

Dibenzalacetona: um novo centro rígido para cristais líquidos curvados

Dibenzalacetone: a new core for bent-shaped liquid crystals

RESUMO

Cristais líquidos (CLs) são substâncias que apresentam simultaneamente fluidez, característica do estado líquido, e organização molecular e anisotropia, características do estado sólido. Eles são amplamente investigados tanto na perspectiva científica, onde buscam-se novas aplicações, e agregar conhecimento à área, quanto na pesquisa de caráter tecnológico, na produção de dispositivos optoeletrônicos mais robustos e eficientes. Portanto, a finalidade desse trabalho foi sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades de CLs derivados da (1E,4E)-1,5-bis(4-hidroxifenil)-penta-1,4-dien-3-ona. O centro rígido foi sintetizado por dupla condensação aldólica entre a acetona e o 4-hidroxi-benzaldeído, em meio ácido. Alquilando o centro, gerou-se o produto MJOC12, enquanto as esterificações do centro geraram MJEC12, MJE2C12, MJE3C12 e MJEEC10. Os produtos foram caracterizados por RMN de ^1H e tiveram suas propriedades mesomórficas analisadas por DSC e por MOLP. O produto final MJOC12 não exibiu propriedades líquido cristalinas, fundindo diretamente para o líquido isotrópico. O aumento no número de cadeias alifáticas gerou o produto MJE3C12, um CL a temperatura ambiente, que apresentou mesofase colunar hexagonal, comportamento observado em CLs curvados policatenares. Já os produtos com centro rígido mais alongado (MJEC12 e MJEEC10) apresentaram um comportamento complexo, com mesofases típicas de CLs curvados. Esses resultados preliminares demonstram a versatilidade desse novo centro rígido curvado.

PALAVRAS-CHAVE: Cristais líquidos curvados. Síntese orgânica. Dibenzalacetona.

ABSTRACT

Liquid crystals (LCs) are substances that show simultaneously fluidity, characteristic of liquid state, and molecular organization and anisotropy, characteristic of the solid state. They are widely investigated both in the scientific perspective, where it seeks new applications, more versatile materials and to deepen the area knowledge, as well as in technological research, in the production of more robust and efficient optoelectronic devices. Therefore, the objective of this work was to synthesize and investigate LCs derived from the (1E,4E)-1,5-bis(4-hydroxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one core. The rigid core was synthesized through a double aldol condensation between acetone and 4-hydroxybenzaldehyde, in acidic medium. A direct alkylation reaction of the core generated the product MJOC12, while esterification generated MJEC12, MJE2C12, MJE3C12 and MJEEC10, having their purity confirmed by ^1H NMR. The mesomorphic properties of the products were investigated by POM and DSC. The product MJOC12 did not present liquid-crystalline characteristics, melting directly to the liquid state. The increase in the number of aliphatic chains generated the product MJE3C12, that exhibit a columnar hexagonal mesophase. This behavior is characteristic of bent-shaped polycatenar liquid crystal. On the other hand, the products MJEC12 and MJEEC10 show a complex behavior with bent-shaped mesophases. These preliminary results demonstrate the versatility of this core.

KEYWORDS: Bent-shaped liquid crystals. Organic synthesis. Dibenzalacetone.

Matheus Julian Cruz Gomes
matheus.julian.gomes@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Eduard Westphal
eduardw@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



INTRODUÇÃO

Os cristais líquidos (CLs), conhecidos como o 4° estado da matéria, são substâncias que apresentam simultaneamente fluidez, característica do estado líquido, e organização molecular e anisotropia, características do estado sólido. Eles são amplamente investigados tanto na perspectiva científica, onde buscam-se novas aplicações, materiais mais versáteis e agregar conhecimento à área, quanto na pesquisa de caráter tecnológico, na produção de dispositivos optoeletrônicos mais robustos e eficientes. A chave para compreender seu comportamento mesomórfico está na organização molecular, que é distinta de acordo com cada classe e subclasse dos cristais líquidos (GOODBY, 2014).

Dentre os diversos cristais líquidos conhecidos, um subgrupo que tem atraído muita atenção são os CLs curvados, comumente designados de “banana”. Em decorrência da sua estrutura curvada, eles podem gerar complexas formas de auto-organização molecular (ETXEBARRIA; ROS, 2008).

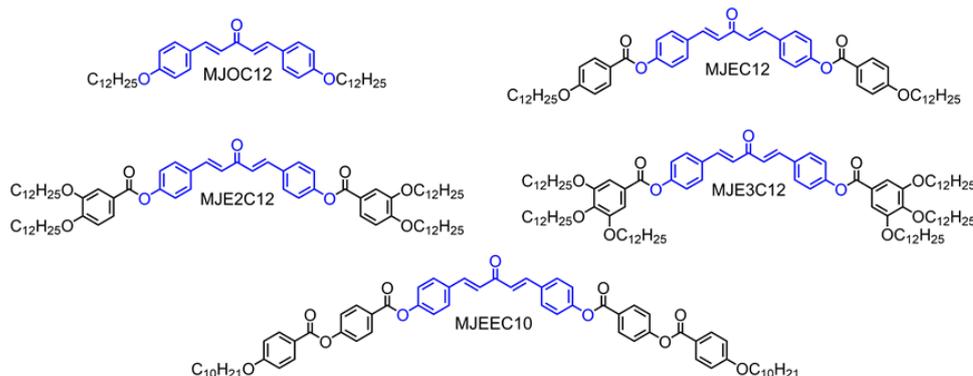
Além disso, para essa classe de CLs, foi observado que mesmo moléculas aquirais podem apresentar propriedades como ferroeletricidade e quiralidade macroscópica, até então observadas apenas para CLs quirais (CHAKRABORTY *et al.*, 2013; REDDY; TSCHERSKE, 2006; WALBA *et al.*, 2000).

Os estudos relacionados a CLs curvados são relativamente novos comparados a outras classes de CLs (ETXEBARRIA; ROS, 2008). Nesses compostos, a curvatura molecular normalmente é proveniente de um padrão específico de dissubstituição em sistemas aromáticos como em benzenos, naftalenos ou mesmo em heterociclos de cinco membros (WESTPHAL *et al.*, 2019). Menos comumente são empregados grupos não aromáticos como cetonas, grupos alifáticos, tiocompostos, entre outros (REDDY; TSCHERSKE, 2006).

Sendo assim, para contribuir com o conhecimento fundamental desse tipo de material, sobretudo no que diz respeito a relação entre estrutura molecular e propriedade, é importante estudar compostos com diferentes grupos geradores de curvatura (as unidades centrais) e blocos construtores alternativos (as unidades laterais), distintos dos tradicionalmente utilizados.

É neste contexto que o presente trabalho se insere, possuindo como objetivo central sintetizar um novo núcleo gerador de curvatura e através dele produzir moléculas curvadas com diferentes substituintes periféricos no intuito de estabilizar fases líquido-cristalinas. Todas as moléculas alvo foram sintetizadas a partir da unidade central curvada escolhida, a (1E,4E)-1,5-bis(4-hidroxifenil)-penta-1,4-dien-3-ona (em azul, Figura 1), e se diferem principalmente no tamanho da estrutura molecular, no número das longas cadeias terminais e nos tipos de grupos funcionais conectores (Figura 1). Como objetivos específicos destacam-se as caracterizações dos compostos intermediários e finais, as investigações das estabilidades térmicas e das transições entre estados físicos, as observações em microscópio óptico e a compreensão de como as mudanças estruturais afetam as propriedades dos produtos.

Figura 1 - Estruturas moleculares dos compostos finais realçando a unidade central geradora de curvatura em azul

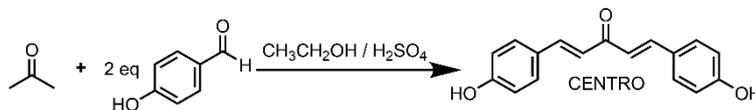


Fonte: Autoria própria (2020).

METODOLOGIA

Todos os produtos finais foram preparados a partir da unidade central sintetizada como mostra a Figura 2 a seguir, variando o intermediário e as condições reacionais para cada caso.

Figura 2- Síntese da unidade central

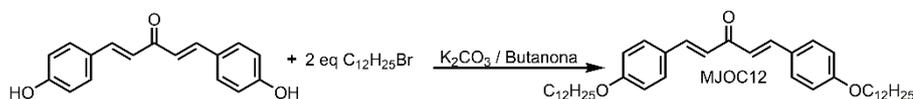


Fonte: Autoria própria (2020).

A partir da condensação aldólica entre a acetona e o 4-hidroxibenzaldeído em uma mistura de etanol e H_2SO_4 , o centro (1E,4E)-1,5-bis(4-hidroxifenil)penta-1,4-dien-3-ona, foi produzido com altos rendimentos (98%).

Através da alquilação direta do centro via eterificação de Williamson, empregando K_2CO_3 e butatona, foi gerado o produto **MJOC12** (Figura 3).

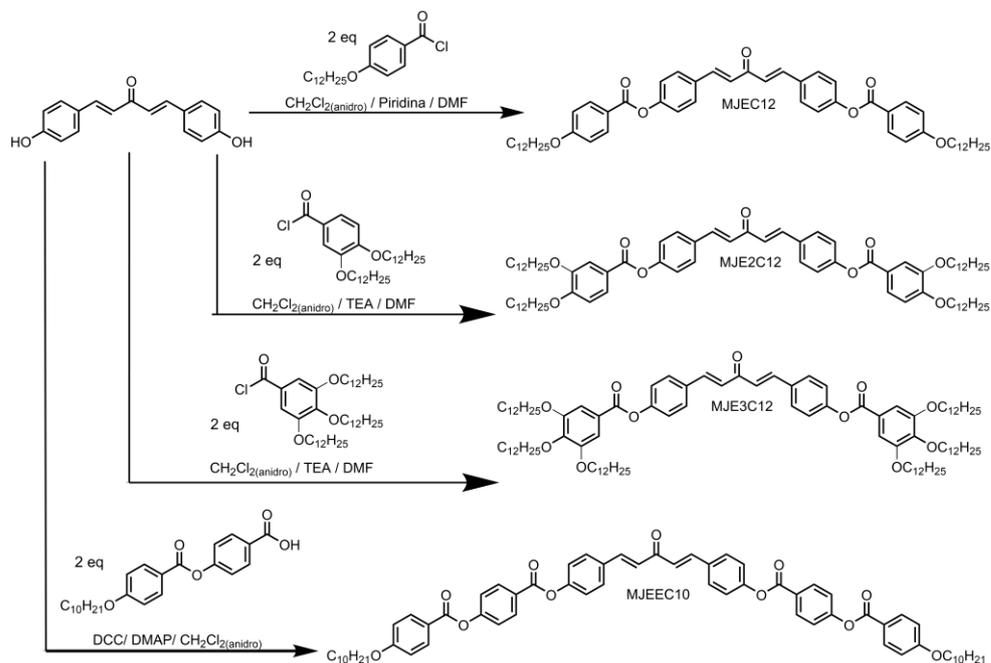
Figura 3- Síntese do produto **MJOC12**



Fonte: Autoria própria (2020).

Para a obtenção dos produtos **MJEC12**, **MJE2C12** e **MJE3C12**, os ácidos carboxílicos foram convertidos nos respectivos cloretos de ácido com $SOCl_2$, 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 1H . As reações e as dienonas sintetizadas estão apresentadas na Figura 4.

Figura 4 - Rota sintética resumida para os produtos finais **MJEC12**, **MJE2C12**, **MJE3C12** e **MJEEC10**.



Fonte: Autoria própria (2020).

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES LÍQUIDO-CRISTALINAS

Após as sínteses, purificações e caracterizações estruturais e de pureza dos produtos finais, esses tiveram suas propriedades térmicas e comportamento líquido-cristalino investigados por diversas técnicas apresentadas em sequência a seguir.

- A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para determinar a estabilidade térmica dos compostos;
- A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) foi empregada para caracterização das temperaturas de transição e caracterização preliminar das mesofases presentes nos produtos;
- Já a calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi aplicada para a determinação das entalpias de transições de fase e para comprovação das temperaturas de transição.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

COMPORTAMENTO LÍQUIDO-CRISTALINO

Os produtos finais tiveram seu comportamento térmico investigado através das análises de MOLP e DSC, estando os resultados sumarizados na . 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 **MJEEC10** apresentaram propriedades mesomórficas, conforme pode ser determinado pelas texturas observadas em MOLP e pelo comportamento via análises de DSC.

Tabela 1– Transições de fase observadas para os produtos final

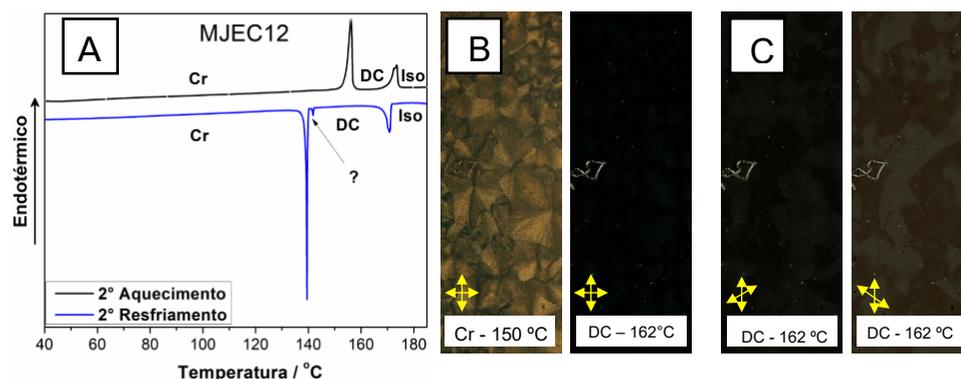
Transições ^{a,b} - T/ °C		
Molécula	Aquecimento	Resfriamento
MJOC12	Cr - 102 - Iso	Iso - 99 - Cr
MJEC12	Cr - 156 - DC - 174 - Iso	Iso - 171 - DC - 140 - Cr
MJE3C12	M _x - 11 - Col _h - 46 - Cr ₁ - 54 - Cr ₂ - 72 - Iso	Iso - 55 - Col _h - -3 - M _x
MJEEC10	Cr - 173 - B1 - 246 - SmC	SmC - 231 - B1 - 147 - Cr

^a Cr_x = Fases cristalinas; B1 = Mesofase Banana 1; Col_h = Mesofase Colunar hexagonal; DC = Mesofase Conglomerado escuro; Iso = Líquido isotrópico; M_x = fase desconhecida; SmC = Mesofase Esmética C. ^b Temperaturas determinadas por DSC durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento, empregando uma taxa de 10 °C.min⁻¹.

Fonte: Aatoria Própria (2020).

No resfriamento a partir do estado líquido isotrópico, o **MJEC12** apresentou uma textura (Figura 5, B) de baixa birrefringência (quase isotrópica). Ao descruzar levemente os polarizadores (conforme ilustrado nas Figura 5, C), áreas claras e escuras alternadas são observadas, indicando a formação de uma mesofase quiral, o Conglomerado Escuro (DC). O termograma (Figura 5, A) mostra as duas transições de fase para o composto **MJEC12**.

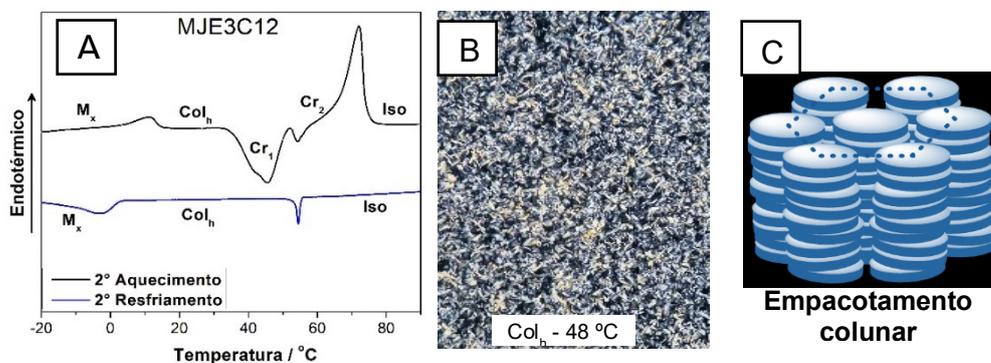
Figura 5 A: DSC do composto MJEC12; B e C: Texturas das mesofases do produto observadas por MOLP no resfriamento a partir do estado líquido. As setas indicam a posição dos polarizadores.



Fonte: Aatoria própria (2020).

Já o produto **MJE3C12**, com maior número de cadeias alifáticas terminais, apresentou-se como CL a temperatura ambiente, sendo observadas texturas (Figura 6,B) que indicam uma mesofase do tipo Colunar Hexagonal (Col_h) (Figura 6, C). O termograma (Figura 6, A) contém picos referentes as transições de fase que o composto **MJE3C12** apresenta no intervalo de temperatura estudado. No segundo aquecimento um comportamento complexo indica uma inicial cristalização do material com posterior fusão ao líquido isotrópico.

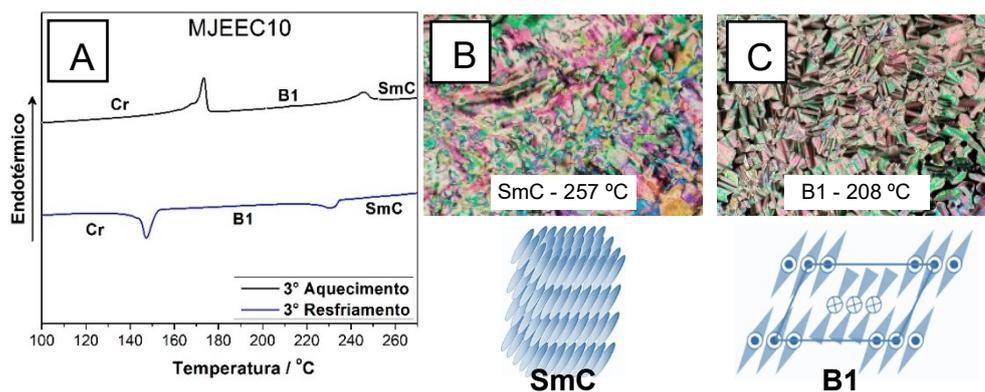
Figura 6 - A: DSC para o composto **MJE3C12**; B: Textura da mesofase do produto observada por MOLP no resfriamento a partir do estado líquido; C: Representação do empacotamento das moléculas na mesofase colunar hexagonal.



Fonte: Autoria própria (2020).

Por fim, o produto **MJEEC10** apresentou um complexo polimorfismo, com as texturas observadas (Figura 7, B e C) indicado uma mesofase SmC (Figura 7, B) a altas temperaturas e uma mesofase B1 (Figura 7, C) a temperaturas mais baixas, comportamento típico de CL do tipo curvado. O termograma a seguir (Figura 7, A) mostra as duas transições de fase para o composto **MJEEC10**.

Figura 7 - A: DSC para o composto **MJEEC10**; B: Textura da mesofase SmC do produto observada por MOLP no resfriamento a partir do estado líquido e representação do empacotamento das moléculas na mesofase SmC; C: Textura da mesofase B1 do produto observada por MOLP no resfriamento a partir do estado líquido e representação do empacotamento das moléculas na mesofase B1.

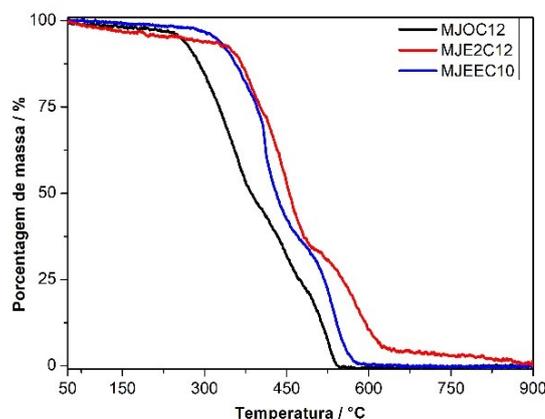


Fonte: Autoria própria (2020).

ESTABILIDADE TÉRMICA

Análises de termogravimetria (TGA) realizadas até o momento (Figura 8) com alguns dos produtos finais, indicam que os produtos apresentam boa estabilidade térmica considerando a temperatura em que 1% da massa do material foi perdida.

Figura 8 - Curvas das análises termogravimétricas realizadas até o momento.



Fonte: Autoria própria (2020).

O produto final **MJE2C12** já foi sintetizado e as análises das propriedades mesomórficas estão em andamento.

Estes resultados demonstram uma alta aplicabilidade e versatilidade do novo centro na síntese de CLs curvados, pois alguns compostos apresentaram comportamento mesomórfico e diferentes mesofases foram obtidas através das mudanças estruturais. .

CONCLUSÕES

Cinco novas moléculas curvadas derivadas da unidade central dienona foram sintetizadas e purificadas com sucesso. O aumento do 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 dibenzalacetona, 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, ao Gustavo e ao Wilson pelo tempo disponibilizado para realizar as análises.

REFERÊNCIAS

CHAKRABORTY, A. et al. Optical, dielectric and visco-elastic properties of a few hockey stick-shaped liquid crystals with a lateral methyl group. *Journal of Materials Chemistry C*, [S. l.], v. 1, n. 44, p. 7418–7429, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3tc31565g>. Acesso em: 07 out. 2020

ETXEBARRIA, J.; ROS, M. B. Bent-core liquid crystals in the route to functional materials. *Journal of Materials Chemistry*, [S. l.], v. 18, n. 25, p. 2919–2926, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b803507e>. Acesso em: 07 out. 2020

GOODBY, J. W. Introduction and Historical Developments. In: *Handbook of Liquid Crystals*. [S. l.]: American Cancer Society, 2014. p. 1–23. E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9783527671403.hlc001>. Acesso em: 07 out. 2020

REDDY, R. A.; TSCHERSKE, C. Bent-core liquid crystals: Polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. *Journal of Materials Chemistry*, [S. l.], v. 16, n. 10, p. 907–961, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b504400f>. Acesso em: 07 out. 2020

WALBA, D. M. et al. A Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerate Composed of Racemic Molecules. *Science*, [S. l.], v. 288, n. 5474, p. 2181–2184, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.288.5474.2181>. Acesso em: 07 out. 2020

WESTPHAL, E. et al. Liquid crystalline self-assembly of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole based bent-core molecules and the influence of carbosilane end-groups. *Journal of Materials Chemistry C*, [S. l.], v. 7, n. 10, p. 3064–3081, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8tc06591h>. Acesso em: 07 out. 2020