

3-(3-(4-Alcóxifenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)propanoatos: estas estruturas simples são capazes de gerar mesomorfismo?

Genilson dos S. Pereira (IC), Sávio M. Pinheiro (PQ), Welisson de Pontes Silva (IC), Rodrigo Cristiano* (PQ). * rodrigoqmc@gmail.com

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

Palavras Chave: 1,2,4-Oxadiazol, Cristais Líquidos, Mesomorfismo.

Abstract

3-(3-(4-alcoxyphenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)propanoates: Are these simple structures capable to generate mesomorphism? New 1,2,4-oxadiazole compounds with terminal esters or acids were synthesized and their mesomorphic behavior studied.

Introdução

Mesofases são geradas através de interações atrativas ou repulsivas de moléculas anisotrópicas. O mínimo requisito para uma molécula exibir mesomorfismo, é que tenha dois anéis no centro rígido de um forma anisotrópica alongada, tais como cianobifenilas e bifenilcarboxilatos.¹ Entretanto ácidos 4-alcoxibenzóicos exibem mesomorfismo, com apenas um anel, pela formação de um dímero por ligações de H.² A presença do heterociclo 1,2,4-oxadiazol, em uma estrutura anisotrópica, aumenta o potencial para interações moleculares, e é uma abordagem bastante útil na preparação de cristais líquidos funcionais.³

Resultados e Discussão

Neste contexto, sintetizamos uma série de moléculas inéditas baseadas na estrutura de ésteres 3-(3-(4-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)propanoatos de etila (**1**) e seus respectivos ácidos carboxílicos (**2**), uma série mais anisotrópica contendo anel benzênico adicional (**3**), bem como moléculas similares com menores espaçadores flexíveis (metilenas) entre o heterociclo e a carbonila (ésteres, não mostrados na figura, e seus ácidos **4** e **5**). A síntese envolveu a formação do anel oxadiazol através da reação de *p*-alcoxibenzamídoximas e 4-cloro-4-oxobutanoato de etila, sob atmosfera inerte, usando DIPEA como base e THF como solvente. As reações de hidrólise subsequentes forneceram os respectivos ácidos carboxílicos. O método empregado na síntese dos oxadiazóis foi bastante seletivo, mesmo na presença de fenol livre (exemplo, o intermediário da molécula **3a-b**, sendo a última etapa de sua síntese a esterificação com o ácido 4-alcoxibenzóico e DCC). Na série de compostos com dois anéis, o ácido livre não gerou mesomorfismo nem com uma cadeia maior de 10 átomos de C, nem com a menor com 4. Contudo esses compostos apresentam interações de formação de dímeros, gerando agregados que

permanecem em um estado vítreo super-resfriado após fundir. Surpreendentemente, o éster **1b** apresentou discreto mesomorfismo no resfriamento (entre 50 e 45°C), observado por microscopia ótica de luz polarizada (MOLP). Análises de MOLP e DSC foram realizadas, confirmando uma mesofase SmA monotrópica entre 62°C e 56°C para o composto **3a**. Por outro lado, **3b** não exibiu mesomorfismo.

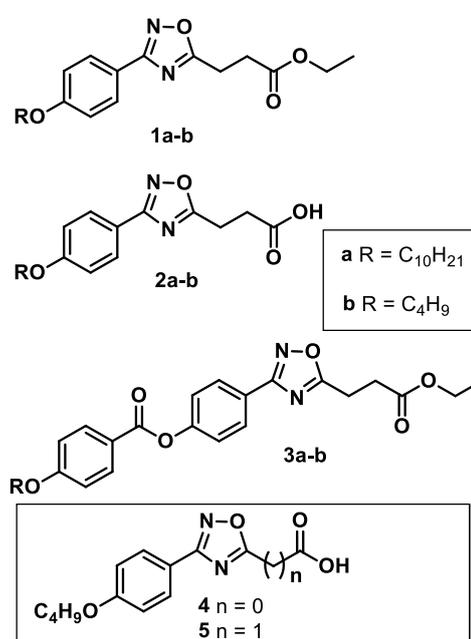


Figura 1. Compostos sintetizados alvos do estudo.

Conclusões

3-(3-(4-Alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)propanoatos e moléculas similares contendo ácido carboxílico com menor ou maior grau de anisotropia foram sintetizados e caracterizados. A forma anisotrópica e a forte interação lateral do grupo carbonila podem explicar a existência de mesomorfismo, mesmo que monotrópico, em alguns destes compostos (**1b** e **3a**).

Agradecimentos

CAPES-PROCAD, CNPq

¹ Gray, G.W.; Harrison, K.J. e Nash, J.A. *Electronics Lett.* **1973**, 9, 130. Goodby J.W. e Pindak R. *Mol. Cryst. liq. Cryst.* **1981**,75, 233.

² Collings, P.J.; Hird, M.; *Introduction to Liquid Crystals*, 1st ed., Taylor & Francis Ltd.: London, 1997.

³ Shanker, G.; Prehm, M.; Nagaraj, M.; Vij, J.K.; Weyland, M.; Eremin, A. e Tschierske, C. *ChemPhysChem* **2014**, 15, 1323.