

Síntese de Monômeros para Produção de Cristais Líquidos Poliméricos de Cadeia Lateral



Irwing Schaub Brose*(IC), Aloir Antonio Merlo (PQ), Rafaela R. da Rosa (PG).
 Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Campus do Vale, Porto Alegre, RS, Brasil
 *E-mail: brose.irwing@gmail.com



Introdução

Cristal líquido polimérico é uma classe de compostos que combinam as propriedades dos polímeros com as dos cristais líquidos produzindo materiais com características bastante diferenciadas tais como: capacidade de formar regiões ordenadas na fase liquido-cristalina, contudo com um ordenamento menor que um sólido cristalino, facilitando sua processabilidade; excelente resistência a ataque químico; ótimas propriedades mecânicas a altas temperaturas, boa resistência a intempéries e retardamento de chama.¹

A grande aplicação encontrada para os cristais líquidos de baixa massa molecular em áreas de tecnologia tais como eletrônica, eletro-óptica, holografia, etc despertou o interesse de aliar a processabilidade dos polímeros e a anisotropia dos cristais líquidos, abrindo uma gama de novas aplicações para a produção de polímeros melhorados quanto às propriedades físicas e mecânicas.²

Resultados e Discussão

A estratégia para a síntese dos isoxazóis 3,5-dissubstituídos começa com a preparação das oximas **2a-e**, a partir dos aldeídos **1a-e**, os quais são os responsáveis pela formação *in situ* do óxido de nitrila na próxima etapa da rota sintética. Os rendimentos desta etapa ficaram em aproximadamente 90%.

Em seguida, por meio de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar, constrói-se o anel isoxazolina utilizando como dipolarófilo, o 4-*t*-butóxiestireno e como gerador de compostos 1,3-dipolares-óxidos de nitrila - ArC≡N-O, as oximas aromáticas geradas anteriormente (**2a-e**).

A reação de oxidação das isoxazolininas **4a-e**, geradas na etapa anterior, para os isoxazóis **5a-e** correspondentes introduz uma ligação dupla no anel isoxazolina, aumentando a planaridade e a conjugação da molécula.

Após esta etapa, procedeu-se uma desproteção, removendo o grupo *t*-butil, utilizando-se catálise ácida, gerando assim seus respectivos fenóis **6a-e**. As reações descritas anteriormente são mostradas no Esquema 1.

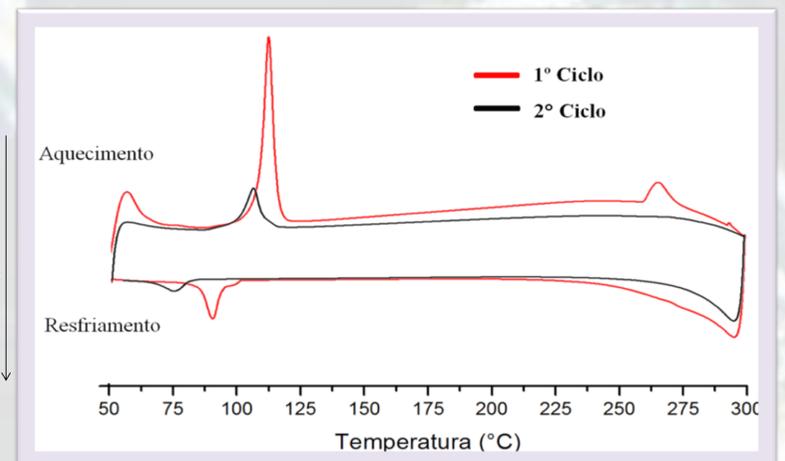


Figura 1: Curvas de DSC do composto **7e**. O segundo ciclo (preto) mostra apenas um pico no aquecimento, referente ao comportamento térmico do produto de degradação.

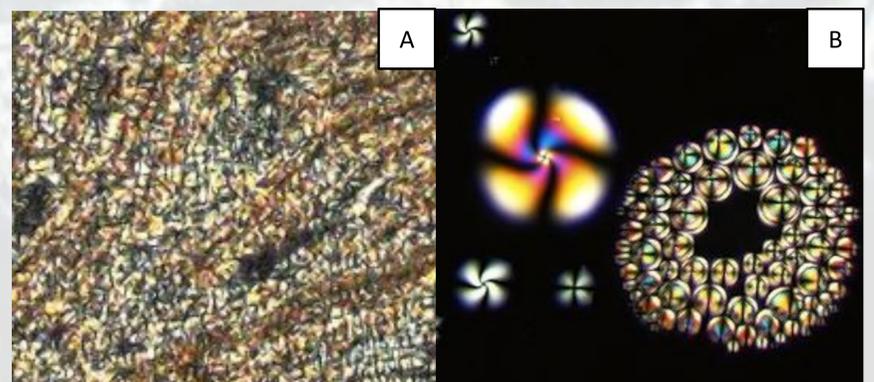


Figura 2: Textura das mesofases Esmética A (SmA) e Nemática (N) dos monômeros A) **7e** e B) **7d**, respectivamente.

Tabela 1: Temperaturas de transição no aquecimento (°C) para os compostos **7a-e**

Composto	X	Cr	SmA	N	I
7a	Br	•	134	-	• 182
7b	Cl	•	122	-	• 214
7d	CH ₃	•	111	-	• 208
7e	NO ₂	•	112	• 176	• 265 (deg)

Conclusão e Perspectivas

Todos os monômeros apresentaram comportamento líquido-cristalino, em intervalos relativamente grandes de temperatura, e degradaram acima de aproximadamente 250 °C.

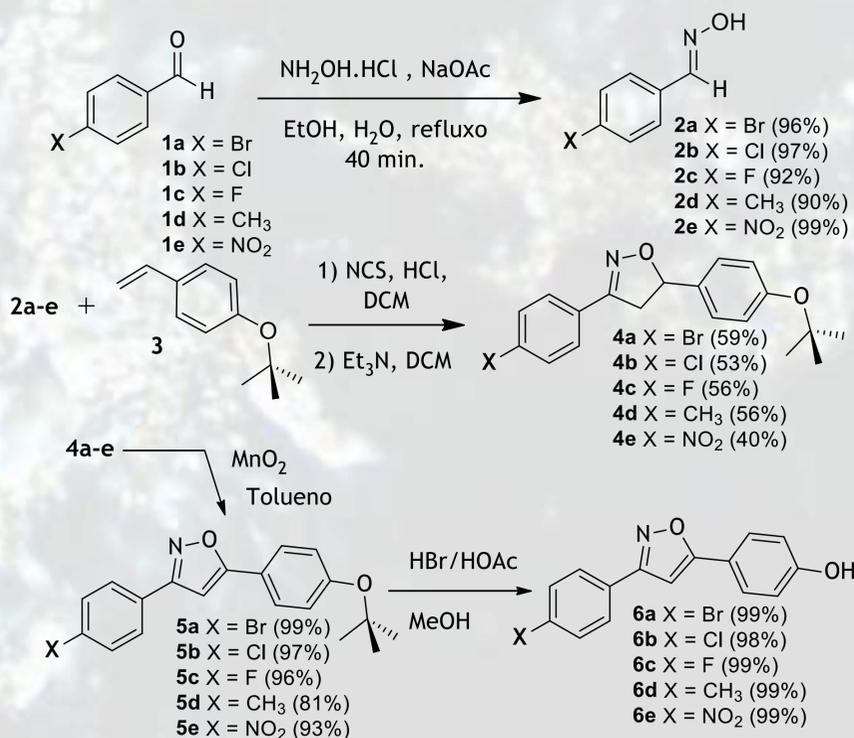
Os monômeros sintetizados são importantes precursores para a produção de cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral, os quais já estão em fase de preparação e purificação. Esses novos materiais poliméricos são promissores uma vez que provavelmente guardarão as propriedades líquido-cristalinas dos monômeros originais, apresentando amplas faixas de temperatura dentro da mesofase SmA, com possibilidade de confinamento da mesofase no resfriamento.

Agradecimentos



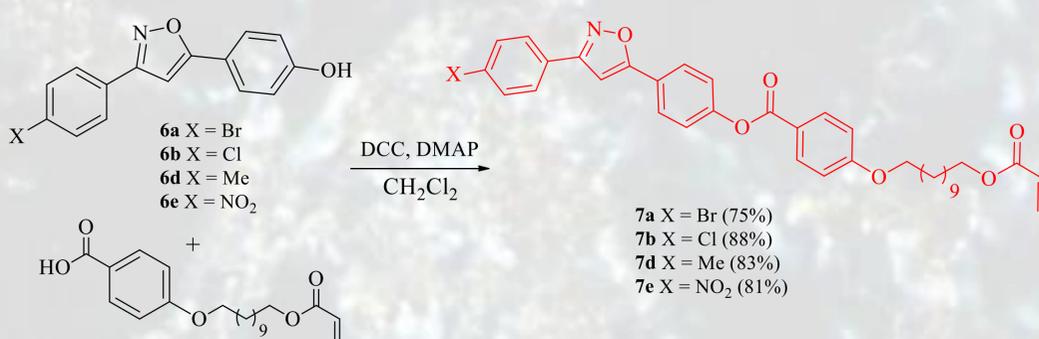
- Jedlifski, Z.; Franek, J.; Kulczycki, A.; Sirigu, A.; Carfagna, C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1600.
- Platé, N. A.; Shibaev, V. P. *Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals*, Plenum Press: New York, Capítulo 4, **1987**.
- Passo, J. A.; Vilela, G. D.; Schneider, P. H.; Ritter, O. M. S.; Merlo, A. A. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 833.

PIBIC-CNPq



Esquema 1: Síntese das isoxazolininas, isoxazóis e de seus respectivos fenóis.

No intuito de obter intermediários de núcleo curvo que sejam precursores importantes na preparação de compostos líquido-cristalinos poliméricos, procedeu-se à esterificação dos fenóis **6a-b** e **6d-e** com derivado do ácido acrílico² para produção das unidades monoméricas **7a-b** e **7d-e** (Esquema 2).



Esquema 2: Reação de esterificação a partir dos fenóis **6a-e**.