

SÍNTESE DE CRISTAL LÍQUIDO DÍMERICOS PARA UTILIZAÇÃO EM PLACAS DE ENERGIA.

Rachel Faverzani Magnago¹
Mayara Vieira²

RESUMO

Está descrita a síntese de compostos diméricos líquidos cristalinos e seus intermediários, contendo anéis aromáticos de cinco e seis membros, tetrazol, fenil e benzoato. Em busca das propriedades de cristais líquidos para aplicações dos compostos como de díodos orgânicos para placas receptoras de energia solar fotovoltaica. Os compostos finais foram obtidos por métodos clássicos de síntese e caracterizados por IV, RMN ¹H e ¹³C e ponto de fusão. Os dois compostos finais sintetizados apresentaram mesomorfismo enantiotrópico, sendo que exibiram a mesofase esméctica A.

Palavras-chaves: Cristal líquido. Dímeros. Placa fotovoltaica.

¹ Professora de Química. Universidade do Sul de Santa Catarina. Doutora em Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Rachel.magnano@unisul.br

² Graduando em Engenharia Ambiental. Universidade do Sul de Santa Catarina. Mayara.ambiental@hotmail.com

1 INTRODUÇÃO

A produção de energia no século XX foi dominada por combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) que representavam ainda no início do século 21, cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo. (GOLDEMBERG, 2009). A geração e a utilização de energia elétrica nos países de primeiro mundo e no Brasil são feitas basicamente por termelétricas movidas a carvão, óleo ou ainda por outras fontes não renováveis de energia. Todas essas formas de geração de energia são responsáveis por grande parte das emissões de gases poluentes para a atmosfera, e que contribuem diretamente para o aumento do aquecimento global (ENERGIA, 2008).

A fabricação de díodos orgânicos que emitem luz é uma realidade devido às pesquisas de matrizes insolúveis de emissão de luz ou redes que transportam carga. (ALDRED et al., 05; ZHANG et al., 2008). Os dispositivos relatados por estas funções são construídos a partir de monômeros líquido-cristalinos ou moléculas líquido-cristalinas discóticas ou calamíticas. (KIMURA et al., 2007; ZHANG et al., 2008). A presença de mesofases esméctica, ou seja, de estruturas em camada de elevada organização são necessárias para a mobilidade de transportar a carga. (ZHANG et al., 2008; HE et al., 2007). A síntese de cristais líquidos termotrópicos para aplicação em placas de energia fotovoltaicas possibilita aperfeiçoar a metodologia referente à captação de energia solar. Estes novos materiais apresentam-se mais leves, menores e moldáveis do que as atuais placas que estão disponíveis no mercado. Também possuem como características maior resistência em temperaturas diversas, podendo ampliar as aplicações, como em aeronaves espaciais e satélites orbitais.

Os cristais líquidos termotrópicos (CLT) são assim designados devido ao fato de seu comportamento mesomórfico ser induzido através da variação de temperatura. Os CLT são formados por moléculas com forte anisometria geométrica, sendo a unidade geradora do *mesomorfismo* (propriedade líquido-cristalino) a própria molécula. (FRIZON, 2008). Trabalhos anteriores mostram que hetrociclos aromáticos de cinco membros apresentam mesofases. Heterociclos aromáticos, tal como o tetrazol, tem grande importância como unidade geradora de cristais líquidos termotrópicos, devido à capacidade de formar dipolo lateral e longitudinal, contribuindo com a forma molecular final na geração de mesomorfismo. (MAGNAGO, 2009). O alvo deste estudo foi a síntese de dímeros

calamíticos com anéis de cinco e seis membros (benzoato, fenil e tetrazol) nos núcleos rígidos da molécula e a caracterização das propriedades mesomórficas destas moléculas. Este trabalho é uma continuação de nossos trabalhos no campo de novos materiais.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A obtenção de novos cristais líquidos termotrópicos foi resultado da seleção correta dos fragmentos promissores que formam a molécula, tais como: grupos rígidos, grupos de ligação e funcionalidade terminal. As estruturas idealizadas levaram a síntese de dois novos compostos (A e B) que estão representadas na figura 1.

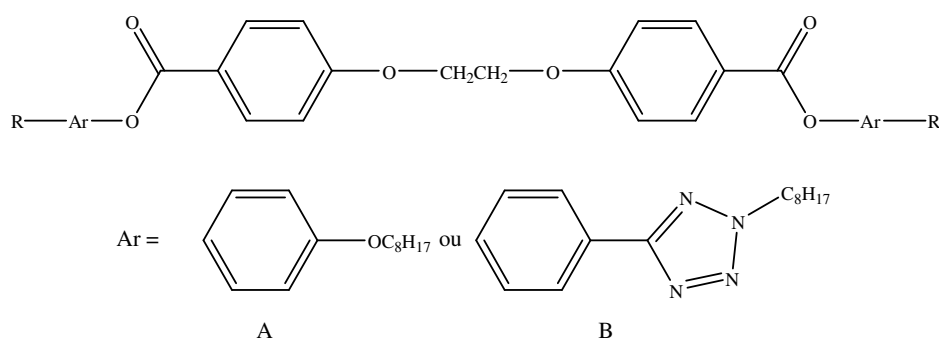
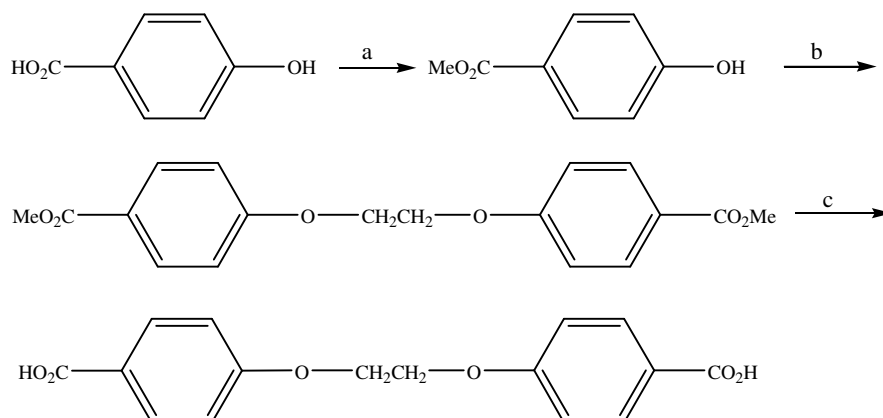


Figura 1 - Estrutura dos dímeros finais, A e B.

A rota de síntese empregada para obtenção dos compostos A e B está representada nos esquemas 1, 2 e 3. O diácido 4,4'-(etano-1,2-diilbis(oxy))dibenzóico foi obtido a partir do ácido 4-hidroxibenzoico. Inicialmente com a proteção do grupo ácido carboxílico através da reação de esterificação com metanol, seguida por reação de substituição nucleofílica com 0,5 equivalente grama do 1,2-dibromoetano e finalizando com a desproteção do ácido carboxílico utilizando da metodologia de hidrólise de éster.



Esquema 1- Síntese do diácido 4,4'-(etano-1,2-diilbis(oxy))dibenzóico. Condições reacionais: (a) MeOH e H₂SO₄, rendimento de 85,6 %; (b) BrCH₂CH₂Br, K₂CO₃, butanona, rendimento de 25 %; (c) NaOHaq e etanol, rendimento de 78 %.

Os espectros de RMN de hidrogênio de 400 MHz e de carbono de 50 MHz do composto diácido 4,4'-(etano-1,2-diilbis(oxy))dibenzóico mostram-se de acordo com a estrutura.

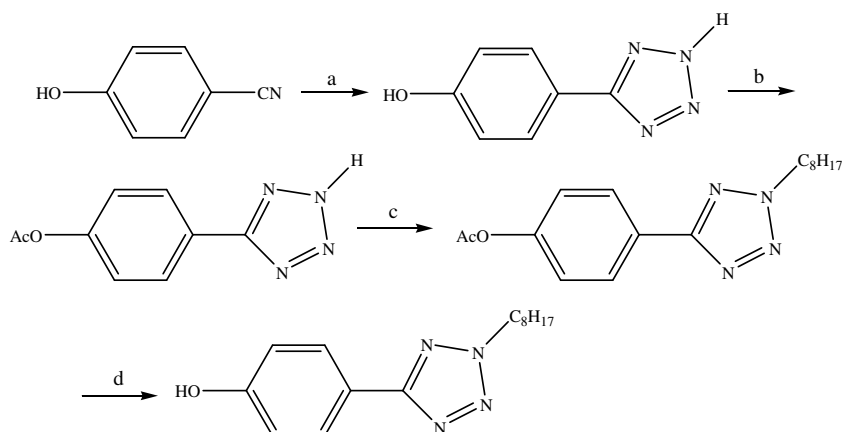
No espectro de RMN ¹H, na região aromática, entre 7,90 e 7,06 ppm podem ser observados sinais que correspondem aos dois sistemas aromáticos do composto. Observa-se um tripleto atribuído aos hidrogênios metilênicos ligados ao átomo de oxigênio (-OCH₂CH₂-O) em 4,41 ppm.

Na região aromática, do espectro de RMN ¹³C, verifica-se o sinal em 167,19 da carbonila (-CO₂H-). Pode-se ainda verificar quatro sinais na região aromática do espectro, os sinais em 162,08, e 123,46 ppm são atribuídos aos dois carbonos quaternários. Os sinais em 131,62, e 114,56 ppm são atribuídos aos dois carbonos terciários e finalizando o sinal em 66,70 ppm (-OCH₂-).

A análise do espectro de I.V. auxiliou na elucidação da estrutura do diácido 4,4'-(etano-1,2-diilbis(oxy))dibenzóico, sendo que na região de 1.681cm⁻¹ foi possível visualizar uma banda intensa de absorção, característica da vibração da carbonila.

Na síntese do 4-octiloxifenol, inicialmente fez-se a alquilação do 4-benziloxifenol com 1-bromooctano, seguida de reação de hidrogenação, catalisada por paládio suportado em carbono. A reação de hidrogenação foi realizada no laboratório de síntese de cristais líquidos da UFSC, pois necessita de equipamento específico.

No esquema 2, apresenta-se a síntese do 4-(2-octil-2H-tetrazol-5-il)fenol. O cianofenol foi utilizado como reagente de partida e realizado a reação de adição 1,3-dipolar do anion azida (N₃⁻) a nitrila, seguida por reação de proteção do grupo fenol, reação de substituição nucleofílica do bromooctano pelo anion tetrazolato e desproteção do grupo fenol através da reação de hidrolise básica.



Esquema 2 - Síntese do 4-(2-octil-2H-tetrazol-5-il)fenol. Condições reacionais: (a) NaN_3 , NH_4Cl , DMF, rendimento de 70%; (b) Ac_2O , NaOH , rendimento de 78%; (c) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, K_2CO_3 , propanona, rendimento de 60%; (d) KOH , EtOH , H_2O , rendimento de 90%.

A síntese dos compostos bis(4-(2-octil-2H-tetrazol-5-il)fenil)-4,4'-(etano-1,2-diilbis(oxy))dibenzoato (A) e bis(4-octiloxifenil)-4,4'-(etano-1,2-diilbis(oxi))dibenzoato (B) foram através da reação de esterificação do diácido 4,4'-(etano-1,2-diilbis(oxi))dibenzóico com o fenol apropriado, 4-octiloxifenol e 4-(2-octil-2H-tetrazol-5-il)fenol, respectivamente, com diciclohexilcarbodeimida (DCC), 4-dimetilamina-piridina (DMAP) e diclorometano seco.

Os compostos finais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio de 400 MHz. Para o composto B, no espectro de RMN ^1H , na região aromática, 8,21, 7,37, 7,07 ppm podem ser observados sinais sobrepostos que correspondem aos quatro sistemas aromáticos do dímero. Também são observados os seguintes sinais no espectro: um tripleto atribuído aos hidrogênios metilênicos ligados ao átomo de nitrogênio ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$) em 4,65ppm com $J = 7,2\text{Hz}$; um quinteto atribuído aos hidrogênios do segundo grupo metilênico vizinho ao átomo de nitrogênio ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$) em 2,07ppm. Atribui-se os sinais em 1,36 e 0,88ppm aos multipletos dos demais hidrogênios dos grupos metilênicos e aos tripleto metílicos das cadeias alifáticas.

As temperaturas de transição e as texturas foram determinadas por observação registradas em um microscópio Leitz Ortholux, acoplado à uma placa de aquecimento controlador Mettler FPHF 82 no laboratório de Cristais Líquidos da UFSC. Todos os intermediários sintéticos foram caracterizados por microscopia ótica, sendo que nenhum apresentou mesomorfismo. O composto bis(4-(2-octil-2H-tetrazol-5-il)fenil)-4,4'-(etano-1,2-diilbis(oxi))dibenzoato apresentou mesomorfismo enantiotrópico. O composto apresenta, no resfriamento do líquido isotrópico, a mesofase esmétrico A na faixa de 115,0 a 92,7, entrando no estado sólido cristalino. Este composto apresenta um núcleo rígido

pequeno e não apresenta heteroátomos com dipolos laterais importante, fazendo com que tenha temperatura inferior ao composto B. O composto bis(4-octiloxifenil)-4,4'-(etano-1,2-diilbis(oxi))dibenzoato também exibiu mesomorfismo enantiotrópico. O composto apresenta no resfriamento do líquido isotrópico, a mesofase esméctica A de 209,2 a 146,0, entrando no estado sólido cristalino. A mesofase exibida surge em virtude das combinações dos núcleos rígidos na molécula. O grupo éster estabiliza a mesofase devido à conjugação entre unidade éster e anel aromático, mostrando-se eficaz para contribuir na polarizabilidade, linearidade e rigidez das moléculas finais. O comprimento molecular estabiliza a mesofase devido ao aumento da anisotropia geométrica. O anel tetrazol contribuiu tanto para o aumento de anisotropia geométrica como também na estabilização da mesofase devido o dipolo lateral gerado pelo grupo.

3 CONCLUSÃO

O trabalho de síntese das moléculas foi alcançado com rendimentos para o estudo das propriedades mesomórficas e caracterização espectroscópica dos produtos. Os dois compostos finais sintetizados, A e B, apresentaram mesofase esméctica A. Esta mesofase é importantes devido às suas possíveis aplicações tecnológicas. Estes estudos contribuem na busca de novos materiais líquidos cristalinos para desenvolver aplicação em placas de energia. Deve ser realizada a síntese de compostos com a mesma estrutura rígida e com espaçador maior a dois grupos metilênicos.

REFERÊNCIAS

ALDRED, Matthew P. et al. Synthesis and mesomorphic behaviour of novel light-emitting liquid. **Liquid Crystals**, London, v. 32, n. 10, p.1251-1264, out. 05.

BEGNINI, I. M. **Síntese de Cristais Líquidos Derivados de Fenil Tetrazol e precursores quirais Derivados do D-Manitol** Tese (doutorado), 1997.

FRIZON, Tiago Elias Allievi. **Síntese de duas novas séries de compostos com**, 2008. 87 f. Monografia Graduação - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GOLDEMBERG, José. Biomassa e energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p.582-587, 20 fev. 09. Mês. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2009/vol32n3/03-QN08645.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2009.

HE, Catherine Fang et al. Heterocyclic polycatenar liquid crystals. **Liquid Crystals**, London, v. 34, n. 11, p.1249-1267, nov. 2007.

KIMURA, Masaomi et al. Self-assembly of liquid crystalline triphenylene–oligo. **Liquid Crystals**, London, v. 34, n. 01, p.107-112, jan. 2007.

MAGNAGO, Rachel Faverzani . Synthesis of liquid crystals materials derived from oxadiazole, isoxazole and tetrazole heterocycles. **ARKIVOC**, v. XVII, p. 157-166, 2009.

MME – Ministério de Minas e Energia. **Balço Energético Nacional**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: Abr. 2008.

ZHANG, Qixian et al. New ionic liquid crystals based on azobenzene moiety with two symmetric imidazolium ion group. **Liquid Crystals**, London, v. 35, n. 11, p.1299-1305, nov. 08.