

Efeito do grupo polar terminal no comportamento líquido cristalino de moléculas derivadas de 3,5-diaril-1,2,4-oxadiazol

Marília G. B. Cabral (PG)*,¹ Ivan H. Bechtold (PQ),² Rodrigo Cristiano (PQ)¹
*mariliagabriela.qi@gmail.com.

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

Palavras Chave: cristais líquidos, 1,2,4-oxadiazol, automontagem

Introdução

A introdução de heterociclos é uma interessante estratégia para a funcionalização de novos mesógenos, pois conduz a propriedades físico-químicas extremamente importantes como, por exemplo, alta luminescência¹ e a mobilidade de cargas². Com o intuito de entender quais fatores estruturais influenciam a exibição do fenômeno líquido cristalino, diferentes grupos polares foram conectados em uma das extremidades de moléculas baseadas na estrutura 3,5-diaril-1,2,4-oxadiazol. Propriedades térmicas e óticas foram investigadas.

Resultados e Discussão

Mesógenos uniaxiais foram projetados baseados na estrutura do 3,5-diaril-1,2,4-oxadiazol (Figura 1), para a obtenção de cristais líquidos capazes de gerar fases lamelares.

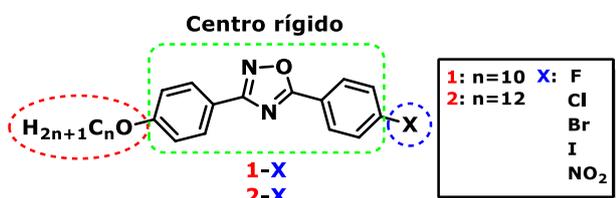


Figura 1. Estrutura das moléculas-alvo.

Para garantir uma anisotropia, conectou-se ao centro rígido, através de um grupo éter, cadeias alquílicas flexíveis com 10 e 12 carbonos (1-X, 2-X, respectivamente). Na outra extremidade, grupos polares e/ou polarizáveis (NO₂, F, Cl, Br, I). As sínteses seguiram as etapas subsequentes: a) O-alkilação da 4-hidroxibenzonitrila; b) reação das 4-alcóxibenzonitrilas com hidroxilamina; c) obtenção do heterociclo 1,2,4-oxadiazol, pela reação entre 4-alcóxibenzamídoximas, obtidas na etapa anterior, e cloretos de ácidos. As propriedades térmicas foram estudadas através de microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), DSC, difração de raios-X (DRX) e TGA. Todos compostos finais apresentaram boa estabilidade térmica ($T_{dec} > 320^\circ$) e exibiram fases líquido cristalinas, em especial SmA e N, com alinhamento homeotrópico espontâneo. Os compostos com maior cadeia alcoxi (2-X) exibiram apenas mesofases lamelares. Compostos com substituinte halogênio exibiram apenas fases

líquido-cristalinas monotrópicas, enquanto que moléculas com grupo NO₂ apresentaram mesofases enantiotrópicas com ampla faixa (~40 °C). DRX da SmA de 1-NO₂ mostrou dois picos de reflexão bem definidos identificados pelos índices de Miller (001 e 002), onde a razão $d_{001}/d_{002} \sim 2$ confirma a ordem esméctica (Figura 2). A distância interlamelar de 32,5 Å (maior que o comprimento da molécula estimado) mostra que existe um empacotamento aproximando o grupo nitro polar de uma molécula com o oxigênio do grupo éter de outra molécula, aproximando os heterociclos oxadiazóis.

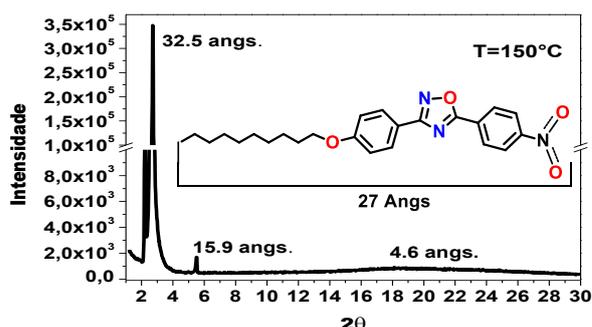


Figura 2. Difratoograma correspondente a mesofase esméctica A sob uma temperatura de 150°C exibida no composto 1-NO₂.

As propriedades óticas também foram investigadas em solução com diferentes solventes e revelaram uma conjugação direta do heterociclo 1,2,4-oxadiazol e $\pi-\pi^*$ como a principal transição envolvida na absorção de luz.

Conclusões

Os resultados confirmam a importância de um alto momento dipolar em uma das extremidades da molécula, decisivo para a estabilidade da mesofase e para geração de nanoestruturas lamelares, visto que apenas compostos com NO₂ exibiram mesofases enantiotrópicas.

Agradecimentos

UFPB, CNPq e CAPES

¹ Cristiano, R.; Eccher, J.; Bechtold, I. H.; Tironi, C. N. Vieira, A. A.; Molin, F.; Gallardo, H. *Langmuir*, **2012**, 28, 11590.

² Delhorme, M.; Labbez, C.; Jönsson, B. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1315.