

Reação de Buchwald-Hartwig na síntese de novos materiais líquido-cristalinos (LC) luminescentes.

Thaís Helena M. Fernandes* (IC), Pedro Juvenal F. Souza (IC), Guilherme Dreschler Vilela (PG), Aloir A. Merlo (PQ).

*e-mail: thais.hmf@ufrgs.br

Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500. Porto Alegre, RS.

Palavras Chave: Luminescência, cicloadição, B-H.

Introdução

Isoxazolinás e isoxazóis são importantes heterociclos de cinco átomos, presentes tanto em materiais biológicos como em produtos tecnológicos.

Visando modificações químicas e físicas nestas moléculas, reações catalisadas por Paládio para a formação da ligação $C_{sp^2}-N$ foram realizadas com diferentes amins através do método reacional de Buchwald-Hartwig (B-H). Os produtos finais da reação de Buchwald-Wartwig serão analisados e as suas propriedades estudadas visando a obtenção de potenciais candidatos para dispositivos orgânico eletrônicos.

Resultados e Discussão

A síntese simples e eficiente de isoxazolinás à isoxazóis via cicloadição [3+2] 1,3-dipolar de um óxido de nitrila e um alceno seguida da reação de oxidação com MnO_2 é esquematizada na Figura 1.¹

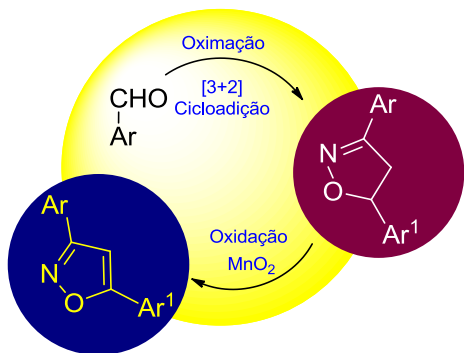


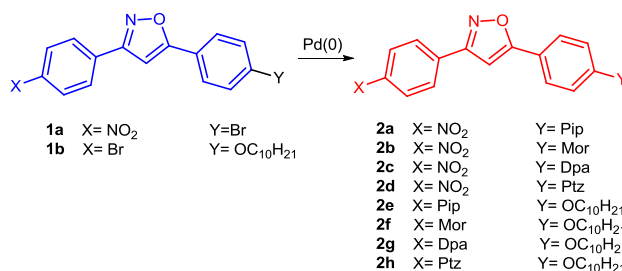
Figura 1. Metodologia geral para síntese de 3,5-isoxazóis dissustituídos.

A reação de Buchwald-Hartwig é um método de arilação de amins mediadas pelo metal paládio e na presença de ligantes fosfinas. Nesta comunicação foi usada a fosfina BINAP e a base carbonato de céσιο. O Esquema 2 descreve a coleção dos compostos obtidos via reação de Buchwald-Hartwig.

Após o acoplamento da amina secundária ao heterociclo isoxazol foi possível observar comportamento fotoluminescente e/ou líquido-cristalino, o que torna estas moléculas potenciais precursores sintéticos de novos materiais orgânicos

eletrônicos, com ênfase em OLEDs e transistores orgânicos.

No esquema mostrado as siglas Pip, Mor, Dpa, Ptz, significam piperidina, morfolina difenilamina e fenotiazina, respectivamente.



Esquema 2. Reação de Buchwald-Hartwig
Pd(OAc)₂, BINAP, CsCO₃, Tolueno, 90°C

Os dados dos isoxazóis acoplados **2a-h** encontram-se resumidos na Tabela 1, com os respectivos rendimentos e temperaturas de transição.

Tabela 1. Transições térmicas dos isoxazóis **2a-h**.

Cód.	X	Y	Rend (%)	Transições térmicas (°C)
2a	NO ₂	Pip	98	K 205-210 I
2b	NO ₂	Mor	30	K 258-262 I
2c	NO ₂	Dpa	63	K 214-219 I
2d	NO ₂	Ptz	99	K 210-226 (decomp.)
2e	Pip	OC ₁₀ H ₂₁	55	K 127 N 134 I
2f	Mor	OC ₁₀ H ₂₁	64	K 142 SmA 156-160 I
2g	Dpa	OC ₁₀ H ₂₁	56	K 80 SmA 110-115 I
2h	Ptz	OC ₁₀ H ₂₁	84	K 121 I

Conclusões

Com os resultados obtidos até agora, podemos concluir que o acoplamento de amins secundárias aos núcleos aromáticos derivados de isoxazóis 3,5-dissustituídos modificaram positivamente o comportamento líquido-cristalino e de fluorescência dos compostos finais.

Agradecimentos

T.H.M.F. agradece a bolsa Pibic-Fapergs e ao CNPq, Procad-CAPES e ao INCT-Catálise pelo apoio financeiro

¹ Vilela et al. *Tetrahedron Letters* **2011**, 52, 6569–6572

² Souza, Pedro Juvenal. F.; Acoplamento de amins secundárias ao sistema 3,5-isoxazol dissustituído, utilizando as metodologias de Ullmann e Buchwald; Trabalho de conclusão de curso. UFRGS, **2012**.