

Síntese de Novos Cristais Líquidos Luminescentes Contendo o 1,3,4-oxadiazol como Núcleo Mesogênico

Marli Ferreira (PG)^a, Eduard Westphal (PG)^a, Juliana Eccher (PG)^b, Mariana Victória Ballottin (IC)^b, Ivan Helmuth Bechtold (PQ)^b, Hugo Gallardo (PQ)^{a*}. hugo@qmc.ufsc.br.

^aDepartamento de Química, ^bDepartamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

Palavras Chave: luminescência, cristais líquidos, núcleo mesogênico, 1,3,4-oxadiazol.

Introdução

Com os avanços da tecnologia uma grande quantidade de materiais funcionais tem sido projetados nos últimos anos, destacando-se os diodos orgânicos emissores de luz (*Organic Light-Emitting Diode*, OLEDs).

Um exemplo de funcionalização de materiais é a incorporação de anéis heterocíclicos como o 1,3,4-oxadiazol que confere ao material estabilidade química e térmica, forte luminescência azul, capacidade de fotocondução e transporte de elétrons e um elevado momento de dipolo lateral^{1,2}.

Portanto este trabalho tem por objetivo a síntese de novas moléculas simétricas curvadas contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol como núcleo mesogênico, bem como o estudo sistemático envolvendo a relação da estrutura molecular e o comportamento mesomórfico.

Resultados e Discussão

A reação de cicloadição 1,3-dipolar entre as nitrilas 4-(dodeciloxi)benzonitrila e 3,4-bis(dodeciloxi)benzonitrila com NH_4N_3 (formado *in situ*, a partir da NaN_3 e NH_4Cl), forneceram os respectivos tetrazóis. Estes foram então reagidos com o cloreto do ácido 5-nitroisoftálico recém preparado, refluxando em piridina e resultando nos compostos **1** e **2** contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol (figura 1).

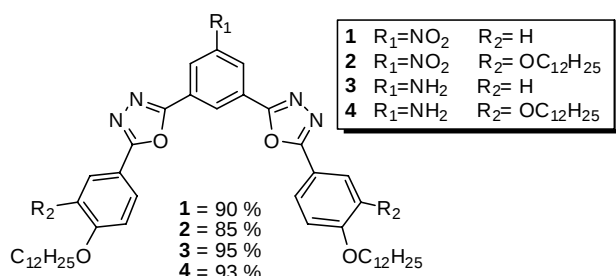


Figura 1. Compostos finais contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Para obtenção dos compostos **3** e **4** (figura 1) reagiu-se os compostos **1** e **2** com $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em uma mistura de EtOH/AcEt, sendo a mistura

refluxada durante 4 h. Tanto os intermediários como também os compostos finais foram caracterizados por espectrometria de IV e RMN de ^1H e ^{13}C .

As propriedades térmicas dos materiais preparados foram investigadas por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Destes compostos, 3 apresentaram características líquido-cristalinas, sendo as mesofases caracterizadas por MOLP e difração de raio-X (XRD) como sendo SmA (**1**) e Col_h (**2** e **4**). Além disso, os materiais apresentaram ótimas estabilidades térmicas, com decomposição acima de 350°C (valores obtidos por TGA).

As propriedades ópticas por sua vez foram investigadas através das análises de absorção no UV-vis e luminescência em solução de CHCl_3 e em filme. De um modo geral, os compostos absorveram na região compreendida entre 310-360 nm, sendo que apenas as aminas **3** e **4** apresentaram luminescência azul em solução (388 nm) e em filme na região entre 425-450 nm.

Conclusões

Quatro novos compostos finais contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol foram sintetizados com bons rendimentos. Três destes possuem características líquido-cristalinas, apresentando as mesofases SmA (**1**) e Col_h (**2** e **4**). Além disso, todos os produtos apresentaram boa estabilidade térmica ($T_{\text{dec.}} > 350^\circ\text{C}$). As aminas **3** e **4** apresentaram intensa luminescência na região do azul. Estes compostos são ainda precursores importantes para serem utilizados na formação de cristais líquidos colunares a partir de ligações de hidrogênio entre ácidos carboxílicos com simetria C_3 , onde a ordem colunar é descrita como helicoidal³.

Agradecimentos

UFSC, CNPq, INCT-catálise e FAPESC

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

² Wang, C.; Jung, G.; Hua, Y.; Pearson, C.; Bryce, M. R.; Petty, M. C.; Batsanov, A. S.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1167-1173.

³ Vera, F.; Sierra, T. *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 1873.