

## Cristais líquidos curvados derivados da (1*E*,4*E*)-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-dien-3-ona

## Bent-shaped liquid crystals derived from (1*E*,4*E*)-1,5-bis(4-hydroxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one core

### RESUMO

Cristais líquidos (CLs) são substâncias que apresentam simultaneamente fluidez, característica do estado líquido, organização molecular e anisotropia, característica do estado sólido. Esta combinação resulta em propriedades únicas e não observáveis em outros estados, fazendo CLs substâncias altamente interessantes do ponto de vista científico e tecnológico. Assim, o objetivo desse trabalho foi sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades de CLs derivados da (1*E*,4*E*)-1,5-bis(4-hidroxifenil)-penta-1,4-dien-3-ona. A unidade central foi sintetizada através de uma condensação aldólica entre a acetona e o 4-hidroxibenzaldeído em meio ácido. Através da alquilação direta do centro foi gerado o produto MJOC12, enquanto as esterificações do centro geraram os outros finais (MJEC12, MJE3C12 e MJEEC10). Os produtos foram purificados e caracterizados por RMN de <sup>1</sup>H, e tiveram suas propriedades líquido-cristalinas analisadas por DSC e MOLP. Pelas investigações, foi possível concluir que o composto MJOC12 não apresentou propriedades líquido-cristalinas, fundindo diretamente para o estado líquido em 102 °C. Já os produtos MJEC12 e MJEEC10 apresentaram um comportamento complexo, com mesofases típicas de CLs curvados, enquanto resultados preliminares para o composto MJE3C12 indicam que ele é um cristal líquido a temperatura ambiente e que apresenta uma mesofase colunar hexagonal, comportamento este de CLs curvados policatenares.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cristal líquido curvado. Enonas. Síntese orgânica.

### ABSTRACT

Liquid crystals (LCs) are substances that show simultaneously fluidity - characteristic of liquid state - and molecular organization and anisotropy - characteristic of the solid state. This combination results in unique properties, which cannot be found in any other state, making LCs very interesting in scientific and technological field. Therefore, the objective of this work was to synthesize and investigate bent-shaped LCs derived from the (1*E*,4*E*)-1,5-bis(4-hydroxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one core. This core was synthesized through an aldol condensation between 4-hydroxybenzaldehyde and acetone in acidic medium. A direct alkylation reaction of the core generated the product MJOC12, while esterifications generated MJEC12, MJE3C12 and MJEEC10, having their structure and purity confirmed by <sup>1</sup>H-NMR. The liquid-crystalline properties of the products were investigated by POM and DSC. It was possible to observe that the compound MJOC12 did not present liquid-crystalline characteristics, melting directly to the liquid state at 102 °C. On the other hand, the products MJEC12 and MJEEC10 show a complex behavior with bent-shaped mesophases, while preliminary results of POM analysis for the compound MJE3C12 show that it is a room temperature liquid crystal and exhibit a columnar hexagonal mesophase. This behavior is characteristic of bent-shaped polycatenar liquid crystal.

**KEYWORDS:** Bent-shaped liquid crystals. Enones. Organic synthesis.

Matheus Julian Cruz Gomes  
[matheus.julian.gomes@gmail.com](mailto:matheus.julian.gomes@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Eduard Westphal  
[eduardw@utfpr.edu.br](mailto:eduardw@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

Os cristais líquidos (CLs), conhecidos como o 4º estado da matéria, são substâncias que apresentam simultaneamente fluidez, característica do estado líquido, e organização molecular e anisotropia, características do estado sólido. Essa combinação resulta em propriedades únicas não observáveis em outros estados físicos da matéria, fazendo os CLs altamente interessantes do ponto de vista científico e tecnológico (GOODBY, 2014).

Dentre os cristais líquidos, uma classe que tem atraído muita atenção são os CLs curvados (ou bananas) que por sua estrutura molecular específica podem gerar complexas formas de auto-organização molecular. Além disso, foi observado que mesmo moléculas aquirais podem gerar propriedades como ferroeletricidade e quiralidade macroscópica, até então observadas apenas para CL quirais (REDDY; TSCHERSKE, 2006).

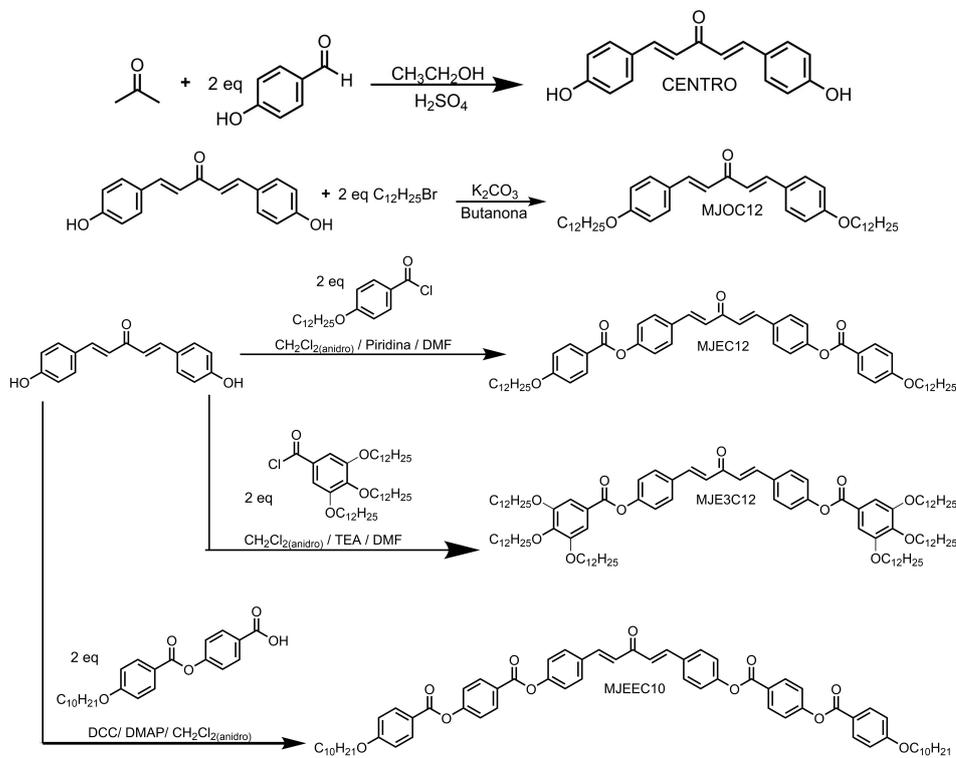
Os estudos relacionados a CLs curvados são relativamente novos comparados a outras classes de CLs. Além disso, a unidade geradora de curvatura nesses materiais normalmente é derivada de um padrão de substituição meta no benzeno ou do uso de heterociclos (WESTPHAL, 2019). Sendo assim, para aumentar o entendimento fundamental desses materiais é importante o estudo de diferentes grupos curvados (as unidades centrais) e blocos construtores (as unidades laterais) distintos dos grupos aromáticos tradicionais. Assim, o objetivo desse trabalho foi sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades de CLs curvados derivados da unidade (1*E*,4*E*)-1,5-bis(4-hidroxifenil)-penta-1,4-dien-3-ona.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A unidade central, o composto (1*E*,4*E*)-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-dien-3-ona, foi sintetizada com altos rendimentos (98%) a partir da condensação aldólica entre a acetona e o 4-hidroxibenzaldeído em uma mistura de etanol e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Através da alquilação direta do centro via eterificação de Williamson, empregando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e butatona, foi gerado o produto MJOC12. Para a obtenção dos produtos MJEC12 e MJE3C12, os ácidos carboxílicos foram convertidos nos respectivos cloretos de ácido com SOCl<sub>2</sub>, sendo então diretamente empregados nas reações de esterificação com a unidade central. Por fim, o produto MJEEC10 foi preparado via reação de Steglich, com DCC e DMAP. Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica e por recristalização, tendo sua estrutura e pureza confirmadas por RMN de <sup>1</sup>H. As reações e as dienonas sintetizadas estão esquematizadas na figura 1.

Após completa a síntese, purificação e caracterização dos produtos finais, esses tiveram suas propriedades líquido-cristalinas e térmicas investigadas por Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e por Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).

Figura 1 – Rota sintética resumida



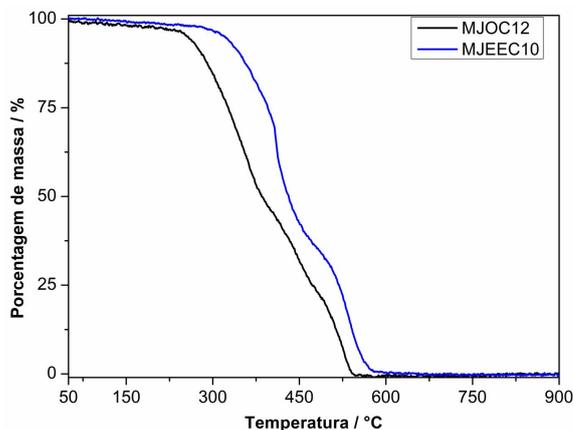
Fonte: Autoria própria (2019).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### ESTABILIDADE TÉRMICA

Análises de termogravimetria (TGA) realizadas até o momento (Figura 2) com alguns dos produtos finais, indicam que os produtos apresentam boa estabilidade térmica, apresentando decomposição térmica acima de 225 °C.

Figura 2 – Curva de decomposição térmica



### COMPORTAMENTO LÍQUIDO-CRISTALINO

Os produtos finais tiveram seu comportamento térmico investigado através das análises de MOLP e DSC, estando os resultados sumarizados na Tabela 1. Pelas análises realizadas, foi possível observar que o produto MJOC12 não apresentou propriedades líquido-cristalinas, fundindo diretamente para o líquido isotrópico em 102 °C. Por outro lado, MJEC12, MJE3C12 e MJEEC12 apresentaram propriedades mesomórficas, conforme pode ser determinado pelas texturas observadas em MOLP (Figura 3).

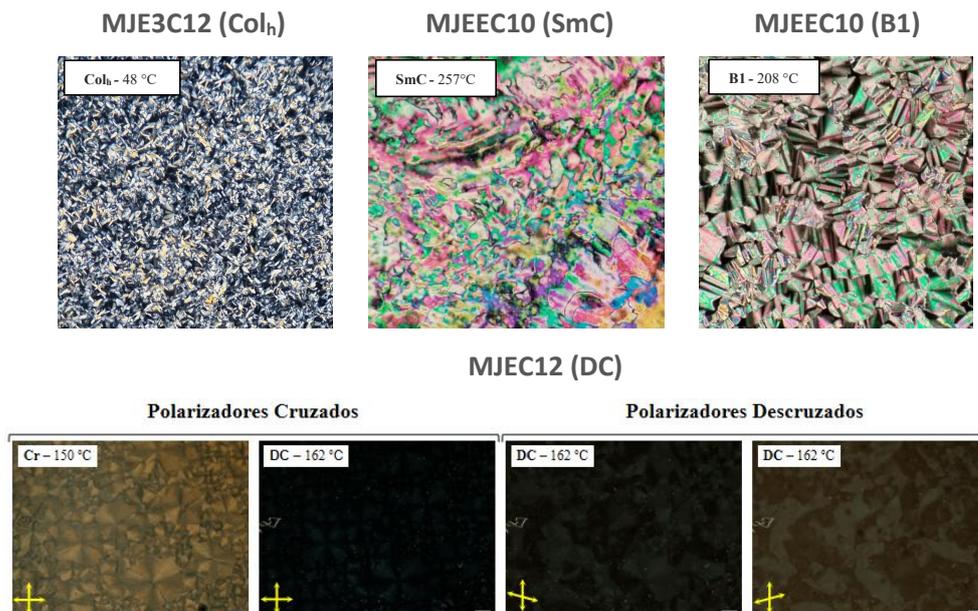
Tabela 1 – Transições de fase observadas para os produtos finais. Temperaturas determinadas por DSC.

T / °C		
MJOC12	A → R →	Cr <b>102</b> Iso Iso <b>99</b> Cr
MJEC12	A → R →	Cr <b>156</b> DC <b>174</b> Iso Iso <b>171</b> DC <b>140</b> Cr
MJE3C12*	A → R →	Col <sub>h</sub> <b>72</b> Iso Iso <b>55</b> Col <sub>h</sub>
MJEEC12	A → R →	Cr <b>177</b> B1 <b>254</b> SmC <b>266</b> Iso Iso <b>260</b> SmC <b>252</b> B1 <b>154</b> Iso

abreviações: A – aquecimento; R – resfriamento; Cr – sólido cristalino; B1 – mesofase Banana 1; DC – mesofase conglomerado escuro; Col<sub>h</sub> – mesofase colunar hexagonal; SmC – mesofase esmética C; Iso – líquido isotrópico. \*Valores determinados por MOLP.

Fonte: A autoria própria (2019).

Figura 3 – Texturas das mesofases dos produtos observadas por MOLP, no resfriamento a partir do estado líquido. As setas em algumas figuras, indicam a posição dos polarizadores.



Fonte: A autoria própria (2019).

No resfriamento a partir do estado líquido isotrópico, o MJEC12 apresentou uma textura de baixa birrefringência (quase isotrópica) e áreas claras e escuras alternadas (descruzando os polarizadores) indicando a formação de uma mesofase quiral (Figura 3), o Conglomerado Escuro (DC). Já o produto MJE3C12, com maior número de cadeias alifáticas terminais, apresentou-se como CL a temperatura ambiente, sendo observadas texturas que indicam uma mesofase do tipo Colunar Hexagonal ( $Col_h$ ). Por fim, o produto MJEEC12 apresentou um complexo polimorfismo, com uma mesofase SmC a altas temperaturas e uma mesofase B1 a temperaturas mais baixas, comportamento típico de CL do tipo curvado. Estes resultados até o momento, demonstram uma alta aplicabilidade do novo centro na síntese de CLs curvados.

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Quatro novas moléculas curvadas derivadas da unidade central dienona foram sintetizadas e purificadas com sucesso. O aumentando o comprimento das moléculas ( $MJOC12 < MJEC12 < MJEEC10$ ) levou a formação do comportamento de cristais líquidos curvados, com um complexo polimorfismo para o produto maior. Enquanto MJEC12 apresenta uma mesofase DC, para MJEEC10 são observadas as mesofases SmC e B1, comportamento típico de cristais líquidos curvados. Por outro lado, o aumento no número de cadeias (MJE3C12), gerou mesomorfismo discótico. Isso demonstra um sucesso no planejamento desse tipo de material e no uso do novo centro dienona, sugerindo ainda que existe um tamanho mínimo do produto para a estabilizar o comportamento líquido-cristalino com este centro. Novas moléculas estão sendo preparadas para aprofundar a investigação da influência do tamanho e da presença de outros grupos funcionais nas propriedades líquido-cristalinas de moléculas com este centro.

### AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos as seguintes organizações: UTFPR, CNPq, CAPES e INEO pelo auxílio financeiro; LAMAQ-UTFPR, Centro de RMN-UFPR e Prof. Hugo Gallardo pelo livre acesso aos equipamentos necessários.

### REFERÊNCIAS

GOODBY, J. W.; COLLINGS, P. J.; KATO, T.; TSCHERSKE, C.; GLEESON, H.; RAYNES, P. **Handbook of Liquid Crystals**. 2. ed. Indianapolis: Wiley, 2014

REDDY, R. A; TSCHERSKE, C. Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. **J. Mater. Chem.**, [s.l.], v. 16, n. 10, p.907-961, 2006.

WESTPHAL, E.; GALLARDO, H; SEBASTIÁN, N.; EREMIN, A.; PREHM, M.;  
TSCHERSKE, C. Liquid crystalline self-assembly of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole  
based bent-core molecules and the influence of carbosilane end-groups". **J.Mater.  
Chem C**, v.7(10), p.3064-3081, 2019.