

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAROLINE SABRINA BATISTA WEBER

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES CONTENDO OS
NÚCLEOS ISOXAZOLINA E ISOXAZOL

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAROLINE SABRINA BATISTA WEBER

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLARES CONTENDO OS
NÚCLEOS ISOXAZOLINA E ISOXAZOL

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo
Orientador

Porto Alegre
2018

Dedico a todas as mulheres que lutam diariamente
por um espaço na ciência.
Para doce e pequena Elisa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma sempre estiveram ao meu lado e também àquelas que eu tive a sorte de conhecer nesses quatro anos de graduação. Ao meu orientador Aloir, que tornou possível esse trabalho e me fez conhecer e admirar o maravilhoso mundo dos cristais líquidos. Aos amigos do LaSOMI, ao Eric, à Luana, à Jú, à Gabriela e à Luma (à quem agradeço pelas valiosas orientações que sempre me ajudaram tanto, principalmente no período em que a Rafa esteve nos EUA). Um agradecimento especial à Rafa (agora Dra. Rafa), que me acolheu desde o início da iniciação científica (e da graduação), por ter me ajudado sempre, por ter me ensinado além da química e da física de cristais líquidos e, principalmente, por ter despertado em mim a vontade de seguir em diante no mundo da pesquisa; por ter me ensinado que o tempo é relativo. Meus agradecimentos à Jú, que além de colega de laboratório, é colega de curso e de apartamento, mas, principalmente, da vida. Por todas as conversas e companheirismo e por todas as coisas que me ensinou. Por ter ficado ao meu lado e encarado a vida comigo. À minha mãe, por entender minha ausência, e a Cassi e a Lilian, minhas irmãs e amigas, por serem as pessoas que são e por terem sempre lutado ao meu lado pelo nosso espaço no mundo. Ao Henrique, por todos esses anos, por ter sido tão compreensível e por ter me apoiado sempre. Ao vô Vivico, que embora não esteja mais aqui, foi o verdadeiro herói da vida da Lilian. Vô, obrigado por salvar vidas. Agradeço também ao CNPq, por tornar possível a execução desse trabalho; a todos aqueles professores que de alguma forma mudaram minha percepção sobre o curso e me fizeram seguir em diante no mundo da química.

“Enquanto não alcançares a verdade, não poderás corrigi-la. Porém, se não a corrigires, não a alcançarás. Entretanto, não te resignes.”

Do livro dos Conselhos

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e a caracterização de uma nova série de compostos líquido-cristalinos derivados de isoxazolininas/isoxazóis com estruturas curvas. Foram empregadas metodologias clássicas de síntese na preparação dos compostos finais, sendo a reação de cicloadição [3+2] 1,3 dipolar a etapa chave da rota sintética. A caracterização estrutural e térmica dos compostos sintetizados foi realizada por análises de RMN de ^1H e de ^{13}C , MOLP, DSC, DRX e voltagem triangular.

Três compostos da série apresentaram comportamento mesomórfico. Esse comportamento mostrou-se bastante dependente da presença do anel isoxazol nas estruturas. O composto nitro derivado do isoxazol apresentou mesofase CrE abaixo da temperatura ambiente e SmA em 124 °C. A amina derivada do isoxazol apresentou mesofase monotrópica SmA. Duas bases de Schiff foram sintetizadas, porém, somente o composto derivado do isoxazol apresentou mesofase B7 com comportamento antiferroelétrico.

Palavras-chave: estruturas curvas, isoxazolininas, isoxazóis, cicloadição [3+2] 1,3 dipolar, mesofase B7, comportamento antiferroelétrico.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of one new series of bent-shaped liquid crystalline compounds based on isoxazolines/isoxazoles. Classical synthetic methodologies were employed in the preparation of the target compounds, and the [3+2] 1,3-dipolar cycloaddition was a key step of the synthetic route. Structural and thermal characterization of the synthesized compounds was carried out by ^1H and ^{13}C NMR, POM, DSC, XRD and triangular voltage.

Three compounds in the series displayed mesomorphic behavior. This behavior was strongly dependent of the presence of the isoxazole ring. The nitro compound derived from isoxazole presented CrE mesophase below room temperature and SmA at 124 °C. The amine derived from isoxazole presented monotropic SmA mesophase. Two Schiff bases were synthesized, but only the compound derived from isoxazole presented B7 mesophase with antiferroelectric behavior.

Keywords: bent-shaped, isoxazolines, isoxazoles, [3+2] 1,3-dipolar cycloaddition, B7 mesophase and antiferroelectric behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular discótica com arranjo em colunas.....	17
Figura 2. Mesofases constituídas por moléculas calamíticas	18
Figura 3. Estrutura molecular do (S)-cinamato de 4-(4-decilóxibenzilidenoamino)-2-metilbutila (DOBAMBC).....	19
Figura 4. Primeiro composto líquido-cristalino sem carbono assimétrico com propriedades ferroelétricas e sua caracterização por voltagem triangular	19
Figura 5. Topologia obtida para um arranjo B7 por FFTEM	20
Figura 6. Os quatro diferentes tipos de arranjos de SmCP.....	21
Figura 7. Estruturas de cristais líquidos banana reportadas pela literatura	21
Figura 8. Representação esquemática da estrutura básica de mesógenos banana	22
Figura 9. Diagrama de energia das possíveis combinações entre os orbitais de fronteira das espécies 1,3-dipolar e dipolarófilo.....	26
Figura 10. Deslocamento químico dos hidrogênios das espécies 3,5 e 3,4-dissubstituídas	27
Figura 11. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da isoxazolina (4).....	27
Figura 12. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do isoxazol (5)	28
Figura 13. MOLP no resfriamento do composto (5)	29
Figura 14. MOLP no resfriamento do composto (9)	30
Figura 15. Termograma de DSC do composto (5) referente ao terceiro e ao quarto ciclo de aquecimento e resfriamento, respectivamente.....	31
Figura 16. Difrátogramas obtidos para o composto (5).....	32
Figura 17. Representação dos quadrupolos elétricos induzidos pela presença do grupo nitro no composto (5), favorecendo a interdigitação das moléculas em uma mesma camada (mesofase SmA).....	33
Figura 18. Padrão de SAXS e WAXS na mesofase B7 (200 °C) e na fase cristal (50 °C)	33
Figura 19. SAXS do composto (9) em diferentes temperaturas	34
Figura 20. Demonstração do comportamento ferro e antiferroelétrico e resposta eletro-óptica do composto (9).....	35

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

RMN de ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN de ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

MOLP – Microscopia Óptica de Luz Polarizada

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DRX – Difração de Raios X

SmA – Mesofase Esmética A

SmC – Mesofase Esmética C

N – Mesofase Nemática

N* – Mesofase Nemática Quiral

SmC* – Mesofase Esmética C Quiral

DOBAMBC – (S)-cinamato de 4-(4-decilóxi-benzilideno-amino)-2-metilbutila

SmCP – Mesofase Esmética C Polar

B1 – Mesofase B1

B2 – Mesofase B2

B3 – Mesofase B3

B4 – Mesofase B4

B5 – Mesofase B5

B6 – Mesofase B6

B7 – Mesofase B7

B8 – Mesofase B8

Sm – Mesofase Esmética

FFTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão com Criofratura

SmCP_F – Mesofase Esmética C Polar Ferroelétrica

SmCP_A – Mesofase Esmética C Polar Antiferroelétrica

SmC_s – Mesofase Esmética C Sinclínica

SmC_a – Mesofase Esmética C Anticlínica

SmC_sP_F – Mesofase Esmética C Sinclínica Polar Ferroelétrica

SmC_aP_F – Mesofase Esmética C Anticlínica Polar Ferroelétrica

SmC_sP_A – Mesofase Esmética C Sinclínica Polar Antiferroelétrica

SmC_aP_A – Mesofase Esmética C Anticlínica Polar Antiferroelétrica

CC – Centro Curvado

HOMO – Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia

LUMO – Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia

ppm – Partes por Milhão

J – Constante de Acoplamento

J_{gem} – Constante de Acoplamento Geminal

J_{cis} – Constante de Acoplamento *cis*

J_{trans} – Constante de Acoplamento *trans*

CDCl₃ – Clorofórmio Deuterado

CrE – Mesofase Cristal E

Cr – Fase Cristal

Cr1 – Fase Cristal 1

Cr2 – Fase Cristal 2

I – Fase Isotrópica

θ – Ângulo Teta

d_{100} – Espaçamento interplanar para uma família de planos com índices de Miller 100

d_{200} – Espaçamento interplanar para uma família de planos com índices de Miller 200

L – Comprimento Molecular

SAXS – Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

WAXS – Espalhamento de Raios X a Alto Ângulo

ITO – Óxido de Índio dopado com Estanho

δ – Deslocamento Químico

TMS – Tetrametilsilano

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVOS GERAIS	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 CRISTAIS LÍQUIDOS	16
3.2 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS	16
3.2.1 Cristais Líquidos Banana	18
3.2.2 Arquitetura de Cristais Líquidos Banana	21
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 ESTRATÉGIA DE SÍNTESE	24
4.2 SÍNTESE DOS INTERMEDIÁRIOS E DAS IMINAS FINAIS	25
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MOLÉCULAS LÍQUIDO CRISTALINAS	28
4.3.1 Caracterização por MOLP	28
4.3.2 Caracterização por DSC	30
4.3.3 Caracterização por DRX	32
4.3.4 Caracterização por Voltagem Triangular	34
5. CONCLUSÕES	36
6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
6.1 SÍNTESE DO ALDEÍDO	38
6.2 SÍNTESE DA OXIMA	38
6.3 SÍNTESE DO ALCENO	39
6.4 SÍNTESE DA ISOXAZOLINA	39
6.5 SÍNTESE DO ISOXAZOL	40
6.6 SÍNTESE DAS AMINAS	40
6.7 SÍNTESE DAS IMINAS	41
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

1. INTRODUÇÃO

A preparação de novos materiais líquido-cristalinos é bastante importante do ponto de vista do desenvolvimento tecnológico, uma vez que esses materiais podem apresentar uma rápida resposta eletro-óptica quando estimulados por um campo elétrico externo. O desenvolvimento de novas tecnologias, principalmente no que diz respeito à aplicação de moléculas líquido-cristalinas em *displays*, é essencial para contribuição do avanço científico da área. De forma geral, o estudo e entendimento dessas estruturas são os primeiros passos da pesquisa que, posteriormente, irá conferir aplicabilidade para essas moléculas.

Os cristais líquidos consistem em um comum exemplo de matéria macia. Esses materiais agregam características tais como a organização e anisotropia óptica dos sólidos e a mobilidade dos líquidos. Essas propriedades podem ser facilmente moduladas através de estímulos externos, como variação de temperatura ou aplicação de um campo elétrico. Por esse motivo, materiais líquido-cristalinos são muito empregados na fabricação de mostradores digitais, embora possuam outras aplicações em termos de tecnologia, tais como em lasers, semicondutores orgânicos e células solares.^{1,2}

Recentemente, uma nova classe de cristais líquidos tem se destacado nas mais diversas áreas da pesquisa científica, os chamados cristais líquidos banana. Esses materiais podem apresentar uma resposta eletro-óptica ainda maior que determinados tipos de materiais líquido-cristalinos. As fases do tipo banana que apresentam tal propriedade são, na verdade, fases do tipo esmétricas inclinadas e apresentam características físicas tais como ferroeletricidade e antiferroeletricidade. Logo, a investigação e estudo dessas estruturas tem se tornado uma área de crescente pesquisa após as constatações feitas por Niori e colaboradores em 1996, a respeito das propriedades que cristais líquidos banana podem apresentar. A partir de então, a síntese desses materiais tem sido um grande desafio para pesquisadores da área, principalmente para químicos orgânicos sintéticos.

A utilização dos núcleos isoxazolina/isoxazol para preparação de cristais líquidos banana é bastante interessante, uma vez que esses anéis ainda não foram reportados pela literatura como indutores de mesofases polares. A incorporação desses núcleos nas estruturas moleculares pode resultar em grandes mudanças em suas propriedades físicas e mesomórficas, uma vez que esses anéis são compostos por heteroátomos polarizáveis, apresentando grande polaridade resultante. Por esse motivo, a incorporação de anéis

isoxazolina/isoxazol às estruturas moleculares possui grande relevância na investigação do surgimento de mesofases do tipo banana.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e estudar as propriedades eletro-ópticas de cristais líquidos banana, através da arquitetura de estruturas que apresentam o anel isoxazolina/isoxazol como grupos conectores das moléculas sintetizadas.



isoxazolina



isoxazol

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Sintetizar os intermediários específicos para obtenção das iminas finais.
- ii. Investigar o comportamento térmico das estruturas líquido-cristalinas através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- iii. Identificar o arranjo líquido-cristalino correto das estruturas, através de medidas de espalhamento de Raios X.
- iv. Determinar as características eletro-ópticas das moléculas com mesofase do tipo banana, através da técnica de voltagem triangular.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

Cristais líquidos são materiais que apresentam comportamento intermediário entre os estados sólido e líquido da matéria. Por esse motivo, apresentam propriedades tais como birrefringência e fluidez.³ Os materiais líquido-cristalinos também podem ser chamados de mesomórficos, sendo suas fases denominadas de mesofases. Esses materiais podem ser classificados como liotrópicos, quando a mesofase é induzida através de um meio solvente, ou termotrópicos, quando a mesofase é induzida através da variação de temperatura no material. Neste trabalho, os cristais líquidos termotrópicos serão mais bem discutidos, uma vez que as moléculas aqui sintetizadas foram arquitetadas para apresentarem mesofase através da variação de temperatura.

3.2 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Moléculas líquido-cristalinas termotrópicas possuem algumas características estruturais importantes para que apresentem mesofase através da variação de temperatura. Dentre essas características estruturais, podemos citar a presença de um núcleo rígido central na molécula, o qual confere características anisotrópicas ao sistema. Ligadas a esse núcleo, porções que confirmam flexibilidade, como cadeias alquílicas, ou mesmo ligações simples entre os núcleos rígidos, são fundamentais para que o material exiba mesofase termotrópica. Além disso, a presença de alguns grupos laterais na molécula modula a faixa de temperatura na qual o material irá apresentar comportamento líquido-cristalino. Dentre as principais formas que as moléculas líquido-cristalinas termotrópicas podem exibir, destacam-se as formas de bastão (mesógenos calamíticos) e de disco (mesógenos discóticos). Além dessas formas citadas, também existem mesógenos de arquitetura não convencional, os quais podem apresentar forma de banana, por exemplo.

A organização das diferentes formas como estruturas também é estudada, uma vez que o arranjo estrutural é um fator determinante na indução do tipo de mesofase. Moléculas discóticas, por exemplo, possuem organização em colunas, sendo a mesofase desse arranjo chamada de mesofase colunar. A Figura 1 ilustra exemplos de moléculas discóticas e seus respectivos arranjos estruturais em colunas, a partir do empilhamento das estruturas na forma de disco.

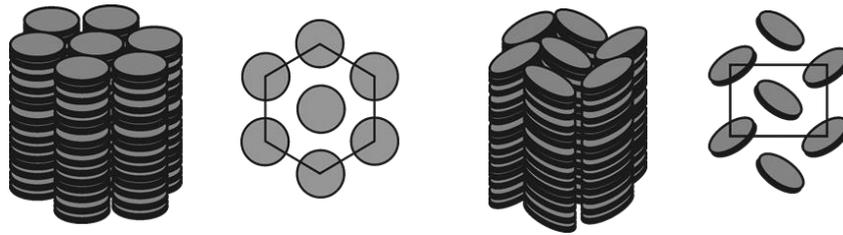


Figura 1. Estrutura molecular discótica com arranjo em colunas.

Quando as moléculas apresentam forma de bastão (calamíticas), elas podem apresentar mesofases de diferentes tipos. Essas mesofases podem ser mais ou menos ordenadas, no sentido de serem mais organizadas, como nas moléculas de um sólido, ou menos organizadas, como nas moléculas de um líquido (Figura 2). Dentre as moléculas calamíticas, as mesofases mais comuns são as esmética A (SmA), esmética C (SmC) e nemática (N). As fases esméticas se caracterizam por apresentarem ordem posicional, enquanto nas fases nemáticas observa-se ordem orientacional de longo alcance. Ainda, quando a estrutura molecular apresenta quiralidade, as mesofases são denominadas, por exemplo, de nemática quiral (N*), como é o caso da mesofase colestérica, ou também de esmética C quiral (SmC*). A mesofase SmC* é bastante importante do ponto de vista da aplicação em *displays*, uma vez que pode levar a formação de cristais líquidos ferroelétricos e antiferroelétricos⁴, os quais apresentam resposta eletro-óptica bastante rápida na presença de um campo elétrico aplicado. Nas mesofases esméticas, o arranjo se dá em camadas, embora não haja posição preferencial das moléculas dentro de cada uma delas. A principal diferença entre as fases esméticas A e C, está na disposição das moléculas dentro das camadas. Em mesofases SmA as moléculas encontram-se perpendiculares à camada, já em mesofases do tipo SmC as moléculas encontram-se inclinadas em relação à esse plano.⁵ Em mesofases do tipo N, as moléculas estão mais desorganizadas (organização mais próxima do isotrópico), embora estejam todas orientadas na mesma direção.

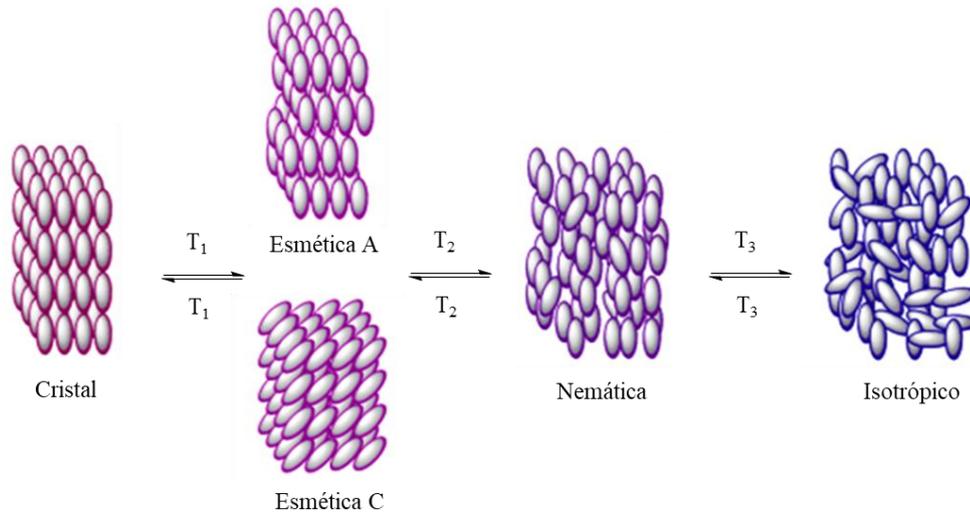


Figura 2. Mesofases constituídas por moléculas calamíticas.⁶

Neste trabalho, as mesofases constituídas por moléculas banana serão mais bem discutidas, uma vez que torna-se fundamental o entendimento acerca dessas estruturas para compreensão do tipo de arranjo líquido-cristalino que essas moléculas apresentam.

3.2.1 Cristais Líquidos Banana

Os cristais líquidos que são compostos por moléculas na forma banana são classificados como mesógenos de forma não convencional (Seção 3.2), uma vez que não se apresentam nas formas clássicas de bastão e de disco. Embora muitas moléculas com forma curva tenham sido sintetizadas desde o início do século XX, foi somente em 1996 que os mesógenos banana foram reconhecidos através de suas propriedades. Estima-se que de 1996 a 2005, mais de 200 artigos científicos foram publicados sobre cristais líquidos banana.⁷ O interesse na investigação desses materiais surge através da possibilidade de se encontrar fases SmC^* a partir de moléculas com nenhum centro assimétrico.⁸ Inicialmente, sabia-se que a ferroeletricidade (resposta de um material a um campo elétrico aplicado) era uma característica de moléculas que não continham centro de inversão. Meyer e colaboradores observaram que materiais ferroelétricos poderiam ser obtidos a partir de cristais líquidos que exibiam a mesofase SmC^* , uma vez que a inserção de um centro assimétrico à estrutura resultava na perda do centro de inversão da mesma.⁹ As evidências de Meyer e colaboradores foram observadas através da molécula apresentada na Figura 3. A medida de polarização espontânea dessa estrutura foi de 3 nC/cm^2 , valor considerado pequeno quando comparado à materiais que exibiam 100 nC/cm^2 , por exemplo.

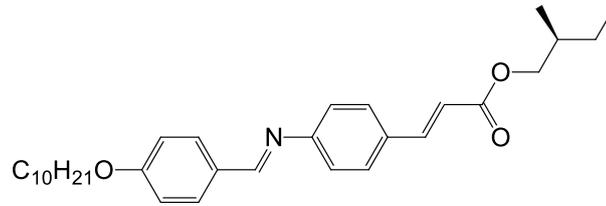


Figura 3. Estrutura molecular do (S)-cinamato de 4-(4-decilóxi benzilidenoamino)-2-metilbutila (DOBAMBC).

Na busca por materiais que exibissem maiores valores de polarização espontânea, Niori e colaboradores relataram o primeiro material líquido-cristalino ferroelétrico que não apresentava em sua estrutura um carbono quiral (Figura 4).⁸

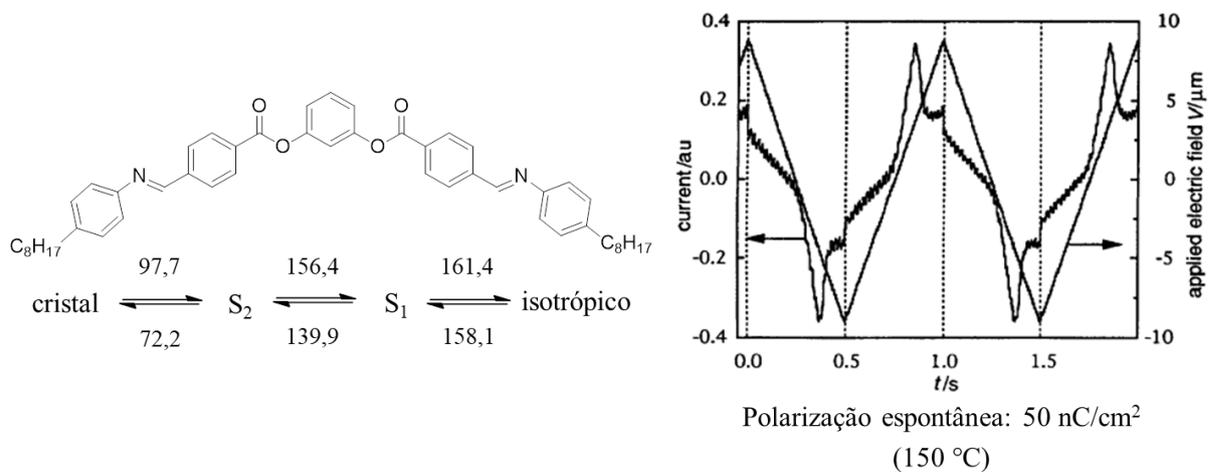


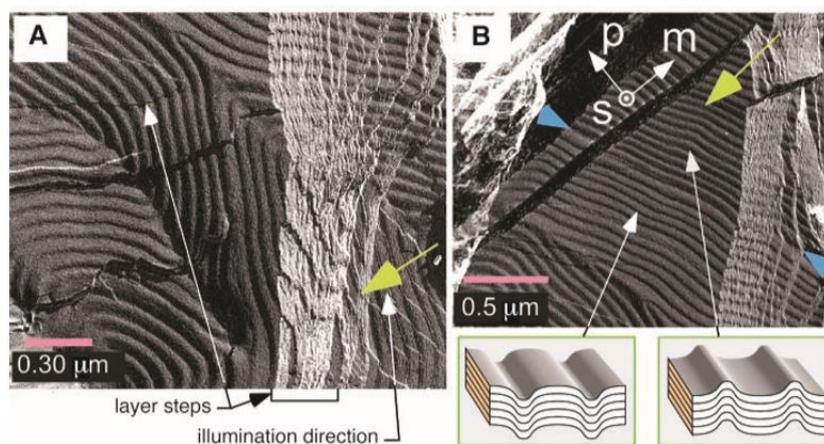
Figura 4. Primeiro composto líquido-cristalino sem carbono assimétrico com propriedades ferroelétricas e sua caracterização por voltagem triangular, comprovando sua ferroeletricidade.⁸

De fato, as evidências observadas por Niori aceleraram a busca pela obtenção e compreensão das propriedades dos mesógenos banana. De forma geral, a polarização espontânea apresentada por algumas moléculas curvas é resultado da polarização macroscópica que essas moléculas apresentam na presença de um campo elétrico. Essa propriedade de polarização é explicada através da perda do centro de inversão da molécula na mesofase, fazendo com que compostos aquirias apresentem quiralidade em determinada faixa de temperatura.¹⁰ Conforme diferentes estruturas de mesógenos banana foram sendo descobertas, nomearam-se as fases de B1 a B8. Quando a mesofase banana é inclinada e apresenta polaridade, ela é chamada de SmC polar (SmCP), conforme apresentado na Tabela 1.¹¹

Tabela 1. Estruturas e propriedades das mesofases banana (B1 a B8).

	Estrutura	Polar	Inclinação na Camada
B1	Colunar (modulada)	Usualmente não	Inclinada, não inclinada
B2	SmCP	Polar	Inclinada
B3	Sm (alta ordem)	Não polar	Não inclinada
B4	Nanofilamento helicoidal	Não polar	Não inclinada
B5	SmCP	Polar	Inclinada
B6	Intercalada	Não polar	Inclinada, não inclinada
B7	SmCP (modulada)	Polar	Inclinada
B8	SmCP	Polar	Inclinada

As mesofases do tipo B1 também podem apresentar resposta ao campo. Quando isso ocorre, a mesofase é chamada de B1 reversa. Ainda, a forma inclinada da B1 reversa também já foi reportada pela literatura.¹² Geralmente, compostos com cadeias alquílicas mais curtas apresentam mesofase do tipo B1⁷, embora estudos recentes tenham mostrado arranjos desse tipo em compostos contendo cadeias alquílicas com oito carbonos.¹³ Ao lado da mesofase B1, a B7 também é uma mesofase modulada, significando que apresentam padrões de difratogramas diferentes das mesofases que não possuem qualquer tipo de modulação. Na Figura 5, a modulação de um arranjo B7 pode ser melhor visualizada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão com criofratura (*Freeze-Fracture Transmission Electron Microscopy* – FFTEM).¹⁴ Nessa técnica, a topologia da mesofase pode ser obtida através do congelamento da amostra. Nas mesofases, as unidades líquido-cristalinas não apresentam posições fixas como nos cristais, sendo assim, a técnica precisa ser realizada através da preparação da amostra pelo congelamento da mesofase com propano líquido.^{13,15}

**Figura 5.** Topologia obtida para um arranjo B7 por FFTEM.¹⁴

Os arranjos do tipo B2, B5, B7 e B8 são mesofases que apresentam resposta ao campo. Sendo assim, elas podem apresentar propriedades ferro ou antiferroelétricas, sendo denominadas por SmCP_F ou SmCP_A , respectivamente. Ainda, como nessas mesofases as moléculas apresentam-se inclinadas em relação à camada, elas podem possuir arranjos do tipo sinclínico (SmC_s) ou anticlínico (SmC_a). Esses arranjos dizem respeito à inclinação das moléculas entre duas camadas adjacentes. Através das propriedades de ferro e antiferroeletricidade e dos arranjos sinclínico e anticlínico, essas mesofases podem apresentar quatro diferentes tipos de classificação: SmC_sP_F , SmC_aP_F , SmC_sP_A , SmC_aP_A (Figura 6).

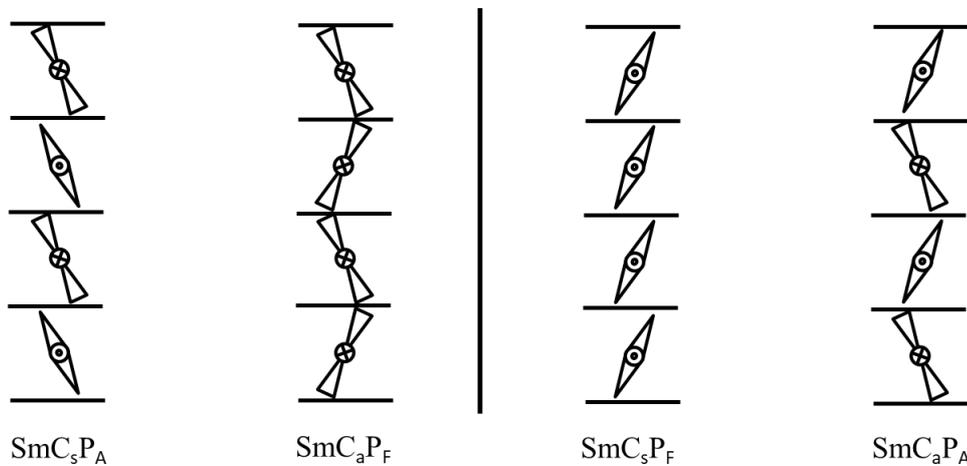


Figura 6. Os quatro diferentes tipos de arranjos de SmCP. Na Figura, a direção do dipolo resultante é representada pelo ponto (.) e pelo xis (x).

3.2.2 Arquitetura de Cristais Líquidos Banana

Estruturas do tipo banana são geralmente arquitetadas através da ligação covalente de dois braços mesogênicos nas posições 2,7 do naftaleno ou 1,3 do benzeno (Figura 7).

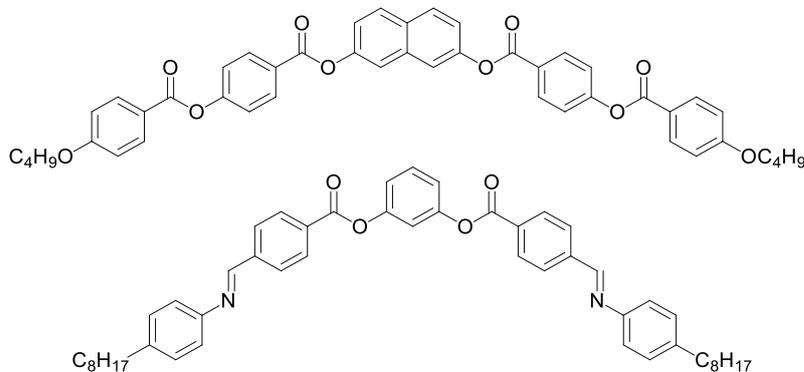


Figura 7. Estruturas de cristais líquidos banana reportadas pela literatura.^{16,17}

Embora esses sejam os principais núcleos utilizados na síntese e obtenção de mesógenos banana, existem outros núcleos que possibilitam a curvatura necessária ($\alpha = 105^\circ$)

a 140°), como alguns anéis heterocíclicos. Na Figura 8, **CC** representa o centro curvado da molécula, enquanto **A**, **A'**, **B** e **B'** são os grupos fenila, que podem estar presentes em quantidades distintas da representada através da Figura 8. Ainda, **X**, **X'**, **Y** e **Y'** são grupos conectores, como éteres, azos, iminas e alcenos, por exemplo. As terminações **Z-R** e **Z'-R'** podem ser éteres, por exemplo, como representado para molécula com **CC** derivado do naftaleno na Figura 7. As porções **R** e **R'** são compostas, geralmente, por cadeias alquílicas alifáticas, embora existam outros grupos que possam ser utilizados, como nitrilas, por exemplo.

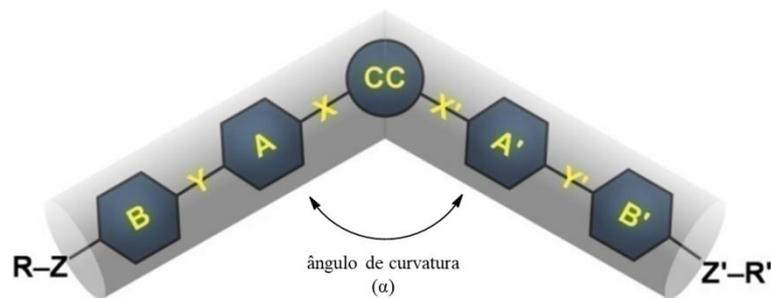


Figura 8. Representação esquemática da estrutura básica de mesógenos banana. Na representação, **CC** é o centro curvado, **A**, **A'**, **B** e **B'** são unidades fenila, **X**, **X'**, **Y**, **Y'**, **Z** e **Z'** são grupos conectores e **R** e **R'** são grupos terminais.¹⁸

Todos os fatores apresentados interferem no tipo de arranjo estrutural da mesofase obtida. O **CC** da molécula, os conectores utilizados, o número de anéis fenila, o número de carbonos das cadeias alquílicas alifáticas, entre outros, influenciam na indução de determinado tipo de mesofase.

Embora alguns heterociclos tenham sido utilizados na síntese e obtenção de mesofases do tipo banana, ainda não existem relatos na literatura da utilização de anéis isoxazolina/isoxazol como reais candidatos na preparação de cristais líquidos polares, fato que torna o estudo acerca destes compostos bastante importante do ponto de vista de síntese e caracterização.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) é uma das primeiras técnicas utilizadas para investigação do tipo de arranjo líquido-cristalino, uma vez que essa técnica permite a visualização da textura que o material exibe durante a mesofase. Embora seja possível a comparação da textura obtida com aquelas reportadas pela literatura, são necessárias outras técnicas de caracterização para confirmar a identificação da mesofase.

Ainda assim, a análise por MOLP representa umas das principais técnicas de caracterização de cristais líquidos.

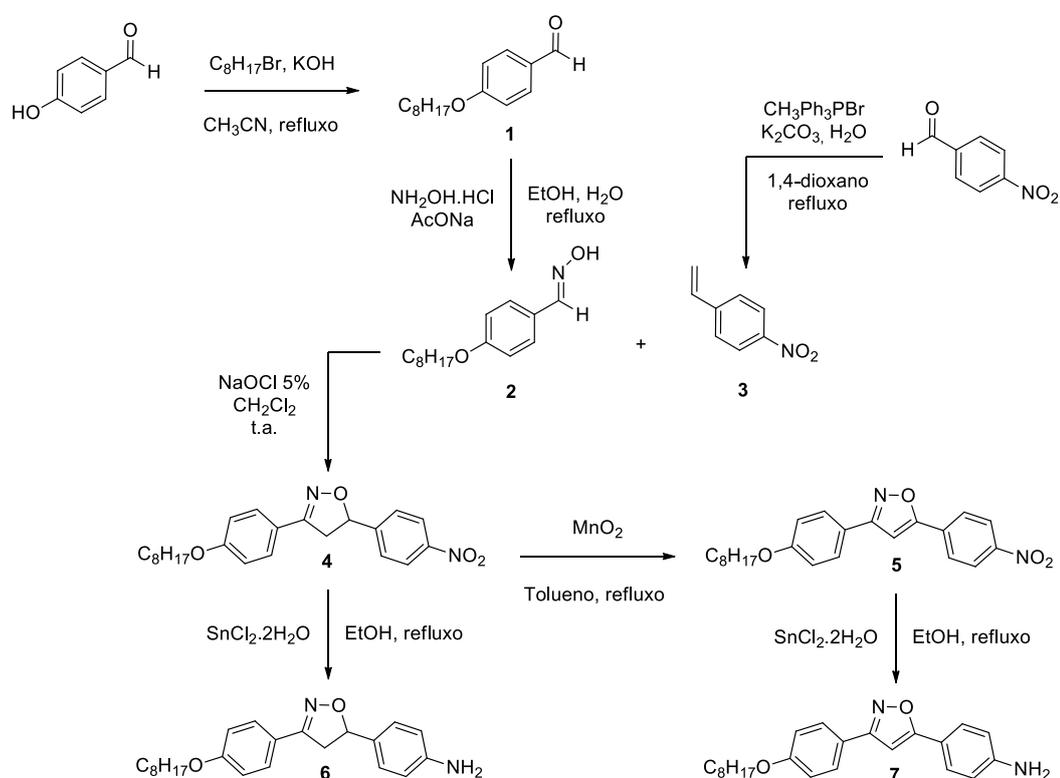
Outra técnica utilizada é a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Através da análise de DSC é possível obter informações importantes para caracterização do material, como a entropia envolvida no processo de transição de fase. A obtenção dos termos entrópicos é importante por estabelecer relações com os estados de organização líquido-cristalinos. Além da caracterização por DSC, a análise de difração por Raios X (DRX) também é utilizada, pois permite a correta determinação da estrutura do cristal líquido.

A voltagem triangular é outro tipo de técnica de caracterização, embora seja mais específica para determinados tipos de materiais, uma vez que fornece informações das propriedades ferro ou antiferroelétricas da estrutura, ou seja, fornece a resposta da molécula em relação a um campo elétrico aplicado, concedendo o valor de polarização espontânea do material. Além das técnicas aqui descritas, existem outras ainda mais específicas que podem ser utilizadas, como a microscopia eletrônica de transmissão com criofratura (Seção 3.2.1) que pode fornecer informações bastante valiosas a respeito da topologia das mesofases. De forma geral, as análises por MOLP, DSC e DRX são as técnicas primordiais de caracterização dos materiais líquido-cristalinos em geral, não só daqueles que exibem mesofase do tipo banana.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

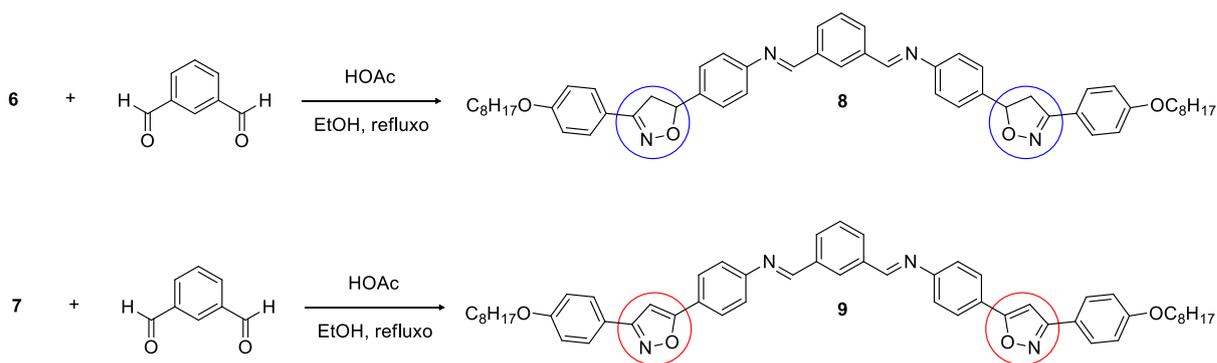
4.1 ESTRATÉGIA DE SÍNTESE

Visando a obtenção de moléculas que exibam mesofases SmCP, foram sintetizadas duas bases de Schiff, onde os anéis isoxazolina/isoxazol fazem parte da estrutura molecular sintetizada como grupos conectores (Seção 3.2.2). A estratégia para síntese desses produtos utiliza como metodologia sintética principal a reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre óxidos de nitrila (gerado *in situ*) e alcenos. No Esquema 1, são mostradas todas as etapas de síntese realizadas para obtenção das aminas (**6**) e (**7**).



Esquema 1. Rota sintética para obtenção das aminas.

As bases de Schiff finais são obtidas a partir da reação das aminas com aldeído isoftálico, sob catálise ácida (Esquema 2).

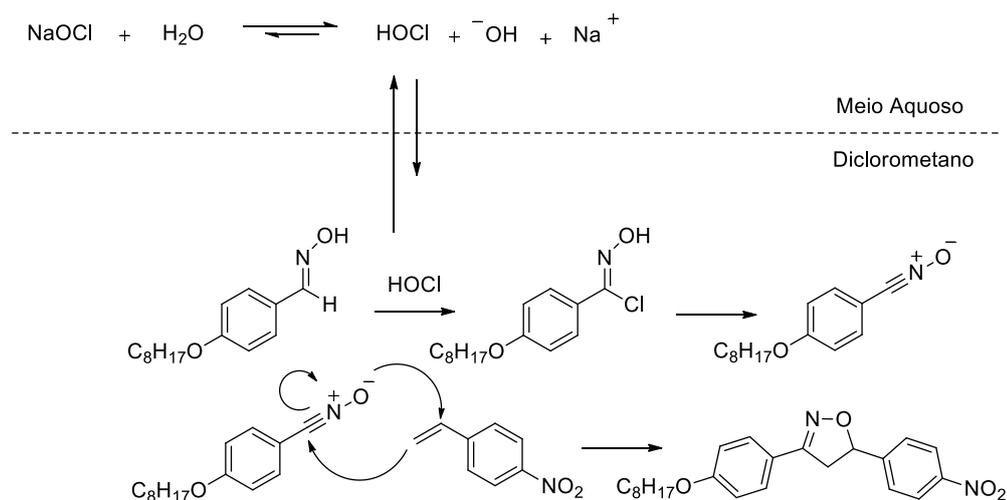


Esquema 2. Síntese das bases de Schiff.

Com base na estratégia de síntese, serão descritas nas próximas seções as reações de obtenção dos intermediários e dos produtos finais.

4.2 SÍNTESE DOS INTERMEDIÁRIOS E DAS IMINAS FINAIS

A rota sintética se inicia com a preparação do aldeído (**1**), através da reação de alquilação do 4-hidroxibenzaldeído. A partir da obtenção do aldeído (**1**), a oxima (**2**) é sintetizada, conforme mostrado anteriormente na Seção 4.1 (Esquema 1). O alceno (**3**) é sintetizado através da reação de Wittig, utilizando-se o 1,4-dioxano como solvente. O procedimento utilizado resultou na obtenção de 70% do produto, rendimento considerado satisfatório, uma vez que outras variações da reação de Wittig foram testadas para síntese do produto (**3**) com rendimentos inferiores a 20%. A confirmação de obtenção dos produtos foi realizada através da análise dos espectros de RMN de ^1H . Posteriormente, a reação de ciclocadição é realizada entre os intermediários (**2**) e (**3**) obtidos anteriormente. Essa etapa é bastante importante do ponto de vista da obtenção dos materiais líquido-cristalinos, uma vez que o anel isoxazolina formado atuará como um grupo conector do sistema imínico final. O mecanismo de formação do anel isoxazolina é mostrado no Esquema 3. A formação de ácido hipocloroso no meio reacional contribui para formação da cloro-oxima, intermediário que é posteriormente convertido em óxido de nitrila. A espécie formada reage com o alceno, de forma concertada, gerando o anel isoxazolina.



Esquema 3. Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.

A reação concertada depende das interações dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) da espécie 1,3 dipolar (óxido de nitrila) e do dipolarófilo (alceno), como também da magnitude dos índices de Fukui.¹⁹ Nesse caso, devido à baixa energia do LUMO do óxido de nitrila, a interação orbitalar ocorrerá entre o LUMO dessa espécie com o HOMO do alceno (combinação de menor energia), conforme mostrado na Figura 9.

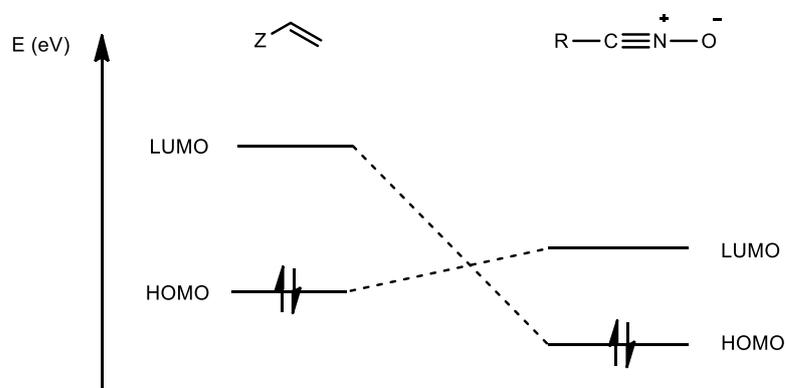


Figura 9. Diagrama de energia das possíveis combinações entre os orbitais de fronteira das espécies 1,3-dipolar e dipolarófilo.

Porém, embora nesse caso ocorra preferencialmente a formação do regioisômero 3,5-dissubstituído, em alguns casos o regioisômero 3,4-dissubstituído também pode ser observado. Todas essas variações podem ser observadas através do espectro de RMN de ¹H. A Figura 10 mostra os diferentes deslocamentos químicos dos hidrogênios das espécies 3,5 e 3,4 dissubstituídas.

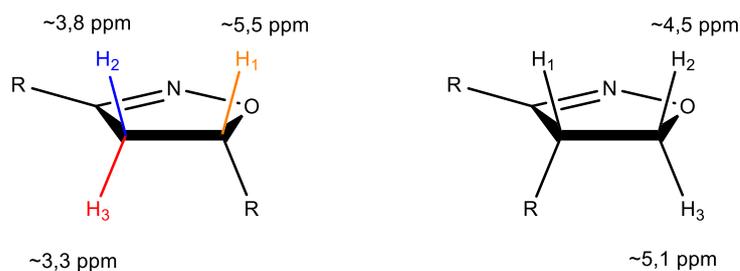


Figura 10. Deslocamento químico dos hidrogênios das espécies 3,5-dissubstituída (esquerda) e 3,4-dissubstituída (direita).

Na Figura 11 é apresentado o espectro de RMN de ^1H da isoxazolina (**4**). Os sinais referentes aos hidrogênios destacados na Figura 10 foram expandidos. Esses sinais correspondem a duplos dubletos devido ao acoplamento geminal entre os hidrogênios diastereotópicos e ao acoplamento *cis* e *trans* entre os hidrogênios dos carbonos vizinhos. Através do espectro de RMN da Figura 11 é possível perceber que apenas a espécie 3,5-dissubstituída foi formada durante a reação de cicloadição. Ainda, através do cálculo das constantes de acoplamento e sabendo-se que $J_{\text{gem}} > J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$ é possível atribuir os sinais expandidos aos hidrogênios destacados na Figura 10. Os valores das constantes de acoplamento foram 16,5, 11,0 e 7,5 Hz, para J_{gem} , J_{cis} , J_{trans} , respectivamente.

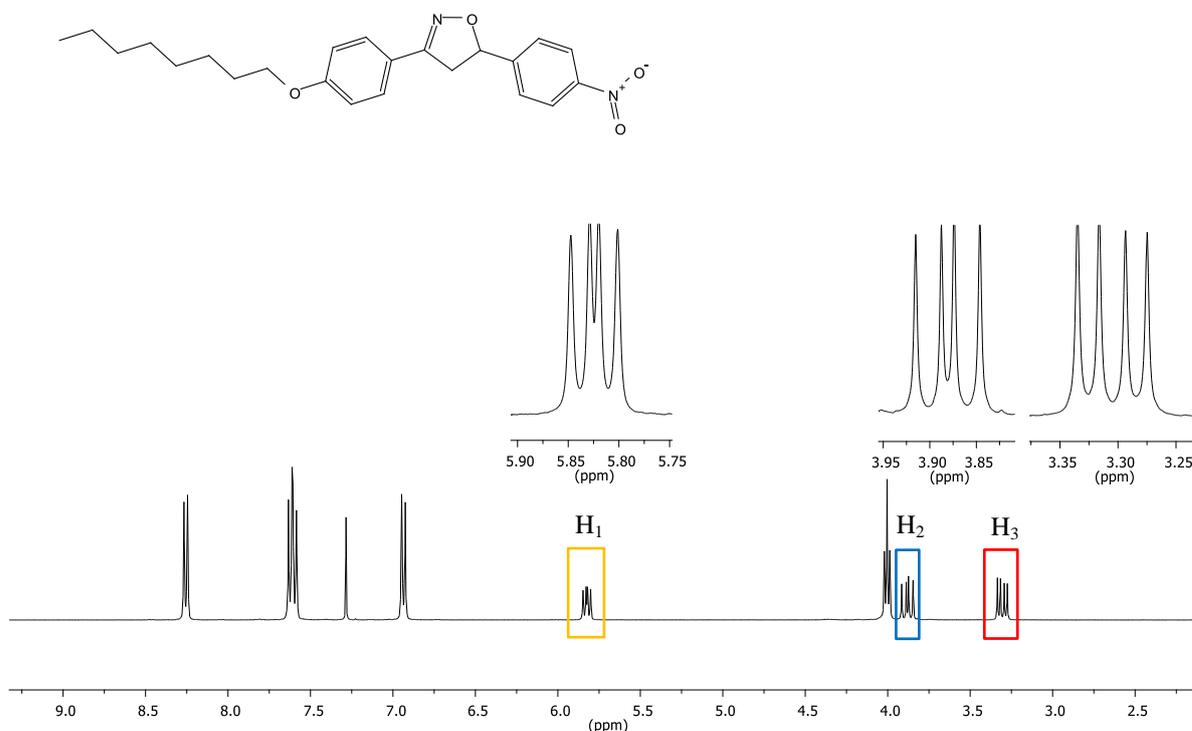


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da isoxazolina (**4**).

Parte do intermediário (**4**) é oxidado para formação do isoxazol (**5**). A confirmação da obtenção do produto é realizada via análise do espectro de RMN de ^1H (Figura 12), onde o singlete relativo ao hidrogênio do isoxazol é destacado.

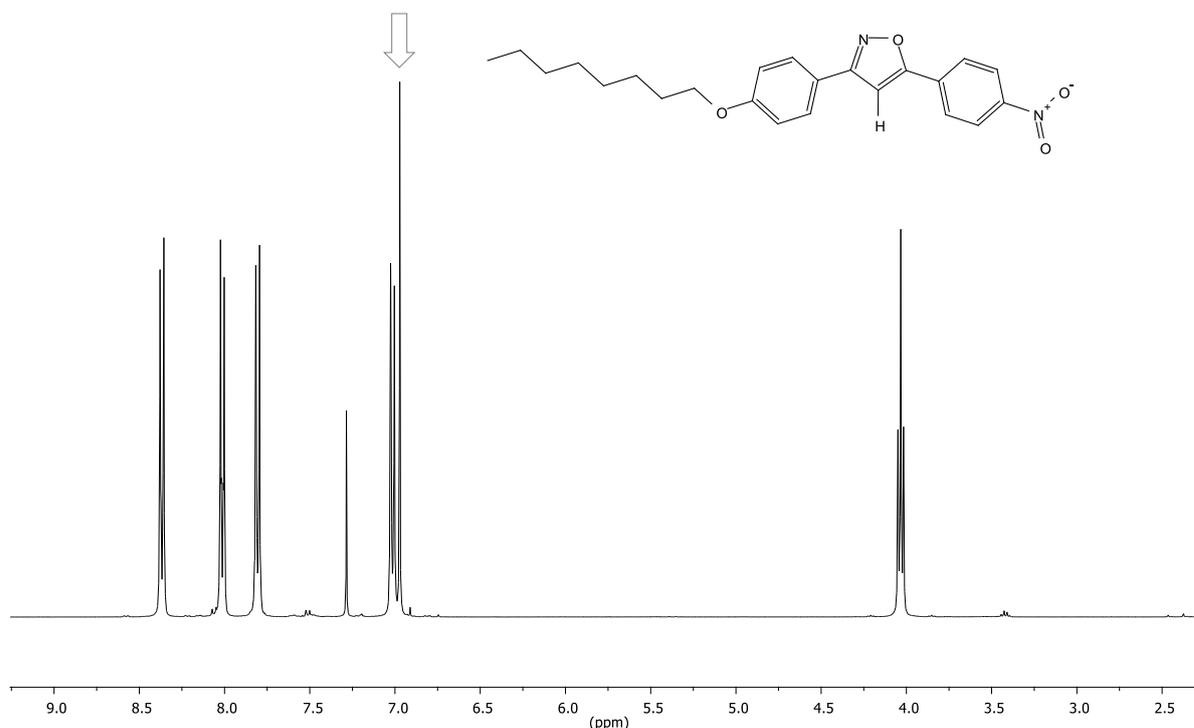


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do isoxazol (**5**).

A última etapa de síntese dos intermediários é a reação de redução do grupo nitro, onde os produtos (**4**) e (**5**) são reduzidos às respectivas aminas (**6**) e (**7**). Os compostos finais são obtidos a partir da reação das aminas (**6**) e (**7**) com aldeído isoftálico (comercial), sob catálise ácida (Esquema 2).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MOLÉCULAS LÍQUIDO CRISTALINAS

4.3.1 Caracterização por MOLP

Como mencionado anteriormente (Seção 3.3), a técnica de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), é uma das principais técnicas de caracterização de cristais líquidos. A obtenção da textura da mesofase é essencial para identificação das diferentes fases líquido-cristalinas. O composto nitro (**5**), derivado do isoxazol, apresentou comportamento mesomórfico caracterizado por MOLP. Esse composto apresentou mesofase do tipo cristal E (CrE), como também arranjo do tipo SmA. O arranjo do tipo CrE é uma fase líquido-cristalina

mais organizada do que as fases esmétricas.¹³ Nesse tipo de arranjo, as moléculas encontram-se ortogonais em relação ao plano da camada, enquanto em mesofases esmétricas as moléculas encontram-se inclinadas com $0^\circ < \theta < 90^\circ$ em relação a esse plano. A organização estrutural de um CrE é muito próxima da organização dos sólidos cristalinos (Figura 13).

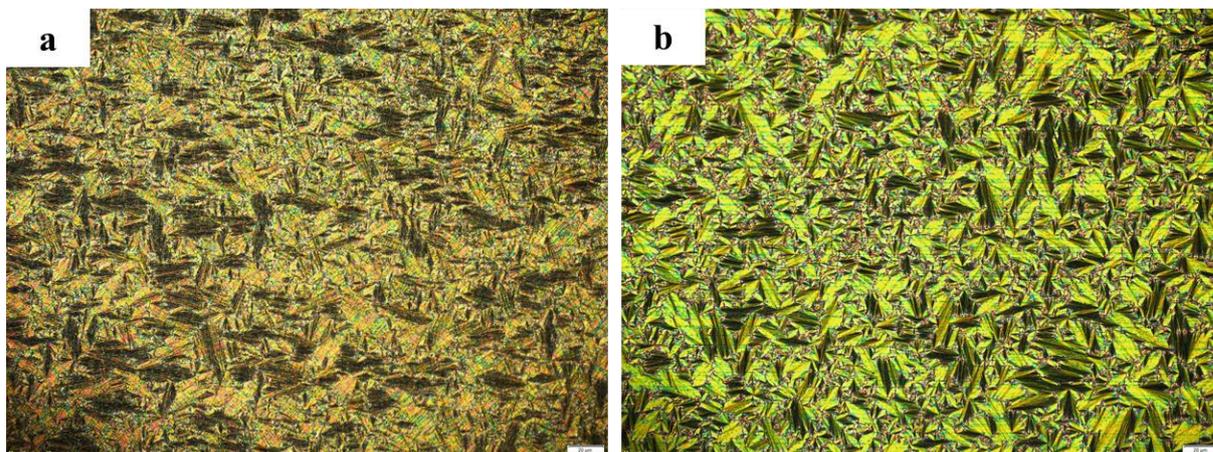


Figura 13. MOLP no resfriamento do composto (5). Ambas as texturas foram obtidas a partir da amostra alinhada com taxa de resfriamento de 10 °C/min. Em (a) mesofase CrE em 120 °C e em (b) mesofase SmA em 194 °C.

A amina (7) derivada do isoxazol também apresentou arranjo do tipo SmA, embora a mesofase seja monotrópica, ou seja, o arranjo líquido-cristalino somente pode ser observado no resfriamento. As texturas obtidas para o composto (9) mostraram que, possivelmente, a mesofase da base de Schiff derivada do isoxazol seja do tipo banana com arranjo B7. Essas evidências foram posteriormente comprovadas através de outras técnicas de caracterização, porém, através da análise por MOLP, alguns domínios característicos do arranjo B7 puderam ser visualizados, como aqueles descritos por Heppke e colaboradores²⁰ (Figura 14). Esses domínios assemelham-se a “correntes” que podem ser visualizadas através das texturas de MOLP para compostos B7 durante o resfriamento da amostra.

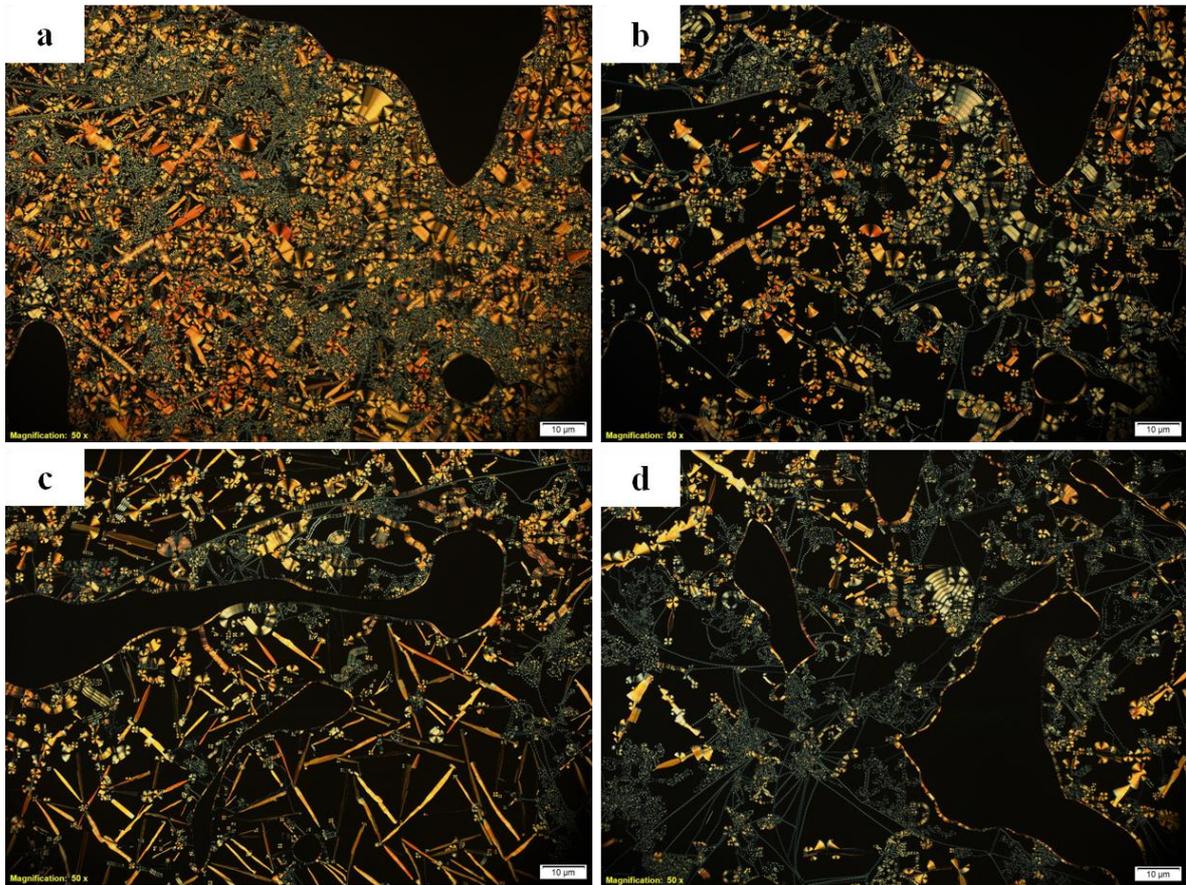


Figura 14. MOLP do composto (9) obtido com taxa de resfriamento de 10 °C/min. Em (a) textura da mesofase B7 a 200 °C e em (b), (c) e (d) logo após o resfriamento do isotrópico a 225 °C.

As texturas obtidas para os compostos que apresentaram comportamento líquido-cristalino foram bastante importantes do ponto de vista de identificação das mesofases. Além disso, as texturas observadas na Figura 14 são compatíveis com aquelas observadas na literatura para mesofases B7 em outros compostos.^{21,22,23,24} Nas próximas seções, serão apresentadas outras técnicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho.

4.3.2 Caracterização por DSC

O comportamento térmico dos cristais líquidos sintetizados também foi investigado através da análise de DSC. O termograma obtido para o composto nitro isoxazol é apresentado na Figura 15.

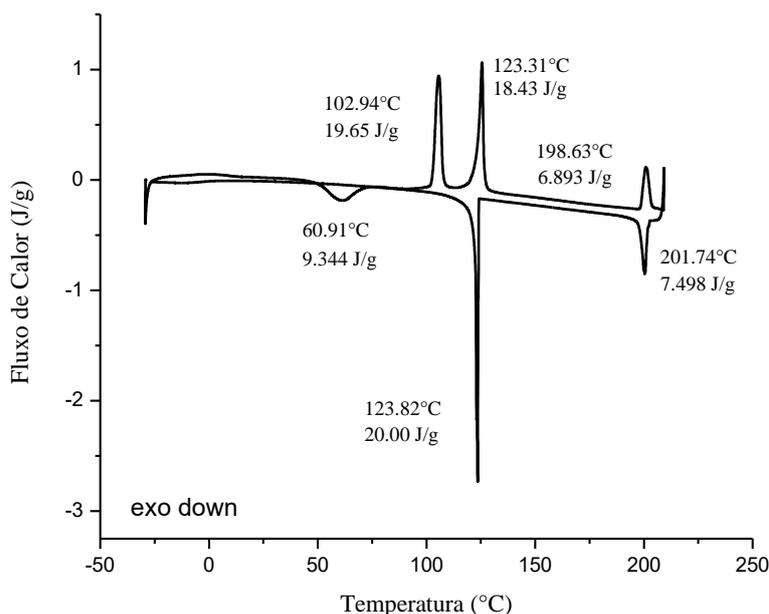


Figura 15. Termograma de DSC do composto (5) referente ao terceiro e ao quarto ciclo de aquecimento e resfriamento, respectivamente.

É possível perceber, através da análise do termograma, as transições isotrópico → SmA e SmA → CrE (resfriamento). O calor associado à transição do líquido para fase esmética é menor do que aquele associado à transição da fase esmética para fase CrE. O calor requerido para estrutura adquirir organização do tipo CrE deve ser necessariamente maior, uma vez que nessa fase as moléculas que compõem a estrutura tridimensional do arranjo possuem organização muito próxima do sólido cristalino. A Tabela 2 apresenta as energias envolvidas nas principais transições dos três compostos da série que apresentaram comportamento mesomórfico caracterizado por DSC. As ligações de hidrogênio na amina (7) justificam os valores de entalpia maiores referentes à transição da fase esmética para cristal.

Tabela 2. Entalpias e entropias de transição referentes ao quarto ciclo de resfriamento para os compostos (5), (7) e (9).

Nitro (5)			Amina (7)			Imina (9)		
Transição	ΔH (Kcal/mol)	ΔS (cal/mol.K)	Transição	ΔH (Kcal/mol)	ΔS (cal/mol.K)	Transição	ΔH (Kcal/mol)	ΔS (cal/mol.K)
I 202 SmA	0,71	1,49	I 112 SmA	0,25	0,65	I 251 B7	2,53	4,83
SmA 124 CrE	1,89	4,75	SmA 92 Cr2	3,78	10,36	B7 176 Cr	3,69	8,23

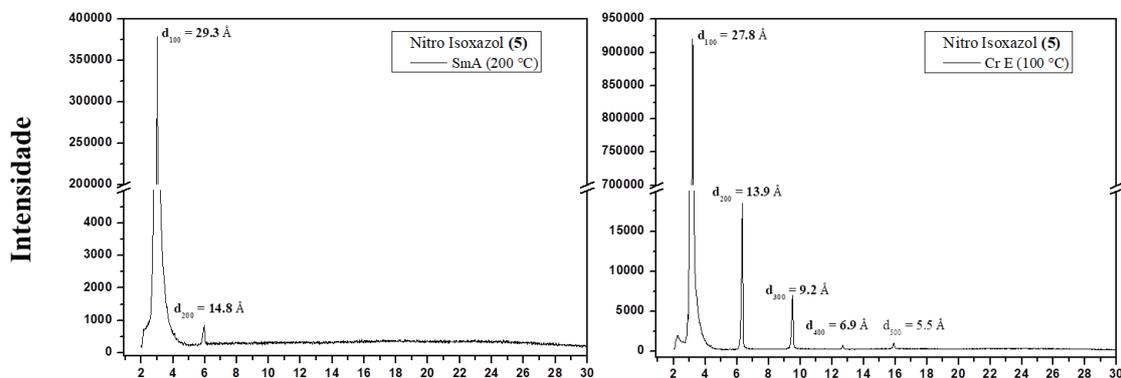
Os valores de entalpia e entropia foram obtidos através das Equações (1) e (2), respectivamente, apresentadas abaixo. Além disso, é possível perceber através dos valores de entalpia associados à transição I \rightarrow B7, que a mesofase é bastante fluída, embora seja necessária uma quantidade de energia maior para que essa transição ocorra do que nas transições para fases SmA (Tabela 2).

$$\Delta H \text{ (Kcal/mol)} = \Delta H \text{ (J/g)} \times M \text{ (g/mol)} \times 0,000239 \text{ (1)}$$

$$\Delta S \text{ (cal/mol)} = \Delta H \text{ (Kcal/mol)} / (T_{\text{onset}} + 273) \times 1000 \text{ (2)}$$

4.3.3 Caracterização por DRX

Os compostos líquido-cristalinos também foram caracterizados através de medidas de espalhamento de Raios X. Para o composto nitro derivado do isoxazol, foram obtidos difratogramas no resfriamento do composto. Foram registrados oito difratogramas em diferentes temperaturas (Anexos), a fim de analisar-se o comportamento das fases SmA e CrE. Para fins de discussão, dois difratogramas são apresentados na Figura 16.



20

Figura 16. Difratogramas obtidos para o composto (5).

O difratograma obtido para fase SmA (200 °C) mostra a indexação dos picos, onde $d_{100} = 29,3 \text{ \AA}$. Através da comparação desse valor (altura da camada) com o valor de comprimento molecular do composto (5) ($L = 25,3 \text{ \AA}$, obtido através do software ChemBio3D Ultra), é possível perceber algumas relações. Primeiramente, a diferença entre a altura da camada e o comprimento molecular é de aproximadamente 4 \AA , o que indica que as moléculas encontram-se interdigitadas em uma mesma camada. Esse modelo pode ser melhor visualizado através da Figura 17.

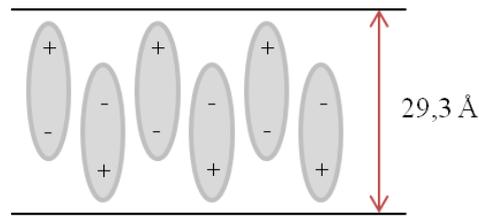


Figura 17. Representação dos quadrupolos elétricos induzidos pela presença do grupo nitro no composto (5), favorecendo a interdigitação das moléculas em uma mesma camada (mesofase SmA).

Além disso, a relação entre d_{100}/d_{200} (Figura 16), fornece, aproximadamente, um valor inteiro como resultado, indicando que a organização da mesofase ocorre através de camadas. Como é possível perceber que a mesofase não é inclinada através da textura obtida por MOLP, é coerente prever que ela é ortogonal. Ainda, comparando-se os difratogramas da Figura 16 a 200 °C (SmA) e a 100 °C (CrE), é possível observar o aumento do número de picos presentes na análise do CrE. Isto está de acordo com o esperado, uma vez que o aumento da cristalinidade referente à maior organização da mesofase CrE resulta em um maior número de reflexões no difratograma. A análise do difratograma obtido para o composto (7) é semelhante ao realizado para o composto (5), uma vez que ambas as moléculas exibiram mesofase do tipo SmA. A mesofase B7 do composto (9) também foi investigada através de medidas de espalhamento de Raios X (Figura 18).

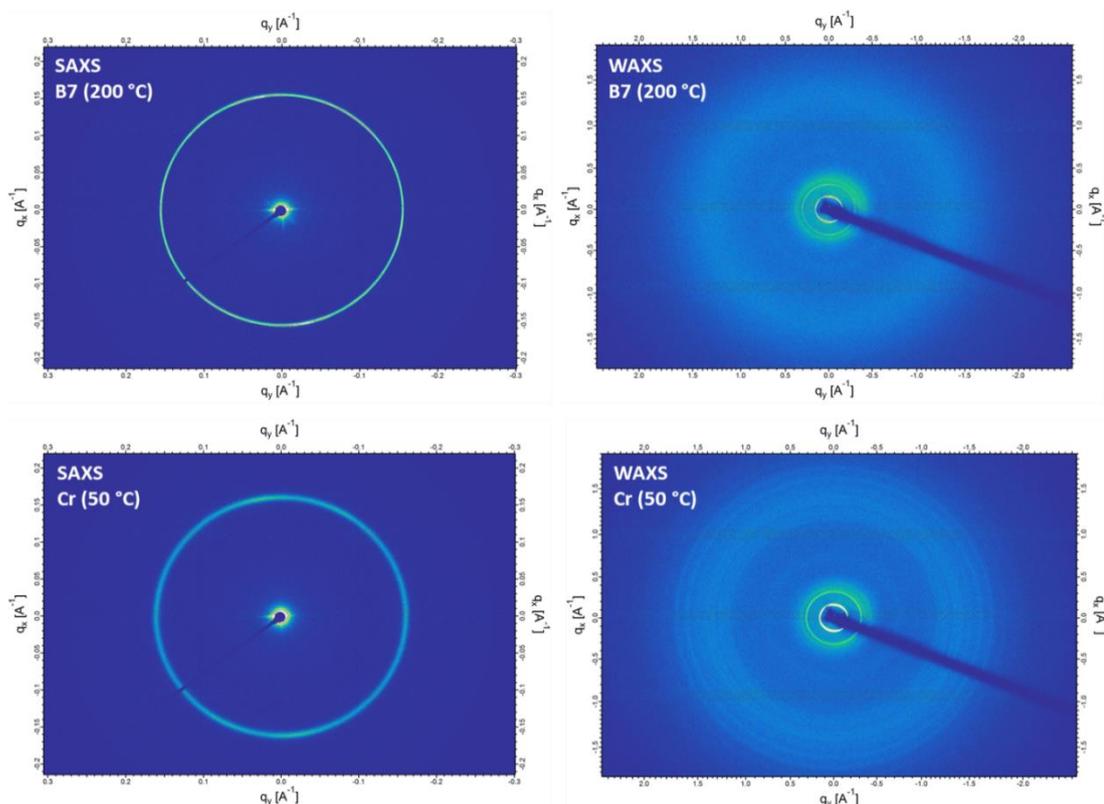


Figura 18. Padrão de SAXS e WAXS na mesofase B7 (200 °C) e na fase cristalina (50 °C).

É possível perceber a diferença entre o espalhamento de DRX na região de baixo e alto ângulo (SAXS e WAXS, respectivamente) para o composto (9) a 200 °C (mesofase). As duas medidas mostram apenas um pico para o composto na mesofase, porém, é importante perceber que o pico que aparece na curva de WAXS é bastante alargado, indicando que existe uma desordem das moléculas dentro de uma mesma camada, o que está de acordo com o esperado para uma mesofase SmCP modulada, como é o caso da mesofase B7 (Seção 3.2.1). Além disso, a análise por SAXS e WAXS a 50 °C mostrou um aumento no número de picos (aumento no número de reflexões), o que está de acordo com o esperado para fase cristalina. Ainda, o difratograma do composto (9) na região de baixo ângulo é apresentado na Figura 19.

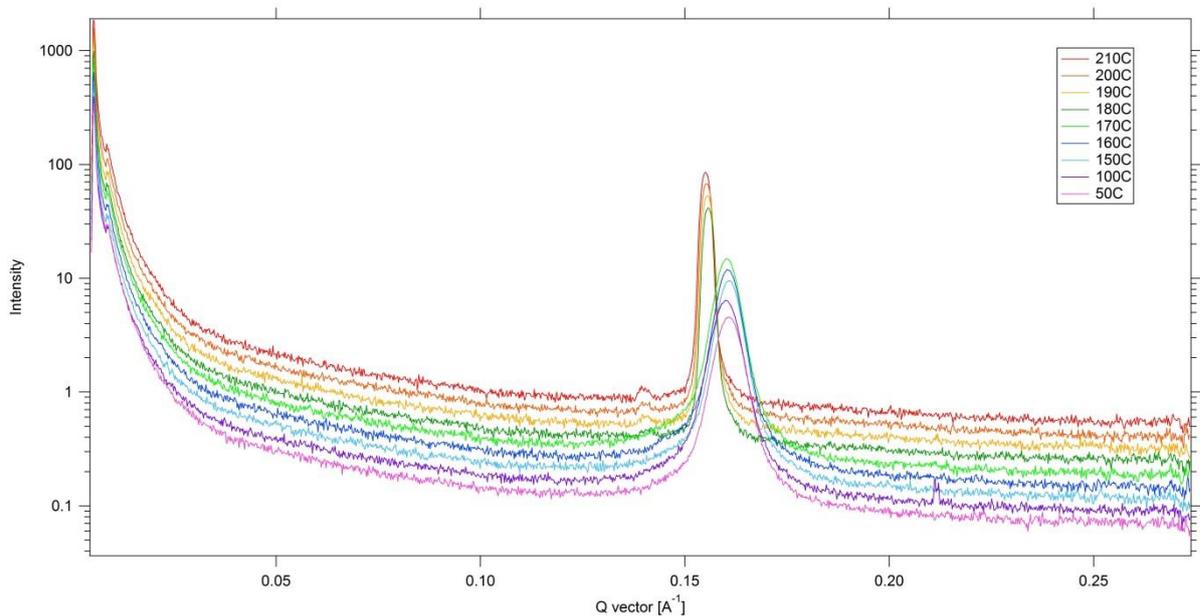


Figura 19. SAXS do composto (9) em diferentes temperaturas.

A partir da análise do difratograma da Figura 19 é possível perceber a contração das camadas com a transição da mesofase B7 para fase cristalina, evidenciado pelos maiores valores de q (eixo x) no SAXS. A distância no espaço recíproco (q) é definida pela Equação (3) abaixo, onde é possível perceber a relação inversa entre q e d , onde d representa a distância no espaço real.

$$q = 2\pi / d \quad (3)$$

4.3.4 Caracterização por Voltagem Triangular

A fim de se estudar a propriedade de polarização macroscópica da imina final com arranjo B7, a técnica de voltagem triangular foi realizada através do preenchimento de uma cela contendo eletrodos de ITO (óxido de índio dopado com estanho). A amostra encontra-se

alinhada nesse material devido à presença das poliimidas na superfície do vidro. Através da voltagem triangular é possível detectar a resposta elétrica que o material apresenta. Quando um campo elétrico é aplicado sobre a amostra, as moléculas podem responder de duas maneiras: orientando-se a favor do campo e permanecendo nesse estado ordenado mesmo após a retirada do campo elétrico, ou orientando-se a favor do campo e voltando ao seu estado inicial após a retirada do campo elétrico. No segundo caso, o retorno das moléculas ao estado de ordenamento inicial gera mais um sinal de polarização, que pode ser visualizado através da análise por voltagem triangular. Ou seja, no primeiro caso, denomina-se que o material é ferroelétrico, apresentando apenas um sinal de polarização e, no segundo caso, denomina-se que o material é antiferroelétrico, apresentando dois sinais de polarização. A partir dos resultados obtidos para o composto **(9)** é possível afirmar que o material apresenta resposta antiferroelétrica (Figura 20).

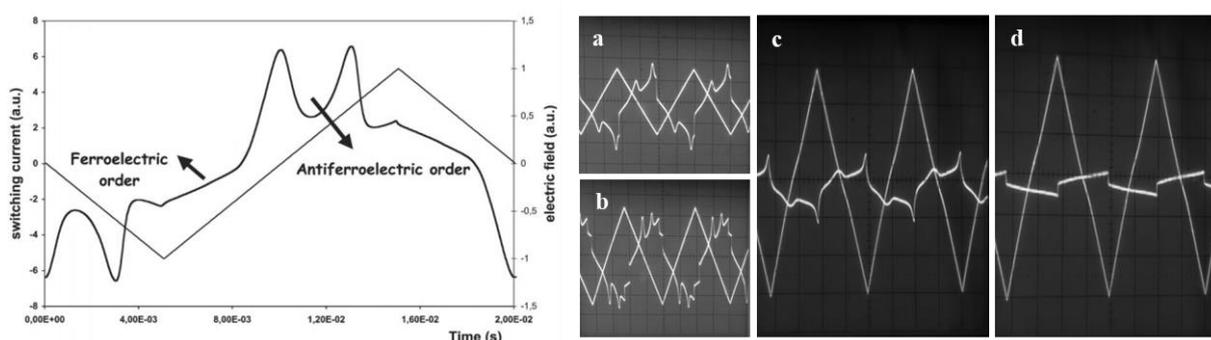


Figura 20. Demonstração do comportamento ferro e antiferroelétrico²⁵ e resposta eletro-óptica do composto **(9)** obtida a partir da utilização de uma onda triangular de 500 Hz de frequência. **(a)** 75 V, **(b)** 125 V, **(c)** e **(d)** 60 V.

A partir da análise dos resultados de voltagem triangular apresentados na Figura 20, é possível perceber a resposta antiferroelétrica do material na mesofase B7 (Figura 20-a). Além disso, quando a voltagem aumenta de 75 V para 125 V é possível perceber um terceiro sinal de polarização (Figura 20-b). Esse padrão obtido já foi reportado pela literatura para mesofases do tipo banana com arranjo B7.²⁰ A transição B7 → Cr pode ser melhor visualizada através da Figura 20-c, onde o material apresenta perda parcial do sinal de polarização. Na Figura 20-d, o sinal de polarização é perdido, uma vez que a amostra encontra-se na fase cristal, não apresentando resposta eletro-óptica. O valor de polarização medido para o composto **(9)** foi de 126 nC/cm², o que está de acordo com o observado para compostos com resposta antiferroelétrica do tipo banana.²⁰

5. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou a síntese e a caracterização de uma nova série de compostos líquido-cristalinos. Três compostos desta série apresentaram comportamento mesomórfico. O composto nitro derivado do isoxazol apresentou mesofase CrE abaixo da temperatura ambiente e mesofase SmA em 124 °C. A amina derivada do isoxazol apresentou mesofase monotrópica SmA. A imina final sintetizada, também derivada do isoxazol, apresentou mesofase do tipo banana com arranjo B7 e resposta antiferroelétrica. A partir dos resultados, foi possível perceber uma forte dependência da presença do anel isoxazol na indução de mesofases. Essa dependência pode estar relacionada com o fato de o anel isoxazol apresentar planaridade, o que facilita o empacotamento de tais estruturas na faixa de temperatura de mesofase desses compostos. Além disso, o comportamento térmico dos cristais líquidos também foi estudado através das análises de MOLP e DSC. Através das análises por DRX foi possível identificar corretamente as mesofases sugeridas através da análise das texturas obtidas por MOLP. A imina final derivada do isoxazol também foi caracterizada por voltagem triangular, apresentando valor de polarização de 126 nC/cm². Ainda, é importante destacar que um material com características antiferroelétricas foi obtido através de uma estrutura que não apresenta centro assimétrico, ou seja, a existência da mesofase banana induz uma quiralidade macroscópica na estrutura, fazendo com que o material responda a um campo elétrico aplicado. O fato do composto nitro derivado do isoxazol ter apresentando mesofase abaixo da temperatura ambiente torna a aplicação desse material em dispositivos eletrônicos mais viável, uma vez que é possível obter uma resposta elétrica do material mesmo a temperatura ambiente. A síntese e a caracterização dos compostos líquido-cristalinos são os primeiros passos na pesquisa que irá, posteriormente, conferir aplicabilidade para essas moléculas.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todas as moléculas sintetizadas neste trabalho foram preparadas e purificadas no Laboratório de Síntese Orgânica e Materiais Inteligentes (LaSOMI – UFRGS).

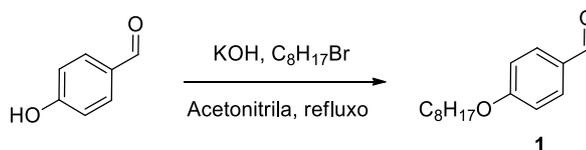
Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram obtidos em espectrômetros Varian Inova 300, Varian VNMRs 300, Bruker Avance 400 (Instituto de Química – UFRGS) e Bruker Avance-III 300 (NMR Facility – Chemistry and Biochemistry Department – CU Boulder). Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno para os espectros de RMN de ^1H e em relação ao CDCl_3 para os espectros de RMN de ^{13}C . Colocou-se entre parênteses a multiplicidade dos sinais (s = singleto, d = dubleto, dd = duplo dubleto, t = tripleto, m = multiplete), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz).

O comportamento térmico dos produtos obtidos foi observado em um microscópio óptico modelo Olympus BX 41 acoplado a uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP-90 F 982 T, utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (Instituto de Química – UFRGS). As análises de DSC foram realizadas em um aparelho DSC Q2000 produzido pela *TA Instrument*, utilizando-se gás nitrogênio com vazão de $50\text{ mL}/\text{min}$ e taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sem isotermas (Laboratório Multiusuário de Análise Térmica – LAMAT – UFRGS). As análises foram obtidas através de quatro ciclos de aquecimento/resfriamento.

As análises de difração de Raios X foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e no Departamento de Física da Universidade do Colorado em Boulder (Soft Materials Research Center - Department of Physics – CU Boulder). Utilizou-se um difratômetro X'Pert-PRO (PANalytical) com feixe linear monocromático (K_α de Cu, $\lambda = 1,54\text{ \AA}$) e detector X'Celerator (UFSC) e uma fonte de Raios X Forvis Technologies wide-angle X-ray scattering (WAXS) 30 W Xenocs Genix 3D (K_α de Cu, $\lambda = 1,54\text{ \AA}$) e detector Dectris Eiger R 1 M (CU Boulder).

A análise eletro-óptica foi obtida qualitativamente utilizando-se um *setup* formado por: microscópio equipado com luz polarizada e uma placa de aquecimento controlado (Instec); gerador de funções (3310A, HP); osciloscópio (Tektronix 2213 60MHz) e amplificador de sinais. Foram utilizadas celas comerciais da marca Instec. As análises foram realizadas na Universidade do Colorado.

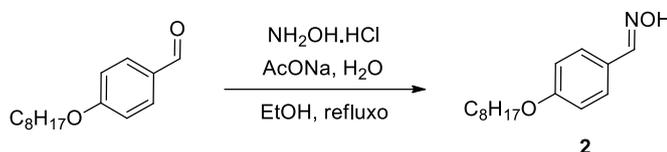
6.1 SÍNTESE DO ALDEÍDO



Em um balão monotubulado foram adicionados o 4-hidroxibenzaldeído (1 mmol), o hidróxido de potássio (KOH, 1,1 mmol) e acetonitrila (1 mL). A mistura foi aquecida até tornar-se homogênea (aproximadamente 90 °C). Após, o bromoctano (C₈H₁₇Br, 1,05 mmol) foi adicionado lentamente. A reação foi deixada sob refluxo por aproximadamente cinco horas. Ao término, o solvente foi evaporado e adicionou-se diclorometano na solução restante (CH₂Cl₂, 10 mL). A solução foi lavada com H₂O (2 x 5 mL), NaHCO₃ (2 x 5 mL) e NaCl (2 x 5 mL). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ e o produto concentrado.

Dados do 4-(octiloxi)benzaldeído (**1**): Líquido marrom claro; Rendimento: 92 %; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ = 9,88 (s, 1H); 7,83 (m, 2H); 7,00 (m, 2H); 4,04 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 1,98 – 1,52 – 1,11 (m, 2H); 1,40 (m, 10H); 0,89 (m, 3H); RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 190,8, 164,3, 129,7, 114,8, 68,4, 31,8, 29,3, 29,2, 29,0, 26,0, 22,6, 14,1.

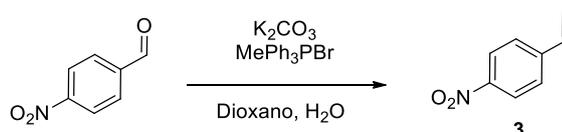
6.2 SÍNTESE DA OXIMA



Em um balão monotubulado foram adicionados o 4-nitrobenzaldeído (1 mmol), o cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl, 2,5 mmol), o etanol (7,5 mL) e o acetato de sódio (AcONa, 4 mmol) dissolvido em água (4 mL). A reação foi deixada em refluxo por uma hora. O produto precipitado foi filtrado, lavado com etanol e seco em bomba de vácuo.

Dados do (E)-4-(octiloxi)benzaldeídoxima (**2**): Sólido bege; Rendimento: 89 %; Ponto de Fusão: 64 – 66 °C; RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,12 (s, 1H); 7,54 – 7,50 (m, 2H); 6,94 – 6,90 (m, 2H); 4,00 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 1,81 (m, 2H); 1,54 – 1,22 (m, 10H); 0,92 (m, 3H); RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 160,7, 150,0, 133,0, 128,5, 124,3, 114,8, 114,3, 68,14, 31,8, 29,3, 26,0, 22,7, 14,1.

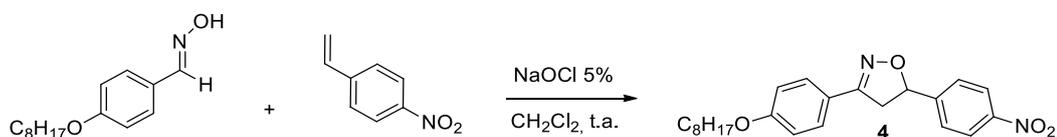
6.3 SÍNTESE DO ALCENO



Em um balão monotubulado dissolveu-se em 12 ml de 1,4-dioxano, o 4-nitrobenzaldeído (1 mmol), o carbonato de potássio (K_2CO_3 , 3 mmol), o brometo de metiltripenilfosfônio ($MePh_3PBr$, 3 mmol) e água (1 mL). A mistura foi refluxada por 24 horas. Logo após o término da reação, evaporou-se o dioxano e o restante da mistura foi então extraída com éter etílico (3 x 15 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 e concentrada. O produto foi purificado por cromatografia em coluna com 2% (v/v) de acetato de etila/hexano.

Dados do 4-nitroestireno (**3**): Líquido amarelo; Rendimento: 70 %; RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8,25 - 8,16$ (m, 2H); $7,59 - 7,52$ (m, 2H); $6,80$ (dd, $J = 17,6, 10,9$ Hz, 1H); $5,95$ (d, $J = 17,6$ Hz, 1H); $5,52$ (d, $J = 10,9$ Hz, 1H); RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 147,2, 143,8, 135,0, 126,8, 123,9, 118,6$.

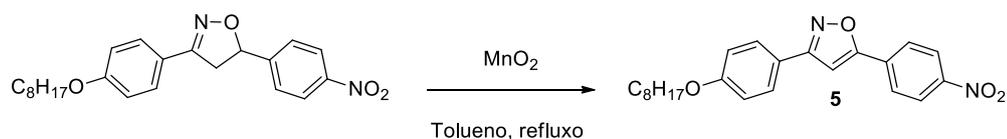
6.4 SÍNTESE DA ISOXAZOLINA



Em um balão monotubulado foram adicionados a oxima (1 mmol), o alceno (1mmol) e o CH_2Cl_2 (4 mL). A seguir, hipoclorito de sódio ($NaOCl$, 2 mmol) foi adicionado lentamente (funil de adição). Deixou-se agitando a temperatura ambiente por trinta minutos após o término da adição do hipoclorito. Adicionou-se 10 mL de água a mistura e extraiu-se quatro vezes com CH_2Cl_2 (4 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 , filtrada e concentrada. O produto foi recristalizado em etanol.

Dados da 5-(4-nitrofenil)-3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazolina (**4**): Sólido amarelo; Rendimento: 40 %; Ponto de Fusão: $69 - 71$ °C; RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8,28 - 8,22$ (m, 2H); $7,65 - 7,56$ (m, 4H); $6,97 - 6,90$ (m, 2H); $5,82$ (dd, $J = 11,0, 7,5$ Hz, 1H); $4,00$ (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); $3,88$ (dd, $J = 16,5, 11,1$ Hz); $3,30$ (dd, $J = 16,5, 7,5$ Hz, 1H); $1,86 - 1,76$ (m, 2H); $1,53 - 1,25$ (m, 2H); $0,91$ (m, 3H); RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 161, 0, 155,6, 148,6, 147,7, 128,4, 126,6, 124,0, 121,0, 114,8, 80,9, 68,2, 43,7, 31,8, 29,3, 29,2, 29,1, 26,00, 22,7, 14,1$.

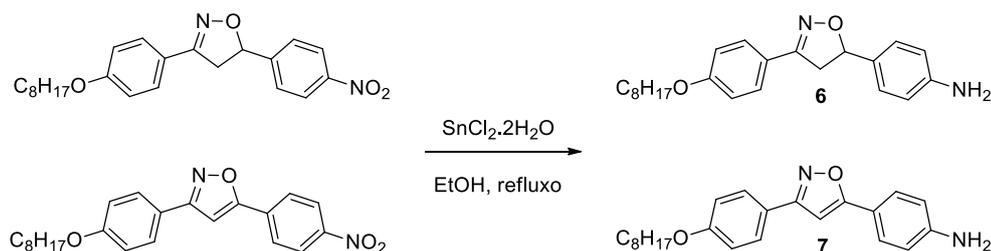
6.5 SÍNTESE DO ISOXAZOL



Em um balão monotubulado adaptado com Dean-Stark e condensador foram adicionadas a isoxazolina (1 mmol), o dióxido de manganês (MnO₂, 23 mmol) e o tolueno (40 mL). A mistura foi deixada sob refluxo por 32 horas. Após o término, a mistura foi filtrada sob celite, lavada com acetato de etila e o produto concentrado.

Dados do 5-(4-nitrofenil)-3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol (**5**): Sólido amarelo; Rendimento: 62 %; Temperaturas de transição (resfriamento): I 200 SmA 124 CrE; RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,40 – 8,34 (m, 2H); 8,04 – 7,99 (m, 2H); 7,83 – 7,78 (m, 2H); 7,04 – 6,99 (m, 2H); 6,97 (s, 1H); 4,03 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 1,92 – 1,74 (m, 2H); 1,57 – 1,23 (m, 10H); 0,95 (m, 3H).

6.6 SÍNTESE DAS AMINAS

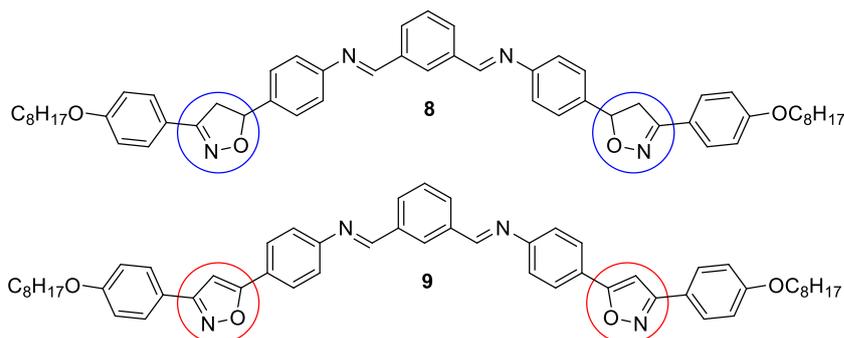


Em um balão monotubulado foram adicionados o composto nitro (1 mmol), o cloreto de estanho dihidratado (SnCl₂·2H₂O, 5 mmol) e etanol absoluto (42 mL). A mistura foi deixada sob refluxo por aproximadamente duas horas. A solução foi diluída em água e se adicionou NaHCO₃ até pH 7-8. A mistura foi deixada sob agitação por mais trinta minutos e foi então extraída com diclorometano (3 x 25 mL). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ e o produto concentrado.

Dados da 4-(3-(4-(octilóxi)fenil)-isoxazolin-5-il)anilina (**6**): Sólido marrom claro; Rendimento: 56 %; Ponto de Fusão: 106 – 111 °C; RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,67 – 7,61 (m, 2H); 7,23 – 7,18 (m, 2H); 6,96 – 6,90 (m, 2H); 6,72 – 6,66 (m, 2H); 5,61 (dd, *J* = 10,6, 8,9 Hz, 1H); 4,00 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 3,67 (dd, 16,6, 10,7 Hz, 1H); 3,31 (dd, *J* = 16,6, 8,8 Hz, 1H); 1,86 – 1,76 (m, 2H); 1,55 – 1,22 (m, 10H); 0,91 (m, 3H); RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 160,2, 156,0, 146,6, 130,5, 128,2, 127,5, 122,0, 115,1, 114,7, 82,6, 68,2, 43,0, 31,8, 29,4, 29,2, 29,2, 26,0, 22,7, 14,1.

Dados da 4-(3-(4-(octilóxi)fenil)-isoxazol-5-il)anilina (**7**): Sólido bege; Rendimento 67 %; Temperaturas de transição (resfriamento): I 112 SmA 92 Cr2 88 Cr1; RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,82 - 7,77$ (m, 2H); $7,68 - 7,63$ (m, 2H); $7,02 - 6,97$ (m, 2H); $6,78 - 6,74$ (m, 2H); $6,60$ (s, 1H); $4,03$ (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); $1,87 - 1,77$ (m, 2H); $1,54 - 1,25$ (m, 10H); $0,91$ (m, 3H).

6.7 SÍNTESE DAS IMINAS



Em um balão monotubulado foram adicionados a amina (1 mmol), o aldeído isoftálico (0,48 mmol), etanol 95% (36 mL) e uma gota de ácido acético glacial. A mistura é deixada sob refluxo por aproximadamente duas horas. O produto precipitado foi filtrado, lavado com etanol e seco em bomba de vácuo.

Dados da (N,N'E,N,N'E)-N,N'-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol-5-il)anilina) (**8**): Sólido branco; Rendimento: 46 %; Ponto de Fusão: $177 - 179$ °C; RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,55$ (s, 2H); $8,43$ (s, 1H), $8,06$ (dd, $J = 7,7$, $1,4$ Hz, 2H), $7,68 - 7,58$ (m, 5H); $7,46$ (m, 4 H); $7,30$, $7,24$ (m, 4H); $6,94$ (m, 4H); $5,75$ (dd, $J = 10,7$, $8,3$ Hz, 2H); $4,01$ (t, $J = 6,6$ Hz, 4H); $3,79$ (dd, $J = 16,5$, $10,9$ Hz, 2H); $3,37$ (dd, $16,5$, $8,3$ Hz, 2H); $1,87$, $1,76$ (m, 4H); $1,54 - 1,26$ (m, 20H), $0,91$ (m, 6H).

Dados da (N,N'E,N,N'E)-N,N'-(1,3-fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol-5-il)anilina) (**9**): Sólido amarelo; Rendimento: 56 %; Temperaturas de transição (resfriamento): I 251 B7 176 Cr; RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,62$ (s, 2H); $8,50$ (s, 1H); $8,12$ (dd, $J = 7,7$, $1,6$ Hz, 2H); $7,94 - 7,87$ (m, 4H); $7,86 - 7,78$ (m, 4H); $7,66$ (t, $J = 7,6$ Hz, 1H); $7,39 - 7,34$ (m, 4H); $7,05 - 6,99$ (m, 4H); $6,81$ (s, 1H); $4,04$ (t, $J = 6,6$ Hz, 4H); $1,90 - 1,78$ (m, 4H); $1,54 - 1,27$ (m, 20H); $0,98 - 0,85$ (m, 6H).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

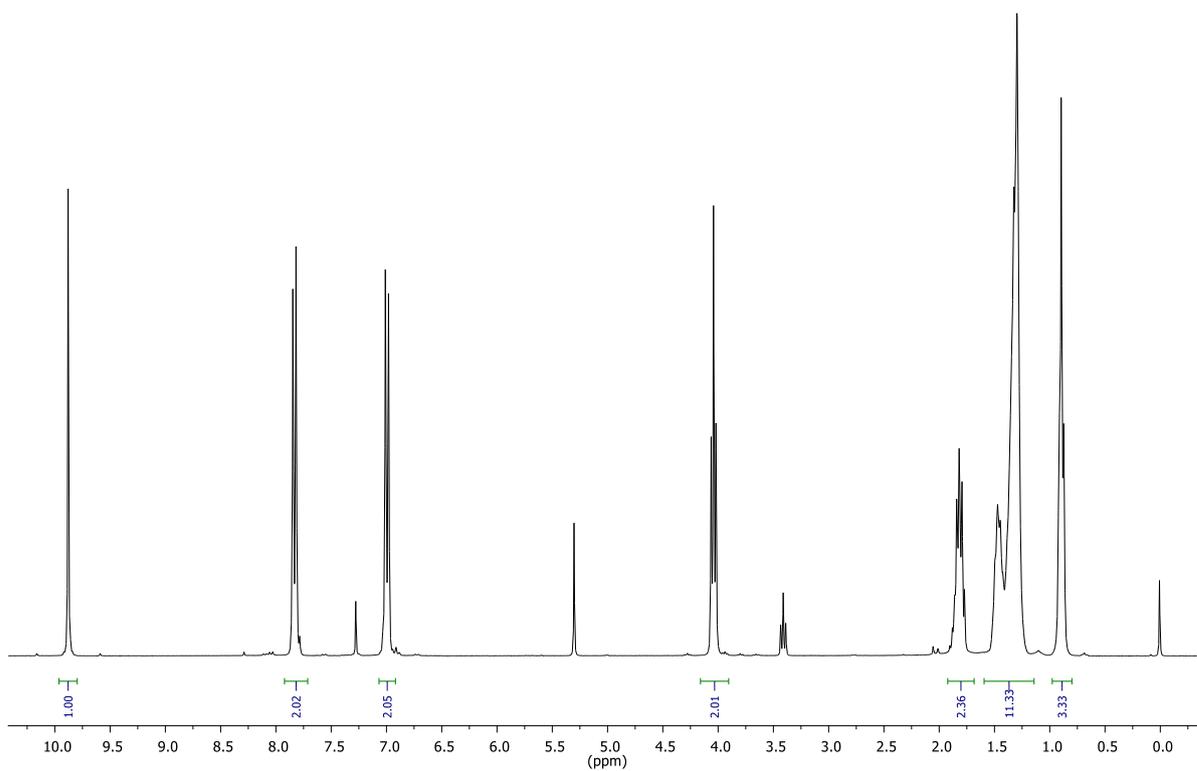
1. Coles, H. & Morris, S. Liquid-crystal lasers. *Nat. Photonics* **4**, 676–685 (2010).
2. Tschierske, C. Theme issue: liquid crystals beyond display applications. *J. Mater. Chem.* **18**, 2869 (2008).
3. Tschierske, C. Development of Structural Complexity by Liquid-Crystal Self-assembly. *Angew. Chemie Int. Ed.* **52**, 8828–8878 (2013).
4. Mathews, M., Zola, R. S., Yang, D. & Li, Q. Thermally, photochemically and electrically switchable reflection colors from self-organized chiral bent-core liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **21**, 2098–2103 (2011).
5. Merlo, A. A., Gallardo, H. & Taylor, T. R. Cristais líquidos ferroelétricos - CLF. uma abordagem sintética. *Quim. Nova* **24**, 354–362 (2001).
6. Fritsch, L. **Síntese de novos cristais líquidos derivados de bases de Schiff com núcleo isoxazolina/isoxazol.** 2015. 221 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
7. Achten, R. **Banana-shaped Liquid Crystals.** 2006. 160 f. Tese (Doutorado em Química), Wageningen Universiteit, Wageningen, 2006.
8. Niori, T., Sekine, T., Watanabe, J., Furukawa, T. & Takezoe, H. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules. *J. Mater. Chem.* **6**, 1231 (1996).
9. Meyer, R. B., Liebert, L., Strzelecki, L. & Keller, P. Ferroelectric liquid crystals. *J. Phys. Lettres* **36**, 69–71 (1975).
10. Niwano, H. *et al.* Chiral Memory on Transition between the B2 and B4 Phases in an Achiral Banana-Shaped Molecular System. *J. Phys. Chem. B* **108**, 14889–14896 (2004).
11. Nakata, M. **Chirality and Polarity in Bent-core Liquid Crystals.** 2006. 344 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Faculty of the Graduate School of the Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 2006.
12. Takezoe, H. & Takanishi, Y. Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 597–625 (2006).
13. Rosa, R. R. da. **Isoxazolinas e isoxazóis como reais candidatos na preparação de cristais líquidos polares.** 2018. 403 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal

do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

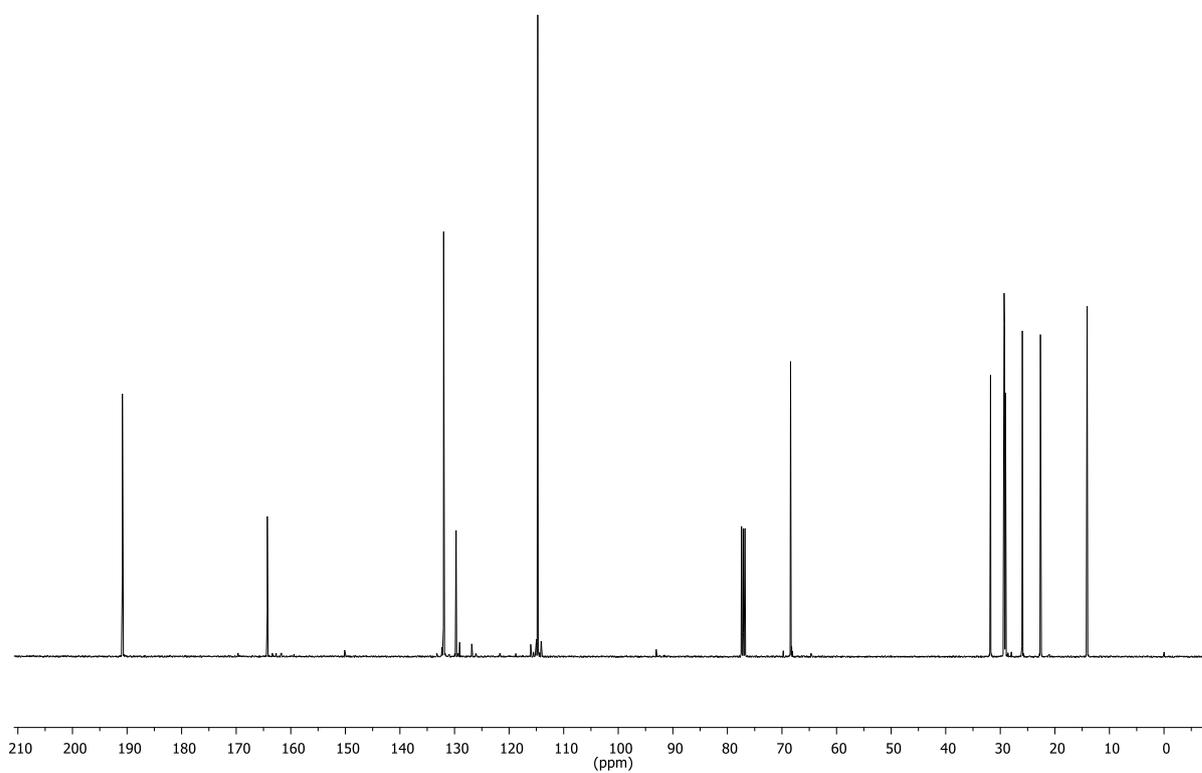
14. Coleman, D. A. *et al.* Polarization-modulated smectic liquid crystal phases. *Science* (80-.). **301**, 1204–1211 (2003).
15. Mondain-Monval, O. Freeze fracture TEM investigations in liquid crystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **10**, 250–255 (2005).
16. Amaranatha Reddy, R. & Sadashiva, B. K. New phase sequences in banana-shaped mesogens: influence of fluorine substituent in compounds derived from 2,7-dihydroxynaphthalene. *J. Mater. Chem.* **14**, 1936–1947 (2004).
17. Walba, D. M. A Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerate Composed of Racemic Molecules. *Science* (80-.). **288**, 2181–2184 (2000).
18. Westphal, E. **Síntese de cristais líquidos funcionalizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol**. 2013. 363 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
19. Fleming, I. **Frontier orbitals and organic chemical reactions**. 10. ed. Wiley-Interscience Publication, 1998. 249 p.
20. Heppke, G., Parghi, D. D. & Sawade, H. Novel sulphur-containing banana-shaped liquid crystal molecules. *Liq. Cryst.* **27**, 313–320 (2000).
21. Srinivasan, M. V., Kannan, P. & Roy, A. Photo and electrically switchable B7 mesophase exhibiting asymmetric bent-core liquid crystals. *New J. Chem.* **37**, 1584 (2013).
22. Shreenivasa Murthy, H. N. & Sadashiva, B. K. Banana-shaped mesogens: a new homologous series of compounds exhibiting the B₇ mesophase. *Liq. Cryst.* **30**, 1051–1055 (2003).
23. Umadevi, S. & Sadashiva, B. K. Novel Five-Ring Bent-Core Compounds Exhibiting a Transition from the Electro-optically Nonswitchable to a Switchable B₇ Phase. *Chem. Mater.* **18**, 5186–5192 (2006).
24. Rao, D. S. S., Nair, G. G., Prasad, S. K., Nagamani, S. A. & Yelamaggad, C. V. Experimental studies on the B₇ phase of a banana-shaped achiral mesogen. *Liq. Cryst.* **28**, 1239–1243 (2001).
25. Ros, M. B., Serrano, J. L., de la Fuente, M. R. & Folcia, C. L. Banana-shaped liquid crystals: a new field to explore. *J. Mater. Chem.* **15**, 5093 (2005).

ANEXOS

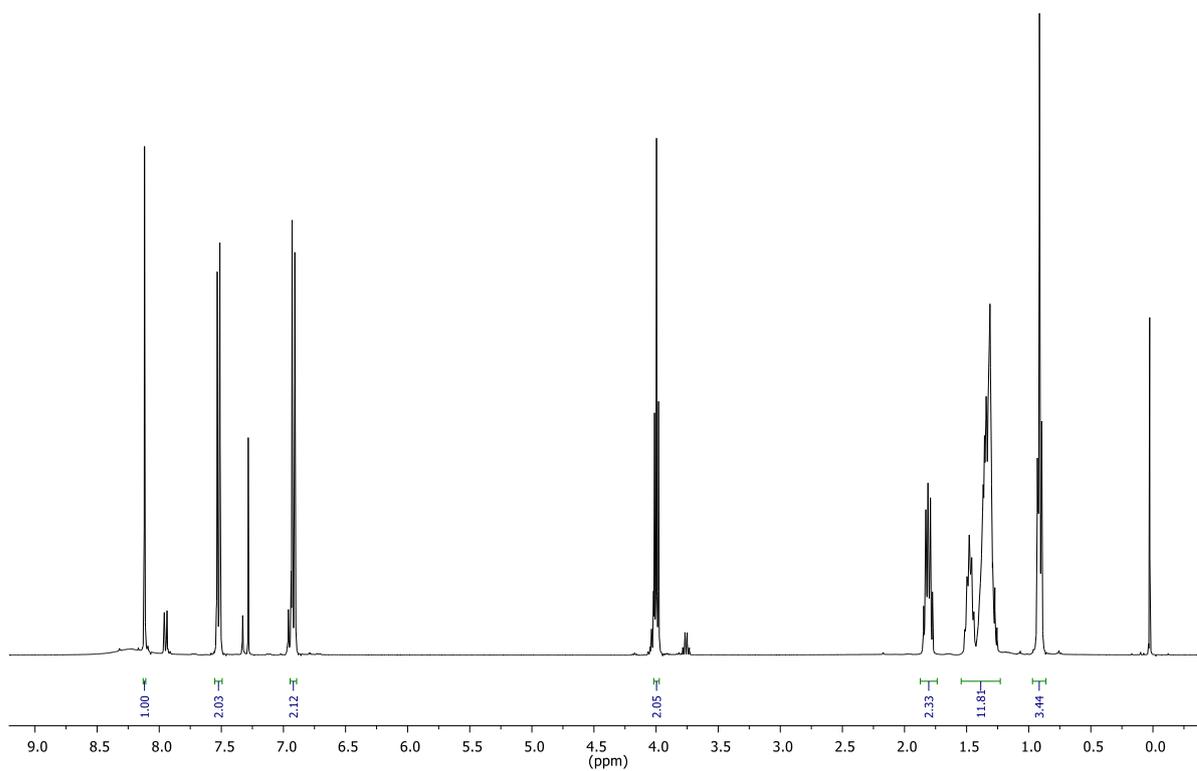
Anexo 1. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto (1).....	45
Anexo 2. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (1).....	45
Anexo 3. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (2).....	46
Anexo 4. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (2).....	46
Anexo 5. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (3).....	47
Anexo 6. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (3).....	47
Anexo 7. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (4).....	48
Anexo 8. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (4).....	48
Anexo 9. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (5).....	49
Anexo 10. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (6).....	49
Anexo 11. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (6).....	50
Anexo 12. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto (7).....	50
Anexo 13. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto (8).....	51
Anexo 14. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto (9).....	51
Anexo 15. Termograma de DSC do composto (5).....	52
Anexo 16. Termograma de DSC do composto (7).....	52
Anexo 17. Termograma de DSC do composto (9).....	53
Anexo 18. Difratoograma do composto (5) a 200 °C.....	53
Anexo 19. Difratoograma do composto (5) a 180 °C.....	54
Anexo 20. Difratoograma do composto (5) a 150 °C.....	54
Anexo 21. Difratoograma do composto (5) a 120 °C.....	55
Anexo 22. Difratoograma do composto (5) a 100 °C.....	55
Anexo 23. Difratoograma do composto (5) a 80 °C.....	56
Anexo 24. Difratoograma do composto (5) a 50 °C.....	56
Anexo 25. Difratoograma do composto (5) a 22 °C.....	57
Anexo 26. Difratoograma do composto (7) a 110 °C.....	57
Anexo 27. Padrão de SAXS do composto (9).....	58
Anexo 28. Padrão de WAXS do composto (9).....	58
Anexo 29. Padrão de SAXS do composto (9).....	59
Anexo 30. Padrão de WAXS do composto (9).....	59



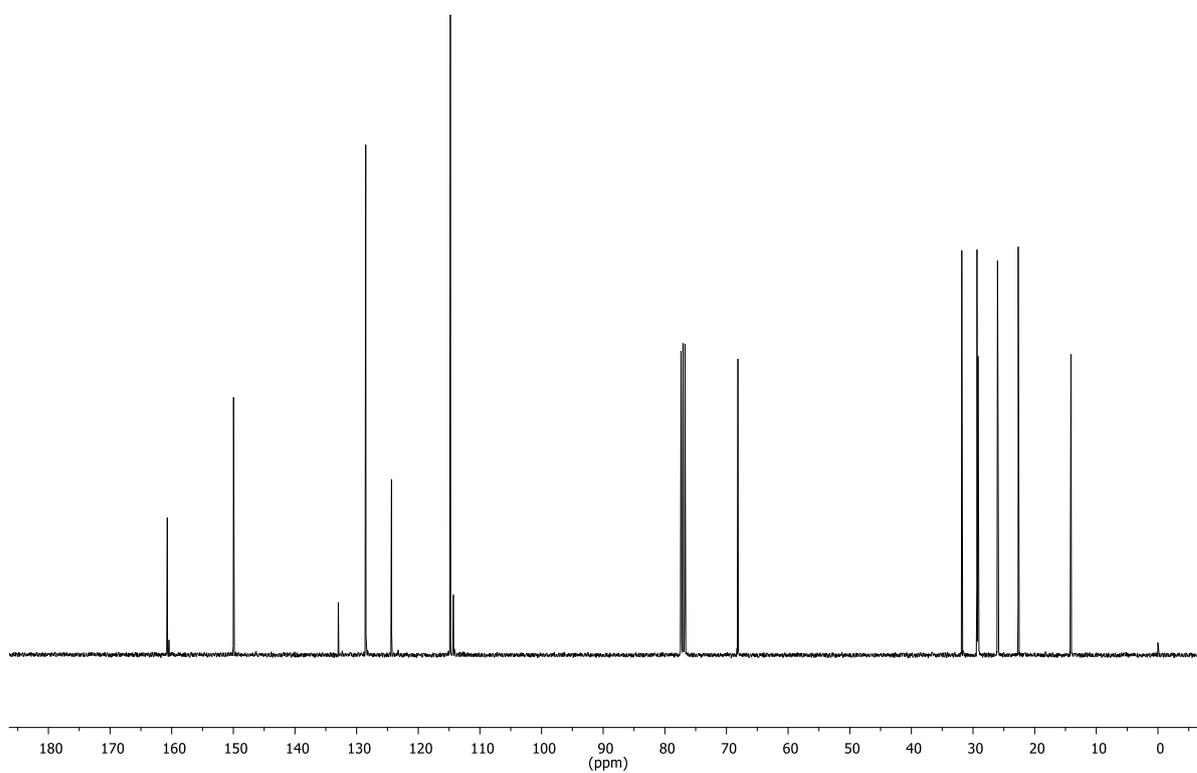
Anexo 1. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **(1)**.



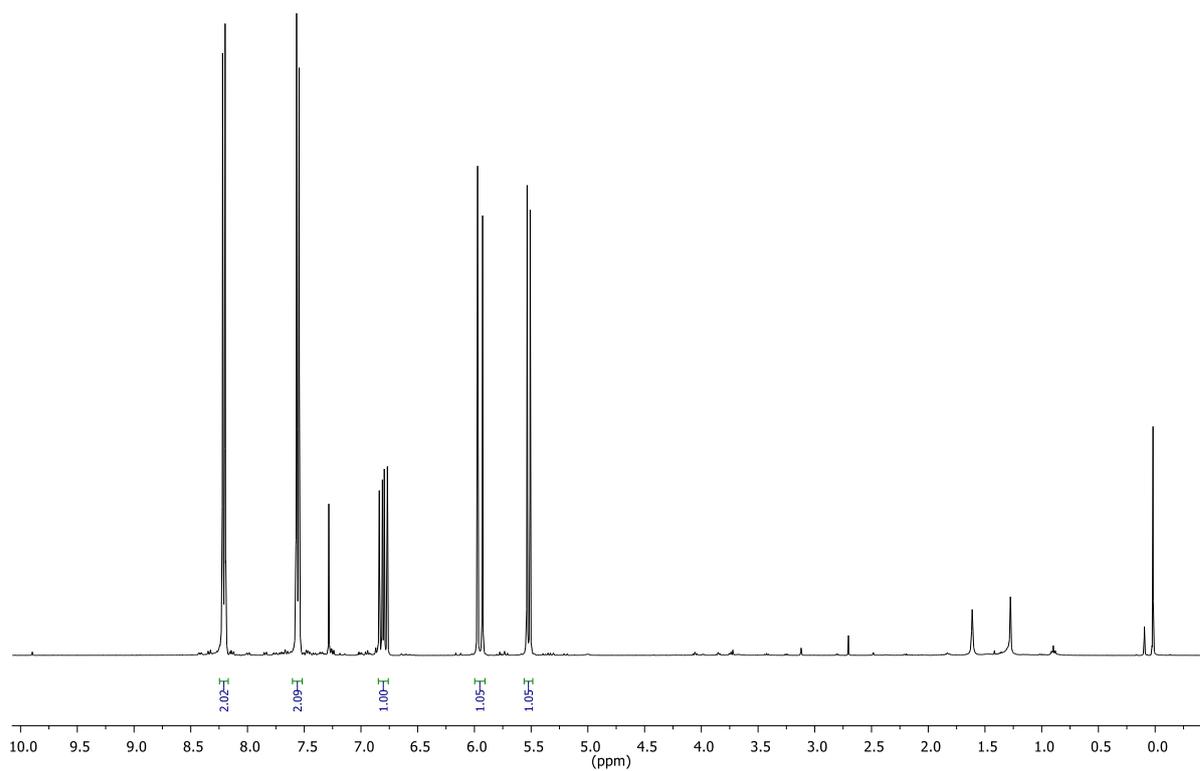
Anexo 2. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **(1)**.



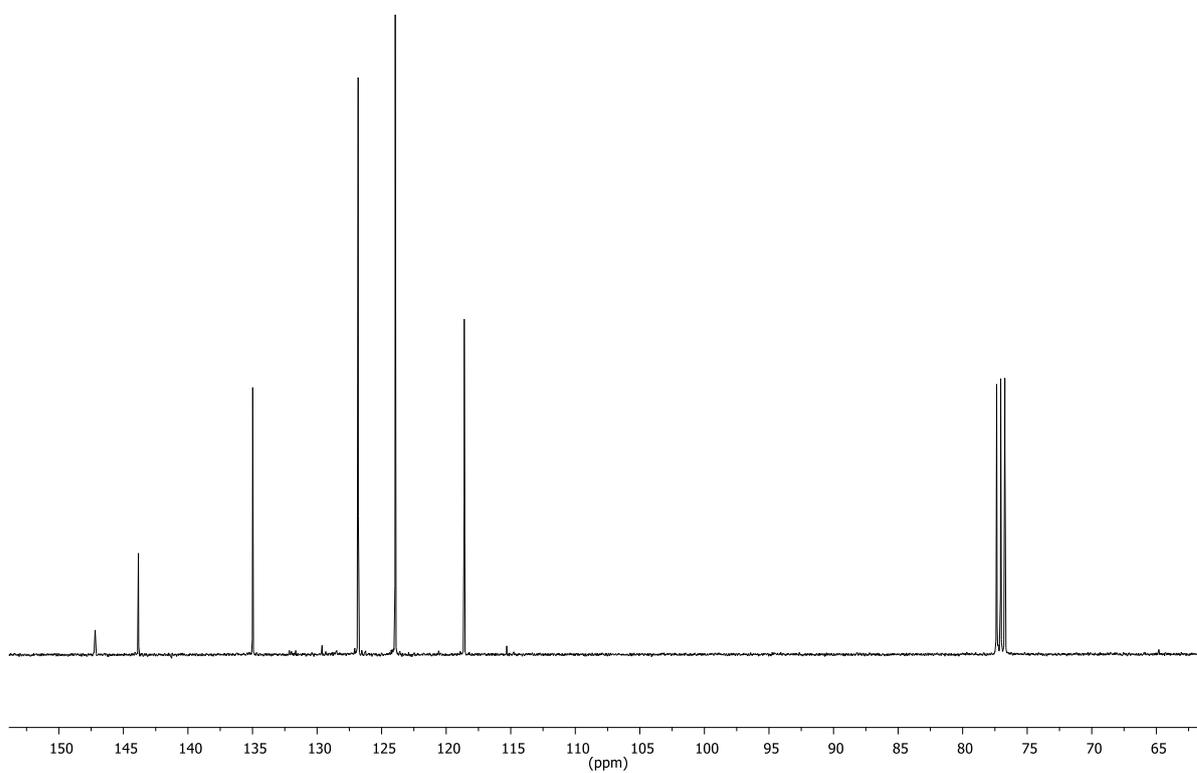
Anexo 3. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (2).



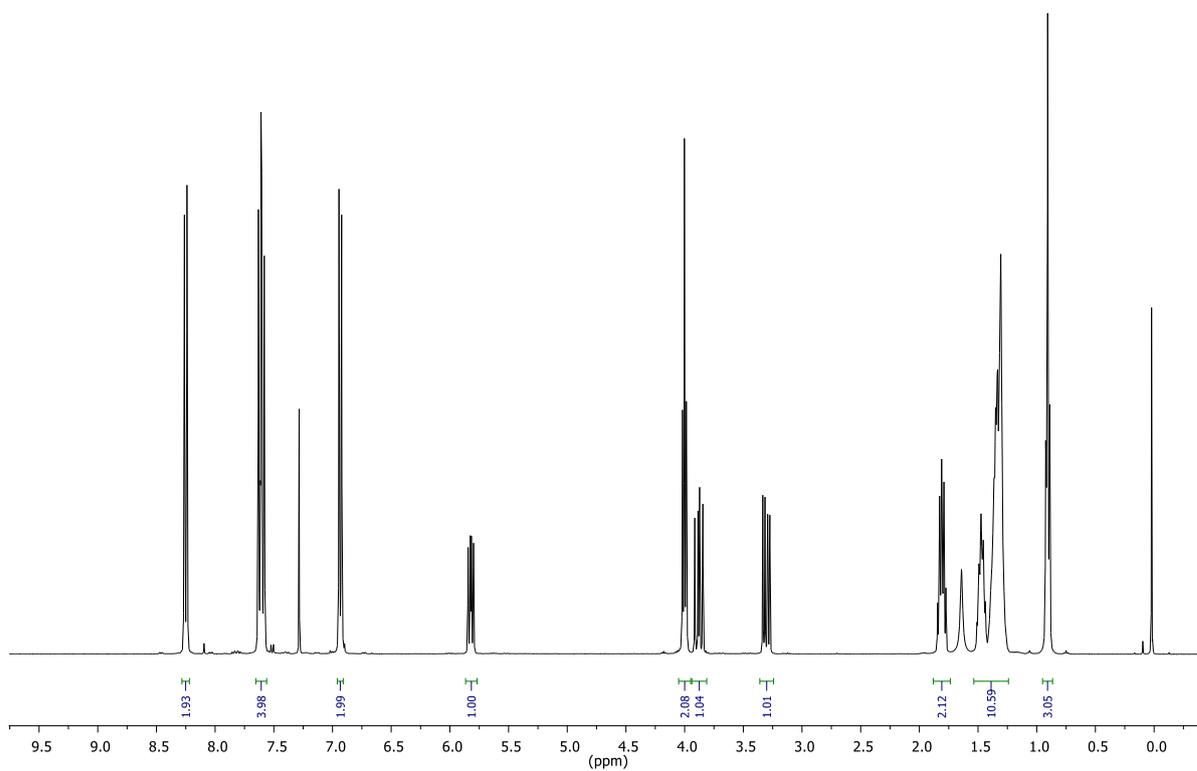
Anexo 4. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (2).



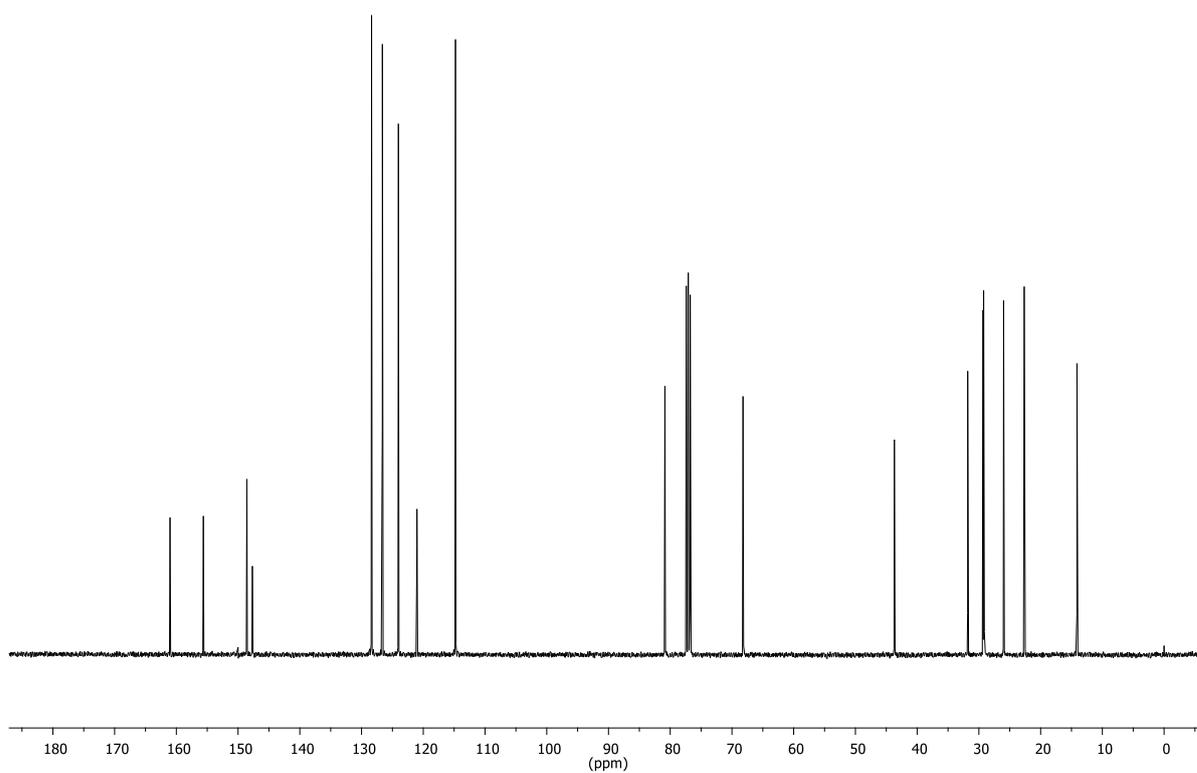
Anexo 5. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (3).



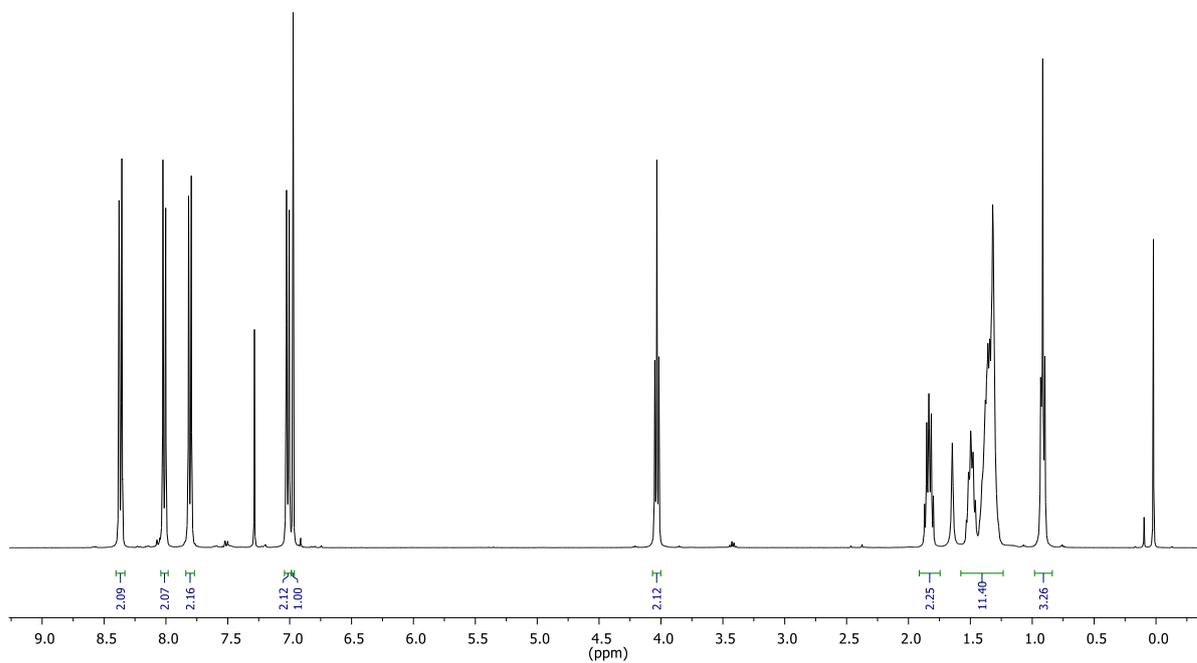
Anexo 6. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (3).



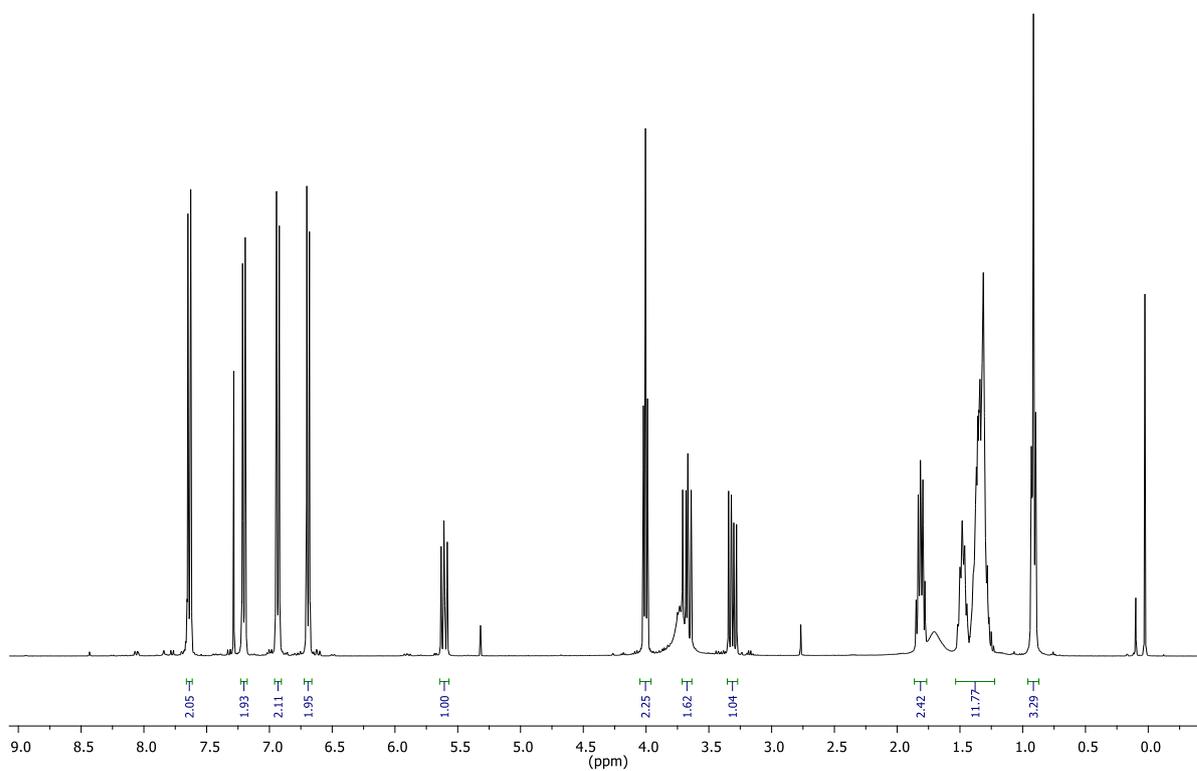
Anexo 7. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (4).



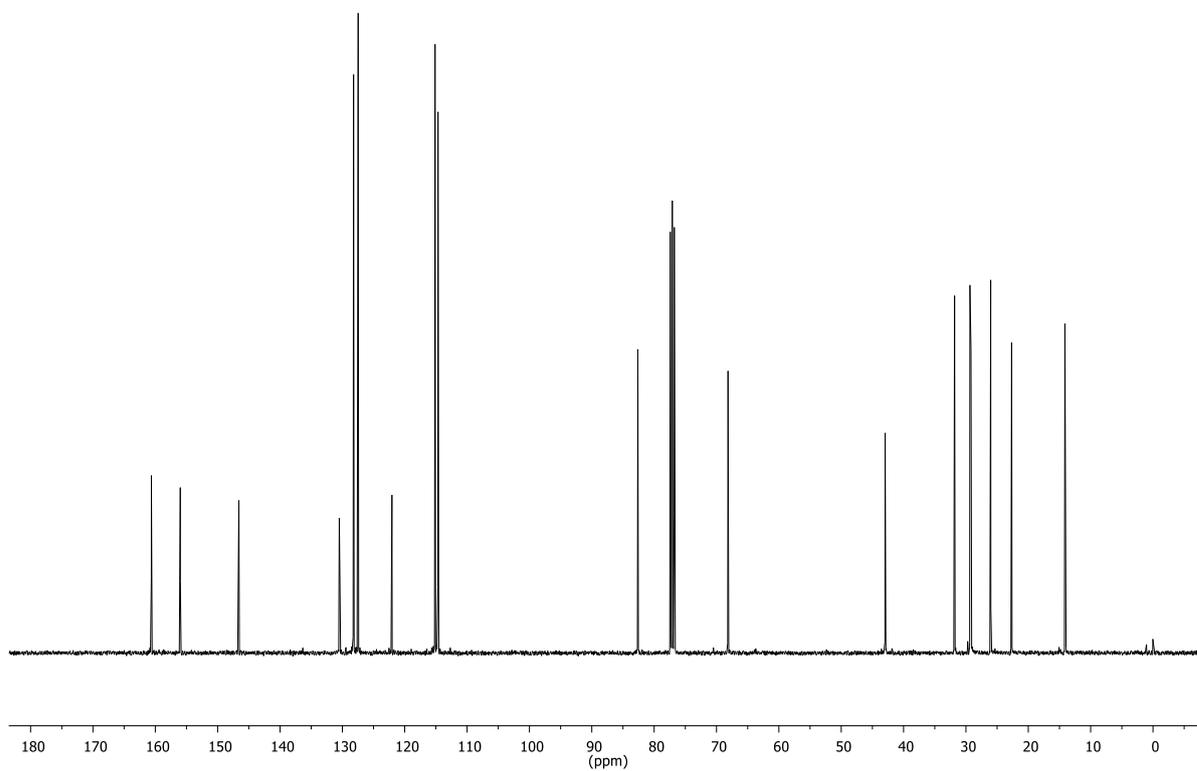
Anexo 8. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (4).



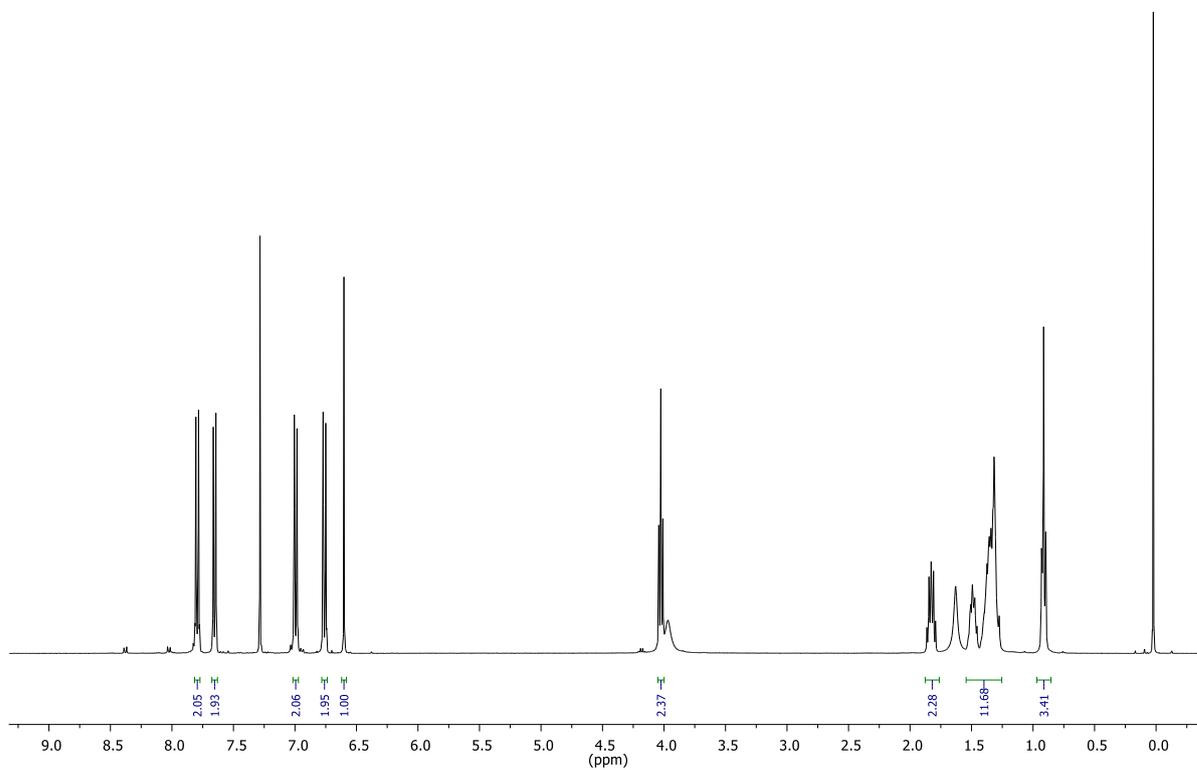
Anexo 9. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (5).



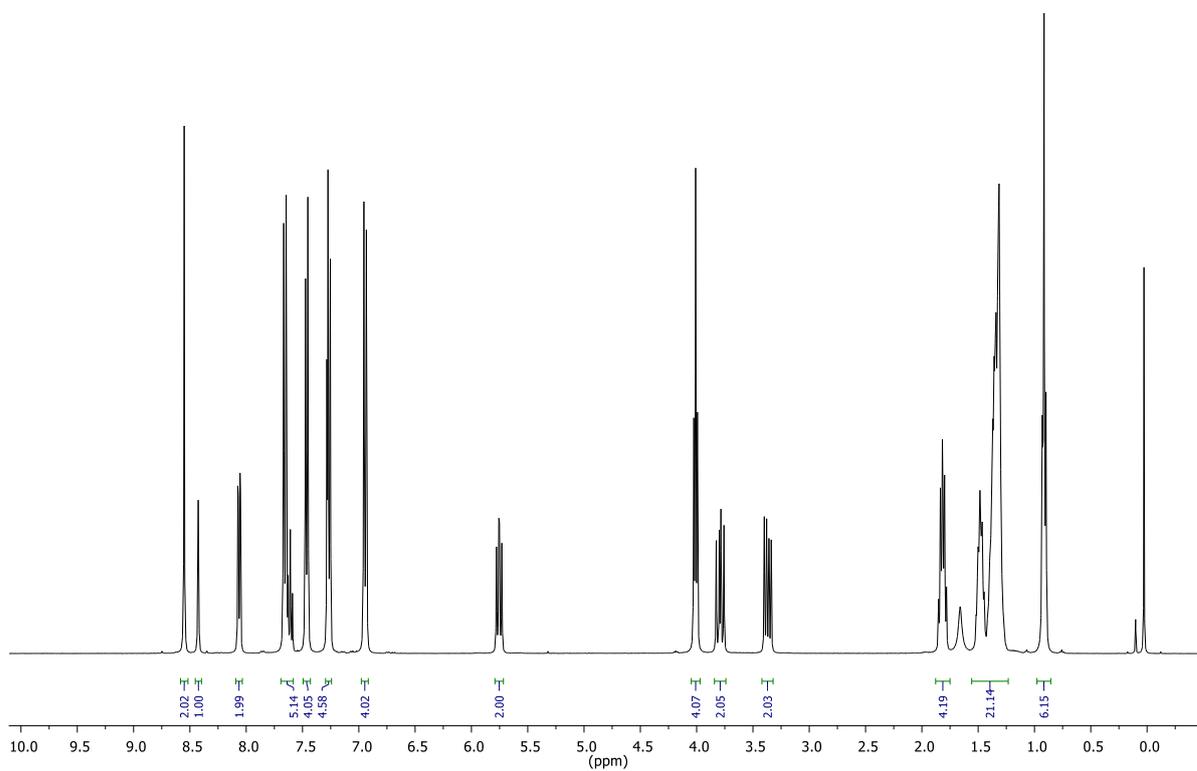
Anexo 10. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (6).



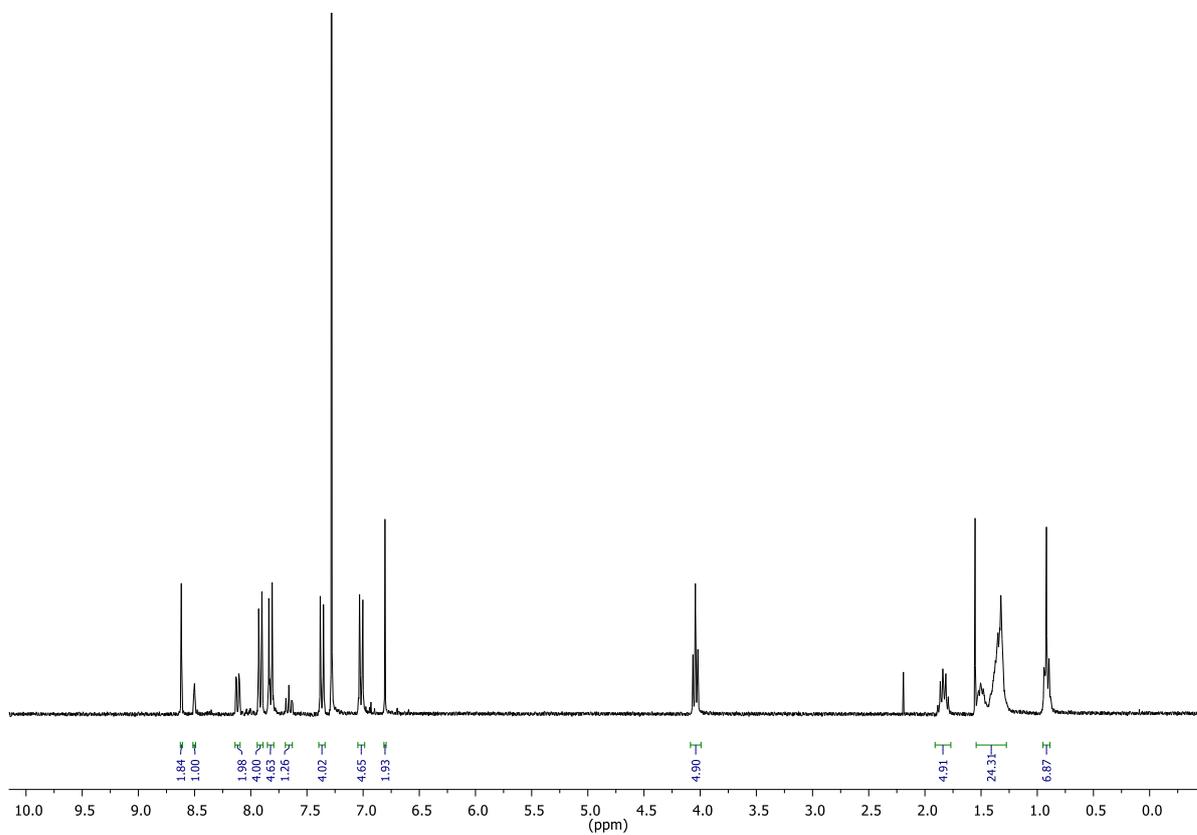
Anexo 11. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto (6).



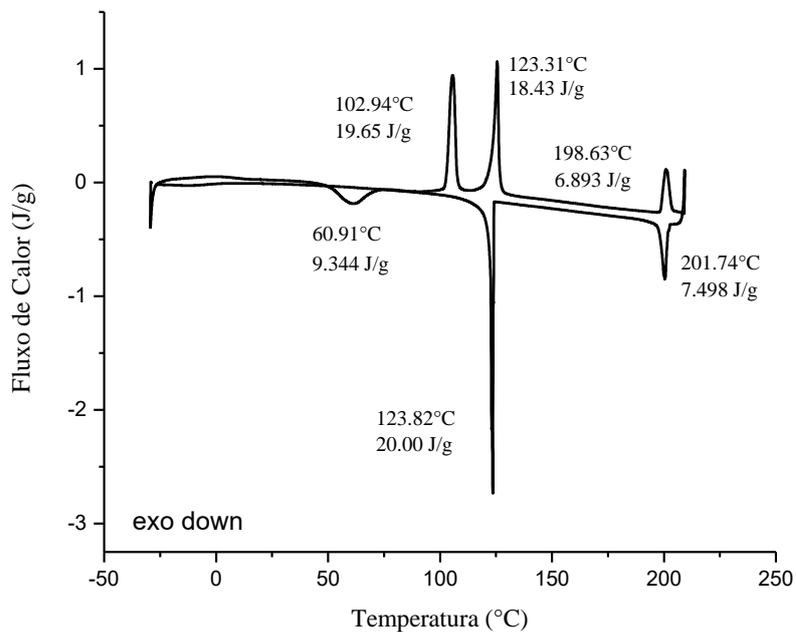
Anexo 12. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto (7).



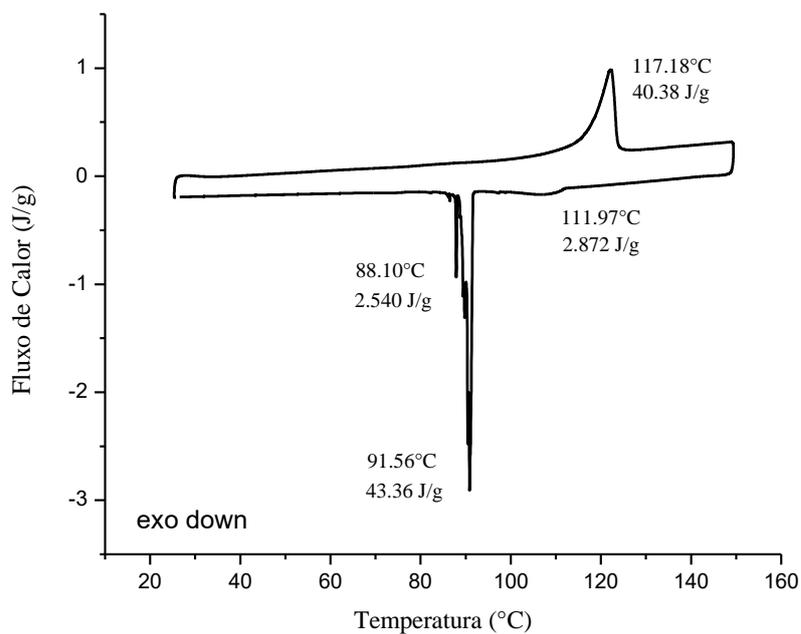
Anexo 13. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) do composto (8).



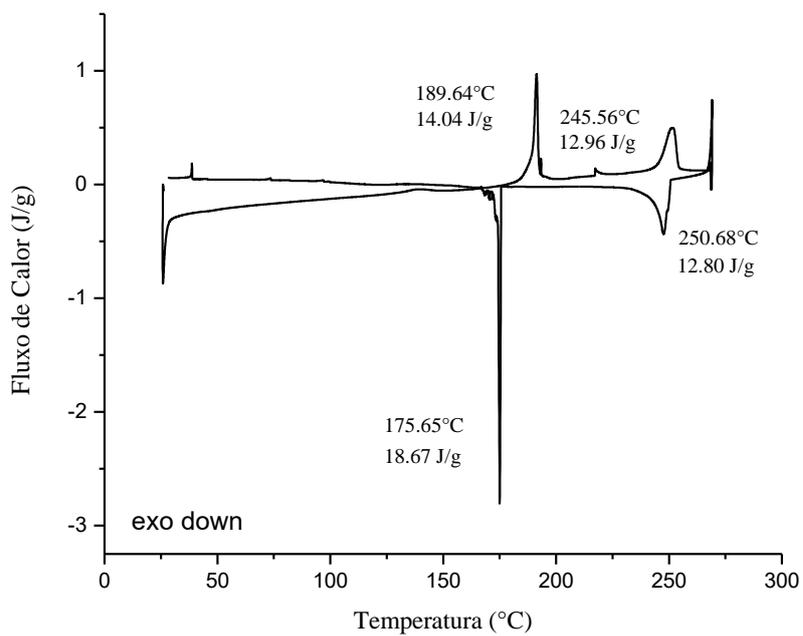
Anexo 14. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto (9).



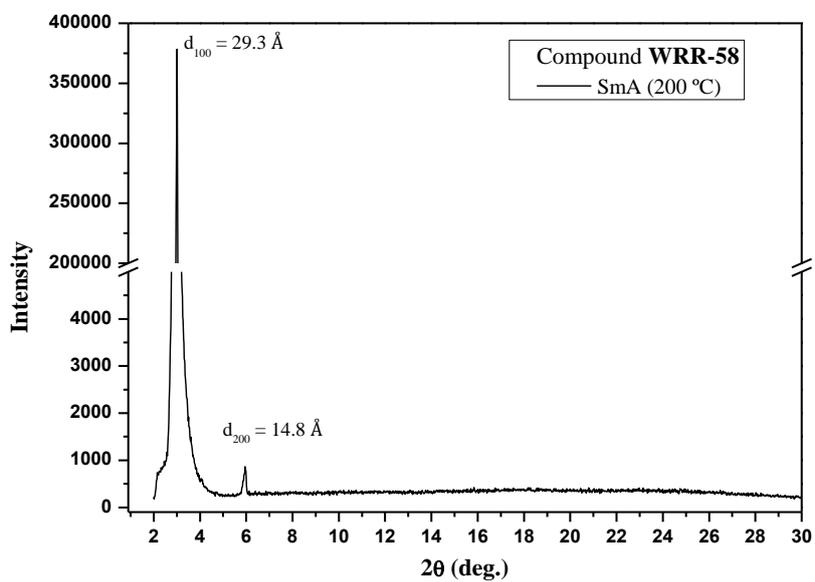
Anexo 15. Termograma de DSC do composto (5) referente ao terceiro e ao quarto ciclo de aquecimento e resfriamento, respectivamente.



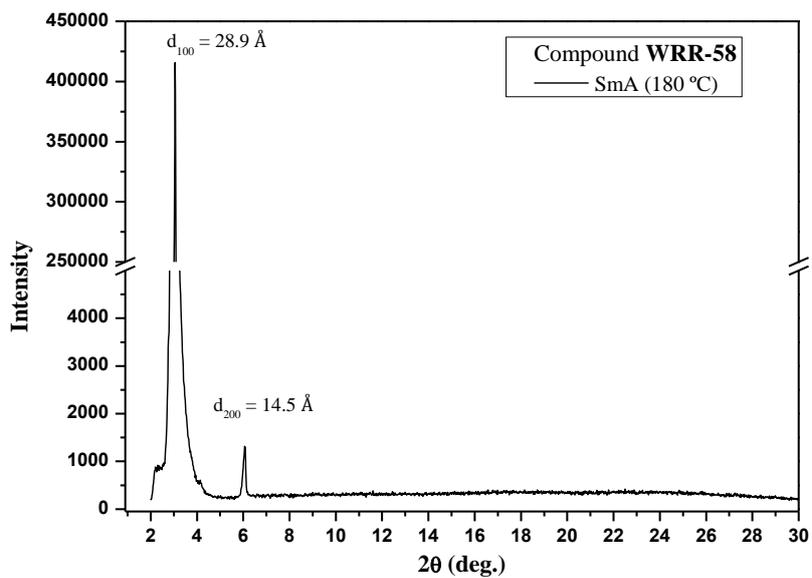
Anexo 16. Termograma de DSC do composto (7) referente ao terceiro e ao quarto ciclo de aquecimento e resfriamento, respectivamente.



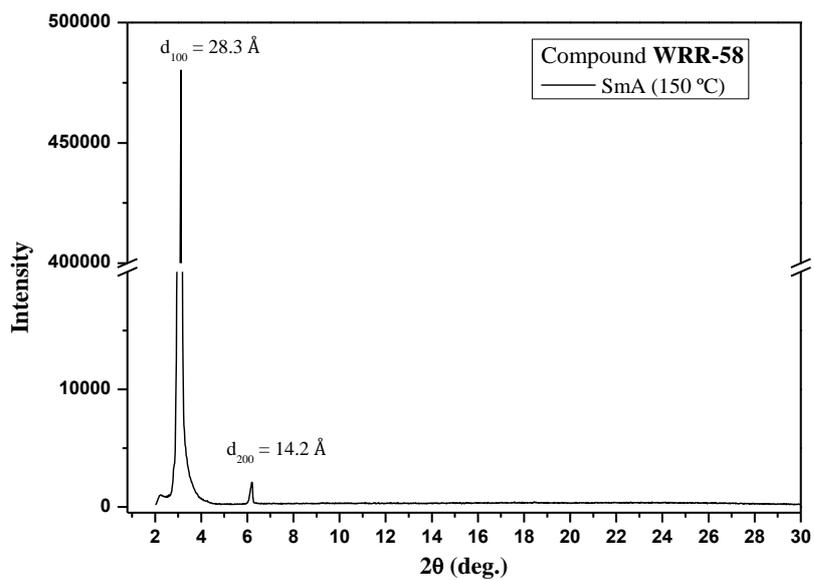
Anexo 17. Termograma de DSC do composto (9) referente ao terceiro e ao quarto ciclo de aquecimento e resfriamento, respectivamente.



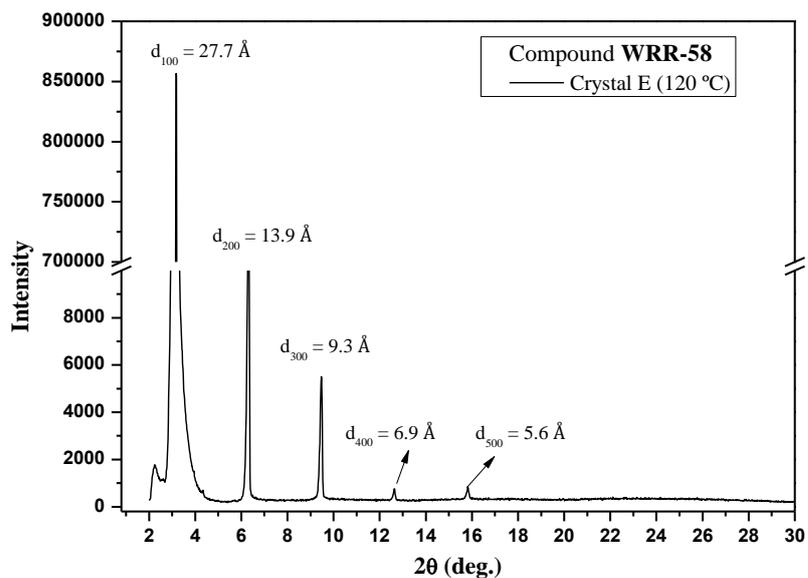
Anexo 18. Difratoograma do composto (5) a 200 °C.



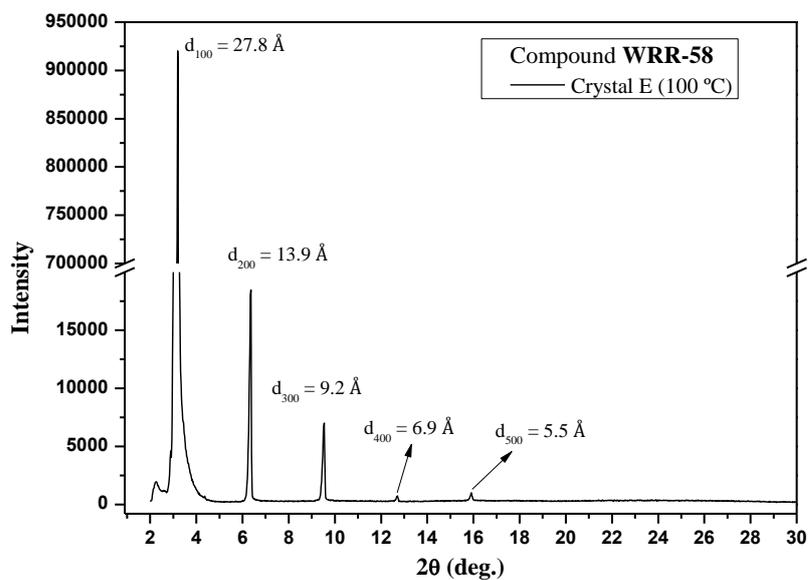
Anexo 19. Difratoograma do composto (5) a 180 °C.



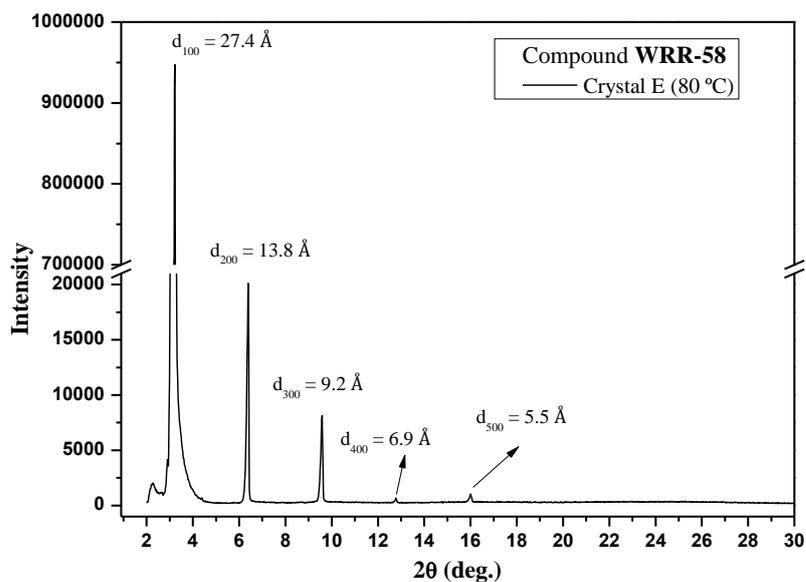
Anexo 20. Difratoograma do composto (5) a 150 °C.



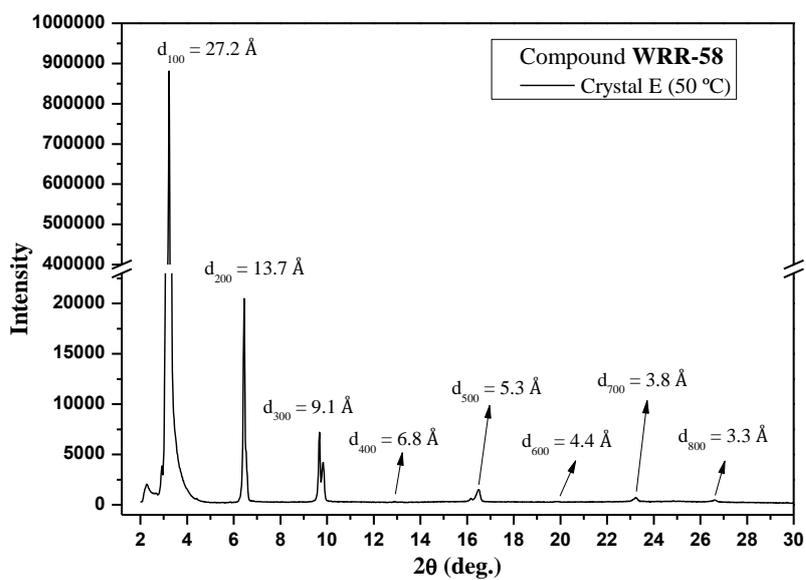
Anexo 21. Difratoograma do composto (5) a 120 °C.



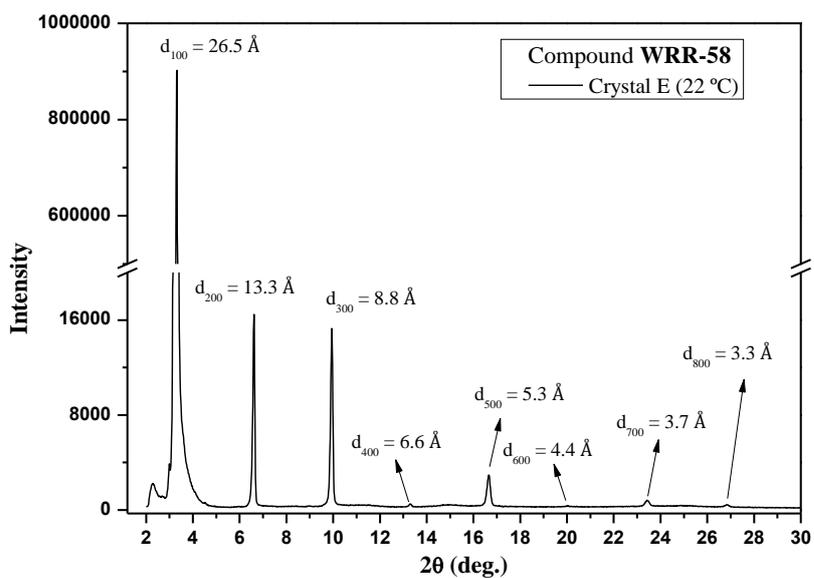
Anexo 22. Difratoograma do composto (5) a 100 °C.



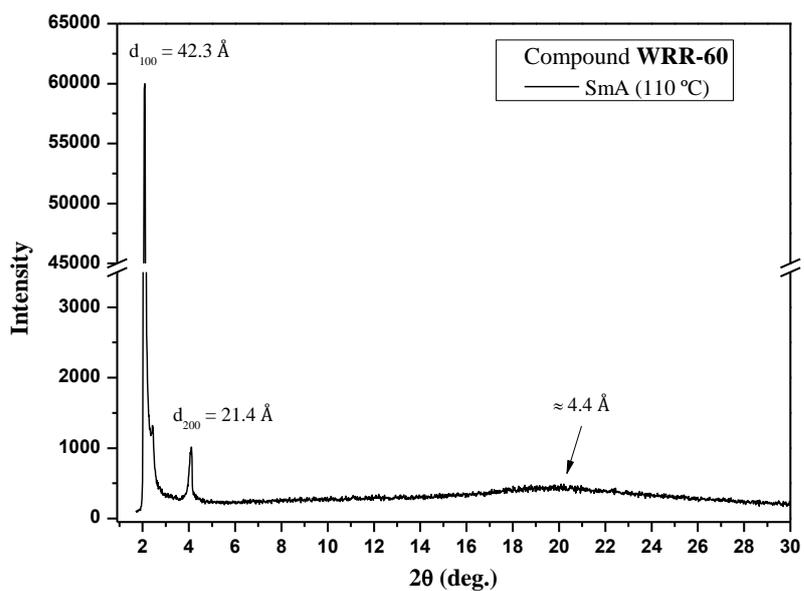
Anexo 23. Difratoograma do composto (5) a 80 °C.



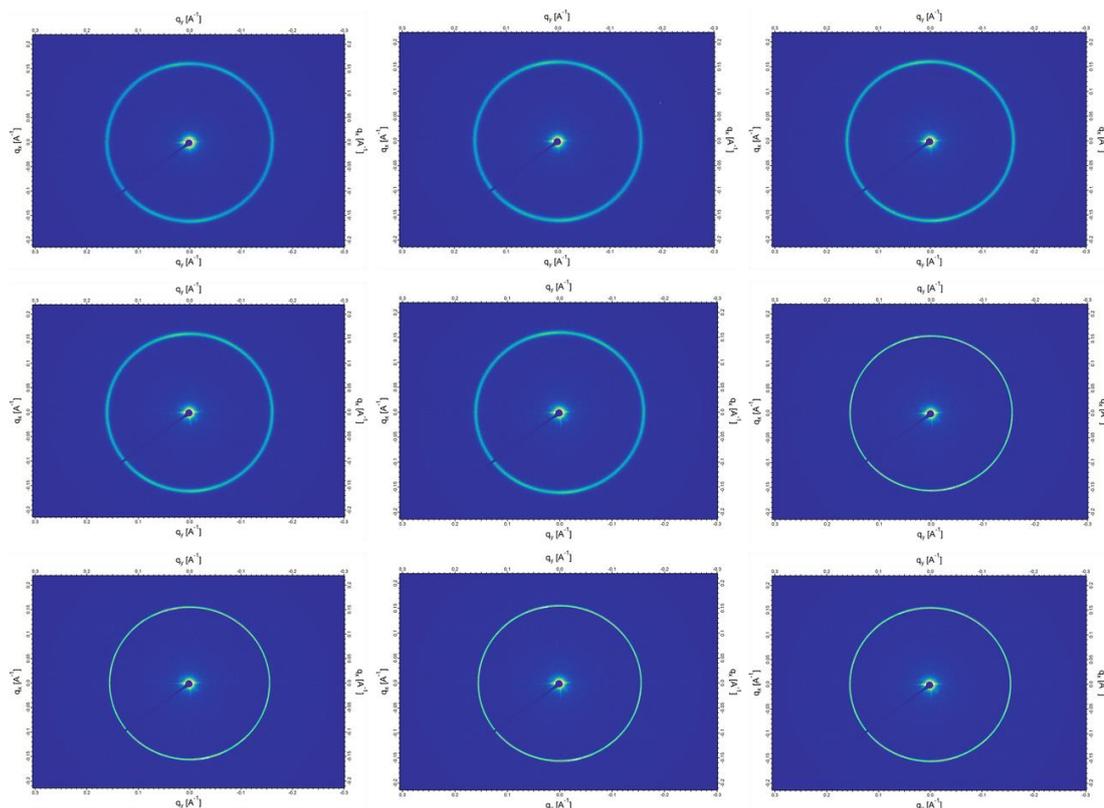
Anexo 24. Difratoograma do composto (5) a 50 °C.



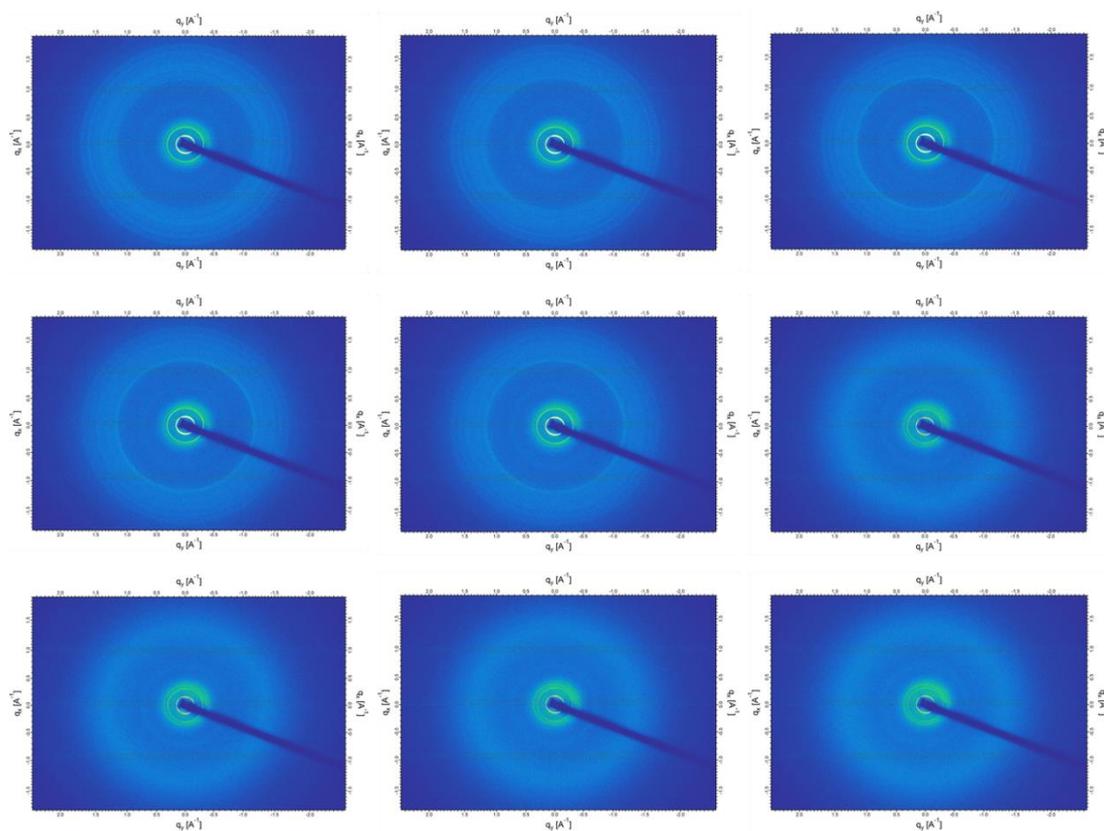
Anexo 25. Difratoograma do composto (5) a 22 °C.



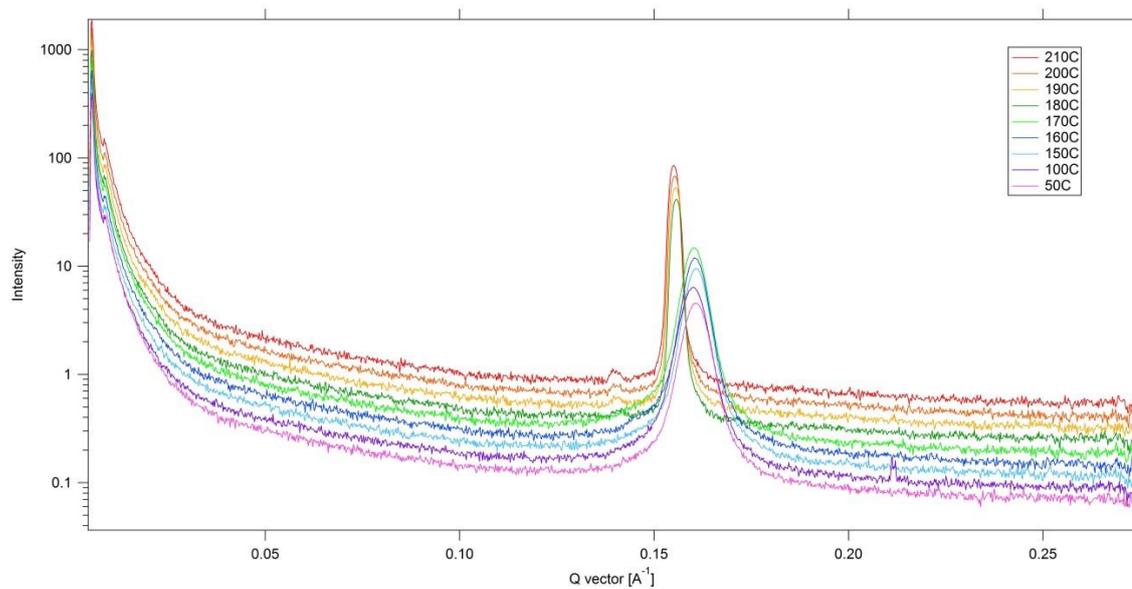
Anexo 26. Difratoograma do composto (7) a 110 °C.



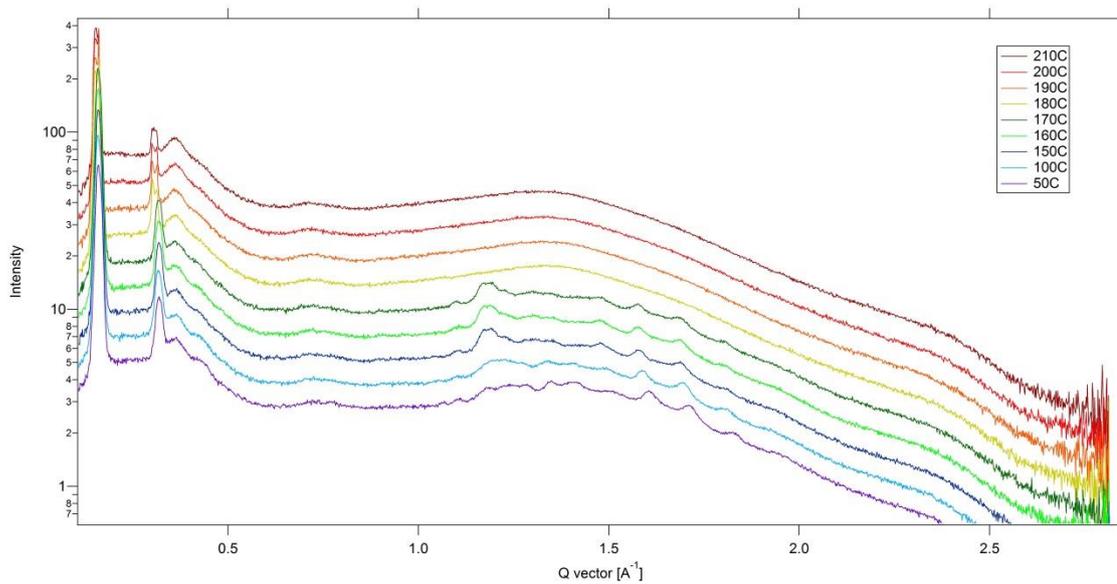
Anexo 27. Padrão de SAXS do composto (9) nas temperaturas de 50, 100, 150, 160, 170, 180, 190, 200 e 210 °C, respectivamente.



Anexo 28. Padrão de WAXS do composto (9), nas temperaturas de 50, 100, 150, 160, 170, 180, 190, 200 e 210 °C, respectivamente.



Anexo 29. Padrão de SAXS do composto (9).



Anexo 30. Padrão de WAXS do composto (9).