

## Síntese de Moléculas Derivadas do Heterociclo 1,2,4-oxadiazol Capazes de Apresentar Comportamento Líquido Cristalino

Marli Ferreira (PG)<sup>a</sup>, Eduard Westphal (PG)<sup>a</sup>, André A. Vieira (PG)<sup>a</sup>, Juliana Eccher (PG)<sup>b</sup>, Mariana Victória Ballottin (IC)<sup>b</sup>, Ivan Helmuth Bechtold (PQ)<sup>b</sup>, Hugo Gallardo (PQ)<sup>a\*</sup>. *hugo@qmc.ufsc.br*.

<sup>a</sup>Departamento de Química, <sup>b</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil.

Palavras Chave: Cristais Líquidos, luminescência, 1,2,4-oxadiazol.

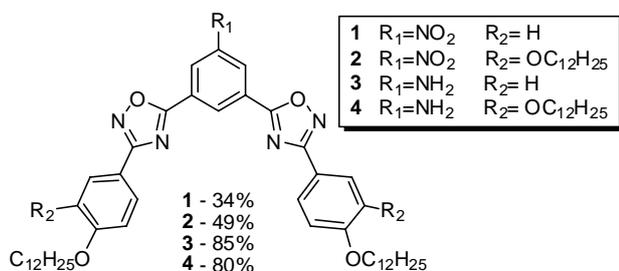
### Introdução

Derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol tem atraído um grande interesse na química medicinal, destacando-se principalmente como inibidores em diversos sistemas biológicos<sup>1,2</sup>. A utilização deste heterociclo vem se destacando também na síntese de novos materiais funcionais, pois, permite a modificação na geometria e polarização molecular, apresenta uma distribuição não-simétrica dos heteroátomos, resultando na formação de momentos de dipolo longitudinais e aumentando as interações laterais.

Neste contexto, o presente trabalho descreve a síntese de novas moléculas derivadas do heterociclo 1,2,4-oxadiazol que possam apresentar comportamento líquido cristalino, bem como o estudo referente à relação entre as estruturas moleculares e as propriedades mesomórficas, térmicas e ópticas.

### Resultados e Discussão

Para sintetizar os compostos **1** e **2** derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol, seguiu-se a metodologia de *Tiemann*, reagindo-se as nitrilas 4-(dodeciloxi)benzônitrila e 3,4-bis(dodeciloxi)benzônitrila com  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ <sup>3</sup>, obtendo-se então as respectivas amidoximas. Estas foram reagidas com o cloreto do ácido 5-nitroisoftálico recém preparado, refluxando em piridina e resultando nos compostos finais **1** e **2** (figura 1).



**Figura 1.** Compostos sintetizados contendo o heterociclo 1,2,4 oxadiazol.

Para obtenção dos compostos **3** e **4** (figura 1) reagiu-se os compostos **1** e **2** com  $\text{SnCl}_2$ , e uma

mistura dos solventes EtOH/AcEt, mantendo o sistema sob refluxo durante 4 h.

Os compostos **1-4**, como também seus intermediários, foram completamente caracterizados por espectroscopia de IV e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

Suas propriedades térmicas foram investigadas por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termo-gravimétrica (TGA). Os produtos apresentaram elevada estabilidade térmica ( $T_{\text{dec.}} > 300^\circ\text{C}$ ). Além disso, durante o resfriamento, de  $132^\circ\text{C}$  até a temperatura ambiente, o composto **4** apresentou mesofase Col<sub>H</sub>, observada por MOLP e confirmada por difração de raio-X (XRD).

As propriedades ópticas por sua vez foram investigadas através das análises de absorção no UV-vis e luminescência em solução de  $\text{CHCl}_3$  e em filme. Os compostos finais absorveram na região ente 265-365 nm, no entanto somente os compostos **3**, **4** (com R<sub>1</sub> = NH<sub>2</sub>) apresentaram luminescência azul em solução (394 nm). Já em filme o composto **3** apresentou luminescência verde (538 nm) e o **4** luminescência azul (428 nm).

### Conclusões

Foram sintetizados 4 compostos finais inéditos derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol, com bons rendimentos. Destes apenas o composto **4** possui comportamento líquido cristalino, apresentando a mesofase Col<sub>H</sub>. Além disso, todos os compostos tiveram boa estabilidade térmica ( $T_{\text{dec.}} > 300^\circ\text{C}$ ). As aminas **3** e **4** apresentaram (em solução) intensa luminescência na região do azul. Estes compostos são ainda importantes precursores para a formação de cristais líquidos colunares via formação de ligações de hidrogênio com ácidos carboxílicos com simetria C<sub>3</sub>, a ordem colunar é descrita como helicoidal<sup>4</sup>.

### Agradecimentos

UFSC, CNPq, INCT-catálise e FAPESC.

<sup>1</sup> Wen, C. R.; Wang, Y. J.; Wang, H. C.; Sheu, H. S.; Lee, G. H. e Lai, C. *K. J. Mater. Chem.* **2005**, *17*, 1647.

<sup>2</sup> Katritzky, A. R., Rees, C.W. **1984**, *6*, 378-391.

<sup>3</sup> Tiemann, F.; *Chem. Ber.* **1884**, *17*, 126-129.

<sup>4</sup> Vera, F.; Serrano, J. L. *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 1873.