzzi, G. Conte, *Liq. Cryst.* 32 (2005) 667–673; (b) H. Gallardo, E. Meyer, A.J. Bortoluzzi, F. Molin, A.S. Mangrich, *Inorg. Chim. Acta.* 357 (2002) 505–512.
- H. Gallardo, C. Zucco, L. Da Silva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 373 (2002) 181–190.
- H. Gallardo, I. Favarin, *Liq. Cryst.* 13 (1993) 115–125.
- J. Bartulín, R. Martínez, H. Gallardo, H. Müller, T.R. Taylor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 225 (1993) 175–182.

- [16] A.A. Vieira, R. Cristiano, A.J. Bortoluzzi, H. Gallardo, *J. Mol. Struct.* 875 (2008) 364–371.
- [17] E. Meyer, C. Zucco, H. Gallardo, *J. Mater. Chem.* 98 (1998) 1351–1354.
- [18] H. Gallardo, G. Conte, A.J. Bortoluzzi, *Synthesis* 23 (2006) 3945–3947.
- [19] Synthesis of $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]\cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$: to a solution of $[\text{1,2,5}]\text{thiadiazolo}[3,4-f][1,10]\text{phenanthroline}$ (0.1 g, 0.420 mmol), thenoyltrifluoroacetone (0.279 g, 1.26 mmol) was added in ethanol (30 mL) which had been neutralized with aqueous NaOH solution (0.5 mL, 2.5 M). An aqueous solution of $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.153 g, 0.420 mmol) was then added dropwise. The mixture was stirred at room temperature for fifteen minutes and then at 55–60 °C for 3.5 h. The mixture was cooled at room temperature and the precipitated product was filtered and washed with cold ethanol furnishing a white solid (0.362 g, 82%), mp. 251.6–252.8 °C. The complex was purified by recrystallization from acetonitrile followed by filtration of the crystals and washing with cold acetonitrile. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 2.81(s, 3H), 6.10(d, 3H) 6.49(t, 3H), 6.99(d, 3H) 9.08(d, 2H), 11.25(d, 2H), 11.9(d, 2H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 184.16, 169.35, 161.92, 154.69, 150.82, 147.17, 135.77, 127.33, 123.78, 112.01, 105.29, 94.89. IR(KBr): 1600, 1538, 1507, 1463, 1409, 1356, 1309, 1248, 1188, 1086, 1138, 1060, 930, 786 cm^{-1} . The complex is an air- and moisture-stable crystalline solid and was satisfactorily characterized on the basis of elemental analysis and X-ray crystal structure.
- [20] C.R. De Silva, J.R. Maeyer, R. Wang, G.S. Nichol, Z. Zheng, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 3543–3552.
- [21] (a) A. Bettencourt-Dias, Subha Viswanathan, Alexandra Rollett, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 13437–15436;
(b) T. Cardinaels, J. Ramaekers, P. Nockemann, K. Driesen, K. van Hecke, L. van Meervelt, S. Lei, S. de Feyter, D. Guillon, B. Donnio, K. Binnemans, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1278–1291.
- [22] Y. Zhang, H. Shi, Y. Ke, Y. Cao, *J. Lumin.* 124 (2007) 51–57.
- [23] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R.G.E. Silva, C.D. Donegá, S. Alves, *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 233–238.
- [24] J.L. Brédas, R. Silbey, D.S. Boudreaux, R.R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6555–6559.
- [25] (a) Y. Zhang, C. Li, H. Shi, B. Du, W. Yang, Y. Cao, *New J. Chem.* 31 (2007) 569–574;
(b) P.P. Sun, J.P. Duan, J.J. Lih, C.H. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 683–691.
- [26] R.R. Gagne, C.A. Koval, G.C. Lisensky, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2854–2855.
- [27] X-ray single crystal data collection: suitable crystals of the $\text{Eu}(\text{III})$ complex were grown in acetonitrile media and, after filtration, the crystals were washed with cold acetonitrile. A prismatic colourless crystal was selected for crystallographic analysis, which was carried out on a CAD-4 Enraf-Nonius diffractometer using graphite monochromated $\text{Mo K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), at room temperature. Cell parameters were determined from 25 centered reflections in the θ range of 8.76–15.45°. Nine thousand and ten intensities were collected using the ω - 2θ scan technique with θ angle ranging from 1.34° to 25.97°. All data were corrected for Lorentz and polarization effects.[28] Empirical absorption correction based on the azimuthal scans of seven appropriate reflections was also applied over all collected intensities with the PLATON program [29] The structure was solved using direct methods with SIR-97 [30] and refined by full-matrix least-squares procedures on F^2 using SHELXL-97 [31]. H atoms were added at their calculated positions and included in the structure factor calculations, with C–H distances and U_{eq} taken from the default of the refinement program. In one TTA ligand, the trifluoromethyl group shows rotational disorder and the occupancies of 0.666(15) and 0.334(15) were refined. The acetonitrile solvate, with an occupancy factor of 0.5, is disordered around a twofold axis, where the N atom lies in a special position. Crystal data for $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TDPHEN})]\cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ $\text{C}_{39}\text{H}_{22.5}\text{EuF}_9\text{N}_{5.5}\text{O}_6\text{S}_4$, Formula weight 1115.32 Orthorhombic system, space group Pbcn , $a = 22.227(2) \text{ \AA}$, $b = 20.721(7) \text{ \AA}$, $c = 18.768(1) \text{ \AA}$, $V = 8644(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $r = 1.714 \text{ Mg/m}^3$, Absorption coefficient 1.736 mm^{-1} , $F(000)$, Goodness-of-fit on F^2 1.048, Final R indices $[I > 2\sigma(I)]$, $R1 = 0.0490$, $wR2 = 0.1130$, R indices (all data) $R1 = 0.1384$, $wR2 = 0.1368$, Largest diff. peak and hole 1.163 and $-0.644 \text{ e \AA}^{-3}$.
- [28] A.L. Spek, HELENA; CAD-4 Data Reduction Program, Univ. of Utrecht, The Netherlands, 1996.
- [29] A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* 24 (1968) 351–359.
- [30] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 115–119.
- [31] G.M. Sheldrick, shelxl97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [32] *Physical measurements*: for the electrochemical experiments, spectroscopic grade solvents were used. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer model 283 spectrometer in KBr discs or films. ^1H NMR spectra were obtained with a Varian Mercury Plus 400-MHz instrument using tetramethylsilane (TMS) as the internal standard. ^{13}C NMR spectra were recorded on a Varian Mercury Plus 100-MHz spectrometer. The melting points were determined using an Olympus BX50 microscope equipped with a Mettler Toledo FP-82 hot stage and a PM-30 exposure control unit. TGA measurements were carried out using Shimadzu equipment with a TGA-50 module. An HP UV-vis model 8453 spectrophotometer was used to record the absorption spectra. Fluorescence spectra were recorded on a Hitachi-F-4500. The absorption and fluorescence spectra in solution were performed at 20 °C, whole excitation and emission slit width were 10 and 5 nm, respectively. The electrochemical measurements were carried out with an EPSILON potentiostat (BAS). Cyclic voltammograms were recorded at scan rates of 50, 100, 200 and 500 mV s^{-1} from solutions of approximately $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ of the analyte in dichloromethane containing 0.1 mol dm^{-3} TBAPF₆, using a gastight single-compartment three-electrode cell equipped with carbon working, platinum wire auxiliary, and Ag/AgCl pseudo-reference electrodes. All redox potentials are reported against the saturated calomel electrode using the redox pair (Fc^+/Fc) as an internal standard, (0.400 V vs. NHE) and the relation $\text{SCE} = \text{NHE} - 0.241 \text{ V}$ [26].

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)