

Reação de Buchwald-Hartwig na Síntese de Novos Materiais Líquido-Cristalinos (LC) Luminescentes.

Thaís Helena M. Fernandes*(IC), Guilherme D.Vilela (PG),
Aloir Antonio Merlo (PQ)

*thais.hmf@ufrgs.br

Instituto de Química - UFRGS



UFRGS
PROFESQ
CET - Ciências Exatas e da Terra

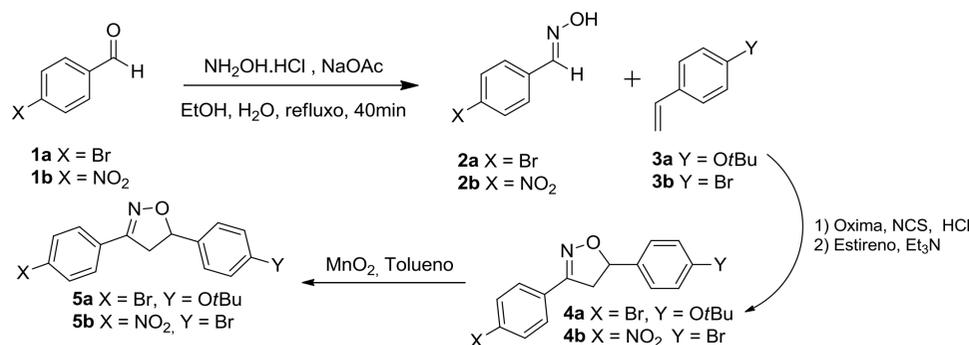
XXV SIC
Salão Iniciação Científica

INTRODUÇÃO

Isoxazolinás e isoxazóis são importantes heterocíclicos 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 (BH). Os produtos finais da reação de BH serão analisados e as suas propriedades estudadas visando a obtenção de potenciais candidatos para dispositivos orgânico eletrônico.

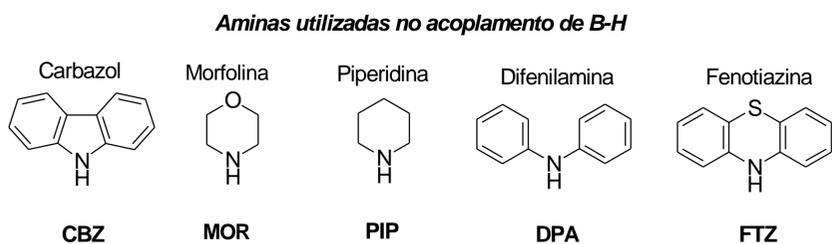
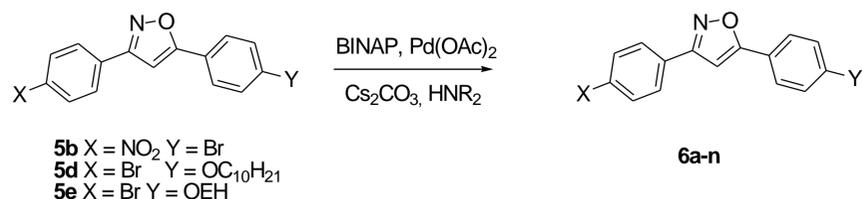
SÍNTESE DE ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS

A síntese simples e eficiente de isoxazolinás à isoxazóis inicia-se com a formação das oximas **2a-b** a partir de aldeídos aromáticos **1a-b**, que sequencialmente são submetidas à reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar para a formação do anel de cinco membros, seguida de uma reação de oxidação com MnO₂. O Esquema 1 descreve a preparação dos compostos isoxazóis **5a-d**.¹



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

A reação de Buchwald-Hartwig é um método de arilação de amins catalisada por Pd na presença de ligantes fosfinas (BINAP) e de uma base (Cs₂CO₃). O Esquema 2 descreve a coleção dos compostos obtidos via reação de Buchwald-Hartwig.



Esquema 2. Reação de BH das amins secundárias ao núcleo isoxazol.

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.

Tabela 1. Transições térmicas dos isoxazóis 6a-n

Código	X	Y	Transições Térmicas (C)
6a	NO ₂	PIP	K 205-210 I
6b	NO ₂	MOR	K 258-262 I
6c	NO ₂	DPA	K 214-219 I
6d	NO ₂	FTZ	K 210-226 (dec.)
6e	NO ₂	CBZ	Em síntese
6f	PIP	OC ₁₀ H ₂₁	K 127 N 134 I
6g	MOR	OC ₁₀ H ₂₁	K 142 SmA 156-160 I
6h	DPA	OC ₁₀ H ₂₁	K 80 SmA 110-115 I
6i	FTZ	OC ₁₀ H ₂₁	K 121 I
6j	CBZ	OC ₁₀ H ₂₁	Em purificação
6k	MOR	OEH	K 138 I
6l	DPA	OEH	-
6m	FTZ	OEH	K 121 I
6n	CBZ	OEH	Em síntese

Os compostos **6f-6h** acumularam características líquido-cristalinas e luminescentes, enquanto os compostos **6a-6d** apresentaram transição direta de cristal para o líquido isotrópico. Os compostos **6k-n** apresentam apenas luminescência. Tais comportamentos se devem ao efeito retirador de elétrons do grupamento NO₂ para os compostos **6a-6d** e ao volume da ramificação do grupamento 2-etilhexila (EH) presentes nos compostos **6k-n** reduzirem o empacotamento das moléculas.

O estudo fotofísico do composto **6m** apresentou absorção em 258nm, emissão em 520nm, deslocamento de Stokes igual a 221nm $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 2,98$ eV. Os demais compostos luminescentes estão em fase de purificação para dar-se continuidade aos estudos.

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, o que evidencia sua aplicabilidade em dispositivos orgânico eletrônico.

REFERÊNCIAS

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**.



MODALIDADE
DE BOLSA

PROBIC-FAPERGS