

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Guilherme Drechsler Vilela

MATERIAIS ORGÂNICOS ELETRÔNICOS - MOE. UMA ALTERNATIVA
MOLECULAR AO SILÍCIO

Porto Alegre, 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Guilherme Drechsler Vilela

**MATERIAIS ORGÂNICOS ELETRÔNICOS - MOE. UMA ALTERNATIVA
MOLECULAR AO SILÍCIO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado junto à Atividade de Ensino Trabalho
de Conclusão de Curso, como requisito parcial
para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo
Orientador

Porto Alegre, 2008

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo, pelo apoio, compreensão e paciência.
- Aos meus colegas do Laboratório de Síntese Orgânica e Materiais Inteligentes (LaSOMI), em especial à doutoranda Aline e à mestranda Liliana pelos espectros de RMN, e ao colega Sérgio por escaneá-los.
- Aos meus pais José e Nilsa.

RESUMO

Semicondutores orgânicos têm sido considerados como promissores materiais em substituição ao silício, na produção de transistores de filme fino, como transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), ou no ramo de mostradores, como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Cristais-líquidos têm a capacidade de responder a estímulos magnéticos ou luminosos, por isso, a síntese e caracterização de materiais orgânicos semicondutores com propriedades de cristal-líquido é um campo com grande perspectiva de crescimento e aplicação na indústria eletrônica.

Com o intuito de obter uma molécula com as características de um semicondutor orgânico líquido-cristalino, propusemos a síntese de uma classe de compostos com um sistema π -conjugado extenso na forma de fita molecular, para uma melhor circulação intramolecular dos elétrons. Para chegarmos nesta molécula foram utilizadas diferentes metodologias, como a adição nucleofílica aos aldeídos **1a-c**, gerando as aldoximas **2a-c**; estas aldoximas sofrem oxidação com *N*-clorossuccinimida, e realizam cicloadição [3+2] 1,3-dipolar. Através dessas metodologias foram sintetizados os precursores isoxazolinícos **5a-d** e posterior oxidação para formar os derivados isoxazóis **6a-d**. A razão para isto é que a insaturação adicionada cria uma “ponte” entre os anéis benzênicos, o que possibilita o trânsito dos elétrons π por toda a extensão do sistema conjugado da molécula.

A última etapa a ser efetuada é a síntese das fitas moleculares por acoplamento entre os intermediários **8a** e os compostos bifuncionais **9** e **10**. Para o acoplamento é utilizada a reação de Sonogashira.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	5
1.1	SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS.....	6
1.2	CARACTERÍSTICAS LÍQUIDO-CRISTALINAS.....	8
2	OBJETIVOS	10
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
3.1	ANÁLISE RETROSSINTÉTICA.....	11
3.2	SÍNTESE DA OXIMA.....	13
3.3	CICLOADIÇÃO [3+2] 1,3-DIPOLAR.....	14
3.4	OXIDAÇÃO.....	17
3.5	REAÇÃO DE SONOGASHIRA.....	19
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	24
5	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	25
5.1	SÍNTESE DAS FENILALDOXIMA PARASSUBSTITUÍDAS (3A-C).....	25
5.2	SÍNTESE DAS 3,5-ISOXAZOLINAS (5A-D).....	26
5.3	SÍNTESE DOS 3,5-ISOXAZÓIS (6A-D).....	27
5.4	SÍNTESE DO COMPOSTO 7A.....	28
5.5	SÍNTESE DO COMPOSTO 8A.....	28
6	BIBLIOGRAFIA	29
7	APÊNDICES	30

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos quinze anos tem sido marcante o desenvolvimento de transistores de filme fino baseados em semicondutores orgânicos. Semicondutores são materiais que podem conduzir corrente elétrica ou não, dependendo de um estímulo externo. Os sólidos, devido às interações do retículo cristalino, apresentam uma distribuição dos orbitais que se assemelha a bandas; uma banda contendo os orbitais preenchidos (banda de valência) e uma banda com orbitais vazios (banda de condução); o orbital de mais alta energia da banda de valência é chamado de Nível de Fermi. Como os elétrons da banda de valência estão presos a seus orbitais não há condução, mas se os elétrons do nível de Fermi forem excitados à banda de condução, eles terão espaços vagos para se movimentar.

A distância entre as bandas de valência e de condução é chamada de “gap” de banda, e é este gap que determina se um material é condutor, semicondutor ou isolante. Os materiais condutores têm este gap nulo, por isso o trânsito de elétrons da banda de valência para a banda de condução é livre; no caso de um material isolante este gap é grande demais para que os elétrons transitem de uma banda à outra; os semicondutores, por sua vez possuem um gap, mas este gap pode ser sobrepujado com ajuda externa, como por exemplo, um campo elétrico ou uma certa voltagem elétrica.

O principal semicondutor usado hoje em dia é o silício amorfo, pois ele possui boa mobilidade de elétrons e pode ser “dopado” com um material que possua mais ou menos elétrons que ele, diminuindo o gap de energia entre as bandas. Alguns materiais orgânicos possuem uma distância entre seu orbital ocupado de maior energia (HOMO) e seu orbital desocupado de menor energia (LUMO) equivalente ao gap de banda de um semicondutor, que fica entre 0 e 3 eV, sendo assim possíveis semicondutores orgânicos. Uma vantagem importante dos semicondutores orgânicos com relação aos de silício amorfo é a possibilidade de poder ser depositado a baixas temperaturas, e por ser compatível com substratos plásticos flexíveis. Um grande número de laboratórios industriais têm trabalhado muito para desenvolver transistores e diodos feitos com semicondutores orgânicos com baixo custo. Mas muitas dúvidas sobre os semicondutores orgânicos ainda não foram respondidas, principalmente sobre a relação entre estrutura e propriedades de condução.

1.1 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Historicamente há muito mais exemplos de semicondutores do tipo “p” (condutor de “buracos”) do que do tipo “n” (condutor de elétrons) para uso em transistores orgânicos de filme fino (OTFT – *organic thin film transistor*) na literatura. Por isso as atenções da ciência se voltam mais para o desenvolvimento de novos materiais semicondutores do tipo-n, pois com o uso de ambos os tipos (**p** e **n**), pode-se fazer transistores complementares de baixa energia.

Para entender a diferença entre um semicondutor orgânico tipo-n e um tipo-p é necessário que conheçamos seus orbitais HOMO e LUMO. A figura 1¹ mostra as posições energéticas de HOMO e LUMO de um semicondutor orgânico com relação aos níveis de Fermi dos contatos metálicos fonte (source) e dreno (drain). Na figura 1 a tensão na “porta” (V_G) é igual a zero, sendo assim, não há campo elétrico agindo sobre o semicondutor orgânico (a); então se uma pequena tensão for aplicada entre os contatos fonte e dreno não haverá condução, pois não há cargas móveis no semicondutor. A aplicação de uma voltagem positiva no eletrodo porta ($V_G > 0$) gera um grande campo elétrico na interface entre o semicondutor e o isolante; este campo causa um abaixamento na energia tanto do HOMO quanto do LUMO do semicondutor com relação aos níveis de Fermi dos contatos metálicos. Se o campo elétrico for forte o bastante, o LUMO do semicondutor entrará em ressonância com os níveis de Fermi dos contatos, permitindo a migração de elétrons das nuvens eletrônicas dos contatos metálicos para o LUMO do semicondutor (b). Neste caso, agora há elétrons móveis no semicondutor, permitindo a transmissão de corrente elétrica entre os contatos fonte e dreno, se for aplicada voltagem no dreno (V_D), como em d. O mesmo pensamento pode ser aplicado no caso de uma voltagem negativa na porta ($V_G < 0$); com a diferença que o campo elétrico gerado causará um aumento na energia do HOMO e LUMO do semicondutor, sendo assim, a ressonância se dará entre o HOMO do semicondutor e os níveis de Fermi dos contatos metálicos, e os elétrons migram do semicondutor para os contatos deixando “buracos” positivos (c). Estes buracos são cargas móveis positivas que permitem transmissão de corrente elétrica no caso de aplicarmos voltagem no dreno (e).

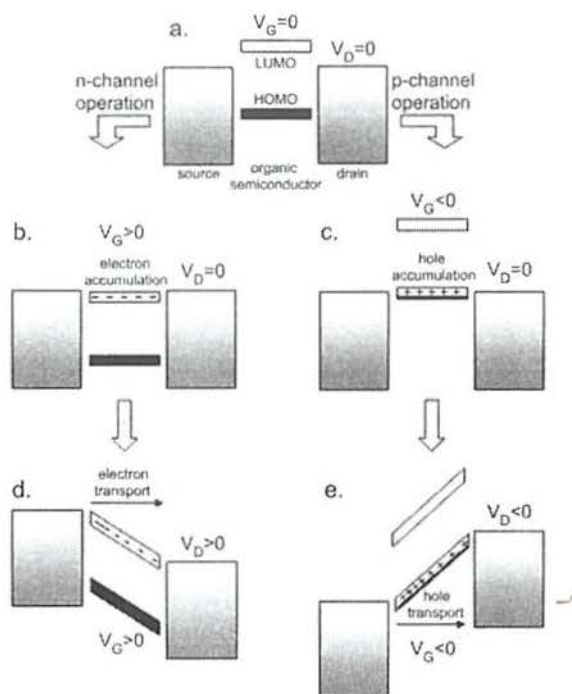


Figura 1: (a) Diagrama de níveis de energia idealizado de um OTFT a $V_G = 0$ e $V_D = 0$. (b -e) demonstram o princípio de operação de OFETs para o caso de acumulação de elétrons (b) e buracos (c), e transporte de elétrons (d) e buracos (e). Figura extraída de Newman, C. R., *Chem. Mater.*, 16, 23, 2004.

Os diagramas da figura 1 levam a crer que qualquer semicondutor orgânico pode conduzir tanto buracos quanto elétrons, dependendo do sinal da tensão aplicada na porta. Mas não; em geral, um dado semicondutor orgânico pode ter mais condutância com uma voltagem positiva ou negativa, não ambas. Assim, semicondutores orgânicos são classificados como condutores de buracos (tipo-p) ou condutores de elétrons (tipo-n).

Todos semicondutores orgânicos são compostos de moléculas altamente conjugadas e ricas em elétrons π ; há boas razões para isso. Primeiro, pelo fato de que orbitais π são energeticamente acessíveis para transporte elétrico. E segundo, quando uma carga é colocada em uma molécula conjugada ela é rapidamente deslocalizada sobre o sistema π -conjugado. Isso leva a uma rápida condução dentro da molécula, e mais importante, a deslocalização facilita o transporte de cargas entre as moléculas devido a maximização da sobreposição espacial das cargas deslocalizadas com as moléculas vizinhas.

Para que o transporte de cargas intermolecular seja rápido, a sobreposição das funções de onda das moléculas adjacentes deve ser máxima. E isso vai depender do tamanho da molécula, de sua simetria e da simetria do cristal. Semicondutores orgânicos cristalinos, normalmente têm melhor condutância, porque domínios amorfos podem dificultar a transmissão da carga. Transporte eficiente dentro de um filme semicondutor requer que o filme seja contínuo e ordenado. Também é importante que o filme seja bem orientado para

que as direções de transporte mais rápido do retículo estejam paralelas à superfície do dielétrico.

Impurezas químicas em um semicondutor orgânico para uso em OTFT são indesejáveis porque pode resultar em sítios capturadores de carga no filme do semicondutor orgânico, causando decréscimo da mobilidade de cargas e diminuindo a estabilidade da corrente devido à degradação do material. Impurezas também podem atuar como dopantes, aumentando a condutividade do material quando ele não está induzido por campo elétrico, causando vazamento de corrente e dissipação excessiva de energia. A estabilidade do material se refere a variação de performance com o tempo, e é profundamente afetada pela pureza, pela microestrutura do semicondutor orgânico e pela sensibilidade química; moléculas muito eletrofílicas tendem a ser atacadas pela umidade do ar, que serve de dopante no filme do semicondutor orgânico.

1.2 CARACTERÍSTICAS LÍQUIDO-CRISTALINAS

Alguns dos compostos sintetizados apresentam características de cristais líquidos; estas substâncias apresentam, além dos estados físicos comuns, o estado mesogênico ou mesofase. Mesofase é um estado de organização entre o estado sólido e o líquido isotrópico; o estado sólido possui organização direcional e orientacional nas três dimensões, o líquido isotrópico não possui organização direcional e orientacional; e uma mesofase possui organização orientacional e talvez direcional em uma ou duas direções. Se as moléculas do cristal líquido possuem organização apenas orientacional, dizemos que ela é uma mesofase nemática; se a mesofase possui tanto organização orientacional, quanto direcional, ela é chamada de mesofase esméctica. Na figura 2 vemos uma apresentação esquemática do arranjo molecular nos diferentes estados de um cristal líquido com a variação da temperatura.

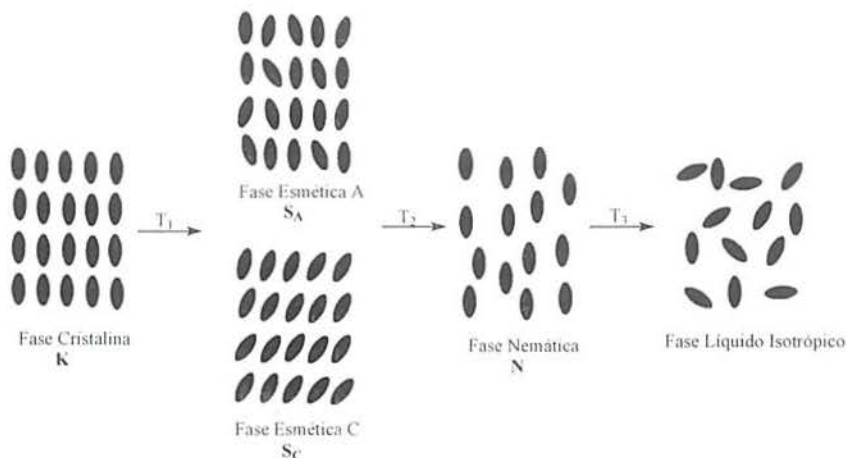


Figura 2: Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido, líquido-cristalino e líquido isotrópico.

A importância de pesquisar por materiais que sejam ao mesmo tempo cristais líquidos e semicondutores orgânicos é porque cristais líquidos têm a propriedade de responderem a campo elétrico e magnético, devido a sua polarizabilidade anisotrópica. Assim como os displays de cristal líquido podem, de acordo com o campo magnético, barrar ou permitir a passagem da luz pode-se fazer transistores com a mesma capacidade referente à corrente elétrica; devido a isso a pesquisa na área de síntese e aplicação de materiais orgânicos com propriedades eletrônicas tem crescido muito nos últimos anos.

2 OBJETIVOS

O presente projeto visa à preparação de materiais orgânicos eletrônicos, com propriedades de semicondutor, propriedades mesomórficas e estrutura em forma de fita molecular através da utilização de importantes metodologias de síntese orgânica. A estrutura em forma de fita molecular é desejada para que o movimento de cargas se dê ao longo desta fita, que se espera ter aproximadamente 4 nm de extensão do sistema conjugado; dando a idéia de que é possível chegarmos a deposição de uma camada monomolecular de semicondutor no transistor.

Dessa forma, diferentes materiais orgânicos avançados com forte apelo aplicativo no campo tecnológico, tais como, OLEDs e OFETs, com comportamento mesogênico ou não, são objetos de síntese e caracterização do projeto proposto.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização do trabalho proposto, sendo apresentadas e discutidas as reações para a síntese das moléculas alvo, que devem apresentar características de semicondutor orgânico.

3.1 ANÁLISE RETROSSINTÉTICA

Antes de começar os trabalhos, projetou-se uma molécula com uma conjugação grande o bastante para que apresentasse as características desejadas; como pode ser visto na figura 3.

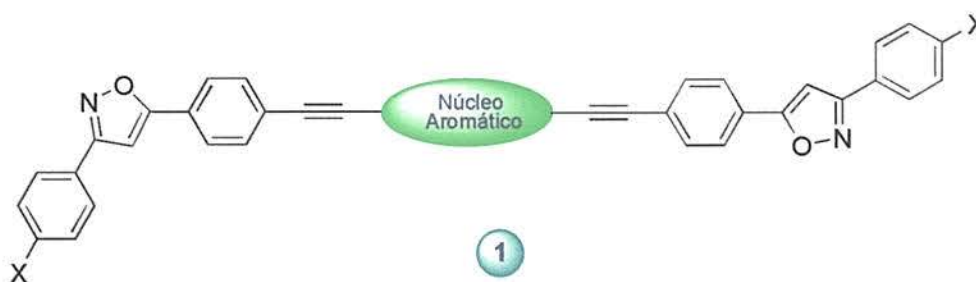
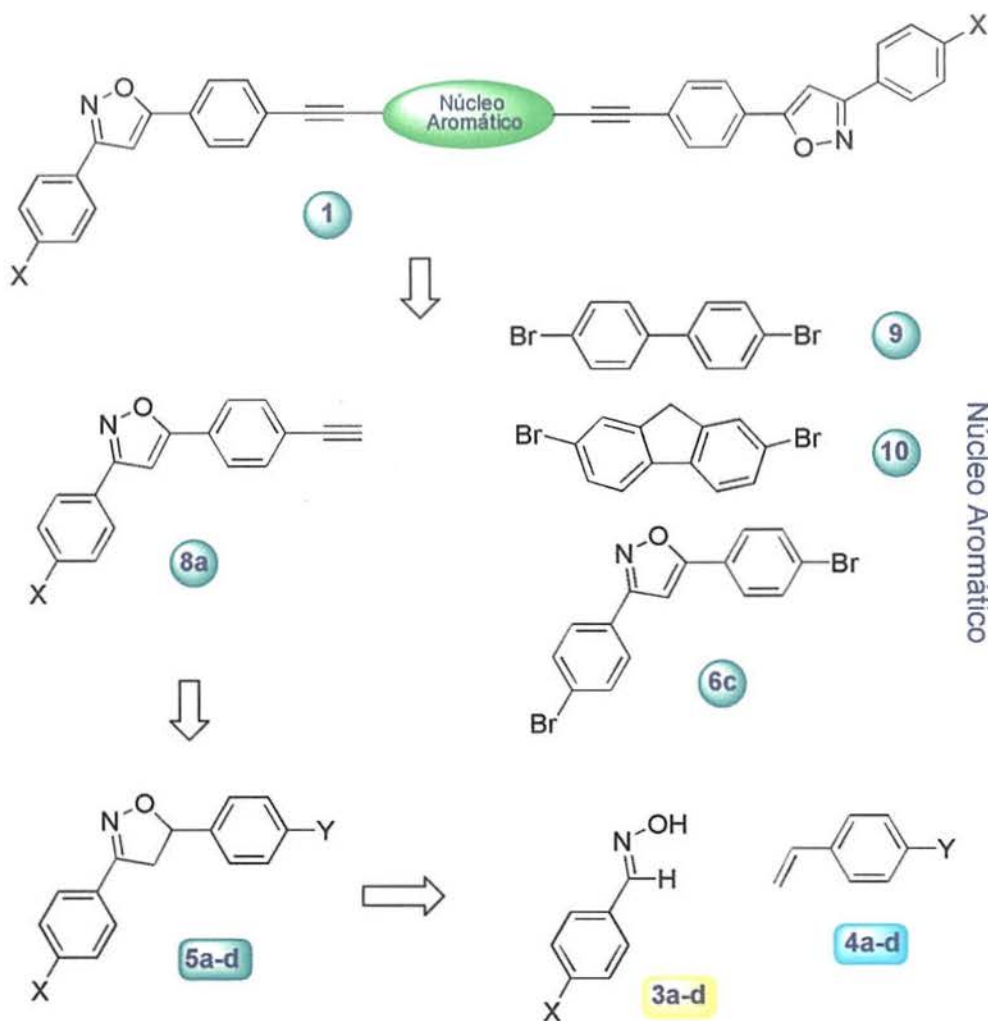


Figura 3: Composto Alvo 1. Núcleo Aromático = 1,4-Bifenila, 2,7-Fluoreno e Bifenilisoxazol; X = OC₈H₁₇.

Optou-se por um plano de síntese que privilegiasse reações já conhecidas da literatura e usadas no laboratório onde ocorreram as atividades; i. a reação de Sonogashira para inserir as ligações triplas; ii. a reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar para a formação dos anéis heterocíclicos; iii. a reação de oxidação da ligação simples C-C existente nestes anéis com MnO₂.

As moléculas alvo vêm do acoplamento de Sonogashira da 4,4'-dibromobifenila (**9**), dibromofluoreno (**10**) e difenilisoxazol (**6c**) com os alcinos terminais (**8a**). O anel isoxazol em **8a** advém da reação de oxidação com MnO₂ da correspondente isoxazolina. As isoxazolinas são obtidas da reação de cicloadição [3+2].

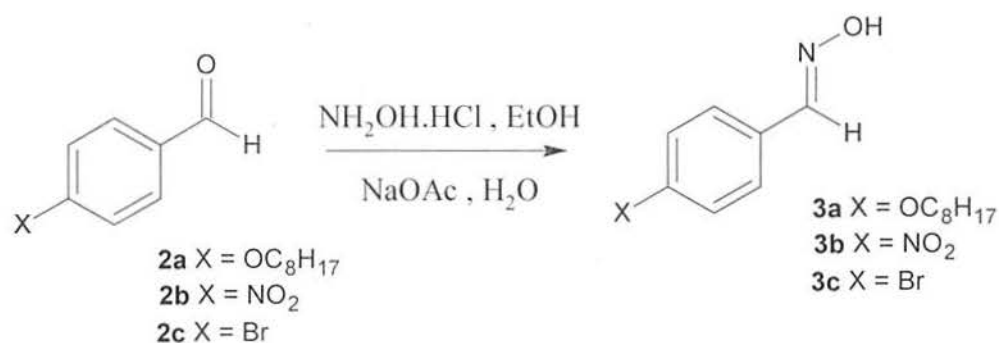


Esquema 1: Análise Retrossintética do composto 1.

Seguindo o caminho inverso da análise retrossintética, temos a rota que deve ser seguida para a obtenção dos produtos finais. A rota começa nos aldeídos **2a-c**, que por condensação são convertidos em aldoximas **3a-c**; estas aldoximas são submetidas a cicloadição com estirenos substituídos **4a-b** dando origem aos precursores isoxazolinicos **5a-d**, os quais são os responsáveis pela polarizabilidade anisotrópica da molécula. Com a oxidação da ligação simples C-C do anel, formam-se intermediários isoxazóis **6a-d** e a conjugação é transmitida através do heteroanel. Por meio de reação de Sonogashira, seguida de desproteção, é inserido um grupamento etinila (C≡C) para dar o precursor avançado **8a**; o qual através de uma segunda reação de Sonogashira, com a 4,4'-dibromobifenila (**9**), 2,7-dibromofluoreno (**10**) ou o isoxazol **6c**, chega finalmente à molécula-alvo.

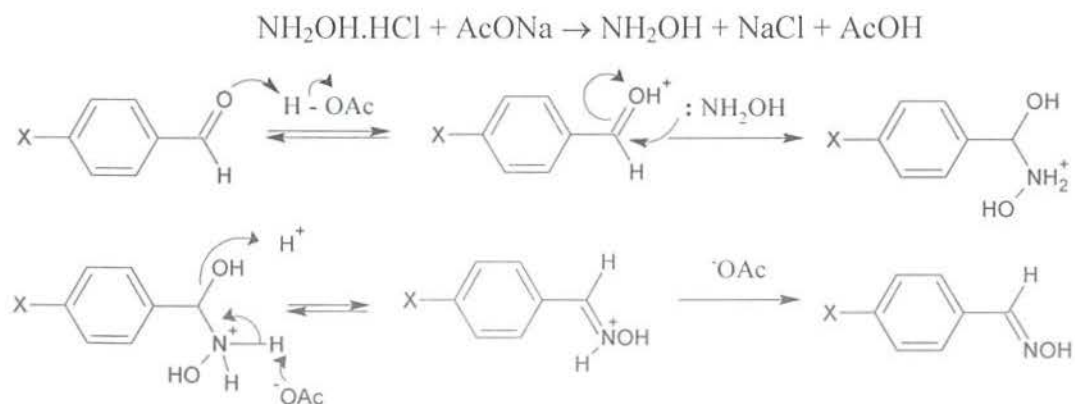
3.2 SÍNTESE DA OXIMA

A estratégia para a síntese dos heteroanéis 3,5-dissubstituídos contidos na molécula-alvo começa com a preparação de intermediários com o grupo oxima **8a-d** a partir dos aldeídos **2a-c**, como descrito no esquema 2, pois eles são responsáveis pela formação *in situ* do óxido de nitrila na próxima etapa da rota sintética².



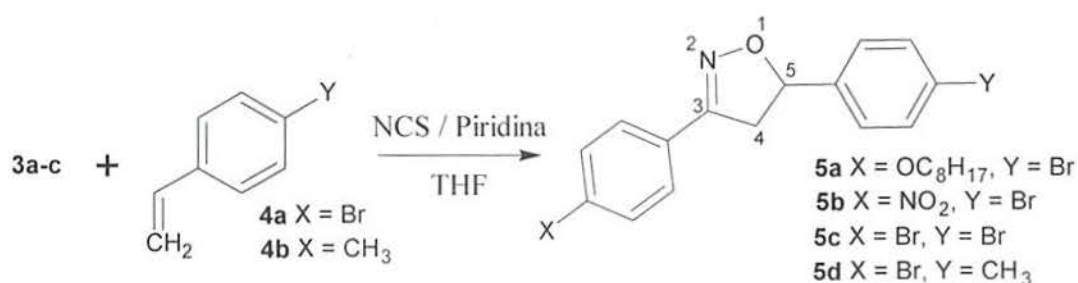
Esquema 2: Reação de síntese da oxima.

O cloridrato de hidroxilamina inicialmente reage com o acetato de sódio formando a hidroxilamina e ácido acético, o ácido protona a carbonila do benzaldeído substituído; isso ativa o ataque ao carbono carbonílico do aldeído pelo nitrogênio nucleofílico da hidroxilamina. A base conjugada do ácido acético abstrai um próton ligado ao nitrogênio, enquanto que o próton proveniente do ácido acético protona a hidroxila, levando à sua posterior saída na forma de água; logo após, a carga positiva que restara sobre o nitrogênio é anulada pela desprotonação do mesmo (formação de oximas Z e E)



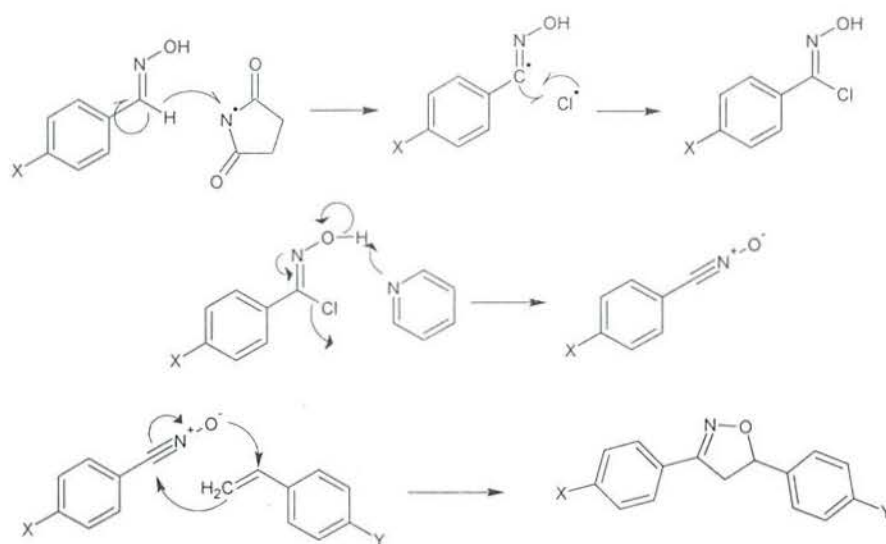
3.3 CICLOADIÇÃO [3+2] 1,3-DIPOLAR

A etapa de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar³ (esquema 4) é uma metodologia amplamente utilizada na síntese orgânica para a obtenção de moléculas com atividade biológica, mas também é importantíssima para conferir à molécula características de cristal líquido, pois o heteroanel proporciona a polarizabilidade anisotrópica necessária para o aparecimento de propriedades líquido-cristalinas. Desta forma foram utilizados como dipolarófilos os estirenos substituídos **4a-b** e como geradores de dipolo as aldoximas **3a-c**.



Esquema 4: Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.

A reação deve ocorrer em atmosfera inerte, porque há a formação de radicais livres no início da reação. A *N*-clorossuccinimida sofre cisão homolítica, gerando os radicais cloro e succinimida; este último abstrai homoliticamente o hidrogênio da aldoxima, dando origem a um novo radical aldoxima. O radical assim formado reage com o cloro radicalar formando a cloroxima. A base ao desprotonar a hidroxila assiste a saída do cloro, originando o óxido de nitrila (dipolo), que é a forma ativa responsável pela reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar com o estireno (dipolarófilo), tendo como produto as isoxazolininas 3,5-dissubstituídas **5a-d**.



Esquema 5: Mecanismo de formação do óxido de nitrila e cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.

Na reação descrita no esquema 4 foram observados cicloadutos 3,5-dissubstituídos, a partir da análise dos espectros de ^1H RMN. A explicação para isto se deve ao fato de que nesta cicloadição deve haver interação entre o HOMO do componente 1,3-dipolar e o LUMO do dipolarófilo. Nesta combinação os coeficientes de Fukui devem se assemelhar tanto em sinal quanto em magnitude, conforme descrito na figura 4. Além de o anel 3,4-substituído ser menos estável devido às interações estéricas desfavoráveis das fenilas, a figura 4 mostra como a interação do HOMO do dipolo com o LUMO do dipolarófilo é mais favorável, levando ao cicloaduto 3,5-substituído.

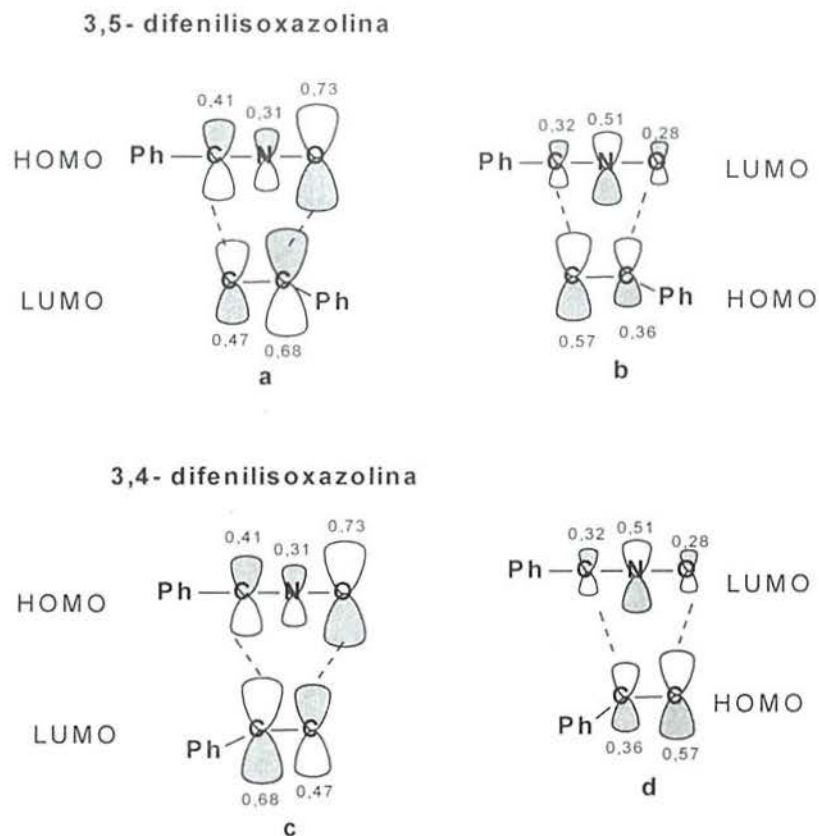


Figura 4: Representação dos orbitais de fronteira das isoxazolininas 2,4 e 3,5-dissubstituídas.

A confirmação da formação do anel isoxazolinico se dá pela análise dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) e de carbono treze (^{13}C RMN). No ^1H RMN o que evidencia a formação do produto desejado são os três duplos dubletos, referentes aos dois hidrogênios do carbono 4 em 3,25 ppm e 3,75 ppm e ao hidrogênio do carbono 5 em 5,7 ppm. A partir dos espectros de ^1H RMN dos compostos **5a-d** são obtidas as constantes de acoplamento (J) entre os núcleos $\text{H}_{4\text{a-b}}$ e H_5 ; na qual a constante de acoplamento geminal entre $\text{H}_{4\text{a}}$ e $\text{H}_{4\text{b}}$ é a maior ($J_{\text{gem}} \cong 16$ Hz), seguida da constante *cis* entre $\text{H}_{4\text{b}}$ e H_5 ($J_{\text{cis}} \cong 11$ Hz) e a menor constante de acoplamento é a *trans* entre $\text{H}_{4\text{a}}$ e H_5 ($J_{\text{trans}} \cong 8$ Hz).

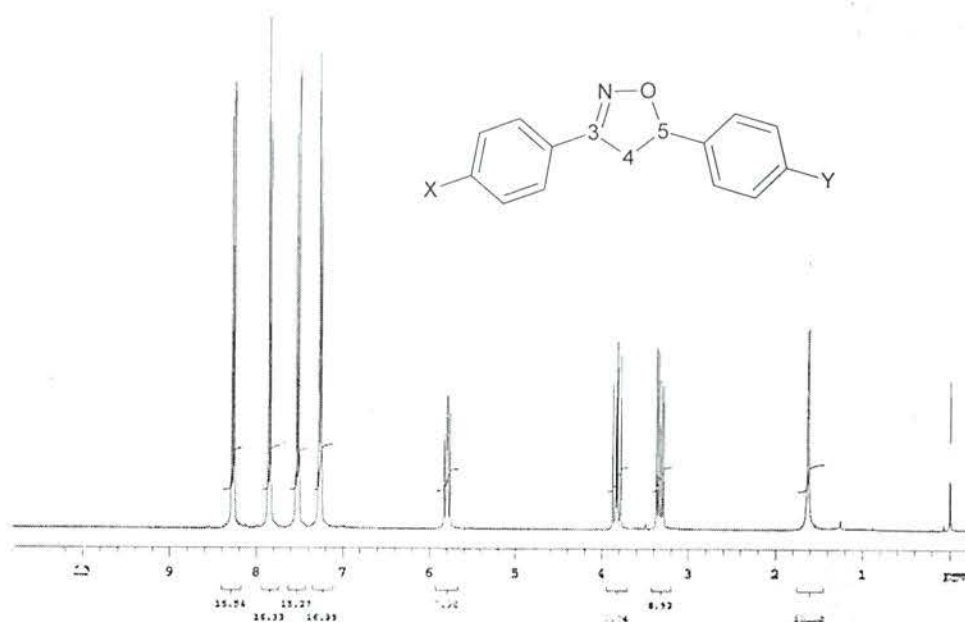


Figura 5: ¹H RMN (CDCl₃), 300 MHz da isoxazolina 5b.

3.4 OXIDAÇÃO

A oxidação da isoxazolina consiste em converter a ligação simples C-C do heteroanel em uma ligação dupla. Procurou-se oxidar esta ligação para que haja a deslocalização do sistema π -conjugado de um anel benzênico para o outro; assim consegue-se um sistema altamente conjugado, com grande deslocalização dos orbitais π sobre toda a molécula. Para isso deve ser encontrada uma estratégia para oxidar esta ligação: dióxido de manganês (MnO₂)^{4,5}, 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona (DDQ)^{6,7}, óxido de nitrogênio (NO)⁸, *N*-bromossuccinimida (NBS)⁹ e peróxido de hidrogênio (H₂O₂).¹⁰

O método de oxidação com DDQ mostrou-se ineficiente para oxidação de isoxazolininas, com um grau de conversão muito baixo, resultado este confirmado por análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H RMN). O método utilizando dióxido de manganês como oxidante apresentou resultados positivos. No entanto, a eficácia da reação depende da origem e do modo de preparação do MnO₂. As reações com MnO₂ inadequadamente acondicionados mostraram-se inapropriadas. Foram também testadas reações com o MnO₂ recém preparado, no entanto, verificou-se novamente que a reação foi incompleta em alguns casos; em outros casos a reação não ocorreu. A alternativa encontrada foi a aquisição do oxidante comercial e ativo.



Esquema 6: Reação de oxidação do anel isoxazolina.

Um fato curioso que surgiu quando da realização da oxidação do composto **6d**. Após o término da reação não foi encontrado material de partida. No entanto, o rendimento final se apresentava em torno de 30%. Se não há material de partida, então o que ocorria com o produto? O isoxazol formado é muito pouco solúvel em benzeno (solvente da reação) e o produto ficava retido junto com o oxidante e o celite no funil de vidro sinterizado; então a solução foi achar o melhor solvente para lavar o sólido contido no funil; o diclorometano quente mostrou-se eficiente para este fim, aumentando o rendimento final da reação para 80%.

A constatação da formação dos produtos oxidados **6a-d** é dada por análise dos espectros de ¹H RMN e ¹³C RMN; onde o principal indicativo da formação do produto oxidado é a inexistência dos três duplos dubletos referentes aos dois hidrogênios do carbono 4 e do hidrogênio do carbono 5, e o aparecimento de um sinal singlete em 6,9 ppm, referente ao hidrogênio no carbono 4 do composto oxidado.

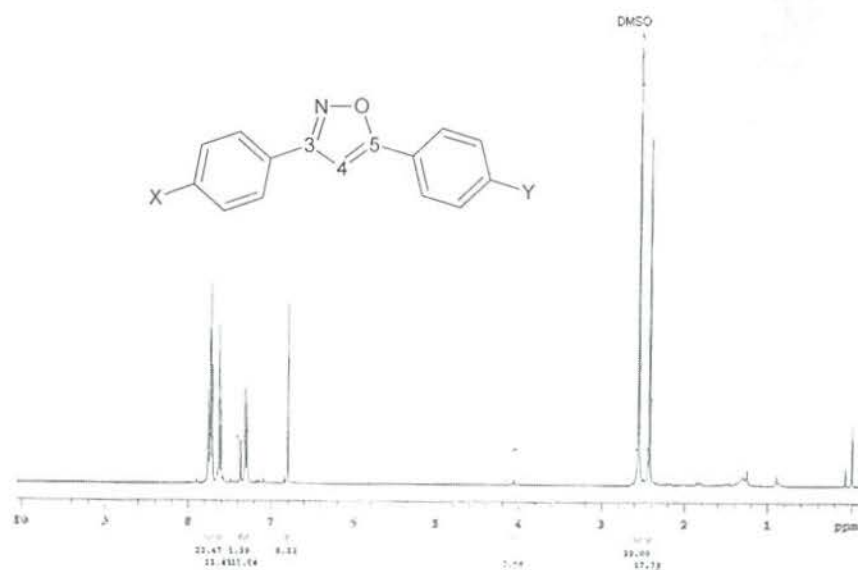
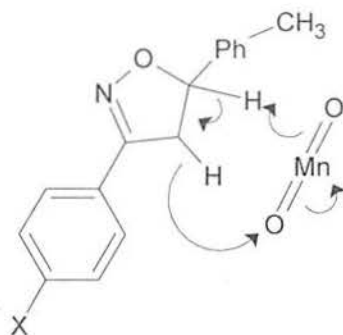


Figura 6: ¹H RMN (CDCl₃), 300 MHz do isoxazol **6d**.

O mecanismo da reação de oxidação não é bem descrito na literatura, mas uma das propostas consiste em uma reação concertada com redução do dióxido de manganês IV para hidróxido de manganês II, como no esquema 7. Outra proposta seria um mecanismo radicalar.



Esquema 7: Proposta de mecanismo cíclico para a oxidação do anel.

Um dos produtos, o 5-(4-bromofenil)-3-(octiloxifenil)-isoxazol (**6a**), apresentou propriedades mesogênicas devido ao sistema π -conjugado, ao momento de dipolo e à flexibilidade do grupo terminal. O comportamento térmico do produto é descrito na tabela 1, que apresenta as transições térmicas do material sintetizado. Através da microscopia óptica de luz polarizada observou-se textura fan-focal cônica, sugerindo que a mesofase deste composto é do tipo mesofase esméctica A.

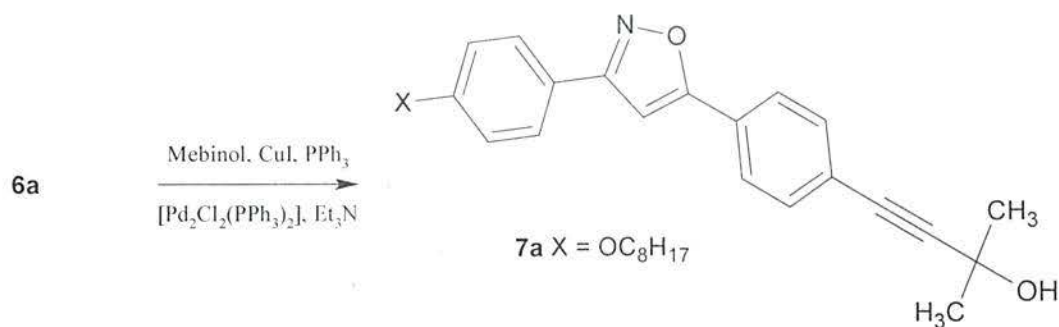
Tabela 1: Comportamento térmico do composto **6a**.

	<i>K</i>	<i>S m A</i>	<i>I</i>
Aquecimento	• 128,5 °C	• 190,5 °C	•
Resfriamento	• 125,7 °C	• 189,5 °C	•

3.5 REAÇÃO DE SONOGASHIRA

A seqüência do trabalho conforme a análise retrosintética descrita anteriormente é a utilização da reação de Sonogashira. Através desta metodologia pode-se inserir uma ligação tripla no lugar de um halogênio (no caso o bromo), sendo esta uma maneira muito interessante de se unir dois blocos moleculares por meio de uma ligação contendo orbitais π disponíveis para conjugação com as outras partes da molécula.

No esquema 8 é descrita a reação de Sonogashira para a funcionalização do isoxazol **6a** com uma ligação tripla. O reagente mebinol (2-metil-3-butin-2-ol) é o veículo químico que contém a unidade acetilênica necessária para a síntese das moléculas finais.¹¹



Esquema 8: Reação de Sonogashira

Um dos indicativos de que o produto realmente foi sintetizado é o aparecimento do singlete referente as duas metilas ligadas ao carbono quaternário entre a tripla ligação e a hidroxila no espectro de ¹H RMN do composto **7a** em 1,64 ppm.

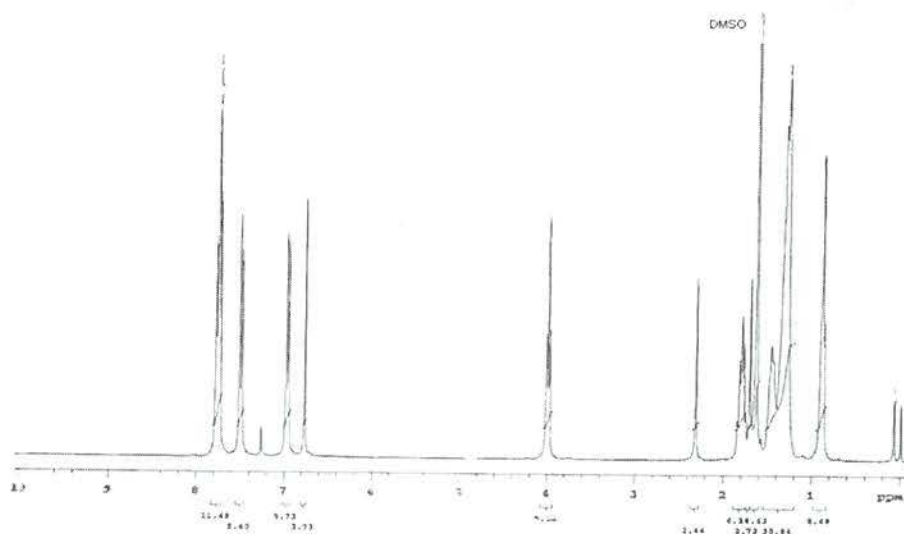


Figura 7: ¹H RMN (CDCl₃ com DMSO d⁶), 300 MHz do composto **7a**.

O aparecimento dos sinais dos carbonos *sp* no espectro de ¹³C RMN do composto **7a** em 95,9 e 81,5 ppm é uma evidência da presença da ligação tripla na molécula.

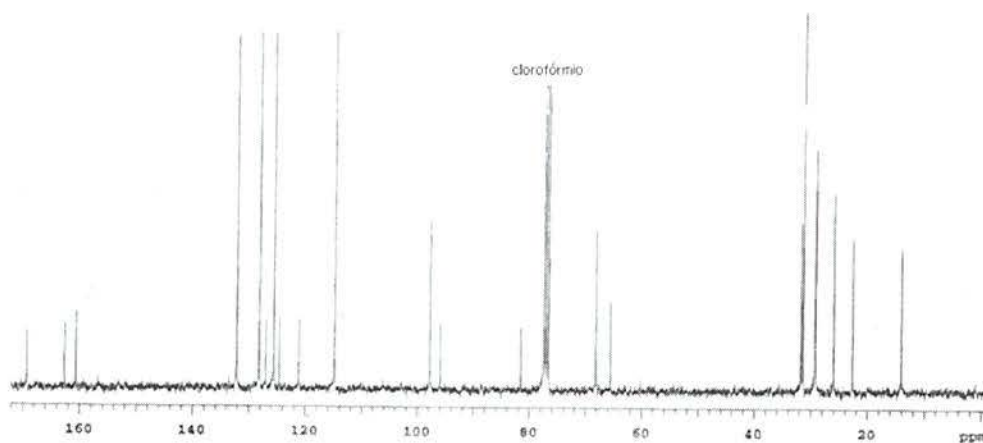
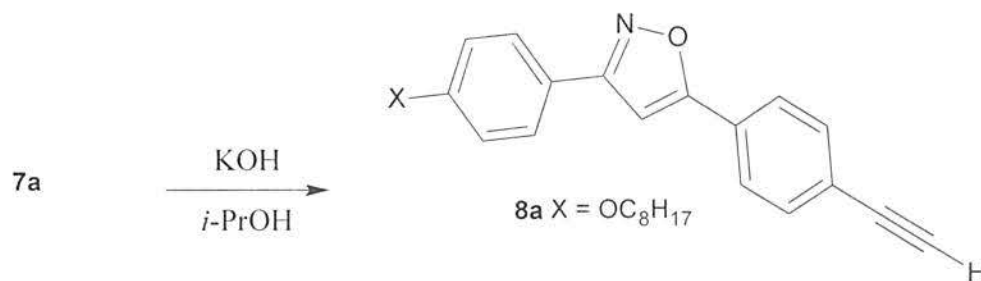


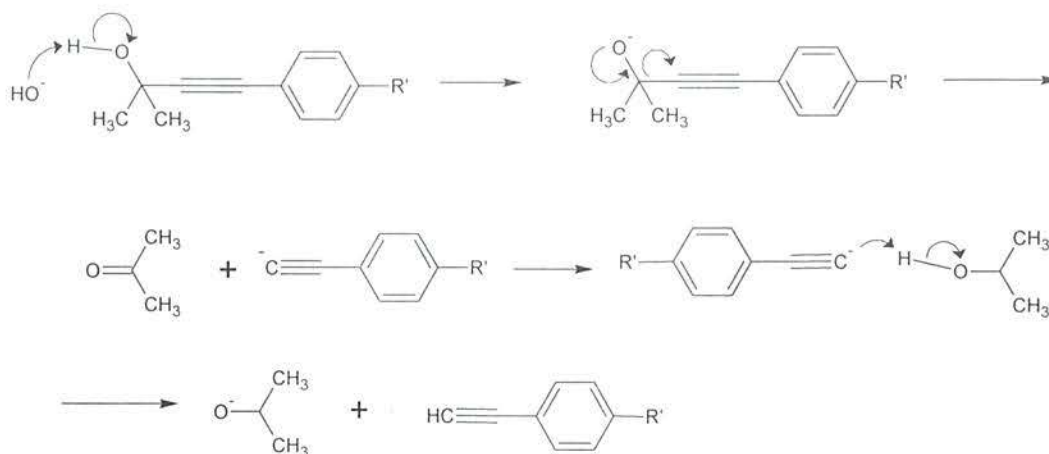
Figura 8: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 com $\text{DMSO } d^6$), 75,5 MHz do composto 7a.

Para a síntese do isoxazol 8 com o grupo etinil terminal é necessário a eliminação do grupo protetor, através da reação de desproteção, como descrito no esquema 9.¹²



Esquema 9: Reação de desproteção

O esquema 10 descreve um mecanismo proposto para a reação de desproteção, onde o grupo protetor abandona a molécula na forma de acetona; devido a isso, a destilação lenta do produto desloca o equilíbrio da reação, pois a acetona formada sai na forma de vapor juntamente com o isopropanol que serve de solvente da reação.



Esquema 10: Mecanismo da reação de desproteção.

Depois de efetuada a desproteção da molécula **7a** para dar **8a**, o produto foi caracterizado por ^1H RMN, que mostrou a existência do sinal do hidrogênio do carbono *sp* terminal em 3,21 ppm (figura 9); e pela inexistência dos sinais das metilas e do carbono quaternário, mantendo-se os sinais dos carbonos *sp* no espectro de ^{13}C RMN (figura 10).

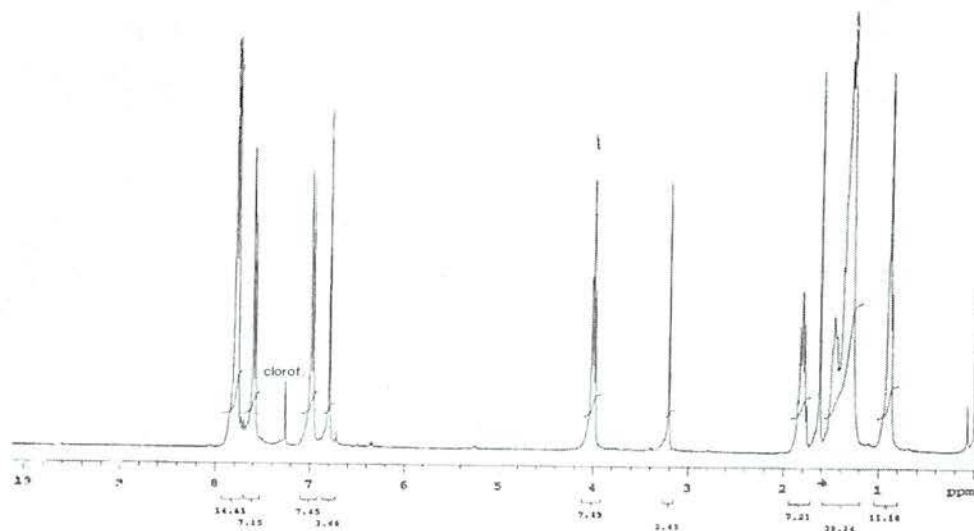


Figura 9: ^1H RMN (CDCl_3 com $\text{DMSO-}d_6$), 300 MHz do composto **8a**.

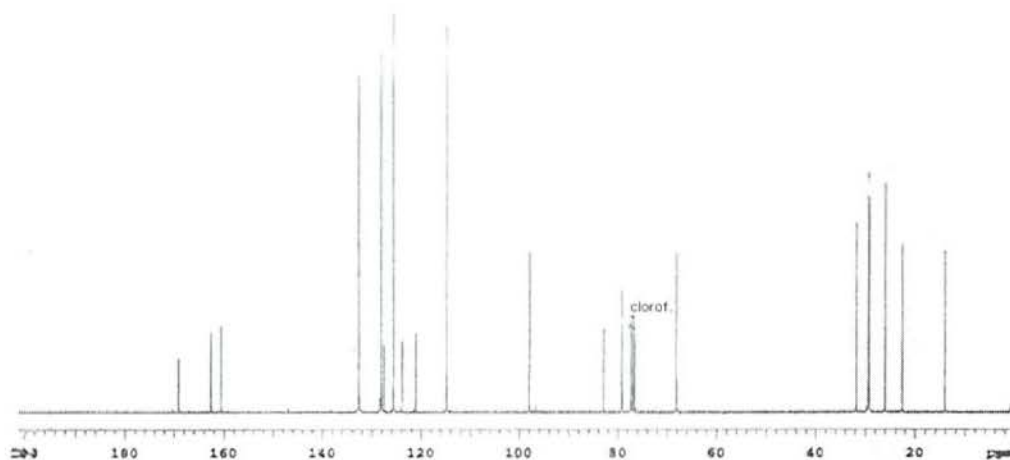


Figura 10: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 com $\text{DMSO } d^6$), 75,5 MHz do composto **8a**.

Por análise de microscopia óptica de luz polarizada observou-se comportamento mesomórfico para o composto **8a**. O material apresentou dois tipos de mesofase, como descrito na tabela 2, sendo a mesofase esméctica mais interessante para a construção de transistores. Devido a sua maior organização molecular, a presença de mesofases esmécticas permite melhor sobreposição dos orbitais entre moléculas vizinhas, o que leva a melhores propriedades de condução.

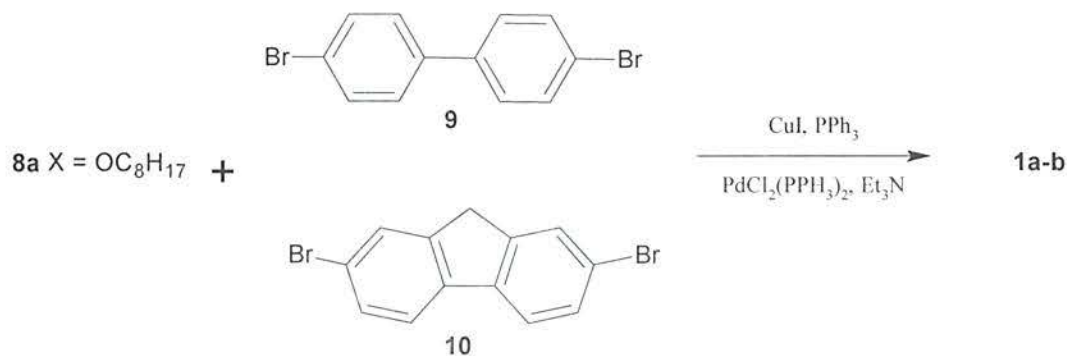
Tabela 2: Comportamento térmico do compsto **8a**.

	<i>K</i>	<i>SmA</i>	<i>N</i>	<i>I</i>
Aquecimento	• 110°C	• 146°C	• 157,5°C	•
Resfriamento	• 84°C	• 143°C	• 156°C	•

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Ao fim deste trabalho preliminar conseguiu-se comprovar a eficácia da rota sintética planejada até o intermediário avançado **8a**. Este intermediário avançado apresenta características líquido-cristalinas, o que leva a crer que o produto final também pode possuir tais características.

As próximas etapas que serão desenvolvidas referem-se à síntese das fitas moleculares através de uma nova reação de Sonogashira, para que seja acoplado o grupo central na molécula com o intermediário avançado **8a**. Os grupos centrais escolhidos para efetuar este tipo de acoplamento foram a 4,4'-dibromobifenila (**9**), o 2,7-dibromofluoreno (**10**) e o difenilisoazol (**6c**); propõe-se então um duplo acoplamento, gerando uma molécula em forma de fita com um tamanho aproximado de 4 nm, sendo sua extensão quase toda composta de um sistema π -conjugado. Uma adaptação do protocolo de Sonogashira original deve ser feita, pois se trata de uma reação bifuncional^{13,14}.



Esquema 11: Reação de Sonogashira com centro bifuncional

As perspectivas para a continuação do projeto são a síntese de outras fitas moleculares, e para isso usar diversos centros bifuncionais, como o 1,3,4-tiadiazol e o 2,1,3-benzotiadiazol. E também devem ser testados diferentes “braços”, variando os substituintes terminais, com grupos NO_2 , CN e diversos $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ variando-se o número de carbonos.

Outra perspectiva é conseguirmos efetuar a caracterização dos produtos sintetizados, quanto às propriedades de OFET e OLED.

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os espectros de ^1H RMN, ^{13}C RMN foram obtidos em espectrômetros Varian Inova 300 e Varian VNMRs 300 (Instituto de Química – UFRGS). Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno para os espectros de ^1H RMN e em relação ao CDCl_3 para os espectros de RMN ^{13}C , colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, sa = sinal alargado, d = dubleto, dd = duplo dubleto, t = tripleto, m = multipeto), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz).

O comportamento térmico dos produtos obtidos em cada etapa foi observado em um microscópio óptico modelo Olympus BX41 acoplado a uma placade aquecimento controlado Mettler Toledo FP-90 F 982 T. Os solventes foram purificados e secos antes de sua utilização conforme técnicas usuais.

5.1 SÍNTESE DAS FENILALDOXIMA PARASSUBSTITUÍDAS (**3a-c**)

Em um balão monotubulado são adicionados o benzaldeído **2a-c** (1 equivalente), cloridrato de hidroxilamina (2,8 equivalentes), dissolvidos em etanol. Em seguida adiciona-se o acetato de sódio (4,0 equivalentes), dissolvido em água. A reação fica em refluxo por 40 minutos, e após isso se evapora parte do etanol em rotaevaporador e deixa-se precipitar o produto na geladeira. O produto é então purificado por recristalização em etanol.

Dados da fenilaldoxima **3a**: Rendimento: 80,8 %; Ponto de fusão: 67 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,75 (sl, 1H); 8,09 (s, 1H); 7,93 (d, 2H); 7,50 (d, 2H); 1,78 (m, 2H); 1,35 (m, 10H); 0,88 (m, 3H).

Dados da fenilaldoxima **3b**: Rendimento: 97,5 %; Ponto de fusão: 128 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,25 (d, 2H); 8,11 (s, 1H); 7,76 (d, 2H).

Dados da fenilaldoxima **3c**: Rendimento: 94,5 %; Ponto de fusão: 112 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 10,50 (s, 1H); 8,07 (s, 1H); 7,47 (m, 4H).

5.2 SÍNTESE DAS 3,5-ISOXAZOLINAS (**5a-d**)

Em um balão tritubulado, munido de agitação magnética, sob atmosfera inerte a 0 °C, são adicionados THF seco (1,5 mL/equivalente), 4-bromoestireno (**4a**)* (1 equivalente), NCS (1,1 equivalente) e piridina (1,5 equivalentes); a fenilaldoxima (1 equivalente) foi dissolvida em THF (3 mL/equivalente) e adicionada gota-a-gota. A reação foi mantida a temperatura ambiente por 4 horas, em atmosfera inerte. Depois de transcorrido o tempo da reação evaporou-se o THF, adicionou-se éter à mistura e foram feitas várias lavagens; 3 vezes com HCl 1M, 1 vez com NaHCO₃ saturado, 1 vez com água e 1 vez com NaCl saturado. À fase etérea adicionou-se secante e, após evaporação do éter, o produto foi purificado por recristalização em etanol.

* No caso da isoxazolina **5d** foi usado o 4-metilestireno (**4b**).

Dados da isoxazolina **5a**: Rendimento: 55 %; Ponto de fusão: 115,8 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7,60 (d, 2H); 7,49 (d, 2H); 7,27 (d, 2H); 6,91 (d, 2H); 5,66 (dd, 1H_X, $J_{trans} = 7,8$ Hz, $J_{cis} = 10,8$ Hz); 3,97 (t, 2H); 3,75 (dd, 1H_A, $J_{cis} = 11,1$ Hz, $J_{gem} = 16,5$ Hz); 3,25 (dd, 1H_M, $J_{trans} = 7,8$ Hz, $J_{gem} = 16,5$ Hz); 1,00 – 1,60 (m, 12H); 0,89 (t, 3H).

Dados da isoxazolina **5b**: Rendimento: 20 %; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,27 (d, 2H); 7,85 (d, 2H); 7,54 (d, 2H); 7,28 (d, 2H); 5,80 (dd, 1H_X, $J_{trans} = 8,2$ Hz, $J_{cis} = 11$ Hz); 3,83 (dd, 1H_A, $J_{cis} = 11$ Hz, $J_{gem} = 16,5$ Hz); 3,33 (dd, 1H_X, $J_{trans} = 8,2$ Hz, $J_{gem} = 16,7$ Hz); ¹³C RMN (CDCl₃, 75,5 MHz): δ = 154,6; 148,5; 139,2; 135,2; 132,0; 127,5; 127,4; 124,0; 122,5; 82,8; 42,5.

Dados da isoxazolina **5c**: Rendimento: 30 %; Ponto de fusão: 132,2 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7,44 (s, 4H); 7,41 (d, 2H); 7,16 (d, 2H); 5,61 (dd, 1H_X, $J_{trans} = 8$ Hz, $J_{cis} = 11$ Hz); 3,66 (dd, 1H_A, $J_{cis} = 11$ Hz, $J_{gem} = 16$ Hz); 3,17 (dd, 1H_M, $J_{trans} = 8$ Hz, $J_{gem} = 16$ Hz); ¹³C RMN (CDCl₃, 75,5 MHz): δ = 155,2; 139,6; 132,0; 131,9; 128,1; 128,0; 127,5; 124,5; 122,2; 82,0; 42,8.

Dados da isoxazolina **5d**: Rendimento: 76 %; Ponto de fusão: 142 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7,54 (s, 4H); 7,27 (d, 2H); 7,18 (d, 2H); 5,72 (dd, 1H_X, $J_{trans} = 8,5$ Hz, $J_{cis} = 10,9$ Hz); 3,72 (dd, 1H_A, $J_{cis} = 10,8$ Hz, $J_{gem} = 16,8$ Hz); 3,30 (dd, 1H_M, $J_{trans} = 8,5$ Hz, $J_{gem} = 16,7$ Hz); 2,35 (s, 3H).

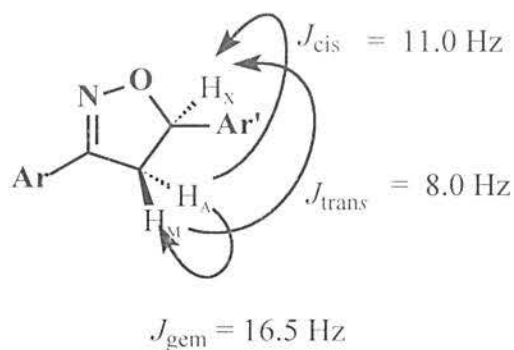


Figura 11: Acoplamentos, entre os prótons do anel isoxazolina.

5.3 SÍNTESE DOS 3,5-ISOXAZÓIS (**6a-d**)

Em um balão acoplado com Deam-Stark, adiciona-se benzeno seco, a isoxazolina (1 equivalente) e o MnO_2 (5 vezes em massa). A mistura é aquecida a refluxo e o andamento da reação é acompanhado por cromatografia em camada delgada (CCD), até consumo do material de partida (aproximadamente 10 horas).

Após o consumo do reagente, filtra-se mistura sobre celite e lava-se o sólido com diclorometano quente; depois se evapora o solvente para se ter o produto. O composto **6a** foi purificado por recristalização em tolueno, os outros foram simplesmente filtrados, dando o produto sólido.

Dados do isoxazol **6a**: Rendimento: 82 %; Ponto de fusão: **K** 128,5 °C **SmA** 190,5 °C **I**; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,77$ (d, 2H); 7,72 (d, 2H); 7,62 (d, 2H); 6,98 (d, 2H); 6,83 (s, 1H); 4,01 (t, 2H); 1,10 – 1,60 (m, 12H); 0,89 (t, 3H). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 168,7$; 162,5; 160,5; 132,0; 127,9; 127,0; 126,2; 124,2; 120,8; 114,6; 97,5; 67,9; 31,5; 29,1; 29,0; 28,9; 25,8; 22,4; 13,9.

Dados do isoxazol **6b**: Rendimento: 42 %; Ponto de fusão: 224,8 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8,36$ (d, 2H); 8,08 (d, 2H); 7,75 (d,2H); 7,67 (d, 2H); 7,03 (s, 1H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 170,1$; 161,1; 148,5; 134,8; 132,2; 127,5; 127,1; 125,6; 124,9; 124,0; 97,8.

Dados do isoxazol **6c**: Rendimento: 94 %; Ponto de fusão: 214,4 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,75 - 7,45$ (m, 8H); 6,80 (s, 1H).

Dados do isoxazol **6d**: Rendimento: 26 %; Ponto de fusão: 210 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,73$ (m, 4H); 7,62 (d, 2H); 7,30 (d, 2H); 6,80 (s, 1H); 2,42 (s, 3H).

5.4 SÍNTESE DO COMPOSTO 7a

Foi seguido o protocolo de Sonogashira; adicionando o composto **6a** (1 equivalente), mebinol (1,5 equivalente) e trietilamina; depois de 15 minutos de agitação foram adicionados os outros reagentes, CuI (1,4 % mol), PdCl₂(PPh₃)₂ (1,0 % mol) e trifetilfosfina (5,0 % mol).

A reação foi feita em Schlenck fechado e mantida sob agitação, a 90°C, por 24 horas. Depois de transcorrido o tempo de reação, filtra-se a mistura sobre celite, e o resíduo do balão é dissolvido em clorofórmio (este é usado para lavagem do sólido na filtração); lava-se o filtrado 2 vezes com água e 2 vezes com NH₄Cl saturado. Evapora-se o solvente e o produto é purificado por recristalização em etanol.

Rendimento: 36 %; Ponto de fusão: 152,8 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): 7,76 (dd, 4H); 7,50 (d, 2H); 6,97 (d, 2H); 6,77 (s, 1H); 3,99 (t, 2H); 2,31 (s, 1H); 1,20 – 1,90 (m, 15H); 1,64 (s, 6H); 0,89 (s, 3H); ¹³C RMN (CDCl₃, 75,5 MHz): 169,3; 162,7; 160,7; 132,2; 128,1; 127,0; 125,6; 124,5; 121,1; 114,8; 97,8; 95,9; 81,5; 68,1; 65,6; 31,8; 31,4; 29,3; 29,2; 29,1; 26,0; 22,6; 14,0.

5.5 SÍNTESE DO COMPOSTO 8a

Em um balão monotubulado são adicionados o KOH (3 equivalentes) e o isopropanol destilado, deixa-se a mistura agitar por 15 minutos a 50 °C. Depois disso adiciona-se o composto **7a** (1 equivalente), e a reação fica por mais 2 horas em refluxo.

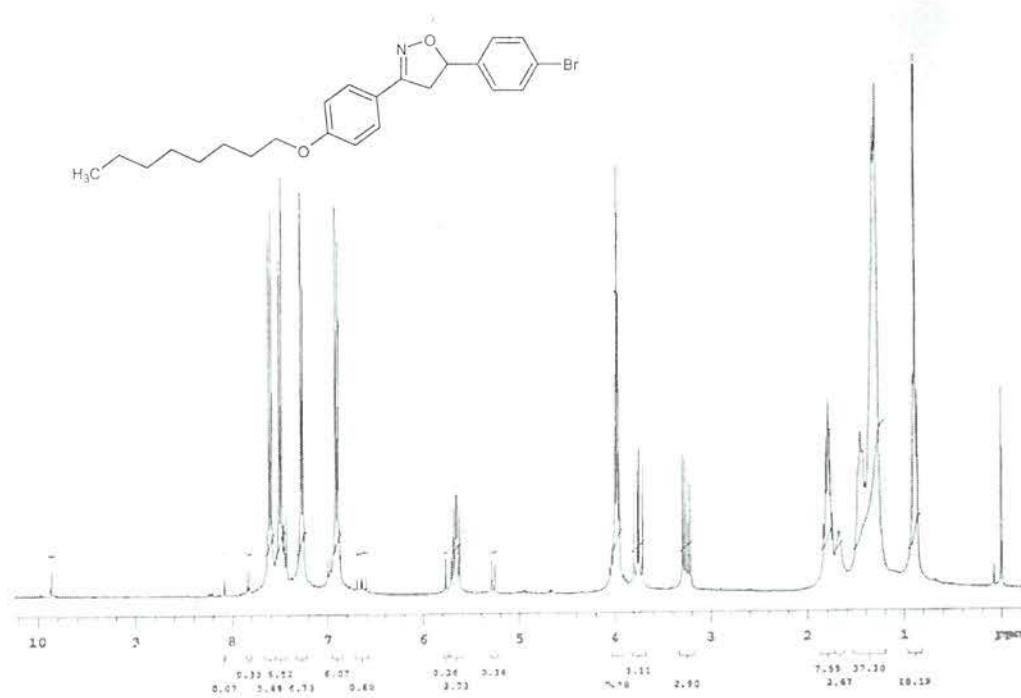
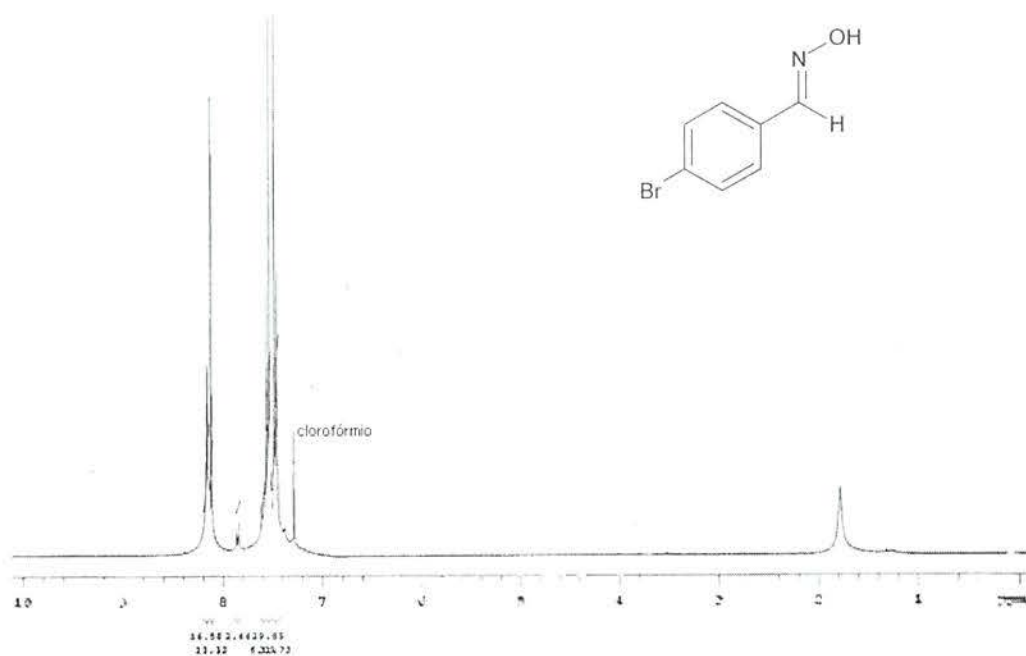
Depois de transcorridas as 2 horas de reação, a mistura é destilada até evaporação total do solvente. O resíduo do balão é purificado por cromatografia rápida em coluna, tendo como eluente uma mistura de acetato de etila e hexano (1:9), evapora-se o solvente e o produto é guardado em geladeira.

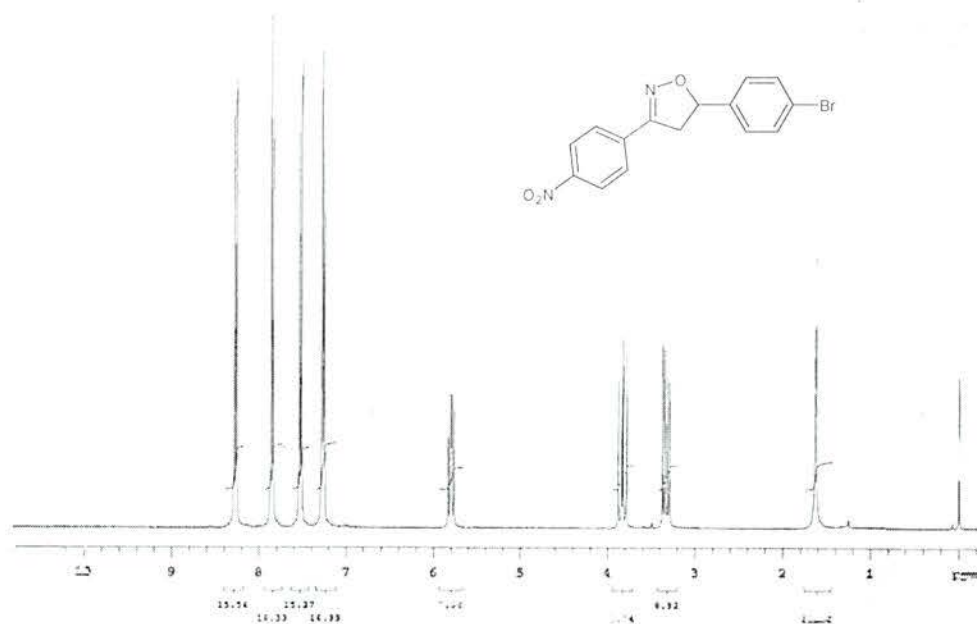
Rendimento: 85 %; Ponto de fusão: **K** 110,0 °C **SmA** 146 °C **N** 157,5 °C **I**; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): 7,79 (dd, 4H); 7,60 (d, 2H); 6,98 (d, 2H); 6,80 (s, 1H); 4,01 (t, 2H); 3,21 (s, 1H); 1,81 (t, 2H); 1,62 (s, 1H); 0,75 – 1,57 (m, 13H); ¹³C RMN (CDCl₃, 75,5 MHz): 169,1; 162,6; 160,6; 132,6; 128,1; 127,5; 125,6; 123,8; 121,0; 114,8; 97,9; 82,9; 79,2; 68,1; 31,8; 29,3; 29,2; 29,1; 26,0; 22,6; 14,1.

6 BIBLIOGRAFIA

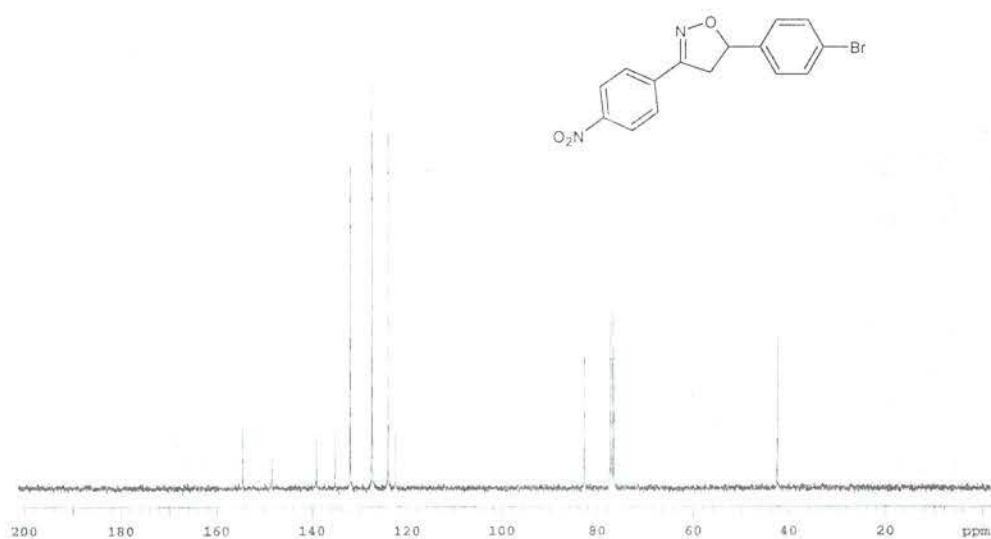
1. Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Silva Filho, C. A.; Brédas, J. L.; ewbank, P. C.; Mann, K. R.; *Chem. Mater.*, Vol. 16, No. 23, **2004**.
2. Kateley, L. J.; Martin, W. B.; Wiser, D. C.; Brummond, C. A.; *J. Chem. Educ.*, **2002**, 79, 225.
3. Ritter, O. M. S.; Giacomelli, F. C.; *Polymer Bull.*, **2006**, 56, 549.
4. Barco, A.; Benetti, S.; Pollini, P.; *Synthesis*, **1977**, 12, 837.
5. Fatiadi, A. J.; *Synthesis*, **1976**, 65; **1976**, 133
6. S. Duggineni; D. Sawant; B. Saha and B. Kundu; *Tetrahedron*, **2006**, 62, 3228.
7. Srinivasa R. Cheruku; Maniyan P. Padmanilayam and Jonathan L. Vennerstrom; *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 3701.
8. Desuo Yang; Liandi Lei; Zhongquan Liu and Longmin Wu; *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 7245.
9. Kovganko, V. N.; Kovganko, N. N.; *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 42, No. 02, 243.
10. Wei Ming Xu; E. Tang and Xian Huang; *Tetrahedron*, **2005**, 61, 501.
11. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 16, 4467.
12. Melissaris, A. P.; Litt, M. H.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 883.
13. Ziqiang Liang, Shengming Ma, Jihong Yu, Ruren Xu, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 977.
14. A. I. Kovalev, K. Takeuchi, M. Asai, M. Ueda, and A. L. Rusanov; *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, **2004**, 53, No. 8, 1749.

7 APÊNDICES

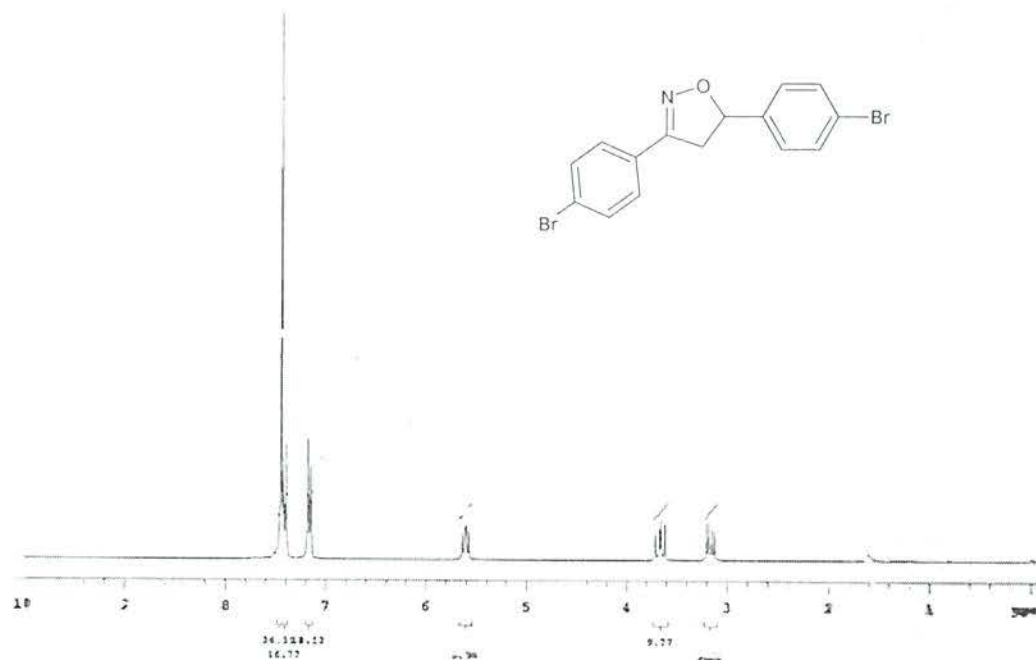




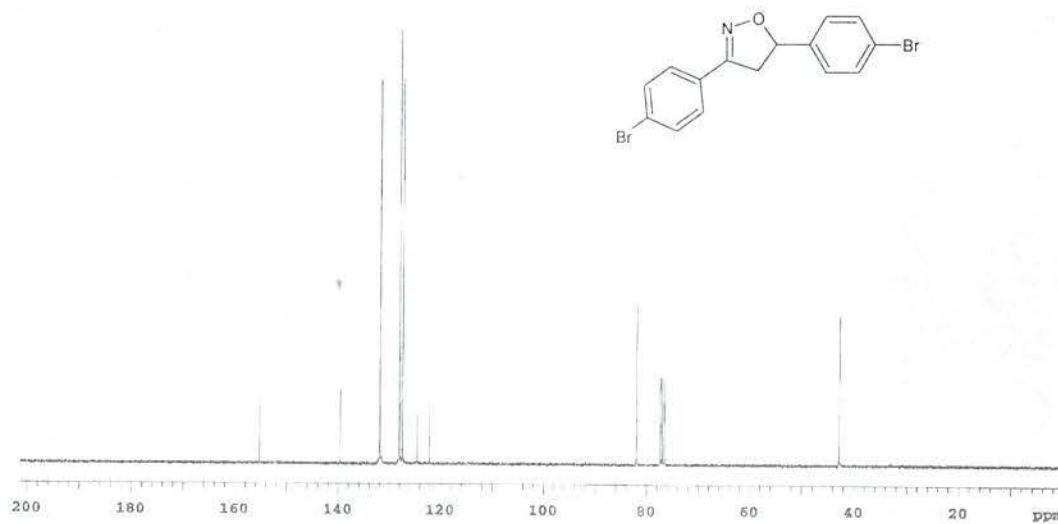
Apêndice 3: ¹H RMN (CDCl₃ com DMSO d₆), 300 MHz do composto 5b.



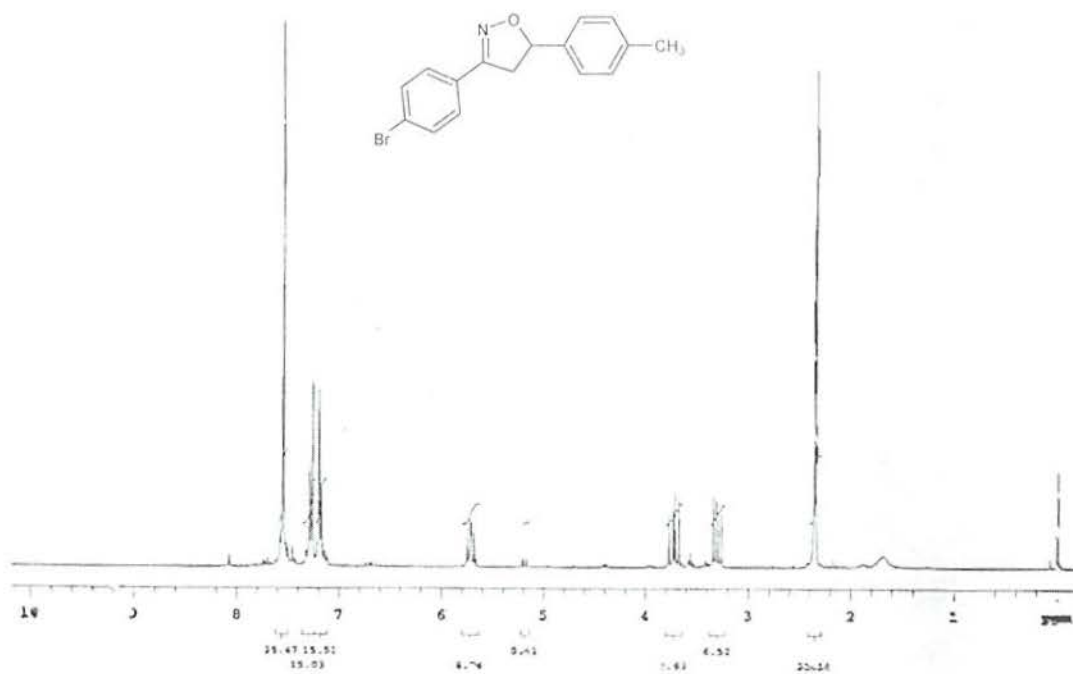
Apêndice 4: ¹³C RMN (CDCl₃ com DMSO d₆), 300 MHz do composto 5b.



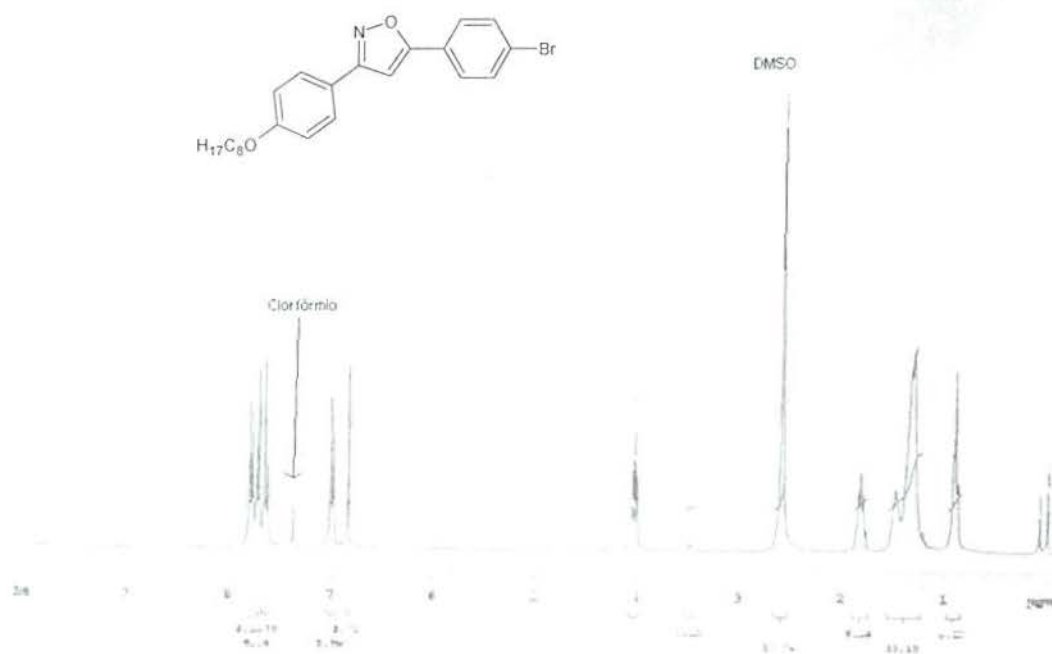
Apêndice 5: ^1H RMN (CDCl_3), 300 MHz do composto 5c.



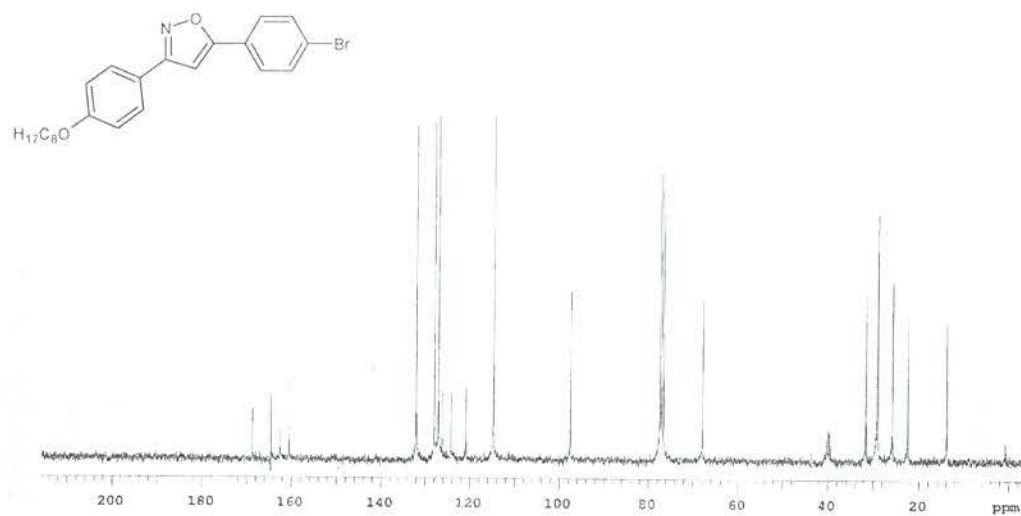
Apêndice 6: ^{13}C RMN (CDCl_3 com $\text{DMSO}-d_6$), 300 MHz do composto 5c.



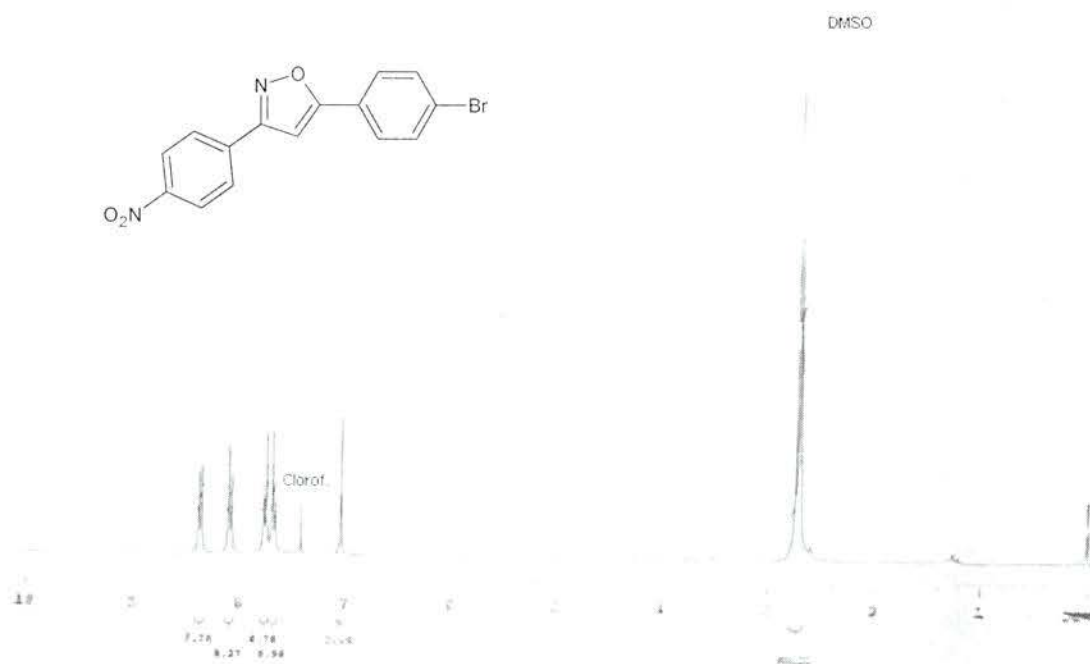
Apêndice 7: ¹H RMN (CDCl₃ com DMSO d₆), 300 MHz Hz do composto 5d.



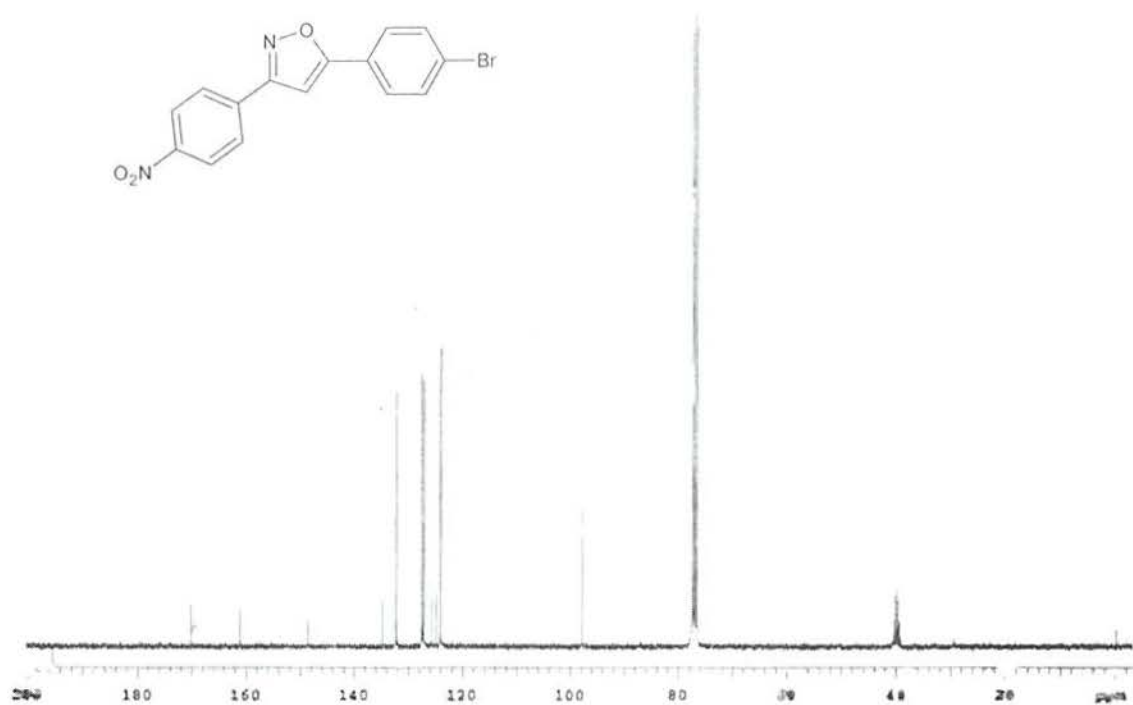
Apêndice 8: ¹H RMN (CDCl₃ com DMSO d₆), 300 MHz do composto 6a.



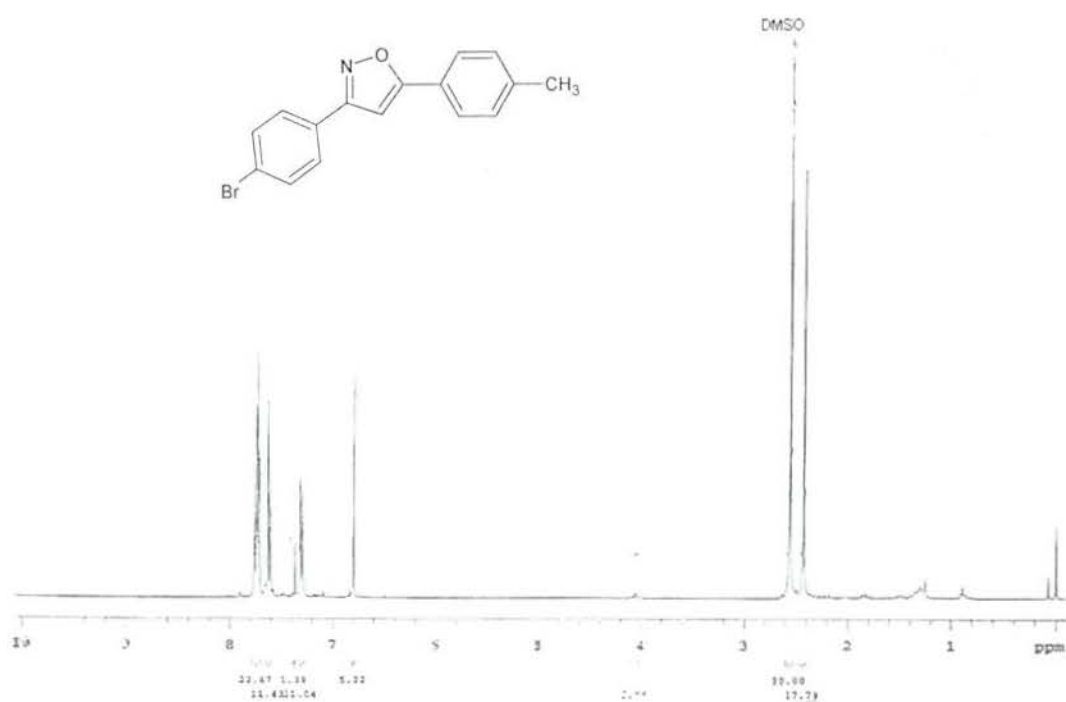
Apêndice 9: ^{13}C RMN (CDCl_3 com $\text{DMSO } d_6$), 300 MHz do composto 6a.



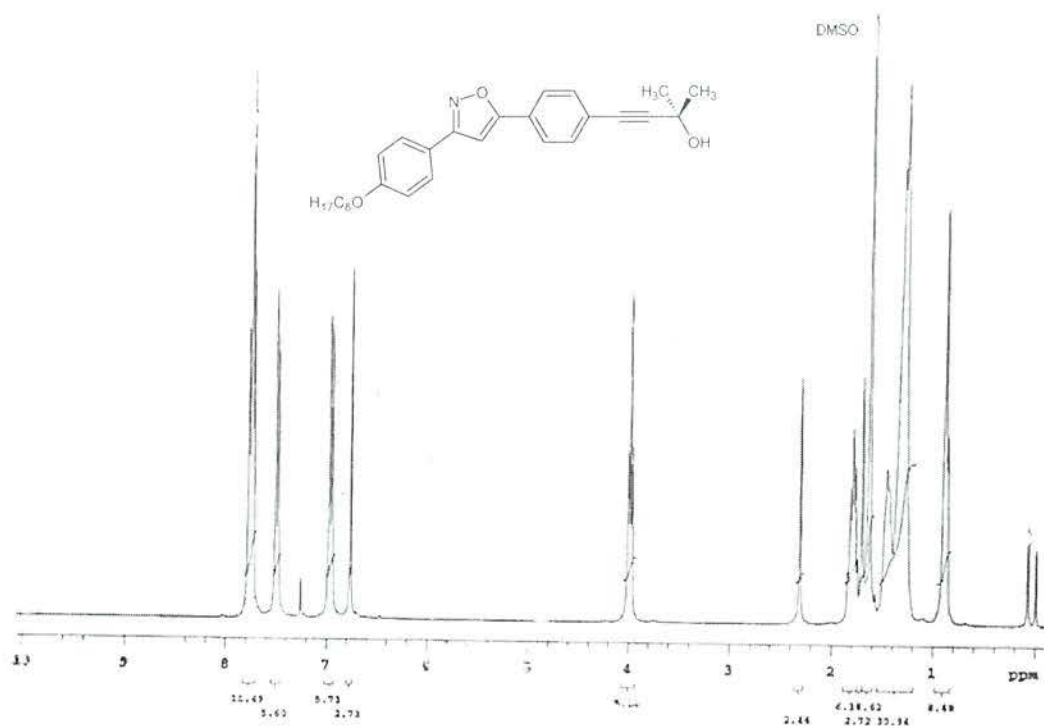
Apêndice 10: ^1H RMN (CDCl_3 com $\text{DMSO } d_6$), 300 MHz do composto 6b.



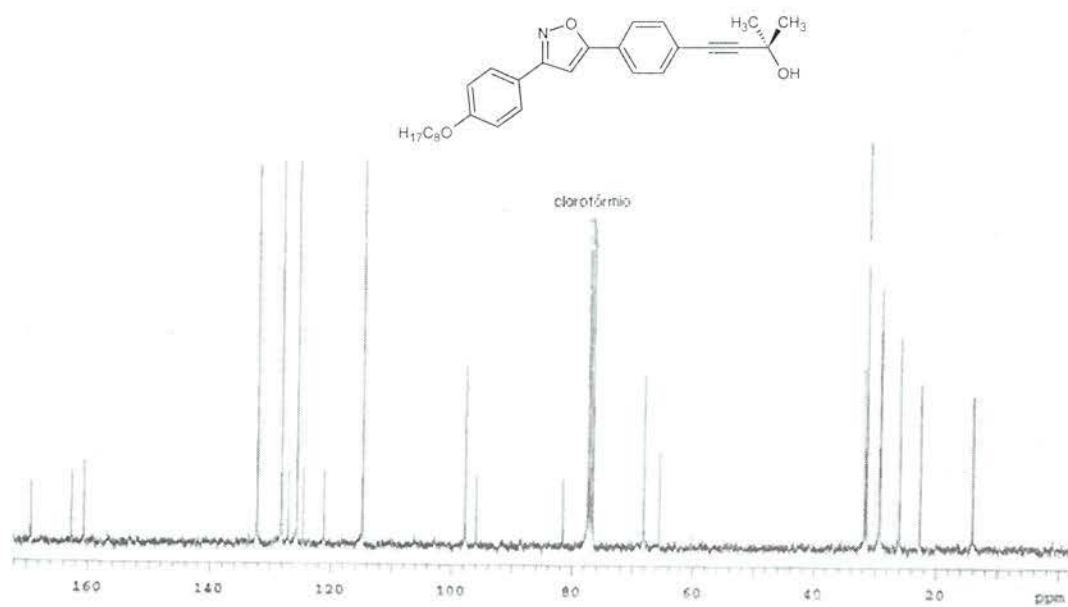
Apêndice 11: ^{13}C RMN (CDCl₃ com DMSO d⁶), 75.5 MHz do composto 6b.



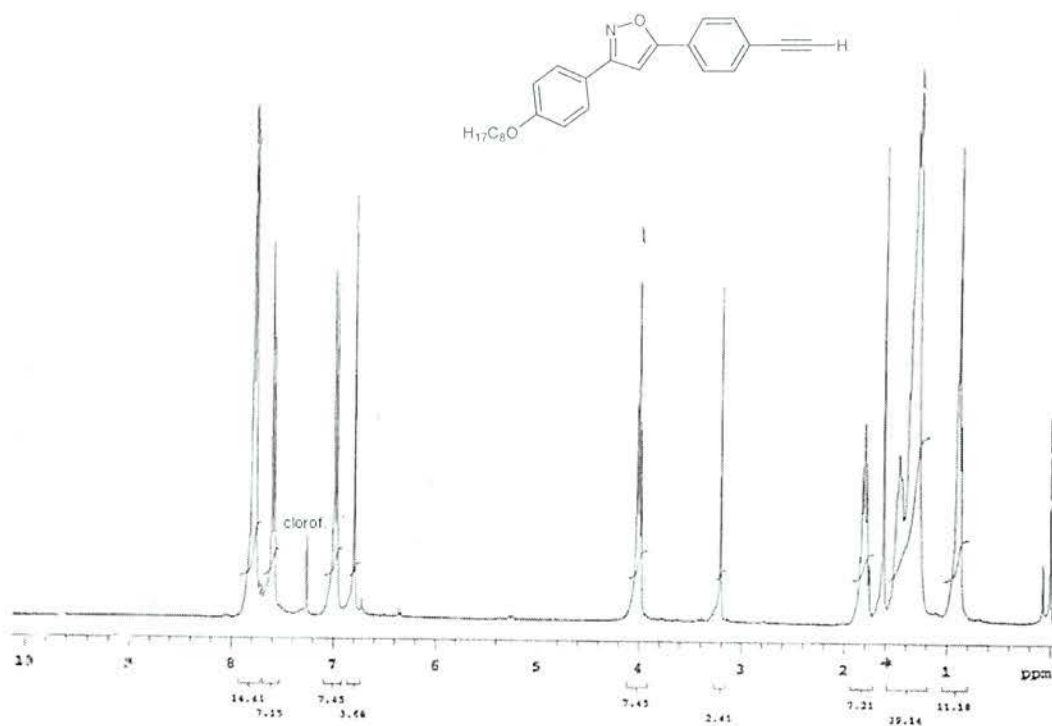
Apêndice 12: ^1H RMN (CDCl₃ com DMSO d⁶), 300 MHz do composto 6d.



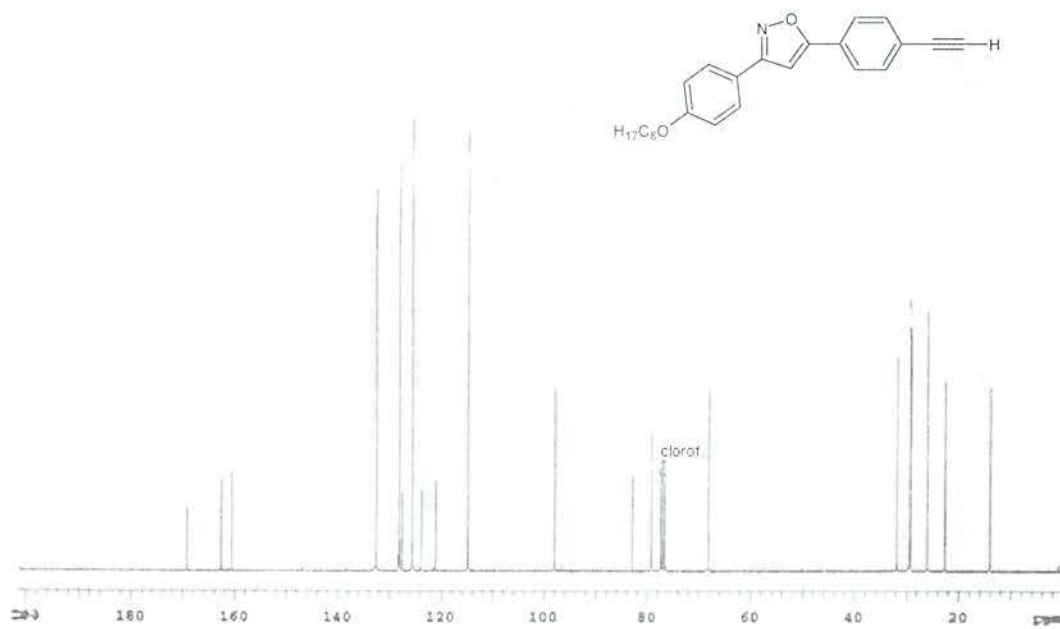
Apêndice 13: ¹H RMN (CDCl₃ com DMSO d⁶), 300 MHz do composto 7a.



Apêndice 14: ¹³C RMN (CDCl₃ com DMSO d⁶), 75.5 MHz do composto 7a.



Apêndice 15: ^1H RMN (CDCl₃ com DMSO d⁶), 300 MHz do composto 8a.



Apêndice 16: ^{13}C RMN (CDCl₃ com DMSO d⁶), 75.5 MHz do composto 8a.