



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.

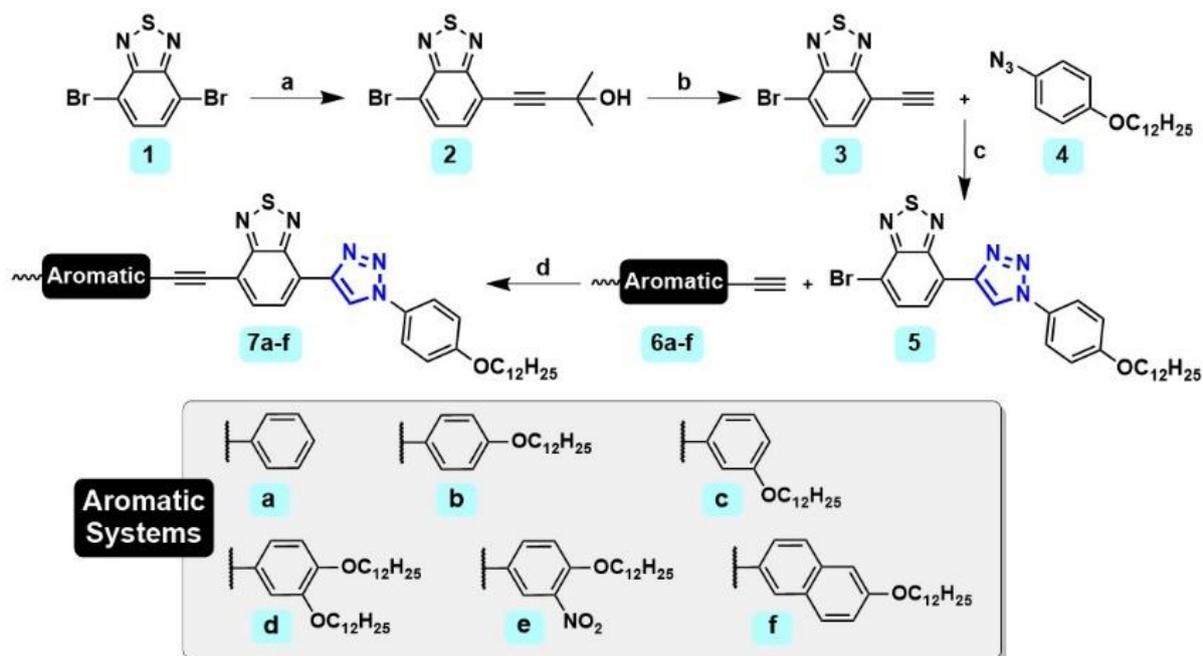
Reação de desproteção: aqueceu-se previamente um balão de duas vias e posteriormente adicionou-se o alquinoxil a ser desprotegido, KOH , K_3PO_4 e tolueno. A reação ocorreu sob refluxo a 120 °C durante 20 min. Em caso de não completude da reação após 20 min pode-se adicionar uma carga extra de KOH e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

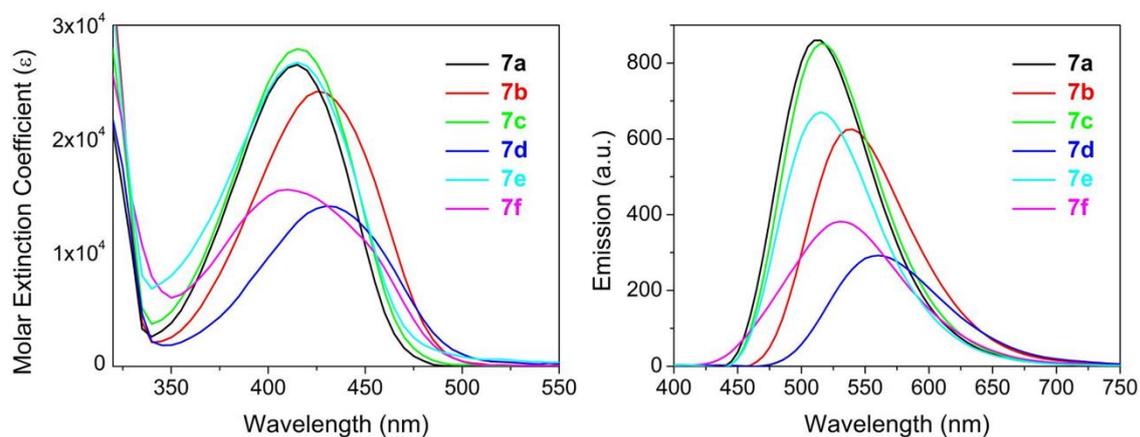


Figura 1: Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) das substâncias 7a-f.

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)	$\Phi_{PL}^{a,b}$	Emissão λ_{\max} (nm) ^{b,c}	$\Phi_{PL}^{b,c}$
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.

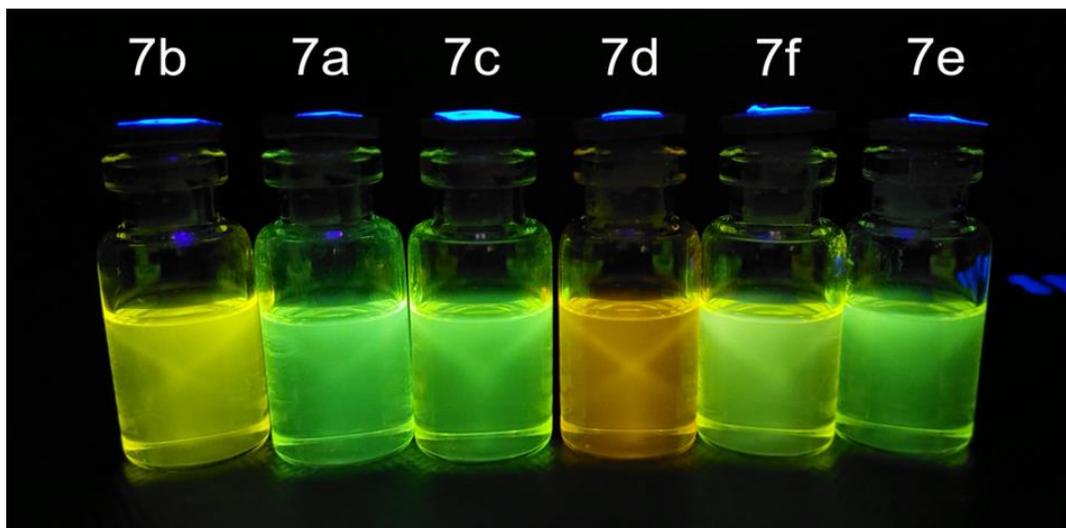


Figura 2: Foto das substâncias 7a-f em solução de clorofórmio 10^{-5} mol/L sob luz UV (365 nm).

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.

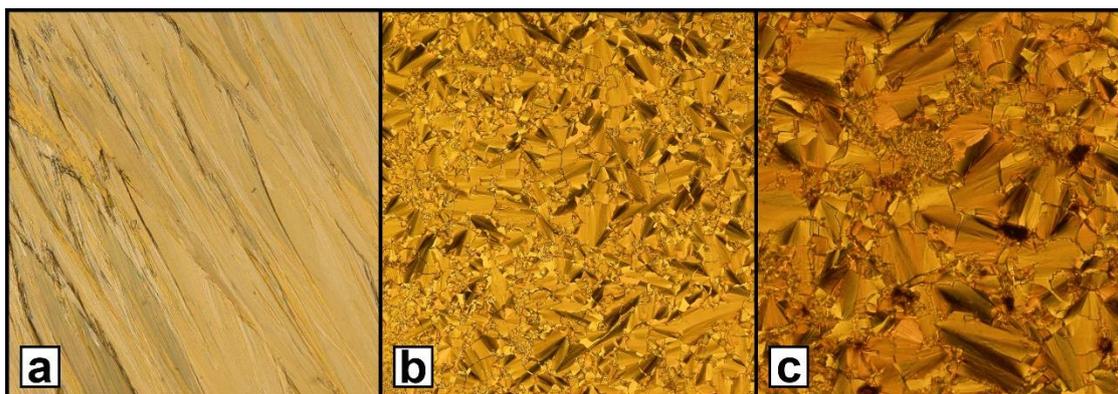


Figura 3: Texturas observadas no MOLP para as substâncias (a) 7a a 131 °C (Cr), (b) 7b a 155 °C (SmC) e (c) 7f a 156 °C (SmC) durante resfriamento.

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.

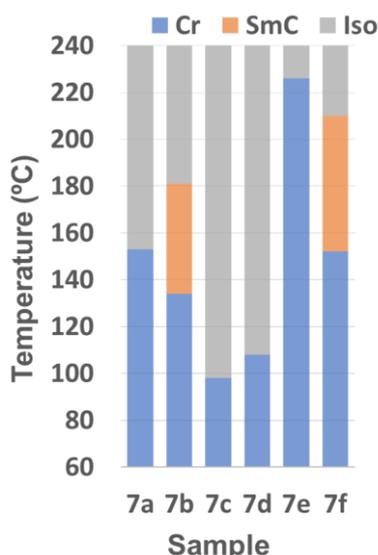


Figura 4: Gráfico de barras das propriedades térmicas das substâncias 7a-b.

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

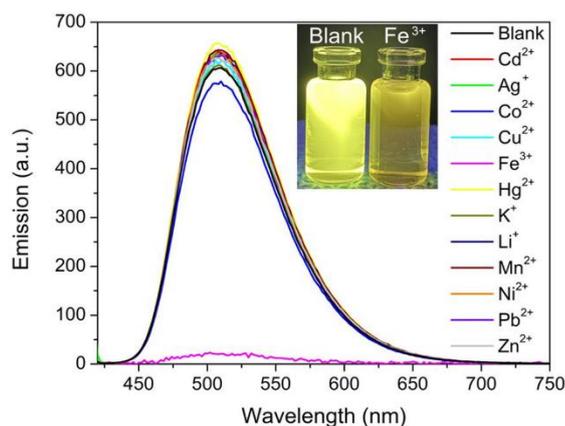


Figura 5: Espectro de fluorescência da substância **7a** (1.0×10^{-5} mol/L) em $\text{CHCl}_3:\text{THF}$ (1:1) na presença de Fe^{3+} e outros íons metálicos (cada 1.0×10^{-5} mol/L).

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).