

INFLUÊNCIA DO ÁTOMO DE CLORO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E FOTOFÍSICAS DE CRISTAIS LÍQUIDOS CALAMÍTICOS DERIVADOS DO BENZOTIADIAZOL

Eunice C. de Jesus¹; Larissa de S. Ferreira¹; André A. Vieira¹

¹ Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 40170-115. Salvador, Bahia, Brasil

Palavras-Chave: Química de Materiais, Cristais Líquidos, Benzotiadiazol

Introdução

Os Cristais Líquidos são materiais com diversas aplicações tecnológicas, biomédicas, farmacológicas e cosméticas, sendo amplamente utilizados em equipamentos eletrônicos, como nas telas de LCD (*Liquid Crystal Display*) e OLED (*Organic Light Emitting Diode*), células solares orgânicas e biossensores. Suas múltiplas aplicações decorrem do fato de que as propriedades desses materiais podem ser reguladas para responder a diferentes estímulos externos, combinando características de ordem e fluidez desse estado diferenciado da matéria (GEELHAAR *et al.*, 2013; KOTIAN *et al.*, 2020).

À medida que as pesquisas em materiais avançam, o projeto de moléculas com propriedades líquido-cristalinas e características luminescentes tem sido objeto de estudo de diversos grupos. O heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol se insere nesse cenário, pois apresenta uma síntese bem estabelecida, é termicamente estável e possui elevado caráter aceitador de elétrons devido ao grupamento C=N. Quando inserido em sistema com conjugação π -estendida, resulta em um conjunto de grupos fluoróforos. Esse núcleo é responsável pelo alto rendimento quântico, espectro de emissão ajustável e elevada afinidade eletrônica, o que, conseqüentemente, melhora o desempenho de dispositivos eletrônicos que utilizam moléculas orgânicas (AGUIAR *et al.*, 2017).

Gallardo e colaboradores (GALLARDO *et al.*, 2012) investigaram o núcleo o 2,1,3-benzotiadiazol associado a outros heterociclos, como 1,2,4-oxadiazol, 1,2,3-triazol e 1,2-isoxazol, e apresentaram importantes resultados para a área de cristais líquidos, como boas propriedades mesomórficas, elevada estabilidade térmica e intensa fluorescência.

O trabalho desenvolvido em nosso grupo de pesquisa tem buscado desvendar as relações entre estrutura e propriedades do núcleo 2,1,3-benzotiadiazol, como a modificação do heteroátomo de enxofre por oxigênio, selênio ou nitrogênio, revelando importantes resultados. Foram observadas fases líquido-cristalinas estáveis, ampla faixa de mesomorfismo, além de elevados rendimentos quânticos de fluorescência e alta eficiência de emissão para as moléculas investigadas (REGIS *et al.*, 2018; Da Silva *et al.*, 2019; HINOJOSA *et al.*, 2021).

Nesse sentido, o presente projeto tem como objetivo não alterar a atomística do BTD, mas funcionalizar o sistema heterocíclico com substituintes para investigar o impacto nas propriedades térmicas e físicas. Para isso, propõe-se o estudo de uma nova série de compostos derivados do núcleo BTD clorado, com a introdução de um grupo retirador de densidade eletrônica diretamente conectado ao BTD. O intuito é investigar as relações estrutura-propriedade e avaliar como essas modificações afetam as propriedades líquido-cristalinas, eletroquímicas e fotofísicas dos materiais.

Material e Métodos

Os espectros de RMN de ¹H foram obtidos com um espectrômetro Varian Unity INOVA 500-MHz, usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os espectros de RMN de 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 dos compostos finais em clorofórmio na concentração 4×10^{-6} 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.

Síntese

O trabalho foi estruturado de modo a obter uma série homóloga de moléculas derivadas do núcleo BTB clorado com variação no comprimento da cadeia alquílica. Para isso, iniciou-se pela condensação do 4-cloro-1,2-fenilenodiamina (**1**) utilizando cloreto de tionila (SOCl₂), trietilamina (TEA) e diclorometano (DCM) a 55°C por 4h. Foi obtido o 5-cloro-2,1,3-benzotiadiazol (**2**), sendo purificado através da destilação por arraste a vapor, seguido de extração com DCM e acetato de etila (AcOEt) e finalizado por coluna de sílica e hexano. O sólido obtido foi bromado em duas etapas nas posições 4 e 7 do anel aromático. A primeira reação de bromação foi realizada com bromo molecular (Br₂) e ácido bromídrico (HBr 47-49%) a 99°C por 6h, a purificação aconteceu por extração com DCM e bicarbonato de sódio (NaHCO₃), gerando o 4-bromo-5-cloro-2,1,3-benzotiadiazol (**3**). Na sequência, foi bromada a posição 7 do anel com os mesmos reagentes, porém adicionando excesso de Br₂ a reação prosseguiu a 126 °C durante 3 dias, em que foi obtido o núcleo 4,7-dibromo-5-cloro-2,1,3-benzotiadiazol (**4**).

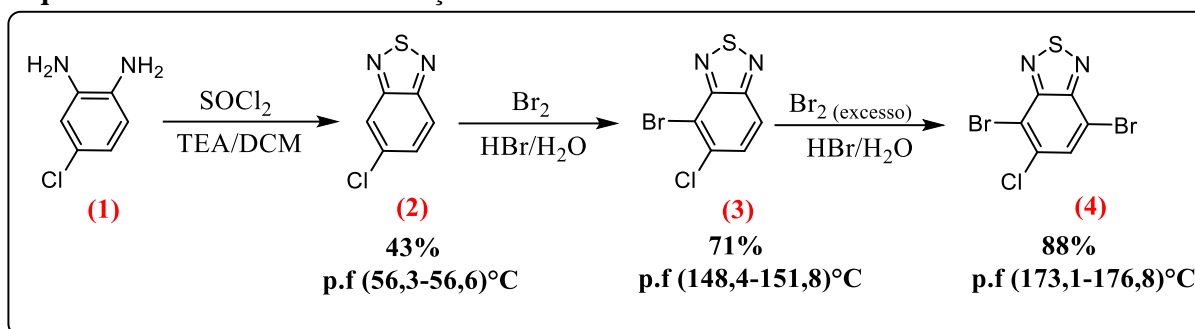
Finalizada a primeira etapa da síntese (obtenção do núcleo BTB clorado) partiu-se para a aquisição dos compostos intermediários variando o comprimento da cadeia alquílica (C₁₀, C₁₂ e C₁₄). A segunda etapa consistiu em três momentos, obtenção dos brometos, formação dos alquinois e aquisição dos alcinos. Os brometos foram sintetizados a partir da alquilação do 4-bromofenol com brometo de alquila correspondente, carbonato de potássio (K₂CO₃) em N,N-dimetilformamida (DMF) a 110°C por 24h. Na sequência, foram lavados com água destilada, extraídos com hexano/AcOEt (1:1) e recristalizado com etanol. Os brometos de arila (**6a-c**) foram submetidos a reação de acoplamento cruzado de Sonogashira para geração dos alquinois (**7a-c**). Essa reação foi realizada com o 2-metilbut-3-in-2-ol, sob atmosfera inerte, catalisada por trifetilfosfina (PPh₃), iodeto de cobre(I), CuI, e diclorobis-(trifenilfosfina)paládio(II), [PdCl₂(PPh₃)₂], em TEA e tetraidrofurano (THF) seco a 90°C por 24 h. Os alquinois foram filtrados em coluna de celite com AcOEt e purificados por coluna de sílica e hexano/AcOEt. Os alcinos (**8a-c**) foram gerados através da reação de desproteção utilizando hidróxido de potássio (KOH), fosfato de potássio (K₃PO₄) e tolueno a 120°C por ≈ 2h, filtrados em coluna de celite com AcOEt e purificados por coluna de sílica e hexano.

A última etapa da rota sintética consistiu na aquisição dos compostos finais (**9a-d**) através da reação de Sonogashira por ≈ 48h e purificada por coluna de sílica e hexano/DCM. Todos os produtos obtidos foram caracterizados por Ressonância Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹H) e os compostos sólidos também tiveram seus pontos de fusão determinados e comparados com os valores descritos na literatura.

Resultados e Discussão

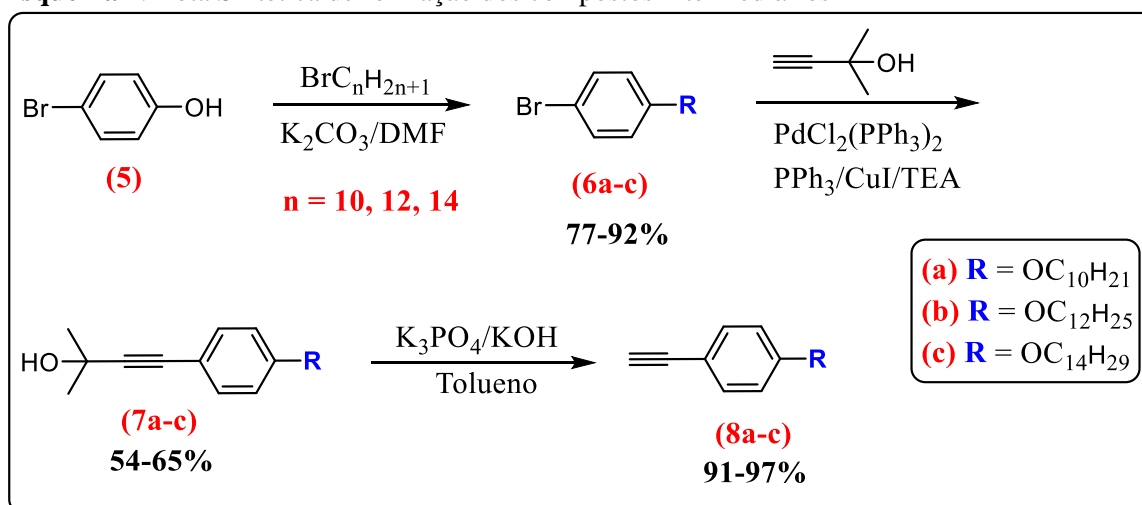
Para este trabalho, a proposta de síntese é obter moléculas derivadas do núcleo BTB clorado. Será seguido o **esquema 1**, que descreve as principais etapas da formação do núcleo, incluindo os rendimentos e os pontos de fusão obtidos. Esses dados são fundamentais para avaliar a eficácia do processo, com base nos resultados das análises de RMN de ¹H.

Esquema 1. Rota Sintética de formação do núcleo BTB clorado

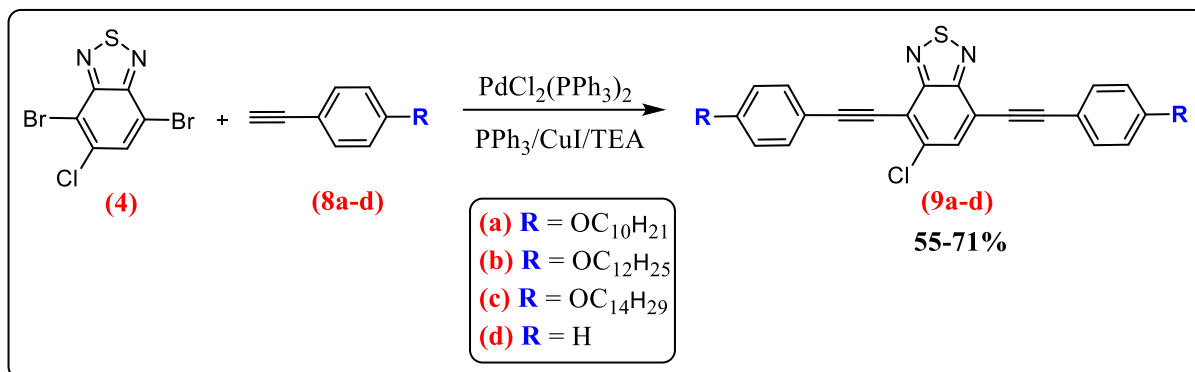


Os resultados da síntese mostraram que o bloco de construção (4) foi obtido com elevado rendimento e pureza, permitindo a formação de todas as moléculas finais propostas para a série. É importante destacar, nesta etapa, a forte influência do átomo de cloro como um eficaz grupo retirador de densidade eletrônica. Isso foi crucial para a bromação em duas etapas, que exigiu excesso de bromo, altas temperaturas e um tempo de reação prolongado para garantir o ataque nucleofílico na posição 7 do anel. Na etapa de aquisição dos compostos intermediários (brometos, alquinois e alcinos), o **esquema 2** ilustra as principais reações envolvidas e os rendimentos obtidos.

Esquema 2. Rota Sintética de formação dos compostos intermediários

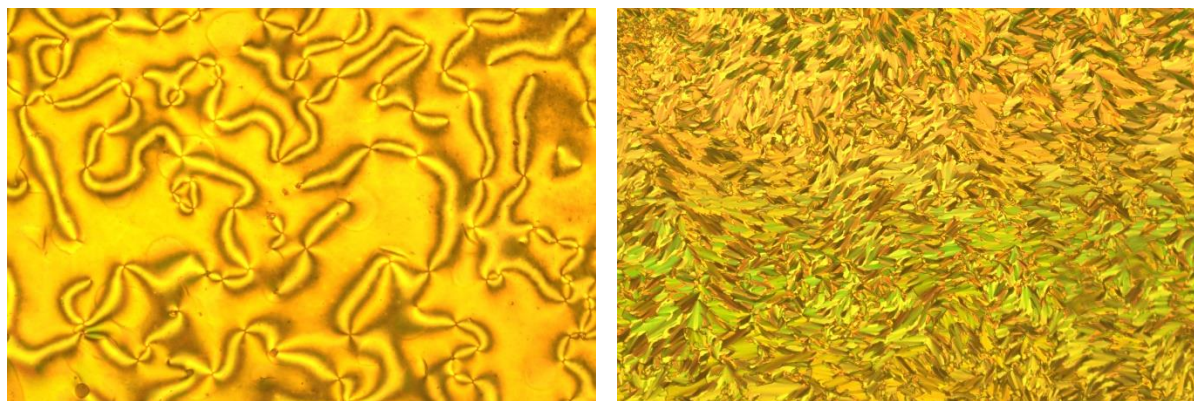


Os brometos de arila (6a-c) foram obtidos com rendimentos que variaram entre 77 e 92%, seus alquinois correspondentes (7a-c) entre 54 e 65% e os alcinos terminais (8a-c) com 91-97%, sendo estes últimos, os compostos que reagiram com o núcleo BTB clorado para formação das moléculas finais. O **esquema 3** apresenta a rota para obtenção dos compostos finais e os rendimentos alcançados na última etapa da síntese.

Esquema 3. Rota Sintética de formação dos compostos finais


Os compostos finais (**9a-d**) foram obtidos com rendimentos variando de 55% a 71%, destacando-se o composto **9d**, derivado do alcino etnilbenzeno. Embora o **9d**, por ser comercial, não tenha sido incluído no **esquema 2** da rota sintética, ele é de grande importância para a série, pois permite investigar a influência da ausência da cadeia alcóxi nas propriedades fotofísicas. Todas as moléculas finais foram purificadas por cromatografia em coluna e tiveram sua pureza e identidade confirmadas por análises de RMN de ¹H. Após a conclusão das etapas de síntese, purificação e caracterização, as propriedades térmicas (MOLP e DSC) foram estudadas preliminarmente. Os compostos apresentaram características de cristais líquidos calamíticos com mesofases exclusivamente nemáticas, exceto o composto **9c**, que, devido à sua cadeia mais longa, exibiu também uma breve mesofase do tipo esmétrico C monotrópico. A **figura 1** ilustra as texturas obtidas por MOLP para os compostos **9a** e **9c**.

Figura 1. Fotomicrografias ópticas polarizadas coletadas no resfriamento do líquido isotrópico do composto final **9a** (a esquerda) fase nemática a 120°C e **9c** (a direita) fase esmétrica C a 102°C



Pode-se notar nas imagens acima que os compostos analisados apresentaram mesofases características de cristal líquido calamítico do tipo nemática e esmétrica C. Para o composto **9a** é vista uma fase estriada escura sobre uma superfície colorida e que apresentam pontos de singularidade chamados de *brushes* de 2 pontas, típica da textura *Schlieren* da fase nemática. Enquanto na fotomicrografia do composto **9c** é observado um aspecto quebradiço e desfocado, resultado da textura em forma de leque quebrado (*broken fan-shaped*) característica da fase esmétrica C denotando maior organização. A análise por DSC confirmou as transições de fase vistas no MOLP, assim sendo, a **tabela 1** dispõe os dados referentes as temperaturas de cada transição, bem como os tipos de mesofases nos ciclos de aquecimento e resfriamento.

Tabela 1. Temperaturas de transição e tipos de fases dos compostos finais **9a-c**

| Composto | Ciclo | Fase | T (°C) | Fase | T (°C) | Fase | T (°C) | Fase |
|-----------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|
| 9a | Aquec. | | | Cr | 114 | N | 125 | Iso |
| | Resf. | | | Cr | 97 | N | 120 | Iso |
| 9b | Aquec. | | | Cr | 110 | N | 121 | Iso |
| | Resf. | | | Cr | 97 | N | 116 | Iso |
| 9c | Aquec. | | | Cr | 104 | N | 118 | Iso |
| | Resf. | Cr | 98°C | SmC | 102 | N | 116 | Iso |

Aquec. = aquecimento; Resf. = resfriamento; Cr = Cristal; SmC = Esmética C; N = Nemática; Iso = Isotrópico

É possível observar a prevalência do comportamento nematogênico para os compostos da série. Todos eles apresentaram uma faixa de mesomorfismo muito próxima entre si, variando de 18 a 23 °C. A organização e a estabilidade do tipo de mesofase está intrinsecamente ligada ao comprimento da cadeia alquílica, porque os compostos com cadeia C₁₀ e C₁₂ apresentaram fases exclusivamente nemáticas, que se configura como menos organizadas, enquanto, no composto C₁₄ houve o surgimento da fase esmética C devido ao aumento no aspecto anisométrico da molécula, permitindo o aparecimento de uma mesofase mais organizadas.

As propriedades fotofísicas dos compostos finais (**9a-d**) foram estudadas sob luz UV/Vis em solução de clorofórmio e apresentaram picos de absorção máxima entre 417-444 nm e picos de emissão máxima na faixa de 501-550 nm. Pode-se observar que os valores não sofreram grandes variações de comprimento de onda na absorção e emissão característica dos compostos. Em termos de estrutura a única mudança ocorreu no aumento do número de átomos de carbono da cadeia alquílica e esta não representa a porção eletrônica, sendo o núcleo BTM clorado o responsável pela alteração dos valores de absorbância, porém é uma região comum a todos os compostos finais.

Os compostos **9a-c** tiveram seus picos máximos de absorção em 444 nm e de emissão entre 549-550 nm, enquanto o pico máximo de absorção para o composto **9d** foi de 417 nm e de emissão 501 nm. Esse fato pode ser explicado pela presença das cadeias alcóxi que provocaram um deslocamento para maior comprimento de onda (efeito batocrômico), influenciado pelo caráter doador de densidade eletrônica do grupo alcóxi.

Vale destacar também o efeito causado pelo grupo cloro como um retirador de densidade eletrônica sobre os valores de absorção e emissão máximos. Ao comparar esses valores com os resultados obtidos no trabalho do Aguiar e colaboradores (AGUIAR *et al.*, 2017), em que sintetizaram os compostos com cadeia C₁₀, C₁₂ e C₁₄ derivados do BTM não clorado, pode-se perceber que os picos máximos de absorção foram 437-438 nm e os de emissão em 541 nm. A adição de um substituinte cloro diretamente conectado ao BTM provoca um deslocamento para menores comprimento de onda (efeito hipsocrômico), em virtude do seu efeito retirador de elétrons.

O estudo realizado em 10 solventes orgânicos, incluindo heptano, acetato de etila, éter, THF, DCM, tolueno, dioxano, acetona, ciclohexano e clorofórmio revelou que o máximo de fluorescência do composto **9a** variou de 495 a 569 nm, enquanto para o composto **9d**, a variação foi de 464 a 511 nm. Em solução, as moléculas apresentaram alta luminescência, conforme ilustrado na **Figura 2** a seguir.

Figura 2. Compostos finais **9a-d** em solução de clorofórmio a 4×10^{-6} mol/L sob luz UV a 254 nm



Conclusões

Diante dos resultados obtidos, pode-se inferir acerca da viabilidade deste trabalho, visto que, as etapas de síntese e caracterização demonstraram a eficácia do projeto porque foram obtidas as moléculas finais e com rendimento e pureza expressivos. Na etapa de caracterização das propriedades térmicas, os dados preliminares obtidos por meio do MOLP e do DSC indicaram que as moléculas apresentam propriedades líquidas-cristalinas do tipo calamítico, com comportamento preferencial nematogênico. No entanto, quando funcionalizadas com cadeias de C_{14} , pode-se obter uma curta fase esmetogênica. Isso evidencia o impacto do grupo lateral cloro nesse tipo de cristal líquido. Estudos para avaliar a estabilidade térmica e confirmar o tipo de mesofase dessas moléculas serão aplicadas em breve, como a análise termogravimétrica (TGA) e por difração de raios X (DRX). Os resultados das análises fotofísicas tem se mostrado promissores no que diz respeito aos valores de intensidade de emissão e novos estudos serão agregados como o rendimento quântico absoluto dessas moléculas. Mas, já é possível constatar o efeito que o átomo de cloro tem causado nas propriedades fotofísicas, visto que, os máximos de absorção e emissão tiveram um deslocamento para maiores comprimentos de onda, quando comparada as moléculas derivadas do BTB não clorado. Propriedades eletroquímicas serão averiguadas futuramente. Para além das moléculas finais sintetizadas dois novos compostos serão inseridos a esta série, com alongamento de cadeia menor (C_6 e C_8), dada a relevância do comprimento da molécula para entender a influência nas propriedades estudadas. No mais, o trabalho tem investigado o efeito que o átomo de cloro tem provocado na síntese das moléculas e nas suas propriedades térmicas e fotofísicas, que ajudarão a pensar a respeito de possíveis aplicações para esses materiais, dado que foi possível perceber que estruturas derivadas do BTB clorado tendem a favorecer a predominância de um comportamento nematogênico.

Agradecimentos

A UFBA através do PPGQ, a CNPq pela bolsa de pesquisa e a *University of Bordeaux* pelas análises térmicas.

Referências

Aguiar, Leonardo de O.; Regis, Elias; Tuzimoto, Patricia; Giroto, Edivandro; Bechtold, Ivan H.; Gallardo, Hugo; Vieira, André A. Investigation of thermal and luminescent properties in 4,7-diphenylethynyl-2,1,3-benzothiadiazole systems. *Liquid Crystals*, v. 45, p. 49-58, 2018.



Da Silva, Fabrícia N.; Da Silva, Aline S.; Bechtold, Ivan H.; Zapp, Eduardo; Vieira, André A. Luminescent liquid crystals based on 2,1,3-benzoxadiazole: conducive heterocycle or poor cousin of benzothiadiazole?. *Liquid Crystals*, v. 46, p. 1707-1717, 2019.

Gallardo, Hugo; Conte, Gilmar, Tuzimoto, Patricia A.; Behramand, B.; Molin, Fernando; Eccher, Juliana; & Bechtold, Ivan H. New Luminescent Liquid Crystals Based on 2,1,3-Benzothiadiazole and Bent Five-membered N-Heterocyclic Cores, *Liquid Crystals*, 39:9, 1099-1111, 2012.

Geelhaar, T.; Griesar, K.; Reckmann, B. 125 Years of Liquid Crystals - a Scientific Revolution in the Home. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 52, n. 34, p.8798–8809, 2013.

Hinojosa, Abad R. Castillo; De Souza, Suélem Pessanha; Alves, Tiago Vinicius; Dos Santos, Ives Tulio O.; Silva, Eliane Oliveira; Gonçalves, Itamar L.; Merlo, Aloir A.; Junkes, Carolina Francener; Bechtold, Ivan H.; Vieira, André A. Shining rings: The effect of the rigid core and benzazole heterocycles on the properties of luminescent calamitic liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*, v. 338, p. 116614-116621, 2021.

Kotian, S. Y. *et al.* Small molecule based five-membered heterocycles: A view of liquid crystalline properties beyond the biological applications. *Journal of Molecular Liquids*, v. 297, p. 111686, 2020.

Regis, Elias; Aguiar, Leonardo de O.; Tuzimoto, Patrícia; Giroto, Edivandro; Frizon, Tiago E.; Dal Bó, Alexandre G.; Zapp, Eduardo; Marra, Raphael; Gallardo, Hugo; Vieira, André A. Effect of heteroatom exchange (S/Se) in the mesomorphism and physical properties of benzochalcogenodiazole-based liquid crystals. *Dyes and Pigments*, v. 157, p. 109-116, 2018.