

Síntese de cristais líquidos colunares derivados de sais de metais alcalinos do ácido 3,5-didodeciloxibenzoico

Rafael B. de Aquino (IC)* e Rodrigo Cristiano (PQ) * rafael_batistaaquino@hotmail.com

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, Campus I, 58051-900, João Pessoa-PB

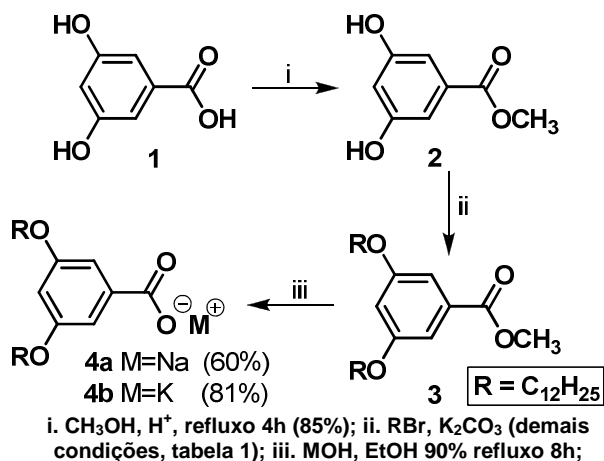
Palavras Chave: cristais líquidos, materiais funcionais, O-alkilação

Introdução

Fases colunares exibidas por moléculas discóticas, ou por automontagem de moléculas menores para formar um disco, são de grande interesse em eletrônica molecular, devido suas propriedades de condutividade unidimensional na direção do eixo diretor das colunas.¹ Alvos sintéticos são baseados em moléculas em forma de cunha, onde o interior pode conter grupos condutores iônicos, e em sua periferia grupos mesogênicos isolantes, o que o tornaria um bom sistema para transporte de cargas.² Neste contexto, duas moléculas em forma de cunha **4a-b**, sais de Na⁺ e K⁺ do ácido 3,5-didodeciloxibenzoico foram sintetizadas, as quais apresentam organização característica de fase colunar. A etapa de O-alkilação foi otimizada.

Resultados e Discussão

A rota de síntese para os compostos finais está delineada no esquema 1. Compostos foram caracterizados por análises de IV, RMN ¹H e ¹³C.



Esquema 1. Síntese das moléculas-alvo **4a-b**.

Os sais de ácido carboxílico foram obtidos à partir do ácido resorcílico **1** em 3 etapas de reação com bons rendimentos: esterificação de Fisher, O-alkilação e hidrólise alcalina do éster. Nossos resultados demonstraram a necessidade de proteger o grupo carboxílico na forma de ester para etapa de eterificação dos grupos fenóis. Portanto, a alternativa mais simples de síntese dos sais de metais alcalino, a partir da reação da base com o

ácido livre foi descartada. Considerando a importância da etapa de O-alkilação para introdução dos grupos mesogênicos na molécula, realizamos um estudo para otimizá-la. Os resultados obtidos (Tabela 1) mostraram que a reação é fortemente acelerada na presença de catalisador de transferência de fase, como o TBAB.

Tabela 1. Resultados da O-alkilação, etapa de preparação do intermediário **3**.

Solvente	Temp. refluxo (°C)	Cat.	Tempo	Rend. Isolado (%)
acetona	56	-	60h	75
Butanona	80	-	48h	85
Butanona	80	TBAB	2h	87
2-pentanona	101	TBAB	4h	85
DMF	153	-	5h	80
DMF	153	TBAB	1h	88

Os compostos **4a-b** são higroscópicos, portanto, foram secos exaustivamente em estufa (120 °C) e vácuo. Análise termogravimétrica (TGA) confirmou a eliminação de água de hidratação, e apresentaram boa estabilidade térmica (T_{dec.} 288 °C para **4a**, e 324 °C para **4b**). Propriedades líquido cristalinas (LCs) foram avaliadas por Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP). Composto **4a** exibe uma textura característica de fase hexagonal colunar (Col_h) observado entre 90 e 156 °C. Análises de DSC estão sendo feitas para confirmar as temperaturas de transição das fases, que neste caso, mostraram-se bem discretas por MOLP.

Conclusões

Um protocolo sintético eficiente para materiais funcionais derivados de sais de ácidos hidroxibenzoicos foi desenvolvido. Análises preliminares desses materiais revelaram a presença de fase Col_h, tornando-os promissores para aplicações em condutores unidimensionais.

Agradecimentos

UFPB, CAPES, CNPq, Prof. Dr. H. Gallardo e Dr. F. Molin (DQ/UFSC)

¹ Cristiano, R.; Gallardo, H.; Bortoluzzi, A.J.; Bechtold, I.H.; Campos, C.E.M. e Longo, R.L. *Chem. Commun.* **2008**, 41, 5134.

² Ichikawa, T.; Yoshio, M.; Hamasaki, A.; Kagimoto, J.; Ohno, H. e Kato, T.J. *Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2163.