

Cristais líquidos discóticos contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol

Marli Ferreira (PG)^{a*}, André A. Vieira (PG)^a, Eduard Westphal (PG)^a, Juliana Eccher (PG)^b, Mariana Victória Ballottin (IC)^b, Ivan Helmuth Bechtold (PQ)^b, Hugo Gallardo (PQ)^a. marliff@hotmail.com

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

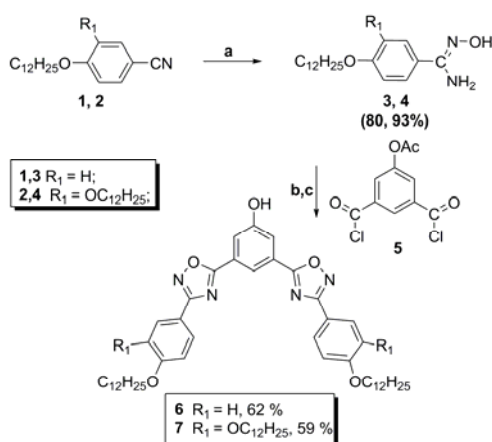
Palavras Chave: 1,2,4-oxadiazol, cristais líquidos discóticos.

Introdução

Durante os últimos anos os cristais líquidos discóticos têm atraído a atenção da comunidade científica, principalmente para aplicações em eletrônica orgânica, eles são ótimos transportadores de carga, devido à forte interação intermolecular (interação π - π stacking) entre os discos dentro das colunas. Estes materiais possuem diversas aplicações eletrônicas, tais como: células solares, transistores de efeito de campo e diodos emissores de luz, entre outras^{1,2}. Neste contexto, o presente trabalho descreve a síntese de novas moléculas não-convencionais contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol, assim como o estudo referente à relação entre as estruturas moleculares e as propriedades mesomórficas, térmicas e ópticas.

Resultados e Discussão

Para a síntese dos compostos finais derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol, **6** e **7**, foi feita a preparação das amidoximas intermediárias **3** e **4** a partir das nitrilas **1** e **2** com hidroxilamina. A seguir foi reagido as amidoximas **3** e **4** com o dicloreto de ácido **5**, recém preparado, esta mistura foi refluxada em piridina por 24 h, seguida da reação de desproteção da hidroxila com NaOH_{aq} (*in situ*) resultando os compostos finais **6** e **7** (Esquema 1).



Esquema 1. a) NH₂OH.HCl, MeOH/H₂O, refluxo 12 h; b) **5**, piridina e refluxo 24 h; c) NaOH_{aq}, 4 h.

Todos os compostos finais, bem como seus intermediários, foram caracterizados por

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

espectroscopia de IV e RMN de ¹H e ¹³C. Suas propriedades térmicas foram investigadas por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Os compostos **6** e **7** apresentam elevada estabilidade térmica (T_{dec.} 300, 309 °C). Estudos de MOLP revelaram que os compostos **6** e **7** apresentam fase Col_h, com excelentes faixas de mesomorfismo. As transições foram confirmadas por DSC e a natureza do mesomorfismo foi comprovada por difração de raio-X (XRD). As propriedades ópticas, por sua vez, foram investigadas através das análises de absorção no UV-vis e sua fotoluminescência em solução de CHCl₃ e em filme. Os espectros de UV dos oxadiazóis **6** e **7** mostram uma intensa banda de absorção com comprimento de onda máximo entre 262 e 265 nm. Estes compostos apresentam fluorescência azul em solução com comprimento de onda de emissão máxima entre 396 e 454 nm. No entanto, **6** e **7** são pobres fluoróforos com rendimentos quânticos muito baixos ($\Phi_F = 10$ e 8 % respectivamente). O baixo rendimento quântico pode ser atribuído à supressão de fluorescência causada pela hidroxila livre, ou ainda, consequência da não planaridade do heterociclo, prejudicando assim a conjugação.

Conclusões

Foram sintetizados 2 compostos finais inéditos derivados do heterociclo 1,2,4-oxadiazol, com bons rendimentos. As faixas de fase líquido-cristalina ($\Delta T \approx 100$ °C) com fase Col_h são excelentes. Além disso, os compostos tiveram boa estabilidade térmica (T_{dec.} ≈ 300 °C). Os compostos **6** e **7** podem, ainda, serem alquilados afim de diminuir o ponto de fusão e aumentar sua fluorescência.

Agradecimentos

UFSC, CNPq, SBQ, FAPESC e INCT catálise.

¹Zhang, Y.-D.; Jespersen, K. G.; Kempe, M.; Kornfield, J. A.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *Langmuir*. **2003**, *19*, 6534.

²Choudhury, T. D.; Rao, N. V. S.; Tenent, R.; Blackburn, J.; Gregg, B.; Smalyukh, I. I. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 609.