

Síntese de Novas Moléculas Dímeras com Mesofase N_{TB}.

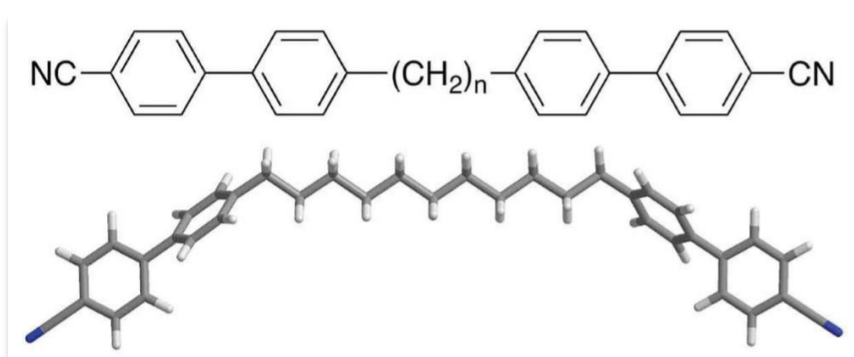
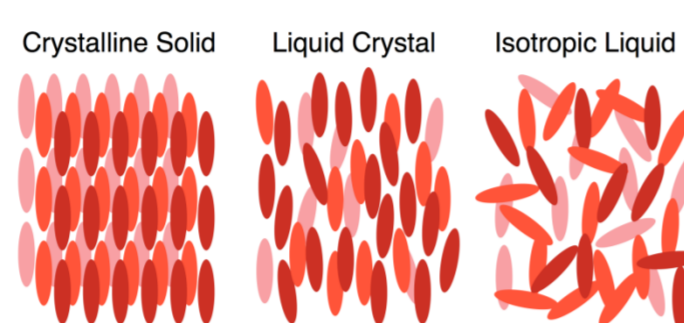
Juliana Ferreira dos Santos Zubaran* (IC); Renato Arthur Paim Halfen** (PQ)

*fjuliana.santos@hotmail.com; **halfen@ufrgs.br

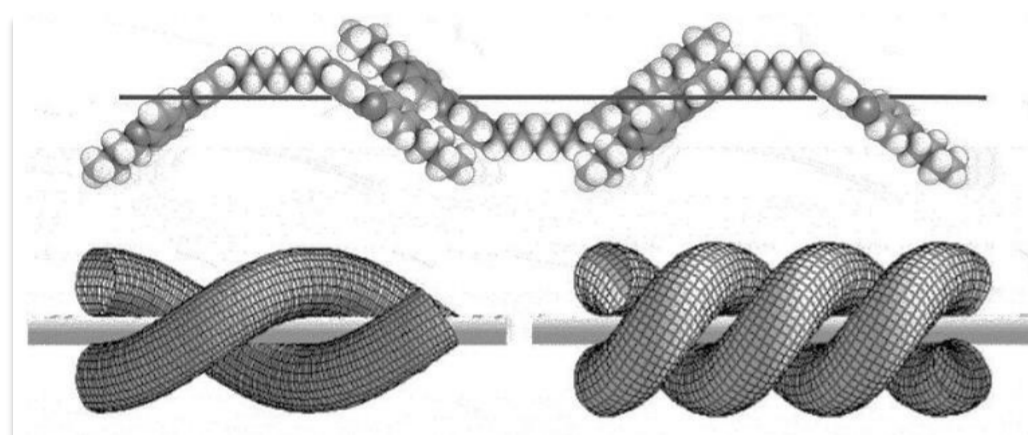
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Campus do Vale, 91501-970

INTRODUÇÃO

Cristais líquidos são materiais que combinam propriedades do estado sólido e líquido da matéria.

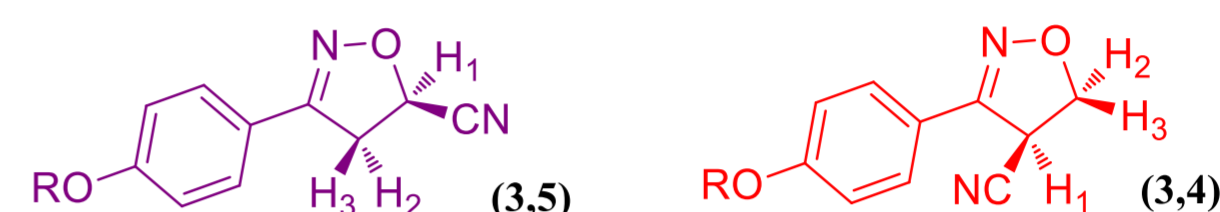


Vem sendo estudada uma nova fase líquido cristalina chamada nemática twist-bend (N_{TB}). O modelo arquitetônico dessa nova fase ainda não é bem definido e portanto a síntese e caracterização de novas moléculas é um tópico relevante para o estudo de cristais líquidos.



RESULTADOS

Na reação de cicloadição dois isômeros podem ser produzidos – isômero 3,4- e o 3,5-isoxazolina, de acordo com a figura abaixo. Eles são identificados a partir dos espectros de RMN de ¹H.



Os produtos da reação de cicloadição de formação de **4a** e **4b** foram analisados por RMN de ¹H e CG-EM para a identificação dos respectivos regioisômeros. Na figura abaixo é apresentado o espectro de RMN de ¹H para o cicloaduto **4a**. Na análise dos sinais não se observa os sinais dos núcleos de hidrogênio na região de 5,2 – 4,5 ppm do isômero 3,4. Entretanto, ao expandir e aumentar a intensidade da linha de base é possível observar um conjunto de três duplos relativos aos hidrogênio H₁, H₂ e H₃, comprovando assim a existência do regioisômero minoritário na reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar na proporção de 94:6 em favor do 3,5-isoxazolina

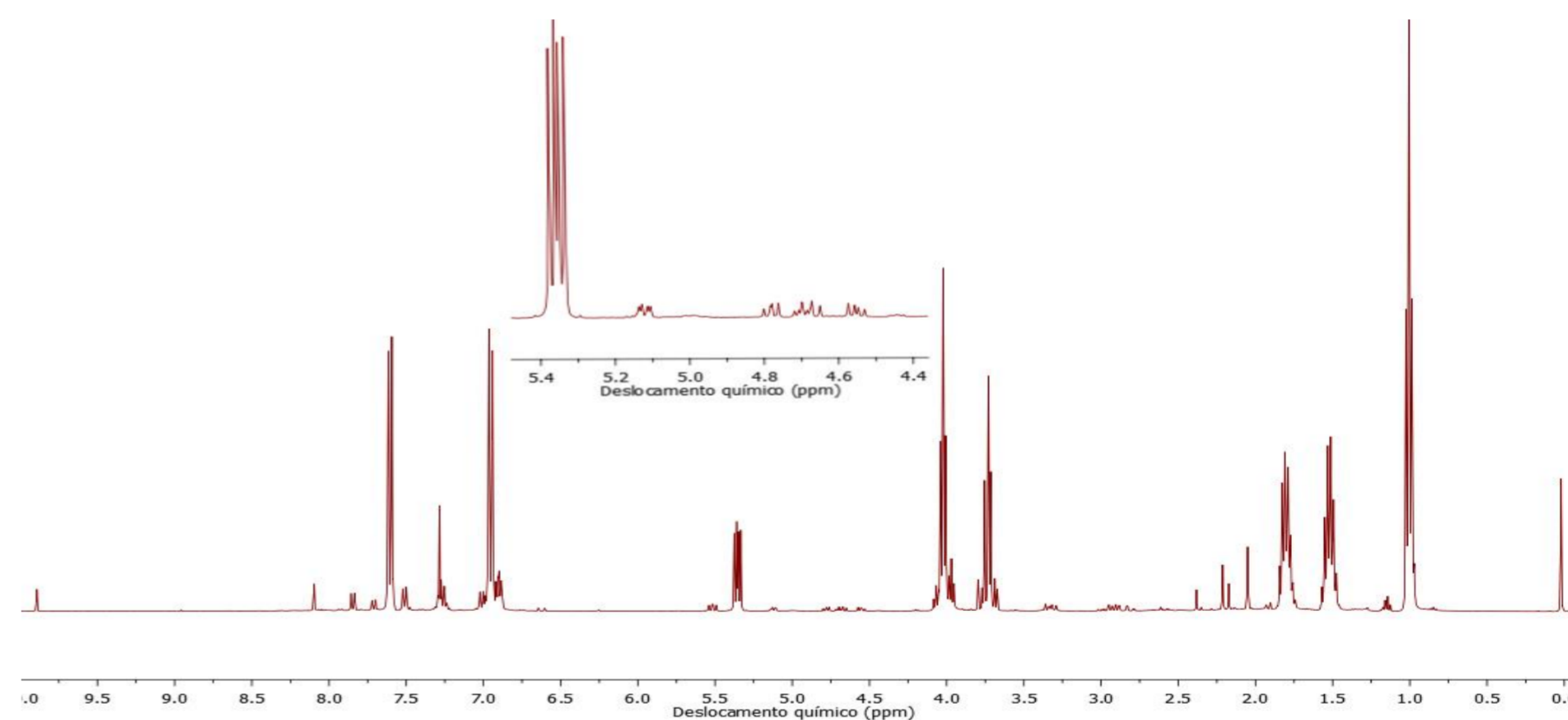
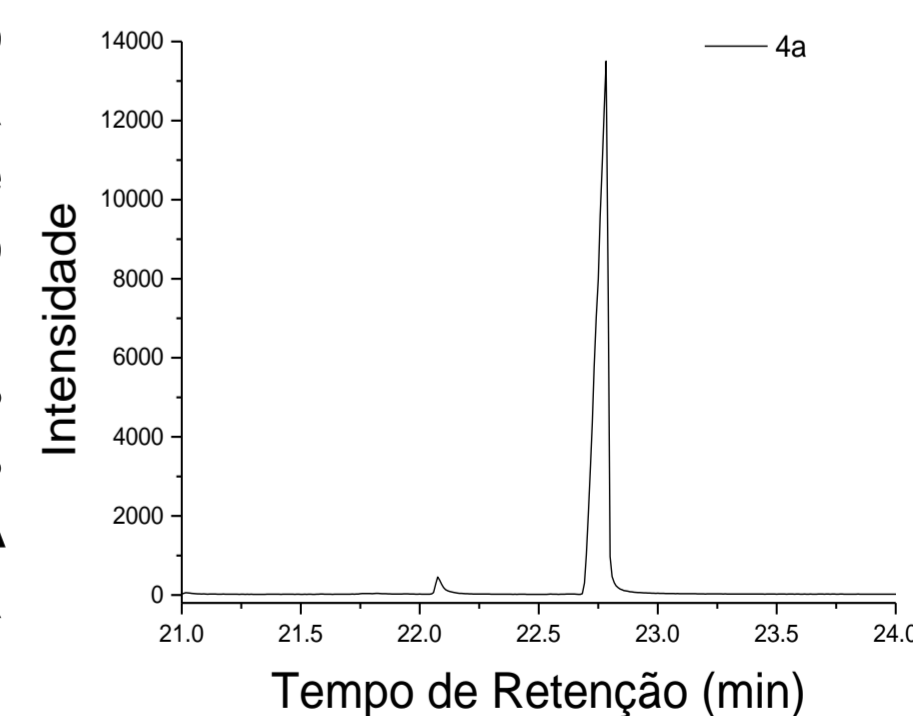


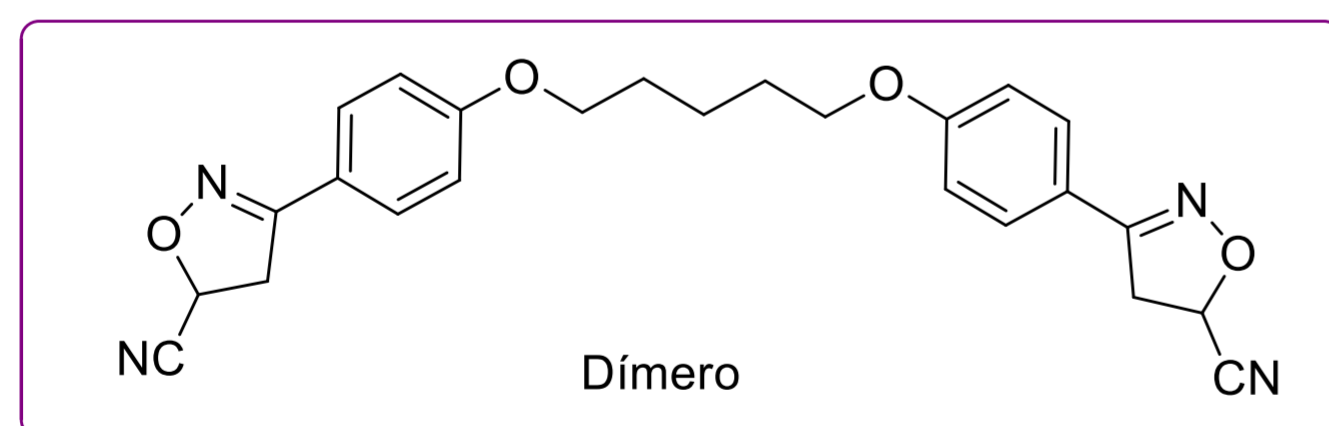
Figura 1. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) da mistura de 3,4- e 3,5-isoxazolinone **4a**.

Os regioisômeros foram também caracterizados e a sua proporção determinada pela cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM). A figura mostra o cromatograma com dois picos em 22,07 e 22,7 min associados aos picos de massas M+ 244 m/z, relativo as massas dos regioisômeros 3,4 e 3,5. A proporção de 2:98 confirma assim a formação majoritária do anel isoxazolinone 3,5-dissubstituído.

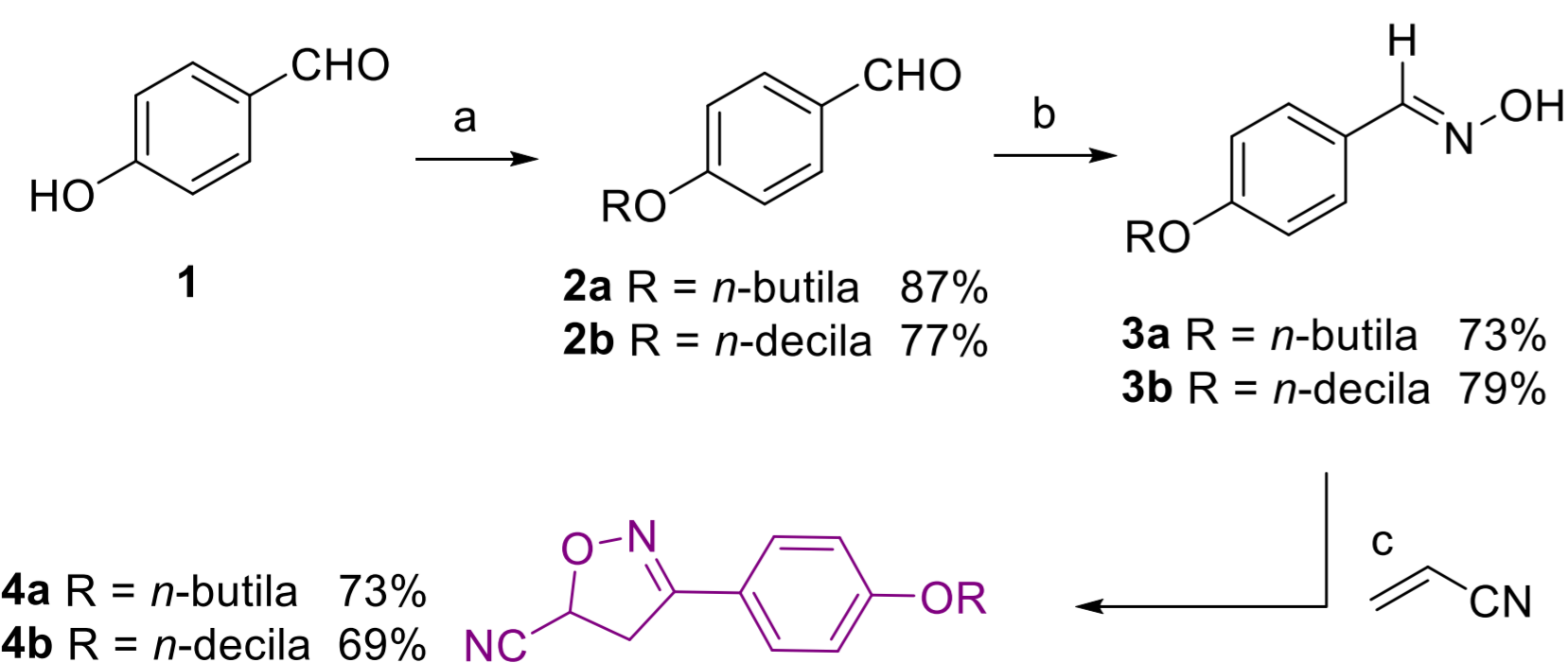


EXPERIMENTAL

Na rota sintética planejada de síntese dos compostos diméricos será usada a reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar para a construção do anel 3,5-isoxazolinone. A síntese inicia com a alquilação do 4-hidroxi-benzaldeído com o 1,5-dibromopentano, para a formação do esqueleto dimérico. Após, uma adição nucleofílica de hidroxilamina ao grupo aldeído leva a formação da benzaldoxima intermediária. A cicloadição [3+2] 1,3-dipolar ocorre com o óxido de nitrila, formado *in situ*, a partir da benzaldoxima, juntamente com a acrilonitrila, formando assim o heterociclo isoxazolinone.



As condições reacionais de síntese do dímero foram testadas inicialmente com os compostos monoméricos de cadeia alquílica *n*-butila (**4a**) e *n*-decila (**4b**). O esquema I descreve as etapas envolvidas na rota sintética.



Esquema I. a. RBr, K₂CO₃, acetona; b. NH₂OH.HCl, EtOH, AcONa/H₂O; c. NaOCl 5%, DCM

CONCLUSÕES

Com os resultados preliminares conhecidos, o composto dímero foi também sintetizado e os dados espectroscópicos de RMN de ¹H mostram que o regioisômero minoritário foi também formado. A caracterização completa está em curso e novos experimentos estão em teste visando a tentativa de formação exclusiva do regioisômero 3,5-isoxazolinone.

Agradecimentos