

Síntese de cristais líquidos em forma de V derivados do 5,6-diaril-2,3-dicianopirazina

Rodrigo Cristiano (PG), Eduard Westphal (IC), Hugo Gallardo*(PQ). hugo@qmc.ufsc.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Campus Trindade, Florianópolis-SC, 88040900.

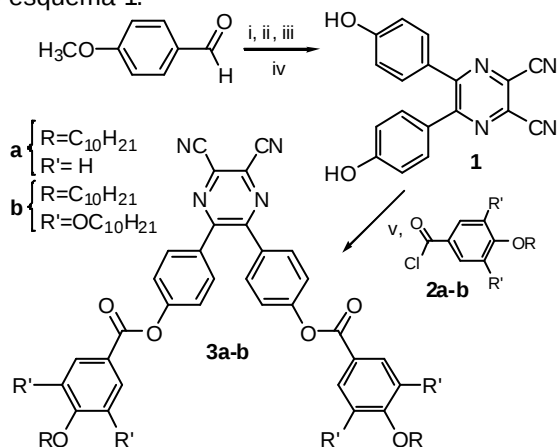
Palavras-chave: Cristal líquido, heterociclo, pirazina.

Introdução

Materiais que sofrem automontagem formando estruturas supramoleculares com propriedades desejáveis em escalas meso e nanoscópicas são de atual interesse e provém uma abordagem para o desenho e síntese de materiais funcionais¹. Cristais líquidos (CLs) contendo heterociclos são interessantes em sistemas funcionais, onde a polaridade, geometria e outras propriedades da molécula podem ser variadas pela introdução de heteroátomos. Afinidade eletrônica, por exemplo, pode ser atingida pela incorporação de átomos de nitrogênio deficiente de elétrons na estrutura molecular sintetizando materiais que incluam anéis tais como oxadiazol, pirazina, quinoxalina etc². Em adição, CLs curvados são potenciais candidatos a formar fases líquido-cristalinas ferroelétricas, que possuem aplicações eletro-ópticas³.

Resultados e Discussão

A síntese dos compostos finais **3a-b** é apresentada no esquema 1.



Condições: i) KCN, EtOH/H₂O refluxo 5h (38%); ii) CuSO₄, piridina, H₂O 60°C 4h (93%); iii) HBr, H₂O/HOAc refluxo 48h (69%); iv) diaminomaleonitrila, TsOH_{cat.}, MeOH refluxo 7h (78%); v) CH₂Cl₂, TEA, t.a. 20h (89%).

Esquema 1. Rota sintética para as moléculas-alvo **3a-b** em forma de V.

5,6-Bis-(4-hidroxifenil)-2,3-cianopirazina **1**, centro rígido curvado do mesógeno, foi sintetizado em 4 etapas a partir do 4-metoxibenzaldeído: formação da

anisoína pela reação catalizada por KCN (condensação benzoínica), posterior oxidação do grupo hidroxila por CuSO₄/piridina levando ao anisil, que foi desmetilado por refluxo em HBr aquoso/ácido acético 1:1 e, finalmente, a formação do anel pirazina por condensação do composto dicarbonilado com diaminomaleonitrila catalizada por *p*-TsOH. A etapa de desmetilação mostrou ser muito mais eficiente quando realizada anteriormente à de formação do heterociclo. As moléculas-alvo **3a-b** foram preparadas pela esterificação do composto **1** com os previamente preparados cloretos dos ácidos 4-deciloibenzóico e 3,4,5-trideciloibenzóico respectivamente (**2a-b**).

Todos compostos foram caracterizados por IV, RMN de ¹H e ¹³C e por análise elementar. A análise do composto **3a** por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) mostra uma transição cristal-cristal a 99,1°C e fusão para o líquido isotrópico a 113,6°C no aquecimento da amostra entre placas de vidro não tratadas. No resfriamento não há cristalização do material, formando um filme transparente que só cristaliza após deixar repousar por alguns dias. Contudo, este composto não apresentou fase líquido-cristalina. O composto **3b**, com 6 cadeias alifáticas é forte candidato para formação de mesofases colunares por automontagem, porém estas investigações estão ainda em desenvolvimento.

Conclusões

Compostos **3a-b**, com anisotropia geométrica em forma de V, foram sintetizados e caracterizados. **3a** não possui fase líquido-cristalina, mas permanece num estado super-resfriado após fundir. O centro rígido contendo o anel pirazina e grupos polares ciano é um promissor candidato para mesógenos luminescentes em camadas transportadores de carga.

Agradecimentos

CNPq, FUNCITEC, PRONEX e UFSC

¹ Elemans, J. E.; Rowan, A. E. e Nolte, R. J. *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2661.

² Cristiano, R., Ely, F., Gallardo, H. *Liq. Cryst.*, **2005**, 32, 15.

³ Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, J. e Takezoe, H. *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1231.