

# Síntese de cristais líquidos derivados do azobenzeno contendo grupo hidroxila terminal

Welisson de P. Silva (IC)\*,<sup>1</sup> Thamires S. Moreira (PG),<sup>1</sup> Ivan H. Bechtold (PQ),<sup>2</sup> Rodrigo Cristiano (PQ)<sup>1</sup> \* [welissonpontes@hotmail.com](mailto:welissonpontes@hotmail.com)

<sup>1</sup> Depto. de Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Campus I, 58051-900, João Pessoa-PB; <sup>2</sup> Depto. de Física, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Campus Trindade, 88040-900, Florianópolis-SC

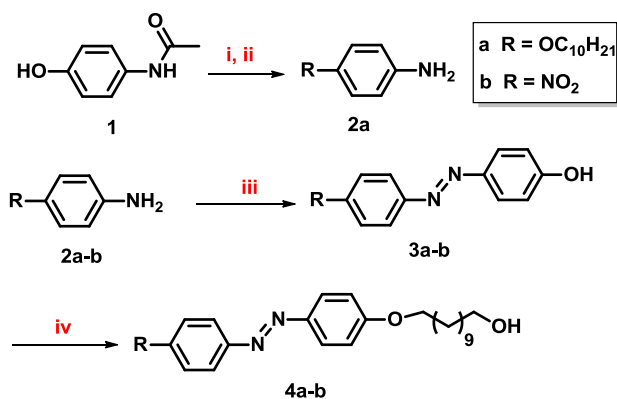
Palavras Chave: Cristais Líquidos, azobenzeno, ligação de H.

## Introdução

Cristais líquidos (CLs) constituem importantes materiais eletrônicos moleculares, com propriedades de ordem e fluidez.<sup>1</sup> A inserção de funcionalidades na estrutura do CL, tais como sítios de ligação de H, grupos fotoisomerizáveis, luminescentes etc., é uma excelente estratégia para desenvolvimento de novos materiais funcionais.<sup>2</sup> CLs contendo grupo azo foram investigados em uma ampla variedade de estruturas químicas, sendo uma alternativa viável para a geração de um interruptor da mesofase (e demais funcionalidades) via fotoisomerização *cis-trans*.<sup>3</sup> Neste contexto, este trabalho apresenta a síntese e caracterização de estruturas mesogênicas contendo grupo azo e uma funcionalidade adicional como grupos OH terminais capazes de gerar fases ordenadas por ligação de H.

## Resultados e Discussão

As moléculas alvo foram sintetizadas de acordo com o Esquema 1.



**Condições:** i)  $C_{10}H_{21}Br$ ,  $K_2CO_3$ , butanona 80 °C, 4h (87%); ii) KOH, EtOH/ $H_2O$  refluxo 24h (96%); iii) 1.  $NaNO_2$ ,  $H_2SO_4$  (0-5 °C), 2. Fenol, NaOH (0-5 °C) 30 min. (38 e 32 %); iv) 11-bromo-1-undecanol,  $K_2CO_3$ ,  $KI_{(cat.)}$ , butanona 80 °C, 48h (92 e 68%).

**Esquema 1.** Rota de síntese das moléculas alvo.

4-Deciloxianilina (**2a**), obtida à partir do paracetamol (**1**) em duas etapas, e 4-nitroanilina (**2b**), comercialmente disponível, foram reagidas sob condição de diazotização seguida do acoplamento diazo com fenolato de sódio para fornecer os intermediários azobenzenos **3a-b**. A última etapa consistiu de reações de O-alkilação do grupo fenólico em **3a-b** com o 11-bromoundecanol, seguindo metodologia de eterificação de Williamsom. *37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*

As estruturas dos intermediários e moléculas finais foram caracterizadas por IV, RMN de  $^1H$  e  $^{13}C$ .

As propriedades mesomórficas foram avaliadas por microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por difração de raio-X (DRX). Apenas o composto **4b** apresentou comportamento líquido cristalino, mostrando uma fase SmA monotrópica (apenas observada no resfriamento, vide tabela 1).

**Tabela 1.** Transições de fase dos compostos finais.<sup>a</sup>

Composto	Transições de fase T/°C ( $\Delta H/kJ.mol^{-1}$ )
<b>4a</b>	Cr 115 (83,8) Iso
<b>4b</b>	Cr 95,2 (31,7) Iso Iso 94,4 (1,31) SmA 82,4 (23,4) Cr

<sup>a</sup> determinado por MOLP e DSC. Cr = Cristal; Iso = líquido isotrópico; SmA = fase SmA.

Os difratogramas por DRX na faixa de temperatura da SmA mostraram um padrão esmetogênico, com uma distância interlamelar de 34 Å e espaço entre as moléculas de 4,4 Å. Considerando o comprimento molecular estimado de **4b** de cerca de 30 Å, e que o composto **4a** não apresentou mesofase, é provável que as moléculas estejam ortogonalmente alinhadas em camadas, de forma que o grupo OH de uma molécula faça ligação de H com o grupo nitro terminal da molécula seguinte, na fase SmA.

## Conclusões

CLs derivados do azobenzeno contendo grupos terminais hidroxilas foram sintetizados e caracterizados. Com base em nossos resultados preliminares, conclui-se que a geração de mesofase de mesógenos com grupos OH terminais (geralmente raro na literatura) pode ser auxiliada pelas ligações de H com um grupo nitro terminal.

## Agradecimentos

CNPQ; UFPB.

<sup>1</sup> Cristiano, R.; Cabral, M.G.B.; Aquino, R. B e Cristiano, C.M.Z. *Quim. Nova* **2014**, *37*, 181.

<sup>2</sup> Yamane, S.; Sagara, Y.; Mutai, T.; Araki, K.; Kato, T. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2648.

<sup>3</sup> Westphal, E. Bechtold, I. H. e Gallardo, H. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 1319.