

Síntese e caracterização de cristais líquidos iônicos derivados do azobenzeno e sais de imidazol

Thamires S. Moreira (PG)*, Welisson de P. Silva (IC), Marília G. B. Cabral (PG), Rodrigo Cristiano (PQ). *miresmoreira@gmail.com

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

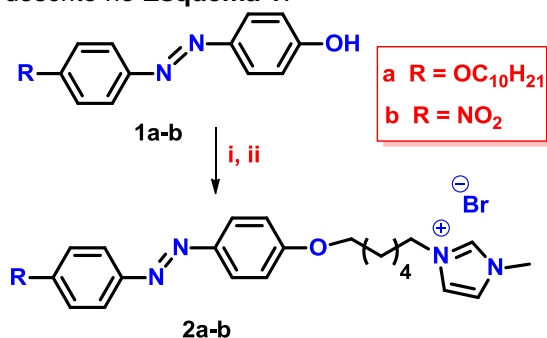
Palavras Chave: Cristais Líquidos iônicos, Azobenzeno, imidazol

Introdução

Cristais Líquidos iônicos (CLIs) combinam as propriedades do CL (auto-organização e propriedades anisotrópicas) com as de líquido iônico (baixa pressão de vapor, elevada condutividade iônica e elétrica, propriedades físicas e químicas ajustáveis, boa solubilidade em solventes polares etc.).¹ A inserção de unidades fotoisomerizáveis, tais como grupo azo, na estrutura de CLs é uma estratégia explorada para criar um interruptor da fase CL.² CLIs contendo grupos azo em sua estrutura podem gerar fases altamente organizadas com elevada condutividade iônica e elétrica, que pode ser ligada ou desligada pelo controle da fotoisomerização do grupo azo, sendo uma estratégia inédita até o momento. Neste contexto, o presente trabalho apresenta a síntese e caracterização química e térmica de CLIs contendo o grupo azobenzeno como unidade mesogênica e sítio iônico baseado em um sal de imidazol.

Resultados e Discussão

Os compostos finais foram sintetizados conforme descrito no Esquema 1.



Condições: i) 1,6-dibromohexano (10 eq.), K₂CO₃, Butanona, 80°C, 24h (76% e 82%); ii) 1-metil-imidazol, 160°C, 2h (87% e 65%).

Esquema 1. Rota sintética das moléculas-alvo.

Azobenzenofenóis (**1a-b**) foram obtidos à partir da reação de acoplamento diazo dos sais de diazônio das respectivas arilaminas com fenolato de sódio.³ Em seguida foram reagidos sob condições de eterificação de Williamson com 10 equivalentes de 1,6-dibromohexano para fornecer o arilalquilbromo intermediário, que foi isolado e caracterizado. A última etapa consistiu na formação do sal de imidazol pela reação do arilalquilbromo com 1-metilimidazol em excesso (como solvente) para fornecer os CLIs **2a-b** após purificação por coluna cromatográfica.

As estruturas dos intermediários e moléculas finais foram caracterizadas por IV, RMN de ¹H e ¹³C.

As propriedades térmicas foram avaliadas até o momento apenas por Microscopia ótica de luz polarizada (MOLP). As transições de fase são apresentadas na Tabela 1. Os compostos finais **2a-b** apresentaram fase líquido cristalina caracterizada como SmA (Figura 1) pela observação de sua típica textura focal cônica e sua natureza homeotrópica.

Tabela 1. Transições de fase das moléculas alvo.^a

Composto	Transições de fase (T/°C)
2a	Cr 197 SmA 237 Iso Iso 228 SmA 110 Cr
2b	Cr 135 SmA 165 Iso Iso 150 SmA 133 Cr

^a determinado por MOLP. Cr = Cristal; Iso = líquido isotrópico; SmA = fase SmA.

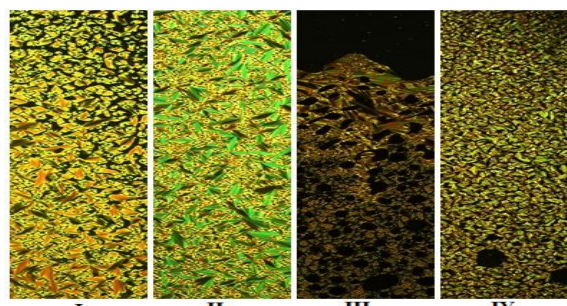


Figura 1. Fotomicrografias das texturas da SmA obtidas por MOLP no resfriamento de **2a**: I (215°C); II (192°C); e **2b**: III (149°C); IV (137°C).

Conclusões

CLIs derivados de sais de imidazol contendo azobenzeno foram sintetizados e sua estrutura química e mesomorfismo caracterizados. Ambas **2a** (grupo alcóxi) e **2b** (grupo polar nitro) exibiram fase SmA, indicando a relevância da parte iônica da molécula na formação da mesofase. As moléculas provavelmente se organizam de forma que os sítios iônicos fiquem próximos num arranjo lamelar. Análises de DSC, TGA, DRX e também estudos de fotoisomerização da fase SmA estão em progresso.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFPB.

¹ Binnemans, K. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148.

² Westphal, E. Bechtold, I. H. e Gallardo, H. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 1319.

³ Cristiano, R.; Cabral, M.G.B.; Aquino, R. B e Cristiano, C.M.Z. *Quim. Nova* **2014**, *37*, 181.