



Síntese e estudo de moléculas luminescentes derivadas do sistema Benzotiadiazol-triazol

Larissa S. Ferreira¹; Rebeca O. Costa¹; André A. Vieira¹.

¹ Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia-UFBA, CEP: 40170-290, Salvador/Bahia.

Palavras-Chave: Cristais líquidos, Luminescência, Benzotiadiazóis.

Introdução

Cristal líquido (CL) é um estado físico intermediário entre o sólido e o líquido, também chamado de mesofase, que possui a fluidez de um estado condensado enquanto mantém relativa ordem orientacional e, em alguns casos, certa ordem posicional. Para apresentar comportamento líquido cristalino as substâncias devem apresentar determinadas características; por exemplo, elevada polarizabilidade molecular e anisometria, ou seja, dadas propriedades da substância devem variar em função da direção em que são medidas, nesse caso, a propriedade que deve variar é o tamanho da molécula ao longo dos eixos devendo possuir pelo menos um dos eixos muito maior ou menor que os demais (MERLO; GALLARDO; T.R, 2001; YADAV; SINGH; 2016).

Os cristais líquidos são amplamente utilizados em displays e telas, mas também podem ser aplicados em sistemas de liberação de drogas, em painéis solares e outras aplicações diversas, por exemplo, o kevlar, material usado em coletes a prova de balas é um cristal líquido polimérico. Além disso, a pesquisa e o desenvolvimento de diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) atraíram um interesse considerável e levaram a um progresso significativo nas últimas décadas e os cristais líquidos estão sendo aplicados como OLEDs (YADAV; SINGH; 2016).

O presente projeto visa a obtenção de cristais líquidos que apresentem luminescência, daí a elevada conjugação eletrônica das moléculas projetadas. Além disso, a existência de um núcleo rígido favorece que o cristal líquido seja luminescente, visto que a rigidez dificulta as vias alternativas de relaxação da energia absorvida (SKOOG; et al.; 2006). Cada vez mais surgem diversas substâncias que apresentam comportamento líquido cristalino com diferentes formas estruturais. A introdução de anéis heterociclos tem grande impacto na polarizabilidade, momento de dipolo, polimorfismo, pontos de fusão e clareamento e temperaturas de transição de cristais líquidos. Anéis pentagonais tais como triazóis, tiadiazóis, oxadiazóis e tiofenos, têm sido amplamente estudados e suas propriedades mesomórficas estudadas (GALLARDO *et al.*, 2012). Dentro dessa perspectiva, o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol (BTD), apresenta um grande potencial para uso em dispositivos luminescentes devido às suas propriedades fotofísicas. No entanto, este vem sendo usado principalmente como parte constituinte de sistemas poliméricos e oligoméricos e pouco explorado como fonte geradora de mesomorfismo. Neste trabalho, buscou-se preparar cristais líquidos luminescentes não simétricos baseados no heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol (BTD). As estruturas foram planejadas com o BTD como unidade central dissubstituída, apresentando de um lado o sistema etinilfenil e do outro um anel triazol-fenil.

Material e Métodos

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bruker VERTEX 70/70V, em pastilhas de KBr. Os espectros de RMN ¹H foram obtidos com um espectrômetro Varian Unity INOVA 500-MHz, usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os espectros de RMN ¹³C foram obtidos com um espectrômetro Varian Unity INOVA 125-MHz. Os pontos de fusão e texturas mesomórficas foram determinados usando um microscópio Olympus BX50 equipado com uma Mettler Toledo FP-82 e uma unidade de

controle PM-30. As temperaturas e entalpias de transição foram determinadas por Calorimetria diferencial de varredura (DSC), usando um calorímetro DSC-Q 2000.

Os espectros de absorção e emissão em solução foram obtidos a partir de uma solução das substâncias finais em clorofórmio na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Um espectrofotômetro Varian Cary 50 UV-vis foi usado para a obtenção dos espectros de absorção; os espectros de fluorescência foram obtidos em espectrofluorímetro Shimadzu RF5301pc. Os rendimentos quânticos foram determinados usando o sistema de medida de rendimento quântico absoluto da Hamamatsu Photonics, modelo c9920-02G.

Reações realizadas no decorrer do projeto:

Reação de O-alkilação: adicionou-se brometo de alquila, o fenol a ser alquilado, K_2CO_3 e butanona a um balão sob agitação e refluxo aberto por 24 h a 90°C .

Reação de Sonogashira: em balão de três vias previamente flambado, em atmosfera inerte, adicionou-se o brometo de arila, o catalisador $[\text{Pd}(\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$, trifenilfosfina e trietilamina. Após o sistema atingir 50°C adicionou-se CuI e após o sistema atingir 70°C adicionou-se uma solução do alcino terminal em THF gota-a-gota, o sistema foi então aquecido a 70°C até a completude da reação.

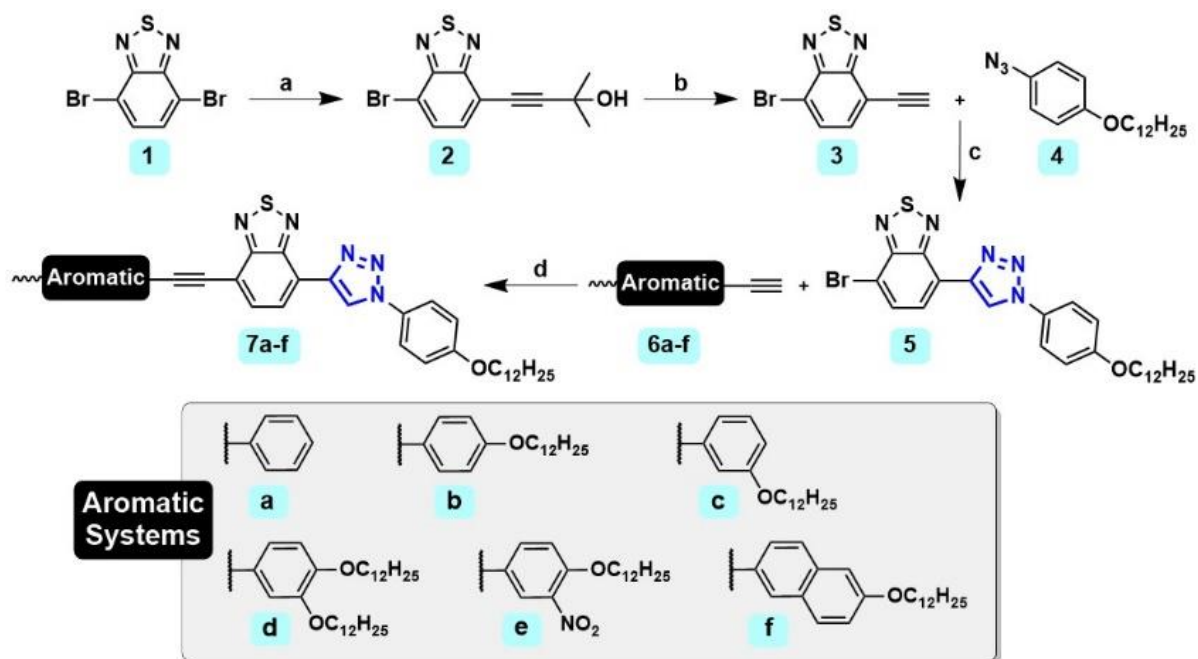
Reação de desproteção: aqueceu-se previamente um balão de duas vias e posteriormente adicionou-se o alquinoxil a ser desprotegido, KOH , K_3PO_4 e tolueno. A reação ocorreu sob refluxo a 120°C durante 20 min. Em caso de não completude da reação após 20 min pode-se adicionar uma carga extra de KOH e K_3PO_4 .

Reação de nitração: a substância a ser nitrada e diclorometano foram adicionados a um balão previamente resfriado em banho de gelo sob agitação. Após solubilização adicionou-se nitrito de sódio e ácido nítrico lentamente. Passados 5 min após a adição do ácido nítrico retirou-se o sistema do banho e a reação prosseguiu em temperatura ambiente por 1 h, então verteu-se o sistema em gelo e água destilada sob agitação.

Reação click: o alcino, uma mistura etanol:água 1:1, trietilamina em quantidade catalítica e iodeto de cobre foram adicionados a um balão. Agitou-se o sistema durante vinte minutos, adicionou-se a azida lentamente, ao final da adição iniciou-se o aquecimento a 50°C por 24 h. Após a completude da reação o sistema foi arrefecido à temperatura ambiente, diluído em água e resfriado em banho de gelo. Os métodos de purificação usados foram cromatografia em coluna, extração, recristalização, filtração e precipitação forçada.

Resultados e Discussão

A reação de 'click' para formação do sistema 1,2,3-triazol a partir de alcinos e azidas, usando cobre como catalisador, mostrou-se uma metodologia eficaz para conectar covalentemente dois fragmentos com vários grupos funcionais, e esse mesmo protocolo foi utilizado na preparação de cristais líquidos. Neste trabalho, apresenta-se a síntese e caracterização de substâncias luminescentes à base de benzotriazol-triazol, conforme Esquema 1 (7a-f). O heterociclo Br-BTD-Br (1) foi obtido a partir da reação entre a o-fenilenodiamina e o cloreto de tionila seguida por bromação em ácido bromídrico com adição lenta de bromo molecular. O Br-BTD-Br foi submetido à reação de monossustituição, permitindo a obtenção do alcino-BTD (3), que posteriormente foi submetido à reação de click com a azida orgânica (4) para gerar (5). Paralelamente, os alcinos terminais b-f foram sintetizados a partir de haletos de arila via acoplamento cruzado catalisado por paládio e reações de desproteção. A última etapa envolveu o acoplamento entre (5) e os alcinos terminais a-f para fornecer 7a-f com rendimentos entre 81% e 94%. As substâncias finais obtidas foram caracterizadas por técnicas espectroscópicas e térmicas.



Reagents and Conditions: (a) 2-Methylbut-3-yn-2-ol, PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, PPh₃, NEt₃; (b) K₃PO₄, KOH, toluene; (c) CuI, NEt₃, EtOH/H₂O; (d) PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, PPh₃, NEt₃/THF.

Esquema 1: Rota sintética para a obtenção das substâncias finais.

Todas as substâncias finais obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN ¹H e RMN ¹³C). As propriedades fotofísicas foram estudadas por meio de espectros de absorção e emissão em solução de clorofórmio a 1x10⁻⁵ mol/L e em filme sólido, exibindo padrões de absorção com pico em torno de 415 e 430 nm e emissão em 510 e 555 nm. Os espectros de absorção e emissão encontram-se na Figura 1 e o resumo das propriedades fotofísicas encontram-se na Tabela 1.

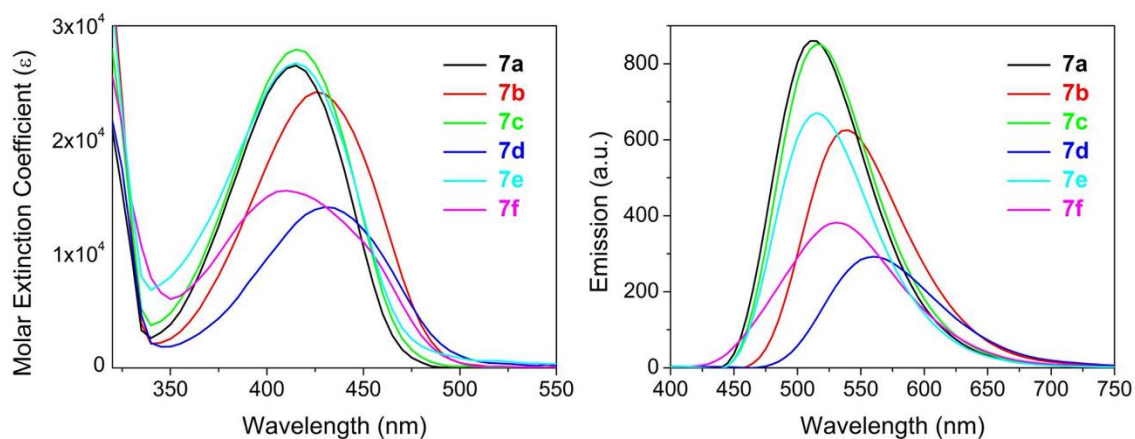


Figura 1: Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) das substâncias 7a-f.

Tabela 1: Resumo das propriedades fotofísicas das substâncias 7a-f; ^a solução de clorofórmio (1.0×10^{-5} mol/L); ^b excitada no comprimento de máxima absorção; ^c filme sólido.

| Amostra | Absorção ^a λ_{\max} (nm) | Emissão λ_{\max} (nm) ^{a,b} | Desvio de Stokes (nm) | Φ_{PL} ^{a,b} | Emissão λ_{\max} (nm) ^{b,c} | Φ_{PL} ^{b,c} |
|-----------|--|---|--------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| 7a | 418 | 515 | 97 | 0.90 | 519 | 0.98 |
| 7b | 428 | 540 | 112 | 0.85 | 537 | 0.56 |
| 7c | 415 | 510 | 95 | 0.90 | 521 | 0.97 |
| 7d | 431 | 555 | 124 | 0.74 | 539 | 0.65 |
| 7e | 414 | 515 | 101 | 0.71 | - | - |
| 7f | 410 | 530 | 120 | 0.84 | 522 | 0.52 |

Como pode-se observar na Figura 2, abaixo, as substâncias obtidas apresentaram elevada fotoluminescência, isso fica evidente a partir dos espectros de emissão (Figura 1), nos quais se observa emissão entre 450 e 650nm.

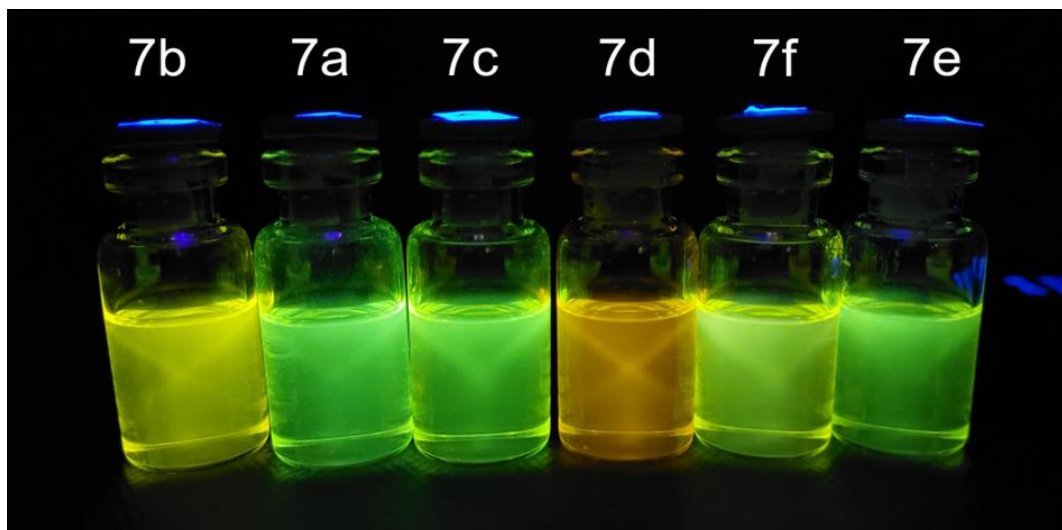


Figura 2: Foto das substâncias 7a-f em solução de clorofórmio 10^{-5} mol/L sob luz UV (365 nm).

Os perfis de absorção são semelhantes aos de emissão, conforme pode-se ver na Figura 1, com os comprimentos de onda de máximos variando a depender do substituinte. O rendimento quântico das substâncias variou de 0,71 a 0,90, sendo o valor mais baixo o da substância contendo o grupo nitro, resultado este que pode ser atribuído ao forte caráter retirador de elétrons do grupo nitro. A intensa fotoluminescência observada pode ser atribuída à conjugação entre o anel central, derivado do benzotriazol, e os anéis laterais, grupos fenil e triazol. Além disso, observa-se, pelos dados da Tabela 2, que as substâncias, com exceção da **7e**, também apresentam elevada fluorescência em estado sólido; esse comportamento, provavelmente, se deve ao fato de que a leve curvatura da molécula, resultante do grupo triazol, dificulta o empacotamento π , fazendo com as substâncias apresentem elevada fluorescência mesmo em estado sólido.

As propriedades térmicas das substâncias **7a-f** foram avaliadas a partir das técnicas microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios x (DRX). As texturas observadas no MOLP para as substâncias **7a**, **7b** e **7f** encontram-se na Figura 3.

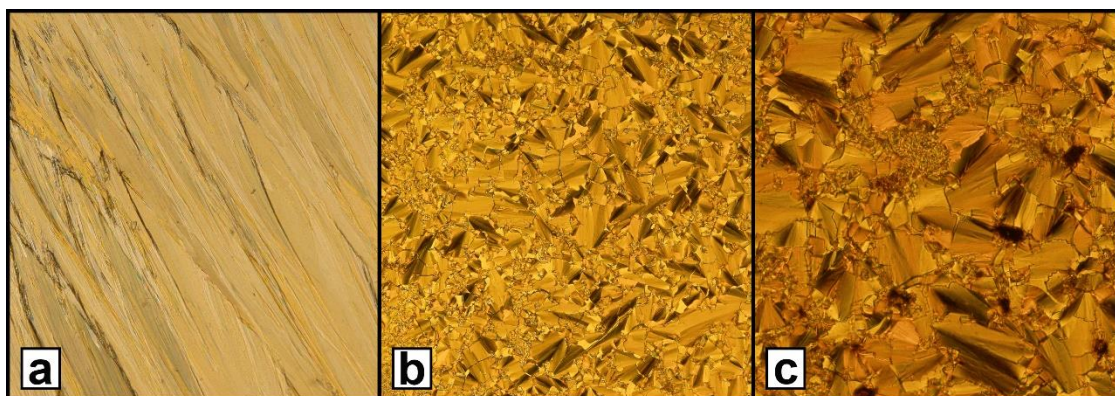


Figura 3: Texturas observadas no MOLP para as substâncias (a) 7a a 131 °C (Cr), (b) 7b a 155 °C (SmC) e (c) 7f a 156 °C (SmC) durante resfriamento.

Segundo as análises no MOLP, apenas as substâncias **7b** e **7f** exibiram comportamento líquido-cristalino (Figura 3b e 3c); as texturas observadas durante o resfriamento a partir da fase isotrópica das substâncias **7b** e **7f** foram identificadas como fases esmética C (SmC), apresentando a textura *broken fan*. A substância **7a** (sem a cadeia alcóxi) não apresentou textura característica de cristal líquido, fundindo diretamente para a fase isotrópica e solidificando para uma fase cristalina, conforme Figura 3a. As substâncias **7c**, **7d** e **7e** não apresentaram mesomorfismo; normalmente, substituintes em posição meta não induzem a formação de fases líquido-cristalinas, devido ao ângulo da molécula e efeito estérico. Além disso, a substância **7e**, com o substituinte nitro, apresentou sinais de decomposição quando aquecida acima de 220 °C.

As propriedades térmicas das substâncias **7a-b** estão resumidas no gráfico de barras na Figura 4.

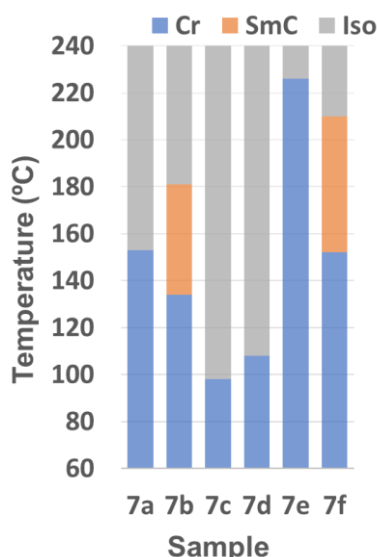


Figura 4: Gráfico de barras das propriedades térmicas das substâncias 7a-b.

A substância **7a** foi testada como um potencial sensor para detecção de cátions diversos, os resultados obtidos encontram-se na Figura 5.

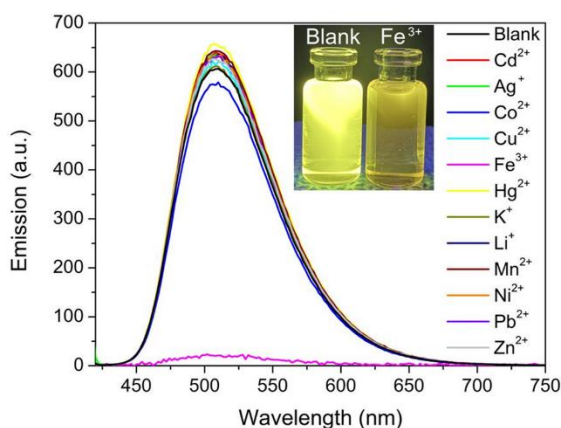


Figura 5: Espectro de fluorescência da substância **7a** (1.0×10^{-5} mol/L) em $\text{CHCl}_3:\text{THF}$ (1:1) na presença de Fe^{3+} e outros íons metálicos (cada 1.0×10^{-5} mol/L).

Os íons analisados foram Cd^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , K^+ , Li^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . Todas as medidas foram realizadas vinte segundos após a adição do sal metálico à solução da substância **7a**; o teste consistiu no preparo de uma solução da substância em clorofórmio (1.0×10^{-5} mol/L) e diferentes soluções de íons metálicos em acetonitrila (1.0×10^{-5} mol/L). Volumes iguais da substância e das soluções dos íons metálicos foram misturadas e analisadas.

Após a adição da solução contendo Fe^{3+} foi observada uma redução drástica na fluorescência (em torno de 90%). A mudança na intensidade da fluorescência é desprezível com a adição de outros íons, o que indica que o Fe^{3+} é capaz de formar complexo com a substância. O comportamento do BTT frente ao íon Fe^{3+} foi observado, também, em outro sistema de solventes, usando uma solução 1:1 de $\text{CHCl}_3:\text{THF}$, no qual uma redução de 96% da intensidade da fluorescência foi observada (Figura 5). Esses resultados sugerem que é possível a utilização dos BTTs como uma sonda seletiva para detecção de íons Fe^{3+} .

Conclusões

Foram sintetizados e caracterizados uma série de substâncias derivadas do (2,1,3-benzotiadiazolil)triazol (BTT) com diferentes unidades periféricas conectadas ao núcleo BTT por meio de ligação tripla. A reação click foi utilizada como ferramenta para a construção da unidade central (benzotiadiazolil)triazol. As moléculas apresentaram mesofase calamítica quando longas cadeias alcóxi foram os substituintes terminais. Essas substâncias combinaram fase líquido-cristalina esméctica C com forte fluorescência em solução e em fase sólida. Os derivados do BTT mostram forte luminescência na região do amarelo (510 a 555 nm) e com rendimentos quânticos que alcançam 90% em solução e em filme sólido. Eles também demonstram potencial para detecção específica de íons Fe^{3+} por redução seletiva da fluorescência. Esse trabalho mostra que o sistema (2,1,3-benzotiadiazolil)triazol é viável para o preparo de cristais líquidos luminescentes com elevado rendimento quântico.

Agradecimentos

Agradeço aos órgãos de fomento CAPES, CNPq pelo financiamento, à Universidade Federal da Bahia e à Universidade Federal de Santa Catarina.

Referências

- MERLO, A. A.; GALLARDO, H.; T.R, T. Cristais líquidos ferroelétricos - CFL. Uma abordagem sintética. v. 24, p. 354–362, 2001.
- YADAV, S. P.; SINGH, S. Carbon nanotube dispersion in nematic liquid crystals: An overview. Progress in Materials Science, v. 80, p. 38–76, 2016.



63º Congresso Brasileiro de Química
05 a 08 de novembro de 2024
Salvador - BA

SKOOG, D. A. et al. *Princípios de Química Analítica*. Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

GALLARDO H., CONTE G., TUZIMOTO P. A., BEHRAMEND B., MOLIN F., ECCHER J., *et al.* *Liquid Crystal*, 39, 1099–1111. 10.1080/02678292.2012.698313 (2012).