

Síntese de cristais líquidos luminescentes derivados do heterocíclico 2,1,3-benzotiadiazol

Carlos Alberto Ratto Neto¹ (IC), Patricia Akemi Tuzimoto¹ (PG), Marli ferreira¹ (PG), Hugo Gallardo¹ (PQ)*. hugo.gallardo@qmc.ufsc.br

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis - SC

Palavras Chave: 2,1,3-benzotiadiazol, Sonogashira.

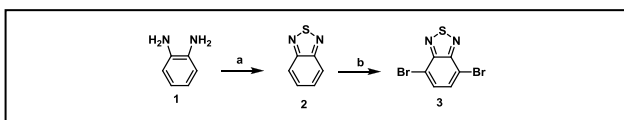
Introdução

A introdução de heterociclos na unidade central de cristais líquidos é importante para o planejamento e síntese de novos materiais avançados. O heterocíclico 2,1,3-benzotiadiazol é empregado na síntese de novos materiais devido apresentar elevada luminescência quando conjugado a grupos aromáticos ou heteroaromáticos, formar estruturas cristalinas bem ordenadas e ser eficiente transportador de carga^{1,2}.

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo sintetizar moléculas contendo em sua unidade central o heterocíclico 2,1,3-benzotiadiazol, bem como o estudo referente à relação entre as estruturas moleculares e as propriedades mesomórficas, térmicas e ópticas.

Resultados e Discussão

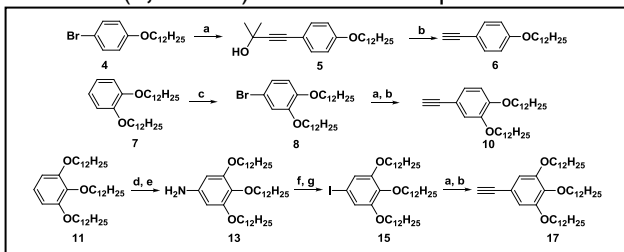
Para a obtenção da unidade central se fez necessário a síntese e funcionalização do heterocíclico 2,1,3-benzotiadiazol (Esquema 1).



Esquema 1. Síntese do intermediário **3**. a) SOCl_2 , CH_2Cl_2 , Et_3N , refluxo, 87 %; b) HBr , Br_2 , refluxo, 83 %.

A síntese se inicia pela ciclização da o-fenilenodiamina (**1**) com SOCl_2 , em Et_3N e CH_2Cl_2 . A funcionalização do heterocíclico é feita com Br_2 e HBr .

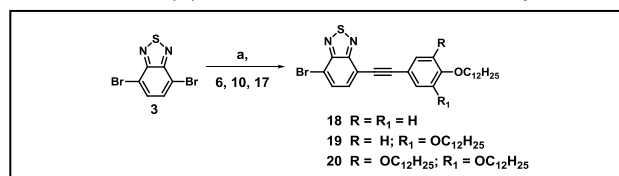
Em seguida foram sintetizados os alcinos terminais (**6,10 e 17**) conforme o Esquema 2.



Esquema 2. Síntese dos alcinos terminais. a) 2-metil-3-butin-2-ol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N , 43-98%; b) NaOH , Tolueno, 55-95%; c) NBS , sílica gel, DCM , 62%; d) NaNO_2 , HNO_3 , CH_2Cl_2 , 85%; e) H_2 , Pd/C 10%, THF , 60%; f) HBF_4 , CH_2Cl_2 , THF , NaNO_2 , éter etílico, 62%; g) I_2 , 18-coroa-6, CH_3COONa , CHCl_3 , 65%.

Para obtenção das moléculas alvo deste trabalho foi feito o acoplamento de Sonogashira³

destes alcinos terminais com três equivalentes do intermediário (**3**) conforme mostrado no Esquema 3.



Esquema 3. Síntese das moléculas alvo. a) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$.

Na reação envolvendo o alcino **6** foi isolado o produto **21** (55%), porém a reação com o alcino **10** resultou numa mistura do produto monoacoplado **19** (85%) e homoacoplado **22** (15%) (Figura 1). Para obtenção do composto **18** será necessário uma adição mais lenta do alcino ao meio reacional. O composto **20** foi sintetizado e está na etapa de caracterização.

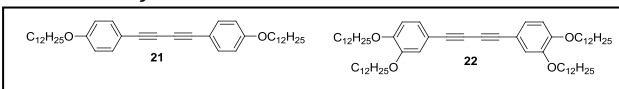


Figura 1. Produtos laterais do acoplamento de Sonogashira.

Os compostos intermediários e finais foram caracterizados por RMN ¹H, IV e ponto de fusão. As temperaturas de transição e estabilidade térmica dos compostos finais foram analisadas em DSC e TGA. O composto **21** exibiu mesofase Esmética e Nemática a qual foi observada por MOLP e será confirmada por DRX.

Conclusões

Os compostos alvo sintetizados neste trabalho são importantes intermediários para a obtenção de novos materiais avançados contendo N-heterociclos, por meio da substituição nucleofílica com CuCN ou ainda possibilitando novos acoplamentos de Sonogashira.

Agradecimentos

UFSC, CAPES, PRONEX/FAPESC/CNPq e INCT catálise.

¹ Neto, B. A. S.; Lopes, A. S.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S. Costa, V. E. U.; Quina, F. H. e Dupont, J. *Tetrahedron*. **2005**, *61*, 10975-10982.

² Yasuda, T.; Imase, T. e Yamamoto, T. *Macromolecules*. **2005**, *38*, 7378-7385.

³ Sonogashira, K.; Tohda, Y. e Hagihara, N. *Tet. Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.