

Eric S.Sales (IC-PIBIC); Aloir A.Merlo (PQ); Juliana M. F. Miolo Schneider (PG), P. H. Schneider (PQ)

Instituto de Química ; Laboratório de Síntese Orgânica e Materiais Inteligentes (LASOMI); UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Cx. Postal 15003 - CEP 91501-970, Porto Alegre, RS , Brasil

INTRODUÇÃO

Materiais funcionais são formados por moléculas orgânicas com capacidade de responder a estímulos externos¹. Cristais líquidos calamíticos e discóticos, sensores de luz e pH, piezoelétricos, géis entre outros são exemplos de materiais funcionais de amplo espectro aplicativo e de grande interesse na pesquisa em materiais avançados.

Neste trabalho descreveremos a preparação de intermediários para a construção de moléculas tripodais, contendo uma unidade auto-organizável no término dos braços moleculares, os quais estão triplamente conectados a um elemento central rígido de reforço (Figura 1).

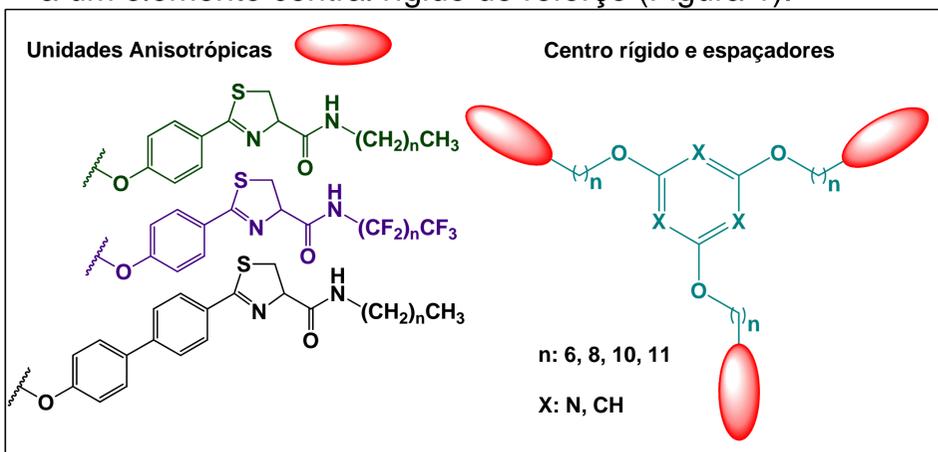
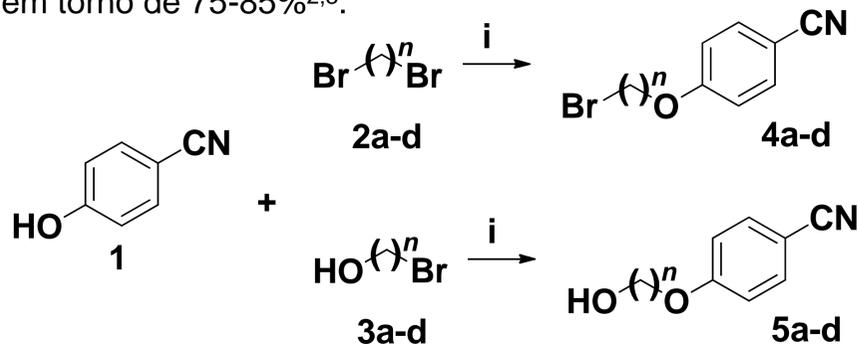


Figura 1: Moléculas tripodais e unidades anisotrópicas de interesse

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicia-se a síntese pela inserção de espaçadores, que contêm diferentes unidades metilênicas (**2a-d** e **3a-d**), ao *p*-cianofenol (**1**). Esse conjunto compõe o braço molecular que posteriormente será fundido ao anel central e as unidades anisotrópicas. Para síntese das séries **4** e **5** utilizou-se a metodologia de Williamson usando bromoalcanos em excesso molar quando necessário, a reação é apresentada no Esquema 1 de maneira genérica, levando a rendimentos em torno de 75-85%^{2,3}.



Esquema 1. Reação de alquilação via Síntese de Williamson i. CH_3CN , K_2CO_3 , KI, éter 18-coroa-6, 90°C , 24-48h. $n=6, 8, 10, 11$.

Os produtos da série **4a-d** foram caracterizados via RMN ^1H e ^{13}C . Na figura 2 observa-se o espectro de RMN ^1H do composto **4a** com $n=6$. Pode-se notar dois tripletos com deslocamento químico 3,4 e 4, que correspondem, respectivamente, aos metilenos ligados ao bromo e ao oxigênio. Durante a purificação do produto também foi constatada a formação do produto dialquilado, proveniente do ataque de dois fenóxidos ao dibromoalcano.

Logo após a alquilação, procedeu-se a conexão dos braços moleculares ao anel aromático central, proveniente do 1,3,5-trihidróxibenzeno (**6**). Utilizou-se a mesma metodologia anterior com o uso de um sal de Carbonato para desprotonação de **6**, essa reação leva a série **7a-d**, conforme o Esquema 2. Os rendimentos obtidos foram em torno de 80-90%.

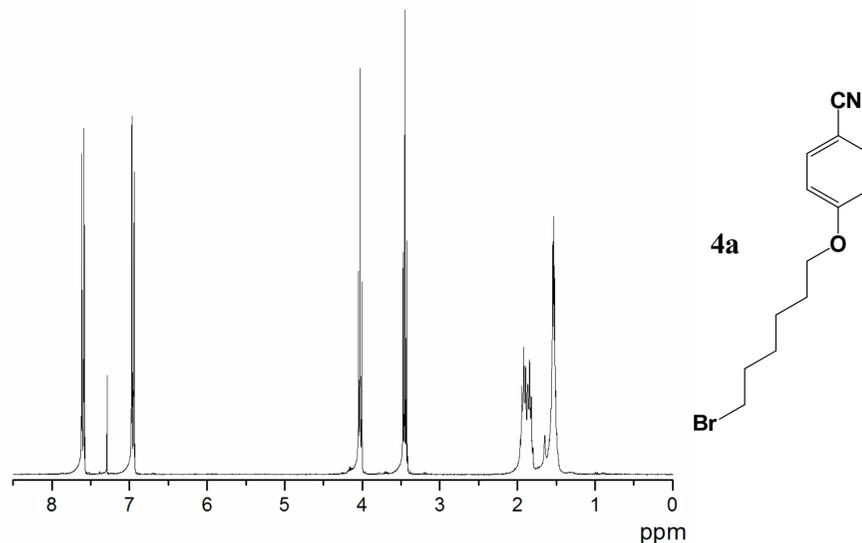
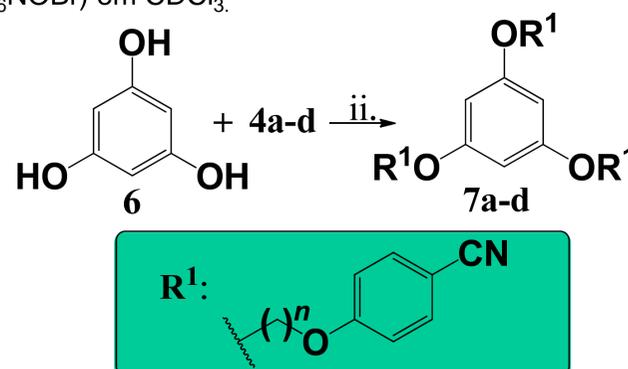


Figura 2: Espectro de RMN ^1H de 300MHz do composto **4a** ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NOBr}$) em CDCl_3 .



Esquema 2. Reação de alquilação via Síntese de Williamson ii. CH_3CN , K_2CO_3 , KI, 90°C , 96h. $n=6, 8, 10, 11$.

Os intermediários **7a-d** foram caracterizados e o produto **7b** ($n=8$) apresentou comportamento mesomórfico que será estudado com mais detalhes com outras técnicas (figura 3).

A partir da série **7 a-d** serão testadas as condições reacionais de formação do anel tiazolina, em seguida serão preparadas as amidas alifáticas e perfluoradas.

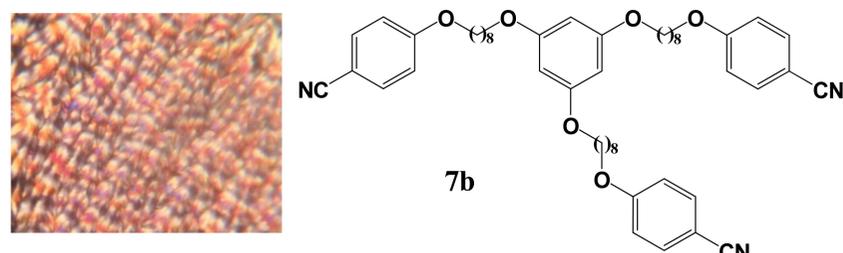
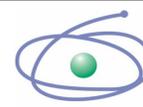


Figura 3. Fotografia tdo composto **7b** (ao lado) em microscópio de luz polarizada (40x).

CONCLUSÕES

O intermediário **7b** é uma importante molécula precursora na construção de materiais auto-organizáveis. Como perspectiva futura o anel tiazol será sintetizado a partir do aminoácido L-Cisteína⁴ e dela serão feitas as amidas que são os produtos finais. Também há a perspectiva do estudo da modificação do núcleo rígido por um heterociclo aromático (triazina).

AGRADECIMENTOS



REFERÊNCIAS

1. Yamada, M. *et. al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4986
2. Gallardo, H. *et. al. Macromolecules*, **2010**, *43*, 1319
3. Hsiue, G.-H.; Chen, J.-H. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4366
4. Bergeron, R. J. *et. al. J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 5993