

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA



Rafaela Raupp da Rosa

**NÚCLEO ISOXAZOL NA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
CRISTAIS LÍQUIDOS CURVOS**

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Setembro de 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Rafaela Raupp da Rosa

**NÚCLEO ISOXAZOL NA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
CRISTAIS LÍQUIDOS CURVOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

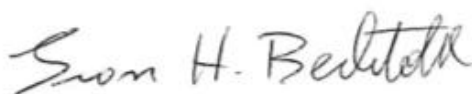
Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

Orientador

Porto Alegre, Setembro de 2013.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Agosto de 2011 e Setembro de 2013, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Aloir Antonio Merlo. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

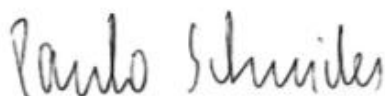
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold



Prof. Dr. Dennis Russowsky



Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider



Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

Rafaela Raupp da Rosa

*“Nada na vida deve ser temido,
deve apenas ser compreendido.
Agora é hora de compreender mais
para que possamos temer menos.”*

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

A todos os meus familiares, em especial minha mãe que me apoiou fortemente durante a finalização deste trabalho, ao meu irmão e minha cunhada pela força e motivação, aos meus tios que convivem todos os dias comigo pelo incentivo e confiança depositados.

Aos colegas e amigos do K-202 e K-204 por todos os bons momentos, pelo ambiente sempre descontraído e pelos churrascos. Ao Guilherme, Daniel e Aline pelas sugestões na dissertação e durante o mestrado, ao Irwing por ter me ajudado nas etapas finais, ao Eric pela ajuda com as análises de UV e a todos os outros pela amizade, convívio, sugestões, conselhos, risadas e boas lembranças. Em especial ao Prof. Paulo Henrique Schneider pelos conselhos, apoio e ajuda na orientação durante o curto período de pós-doutorado do meu orientador.

Ao Prof. Aloir Antonio Merlo pela orientação, amizade, apoio, conselhos, pelas longas conversas quando nem tudo estava bem, pela confiança depositada em todos os momentos e por tornar possível a realização deste trabalho.

Aos Professores, funcionários e colegas do IQ UFRGS pelas contribuições, em especial ao Mauro pela análise de espectrometria de massas, ao Júlio e às bolsistas pelas análises de DSC, à Joyce e aos bolsistas pelas análises de RMN e à Josene pela ajuda com os estudos teóricos de estado excitado.

Aos Professores do departamento de Físico-Química pela motivação e solidariedade nos últimos meses, e pela grande experiência vivida neste ano como Professora Substituta.

A todos os amigos que sempre estiveram presentes, e mesmo aqueles que distantes torceram por mim. Obrigada pelas festas, churrascos, conversas e pelo apoio em todos os momentos ruins.

Aos colegas da APG pelo convívio e grande aprendizagem na luta por todos os alunos de pós-graduação. Aos Professores e colegas da Câmara de Pós-Graduação da UFRGS pela oportunidade de aprender sobre a universidade como um todo e vivenciar os problemas cotidianos da pós-graduação, em especial ao Prof. Roberto Fernando de Souza pela preocupação e pelo apoio nas etapas finais deste trabalho.

Ao Prof. Ivan pelas análises de raio-X e pelas sugestões no exame de qualificação. Ao Prof. Paulo Gonçalves pelo auxílio nos estudos teóricos e sugestões no exame de qualificação.

Ao CNPq pela bolsa concedida e a todos aqueles que contribuíram de alguma forma na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE ESQUEMAS.....	XI
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XIV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1. HISTÓRICO.....	3
1.2. ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	7
1.2.1. Cristais Líquidos Liotrópicos	7
1.2.2. Cristais Líquidos Poliméricos	8
1.2.3. Cristais Líquidos Termotrópicos.....	9
1.3. HETEROCICLOS NA SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS CURVOS	17
1.4. EXTENSÃO DA CONJUGAÇÃO ELETRÔNICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS.....	22
OBJETIVOS	25
RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
2. PREPARAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS	26
2.1. APRESENTAÇÃO GENÉRICA	26
2.1.1. Preparação dos 3-alkuil-5-arilisoxazóis.....	26
2.1.2. Preparação dos 3,5-diarilisoxazóis.....	26
2.1.3. Preparação dos alcinos terminais.....	27
2.2. SÍNTESE.....	28
2.2.1. Síntese das oximas.....	28
2.2.2. Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.....	30
2.2.3. Reação de oxidação.....	39
2.2.4. Desproteção	42
2.2.5. Alquilação	43
2.2.6. Acoplamento de Sonogashira	43
2.2.7. Desproteção dos alcinóis	44
3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS DIFENILACETILENOS CONTENDO O ANEL ISOXAZOL	46
3.1. SÍNTESE.....	46
3.1.1. Acoplamento de Sonogashira com as isoxazolinás	46
3.1.2. Oxidação das isoxazolinás	47

3.1.3. Acoplamento de Sonogashira com os isoxazóis	47
3.2. CARACTERIZAÇÃO.....	50
3.2.1. Propriedades térmicas, estruturais, óticas e estudos teóricos	50
3.2.2. Propriedades fotofísicas.....	64
4. ALQUILAÇÃO DOS FENÓIS	66
4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	66
5. ESTERIFICAÇÃO DOS FENÓIS PARA PRODUÇÃO DOS MONÔMEROS.....	68
5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	68
CONCLUSÕES	70
6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	71
6.1. SÍNTESE DAS OXIMAS	72
6.2. SÍNTESE DAS ISOXAZOLINAS.....	74
6.3. SÍNTESE DOS ISOXAZÓIS	77
6.4. SÍNTESE DOS FENÓIS	79
6.5. SÍNTESE DOS 1-BROMO-4-(ALCÓXI)BENZENO	80
6.6. SÍNTESE DOS ALCINOS PROTEGIDOS.....	80
6.7. SÍNTESE DOS ALCINOS TERMINAIS	81
6.8. ACOPLAMENTO DE SONOGASHIRA: SÍNTESE DOS DIFENILACETILENOS	81
6.9. OXIDAÇÃO DOS DIFENILACETILENOS DERIVADOS DE ISOXAZOLINA	84
6.10. ALQUILAÇÃO DOS FENÓIS	85
6.11. ESTERIFICAÇÃO DOS FENÓIS PARA PRODUÇÃO DOS MONÔMEROS.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
7. ANEXOS	92
7.1. ESPECTROS.....	96
7.2. TERMOGRAMAS DE DSC.....	141

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Núcleo oxadiazol 2,5-dissubstituído.....	1
Figura 2. Isoxazolinas e isoxazóis que apresentam comportamento líquido-cristalino.....	2
Figura 3. Parte do primeiro trabalho publicado por Lehmann que marcou a época do descobrimento dos cristais líquidos termotrópicos.	3
Figura 4. Protótipos da RCA (a) Heilmeyer mostrando o primeiro LCD. (b) O primeiro relógio digital de LCD.....	6
Figura 5. Estruturas de alguns compostos anfífilos indutores de fases liotrópicas. (a) Representação de micela, micela inversa e micela cilíndrica. (b) Arranjo lamelar bicamada e (c) Fase lamelar e hexagonal colunar.	7
Figura 6. Estrutura de um CLPCP e CLPCL.	8
Figura 7. Requisitos estruturais necessários para a obtenção de um LC termotrópico.....	9
Figura 8. Cristal líquido colestérico. a) Benzoato de colesterila na representação em forma de bastão (calamítico). b) Arranjo helicoidal das moléculas quirais na mesofase colestérica.	11
Figura 9. Quadro esquemático mostrando as mesofases de sistemas calamíticos.....	12
Figura 10. Exemplo de uma molécula de LC discótico.	13
Figura 11. Diferentes arranjos de moléculas discóticas que levam à formação de mesofases colunares distintas.	13
Figura 12. Exemplos de materiais líquido-cristalinos com arquitetura não convencional. <i>R = Cadeias longas alifáticas.</i>	14
Figura 13. Núcleos utilizados na síntese de cristais líquidos curvos.	15
Figura 14. Molécula na forma de banana e representação da polarização macroscópica na camada esméctica.....	16
Figura 15. As seis estruturas fundamentais de fases eméticas polares formadas por moléculas de núcleo curvo.	16
Figura 16. Quiralidade macroscópica em moléculas curvas nas mesofases SmC Polares.	17
Figura 17. Exemplos de cristais líquidos contendo heterociclos de 5 membros.....	18
Figura 18. Exemplo genérico de uma cicloadição mostrando o estado de transição cíclico. .	21
Figura 19. Geração de óxidos de nitrila a partir de oximas e nitrocompostos.	21
Figura 20. (a) Processo de excitação eletrônica. (b) Possíveis transições eletrônicas em moléculas poliatômicas.	23
Figura 21. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 2b	29
Figura 22. Efeito de blindagem do par de elétrons isolado do nitrogênio.	29

Figura 23. Mecanismo provável de formação da cloro-oxima.	31
Figura 24. (A) Equilíbrio entre a cloro-oxima e o óxido de nitrila. (B) Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.	31
Figura 25. (A) Cicloadição 1,3-dipolar controlada pelo HOMO do dipolarófilo e LUMO do composto 1,3-dipolar. (B) Combinação para formação dos isômeros 3,5 e 3,4-dissubstituídos.	32
Figura 26. Deslocamentos químicos dos hidrogênios diastereotópicos dos isômeros 3,4 e 3,5-diarilsubstituídos.	33
Figura 27. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 4b	33
Figura 28. Texturas observadas por MOLP para o subproduto gerado a partir da reação entre a oxima 7g e o estireno 8 . Esquerda: Textura planar da mesofase nemática a 100°C. Direita: Textura schlieren da mesofase nemática na transição I→N a 109°C.	35
Figura 29. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do subproduto formado na reação de ciclo-adição.	35
Figura 30. Espectro de massas do provável composto 9g*	37
Figura 31. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 9g*	37
Figura 32. Superfície de potencial eletrostático para a dimerização do óxido de <i>para</i> -clorobenzonitrila ao respectivo furoxano calculado com o método (U)B3LYP/6-31G* em fase gasosa.	38
Figura 33. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 10b	41
Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 10a	41
Figura 35. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz, 3 gotas de DMSO d_6) do composto 11a	42
Figura 36. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de alcino terminal (Composto 17b).	45
Figura 37. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 19e	47
Figura 38. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) para o composto 19a	48
Figura 39. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) para o composto 19e	49
Figura 40. Termograma de DSC do composto 19d	50
Figura 41. Termograma de DSC do composto 19j	50
Figura 42. Texturas observadas por MOLP no resfriamento do composto 19d . a) Textura focal-cônica da mesofase SmA a 160,0°C. b) Transição SmA→SmX a 149,6 °C. c) Textura Van Gogh da mesofase SmX a 149,0°C. d) Sólido paramorfo da mesofase SmX a 25°C.	51

Figura 43. Difrátogramas do composto 19d mostrando o padrão esmétrico preservado à temperatura ambiente. Análise a 180°C (SmA), 150°C (SmX) e 30°C (Cr), respectivamente.	52
Figura 44. Relação entre o ângulo de inclinação e o espaçamento inter-camadas.	52
Figura 45. Curvas de DSC dos compostos líquido-cristalinos 19f (preto) e 19h (vermelho).	54
Figura 46. Texturas observadas durante o aquecimento da amostra 19h . A) SmA, 165,0°C. B) SmC, 160,3 °C. C) SmX, 151,0 °C. D) CrX, 125,0 °C. E) Cr ₁ , 80,0 °C. F) Cr, 25 °C.....	55
Figura 47. Texturas observadas durante o aquecimento da amostra 19f . A) SmA, 160,0°C. B) SmX, 150,0 °C. C) CrX, 120,0 °C. D) Cr, 25 °C.....	56
Figura 48. Difrátogramas da amostra 19f à 170°C (SmA), 150°C (SmX), 130°C (CrX), 30°C (Cr).	56
Figura 49. Texturas observadas nas mesofases CrX ₁ (acima) e CrX ₂ (abaixo) dos compostos A) 19e , B) 19g , C) 19i e D) 19c	57
Figura 50. Difrátogramas do composto 19i a 170°C (SmA), 130°C (CrX ₂) e 30°C (Cr).....	58
Figura 51. Conformações estáveis para o composto 19e e diferença de energia entre as duas. Otimização geométrica calculada com o método B3LYP/6-31G(d) em fase gasosa.	58
Figura 52. Comprimento molecular do composto 19c	59
Figura 53. Curvas de DSC dos compostos 19i (preto) e 19g (vermelho).	59
Figura 54. Textura planar (185,0°C, aquecimento) e schlieren (transição I→N, 191,0°C) observadas para o composto 19a	62
Figura 55. Textura observada a 25°C para o composto 19b . Aumento de 40x.	63
Figura 56. Espectros de absorção no UV (esquerda) e de emissão (direita) dos compostos finais 19a (preto), 19d (vermelho), 19e (verde) e 19j (azul).	64
Figura 57. Orbitais moleculares HOMO (abaixo) e LUMO (acima) do composto 19e , suas respectivas energias e o valor de GAP.	65
Figura 58. Espectro de RMN de ¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz) do composto 21e	66
Figura 59. Esquerda: Textura focal cônica da mesofase SmA a 140°C. Direita: sólido paramorfo da mesofase CrE a 85°C do composto 21b	67
Figura 60. Espectro de RMN de ¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz) do composto 23d	68
Figura 61. Curvas de DSC do composto 23d . O segundo ciclo (preto) mostra apenas um pico no aquecimento, referente ao comportamento térmico do produto de degradação.	69

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Processo de mudança de fase em cristais líquidos termotrópicos calamíticos. ...	10
Esquema 2. Rota da síntese de um polímero líquido-cristalino de cadeia principal na forma de banana.	15
Esquema 3. Rota sintética empregada na síntese do composto 5 derivado de 1,3,4-oxadiazol.	18
Esquema 4. Síntese de fenilpirazóis e isoxazóis 3,5-dissubstituídos a partir de β -dicetonas.	19
Esquema 5. Ciclo-adição entre alcinos e óxidos de nitrila promovida por catálise.	20
Esquema 6. Síntese de isoxazóis via ciclização eletrofílica.	20
Esquema 7. Preparação <i>one-pot</i> de pirazóis e isoxazóis catalisada por paládio.	21
Esquema 8. Representação genérica da reação de acoplamento de Sonogashira.	22
Esquema 9. Esquema geral da rota sintética para a síntese dos 3-alkil-5-arylisoaxazóis.	26
Esquema 10. Esquema geral da rota sintética para síntese dos 3,5-diarilisoaxazóis.	27
Esquema 11. Preparação dos alcinos terminais 17a-b	27
Esquema 12. Preparação das oximas alifáticas.	28
Esquema 13. Preparação das oximas aromáticas.	28
Esquema 14. Síntese das 3-alkil-5-arylisoxazolinias.	30
Esquema 15. Síntese das 3,5-diarilisoxazolinias.	34
Esquema 16. Mecanismo de formação da cloro-oxima proposto.	34
Esquema 17. Produtos de dimerização do óxido de nitrila.	36
Esquema 18. Possíveis produtos de dimerização do óxido de benzonitrila 7g*	36
Esquema 19. Mecanismos propostos para formação do furoxano.	38
Esquema 20. Síntese dos 3-alkil-5-arylisoaxazóis.	39
Esquema 21. Síntese dos 3,5-diarilisoaxazóis.	39
Esquema 22. Proposta para o mecanismo de formação dos isoxazóis 3,5-dissubstituídos.	40
Esquema 23. Síntese dos fenóis.	42
Esquema 24. Reação de alquilação do fenol 12 com os brometos 13a-b	43
Esquema 25. Preparação dos alcinos protegidos 16a-b	43
Esquema 26. Ciclo catalítico proposto. ⁷⁷	44
Esquema 27. Reação de desproteção para formação dos alcinos terminais 17a-b	45
Esquema 28. Síntese dos tolanos derivados das isoxazolinias. *Trietilamina como solvente.	46
Esquema 29. Oxidação dos tolanos derivados das isoxazolinias. *Tolueno utilizado como solvente.	47

Esquema 30. Síntese dos tolanos derivados dos isoxazóis. *1 mol% de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$	48
Esquema 31. Alquilação dos fenóis 11a-e	66
Esquema 32. Produção dos monômeros derivados de isoxazóis 23a-e	68

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) e entalpias (kcal.mol^{-1}) de transição e mesofases dos compostos 19a-j	53
Tabela II. Variação de entropias nas transições ($\text{cal.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$) dos compostos 19a-j	60
Tabela III. Razão entre os picos obtidos no difratograma e distâncias entre as camadas esmélicas e os valores de comprimento molecular obtidos teoricamente dos compostos da série 19	61
Tabela IV. Dados do estudo fotofísico dos compostos da série 19 em diclorometano.	64
Tabela V. Temperaturas de transição no aquecimento ($^{\circ}\text{C}$) para os compostos 21a-e	67
Tabela VI. Temperaturas de transição no aquecimento ($^{\circ}\text{C}$) para os compostos 23a-e	69

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CL – Cristal Líquido
LCD – *Display* de Cristal Líquido
TN – Nemático Torcido
5CB – pentil-cianobifenil
50CB – pentilóxi-cianobifenil
CLP – Cristal Líquido Polimérico
CLPCL – Cristal Líquido Polimérico de Cadeia Lateral
CPLCP - Cristal Líquido Polimérico de Cadeia Principal
CLPC - Cristal Líquido Polimérico Combinado
N – Mesofase Nemática
Sm – Mesofase Esmética
Ch - Mesofase Colestérica
N*- Mesofase Nemática Quiral
Col – Mesofase Colunar
SmA - Mesofase Esmética A
SmC - Mesofase Esmética C
SmC* - Mesofase Esmética C Quiral
SmX - Mesofase Esmética X
Cr – Fase Cristalina
CrX - Mesofase Cristal
CrE - Mesofase Cristal E
SmCP - Mesofase Esmética C Polar
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura
DRX – Difração de Raio-X
OLEDs – Diodos Orgânicos Emissores de Luz
HOMO – Orbital ocupado de maior energia
LUMO – Orbital desocupado de menor energia
CCD – Cromatografia em Camada Delgada
DCC - *N,N'*-d ciclohexilcarbodiimida
DMAP – 4-(dimetilamino)piridina
TMS - Tetrametilsilano

DMSO-d⁶ – Dimetilsulfóxido deuterado

THF - Tetrahidrofurano

NCS – *N*-clorossuccinimida

DCM - Diclorometano

RMN de ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio 1

RMN de ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

PM6 – *Parameterization Method 6*

DFT – Teoria do Funcional da Densidade

TDDFT – *Time Dependent Density Funcional Theory*

B3LYP – Funcional de Becke, Lee, Yang e Parr

PBE1PBE – Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof

δ – Deslocamento químico

J – Constante de acoplamento

³*J*_{cis} – Constante de acoplamento cis

³*J*_{trans} - Constante de acoplamento trans

²*J*_{gem} - Constante de acoplamento geminal

*d*_{exp} – Distância entre as camadas esmélicas

*d*_{teórico} - Comprimento molecular da geometria mais estável

*d*_{teóricoEst} - Comprimento molecular da geometria estendida

UV-Vis – Ultravioleta-visível

ε – Absortividade molar

Δλ_{ST} – Deslocamento de Stokes

λ_{max}^{em} - Comprimento de onda máximo na emissão

λ_{max}^{abs} - Comprimento de onda máximo da absorção

Φ_{fl} – Rendimento quântico de fluorescência

Φ_F – Rendimento quântico de fluorescência da amostra

Φ_{F0} – Rendimento quântico de fluorescência do padrão

F – Área da curva de emissão de fluorescência da amostra

F₀ – Área da curva de emissão de fluorescência do padrão

A – Absorbância da amostra

A₀ – Absorbância do padrão

n – Índice de refração do solvente da amostra

*n*₀ – Índice de refração do solvente do padrão

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de três novas séries de compostos líquido-cristalinos derivados de isoxazóis com estruturas curvas. Foram empregadas metodologias clássicas de síntese na preparação dos compostos, sendo a reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar a etapa chave da rota sintética. Adicionalmente foi feito o estudo teórico de análise conformacional e estado excitado dos compostos finais. A caracterização foi feita utilizando-se técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e carbono 13 (RMN de ^{13}C), espectrometria de massas, microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raio-X (DRX) e absorção no ultravioleta (UV-vis).

O comportamento mesomórfico dos compostos finais da série **19a-j** é bastante dependente do tamanho das cadeias alquílicas terminais. As moléculas com cadeias terminais maiores apresentaram um rico polimorfismo, apresentando a sequência de mesofases $\text{Cr} \rightarrow \text{CrX} \rightarrow \text{SmX} \rightarrow \text{SmC} \rightarrow \text{SmA} \rightarrow \text{I}$ no aquecimento, enquanto que os compostos com cadeias alquílicas menores não apresentaram a mesofase SmX e SmC. Os dados das análises de raio-X sugerem que as mesofases não identificadas sejam de natureza inclinada. Além disso, os compostos dessa série são fluorescentes na região do azul, apresentando bons rendimentos quânticos (56%-83%).

Todos os compostos da série **21a-e** apresentaram comportamento mesomórfico exibindo a mesofase SmA, mas apenas os compostos contendo bromo e cloro apresentaram a mesofase CrE, indicando que há maior relação com o tamanho dos átomos substituintes do que com o momento dipolar, uma vez que o composto contendo o átomo de flúor (**21c**) não exibiu esta mesofase.

Os compostos da série **23a-e** exibiram a mesofase SmA em faixas relativamente grandes de temperatura, porém, degradaram a temperaturas mais elevadas. Esses compostos são importantes precursores na preparação de cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of three new series of bent-shaped liquid crystalline compounds based on isoxazoles. Classical synthetic methodologies were employed in the preparation of these compounds, and the [3+2] 1,3-dipolar cycloaddition was the key step of the synthetic route. Additionally, a theoretical study of conformational analysis and excited state of the final compounds have been made. The characterization was performed using proton and carbon nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C NMR) techniques, mass spectrometry, polarized-light optical microscopy (MOLP), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and the ultraviolet absorption (UV-vis).

The mesomorphic behavior of the final compounds **19a-j** was strongly dependent on the size of the terminal alkyl chains. The molecules with longer terminal chains possess a rich phase polymorphism, showing the mesophase sequence $\text{Cr} \rightarrow \text{CrX} \rightarrow \text{SmX} \rightarrow \text{SmC} \rightarrow \text{SmA} \rightarrow \text{I}$ on heating, while shorter alkyl chain compounds showed no SmX and SmC mesophase. Data from X-ray analysis suggest that the unidentified mesophases are tilted. Furthermore, the compounds are fluorescent in the blue region with good quantum yields (56% -83%).

All compounds in the series **21a-e** displayed the SmA mesophase, but only compounds containing chlorine and bromine atoms had the CrE mesophase, indicating there is a stronger relation on the mesomorphic behavior concerning steric effects of the substituents, since the compound containing fluorine atom (**21c**) did not exhibit this mesophase.

The compounds **23a-e** exhibited SmA mesophase in relatively large ranges of temperature, although decomposed at higher temperatures. These compounds are important precursors for preparation of side chain liquid crystal polymers.

INTRODUÇÃO

O conceito de *soft matter* (matéria mole) tem se destacado em termos de desenvolvimento tecnológico pela versatilidade de aplicações que possuem os materiais com tal propriedade, pois estes combinam características de flexibilidade e complexidade.¹ Dos diversos tipos de matéria mole, os cristais líquidos exibem o maior número de diferentes tipos de organização.² Eles são incluídos nessa classe por apresentarem certo grau de organização de um sólido combinado com a fluidez de um líquido, a mesma razão pela qual são denominados cristais líquidos. Essas fases líquido-cristalinas também são conhecidas por mesofases.

A sensível melhoria que se tem observado nos últimos anos nos mostradores de informação (*displays*) deve-se, em parte, ao desenvolvimento na pesquisa de novos cristais líquidos. Recentemente, uma nova classe de cristais líquidos tem atraído grande interesse científico por poderem exibir uma variedade ímpar de mesofases. Esses compostos caracterizam-se por terem um núcleo rígido não-linear e são chamados de mesógenos de núcleo curvo. Às vezes também são chamados de mesógenos na forma de banana, de V, de bumerangue ou de bastão de *hockey*.³

Com esses avanços, as aplicações dos cristais líquidos têm se estendido a diversas tecnologias, tais como em semicondutores orgânicos, polarizadores de filme fino, transistores de filme fino, lasers e células solares.⁴

Ao longo de muitos anos, em busca de novos avanços nas aplicações tecnológicas desses compostos, um grande número de moléculas líquido-cristalinas contendo unidades de heterociclos tem sido sintetizado. Cristais líquidos baseados em derivados substituídos de 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazóis têm sido consideravelmente estudados devido à sua estabilidade térmica e química.⁵

Estes derivados apresentam núcleo mesogênico do tipo bumerangue, pois seu núcleo não linear apresenta um ângulo na ligação exocíclica do heterociclo dissustituído de aproximadamente 134° (Figura 1).⁶

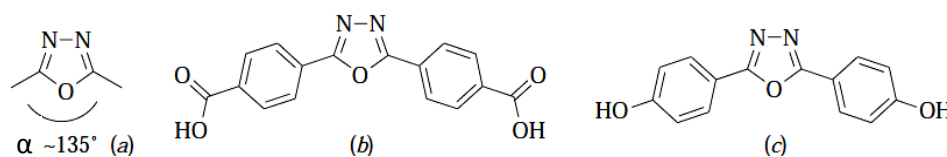


Figura 1. Núcleo oxadiazol 2,5-dissustituído.

Os análogos isoxazóis^{7,8} e isoxazolinás^{9,10} têm sido reportados como indutores de mesofases (Figura 2). Ambos são importantes heterociclos de cinco átomos presentes em muitos produtos biológicos e tecnológicos. Esses compostos “primos” mostram ampla atividade no campo da química medicinal, na área de agroquímicos¹¹, de materiais, em síntese orgânica, bem como, na preparação de materiais líquido-cristalinos.⁹

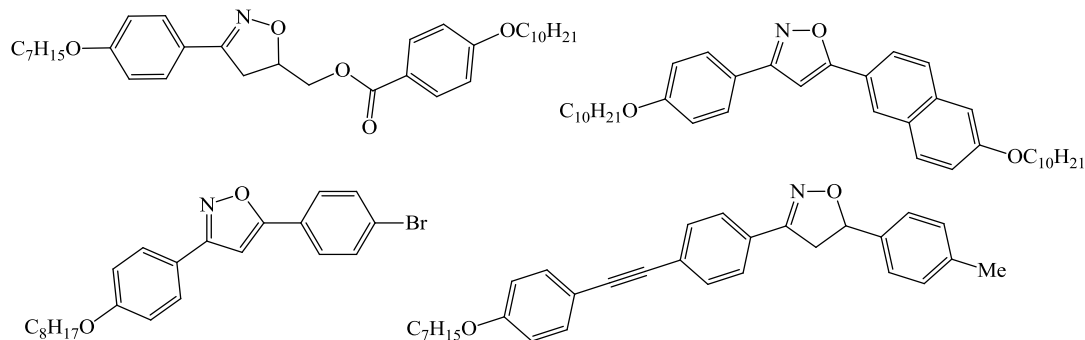


Figura 2. Isoxazolinás e isoxazóis que apresentam comportamento líquido-cristalino.

Compostos 3,5-dissubstituídos de isoxazóis e isoxazolinás também apresentam núcleo mesogênico do tipo bumerangue, pois o ângulo na ligação exocíclica desses heterociclos é menor do que 180°.

A incorporação de ligações triplas e de biarilas na estrutura molecular desses compostos são meios de estender a conjugação eletrônica desses sistemas mantendo a planaridade e rigidez dessas estruturas, características chave na preparação de cristais líquidos termotrópicos. Essas modificações podem ser feitas através de reações clássicas de acoplamento de Sonogashira e Suzuki.^{12,13} As reações de acoplamento são um dos métodos mais gerais de formação de ligações C-C através de catálise metálica.

Em especial, os tolanos (difenilacetilenos) são importantes estruturas na ciência dos cristais líquidos, pois esses sistemas, e correlacionados, apresentam alta polarizabilidade, estabilidade, linearidade e comportamento mesomórfico.¹⁴

A combinação das características de auto-organização dos cristais líquidos e outras propriedades físicas como luminescência e transporte de carga intermolecular, levam à construção de importantes blocos para obtenção de materiais funcionais, aumentando significativamente o campo de aplicação desses novos compostos.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. HISTÓRICO

Embora o primeiro relato sobre a observação de um aspecto característico de sistemas líquido-cristalinos tenha sido feito pelo biólogo Rudolf Virchow, em 1853, quando analisava a mielina de fibras nervosas e pelo oftalmologista Carl von Mettenheimer, em 1857, deduzindo que esta era ao mesmo tempo fluida e birrefringente¹⁵, a data que marca a descoberta dos cristais líquidos é 1888, ano em que o botânico Friedrich Reinitzer publicou seu trabalho "Contribuições para a compreensão do colesterol" (*Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins*), no qual ele relatou a observação de dois pontos de fusão para o benzoato de colesterila¹⁶. Reinitzer observou que essa substância passava de sólido para um líquido turvo a 145,5°C e que se tornava um líquido translúcido na temperatura de 178,5°C (mais tarde chamado de ponto de clareamento). Intrigado com este comportamento, Reinitzer enviou uma carta ao físico Otto Lehmann, que trabalhava no desenvolvimento de microscópios óticos com luz polarizada, pedindo confirmações de suas observações. Ao analisar as amostras de Reinitzer, Lehmann observou que na fase em que o líquido era turvo a substância era homogênea e que sob o efeito da luz polarizada comportava-se como um cristal. Lehmann em 1889, em seu trabalho "Sobre cristais que fluem" (Figura 3), introduziu o termo que hoje adotamos como Cristal Líquido (CL), baseado nas propriedades que observou em suas análises.¹⁷



Figura 3. Parte do primeiro trabalho publicado por Lehmann que marcou a época do descobrimento dos cristais líquidos termotrópicos.

Interessado no trabalho publicado por Lehmann, Gattermann escreveu a ele uma carta onde comentava que havia sintetizado substâncias que apresentavam propriedades semelhantes, e que a princípio achava que era um comportamento gerado pela mistura de vários materiais, porém as propriedades se mantinham constantes após vários ciclos de cristalização. Mais tarde Gattermann e Ritschke publicaram o primeiro trabalho da síntese completa de uma dessas novas substâncias, que foram os primeiros cristais líquidos

termotrópicos sintéticos.¹⁸ O trabalho reporta em particular a síntese do *p*-azoxianisol, que forma um líquido turvo a 116°C e tem o ponto de clareamento a 134°C, apresentando a mesofase que hoje conhecemos como nemática, o qual foi utilizado nos estudos posteriores de cristais líquidos, pois seu método de síntese era bem definido e relativamente fácil e a faixa de temperatura em que essas propriedades eram observadas foi mais acessível do que no caso do benzoato de colesterila.

Mesmo após várias dessas observações, cristalinidade ainda parecia incompatível com fluidez, e os físico-químicos Georg Quincke e Gustav Tammann consideravam que o fenômeno observado por Lehmann era explicado por uma suposição de que as substâncias analisadas por ele eram algum tipo de mistura, e ainda comparou o fenômeno com aquele observado em uma mistura binária de água e fenol, que abaixo da temperatura crítica de miscibilidade apresentava uma turbidez semelhante àquela observada nos “chamados cristais líquidos”.¹⁹ A comparação com um sistema coloidal poderia explicar as características óticas, na qual a existência de um componente sólido seria responsável pela birrefringência. A controvérsia entre Tammann e Lehmann levou a grandes discussões nas páginas do *Annalen der Physik* no início do século XX. Mais tarde, o físico-químico Rudolf Schenck percebeu durante várias análises que não havia nenhuma separação entre fases no início da fase anisotrópica e demonstrou que propriedades como a viscosidade e a densidade desses materiais apresentavam uma descontinuidade exatamente na temperatura de clareamento e que a mistura fenol-água exibia comportamento totalmente distinto na temperatura consoluta, concluindo que os cristais líquidos eram substâncias puras e não coloides como sugerido por Tammann, e que na transição havia uma mudança de calor específico do material.²⁰

Em busca da explicação para a origem microscópica da cristalinidade líquida, o número de pesquisas no estudo desse fenômeno começou a ser ampliado. Um pré-requisito para estes estudos envolve saber que tipo de material pode apresentar comportamento mesomórfico. Esses novos materiais são fornecidos por químicos sintéticos, que nesse caso são químicos orgânicos sintéticos, uma vez que o comportamento de cristal líquido em materiais com quantidades pequenas de átomos de carbono parecia ser raro.

Nesse contexto, surge o alemão Daniel Vorländer da Universidade de Halle, o qual teve grande contribuição no estudo da relação entre estrutura molecular e propriedades dos cristais líquidos (ou líquidos cristalinos como Vorländer insistia em chamá-los). De fato, o primeiro trabalho publicado no grupo de Halle sobre materiais com essas propriedades, em 1903, leva o nome de seus alunos de pós-graduação Meyer e Dahlem, que sintetizaram ésteres análogos do *p*-azoxianisol, que apresentaram uma fase anisotrópica diferente daquela já

observada por Lehmann, chamada mais tarde de esmética. Alguns anos depois Vorländer publicou um artigo de sua autoria no *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, hoje bastante conhecido *Journal of the American Chemical Society*, que foi a primeira grande contribuição para o assunto durante os 30 anos seguintes, apresentando o primeiro estudo sistemático de como manipular moléculas orgânicas a partir de ferramentas de síntese orgânica a fim de favorecer o surgimento de comportamento líquido-cristalino.^{21a} Analisando uma série de compostos que ele havia sintetizado, Vorländer percebeu que a posição *para-* nos ésteres análogos do azoxianisol era importante na indução das mesofases, pois os análogos substituídos nas posições *orto-* e *meta-* não apresentavam o mesmo comportamento. No seu trabalho subsequente^{21b} ele distinguiu a influência da forma molecular no estado líquido-cristalino, concluindo que as moléculas que apresentavam tais propriedades tinham a forma de um bastão (mais tarde chamadas de moléculas calamíticas) e em 1908 ele relatou pela primeira vez uma substância que poderia exibir mais de uma fase líquido-cristalina.

Os primeiros trabalhos sobre estudos teóricos de líquidos anisotrópicos foram publicados apenas após as contribuições de Vorländer e ao longo dos anos seguintes vários trabalhos continuaram a ser publicados na área, quando em 1922 o francês George Friedel publicou a primeira revisão sobre cristais líquidos e descreveu as diferentes fases que eles podem assumir, classificando (e definindo) essas fases em esméticas (fases lamelares), nemáticas e colestéricas.²² Ele também explica que as linhas observadas nas análises por microscopia são devidas à brusca variação na orientação das moléculas. As primeiras análises de difração de raios-X feitas por de Broglie e E. Friedel em amostras de compostos calamíticos confirmaram a estrutura em camadas das mesofases esméticas.²³

Embora muitos estudos teóricos e físicos tenham sido feitos no decorrer dos anos seguintes, com as devidas contribuições significativas em cada área, apenas em meados dos anos 60 os cristais líquidos tiveram sua primeira aplicação prática. James Fergason, que mais tarde se tornou protagonista na evolução da indústria de *displays* de cristal líquido (LCD), e Ted Ray Taylor demonstraram que os derivados do colesterol eram apropriados para a utilização como indicadores de temperatura. Ainda nos anos 60, apenas algumas instituições estudavam materiais com propriedades de CL, e a *Radio Corporation of America* (RCA) era uma delas, que naquela época era líder no mercado de eletrônicos. Um de seus membros, Richard Williams, descobriu algumas características eletro-ópticas de CL que demonstravam possibilidade do seu uso na implementação em *displays*.²⁴ Em 1968, através das pesquisas feitas pelos membros Heilmeyer, Castellano, Goldmacher e Williams da RCA mostrando a aplicabilidade do efeito eletro-ótico dos CL e utilizando uma mistura de bases de Schiff que

exibiam mesofase nemática numa faixa de temperatura adequada para a aplicação, foi apresentado o primeiro mostrador de informação de CL (LCD) que operava à temperatura ambiente (Figura 4).



Figura 4. Protótipos da RCA (a) Heilmeyer mostrando o primeiro LCD. (b) O primeiro relógio digital de LCD.²⁴

Os displays de CL de efeito de campo foram patenteados em 1970 por Martin Schadt e Wolfgang Helfrich do centro de pesquisa Hoffmann-La Roche na Suíça e, independentemente, por Fergason nos Estados Unidos em 1971, onde ele desenvolvia o modo de operação nemático torcido (TN). Em 1973, George Gray que trabalhava com cristais líquidos que mostravam excelentes resultados nas células que operavam no modo TN, como o pentil-cianobifenil e o pentilóxi-cianobifenil (conhecidos como 5CB e 50CB), mas que operavam em temperaturas maiores que a ambiente, publicou um trabalho mostrando que uma mistura desses materiais exibia uma fase nemática entre -3°C a 52°C .^{24,25}

Todos esses avanços possibilitaram a aplicação desses dispositivos em mostradores de informação maiores tais como os televisores que temos hoje, computadores, câmeras digitais, etc. O desenvolvimento de dispositivos com novos materiais líquido-cristalinos continua. Uma nova classe desses materiais, que tem atraído grande interesse recentemente, são os cristais líquidos com estrutura curva. As propriedades de polarização espontânea, geração de estruturas macroscópicas quirais a partir de molecular aquirais, ótima resposta eletro-ótica, entre outras características que estes materiais apresentam, estão sendo bastante estudadas desde 1996, onde Niori e colaboradores relataram um comportamento ferroelétrico não usual em cristais líquidos aquirais baseados em moléculas com núcleo curvo, desde então chamados cristais líquidos banana.^{4,26}

Na busca por dispositivos que operem com maior rapidez e com menor consumo de energia, o planejamento na sua construção a partir das propriedades observadas em novos materiais é uma tarefa importante, o qual está diretamente relacionado com o *design* de materiais funcionais, de modo que a síntese orgânica é uma ferramenta chave e está aliada de forma a contribuir cada vez mais no melhoramento e desenvolvimento dos métodos de construção de novos compostos que apresentem as propriedades desejadas.

1.2. ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

De fato, os cristais líquidos de Mettenheimer e Reinitzer não eram exatamente os mesmos, hoje sabemos que os cristais líquidos são divididos em duas grandes categorias. A mielina observada por Mettenheimer pertence à categoria dos cristais líquidos liotrópicos, aqueles em que a mesofase é induzida por um solvente e pela variação de temperatura, já o benzoato de colesterila observado por Reinitzer pertence à categoria dos cristais líquidos termotrópicos, aqueles em que se observa o surgimento de mesofases com o aumento de temperatura. Podemos então assumir que o trabalho publicado por Reinitzer em 1888 marca o descobrimento dos *cristais líquidos termotrópicos*, enquanto que a observação feita por Mettenheimer é o marco do descobrimento dos *cristais líquido liotrópicos*. Materiais que podem apresentar mesofases tanto pela variação de temperatura quanto pela variação na concentração de um solvente são chamados de cristais líquidos *anfotrópicos*.²⁷ Ao lado dessas duas grandes categorias, os *cristais líquidos poliméricos* são uma classe de macromoléculas que combinam propriedades de polímeros com as características líquido-cristalinas das unidades monoméricas, levando à formação de novos materiais bastante diferenciados.

1.2.1. Cristais Líquidos Liotrópicos

Em geral, os cristais líquidos liotrópicos são formados pela dissolução de surfactantes em um solvente (geralmente água). Surfactantes são materiais anfifílicos que consistem em moléculas formadas por uma cabeça polar e cadeias alquílicas apolares (Figura 5).

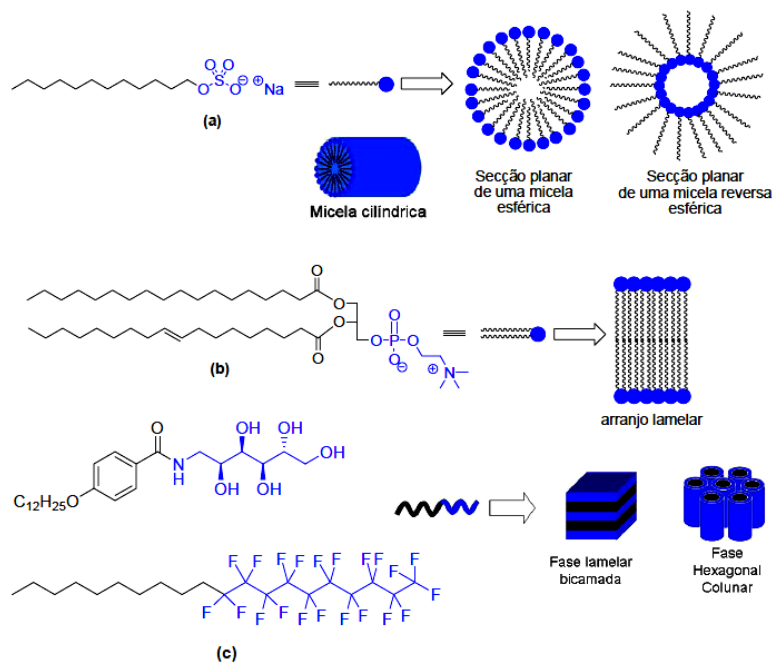


Figura 5. Estruturas de alguns compostos anfifílicos indutores de fases liotrópicas. (a) Representação de micela, micela inversa e micela cilíndrica. (b) Arranjo lamelar bicamada e (c) Fase lamelar e hexagonal colunar.

Em solução aquosa elas podem se auto-montar em vários agregados ordenados, que são unidades fundamentais na indução do comportamento líquido-cristalino, tais como micelas esféricas, micelas cilíndricas e bicamadas lamelares, dependendo da estrutura molecular ou do ambiente (Figura 5). As moléculas podem formar micelas reversas em solventes orgânicos devido à interação das cadeias alquílicas com o solvente apolar.

A concentração do material soluto no solvente determina o tipo de fase líquido-cristalina liotrópica que o sistema irá exibir. No entanto, em certa concentração, ainda é possível observar transições entre fases liotrópicas com a variação de temperatura.²⁸

1.2.2. Cristais Líquidos Poliméricos

Polímeros são moléculas de cadeias longas formadas pela repetição de certas unidades ou segmentos básicos conhecidos como monômeros. Mesógenos de baixa massa molecular podem ser usados como monômeros na síntese de cristais líquidos poliméricos (CLP).²⁸

Dependendo da posição em que o grupo mesogênico é inserido, isto é, se ele faz parte da cadeia principal ou é um grupo lateral, os CLPs podem ser subdivididos em dois tipos (Figura 6), definidos como cristais líquidos poliméricos de cadeia principal (CLPCP) e cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral (CLPCL). Um terceiro tipo de CLP pode ser obtido pela inserção de ambos os tipos, o qual é conhecido como cristal líquido polimérico combinado (CLPC).

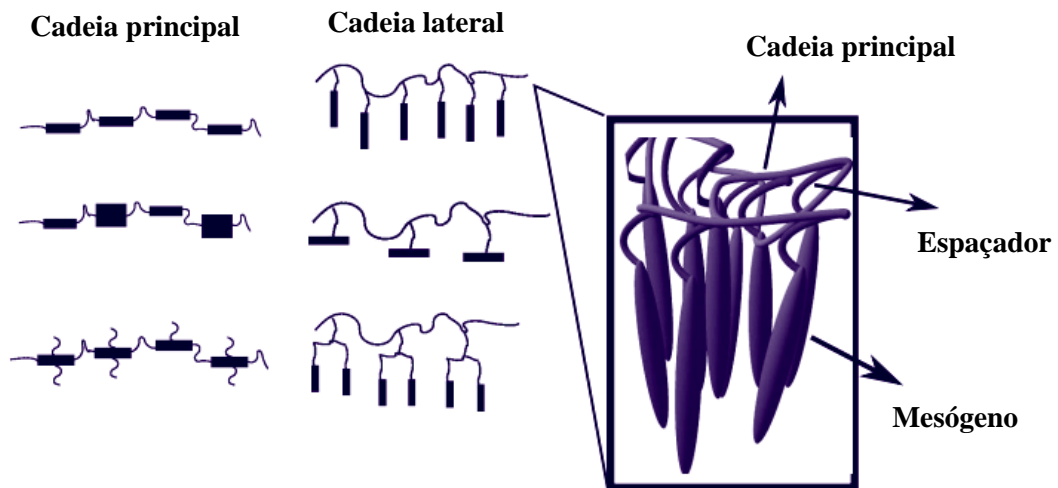


Figura 6. Estrutura de um CLPCP e CLPCL.

A combinação de propriedades mecânicas dos polímeros com as propriedades eletro-óticas e ótico não-lineares dos cristais líquidos oferecem possibilidades interessantes tanto do ponto de vista tecnológico quanto puramente científico.²⁹

1.2.3. Cristais Líquidos Termotrópicos

O aumento da temperatura fornece a energia necessária para o rompimento de ligações intermoleculares, as quais podem ser de natureza forte ou fraca e que vão determinar o grau de desorganização que o sólido cristalino passará a apresentar.

Em geral, um dos aspectos estruturais necessários para se obter cristais líquidos termotrópicos é a existência de um núcleo rígido central, que é responsável pela anisotropia e rigidez do sistema, no qual estejam ligadas porções que confirmam flexibilidade ao sistema, como cadeias alquílicas (Figura 7).

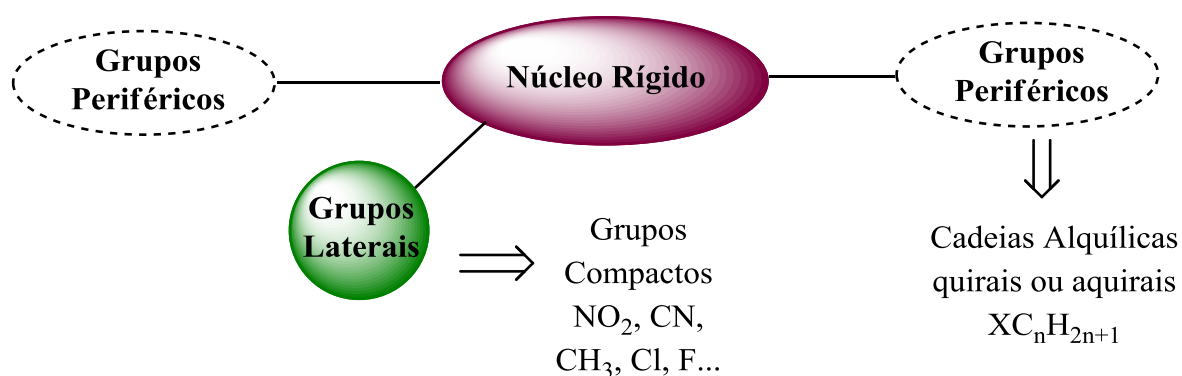


Figura 7. Requisitos estruturais necessários para a obtenção de um LC termotrópico.

Além disso, os grupos laterais são importantes, embora não sejam requisito básico para indução de mesofases, pois reduzem e modulam as faixas de temperaturas de transição.

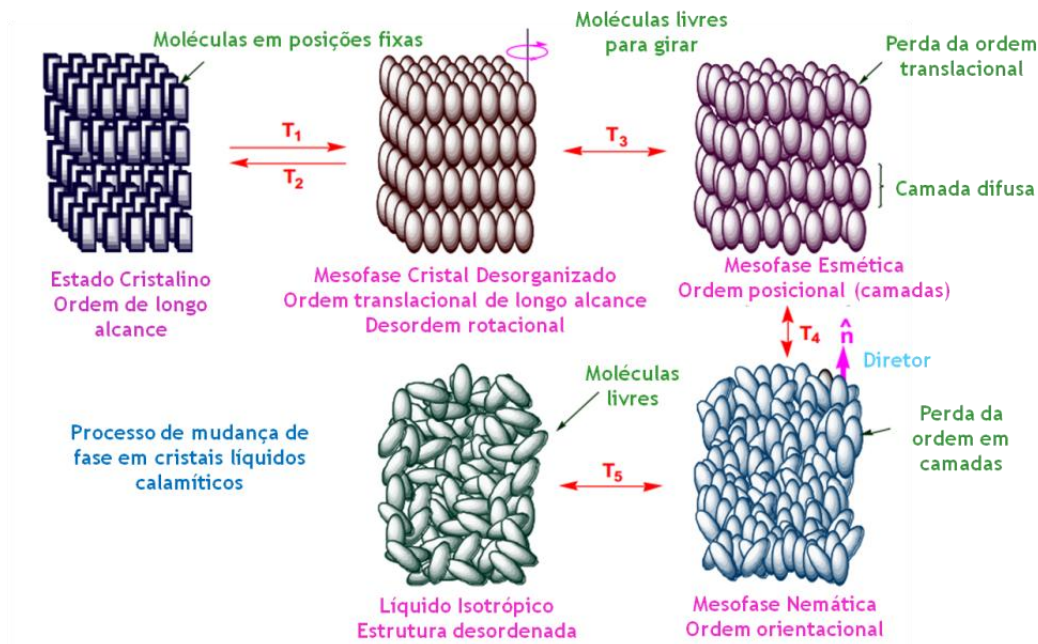
A relação observada por Vorländer e Friedel permitiu uma nova divisão dentro dessa grande categoria, que se dá de acordo com a estrutura do núcleo rígido dessas estruturas. As formas mais conhecidas são aquelas que se apresentam em forma de bastão (mesógenos calamíticos) e em forma de disco (mesógenos discóticos). Além desses mesógenos clássicos, à medida que a pesquisa na área de cristais líquidos foi avançando, novos materiais líquidos cristalinos foram sendo sintetizados, onde muitos deles apresentavam mesógenos de arquitetura não convencional, os quais poderiam ser, por exemplo, obtidos pela incorporação de unidades heterocíclicas na sua estrutura.

1.2.3.1. Mesógenos Calamíticos

O Esquema 1 mostra o processo de transição entre fases em cristais líquidos calamíticos (estrutura molecular na forma de bastão) com o aumento da temperatura e as respectivas nomenclaturas das mesofases de acordo com a organização molecular.

Ao fornecer a energia necessária para aumentar a temperatura do sólido para uma temperatura T_1 , acontece uma transição em que a nova fase apresenta perda da ordem rotacional em cada posição do cristal (cristal desorganizado ou cristal *soft*). Aumentando

ainda mais a temperatura até que se atinja uma nova transição em T_3 , as moléculas perdem a sua ordem translacional e passam a poder se movimentar dentro de uma camada restrita (esmétrico). Um novo aumento de temperatura até T_4 faz com que as moléculas percam sua ordem posicional e assumam uma ordem apenas orientacional (nemático) até que na temperatura de clareamento T_5 se tenha perda completa da ordem do sistema, passando para a fase líquida (isotrópico).



Esquema 1. Processo de mudança de fase em cristais líquidos termotrópicos calamíticos.

As mesofases podem ser observadas tanto na rampa de aquecimento como na de resfriamento, e quando isso ocorre, essas transições são chamadas de enantiotrópicas. Porém, podem existir mesofases que sejam termodinamicamente instáveis e sejam observadas apenas no resfriamento, as quais são conhecidas como monotrópicas.

Em geral, cristais líquidos calamíticos termotrópicos apresentam as mesofases nemática (N) e esmétrica (Sm). A outra fase definida por Friedel é a colestérica (Ch), ou nemática quirál (N*), que é observada em compostos quirais, como o benzoato de colesterila de Reinitzer. Devido à perda de simetria pela introdução de um centro assimétrico, as moléculas adotam uma configuração helicoidal entre os planos nemáticos (Figura 8). Assim, a distância entre dois planos em que as moléculas estão orientadas na mesma direção é o passo da hélice (P). Como essa distância é da ordem do comprimento de onda da luz visível, esses compostos absorvem certo tipo de energia e podem ser usados como indicadores de temperatura, como demonstrado por Ferguson utilizando os derivados do colesterol, uma vez que esse passo varia com a variação da temperatura.

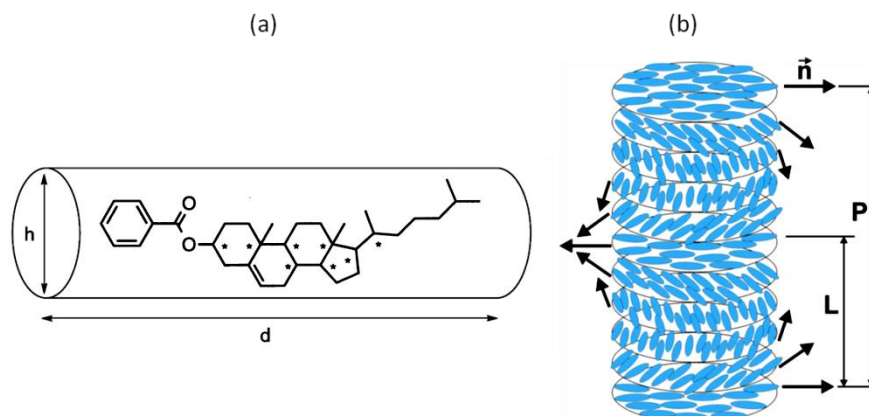


Figura 8. Cristal líquido colestérico. a) Benzoato de colesterila na representação em forma de bastão (calamítico). b) Arranjo helicoidal das moléculas quirais na mesofase colestérica.

Na fase nemática, todas as moléculas se orientam na mesma direção. Podemos pensar como em uma massa espaguete, onde podemos deslizar um bastão sobre outros e ainda na direção do comprimento do bastão. Esta é a fase que mais se aproxima do líquido isotrópico e, devido à baixa viscosidade, são os mais utilizados em LCDs.

Já na fase esmética, o arranjo se dá em camadas, embora não exista ordem posicional dentro de cada uma delas. Dentro dessa classe, existem ainda as esmétricas inclinadas. As fases esmétricas mais comuns são a SmA, com arranjo molecular perpendicular à camada e a SmC, com seu arranjo inclinado com relação ao plano da camada. Se tem um especial interesse na mesofase SmC pois ela pode apresentar propriedades polares quando composta por moléculas quirais, sendo designada por SmC*, as quais podem levar à formação de cristais líquidos ferroelétricos e antiferroelétricos, materiais de interesse na fabricação de *displays* devido à sua resposta eletro-ótica extremamente rápida na presença de um campo elétrico. Em geral moléculas que têm anéis aromáticos e cadeias alquílicas nas suas extremidades levam à formação de mesofases inclinadas.³⁰

Além das mesofases esmétricas existem outras mesofases que se aproximam ainda mais da organização de um cristal. Essas mesofases, às vezes chamadas de cristal desorganizado, se caracterizam por terem ordem posicional e orientacional de longo alcance dentro das camadas, e ainda são subdivididas em outros dois grupos, onde um deles é caracterizado pela perda da liberdade de rotação em torno do eixo molecular. A Figura 9 mostra um quadro esquemático do arranjo estrutural das moléculas, visto por dois ângulos diferentes, e a mesofase correspondente.

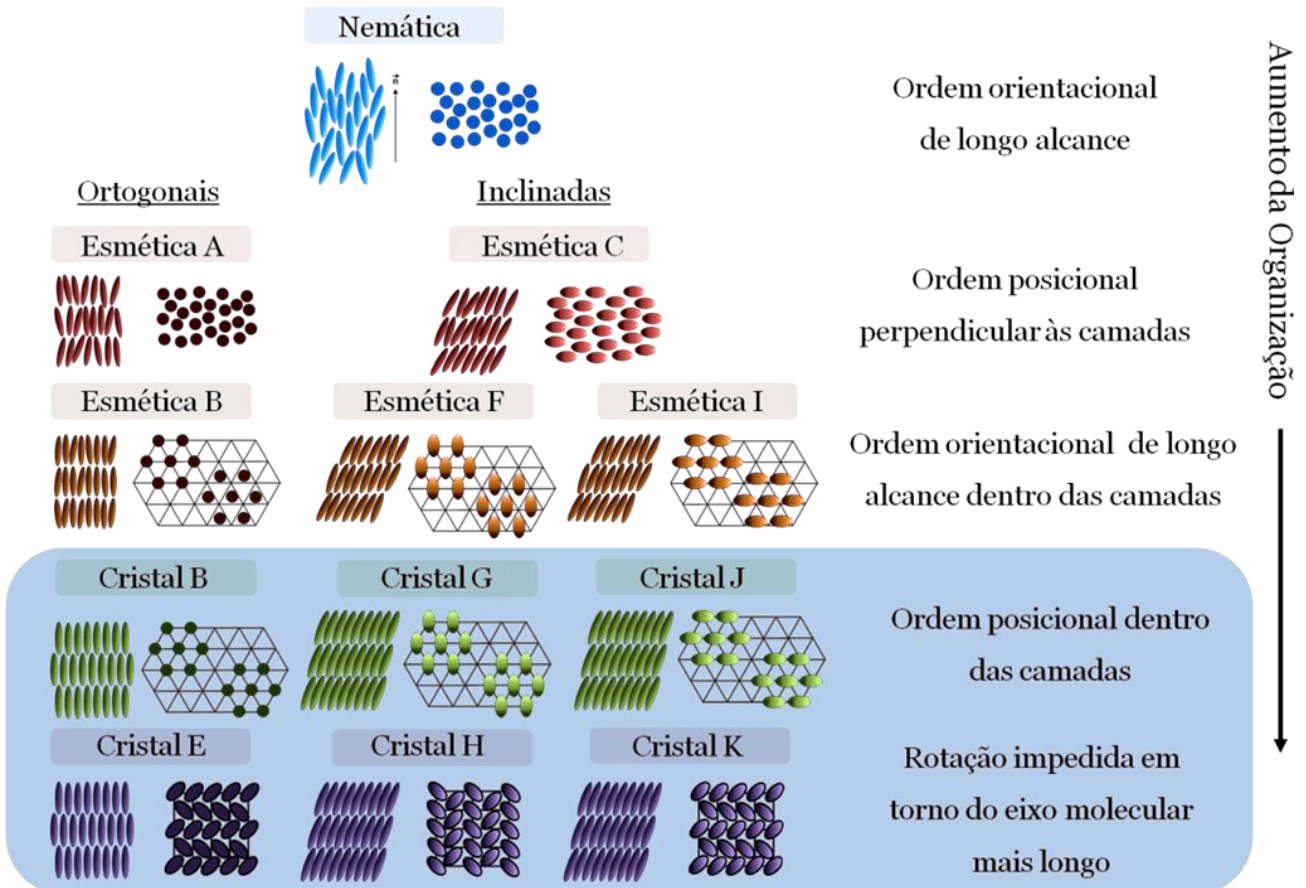


Figura 9. Quadro esquemático mostrando as mesofases de sistemas calamíticos.

Essas mesofases calamíticas lamelares de maior ordem (como CrE, CrG e CrK) geram um melhor empacotamento das moléculas, pois as interações do tipo π -stacking entre os núcleos rígidos desses materiais são otimizadas, além de favorecer o transporte de carga intermolecular.

A investigação das fases de um cristal líquido é feita primeiramente via análise térmica. As mais utilizadas são a Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP), na qual é possível observar a mudança de fase através da mudança da textura observada com o aumento da temperatura da amostra, e a análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential scanning calorimetry* - DSC) que se baseia na medida da variação da condutividade térmica em função da temperatura, gerando um gráfico com picos referentes a cada mudança de fase com a respectiva entalpia associada, de onde podemos obter o valor para a entropia de transição, que está relacionado com a organização estrutural das moléculas na mesofase.

Muitas vezes apenas a análise por MOLP é necessária para identificação das mesofases, pois já são conhecidas uma grande variedade de texturas características de certos cristais líquidos.³¹ Mas, além dessas análises preliminares, muitas vezes é necessária a análise por difração de raios-X (DRX) para identificação estrutural correta do cristal líquido.

1.2.3.2. Mesógenos Discóticos

Moléculas discóticas são tipicamente constituídas de um núcleo aromático policíclico em forma de disco, com cadeias alifáticas ligadas ao seu redor (Figura 10).

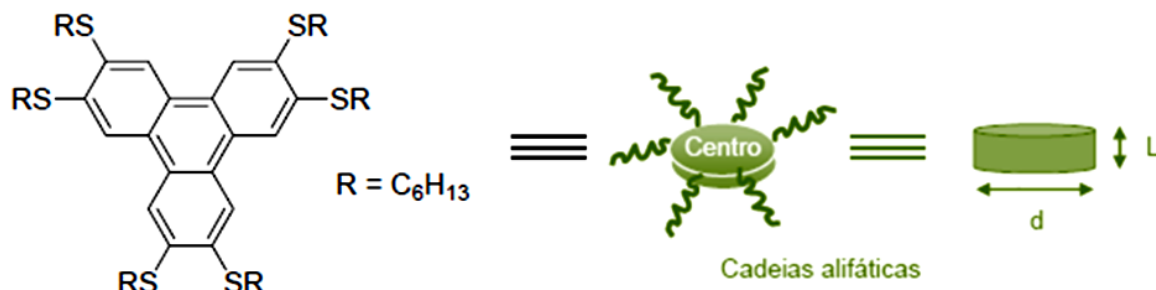


Figura 10. Exemplo de uma molécula de LC discótico.

Devido às interações do tipo π - π , interações dipolar ou quadrupolar e interações de Van der Waals entre as cadeias alifáticas terminais, compostos que apresentam essa geometria tem a propriedade de se auto-montar em colunas, levando à formação de mesofases conhecidas como colunares (Col), as quais podem assumir diferentes estruturas (Figura 11).

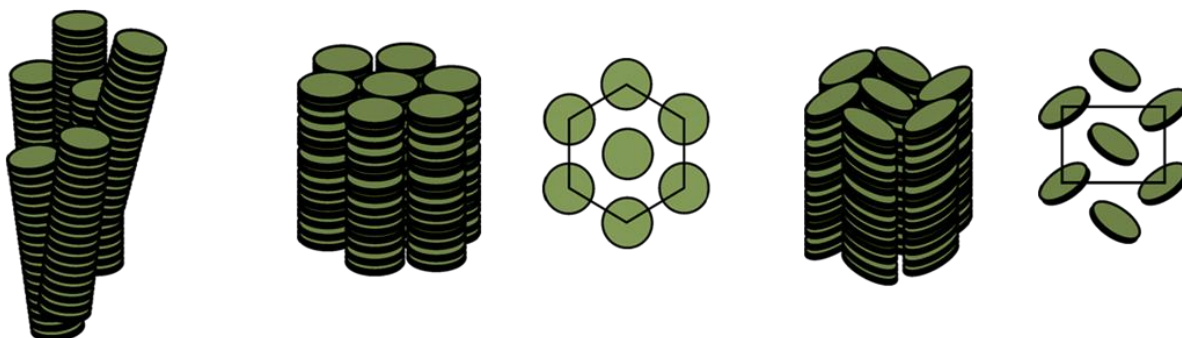


Figura 11. Diferentes arranjos de moléculas discóticas que levam à formação de mesofases colunares distintas.

Do ponto de vista de aplicação em dispositivos eletrônicos, pode-se dizer que sistemas calamíticos são melhores do que sistemas discóticos, pois as estruturas bidimensionais formadas nas mesofases esmétricas são mais importantes para a homogeneidade em filmes em nanoescala do que as estruturas colunares unidimensionais provenientes de moléculas discóticas.

1.2.3.3. Mesógenos de Arquitetura Não-Convencional

Cristais líquidos com formas não convencionais são aqueles em que a sua estrutura anisotrópica se desvia das formas clássicas de disco e bastão. Algumas dessas moléculas exibem mesofases com morfologias não usuais, que às vezes combinam organização lamelar

e colunar.³² Dendrímeros, moléculas com núcleo curvo, policatenares e oligômeros são exemplos dessa classe^{2,33,34} (Figura 12).

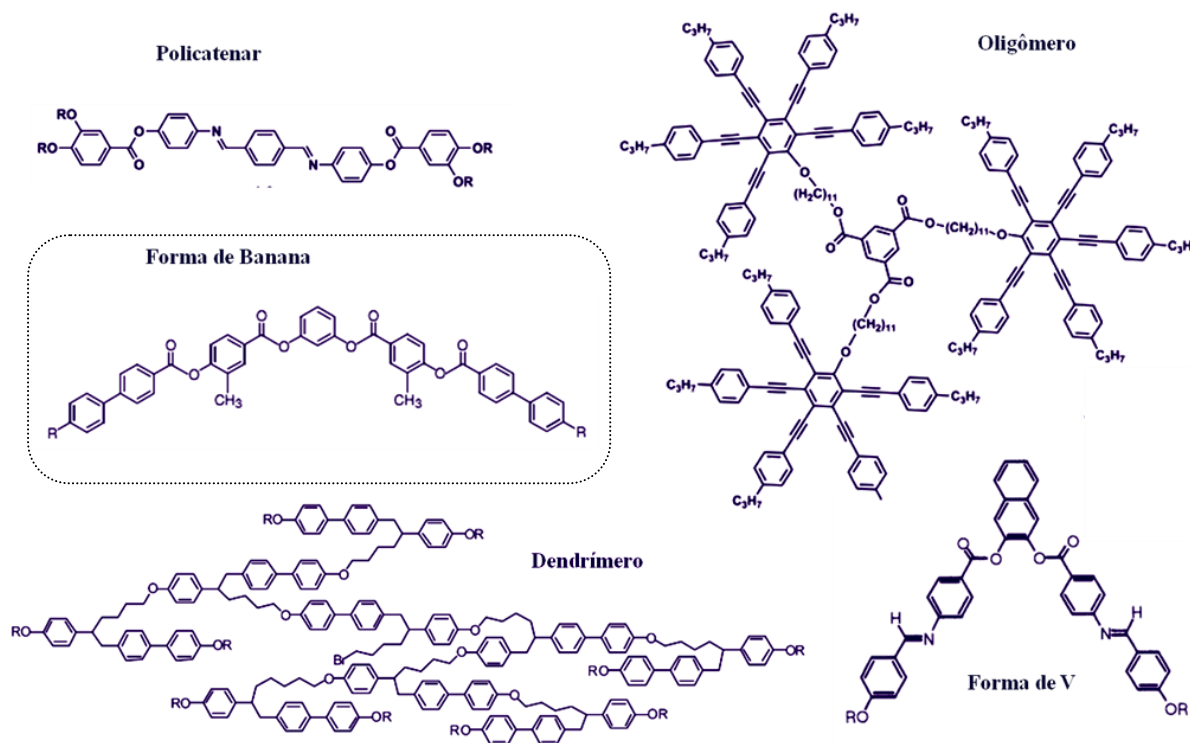


Figura 12. Exemplos de materiais líquido-cristalinos com arquitetura não convencional. *R* = Cadeias longas alifáticas.

Das geometrias moleculares não convencionais conhecidas por possuírem propriedades líquido-cristalinas, moléculas do tipo banana têm recebido grande atenção científica desde a observação de que alguns destes compostos aquirais podem formar mesofases com características ferroelétricas, propriedades até então inerentes de cristais líquidos contendo centro assimétrico.⁴

O núcleo dessas moléculas é geralmente arquitetado através de uma ligação covalente de dois braços mesogênicos nas posições 1,3 do resorcinol ou nas posições 2,7 do naftol.³⁵ Embora sejam esses os mais utilizados, a variação do centro curvado também tem sido objeto de estudo nessa área, onde são reportados cristais líquidos curvos com uma grande variedade de núcleos, embora alguns deles não exibam mesofases do tipo banana (Figura 13).³⁵

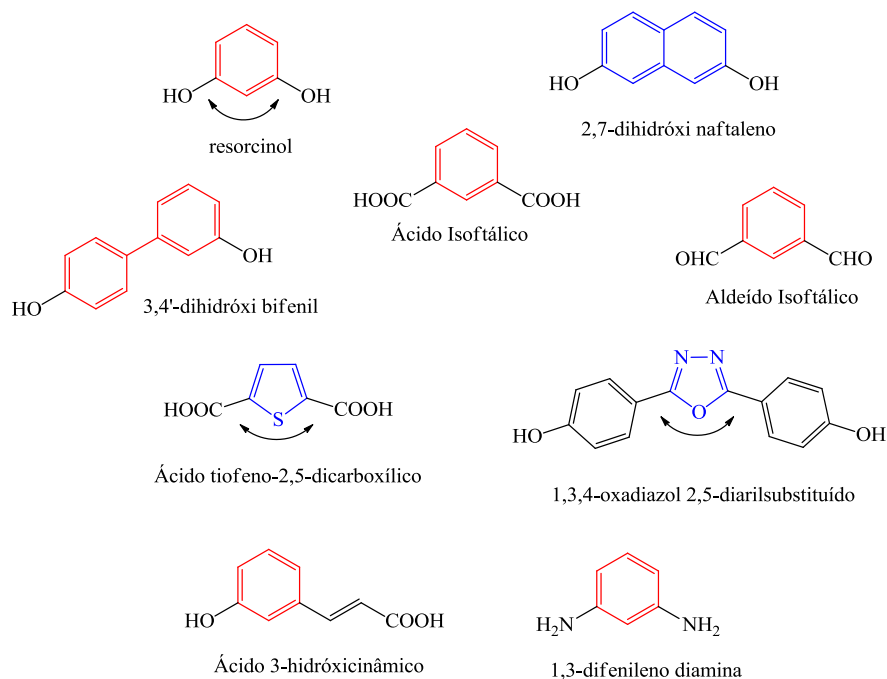
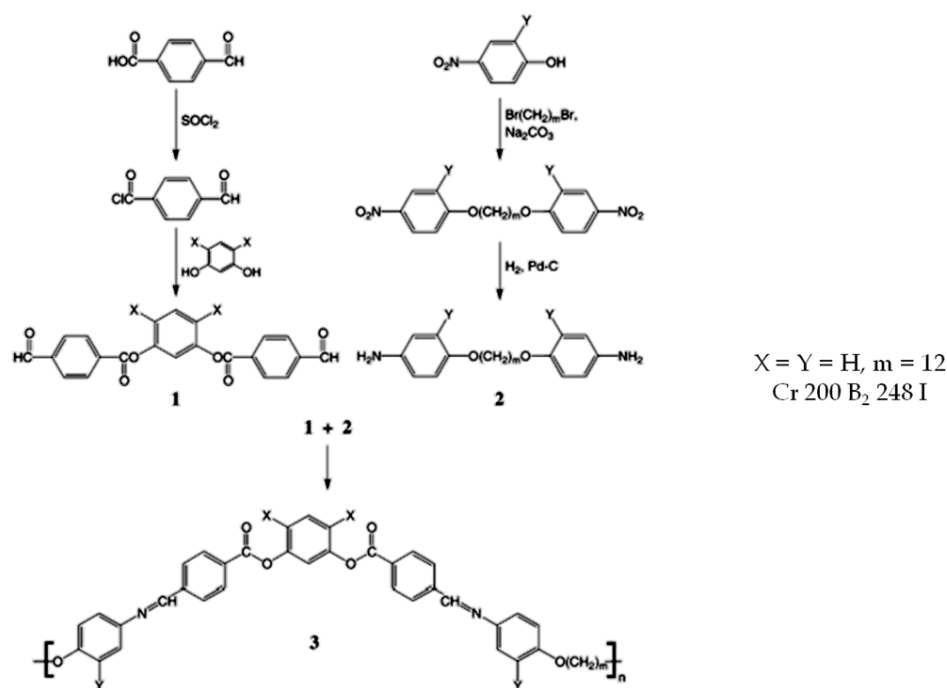


Figura 13. Núcleos utilizados na síntese de cristais líquidos curvos.

Em geral, a síntese da maioria desses compostos é feita de forma convergente, onde primeiro são preparados os braços mesogênicos (geralmente ácidos carboxílicos) que posteriormente são inseridos no núcleo escolhido por meio de uma simples reação de esterificação. Porém, outras estratégias de síntese podem ser empregadas, como a adição nucleofílica em aldeídos, conforme Esquema 2, onde a metodologia empregada nesse caso leva a formação de um polímero líquido-cristalino na forma de banana, exibindo a mesofase B₂ entre 200 °C e 248 °C.^{35f}



Esquema 2. Rota da síntese de um polímero líquido-cristalino de cadeia principal na forma de banana.

Em mesofases esmétricas lamelares as moléculas curvas são polares e empacotam na direção da dobra. O empacotamento polar gera uma polarização macroscópica nas camadas esmétricas (Figura 14) e é esse efeito que leva a características físicas tais como propriedades ferro e antiferroelétrica³⁶, que são propriedades de interesse em aplicações como em memórias de acesso aleatório ferroelétricas não voláteis.³⁷

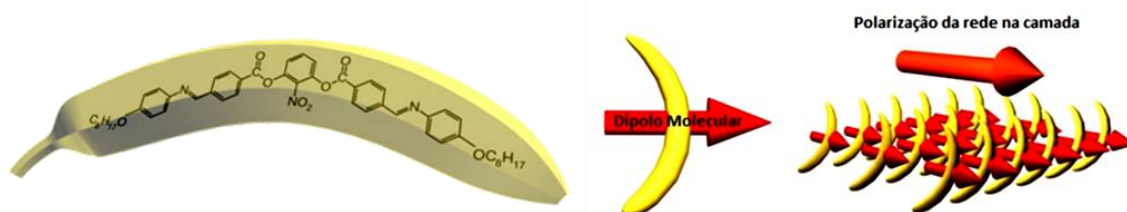


Figura 14. Molécula na forma de banana e representação da polarização macroscópica na camada esmétrica.

O arranjo dessas moléculas curvas dentro das camadas pode levar a diferentes tipos de estruturas nas fases esmétricas polares.³⁸ A Figura 15 mostra as seis diferentes estruturas fundamentais das fases formadas por moléculas curvas com arranjo em camadas.

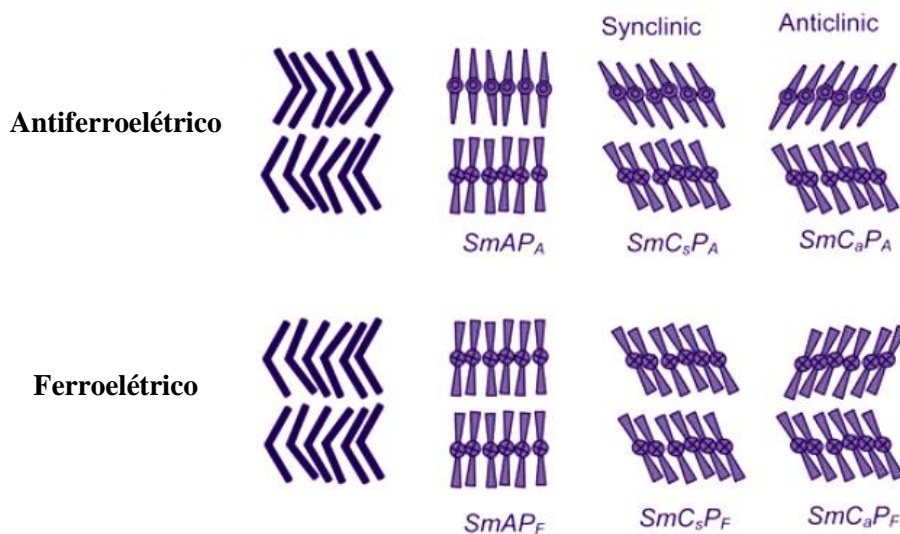


Figura 15. As seis estruturas fundamentais de fases eméticas polares formadas por moléculas de núcleo curvo.

Nas mesofases SmCP (SmC polar), a estrutura macroscópica ainda pode apresentar quiralidade dependendo da inclinação das moléculas em cada uma das camadas (Figura 16).³⁹ A geração de estruturas macroscópicas polares a partir de moléculas apolares é uma propriedade de grande interesse nessa área. Essa quiralidade se deve a direção da polarização, onde a inclinação nas mesofases SmCP define um sentido preferencial de rotação dessas moléculas quando submetidas à um campo elétrico externo.

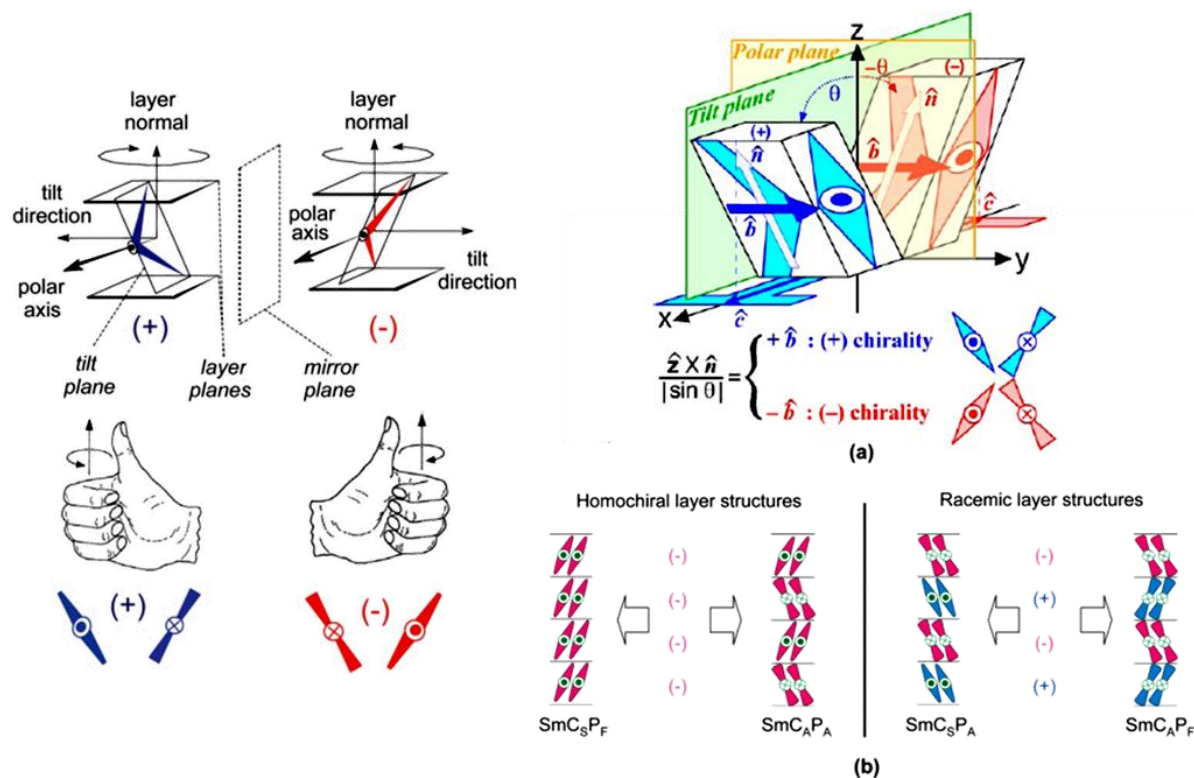


Figura 16. Quiralidade macroscópica em moléculas curvas nas mesofases SmC Polares.

Nas mesofases SmAP essa quiralidade não pode existir, pois a rotação em função do vetor de polarização é sempre no eixo molecular ortogonal às camadas, sendo o a rotação à direita e à esquerda movimentos degenerados.

Desde o primeiro relato de cristais líquidos na forma de banana em 1996, uma das questões básicas tem sido: “Qual deve ser o tamanho do núcleo curvo?”. Também: “Quantos anéis aromáticos são necessários para formar a chamada fase banana?”.³ Por muito tempo, parecia que ao menos cinco unidades fenila eram necessárias para formar fases bananas que exibissem polarização espontânea.^{40,41}

Durante os últimos anos, muitos compostos contendo moléculas na forma de banana têm sido sintetizados por todo o mundo, com intuito de investigar suas estruturas, bem como outras propriedades físicas de suas mesofases.^{4,42-46}

1.3. HETEROCICLOS NA SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS CURVOS

A funcionalização de cristais líquidos pela incorporação de anéis heterocíclicos leva a desvios na linearidade da estrutura molecular. No início do século XX Daniel Vorländer já havia mostrado que moléculas contendo unidades de heterociclos permitiam a formação de mesofases.⁴⁷ Anéis heterocíclicos de cinco membros como oxadiazol, isoxazolina, isoxazol e tiadiazol são interessantes^{5,7,10,48} (Figura 17) pois podem conferir ao cristal líquido, além dos

dipolos laterais dos átomos de nitrogênio e oxigênio, a curvatura do centro rígido, sendo empregados então na síntese e investigação das propriedades de cristais líquidos curvos.^{49,50}

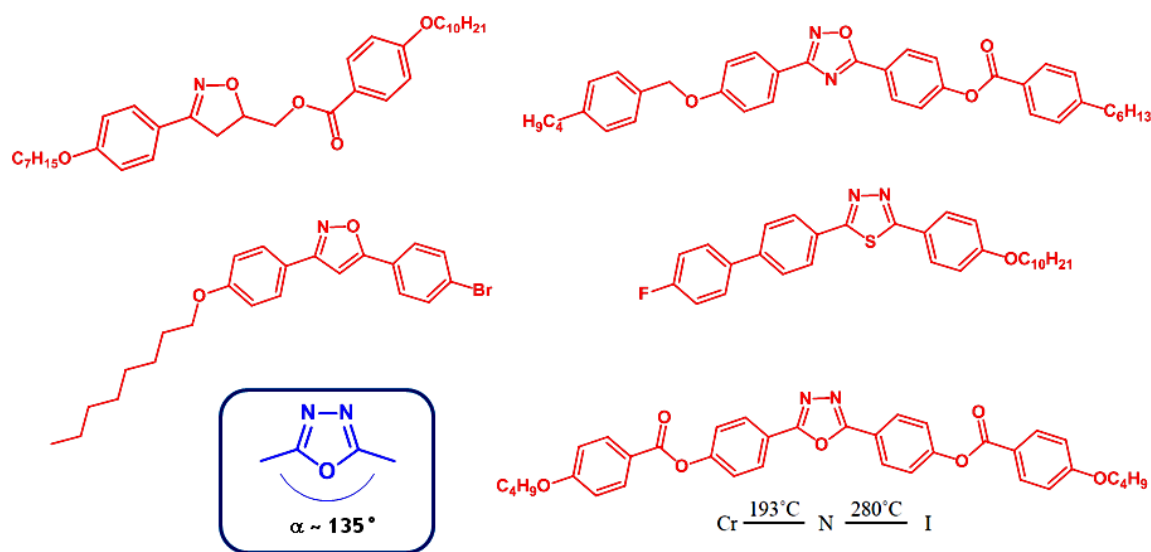
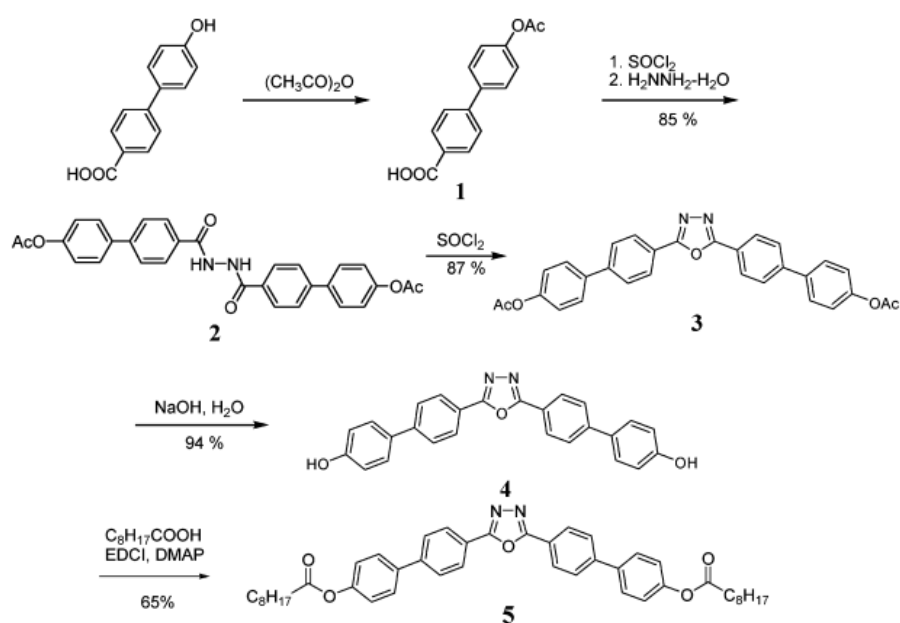


Figura 17. Exemplos de cristais líquidos contendo heterociclos de 5 membros.

Cristais líquidos contendo unidades heterocíclicas são bastante interessantes em materiais funcionais onde a polaridade, geometria, luminescência e outras propriedades intrínsecas da molécula podem ser variadas pela introdução de heteroátomos. Os compostos derivados do 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazol têm sido bastante estudados na síntese de cristais líquidos curvos. A preparação desses compostos heterocíclicos pode ser feita conforme o Esquema 3, através de uma ciclização intramolecular do composto **2** formado pela adição nucleofílica de hidrazina ao ácido carboxílico **1**.

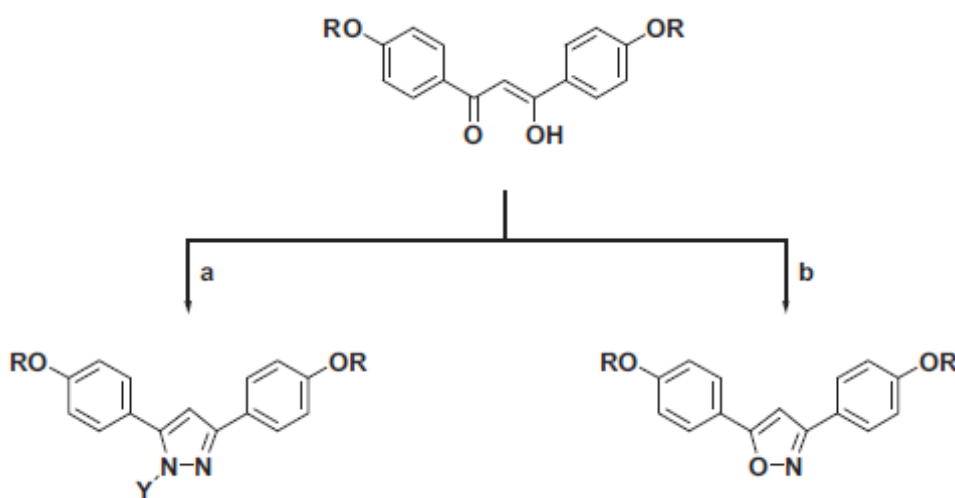


Esquema 3. Rota sintética empregada na síntese do composto **5** derivado de 1,3,4-oxadiazol.^{50c}

Diferentemente dos oxadiazóis e tiadiazóis, isoxazolinas e isoxazóis são heterociclos não simétricos, mas que também são interessantes na síntese de cristais líquidos do tipo banana, pela curvatura que esses anéis de cinco membros apresentam. No entanto, nenhum desses últimos tem sido reportado na literatura como indutor de mesofases polares.

Um dos primeiros trabalhos que investigou as propriedades mesogênicas de isoxazolinas 3,5-dissubstituídas foi realizado por Bezbodov e colaboradores.^{51a} No mesmo ano, Haino e colaboradores publicaram a síntese de isoxazóis 3,5-dissubstituídos com características líquido-cristalinas, exibindo as mesofases nemática e SmA.^{52a} No ano seguinte, Kovganko e colaboradores relataram pela primeira vez a oxidação de isoxazolinas 3,5-dissubstituídas para a formação de isoxazóis líquido-cristalinos.^{52b}

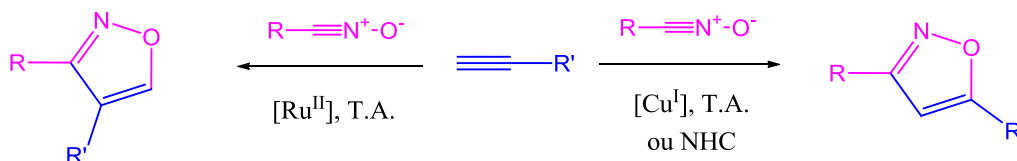
Do ponto de vista sintético existem várias formas de preparação de isoxazóis dissusstituídos. Condensação de compostos 1,3-dicarbonílicos com hidroxilamina,^{53a} adição de Michael de cloridrato de hidroxilamina a compostos carbonílicos α,β -insaturados (chalconas) seguido de ciclização,^{53b} são alguns exemplos. A partir da reação entre β -dicetonas e excesso de alquilhidrazina (a) pode se obter pirazóis, enquanto o uso de hidroxilamila (b) leva a formação de isoxazóis 3,5-dissubstituídos^{53d} (Esquema 4).



Esquema 4. Síntese de fenilpirazóis e isoxazóis 3,5-dissubstituídos a partir de β -dicetonas.

O uso de ciclo-adição [3+2] 1,3-dipolar entre óxidos de nitrila e alcinos constitui uma importante alternativa para a preparação de isoxazóis em solução ou por síntese combinatória em suportes sólidos. Apesar de sua importância, muitos óxidos de nitrila reagem com alcinos, com algumas exceções, geralmente levando a uma mistura dos dois regioisômeros, e conseqüentemente, reduzindo os rendimentos e os produtos isolados. A maioria das reações de ciclo-adição são feitas sem a utilização de catalisadores, mas o controle regioseletivo pode

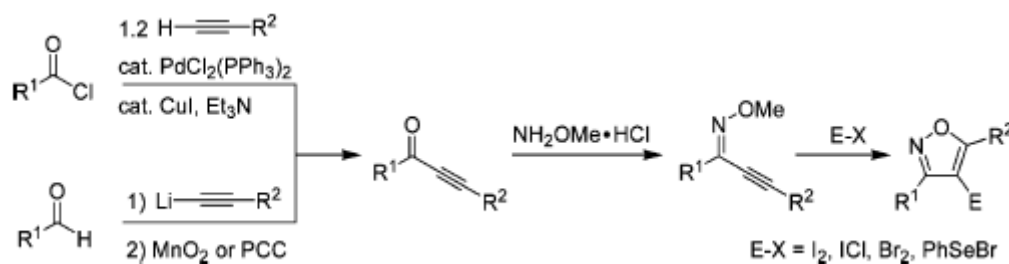
ser obtido utilizando cobre, rutênio e carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) como catalisadores (Esquema 5).



Esquema 5. Ciclo-adição entre alcinos e óxidos de nitrila promovida por catálise.

Tanto as reações mediadas por carbenos quanto por cobre(I) promovem a formação regioselectiva de isoxazóis 3,5-dissubstituídos, enquanto a utilização de rutênio(II) favorece a formação do regioisômero 3,4-dissubstituído.^{53e} Além disso, essas reações catalisadas são tolerantes a um grande número de grupos funcionais.

Outra estratégia para preparação de isoxazóis é feita via ciclização eletrofílica de oximas *O*-metil 2-alquín-1-ona.^{53f} Essa metodologia envolve três etapas reacionais, sendo a primeira a preparação da inona, com posterior formação da oxima *O*-metil seguida da ciclização eletrofílica (Esquema 6).



Esquema 6. Síntese de isoxazóis via ciclização eletrofílica.

As inonas necessárias para essa metodologia são facilmente preparadas por um acoplamento de Sonogashira entre um cloreto de ácido e um acetileno terminal, ou através de uma reação com acetileno de lítio e um aldeído, seguida da oxidação do álcool secundário formado. A utilização de eletrófilos como o ICl e I₂ levam a formação dos produtos com bons rendimentos. Br₂ e PhSeBr também podem ser usados no processo de ciclização, embora requeiram uma maior quantidade de eletrófilo e longos tempos de reação.

Uma interessante metodologia *one-pot* foi relatada por Ahmed e colaboradores^{53g} para a síntese de isoxazóis e pirazóis 3,5-dissubstituídos com bons rendimentos. Essas reações consistem em um acoplamento multicomponente entre um alquino terminal, hidrazina ou hidroxilamina, monóxido de carbono e iodeto de arila utilizando catalisador de paládio (Esquema 7).



Esquema 7. Preparação *one-pot* de pirazóis e isoxazóis catalisada por paládio.

A síntese desses compostos também pode ser feita através da cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre óxidos de nitrila e alcenos para produção das isoxazolininas com sua posterior oxidação para a formação do respectivo isoxazol.⁷

As reações de cicloadição são um tipo de reação pericíclica, onde a junção de dois sistemas π leva à formação de duas novas ligações σ . Quando as reações são concertadas, não há formação de intermediários, um único estado de transição está envolvido⁵⁴ (Figura 18).

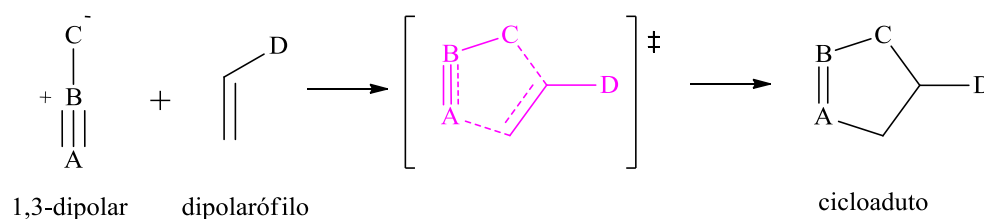


Figura 18. Exemplo genérico de uma cicloadição mostrando o estado de transição cíclico.

Os óxidos de nitrila que são usados como espécies 1,3-dipolar nas reações de cicloadição para a síntese de isoxazolininas podem ser obtidos em geral a partir de dois métodos: desidrogenação oxidativa de oximas e da desidratação de nitrocompostos (Figura 19). Devido a sua instabilidade, os óxidos de nitrila são frequentemente gerados *in situ* no meio reacional.

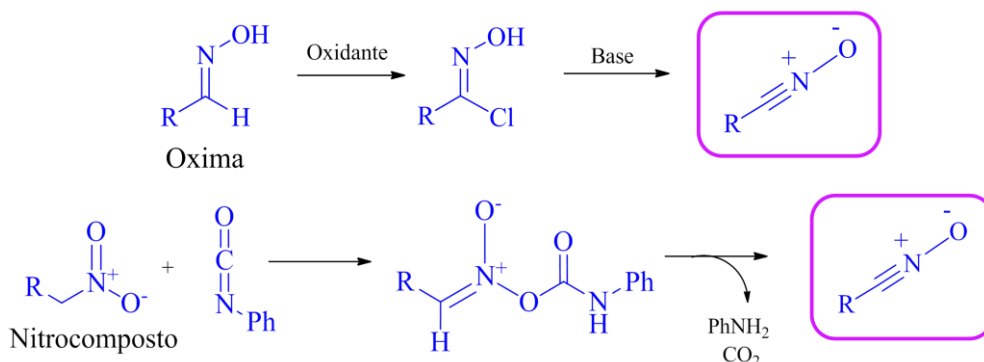


Figura 19. Geração de óxidos de nitrila a partir de oximas e nitrocompostos.

A oxidação das isoxazolininas a isoxazóis leva à remoção de dois hidrogênios do heterociclo, aumentando a planaridade desses compostos e sua conjugação eletrônica.

Materiais orgânicos contendo em sua estrutura elevada conjugação π são de crescente interesse na área de eletrônica molecular, devido às propriedades intrínsecas de luminescência e de transporte de cargas (semicondutores orgânicos) que podem ser utilizadas em dispositivos eletro-ópticos tais como OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz).⁵⁵

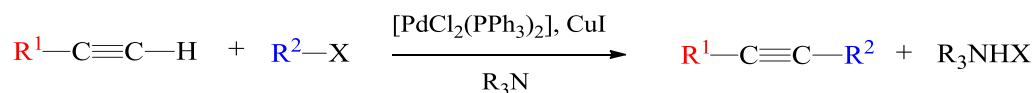
A extensão dessa conjugação através de ligações triplas, por exemplo, pode ser feita pela incorporação do grupo difenilacetileno (tolano), que são estruturas rígidas bastante conhecidas em muitas classes de cristais líquidos.^{14,56} Os derivados líquido-cristalinos desses grupos apresentam altas temperaturas de clareamento e amplas faixas de transição, sendo estruturas comumente utilizadas no planejamento de cristais líquidos calamíticos.

1.4. EXTENSÃO DA CONJUGAÇÃO ELETRÔNICA EM CRISTAIS LÍQUIDOS

A inserção de ligações triplas na estrutura molecular de cristais líquidos termotrópicos foi estudada por Seto e colaboradores na investigação do comportamento de CL quirais contendo o núcleo rígido tolano.⁵⁷ A grande contribuição deste trabalho foi a comparação feita entre o grupo tolano e seu análogo bifenílico, mais especificamente nas mudanças no comportamento líquido-cristalino quando há a inserção de uma ligação tripla entre dois anéis benzênicos, onde foi constatado que o grupo difenilacetileno forma mesofases mais estáveis quando comparado ao grupo bifenila, devido à estrutura do tolano favorecer uma maior interação lateral entre as moléculas, pois ela é mais alongada do que os grupos rígidos contendo bifenilas.

A estratégia de síntese de tolanos pode ser baseada na reação de acoplamento de Sonogashira entre haletos aromáticos substituídos e acetilenos terminais, catalisada por um complexo de paládio (em geral dicloro *bis*-(trifenilfosfina) paládio – $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$), sendo umas das reações mais utilizadas em síntese orgânica para a formação de ligações C-C.^{12,58}

O Esquema 8 mostra a equação geral que descreve as reações de acoplamento de Sonogashira para a formação de sistemas acetilênicos.



Esquema 8. Representação genérica da reação de acoplamento de Sonogashira.

O acoplamento consiste na reação entre o grupo $\text{R}^2\text{—X}$ (onde R são grupos arila, vinila, alila ou benzila) e um alcino terminal na presença de um catalisador de paládio e iodeto de cobre (CuI) utilizando uma amina como base e solvente. As condições reacionais dependem da reatividade do haleto, da base e do alcino. Em geral, iodetos e brometos de vinila são mais reativos que os respectivos halogenetos de arila.

A incorporação de porções que aumentem a conjugação de moléculas que sejam líquido-cristalinas leva a formação de mesógenos intrinsecamente luminescentes, que podem emitir luz em fase sólida e em solução.⁵⁹ A luminescência de materiais orgânicos é essencialmente devido às transições eletrônicas entre os orbitais π - π^* .⁶⁰ Em moléculas poliatômicas as possíveis transições são do tipo σ - π^* , π - π^* , n - π^* , n - σ^* e σ - σ^* (Figura 20). A fotoluminescência é sempre precedida pela absorção de fótons que faz com que um elétron de um orbital ligante no estado fundamental seja promovido para um orbital não ligante (vazio) gerando um estado excitado. A transição mais provável é aquela que acontece entre os orbitais de fronteira, ou seja, a excitação de um elétron do orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) para o orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO).⁶¹

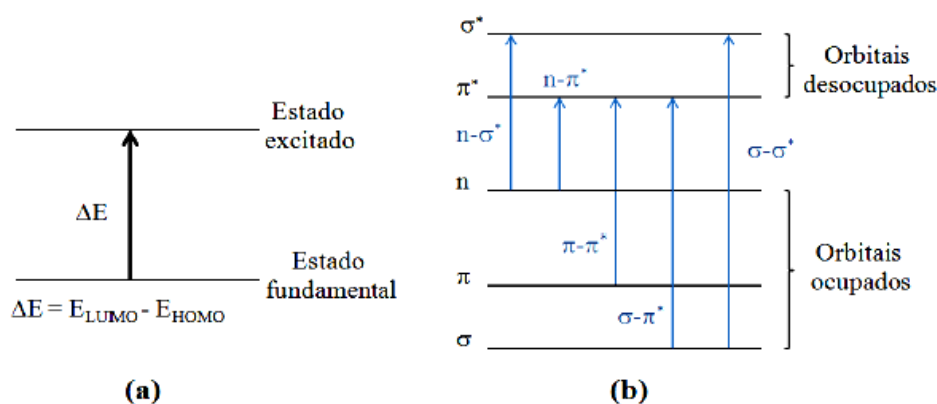


Figura 20. (a) Processo de excitação eletrônica. (b) Possíveis transições eletrônicas em moléculas poliatômicas.

O retorno do elétron excitado para o estado fundamental pode ser acompanhado de emissão de luz na forma de fluorescência, geralmente com comprimento de onda maior que o da absorção. A diferença (em nm) entre o comprimento de onda máximo de emissão e o de absorção é chamado deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{st}$).

O poder de fluorescência está relacionado com a quantidade de radiação absorvida pela molécula que é emitida na forma de fluorescência. Esse processo pode ser descrito em função do rendimento quântico de fluorescência (Φ_f), sendo um dado quantitativo interessante para a comparação entre compostos emissores de luz. O rendimento quântico de fluorescência de uma amostra (Φ_F) pode ser obtido em comparação a um padrão adequado que possua seu Φ_{F_0} determinado através da Equação (1).

$$\Phi_F = \Phi_{F_0} \left(\frac{F}{F_0} \right) \left(\frac{A_0}{A} \right) \left(\frac{n^2}{n_0^2} \right) \quad (1)$$

onde F e F_0 são as áreas abaixo das curvas de emissão de fluorescência da amostra e do padrão, respectivamente, A e A_0 são as absorbâncias do padrão e da amostra, respectivamente e n e n_0 são os índices de refração dos solventes da amostra e do padrão, respectivamente.⁶²

Compostos fluorescentes líquido-cristalinos, em geral, possuem em sua estrutura química elevada conjugação π através de vários anéis aromáticos ligados diretamente entre si ou através de espaçadores como ligações duplas ou triplas. A estabilidade mesomórfica e o poder de fluorescência são propriedades desejadas na síntese de novos materiais líquido-cristalinos fotoluminescentes. Porém, embora o aumento no número de anéis conjugados incremente o poder de fluorescência, as mesofases geradas têm alto ponto de fusão e o material se decompõe antes de atingir a temperatura de clareamento, algo que torna difícil sua aplicabilidade. O grande desafio científico está sendo conciliar eficiência de luminescência com estabilidade mesomórfica.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar novos materiais líquido-cristalinos com estruturas curvas contendo como núcleo mesogênico o heterociclo isoxazol e avaliar suas propriedades térmicas, óticas e fotofísicas.

Objetivos específicos

1. Síntese de isoxazolininas 3,5-dissubstituídas a partir da reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre oximas alifáticas ou aromáticas e estirenos parassubstituídos;
2. Síntese dos precursores isoxazóis a partir da oxidação das isoxazolininas;
3. Acoplamentos cruzados entre os isoxazóis contendo brometos e alcinos terminais (Acoplamento de Sonogashira);
4. Esterificação e alquilação dos fenóis derivados dos isoxazóis;
5. Caracterização dos produtos;
6. Investigação do comportamento mesomórfico dos compostos por análise térmica (DSC), análise da sua estrutura (difração de raios-X), análise fotofísica (Absorção UV e Fluorescência) e estudos teóricos de análise conformacional e estado excitado;

RESULTADOS E DISCUSSÃO

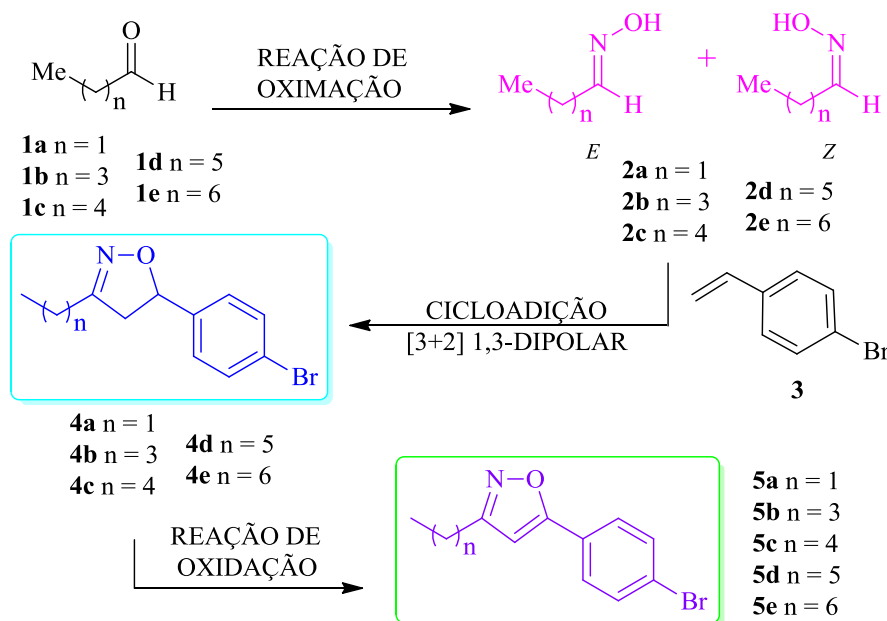
2. PREPARAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS

2.1. APRESENTAÇÃO GENÉRICA

2.1.1. Preparação dos 3-alkil-5-arylisoaxazóis

A estratégia para a síntese do primeiro grupo de isoxazóis 3,5-dissubstituídos é esboçada no Esquema 9. A etapa inicial é a preparação das oximas alifáticas **2a-e** a partir dos aldeídos **1a-e**, as quais são as responsáveis pela formação *in situ* do óxido de nitrila na próxima etapa da rota sintética. A segunda etapa é a construção do anel isoxazolina, por meio de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar, utilizando o estireno **3** como dipolarófilo e as oximas alifáticas **2a-e** como geradores de compostos 1,3-dipolares.

A reação de oxidação das isoxazolininas **4a-e** para os isoxazóis **5a-e** correspondentes introduz uma ligação dupla no anel, contribuindo para o aumento da planaridade e da conjugação molecular.

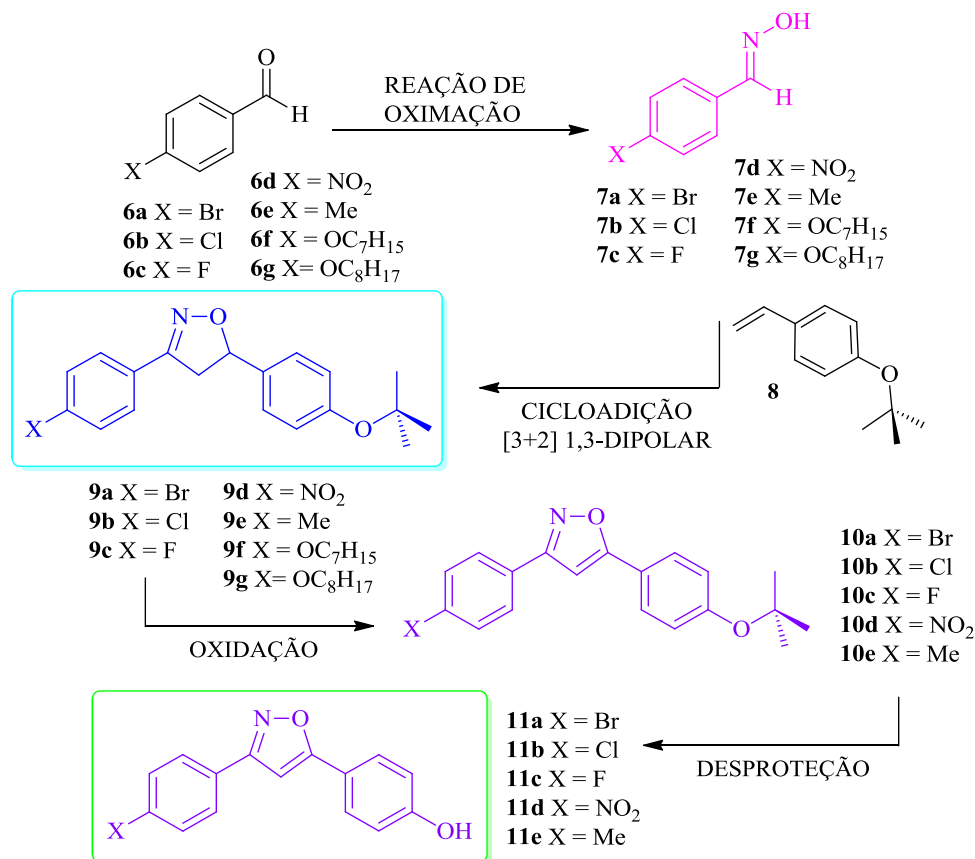


Esquema 9. Esquema geral da rota sintética para a síntese dos 3-alkil-5-arylisoaxazóis.

2.1.2. Preparação dos 3,5-diarilisoaxazóis

O segundo grupo de isoxazóis 3,5-dissubstituídos é obtido através da reação de cicloadição entre as oximas aromáticas **7a-g** e o dipolarófilo **8**, com posterior oxidação das isoxazolininas geradas.

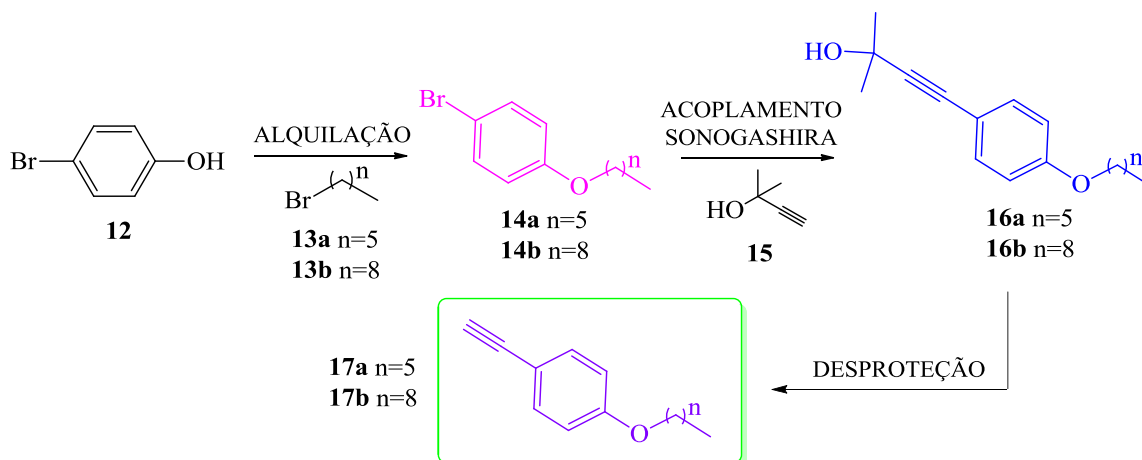
Os cicloadutos **9a-g** são importantes precursores para os fenóis **11a-e**. Após a reação de oxidação procedeu-se a remoção do grupo protetor dos compostos **10a-e** utilizando catálise ácida, com a formação dos respectivos fenóis **11a-e** derivados de isoxazóis (Esquema 10).



Esquema 10. Esquema geral da rota sintética para síntese dos 3,5-diarilisoxazóis.

2.1.3. Preparação dos alcinos terminais

A preparação dos alcinos terminais começa com a alquilação do 4-bromofenol (**12**) com o 1-bromohexano (**13a**) e o 1-bromononano (**13b**). A segunda etapa é a preparação dos alcinos protegidos via acoplamento de Sonogashira entre o comercialmente disponível 2-metil-3-butin-2-ol (mebinol) **15** e os correspondentes 4-alcobromobenzenos, com sua posterior desproteção para formação dos alcinos **17a-b** (Esquema 11).

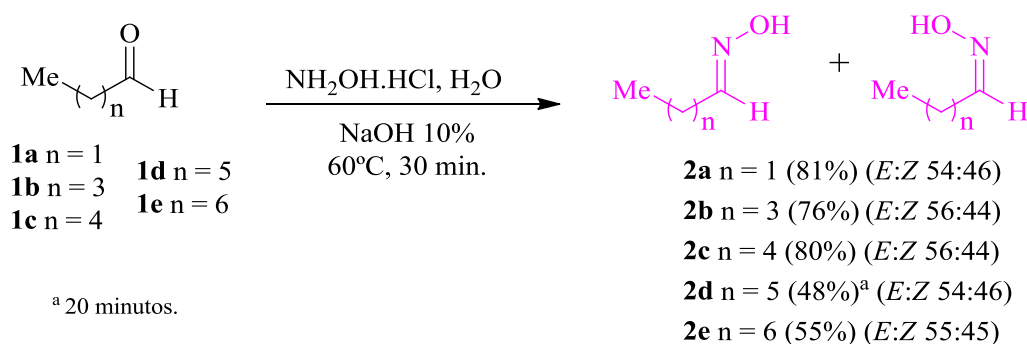
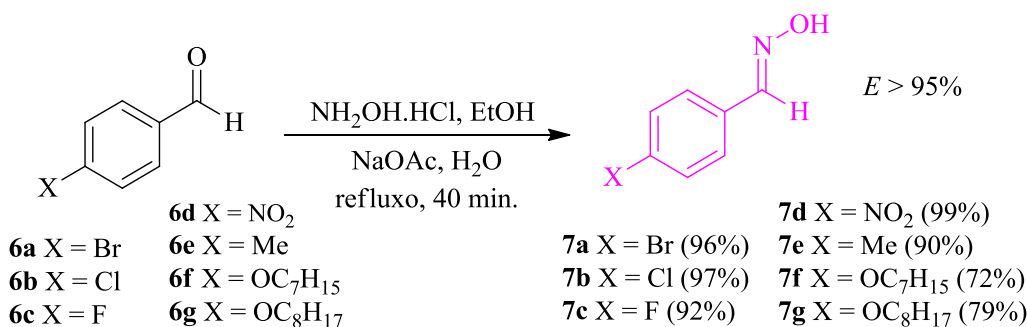


Esquema 11. Preparação dos alcinos terminais **17a-b**.

2.2. SÍNTESE

2.2.1. Síntese das oximas

Os Esquemas 12 e 13 mostram a preparação das oximas alifáticas **2a-e** e aromáticas **7a-g** a partir dos aldeídos **1a-e** e **6a-g**, respectivamente. Estes compostos serão os responsáveis pela formação *in situ* do óxido de nitrila na próxima etapa da rota sintética, etapa chave na construção do anel heterocíclico.

Esquema 12. Preparação das oximas alifáticas.⁶³

Esquema 13. Preparação das oximas aromáticas.

As oximas são obtidas através da reação de adição nucleofílica da hidroxilamina a aldeídos. A estereoquímica dos produtos e sua distribuição com relação aos dois isômeros podem ser determinadas através do espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H), a partir dos deslocamentos químicos dos hidrogênios imínicos (RCH=NOH) e das suas integrais relativas, respectivamente. O espectro de RMN de ¹H do composto **2b** é apresentado na Figura 21.

As atribuições foram feitas de acordo com os estudos do efeito do par de elétrons isolado do nitrogênio, discutidos na literatura.⁶⁴ O sinal na forma de tripleto do hidrogênio imínico do isômero *Z* apresenta deslocamento químico em campo mais alto do que o isômero *E*, devido à blindagem que o par de elétrons do nitrogênio confere ao hidrogênio em questão.

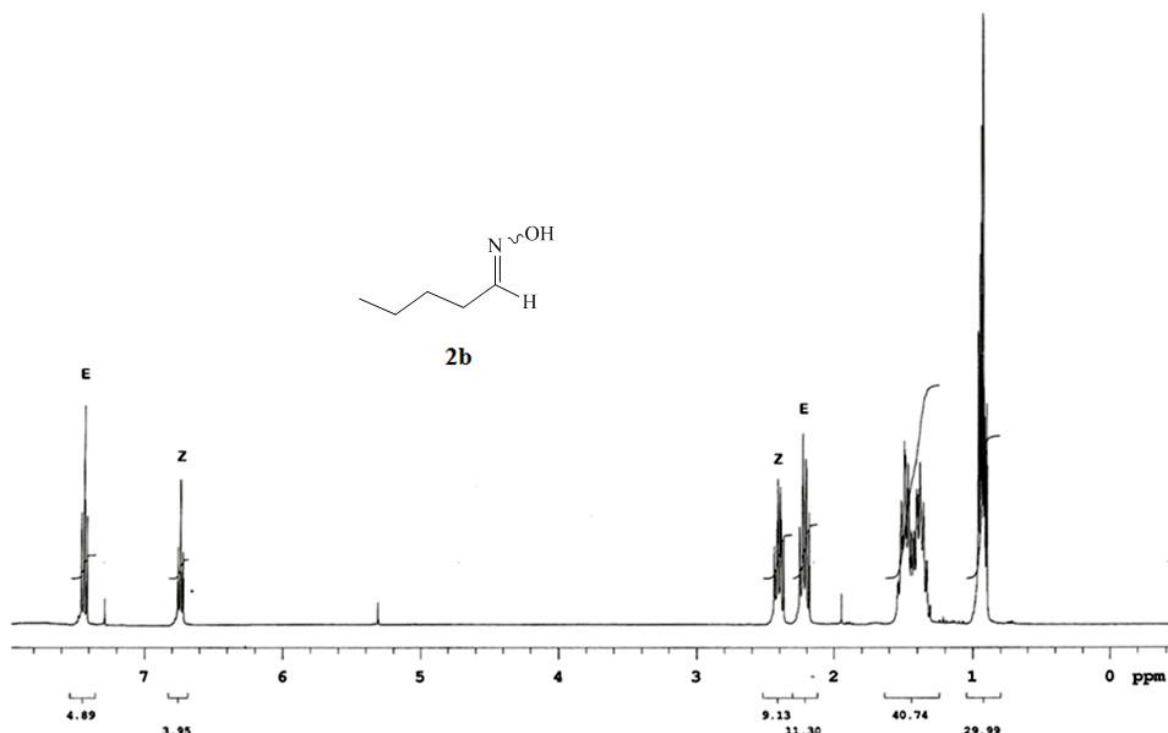


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **2b**.

Além disso, através das integrais relativas dos dois sinais é obtida a proporção de cada uma das estruturas ($E:Z$ 56:44). A proporção obtida entre os dois isômeros é a mesma apresentada na literatura.⁶⁵ Na região de 2,3 ppm também aparecem dois sinais que são atribuídos aos isômeros Z e E . O efeito de blindagem nos hidrogênios α -imínicos é contrário ao que acontece com o hidrogênio imínico. Na Figura 22 está representado este efeito com relação aos dois isômeros.

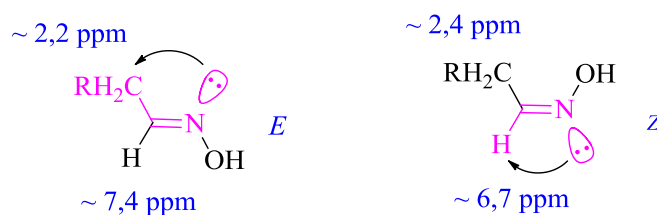


Figura 22. Efeito de blindagem do par de elétrons isolado do nitrogênio.

O isômero E é formado em maior proporção na maioria dos casos, mas existem precedentes na literatura que mostram a inversão na proporção $E:Z$ dependendo das condições reacionais.⁶⁶ Nas oximas aromáticas a diferença de energia entre os dois isômeros é maior do que no caso das alifáticas, levando a uma preferência quase que exclusiva pelo composto com estereoquímica E (maior que 95%).

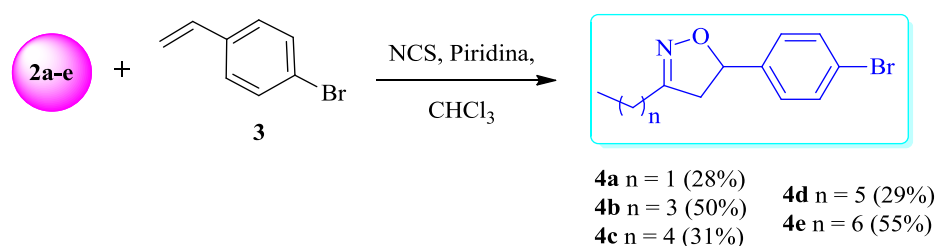
2.2.2. Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar

Esta é a etapa chave da rota sintética, onde acontece a construção do anel heterocíclico, por meio de uma metodologia comumente utilizada na síntese de compostos heterocíclicos de cinco átomos que apresentam atividade biológica.⁶⁷ Uma das características dos anéis heterocíclicos é a sua anisotropia eletrônica, que é consequência da diferença de eletronegatividade entre os átomos do anel, gerando uma nuvem eletrônica não uniforme na estrutura. Essa polarizabilidade anisotrópica é uma das características necessárias pra indução de mesofases, para as propriedades de transporte de elétrons e buracos, para OLEDs, etc. A reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar é feita entre um composto gerador da espécie 1,3-dipolar e um dipolarófilo.

Neste trabalho foram utilizados como compostos geradores do óxido de nitrila (espécie 1,3-dipolar) as oximas **2a-e** e **7a-g** e os estirenos parassubstituídos **3** e **8** como dipolarófilos. As isoxazolininas foram divididas em dois grupos, um contendo diferentes grupos na parte proveniente do estireno e o outro variando os grupos das 4-benzaldeidoximas substituídas.

No Esquema 14 é apresentada a síntese das 3-alkil-5-arylisoaxazolininas **4a-e** obtidas da reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar como descrito no parágrafo anterior.

Nesta reação de cicloadição é necessária a presença da espécie reativa óxido de nitrila que é gerada *in situ* pela ação do oxidante *N*-clorossuccinimida (NCS) presente no meio reacional. Desta forma, a NCS converte as oximas **2a-e** nas correspondentes cloro-oximas, que sob ação da base transformam-se nos respectivos óxidos de nitrila.⁶⁸ É importante salientar que o óxido de nitrila e a cloro-oxima estão em equilíbrio, sendo este deslocado a favor da cloro-oxima (ver Figura 24A).



Esquema 14. Síntese das 3-alkil-5-arylisoaxazolininas.

Um provável mecanismo radicalar proposto na preparação do precursor cloreto de ácido hidroxímico (cloro-oxima), necessário para a formação do óxido de nitrila, é mostrado na Figura 23.

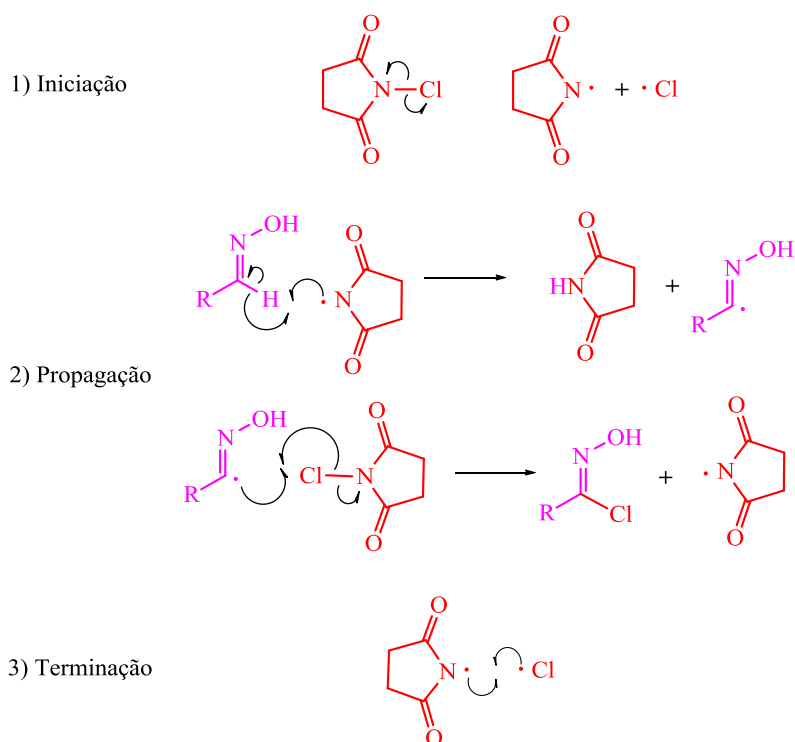


Figura 23. Mecanismo provável de formação da cloro-oxima.

Na etapa de iniciação ocorre a cisão homolítica da *N*-clorossuccinimida gerando os radicais cloro e succinimida. Na etapa de propagação, o hidrogênio imínico da aldoxima é removido homoliticamente pela succinimida, gerando um radical aldoxima que irá reagir com a *N*-clorossuccinimida em excesso formando a cloro-oxima e regenerando o radical succinimida, o qual retorna para o primeiro passo da propagação.

Após a formação da cloro-oxima, a base desprotona a hidroxila induzindo a eliminação do halogênio na forma de sal de amônio, levando a um equilíbrio entre a cloro-oxima e o óxido de nitrila. A Figura 24 mostra o equilíbrio entre as duas espécies e a reação do óxido de nitrila com o estireno por cicloadição [3+2] 1,3-dipolar para gerar as isoxazolininas 3,5-dissubstituídas.

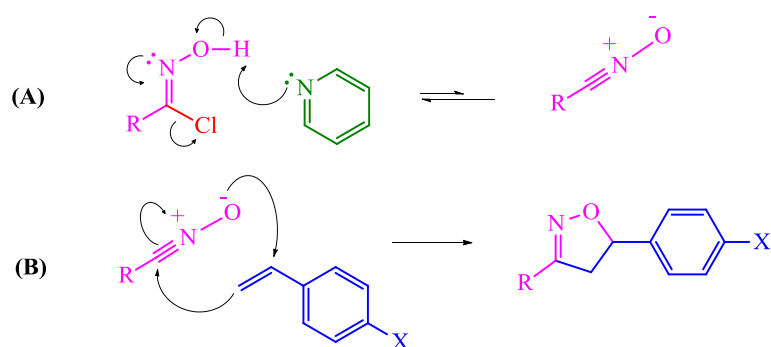


Figura 24. (A) Equilíbrio entre a cloro-oxima e o óxido de nitrila. (B) Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.

As interações possíveis entre dipolo e dipolarófilo dependem das energias relativas dos orbitais de fronteira e da magnitude dos coeficientes de Fukui de cada composto. A Figura 25 mostra um diagrama com a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO das espécies e as suas possíveis combinações. Aquela combinação que tiver a menor diferença de energia será a mais favorável.

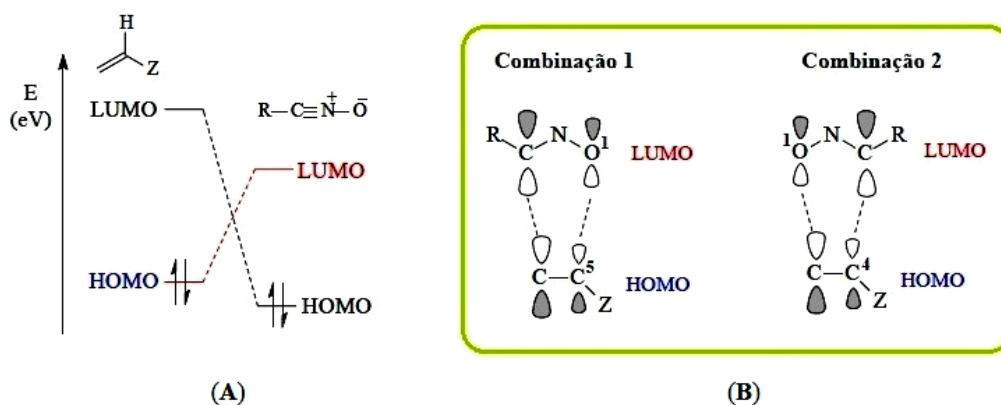


Figura 25. (A) Cicloadição 1,3-dipolar controlada pelo HOMO do dipolarófilo e LUMO do composto 1,3-dipolar. (B) Combinação para formação dos isômeros 3,5 e 3,4-dissubstituídos.

Através do diagrama observa-se que a combinação predominante é aquela que acontece entre o LUMO do dipolo e o HOMO do dipolarófilo. Dentro deste contexto são possíveis mais duas combinações entre o dipolo e o dipolarófilo (Figura 25B). A melhor combinação é aquela em que os coeficientes de Fukui são proporcionais, nesse sentido, a combinação 1 é predominante, além da aproximação favorecida do dipolarófilo no estado de transição pelo arranjo *anti* dos substituintes.

A espectroscopia de RMN é utilizada para detectar a formação do heterociclo, analisando os deslocamentos químicos dos hidrogênios do anel. Geralmente, os hidrogênios metilênicos diastereotópicos apresentam um padrão de multiplicidade na forma de duplo dubleto. As constantes de acoplamento e a posição relativa dos sinais são usadas como referência para a definição da regioquímica das Δ^2 -isoxazolinias. Os derivados 3,5-diarilsubstituídos isoxazolínicos apresentam dois conjunto de sinais para os hidrogênios diastereotópicos localizados próximo a 3,3 ppm e 3,8 ppm, enquanto que o isômero 3,4-apresenta os dois sinais em aproximadamente 4,5 ppm e 5,10 ppm (Figura 26).

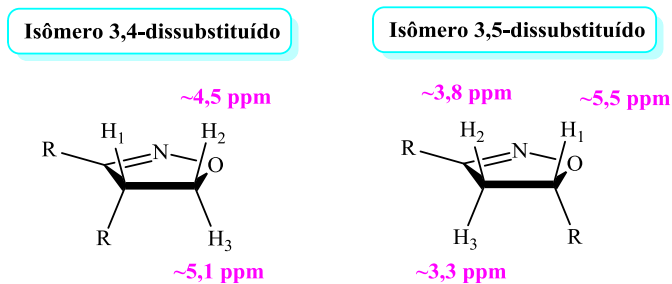


Figura 26. Deslocamentos químicos dos hidrogênios diastereotópicos dos isômeros 3,4 e 3,5-diarilsubstituídos.

Na Figura 27 é apresentado o espectro de RMN de ^1H do composto **4b**, com destaque para o padrão dos sinais indicados pela ampliação, os quais confirmam a formação do ciclo e a exclusividade no regioisômero 3,5-dissubstituído.

No espectro são observados três conjuntos de duplos dubletos na região de 2,84 ppm (1H), 3,37 ppm (1H) e 5,50 ppm (1H). Os valores obtidos para os hidrogênios metilênicos se deslocam para campo um pouco mais alto nos compostos 3-alkil-5-arylisoxazolinicos.

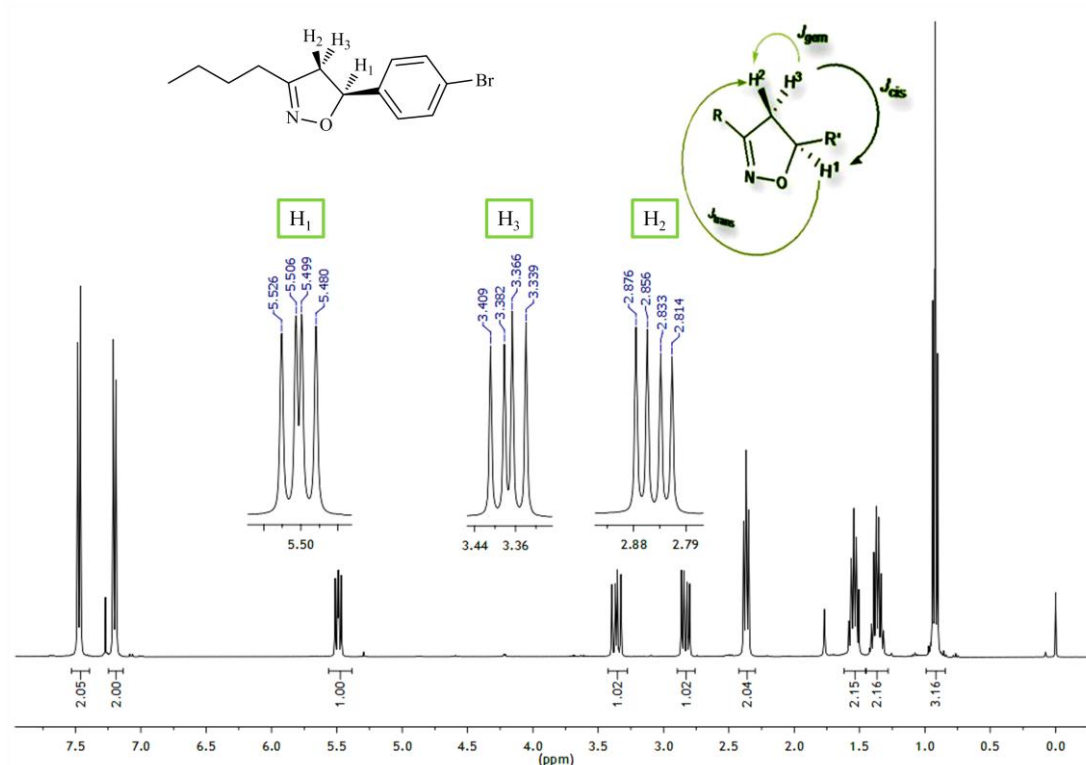
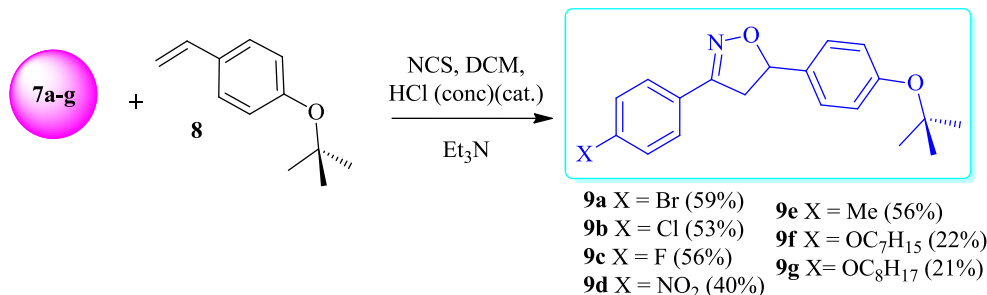


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **4b**.

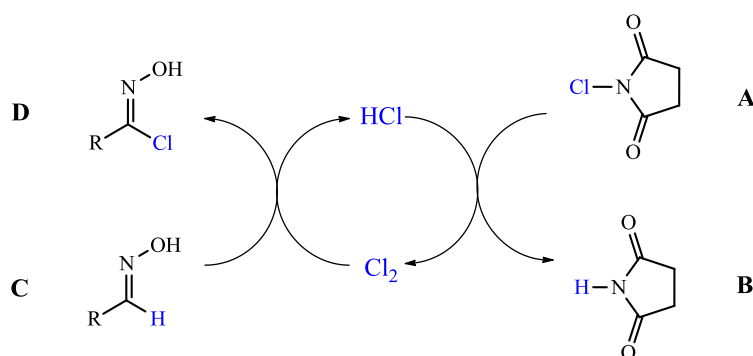
A análise das constantes de acoplamento é importante para atribuição correta dos sinais. Nas isoxazolininas, anéis de 5 membros, os valores seguem a ordem $^2J_{gem} > ^3J_{cis} > ^3J_{trans}$. A Figura 27 apresenta uma parte expandida do espectro de RMN de ^1H do composto **4b**. A partir dos dados pode-se calcular as constantes de acoplamento, cujos valores encontrados foram $^2J_{gem} = 16,8$ Hz, $^3J_{cis} = 10,8$ Hz e $^3J_{trans} = 7,6$ Hz, de acordo com o previsto na literatura.⁹

A preparação das 3,5-diarilisoaxazolininas é descrita no Esquema 15. Para este grupo selecionou-se um derivado de estireno com um substituinte *tert*-butoxila na posição 4 do anel benzênico (**8**). A reação de cicloadição entre as oximas **7a-g** e o estireno **8** foi feita através de uma modificação experimental original seguindo o procedimento de Liu.⁶⁹



Esquema 15. Síntese das 3,5-diarilisoaxazolininas.

Um mecanismo proposto por Hansen e colaboradores⁷⁰ para a formação da cloro-oxima pela ação da NCS e do ácido clorídrico (HCl) adicionado é mostrado no Esquema 16.



Esquema 16. Mecanismo de formação da cloro-oxima proposto.

Inicialmente a NCS (**A**) reage com o HCl levando à formação de gás cloro (Cl₂) e succinimida (**B**). A reação entre a oxima (**C**) e o gás cloro produz a cloro-oxima (**D**) e regenera o HCl, reiniciando o ciclo. Após a adição de HCl no sistema reacional, observa-se uma mudança na coloração para azul (às vezes verde azulado), o que está de acordo com a presença de gás cloro na etapa de formação da cloro-oxima, sendo que essa coloração desaparece após adição da trietilamina, devido à neutralização de HCl pela base.

Nesse segundo grupo de moléculas, além da formação da isoxazolina 3,5-dissubstituída, foi isolado um subproduto (2%) através de purificação por cromatografia em coluna da mistura formada após a reação entre a oxima **7g** e o estireno **8**, tendo em vista que, após a recristalização dos produtos, o espectro de RMN de ¹H apresentava sinais além daqueles esperados para a isoxazolina 3,5-dissubstituída.

O subproduto foi caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C , espectrometria de massas e microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), onde foi observado aparecimento de uma mesofase nemática entre 85,0 °C e 109,5 °C (Figura 28).

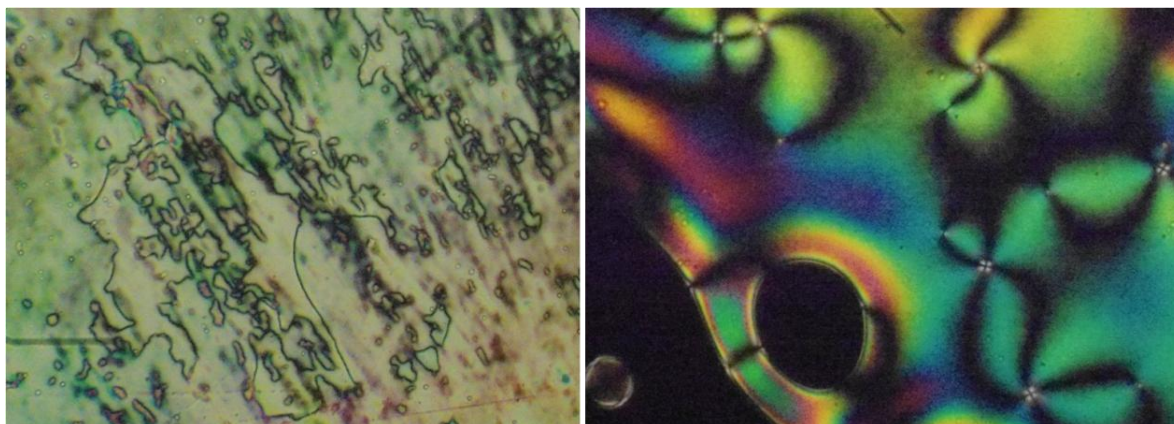


Figura 28. Texturas observadas por MOLP para o subproduto gerado a partir da reação entre a oxima **7g** e o estireno **8**. Esquerda: Textura planar da mesofase nemática a 100°C. Direita: Textura schlieren da mesofase nemática na transição I→N a 109°C.

Na Figura 29 é mostrado o espectro de RMN de ^1H da amostra, sugerindo uma estrutura quase simétrica, pelo padrão observado nos sinais na região dos hidrogênios aromáticos.

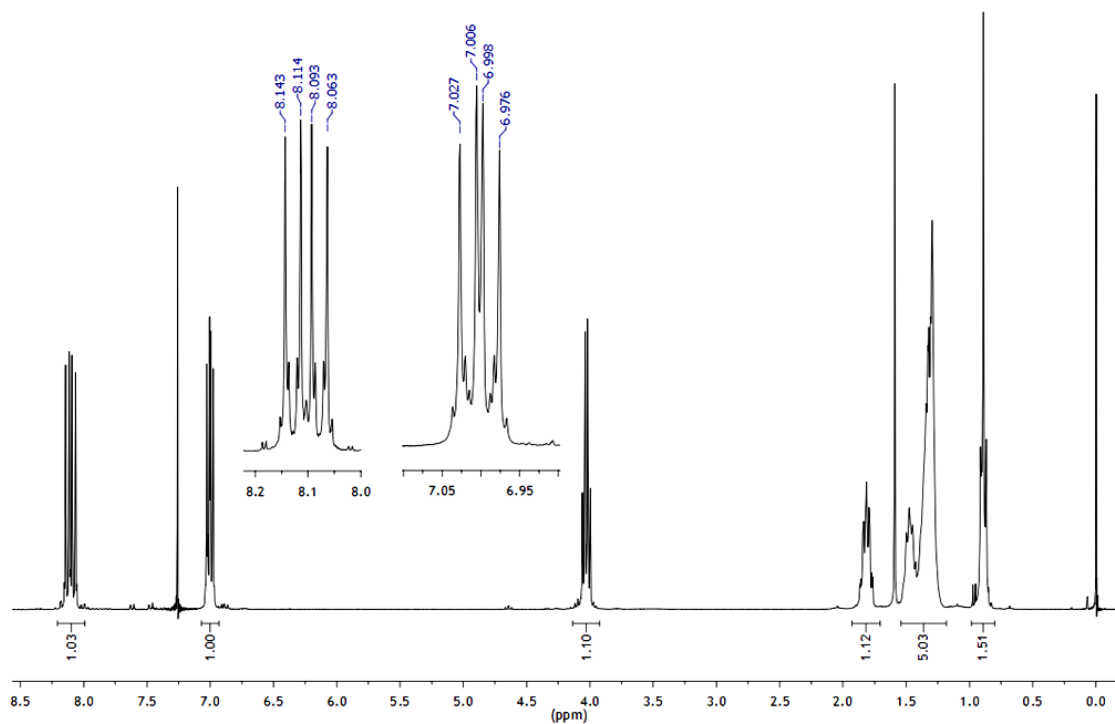
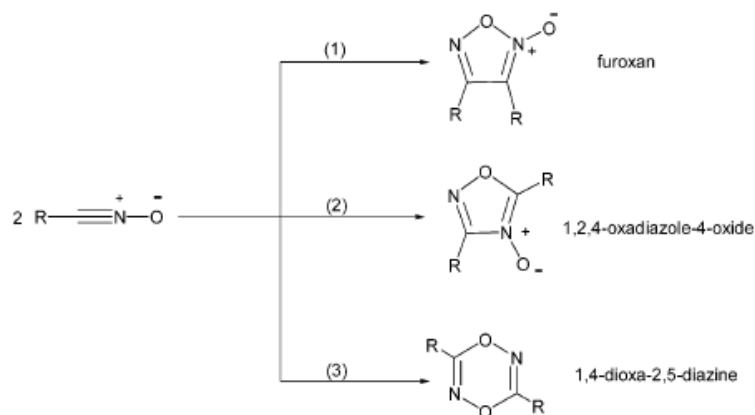


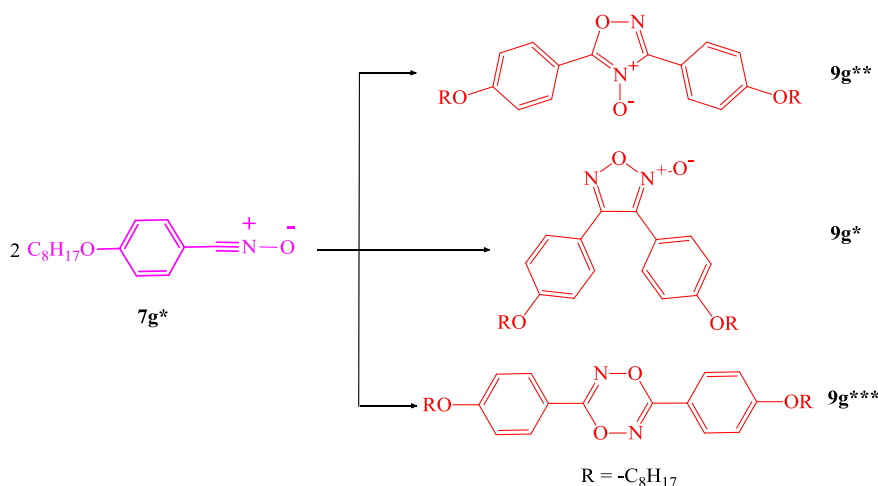
Figura 29. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do subproduto formado na reação de ciclo-adição.

Após essas duas análises, foi possível determinar que o subproduto referido é o composto formado pela dimerização do óxido de nitrila aromático, o qual pode levar à formação de três diferentes isômeros, conforme Esquema 17.



Esquema 17. Produtos de dimerização do óxido de nitrila.

A dimerização de óxidos de nitrila leva tipicamente à formação do 2-óxido-1,2,5-oxadiazol (1), comumente conhecido como furoxano ou furazano, na ausência de condições especiais.⁷¹ Contudo, o 4-óxido-1,2,4-oxadiazol (2) e a 1,4-dioxa-2,5-diazina (3) podem ser obtidos utilizando-se condições ácidas ou básicas adequadas.^{71,72} Além disso, o tratamento de óxidos de nitrila aromáticos com piridina ou trimetilamina em soluções alcoólicas leva a formação das 3,6-diaril-1,4-dioxa-2,5-diazinas com bons rendimentos.⁷³ Com base nessas informações, é necessário identificar qual o isômero formado pela dimerização do óxido de nitrila **7g*** (Esquema 18).



Esquema 18. Possíveis produtos de dimerização do óxido de benzonitrila **7g***.

Primeiramente, podemos descartar a possibilidade de formação do isômero **9g***** observando o espectro de RMN de ^1H da amostra, no qual fica evidenciado a não simetria da molécula devido aos desdobramentos dos dubletos dos hidrogênios aromáticos na região destacada na Figura 29.

O espectro de massas (Figura 30) confirma a formação do óxido de oxadiazol, onde, embora o pico do íon molecular não seja observado, o pico de maior razão m/z é 478, referente ao fragmento ionizado que teve a perda do oxigênio na posição 2 (**9g***) ou 4 (**9g****) no anel oxadiazol.

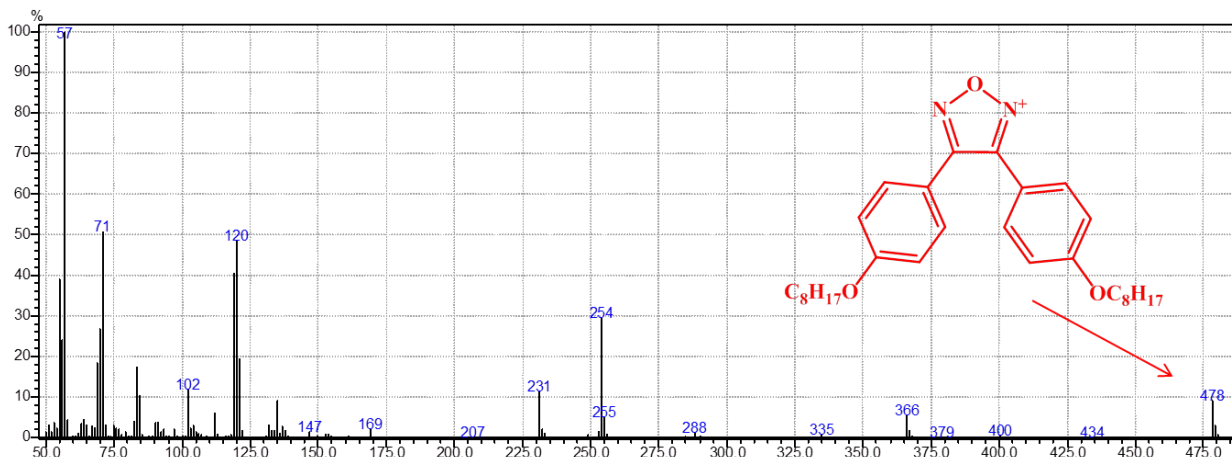


Figura 30. Espectro de massas do provável composto **9g***.

A distinção entre os isômeros **9g*** e **9g**** é feita com bases nos deslocamentos químicos dos sinais dos carbonos do heterociclo. Como podemos observar na Figura 31, esses sinais aparecem em 116 ppm e 161 ppm (sinais destacados), o que estaria de acordo com os deslocamentos dos carbonos das posições 3 e 4, respectivamente, do furoxano relatado na literatura que também apresenta características líquido-cristalinas.⁷⁴

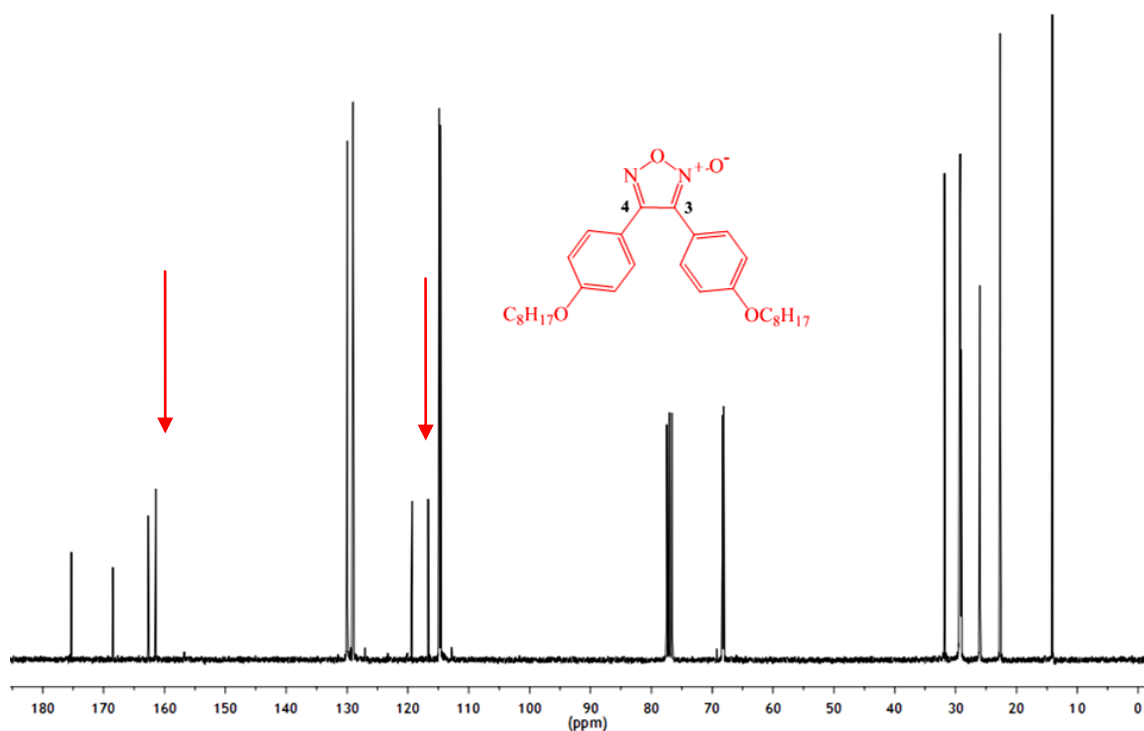
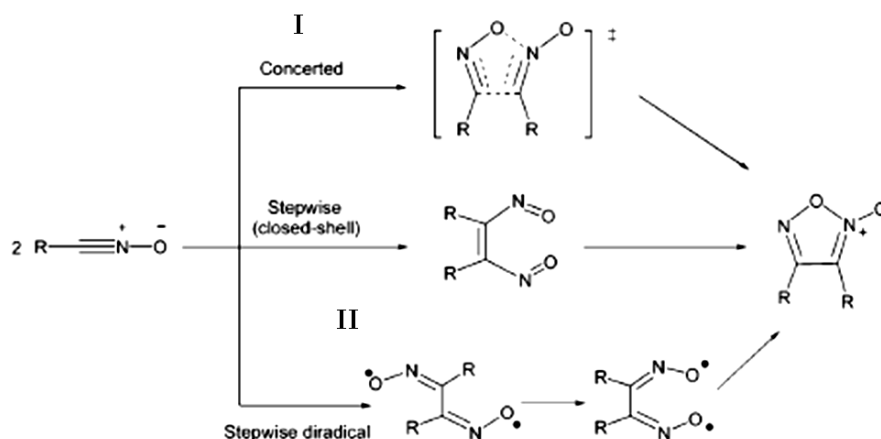


Figura 31. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **9g***.

Alguns mecanismos são propostos para essa reação, onde os mais aceitos são via reação de cicloadição 1,3-dipolar concertada (I) e outro geralmente chamado de mecanismo via carbeno, onde a primeira etapa corresponde à formação da ligação entre os dois carbonos dos óxidos de nitrila (II), formando um intermediário alceno dinitroso, o qual cicliza para gerar o furoxano.



Esquema 19. Mecanismos propostos para formação do furoxano.

Estudos teóricos mostraram que além da formação do furoxano, com relação ao isômero 4-óxido-1,2,4-oxadiazol, ser favorecida cineticamente, este é formado via intermediários radicais.⁷¹ O alceno dinitroso é um intermediário diradical formado primeiro na conformação *trans*, o qual passa por um novo intermediário que leva a um estado de transição com conformação adequada para o fechamento do anel (Figura 32).

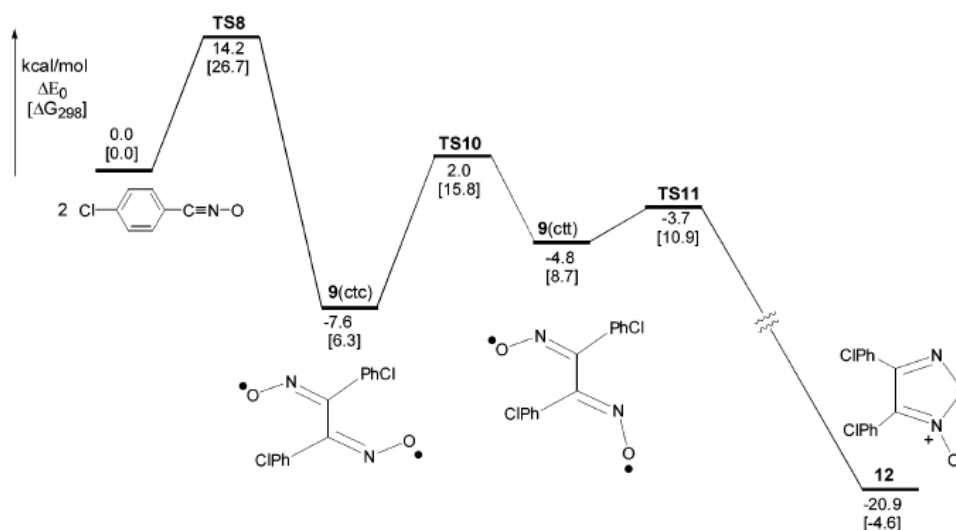
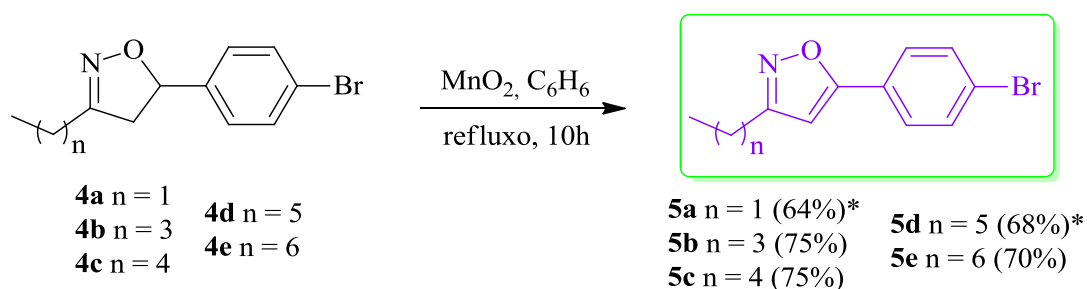


Figura 32. Superfície de potencial eletrostático para a dimerização do óxido de *para*-clorobenzonitrila ao respectivo furoxano calculado com o método (U)B3LYP/6-31G* em fase gasosa.⁷¹

Embora os óxidos de nitrila aromáticos tenham uma tendência menor a dimerizar com relação aos óxidos alifáticos, devido à estabilização por conjugação, não foi observada a formação do dímero nas reações com as oximas alifáticas. Vale ressaltar aqui que, utilizando o mesmo procedimento descrito para a síntese deste último grupo de isoxazolininas, não foi observada a formação de qualquer produto nas reações entre as oximas alifáticas **2a-e** e o estireno **3**, nem mesmo a formação do furoxano.

2.2.3. Reação de oxidação

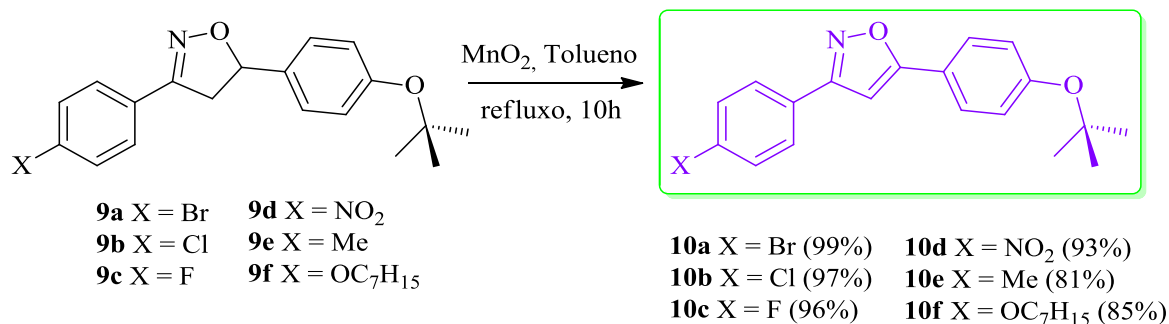
A reação de oxidação das isoxazolininas consiste na retirada de dois hidrogênios do anel, introduzindo nele uma ligação dupla, o que contribui para o aumento da planaridade e da conjugação molecular. Neste trabalho optou-se pela metodologia que usa o MnO_2 como oxidante, em virtude de simplicidade e bons rendimentos.⁷⁵ O primeiro conjunto de isoxazolininas oxidadas foram as 3-alkil-5-arylisoaxazolininas, conforme Esquema 20. Os rendimentos dessa etapa foram em média de 70%.



*Utilizando-se tolueno como solvente

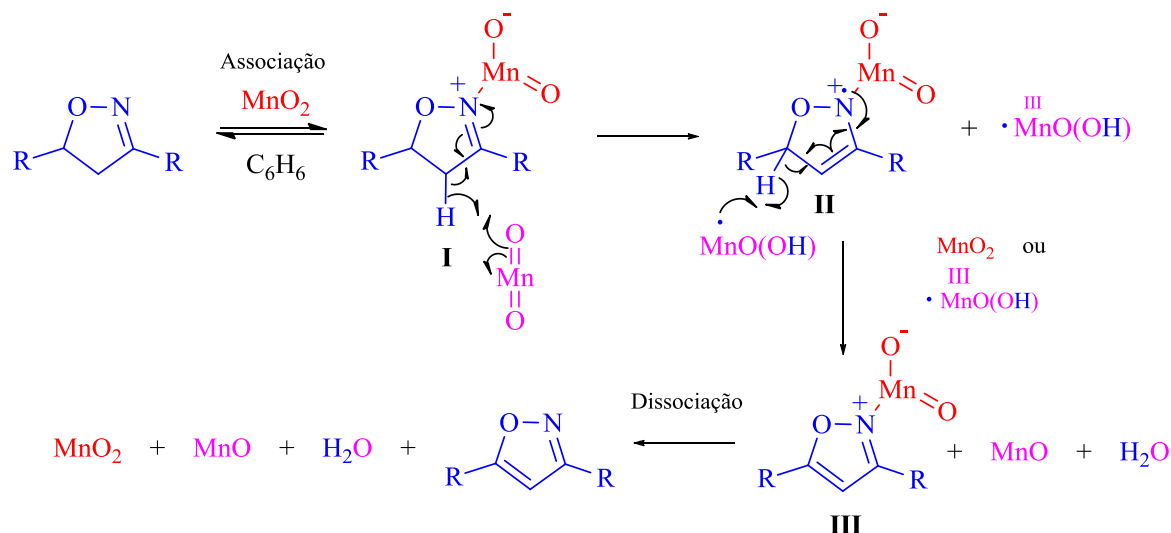
Esquema 20. Síntese dos 3-alkil-5-arylisoaxazóis.

Utilizando-se procedimento similar, as 3,5-diarilisoaxazolininas **9a-g** foram oxidadas aos seus respectivos isoxazóis, de acordo com o Esquema 21. Os rendimentos para esse grupo ficaram em torno de 90%.



Esquema 21. Síntese dos 3,5-diarilisoaxazóis.

A oxidação da isoxazolina é mediada pelo dióxido de manganês (MnO_2). Uma das propostas para o mecanismo consiste em uma reação concertada com redução do dióxido de manganês IV para hidróxido de manganês II. A outra propõe um mecanismo radicalar e é exemplificada no Esquema 22.



Esquema 22. Proposta para o mecanismo de formação dos isoxazóis 3,5-disubstituídos.⁷

Primeiramente a isoxazolina interage reversivelmente na superfície do dióxido de manganês pela coordenação entre o nitrogênio e o manganês formando o complexo **I**, ativando o hidrogênio α -imínico. No passo seguinte, um equivalente de MnO_2 é usado para remover o hidrogênio de **I** para formação do radical estável **II**. A abstração de um hidrogênio radical do carbono 3 leva à formação de **III**, o qual é dissociado levando à formação do isoxazol e das espécies inorgânicas (MnO_2 , MnO e H_2O).

A análise de RMN de ^1H confirma a oxidação das isoxazolininas, onde os três duplos dubletos característicos desses compostos não estão mais presentes com o aparecimento de um singleto próximo a 6,3 ppm para os 3-alkil-5-aryl isoxazóis e a 6,7 ppm para os 3,5-diaril isoxazóis, referente ao único hidrogênio do anel no carbono 4. O espectro de RMN de ^1H do composto **10b** é mostrado na Figura 33, onde a seta destaca o sinal do hidrogênio do heterociclo em 6,68 ppm.

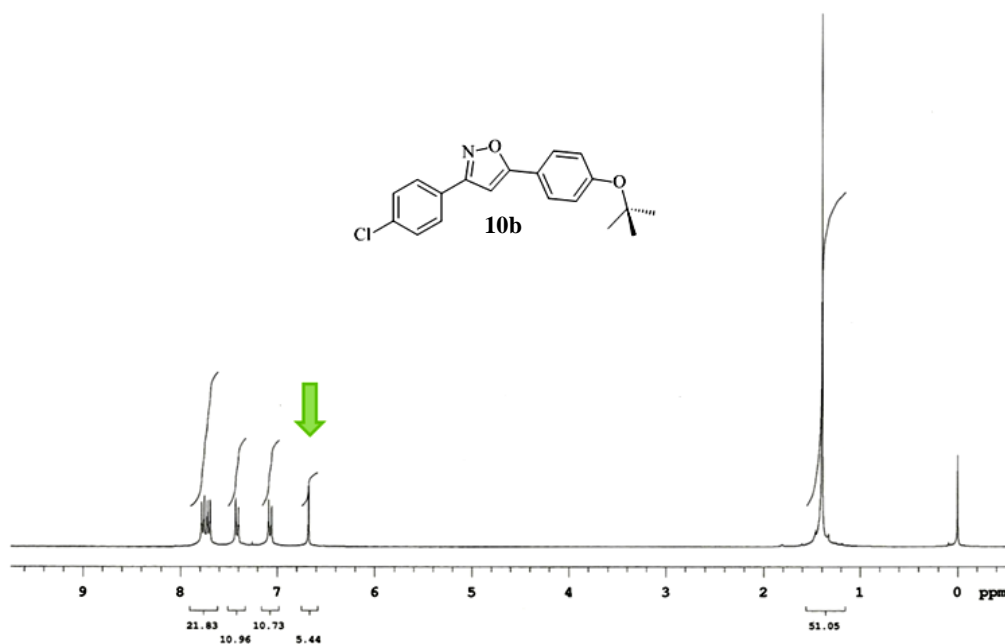


Figura 33. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **10b**.

O deslocamento dos sinais dos carbonos 4 e 5 do anel isoxazol para campo mais baixo no espectro de RMN de ^{13}C também é indicativo da transformação dos carbonos sp^3 em carbonos sp^2 , como pode ser visto na Figura 34. Os sinais dos carbonos 4 e 5 do composto **10a** aparecem em 96,3 ppm e 122,0 ppm, respectivamente.

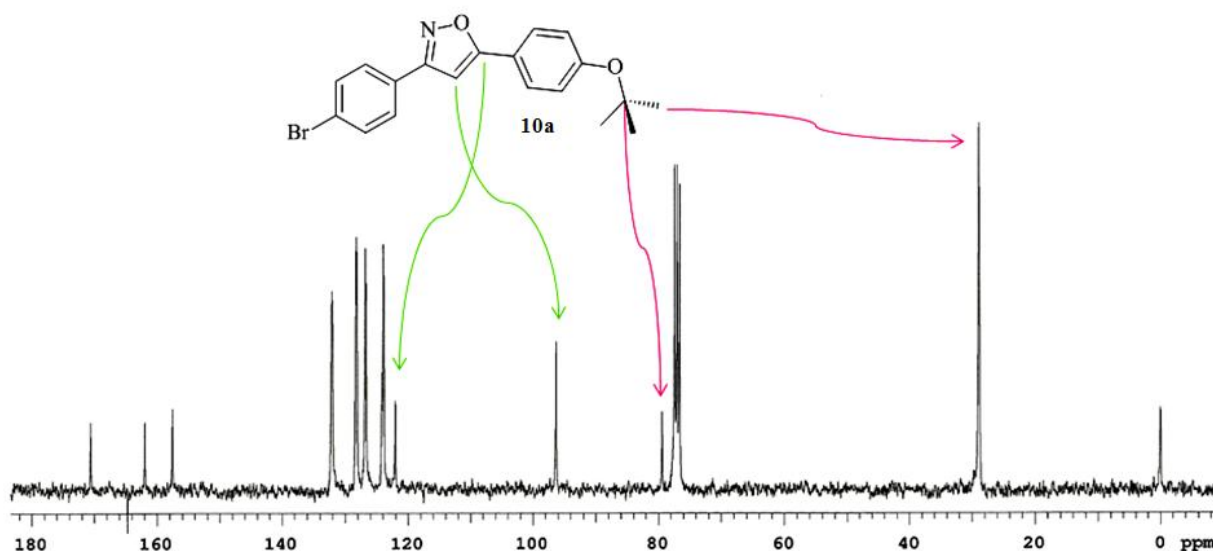
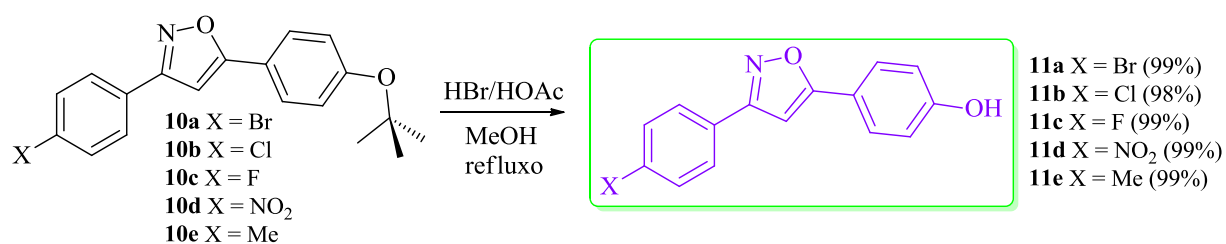


Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **10a**.

A reação de oxidação não é a última etapa para a síntese do segundo grupo de isoxazóis. Nesse sentido, as posições dos sinais dos carbonos do grupo protetor no espectro da Figura 31 devem ser avaliadas para posterior confirmação dos produtos obtidos pela desproteção. O sinal do carbono quaternário do grupo *tert*-butila do composto **10a** aparece em 79,4 ppm e o sinal dos carbonos metílicos em 28,8 ppm.

2.2.4. Desproteção

A desproteção dos compostos **10a-e** por meio de catálise ácida⁷⁶ leva a formação dos fenóis **11a-e** derivados de isoxazóis (Esquema 23). A reação de desproteção foi feita usando uma mistura de ácido bromídrico concentrado com ácido acético glacial, sob refluxo em metanol. O produto da desproteção é obtido com praticamente 100% de rendimento. Em alguns casos, após o resfriamento da mistura o produto precipita imediatamente, em outros somente após a adição de bicarbonato de sódio (NaHCO₃). Os produtos são obtidos com pureza adequada após filtração e lavagem com água.



Esquema 23. Síntese dos fenóis.

A análise de RMN de ¹³C dos compostos **11a-e** nos evidencia a remoção do grupo *tert*-butila pelo desaparecimento dos sinais dos carbonos do grupo protetor destacados anteriormente na Figura 34, um próximo a 79 ppm e o outro próximo a 29 ppm, como exemplificado pelo espectro de RMN de ¹³C do composto **11a** (Figura 35).

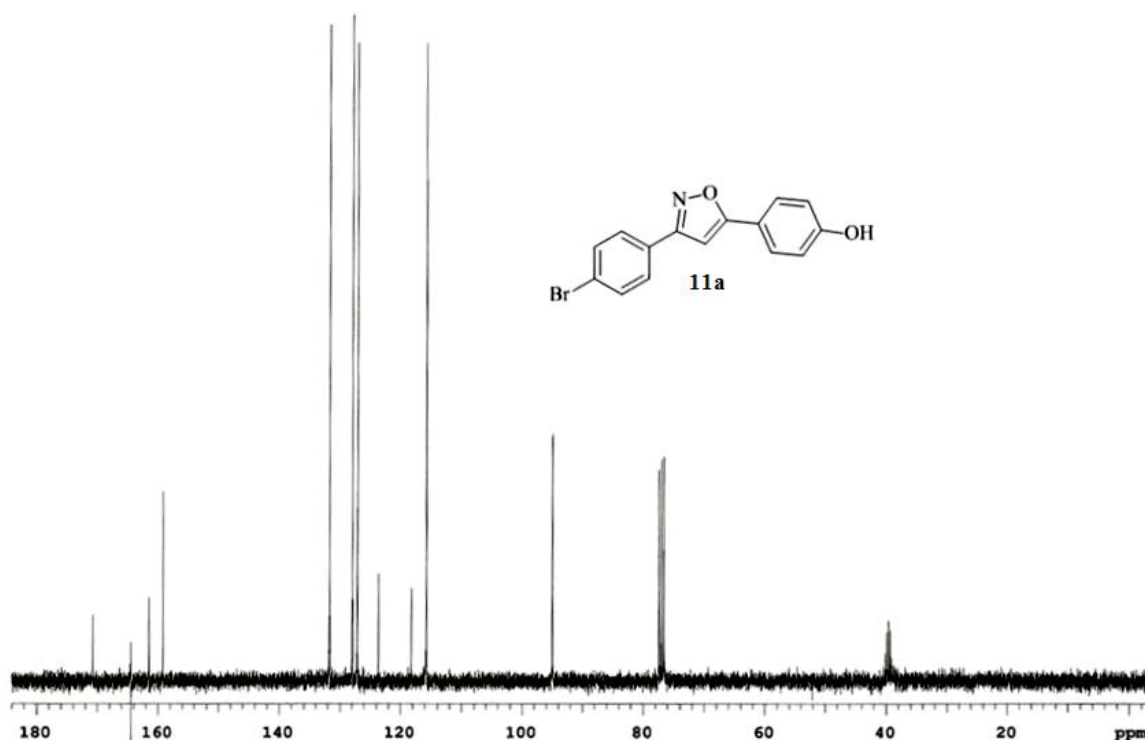
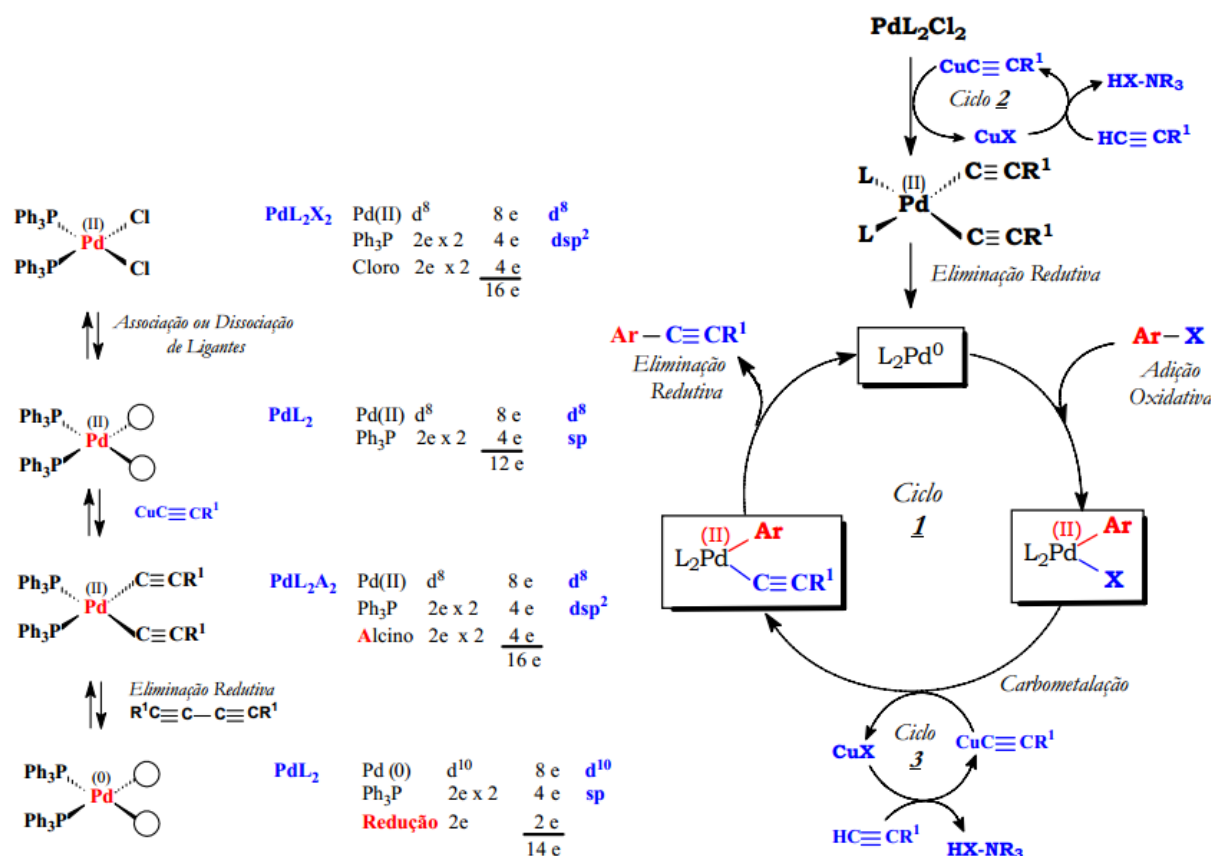


Figura 35. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75,5 MHz, 3 gotas de DMSO d⁶) do composto **11a**.

após a eliminação redutiva do diino, dessa forma o Pd^0 sofre adição oxidativa do haleto de arila. Posteriormente ocorre a transmetalção entre o acetileno de cobre, formado em um ciclo secundário, e o complexo de paládio, que após a eliminação redutiva do produto de acoplamento regenera o catalisador de Pd^0 .

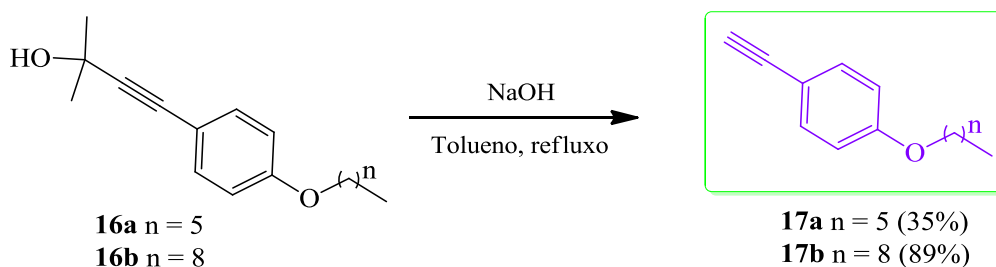


Esquema 26. Ciclo catalítico proposto.⁷⁷

Os compostos obtidos nessa etapa foram utilizados sem prévia purificação, não sendo uma problemática na próxima etapa reacional.

2.2.7. Desproteção dos alcinóis

A remoção do grupo protetor para geração do alcino terminal foi feita utilizando-se NaOH como base e tolueno como solvente (Esquema 27). Após a desproteção, a ligação tripla fica exposta para ser acoplada aos brometos de arila **5a-e** por meio de um novo acoplamento de Sonogashira, para a síntese dos compostos finais. Observa-se uma grande diferença com relação aos rendimentos obtidos, a qual pode ser explicada pelo procedimento experimental utilizado na etapa reacional anterior (acoplamento de Sonogashira), uma vez que os materiais de partida **16a-b** são utilizados sem prévia purificação.



Esquema 27. Reação de desproteção para formação dos alcinos terminais **17a-b**.

O alcino **17a** foi obtido da reação de desproteção do composto **16a**, o qual foi preparado pela reação de acoplamento utilizando-se THF/ $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$ como solvente e maiores quantidades de catalisador, onde se verificou um menor rendimento na reação. Como este produto foi utilizado na forma bruta, o material de partida submetido à desproteção era em grande parte o brometo inicial **14a**, o que explica o baixo rendimento nessa etapa. A modificação experimental feita na síntese do composto **16b** levou à formação do produto de desproteção **17b** com alto rendimento (89%), sendo este a soma dos rendimentos nas etapas de acoplamento e desproteção.

O espectro de ^1H do composto **17b** evidenciada a formação do produto de desproteção pelo aparecimento de um singlete em 3 ppm, referente ao sinal do hidrogênio da tripla ligação terminal (Figura 36).

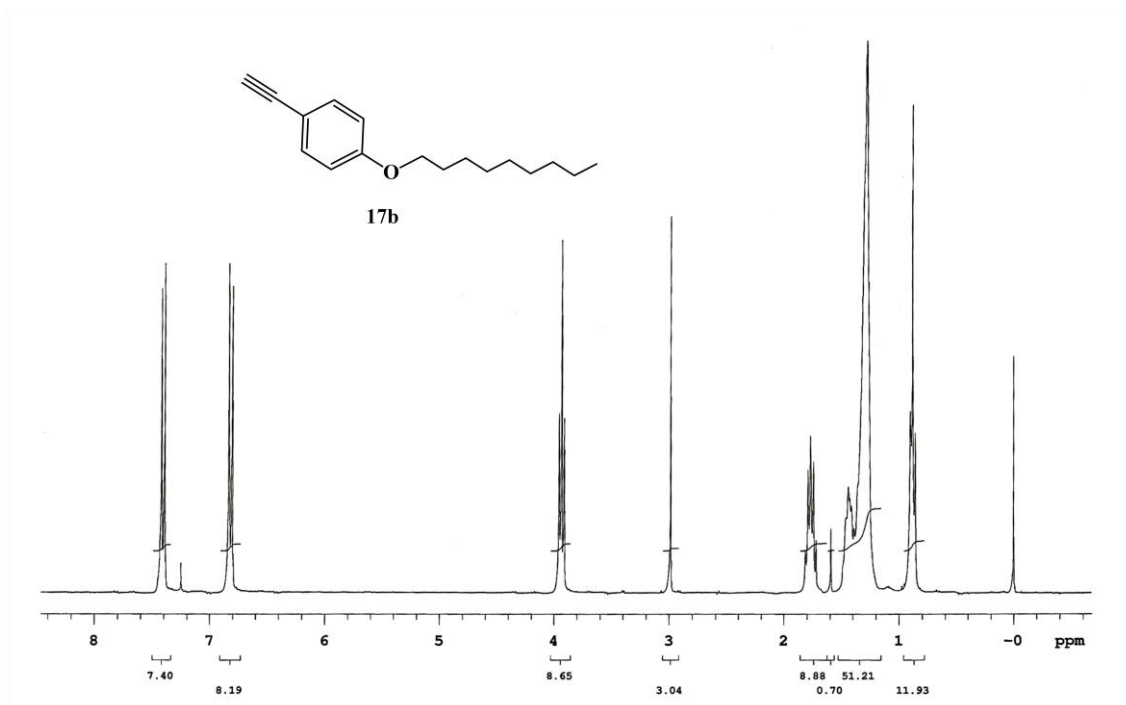


Figura 36. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de alcino terminal (Composto **17b**).

Após a síntese e caracterização dos intermediários procedeu-se à preparação dos compostos finais pela síntese convergente dos fragmentos previamente descritos.

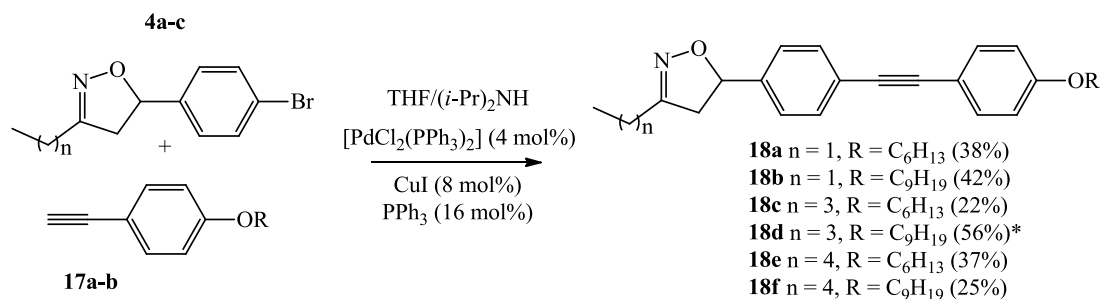
3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS DIFENILACETILENOS CONTENDO O ANEL ISOXAZOL

3.1. SÍNTESE

Algumas reações de acoplamento feitas previamente entre os isoxazóis **5** e os alcinos terminais **17** levaram a formação de produtos líquido-cristalinos com diferentes mesofases. Embora sejam esses os produtos de interesse, essas reações levaram a formação de uma grande quantidade de subproduto (homoacoplamento do alcino terminal), o qual tem polaridade muito semelhante à do produto final, dificultando a purificação dos compostos por cromatografia em coluna. Nesse sentido, foi necessário pensar em uma estratégia de síntese que diminuísse a dificuldade na purificação e proporcionasse um aumento nos rendimentos considerando todas as etapas reacionais.

3.1.1. Acoplamento de Sonogashira com as isoxazolinias

A fim de tentar melhorar o rendimento global da síntese, facilitar a purificação e avaliar o comportamento térmico dos tolanos derivados das isoxazolinias, procedeu-se à reação de acoplamento de Sonogashira entre as isoxazolinias **4a-c** e os alcinos **17a-b** (Esquema 28). A formação do produto de homoacoplamento dos alcinos foi significativa na maioria dos casos, o que explica os baixos rendimentos nessas reações.



Esquema 28. Síntese dos tolanos derivados das isoxazolinias. *Trietilamina como solvente.

O grande problema na purificação desses compostos é a remoção da isoxazolinina de partida. Porém, após a etapa de oxidação, os produtos finais acoplados e as isoxazolinias **4a-c**, que também reagem para formar seu produto oxidado, são facilmente separados por recristalização em hexano. Além disso, avaliou-se na última reação feita para esse grupo de moléculas (síntese do composto **18d**) a utilização de base como solvente, onde se observou um aumento no rendimento, de acordo com a mesma alteração feita no procedimento experimental utilizado na síntese dos alcinos protegido (item 2.6.6.).

O espectro de RMN de ¹H do composto **18e** (Figura 37) mostra a formação do produto de acoplamento, que após duas purificações por cromatografia em coluna foi obtido com maior pureza.

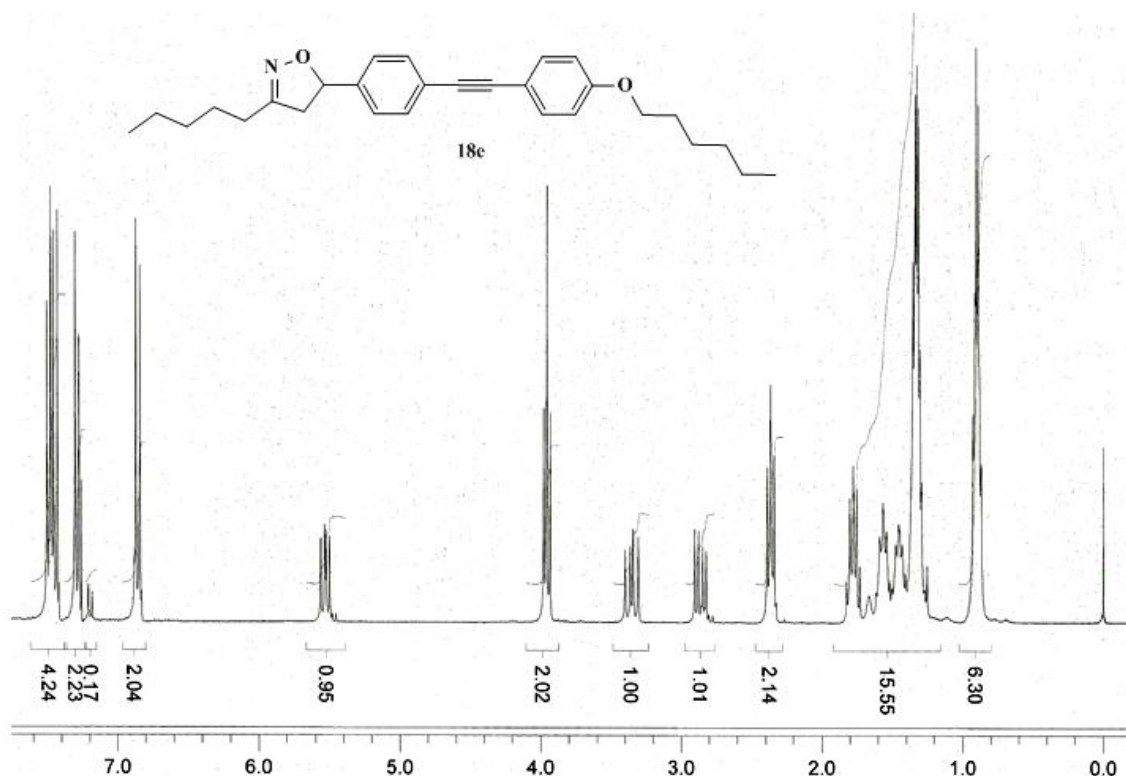
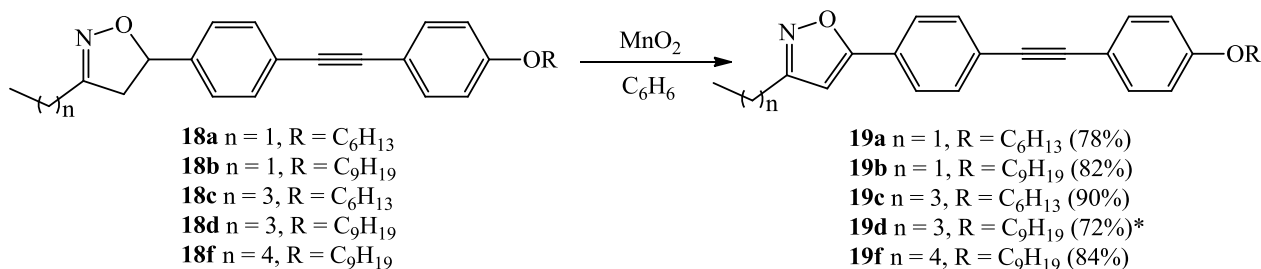


Figura 37. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **19e**.

Avaliou-se o comportamento térmico do produto **19e** e não foi observado o aparecimento de mesofase, então, procedeu-se à oxidação das respectivas isoxazolininas.

3.1.2. Oxidação das isoxazolininas

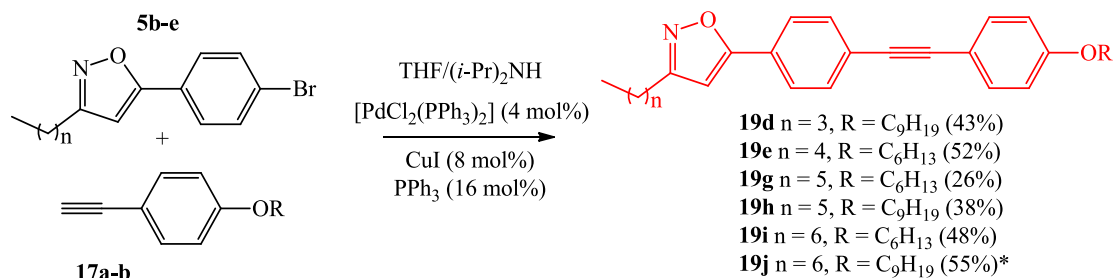
A oxidação das isoxazolininas **18a-d** e **18f**, que foi feita utilizando-se a mesma metodologia descrita no item 2.2.3, levou a formação dos compostos finais **19a-d** e **19f** com boa conversão (Esquema 29). Todos eles apresentaram comportamento líquido-cristalino e suas propriedades estão descritas juntamente com a série final no tópico seguinte.



Esquema 29. Oxidação dos tolanos derivados das isoxazolininas. *Tolueno utilizado como solvente.

3.1.3. Acoplamento de Sonogashira com os isoxazóis

Utilizando-se a mesma metodologia descrita no item 2.2.6, os tolanos **19d-e** e **19g-j** foram obtidos através da reação de acoplamento de Sonogashira entre os isoxazóis **5b-e** e os alcinos **17a-b** (Esquema 30).



Esquema 30. Síntese dos tolanos derivados dos isoxazóis. *1 mol% de [PdCl₂(PPh₃)₂].

O produto de homoacoplamento também foi obtido em grande proporção como no acoplamento com as isoxazolinias, exceto na síntese do composto **19j**, no qual se observou um aumento no rendimento da reação com a utilização de apenas 1 mol% do catalisador de paládio e diminuição da quantidade de subproduto formado.

O espectro de RMN de ¹H do composto **19a** é mostrado na Figura 38, confirmando o produto de acoplamento.

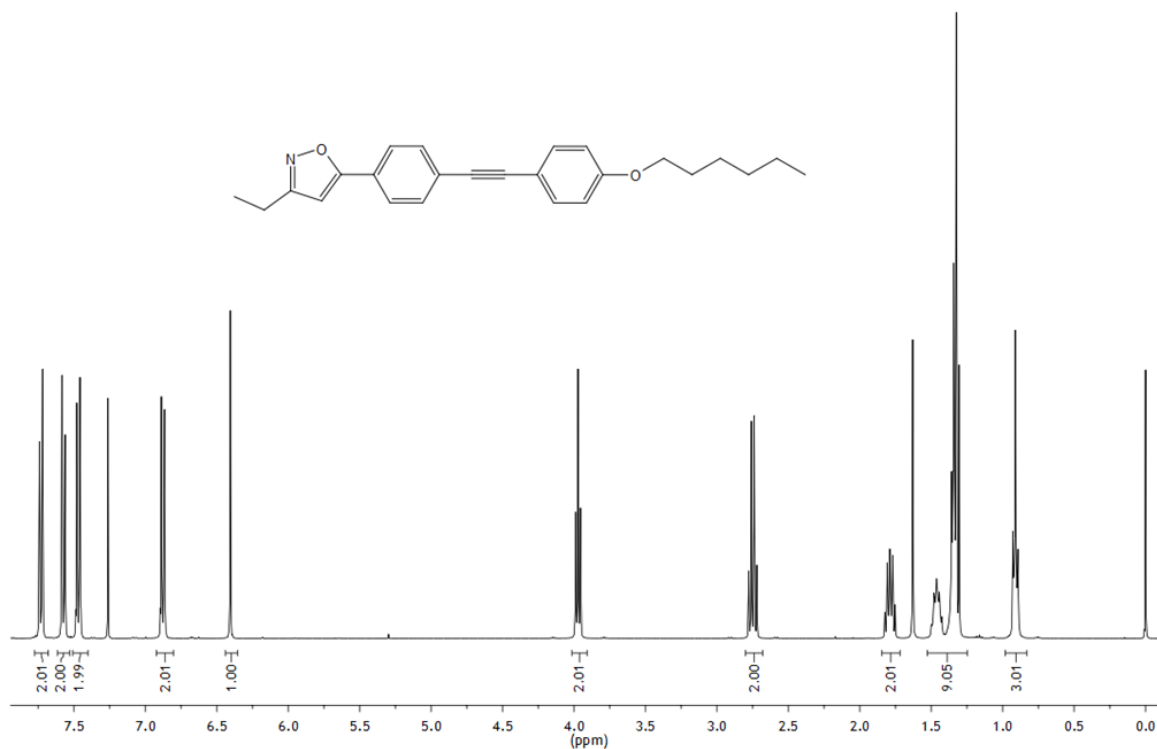


Figura 38. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) para o composto **19a**.

É possível observar a presença do sinal referente ao único hidrogênio do anel isoxazol e ao não aparecimento do sinal do hidrogênio da ligação tripla do alcino terminal utilizado, garantindo que não seja apenas uma mistura dos dois materiais de partida, mas sim o produto de acoplamento desejado.

A grande desvantagem nesse caso é a dificuldade de separação entre o subproduto com os compostos **19a-g**, que têm polaridades muito parecidas, o que dificulta a purificação

3.2. CARACTERIZAÇÃO

3.2.1. Propriedades térmicas, estruturais, óticas e estudos teóricos

Foram feitas análises de DSC para verificação das temperaturas de transição e, a fim de identificar o tipo de mesofase através das texturas observadas, utilizou-se microscopia MOLP. As Figuras 40 e 41 mostram os termogramas de DSC dos compostos **19d** e **19j**, respectivamente.

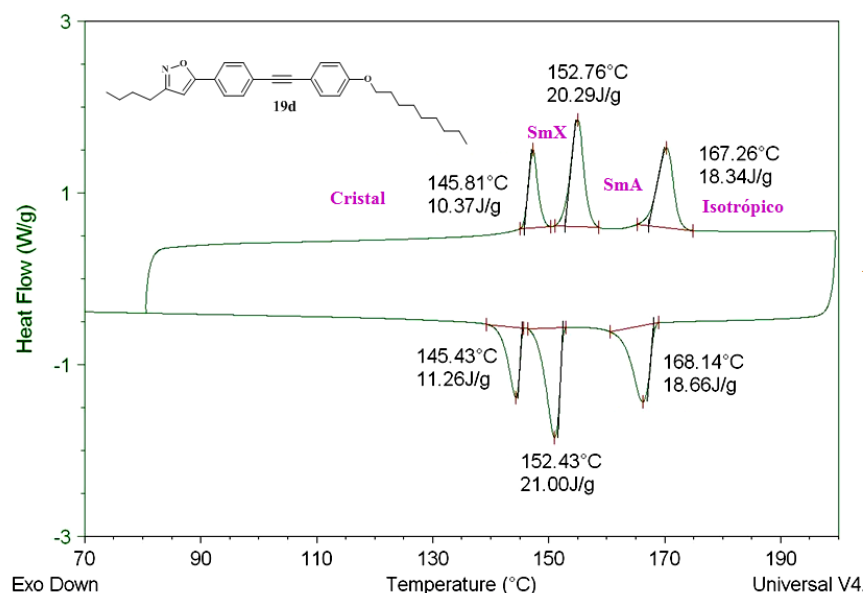


Figura 40. Termograma de DSC do composto **19d**.

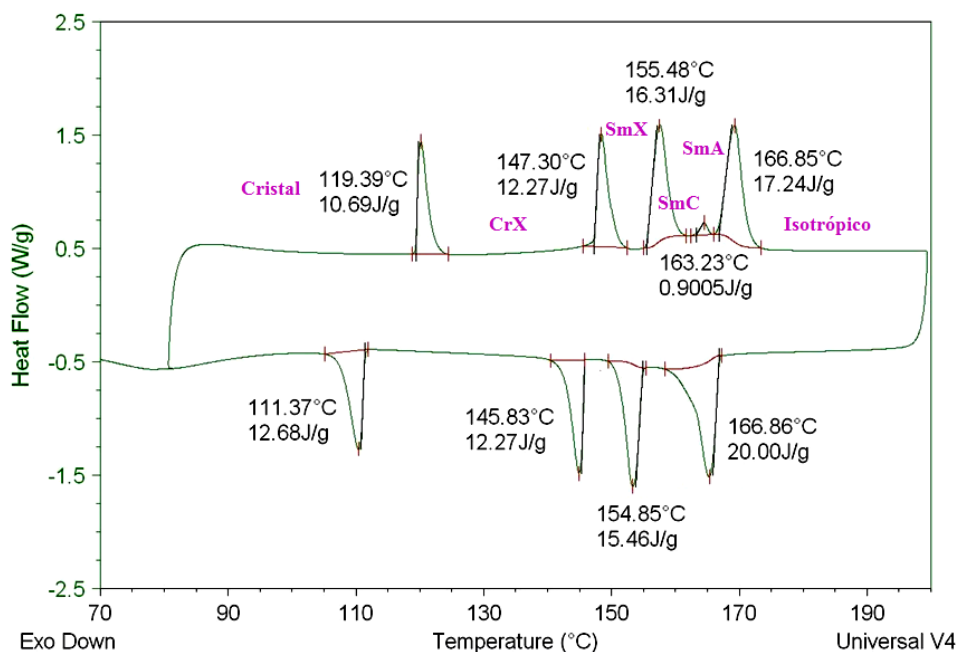


Figura 41. Termograma de DSC do composto **19j**.

Cada pico no termograma de DSC é referente a uma transição entre fases, que indica a temperatura e a entalpia da transição. Observa-se que mantendo o tamanho da cadeia alcoxila e aumentando o tamanho da cadeia lateral na posição 3 do anel isoxazol há o aparecimento de mais dois picos no termograma, indicando a presença de outras 2 fases. As texturas observadas para as diferentes mesofases do composto **19d** estão apresentadas na Figura 42.

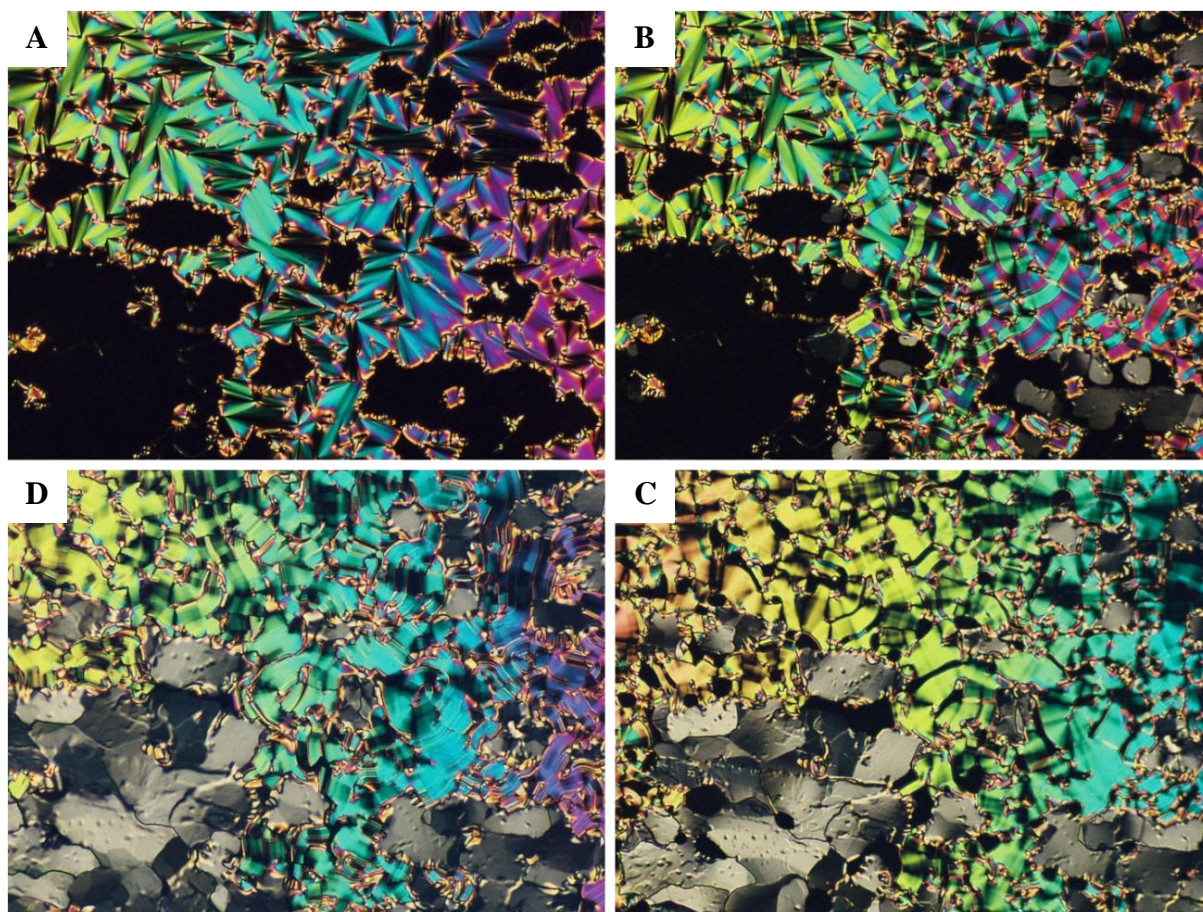


Figura 42. Texturas observadas por MOLP no resfriamento do composto **19d**. a) Textura focal-cônica da mesofase SmA a 160,0°C. b) Transição SmA→SmX a 149,6 °C. c) Textura Van Gogh da mesofase SmX a 149,0°C. d) Sólido paramorfo da mesofase SmX a 25°C.

A textura focal-cônica observada na foto A é característica da mesofase SmA, enquanto que as observadas nas fotos C e D (chamada aqui de Van Gogh) não são tão comuns, o que torna difícil a determinação da estrutura da mesofase apenas pela identificação de textura. Embora todos os compostos tenham exibido a mesofase SmA, somente aqueles com cadeia alcoxila maior (exceto composto **19b**) apresentaram a mesofase SmX. O paramorfismo que a amostra apresentou no estado sólido está de acordo com os picos observados na análise de difração de raio-X, na qual se observa o padrão esmétrico preservado até a temperatura ambiente (Figura 43).

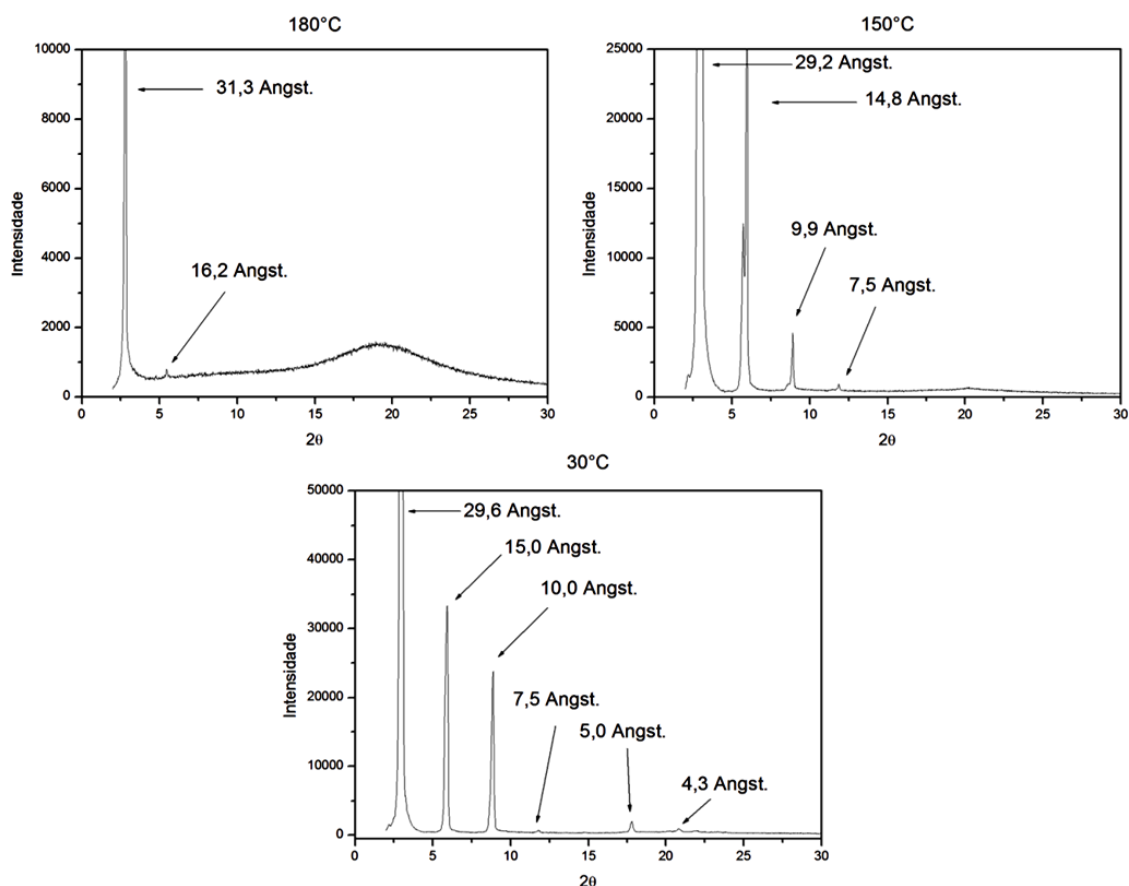


Figura 43. Difratogramas do composto **19d** mostrando o padrão esmétrico preservado à temperatura ambiente. Análise a 180°C (SmA), 150°C (SmX) e 30°C (Cr), respectivamente.

A região difusa e ampla observada na mesofase SmA (180 °C) está relacionada com o comportamento próximo ao do líquido entre as cadeias alifáticas. Além disso, é possível observar que há uma diminuição no espaçamento inter-camadas na transição SmA→SmX, indicando que é provável que esta seja uma mesofase inclinada. O ângulo de inclinação pode ser obtido através de uma relação trigonométrica simples, considerando que a distancia inter-camadas observada na mesofase esmétrica seja o comprimento adotado pelas moléculas nessa mesma fase (Figura 44).

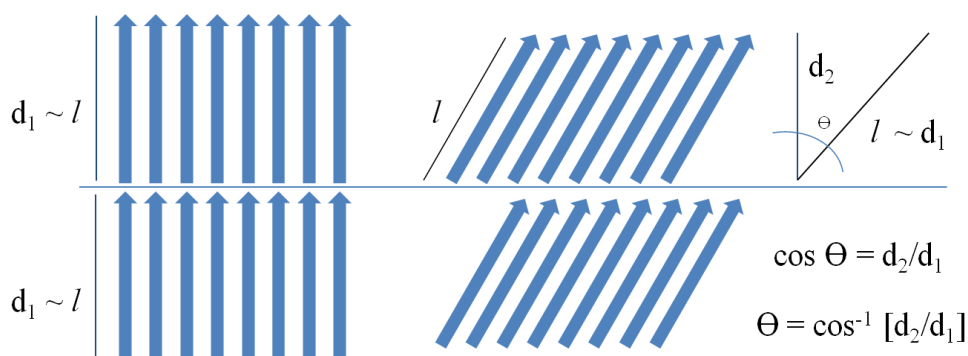


Figura 44. Relação entre o ângulo de inclinação e o espaçamento inter-camadas.

Dessa forma, podemos obter o ângulo de inclinação na mesofase SmX do composto **19d**, aplicando a relação $\Theta = \cos^{-1} [29,2/31,3]$, o que nos dá um valor de inclinação de $21,1^\circ$. Embora a textura da mesofase SmX seja semelhante àquela apresentada pela mesofase CrE, o fato de haver uma diminuição no espaçamento entre as camadas é um indicativo de que a mesofase apresentada é do tipo inclinada, já o alinhamento das moléculas na mesofase CrE é ortogonal ao plano das camadas, ou seja, a distância entre as camadas deveria permanecer aproximadamente constante, o que não é observado em nenhum dos compostos **19a-j**.

A Tabela I mostra o comportamento térmico das amostras **19a-j**, mostrando o efeito das cadeias alquílicas laterais nas temperaturas e entalpias (em parênteses) de transição.

Tabela I. Temperaturas ($^\circ\text{C}$) e entalpias (kcal.mol^{-1}) de transição e mesofases dos compostos **19a-j**.

	n	R	Cr	Cr ₁	CrX	CrX ₁	CrX ₂	SmX	SmC	SmA	N	I			
19a	1	C ₆ H ₁₃	•	131,7 (0,5)	•			155,6 (1,2)	•	164,8 (1,4)	•	180,0 (0,8)	•	193,4 (0,2)	•
19b	1	C ₉ H ₁₉	•					150,3 (1,1)	•	162,1 (1,5)	•			183,0 (1,9)	•
19c	3	C ₆ H ₁₃	•			143,7 (0,7)	•			159,7 (3,8)	•			170,8 (1,4)	•
19d	3	C ₉ H ₁₉	•				147,6 (1,2)	•		155,2 (2,3)	•			170,7 (2,1)	•
19e	4	C ₆ H ₁₃	•		138,0 (0,7)	•				161,9 (4,2)	•	173,9 (1,4)*	•	175,4	•
19f	4	C ₉ H ₁₉	•	98,0 (0,5)	•		145,9 (1,2)	•		155,1 (2,2)	•			170,7 (2,0)	•
19g	5	C ₆ H ₁₃	•		69,8 (0,9)	•				164,1 (4,4)	•			173,8 (1,4)	•
19h	5	C ₉ H ₁₉	•	66,7 (1,2)	•	96,3 (0,9)	•	150,6 (1,2)	•	158,6 (2,4)*	•	163,6	•	169,7 (2,0)	•
19i	6	C ₆ H ₁₃	•			121,2 (1,4)	•			159,7 (3,9)	•			174,0 (1,5)	•
19j	6	C ₉ H ₁₉	•	**	•	120,2 (1,2)	•	148,6 (1,5)	•	157,9 (1,9)	•	165,1 (0,1)	•	169,6 (2,0)	•

Cr = sólido cristalino, CrX = mesofase cristal desorganizado, SmX = mesofase esméctica, N = mesofase nemática, I = líquido isotrópico. *Soma das entalpias da transição e da subsequente. **Mesofase observada no ciclo de resfriamento da amostra.

A diferenciação das estruturas foi feita com base nas análises de difração de raio-X (DRX) e na análise das texturas observadas por MOLP em cada mesofase, embora as mesofases CrX, CrX₁, CrX₂ e SmX não tenham sido identificadas através de todas as análises. Através dos dados obtidos observam-se dois diferentes grandes grupos, os quais foram agrupados pela semelhança nas propriedades térmicas e estruturais. Sobrepondo os termogramas de DSC de alguns dos compostos com R=C₉H₁₉ (G1 – Figura 45), podemos fazer algumas observações interessantes.

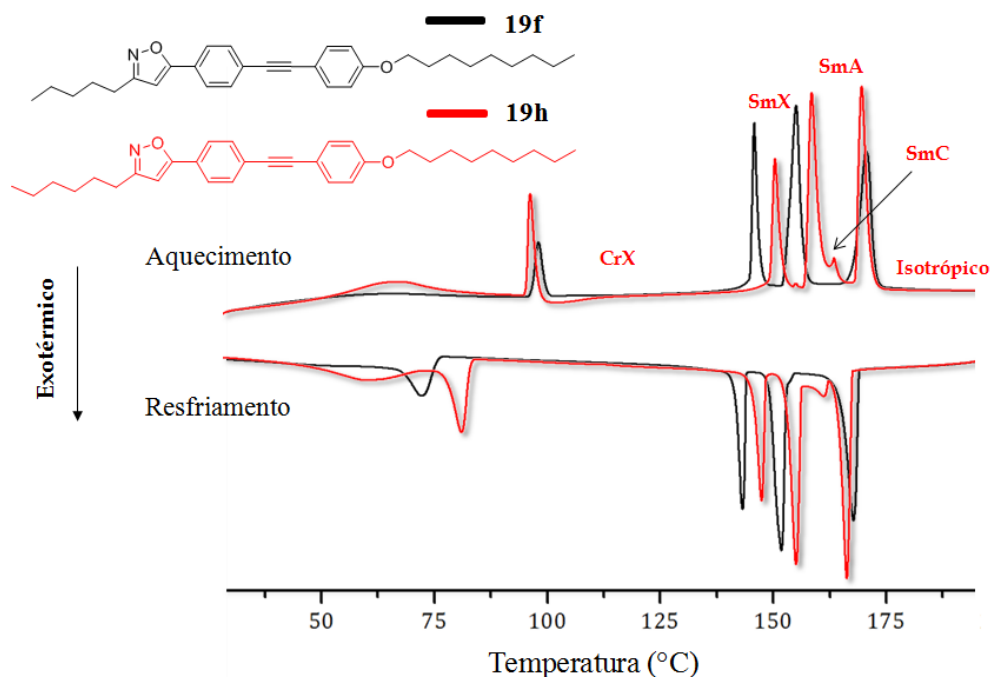


Figura 45. Curvas de DSC dos compostos líquido-cristalinos **19f** (preto) e **19h** (vermelho).

Para este primeiro grupo, as temperaturas de transição para as mesofases semelhantes aparecem na mesma região, exceto para o composto **19j** que apresentou uma transição Cr→CrX em temperaturas mais elevadas (Tabela I). Ao incrementar o número de carbonos ligados na posição 3 do anel isoxazol de 5 (**19f**) para 6 (**19h**), se observa o aparecimento de um pico de baixa intensidade próximo à 160°C, que corresponde à transição SmC→SmA, além de uma banda larga abaixo de 75°C, indicando uma transição de segunda ordem entre fases cristalinas Cr→Cr₁. Os compostos com cadeia alquílica menor na mesma posição (**19b** e **19d**) não apresentaram nenhuma transição entre fases cristalinas. Além disso, apenas esse grupo apresentou a mesofase SmX com textura Van Gogh. O composto **19j** também apresentou uma transição Cr→Cr₁ que só foi mensurada no resfriamento, devido à temperatura inicial da análise ter sido superior à de transição, a qual foi escolhida com base na análise por MOLP feita previamente, em que essa transição foi tão sutil que não foi possível

distingui-la. Esse dado mostra que um aumento na cadeia alquílica favorece a formação de fases inclinadas e novas fases cristalinas.

Além disso, as entalpias da transição $\text{CrX} \rightarrow \text{SmX}$ tem valores bastante próximos, em média 1,3 kcal/mol. As texturas observadas por MOLP durante o aquecimento nas mesofases do composto **19h** são mostradas na Figura 46.

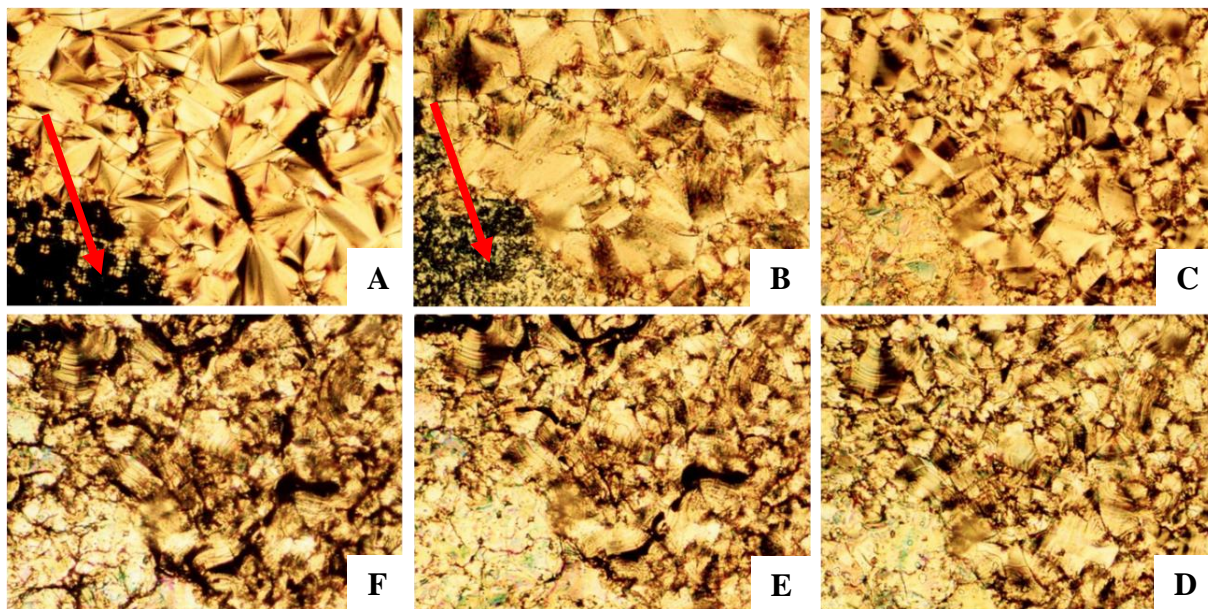


Figura 46. Texturas observadas durante o aquecimento da amostra **19h**. A) SmA, 165,0°C. B) SmC, 160,3 °C. C) SmX, 151,0 °C. D) CrX, 125,0 °C. E) Cr₁, 80,0 °C. F) Cr, 25 °C.

Podemos observar a textura focal-cônica na foto A, característica da mesofase SmA, além da região homeotrópica indicada pela seta. A textura focal-cônica quebrada (B) e schlieren na região homeotrópica são características da mesofase SmC. A textura Van Gogh observada na foto C e a região homeotrópica que aparece com uma textura mosaico não são tão comuns. Existem alguns precedentes na literatura que indicam mesofases com texturas semelhantes sendo atribuídas à mesofase SmF.^{28,78} A transição da mesofase $\text{SmX} \rightarrow \text{CrX}$ é acompanhada de uma mudança tanto na textura observada quanto na intensidade da luz que passa pela amostra (C→D), já a transição entre as fases cristalinas Cr₁ (E) e Cr (F) não é acompanhada de uma mudança significativa da textura.

O composto **19j** apresentou comportamento semelhante ao observado para o composto **19h**, exceto na faixa de existência da mesofase CrX, sendo de 28°C para o **19j**, metade da faixa de temperatura observada para o composto **19h** (54°C).

O composto **19f**, pertencente a este primeiro grupo, apresentou texturas semelhantes às observadas na mesofase SmX e CrX (descritas anteriormente) no resfriamento de uma amostra do composto **19f**, que estão mostradas na Figura 47.

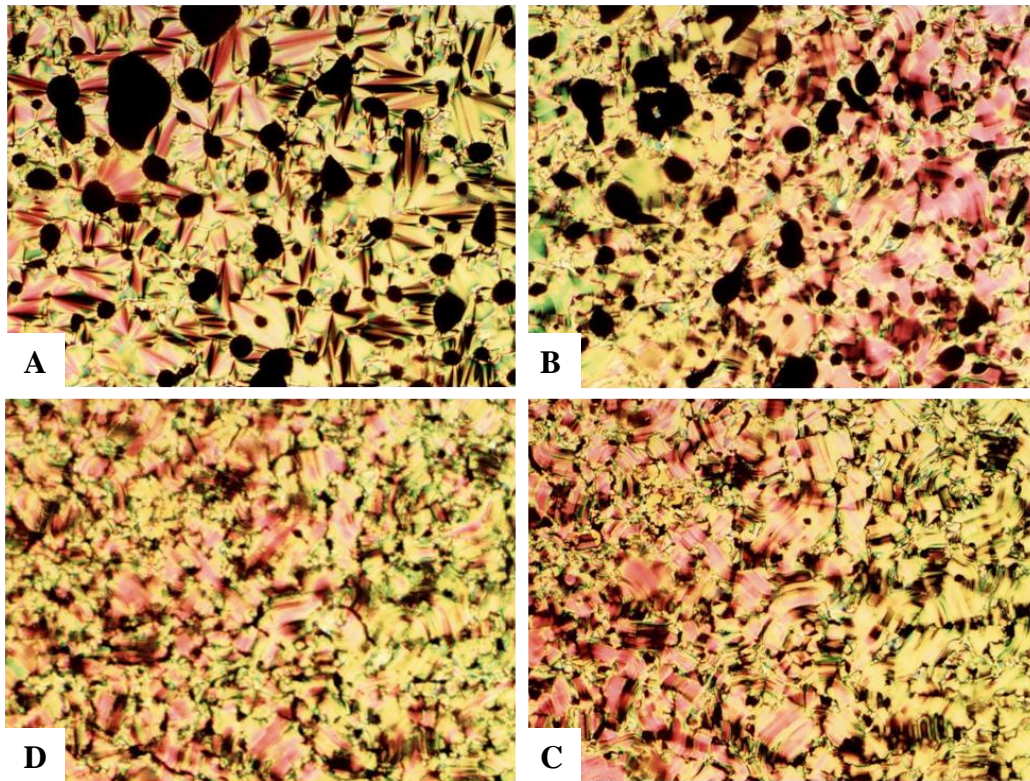


Figura 47. Texturas observadas durante o aquecimento da amostra **19f**. A) SmA, 160,0°C. B) SmX, 150,0 °C. C) CrX, 120,0 °C. D) Cr, 25 °C.

Essa tendência observada nas texturas é comparada àquela obtida na análise de raio-X, onde observa-se que na transição SmA→SmX ocorre uma redução no espaçamento entre as camadas, a qual diminui novamente de tamanho na transição SmX→CrX e aumenta na transição CrX→Cr (Figura 48).

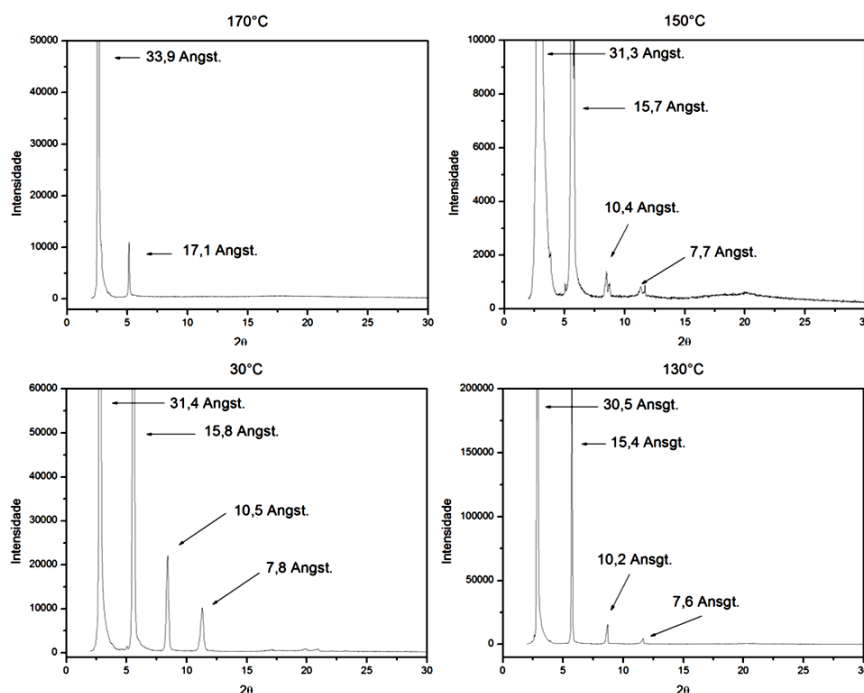


Figura 48. Difratomogramas da amostra **19f** à 170°C (SmA), 150°C (SmX), 130°C (CrX), 30°C (Cr).

O ângulo de inclinação da mesofase SmX calculado foi de $22,6^\circ$, valor próximo ao encontrado para o composto **19d**. Para o composto **19j**, o ângulo calculado foi de $24,4^\circ$, o qual tem o padrão semelhante nos difratogramas obtidos nas mesofases.

Por outro lado, os compostos pertencentes ao segundo grande grupo não apresentaram a mesofase SmX ($G2$, $R=C_6H_{13}$), mas sim outras 2 diferentes fases CrX_n também de natureza inclinada. As texturas observadas estão mostradas na Figura 49.

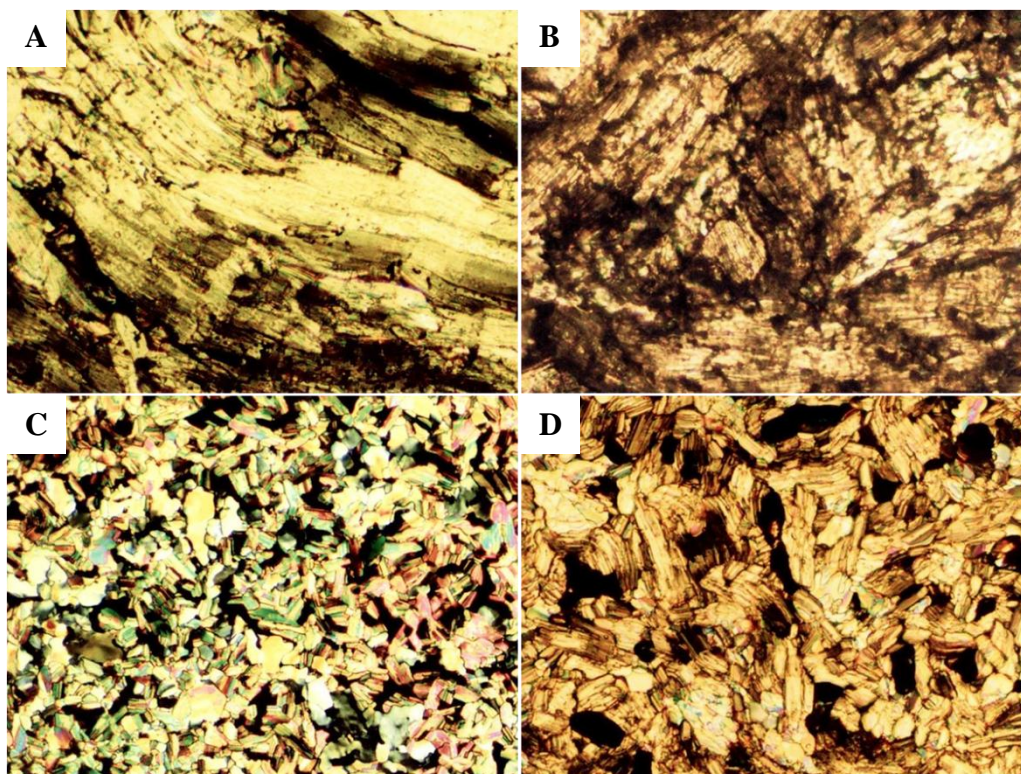


Figura 49. Texturas observadas nas mesofases CrX_1 (acima) e CrX_2 (abaixo) dos compostos A) **19e**, B) **19g**, C) **19i** e D) **19c**.

Além da diferença observada com relação à textura da mesofase CrX , podemos notar a semelhança nas texturas da mesofase CrX_1 dos compostos **19e** e **19g**, e também das texturas da mesofase CrX_2 dos compostos **19i** e **19c**, essa semelhança também é observada nos padrões obtidos nos difratogramas das amostras. A análise de raio-X mostrou que as diferentes mesofases apresentam ângulo de inclinação também distintos, de acordo com a diminuição do espaçamento entre as camadas, onde foi encontrado para a mesofase CrX_1 do composto **19e** um ângulo de inclinação $26,5^\circ$ e para a mesofase CrX_2 dos compostos **19c** e **19i** um ângulo em torno de $29,1^\circ$. O padrão observado no difratograma do composto **19i** (Figura 50) mostra o padrão da mesofase CrX_2 preservado à temperatura ambiente. O mesmo padrão é observado para no difratograma do composto **19c**.

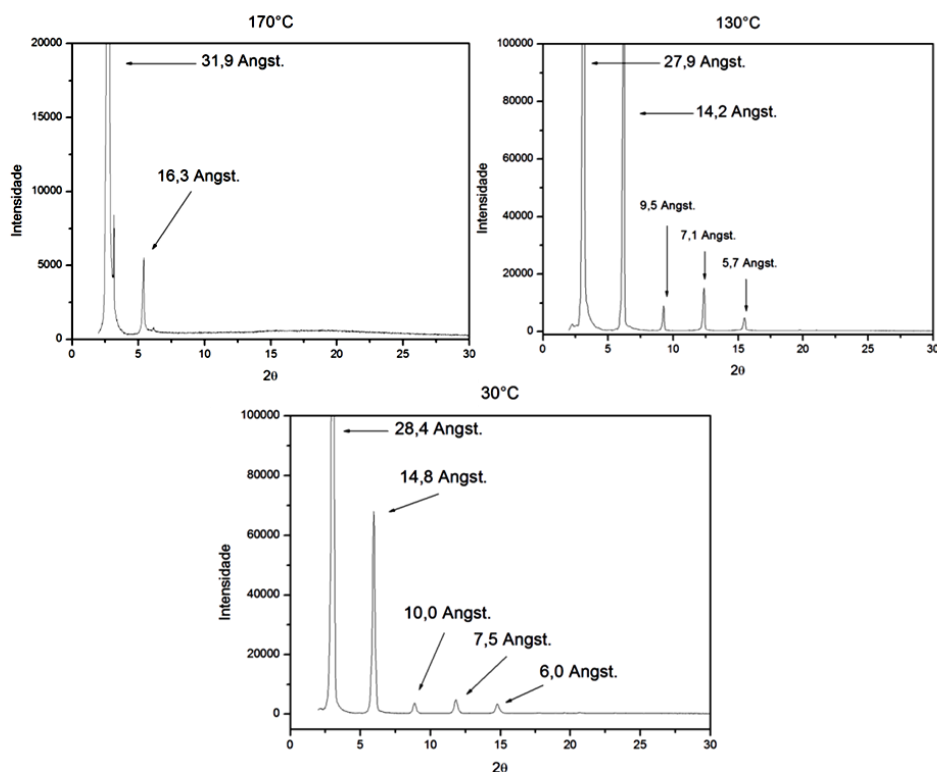


Figura 50. Difratogramas do composto **19i** a 170°C (SmA), 130°C (CrX₂) e 30°C (Cr).

Na prática, muitas vezes as moléculas não adotam a configuração mais estendida nas camadas esmélicas devido à desordem conformacional das cadeias alifáticas. Através de cálculos teóricos foi feita a análise conformacional dos compostos **19a-j** utilizando o programa Gaussian 09 e método DFT (*Density Funcional Theory*), com o funcional híbrido B3LYP e função de base 6-31G(d). A análise conformacional mostrou que a forma mais estendida da molécula não é aquela que apresenta a menor energia. A torção da porção alifática ligada na posição 3 do anel isoxazol levou a uma conformação mais estável em quase 1 kcal/mol (Figura 51), com um aumento no momento de dipolo.

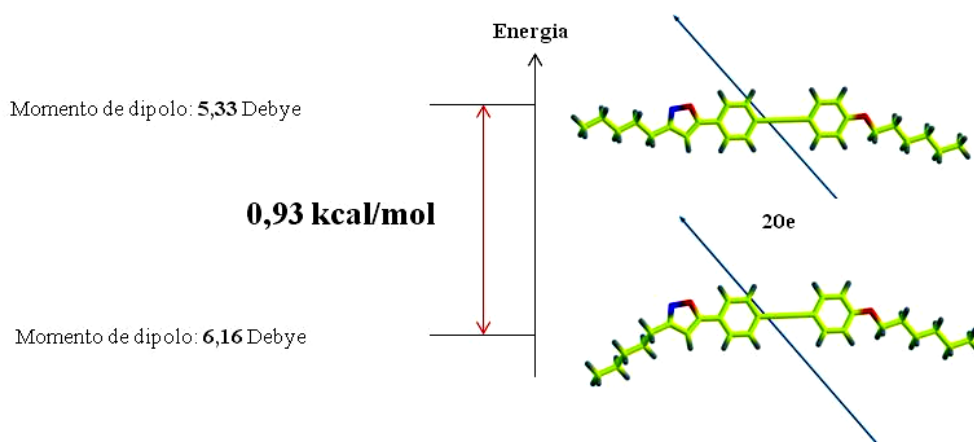


Figura 51. Conformações estáveis para o composto **19e** e diferença de energia entre as duas. Otimização geométrica calculada com o método B3LYP/6-31G(d) em fase gasosa.

Após a otimização geométrica, o comprimento molecular foi obtido a partir da conformação mais estável que, embora seja obtida em fase gasosa, está próximo ao valor obtido para a distância entre as camadas esmélicas, já que a forma estendida apresentou tamanho molecular superior à distância obtida no difratograma para a maioria dos compostos (Figura 52).

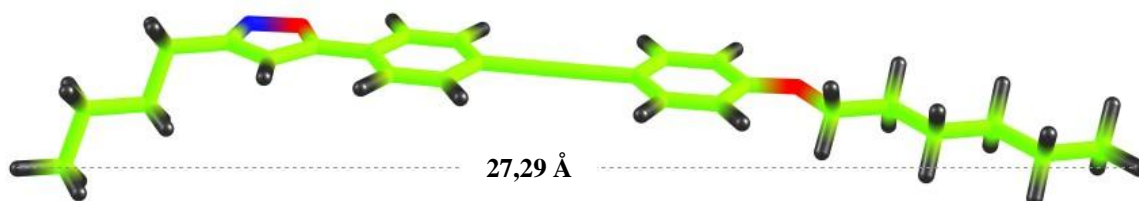


Figura 52. Comprimento molecular do composto **19c**.

Além disso, é observada uma grande diferença na histerese com relação à temperatura de fusão desses dois subgrupos. Sobrepondo as curvas de DSC dos compostos **19i** e **19g** é possível observar esse comportamento (Figura 53).

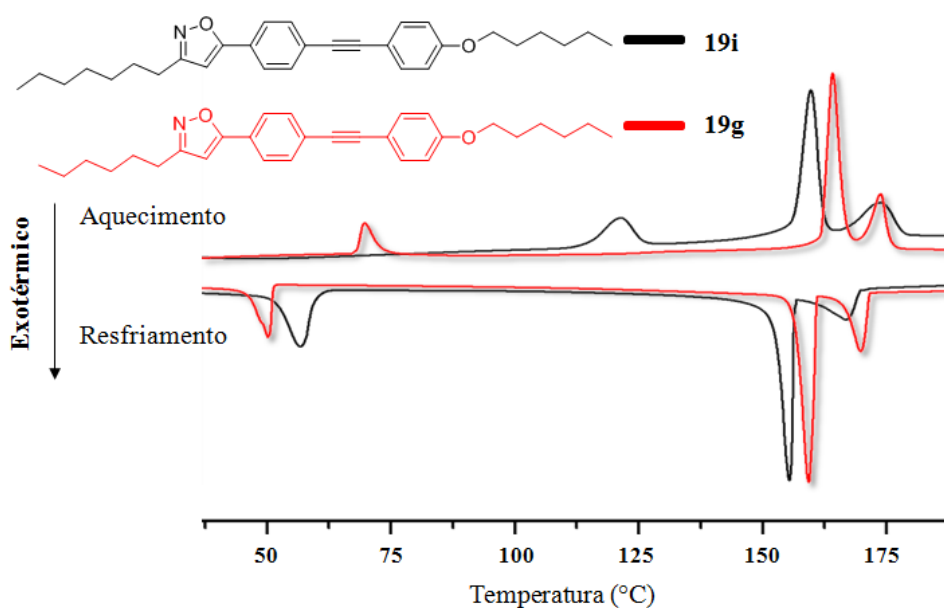


Figura 53. Curvas de DSC dos compostos **19i** (preto) e **19g** (vermelho).

Embora as temperaturas da transição $\text{CrX}_n \rightarrow \text{SmA}$ sejam semelhantes, a histerese observada na temperatura de fusão da mesofase CrX_2 (64°C) é muito maior do que a observada para a mesofase CrX_1 (20°C). É interessante notar que não há uma relação de efeito par-ímpar, pois se observa características semelhantes entre as moléculas que tem $n=4$ e $n=7$ e entre as de $n=5$ e $n=6$.

Aparentemente o comportamento observado se deve a uma relação de pseudo-simetria, em que os composto que apresentam comprimentos de cadeias alquílicas

semelhantes nas duas extremidades (**19e** e **19g**) apresentam as mesmas propriedades térmicas, que são diferentes daqueles que tem uma diferença de tamanho nas cadeias alquílicas terminais (**19c** e **19i**).

Analisando as entropias de transição pode-se fazer uma análise mais rigorosa quanto à estrutura assumida pelas moléculas dentro das mesofases (Tabela II).

Tabela II. Variação de entropias nas transições ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) dos compostos **19a-j**.

	n	R	Cr	Cr ₁	CrX	CrX ₁	CrX ₂	SmX	SmC	SmA	N	I				
19a	1	C ₆ H ₁₃	•		1,1	•			2,7	•	3,1	•	1,66	•	0,5	•
19b	1	C ₉ H ₁₉	•						2,5	•	3,3	•			4,2	•
19c	3	C ₆ H ₁₃	•				1,6	•		8,7	•				3,1	•
19d	3	C ₉ H ₁₉	•					2,7	•		5,3	•			4,7	•
19e	4	C ₆ H ₁₃	•			1,6	•			9,7	•	3,2*	•			•
19f	4	C ₉ H ₁₉	•		1,4	•		2,7	•		5,2	•			4,6	•
19g	5	C ₆ H ₁₃	•				2,6	•		10,1	•				3,2	•
19h	5	C ₉ H ₁₉	•	1,6	•	2,3	•		2,8	•	5,6*	•			4,4	•
19i	6	C ₆ H ₁₃	•				3,5	•		9,1	•				3,5	•
19j	6	C ₉ H ₁₉	•	**	•	3,0	•		3,5	•	4,4	•	0,3	•	4,5	•

*Variação de entropia da transição e da subsequente.

A partir dos dados da Tabela II podemos observar que a variação de entropia na transição $\text{CrX}_1 \rightarrow \text{SmA}$ (em média $9,9 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) é maior que aquela observada na transição $\text{CrX}_2 \rightarrow \text{SmA}$ (em média $8,9 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), o que sugere um maior ordenamento na mesofase CrX_1 , o que estaria de acordo com a consideração feita anteriormente com relação à uma maior simetria existente na molécula, que favoreceria um empacotamento com menor número de microestados distintos, diminuindo assim a entropia absoluta e consequentemente apresentando uma maior variação de entropia na transição. Já as moléculas com comprimentos de cadeias alquílicas distintas teriam uma entropia absoluta maior devido a um maior número de microestados na mesofase CrX_2 , diminuindo a variação de entropia na transição $\text{CrX}_2 \rightarrow \text{SmA}$.

Se pensarmos que na transição $I \rightarrow \text{SmA}$, para os dois grupos de compostos, as moléculas se orientariam na direção do momento de dipolo, uma transição $\text{SmA} \rightarrow \text{CrX}_1$ envolveria uma variação de entropia maior, uma vez que a interação entre as cadeias alquílicas das camadas superior e inferior seriam as mesmas, devido à pseudo-simetria molecular, favorecendo um arranjo mais estável. Agora se pensarmos que a interação entre as cadeias alquílicas de mesmo tamanho é um fator determinante no empacotamento da mesofase, uma transição $\text{SmA} \rightarrow \text{CrX}_2$ deveria envolver um rearranjo das moléculas, já que nas camadas esmélicas uma cadeia de tamanho maior estaria interagindo com uma de tamanho menor, e na transição para a fase CrX_2 um arranjo contrário seria favorecido. No entanto, à medida que as moléculas vão se reorganizando dentro da nova mesofase, a estrutura vai ficando mais rígida, e embora nem todas as moléculas tenham se reorientado a nova estrutura se estabelece, e as moléculas que não se reorientaram contribuem para um aumento de microestados distintos, aumentando a entropia absoluta do sistema e diminuindo a entropia de transição $\text{CrX}_2 \rightarrow \text{SmA}$. Isso estaria de acordo com a histerese apresentada para os compostos que apresentam essa transição, onde após entrar na fase CrX_2 as moléculas com desordem rotacional demorariam mais a cristalizar, uma vez que a interação entre cadeias de tamanhos diferentes não é favorecida.

A possibilidade de uma bicamada esmélica aqui é descartada, uma vez que os resultados obtidos nas análises de DRX mostram que o espaçamento dentro da camada esmélica é próximo daquele observado para o comprimento molecular (Tabela III).

Tabela III. Razão entre os picos obtidos no difratograma e distâncias entre as camadas esmélicas e os valores de comprimento molecular obtidos teoricamente dos compostos da série **19**.

CL	SmA	SmC	SmX	CrX	CrX ₁	CrX ₂	Cr	d _{exp} (Å)	d _{teórico} (Å)	d _{teóricoEst} (Å)
19c	1:2					1:2:3:4:5:6	1:2:3:4:6	28,9	27,3	28,7
19d	1:2		1:2:3:4				1:2:3:4:6:7	31,3	31,0	32,4
19e	1:2				1:2:3:4:5:6		1:2:3:4:5:6	29,4	27,9	30,0
19f	1:2		1:2:3:4	1:2:3:4			1:2:3:4	33,9	31,7	33,8
19i	1:2					1:2:3:4:5	1:2:3:4:5	31,9	29,9	32,5
19j	1:2	1:2	1:2:3:4	1:2:3:4:5			1:2:3:4:5:6:7	34,8	33,8	36,2

Além do padrão característico de mesofases esmélicas observado para a razão entre os picos (razão de números inteiros), observa-se a semelhança entre o valor teórico obtido para a conformação mais estável e o valor da distância entre as camadas. Os valores de $d_{\text{teóricoEst}}$ correspondem ao comprimento molecular na forma estendida, o qual é superior, na maioria

dos casos, ao espaçamento das camadas esméticas. Na verdade, podemos assumir que existe um equilíbrio entre as duas conformações, já que a conformação estendida está em maior acordo com os valores experimentais para os compostos **19f** e **19c**, ou ainda que as moléculas tenham uma conformação intermediária na mesofase SmA. De fato é essa conformação que as moléculas adotam em função da temperatura que leva a formação das diferentes mesofases observadas para estes compostos, as quais estão diretamente relacionadas com os comprimentos das cadeias alquílicas laterais.

Além da grande diferença entre as propriedades físicas dos compostos com cadeias alcoxila diferentes, aquele com o menor comprimento de cadeia alquílica nas extremidades apresentou uma faixa de mesofase nemática (**19a**), mostrando que a influência do ângulo de curvatura do anel isoxazol diminui à medida que o tamanho da cadeia alquílica ligada na posição 3 do anel diminui, embora a mesofase nemática tenha sido também observada em um intervalo muito pequeno de temperatura para o composto **19e**, que pode estar relacionada com a maior simetria neste caso, já que o composto **19c** com cadeia alquílica menor não apresentou esse comportamento. As texturas planar e schlieren observadas na transição SmA→N do composto **19a** são apresentadas na Figura 54.

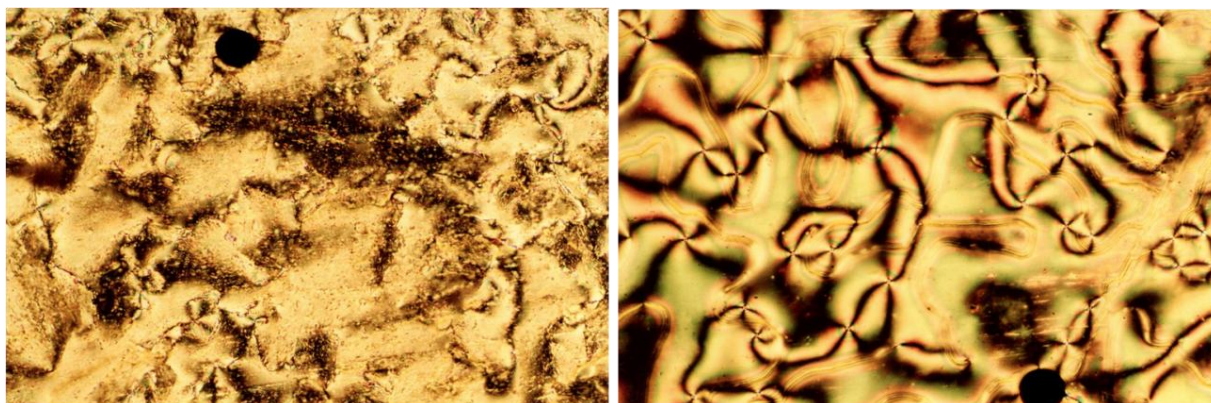


Figura 54. Textura planar (185,0°C, aquecimento) e schlieren (transição I→N, 191,0°C) observadas para o composto **19a**.

Uma textura interessante foi observada para o composto **19b** após resfriamento até a temperatura ambiente, mostrando a forma curvada adotada nos domínios da fase cristalina, provavelmente influenciada pela presença do anel isoxazol na estrutura molecular (Figura 55).

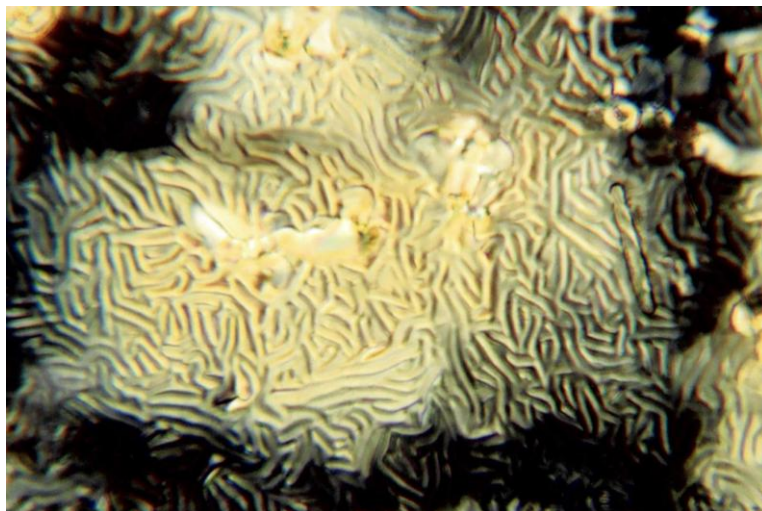


Figura 55. Textura observada a 25°C para o composto **19b**. Aumento de 40x.

Embora as mesofases SmX e CrX apresentem textura semelhante às observadas para mesofases SmF e CrG relatadas na literatura^{78,28,31}, respectivamente, é necessária uma análise de raio-x em duas dimensões, para que seja possível identificar o arranjo cristalino dentro das camadas esmélicas e assim determinar o tipo de mesofase. Através das análises de raio-x apresentadas, há um indicativo de que essas sejam mesofases inclinadas, como a SmF, CrG, CrK, CrJ, CrH.

Além disso, todos os compostos apresentaram forte fluorescência no azul, tanto em estado sólido quanto em solução, e as propriedades fotofísicas estão descritas no tópico seguinte.

3.2.2. Propriedades fotofísicas

Foram realizados estudos de espectroscopia de absorção de UV e fluorescência dos compostos finais **19** apenas em solução de diclorometano. Foram selecionados os compostos de menor e maior cadeias alquílicas terminais (**19a** e **19j**), e os de cadeias alquílicas de tamanho intermediário (**19d** e **19e**). No espectro de UV, foi observado um padrão similar nas bandas de absorção de todos os compostos, constituída de uma banda intensa com elevada absorvidade molar ($\epsilon > 35000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), referente à excitação π - π^* , com comprimento de onda máximo na absorção (λ_{max}^{abs}) em 339 nm (Figura 56).

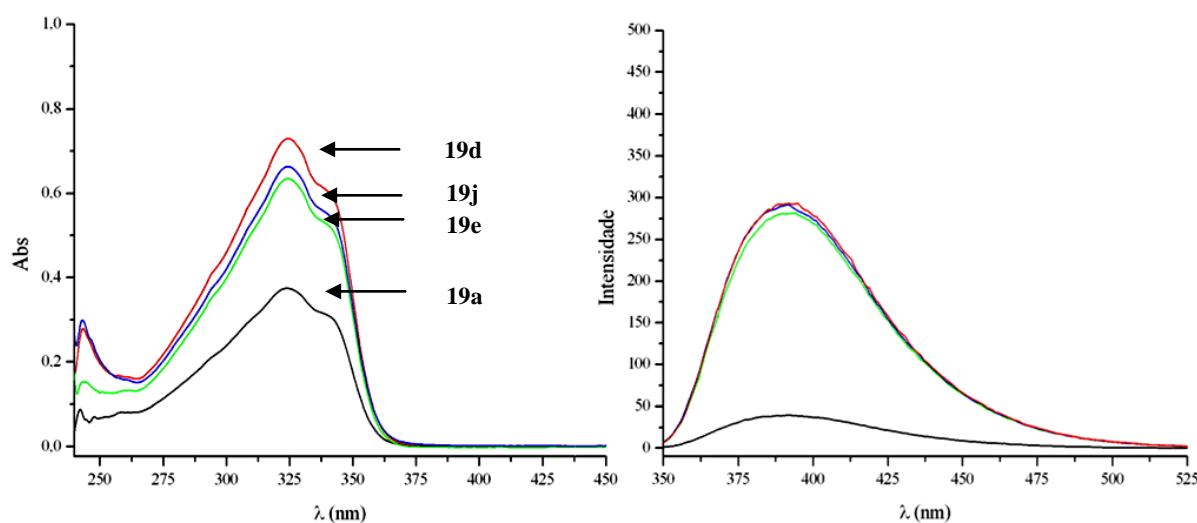


Figura 56. Espectros de absorção no UV (esquerda) e de emissão (direita) dos compostos finais **19a** (preto), **19d** (vermelho), **19e** (verde) e **19j** (azul).

Todos os compostos mostram forte fluorescência azul no estado sólido e em solução de CH_2Cl_2 , com comprimento de onda máximo na emissão (λ_{max}^{em}) em 392 nm (Figura 56). Com base nos resultados obtidos, a luminescência dos compostos **19** é atribuída à fluorescência π - π^* . Os valores dos rendimentos quânticos de fluorescência obtidos (Φ_F), relativos ao padrão sulfato de quinina, ficaram entre 55 e 85% (Tabela IV), comparável a emissores comerciais sendo atualmente empregados em dispositivos eletro-ópticos.

Tabela IV. Dados do estudo fotofísico dos compostos da série 19 em diclorometano.

Composto	n	R	Abs (nm)	Abs _{teórico} (nm)	ϵ_{max} ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Emissão (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)	Φ_F	ΔE_{exp} (HOMO-LUMO)	$\Delta E_{teórico}$ (HOMO-LUMO)
19a	1	C_6H_{13}	339	347	$4,82 \times 10^4$	392	53	0,83	3,66 eV	3,75 eV
19d	3	C_9H_{19}	339	347	$3,68 \times 10^4$	392	53	0,59	3,66 eV	3,75 eV
19e	4	C_6H_{13}	339	347	$3,68 \times 10^4$	392	53	0,61	3,66 eV	3,75 eV
19j	6	C_9H_{19}	339	347	$3,86 \times 10^4$	392	53	0,58	3,66 eV	3,75 eV

Através de cálculos teóricos foi feita a análise de estado excitado dos compostos utilizando o método TDDFT (*Time Dependent DFT*) com funcional PBE1PBE e função de base cc-pVDZ. Embora se observe uma banda de absorção em 324 nm, essa não foi observada nos cálculos teóricos realizados, sendo atribuída também a transições π - π^* devido ao seu alto valor de absorvidade molar. Além disso, foi possível calcular o valor da diferença de energia entre HOMO e LUMO com os dados experimentais (Tabela IV), a qual se aproxima muito dos valores obtidos teoricamente (Figura 57).

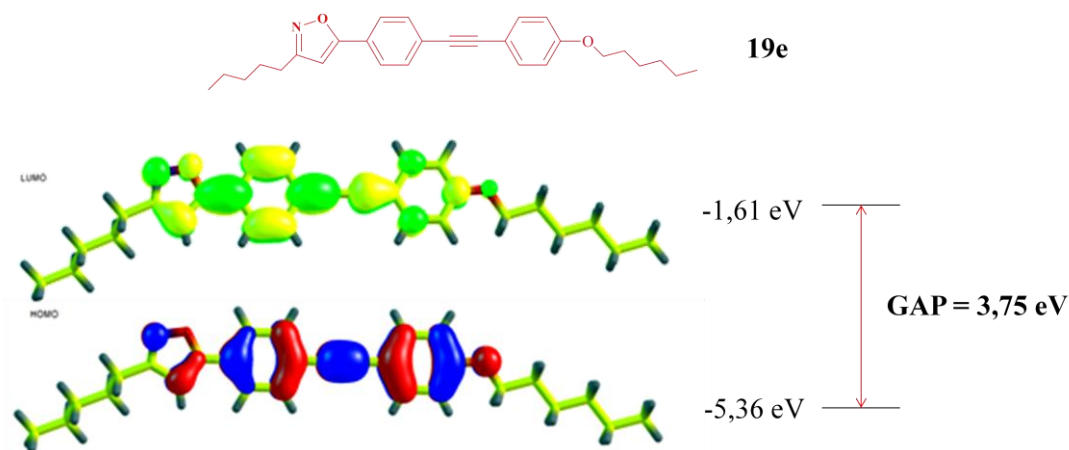


Figura 57. Orbitais moleculares HOMO (abaixo) e LUMO (acima) do composto **19e**, suas respectivas energias e o valor de GAP.

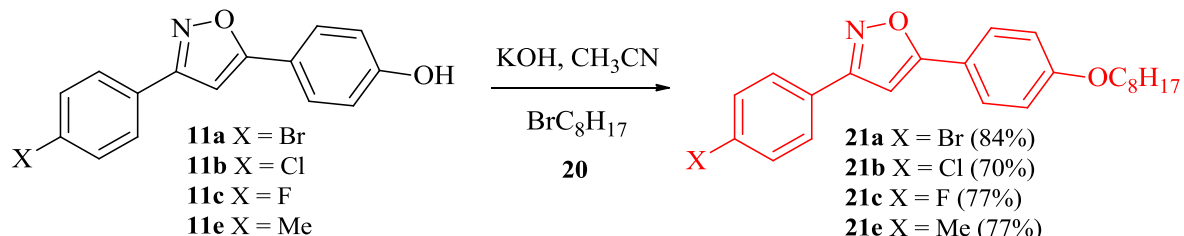
Observa-se que o HOMO é totalmente deslocalizado em todo o núcleo rígido da molécula. É interessante notar que embora os compostos não apresentem variação no λ_{max}^{abs} e λ_{max}^{em} , os rendimentos quânticos obtidos estão fortemente relacionados com as cadeias alquílicas terminais.

De fato as cadeias alquílicas não contribuem para uma maior ou menor quantidade de energia absorvida pela molécula, como observado na Figura 57, em que não há contribuições de seus orbitais no HOMO e LUMO dessas espécies. Porém, o rendimento quântico de fluorescência está relacionado com a capacidade de emitir os fótons absorvidos por emissão de fluorescência, que está relacionada a decaimentos não radiativos, como processos de relaxação vibracional, uma vez que esses diminuem o poder de fluorescência. Cadeias alquílicas maiores (**19j**) tem decaimentos não radiativos por relaxação vibracional maiores do que quando comparados aos análogos de cadeia alquílica menor (**19a**), devido ao maior número de modos vibracionais, o que reflete os valores de rendimento quântico maiores para compostos com cadeias alquílicas terminais menores. Embora o composto **19j** tenha apresentado o menor rendimento quântico, ainda assim é considerado um bom fluoróforo, com rendimento quântico de 58%.

4. ALQUILAÇÃO DOS FENÓIS

4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Os fenóis derivados de isoxazóis foram alquilados com o 1-bromo-octano (Esquema 31). Todos os produtos obtidos apresentaram comportamento mesomórfico.



Esquema 31. Alquilação dos fenóis **11a-e**.

A reação de alquilação foi feita utilizando o mesmo procedimento utilizado na síntese dos compostos **14a-b**, e a caracterização foi feita por RMN de ^1H e ^{13}C , MOLP e análise de DSC. A Figura 58 mostra o espectro de RMN de ^1H do composto **21e**, onde identificamos os sinais dos hidrogênios alifáticos em campo mais alto e o singlete referente aos 3 hidrogênios da metila ligada ao anel aromático em torno de 2,4 ppm.

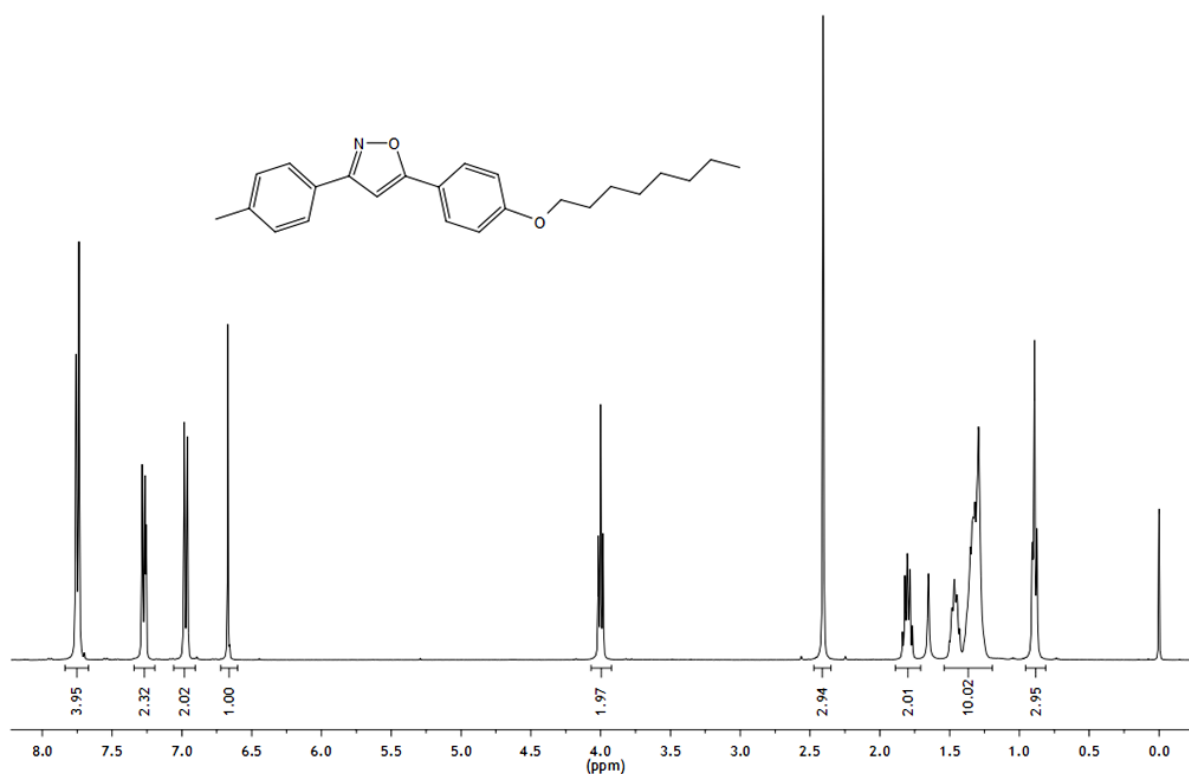


Figura 58. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **21e**.

A Tabela V mostra o comportamento térmico das amostras **21a-e** durante o aquecimento.

Tabela V. Temperaturas de transição no aquecimento (°C) para os compostos **21a-e**.

Composto	X	Cr	CrE	SmA	N	I				
22a	Br	•	99	•	119	•	191	•		
22b	Cl	•	96,5	•	100,5	•	191,5	•		
22c	F				97,0	•	154,4	•		
22e	CH ₃	•			90,5	•	124,3	•	141,4	•

Trabalhos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa⁷ mostraram que compostos que apresentam os grupos substituintes dos anéis aromáticos invertidos têm propriedades líquido-cristalinas semelhantes aos compostos **21a-e**. Todos eles apresentaram a mesofase SmA, mas apenas os compostos **21a** e **21b** apresentaram a mesofase CrE, mostrando que a influência não é única e exclusivamente devido a presença de um halogênio, mas também do tamanho do átomo substituinte, já que não é observado o aparecimento dessa mesofase no composto **21c** que contém o átomo de flúor. As texturas observadas para o composto **21b** durante o resfriamento estão apresentadas na Figura 59.

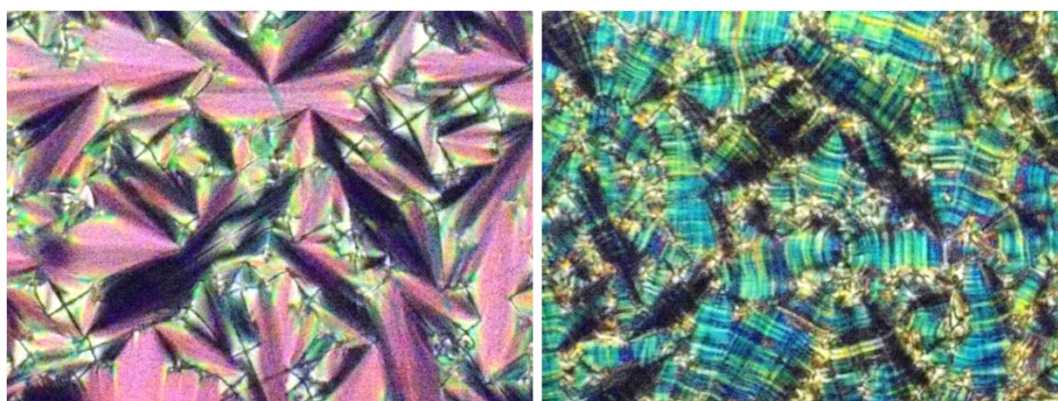


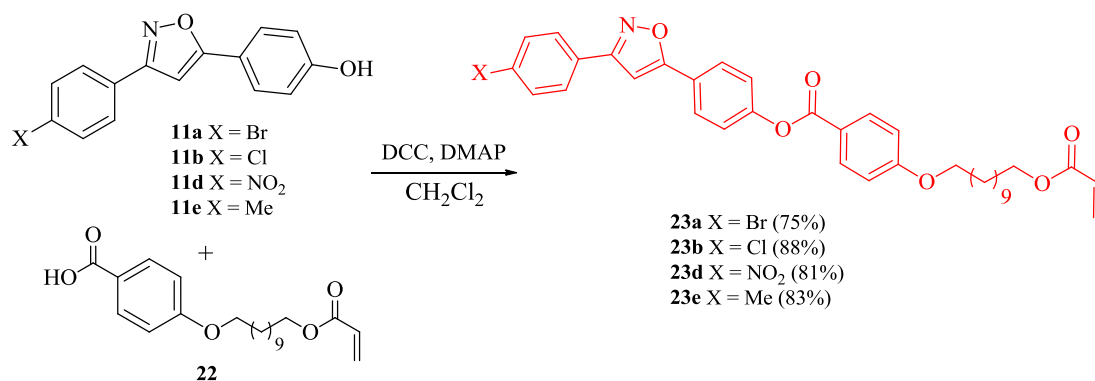
Figura 59. Esquerda: Textura focal cônica da mesofase SmA a 140°C. Direita: sólido paramorfo da mesofase CrE a 85°C do composto **21b**.

A incorporação de átomos maiores e mais polarizáveis, além de aumentar a estabilidade da fase esmética, favorece o aparecimento de mesofases do tipo CrE, o que pode estar relacionado com o comportamento biaxial desses mesógenos curvos. Essas mesofases cristalinas são de grande interesse na área de aplicação em dispositivos eletrônicos, uma vez que a sua estrutura organizada próxima a de um arranjo cristalino favorece os transporte de carga intermolecular, e ao mesmo tempo pode ser alinhada em uma determinada direção com a aplicação de um campo elétrico externo.

5. ESTERIFICAÇÃO DOS FENÓIS PARA PRODUÇÃO DOS MONÔMEROS

5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

No intuito de obter intermediários de núcleo curvo que sejam precursores importantes na preparação de compostos líquido-cristalinos poliméricos, procedeu-se à esterificação dos fenóis **11a-b** e **11d-e** com o ácido **22** (disponível em nosso laboratório)⁷⁹ para produção das unidades monoméricas **23a-d** (Esquema 32).



Esquema 32. Produção dos monômeros derivados de isoxazóis **23a-e**.

A Figura 60 mostra o espectro de RMN de ¹H do composto **23d**, onde identificamos os sinais dos hidrogênios da dupla ligação terminal como um conjunto de duplos dubletos entre 5,8 e 6,5 ppm.

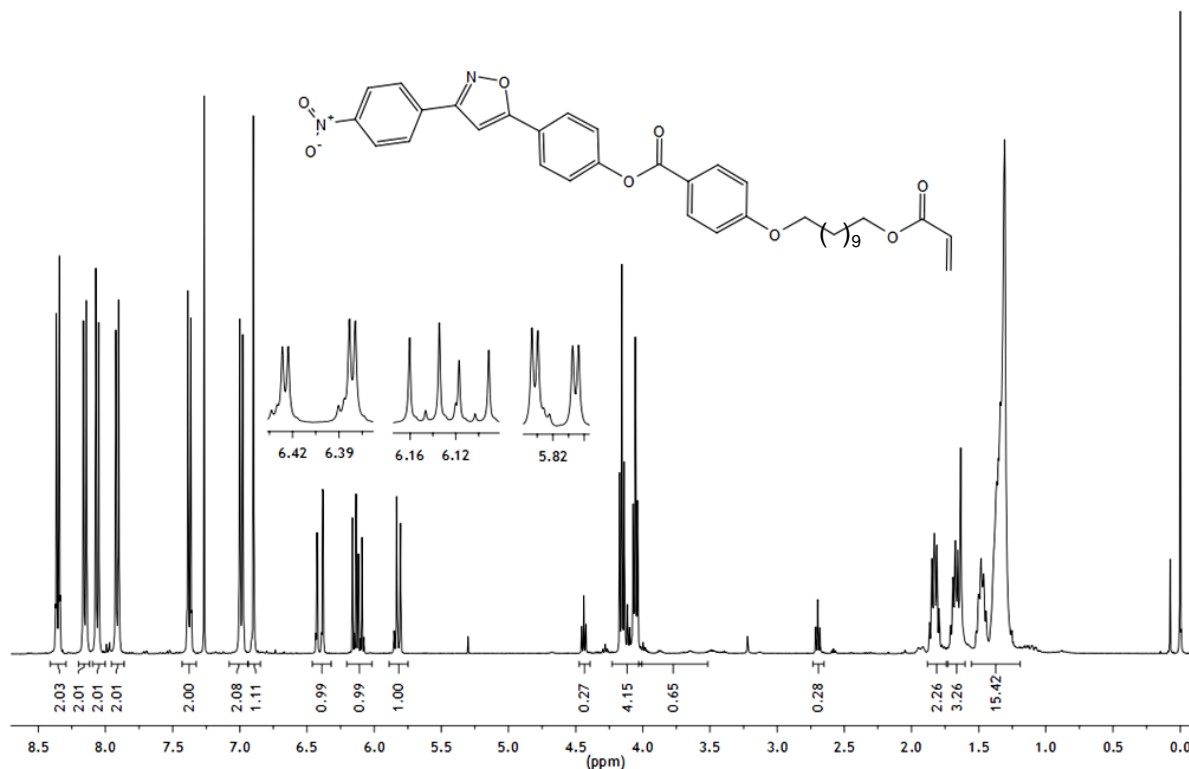


Figura 60. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) do composto **23d**.

Todos os monômeros apresentaram comportamento líquido-cristalino, em intervalos relativamente grandes de temperatura, e degradaram acima de aproximadamente 250 °C. O segundo ciclo das análises de DSC mostrou um comportamento diferente do primeiro devido à presença do produto de degradação dos compostos **23a-e** (Figura 61).

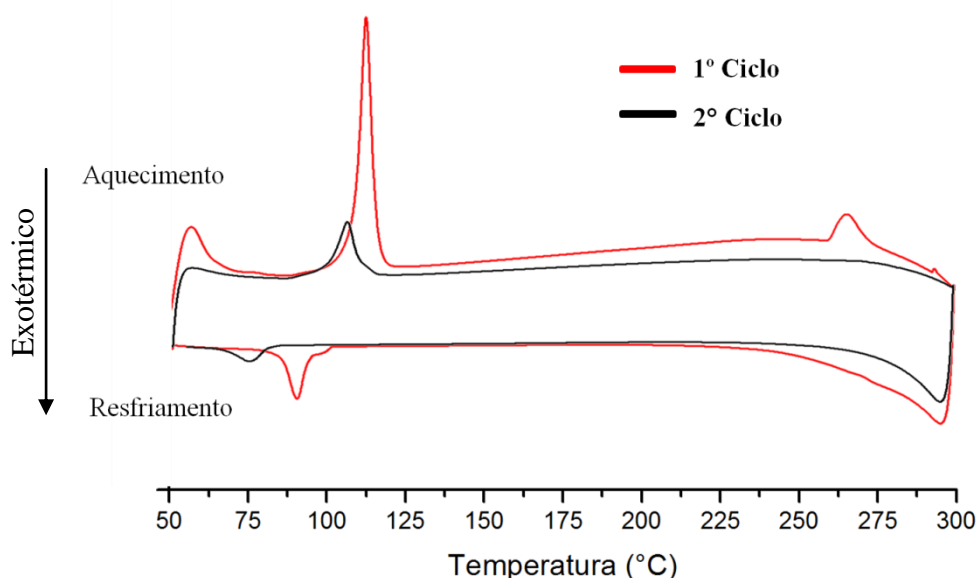


Figura 61. Curvas de DSC do composto **23d**. O segundo ciclo (preto) mostra apenas um pico no aquecimento, referente ao comportamento térmico do produto de degradação.

A Tabela VI mostra o comportamento térmico das amostras **23a-e** durante o primeiro aquecimento.

Tabela VI. Temperaturas de transição no aquecimento (°C) para os compostos **23a-e**.

Composto	X	Cr	SmA	N	I			
23a	Br	•	134	•	182	•		
23b	Cl	•	122	•	214	•		
23d	NO ₂	•	112	•	265 (deg)	•		
23e	CH ₃	•	111	•	176	•	208	•

Os monômeros sintetizados são importantes precursores para a produção de cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral, os quais provavelmente guardarão as propriedades líquido-cristalinas dos monômeros originais, apresentando amplas faixas de temperatura dentro da mesofase SmA.

CONCLUSÕES

Foi sintetizado um conjunto de intermediários contendo o anel isoxazolina utilizando a reação de ciclo-adição [3+2] 1,2-dipolar, a qual se mostrou eficiente e regioselectiva. Foi isolado o subproduto da reação de dimerização do óxido de nitrila **7g***, o qual apresentou comportamento líquido cristalino. A reação de oxidação utilizando MnO_2 converteu com ótimos rendimentos as isoxazolininas **4a-e** e **9a-g** nos isoxazóis de interesse, os quais conferem a planaridade e rigidez necessária na preparação de cristais líquidos termotrópicos.

A principal reação empregada na preparação dos compostos finais foi o acoplamento de Sonogashira entre os arilacetilenos terminais e os brometos de arila derivados de isoxazóis e isoxazolininas, a qual foi mais eficiente sem a utilização de solvente nesse último caso. Todos os compostos apresentaram comportamento mesomórfico exibindo uma grande variedade de mesofases, algumas que não foram identificadas pelas análises realizadas. Observou-se grande dependência das cadeias alquílicas terminais no comportamento líquido-cristalino dos compostos, onde o aumento da anisotropia geométrica causada pelo aumento do comprimento molecular através das cadeias carbônicas resultou em um rico polimorfismo. Além disso, esses compostos se mostraram bons fluoróforos exibindo rendimento quântico de fluorescência entre 56%-83%.

Os compostos **21a-e** apresentaram a mesofase SmA e apenas os compostos contendo os átomos de bromo e cloro como substituintes exibiram a mesofase CrE, mostrando a importância do tamanho dos átomos substituintes na formação da mesofase. Compostos que apresentam essas mesofases são interessantes na aplicação como semicondutores orgânicos, devido ao seu arranjo em camadas que favorece o transporte de carga intermolecular.

Os monômeros **23a-e** apresentaram a mesofase SmA em grandes intervalos de temperatura e serão precursores importantes na síntese de cristais líquidos poliméricos, onde podem ser esperadas características semelhantes às dos compostos originais.

A caracterização foi feita utilizando-se técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e carbono 13 (RMN de ^{13}C), espectrometria de massas, microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raio-X (DRX) e absorção no ultravioleta (UV-vis).

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetros Varian Inova 300, Varian VNMRs 300 e Bruker Avance 400 (Instituto de Química - UFRGS). 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 , colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, sl = sinal largo, d = dubleto, dd = duplo dubleto, t = tripleto, q = quadrupletto, m = multipletto), 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 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises de DSC foram realizadas em um aparelho DSC Q20 produzido pela TA Instrument, utilizando-se gás nitrogênio ultra-puro com vazão de $50\text{ mL}/\text{min}$ e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sem isotermas no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT - UFRGS).

Os experimentos de difração de raio-X foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando um difratômetro X'Pert-PRO (PANalytical) com feixe linear monocromático $\text{K}\alpha_1$ de Cu ($\lambda = 1,5405\text{ \AA}$). As análises foram realizadas de forma contínua de 2° a 30° (ângulo 2Θ), e a radiação difratada foi coletada em um detector X'Celerator. As amostras foram preparadas com prévio aquecimento de uma pequena quantidade de sólido, sendo aquecida até o líquido isotrópico, seguido pelo processo de resfriamento até solidificação. O filme fino obtido foi colocado no difratômetro juntamente com uma unidade de controle de temperatura TCU-2000 (Anton Paar), o que permite o controle preciso de temperatura da amostra durante as análises. O filme foi primeiramente aquecido até a mesofase esméctica A, e os padrões de difração foram coletados durante o ciclo de resfriamento em diferentes temperaturas em todas as mesofases, até a solidificação. A taxa de aquecimento foi de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, mantendo-se a temperatura inicial durante 2 minutos.

A espectrometria de massas foi feita com uma amostra injetada por inserção direta em um Espectrômetro de Massas SHIMADZU (IQ - UFRGS), modelo GCMS-QP2010S; modo de aquisição: SCAN de 50 (m/z) à 1090 (m/z); Temperatura da fonte (Ion Source): $250\text{ }^\circ\text{C}$; Temperatura da Interface: $250\text{ }^\circ\text{C}$; programa de temperatura do inserção direta (sonda): T. amb./ $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $70\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min)/ $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $320\text{ }^\circ\text{C}$ (2 min)/ $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $350\text{ }^\circ\text{C}$ (14 min).

As análises fotofísicas foram realizadas utilizando DCM destilado e seco. Os espectros de absorção UV-Vis foram adquiridos em um espectrofotômetro VarianCary 50conc e os espectro de emissão de fluorescência foram realizados em um espectrofotômetro VarianCary Eclipse (IQ - UFRGS), onde o comprimento de onda de excitação utilizado foi o comprimento de onda máximo relativo à absorção. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, em concentrações entre 10^{-5} - 10^{-6} M. O rendimento quântico de fluorescência (Φ_f) foi analisado à 20°C, em DCM destilado e seco, com intensidade de absorbância molar menor que 0,05. Sulfato de quinina em H_2SO_4 1M ($\Phi_f = 0,55$) foi utilizado como padrão para o cálculo do rendimento quântico de fluorescência das amostras.

A análise conformacional e de estado excitado foram realizadas junto ao Grupo de Química Teórica da UFRGS. Foram utilizados cálculos de mecânica quântica utilizando o programa Gaussian 09. Uma análise conformacional prévia envolveu a otimização geométrica, em fase gasosa, com o método semi-empírico PM6 utilizando o programa MOPAC, devido ao seu custo computacional reduzido em comparação ao método DFT. As estruturas que apresentaram menores energias foram então submetidas à otimização geométrica, em fase gasosa, com o funcional B3LYP utilizando a função de base 6-31G(d). Através das geometrias obtidas o comprimento molecular foi calculado utilizando a distância entre os centros de massa dos dois átomos mais distantes da estrutura. Utilizando como arquivo de *input* a conformação obtida na otimização geométrica, foi feito o cálculo de estado excitado (*single point*) para os 5 primeiros níveis utilizando o método TDDFT (*Time Dependent DFT*) com funcional PBE1PBE e função de base cc-pVDZ. Os orbitais mostrados foram visualizados através do programa ChemCraft.

6.1. SÍNTESE DAS OXIMAS

Procedimento 1 (Síntese das oximas **2a-e**): Em um balão monotubulado de 100 mL foram adicionados o cloridrato de hidroxilamina ($NH_2OH \cdot HCl$ - 36 mmol) dissolvido em água (15 mL), 10 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10% em massa (25 mmol) e o aldeído **1a-e** (10 mmol). Como o aldeído é insolúvel em água, foi adicionada a quantidade mínima de etanol (EtOH) para completa solubilização (5 mL). Deixou-se a mistura agitando a 60°C por 30 minutos. O composto foi extraído com acetato de etila (EtOAc) (4 x 25 mL). As fases foram separadas e adicionou-se sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) à fase orgânica. Após filtração, o solvente foi evaporado e se obteve um óleo viscoso, o qual foi purificado por destilação em um forno horizontal.

Dados da n-propional oxima (**2a**): Líquido incolor; Rendimento: 81%; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,45$ (t, 1H, $J = 5,7$ Hz, isômero *E*), 6,71 (t, 1H, $J = 5,4$ Hz, isômero *Z*), 2,41 (m, 2H, isômero *Z*), 2,26 (m, 2H, isômero *E*), 1,10 (m, 3H); $E:Z = 54:46$; ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 153,8, 153,1, 22,9, 18,4, 10,8, 10,3$.

Dados da n-pentanal oxima (**2b**): Óleo incolor; Rendimento: 76%; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,44$ (t, 1H, $J = 6,0$ Hz, isômero *E*), 6,74 (t, 1H, $J = 5,4$ Hz, isômero *Z*), 2,40 (m, 2H, isômero *Z*), 2,22 (m, 2H, isômero *E*), 1,42 (m, 4H), 0,92 (m, 3H); $E:Z = 56:44$; ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 152,8, 152,3, 29,1, 28,6, 28,1, 24,7, 22,4, 22,1, 13,7$.

Dados da n-hexanal oxima (**2c**): Óleo incolor; Rendimento: 80%; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 9,16$ (sl, 1H), 7,44 (t, 1H, $J = 6,0$ Hz, isômero *E*), 6,74 (t, 1H, $J = 5,2$ Hz, isômero *Z*), 2,39 (m, 2H, isômero *Z*), 2,21 (m, 2H, isômero *E*), 1,50 (m, 2H), 1,33 (m, 4H), 0,9 (m, 3H); $E:Z = 56:44$; ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 152,8, 152,3, 31,5, 31,2, 29,4, 26,2, 25,6, 24,9, 22,3, 13,9$.

Dados da n-heptanal oxima (**2d**): Óleo incolor; Rendimento: 48%; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,95$ (sl, 1H), 7,43 (t, 1H, $J = 6,4$ Hz, isômero *E*), 6,73 (t, 1H, $J = 5,2$ Hz, isômero *Z*), 2,38 (m, 2H, isômero *Z*), 2,20 (m, 2H, isômero *E*), 1,49 (m, 2H), 1,32 (m, 6H), 0,88 (m, 3H); $E:Z = 54:46$; ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 152,8, 152,3, 31,5, 29,5, 29,1, 29,7, 26,5, 26,0, 25,0, 22,5, 14,0$.

Dados da n-octanal oxima (**2e**): Sólido cristalino incolor; Rendimento: 55%; P.F. 54-56°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,35$ (t, 1H, $J = 6,3$ Hz, isômero *E*), 6,65 (t, 1H, $J = 5,4$ Hz, isômero *Z*), 2,31 (m, 2H, isômero *Z*), 2,11 (m, 2H, isômero *E*), 1,42 (m, 2H), 1,23 (m, 8H), 0,81 (m, 3H); $E:Z = 55:45$; ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 152,9, 152,3, 31,8, 29,4, 29,3, 29,0, 28,9, 26,5, 26,0, 25,0, 22,6, 14,0$.

Procedimento 2 (Síntese das oximas **7a-f**): Em um balão monotubulado foram colocados o aldeído **6a-f** (1 mmol) e o $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (2,8 mmol) dissolvidos em EtOH (3,90 mL). Após, foi adicionado o acetato de sódio (AcONa - 4 mmol) dissolvido em água destilada (1,95 mL). A reação foi deixada sob refluxo por aproximadamente 40 minutos. Após concentração do solvente, colocou-se na geladeira e os cristais formados foram filtrados e lavados com água destilada gelada.

Dados da 4-bromobenzaldoxima (**7a**): Sólido cristalino branco; rendimento: 96%; P.F. 109-111°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,16$ (s, 1H), 8,12 (s, 1H), 7,51 (m, 4H); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 149,7, 132,3, 131,0, 128,7, 124,6$.

Dados da 4-clorobenzaldoxima (**7b**): Sólido cristalino branco; rendimento: 97%; P.F. 101-103°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,12$ (s, 1H), 7,52 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,36 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz).

Dados da 4-nitrobenzaldoxima (**7d**): Sólido cristalino bege; rendimento: 99%; P.F. 127-129°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,25$ (d, 2H, $J = 9,0$ Hz), 8,21 (s, 1H), 8,11 (s, 1H), 7,76 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz); ^{13}C RMN (75,5 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO } d^6$) $\delta = 147,7, 146,8, 139,0, 127,1, 123,6$.

Dados da 4-metilbenzaldoxima (**7e**): Sólido rosado; rendimento: 90%; P.F. 68-70°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,05$ (s, 1H), 7,38 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz), 7,09 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz), 2,27 (s, 3H); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 150,3, 140,3, 129,5, 129,0, 127,0, 21,4$.

Dados da 4-(heptilóxi)benzaldoxima (**7f**): Sólido branco cristalino; rendimento: 72%; P.F. 53-55°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 9,15$ (sl, 1H), 8,10 (s, 1H), 7,50 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 6,89 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 3,97 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz), 1,79 (m, 2H), 1,52-1,22 (m, 8H), 0,88 (t, 3H, $J = 6,7$ Hz). ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 160,6, 149,5, 128,5, 125,3, 114,8, 67,8, 31,5, 28,9, 28,8, 25,7, 22,4, 13,9$.

6.2. SÍNTESE DAS ISOXAZOLINAS

Procedimento 1 (Síntese das isoxazolininas **4a-e**): Em um balão monotubulado, em banho de gelo e sob agitação constante, foram adicionados o 4-bromoestireno (1 mmol), o clorofórmio (CH_3Cl - 3mL), a *N*-clorossuccinimida (NCS) (1,1 mmol) e a piridina (1,5 mmol). A oxima **2a-e** (1 mmol) foi dissolvida em CH_3Cl (1,6 mL) e adicionada gota-a-gota. Após a adição completa da oxima, o banho de gelo foi removido e a reação permaneceu à temperatura ambiente por quatro horas. A mistura foi lavada com ácido clorídrico (HCl) 1 M (2 x 10 mL), seguido de cloreto de sódio saturado ($\text{NaCl}_{(\text{sat})}$) (2 x 10 mL). Adicionou-se Na_2SO_4 para remover a umidade da fase orgânica. O CH_3Cl foi evaporado em rotaevaporador obtendo-se um material líquido oleoso que foi purificado por cromatografia em coluna. O produto foi eluído com uma mistura de aproximadamente 15% (v/v) de acetato de etila em hexano.

Dados da 5-(4-bromofenil)-3-etilisoxazolina (**4a**): Sólido bege; P.F. 35-37°C; rendimento: 28%; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,48$ (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,21 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 5,51 (dd, 1H, $^3J_{cis} = 10,6$ Hz, $^3J_{trans} = 7,8$ Hz), 3,38 (dd, 1H, $^2J_{gem} = 17,1$ Hz, $^3J_{cis} = 10,8$ Hz), 2,85 (dd, 1H, $^2J_{gem} = 16,8$ Hz, $^3J_{trans} = 7,8$ Hz), 2,39 (q, 2H, $J = 7,5$ Hz), 1,18 (t, 3H, $J = 7,5$ Hz); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 159,5$, 140,4, 131,7, 127,4, 121,8, 80,5, 45,2, 21,2, 10,6.

Dados da 5-(4-bromofenil)-3-butilisoxazolina (**4b**): Óleo amarelado; rendimento: 50%; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,49$ (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,21 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 5,50 (dd, 1H, $^3J_{cis} = 10,8$ Hz, $^3J_{trans} = 7,6$ Hz), 3,37 (dd, 1H, $^2J_{gem} = 16,8$ Hz, $^3J_{cis} = 10,8$ Hz), 2,84 (dd, 1H, $^2J_{gem} = 17,0$ Hz, $^3J_{trans} = 7,8$ Hz), 2,38 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz), 1,56 (m, 2H), 1,38 (m, 2H), 0,93 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 158,4$, 140,4, 131,6, 127,3, 121,7, 80,3, 45,3, 28,3, 27,2, 22,2, 13,6.

Dados da 5-(4-bromofenil)-3-pentilisoxazolina (**4c**): Óleo amarelado; rendimento: 31%; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,47$ (d, 2H, $J = 8,4$ Hz); 7,20 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 5,50 (dd, 1H, $^3J_{cis} = 10,5$ Hz, $^3J_{trans} = 7,8$ Hz); 3,36 (dd, 1H, $^2J_{gem} = 17,1$ Hz, $^3J_{cis} = 10,8$ Hz); 2,83 (dd, 1H, $^2J_{gem} = 16,8$ Hz, $^3J_{trans} = 7,8$ Hz); 2,36 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz); 1,56 (m, 2H); 1,31 (m, 4H); 0,89 (t, 3H, $J = 6,5$ Hz); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 158,6$, 140,5, 131,8, 127,4, 121,8, 80,4, 45,4, 31,4, 27,6, 26,0, 22,3, 14,0.

Dados da 5-(4-bromofenil)-3-hexilisoxazolina (**4d**): Óleo amarelado; rendimento: 29%; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,47$ (d, 2H, $J = 8,4$ Hz); 7,19 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz); 5,48 (dd, 1H, $^3J_{cis} = 10,8$ Hz, $^3J_{trans} = 7,8$ Hz); 3,35 (dd, 1H, $^2J_{gem} = 17,1$ Hz, $^3J_{cis} = 10,8$ Hz); 2,82 (dd, 1H, $^2J_{gem} = 17,1$ Hz, $^3J_{trans} = 7,8$ Hz); 2,35 (t, 2H, $J = 7,7$ Hz); 1,56 (m, 2H); 1,28 (m, 6H); 0,87 (t, 3H, $J = 6,8$ Hz); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 158,4$, 140,5, 131,7, 127,3, 121,7, 80,3, 45,3, 31,3, 28,8, 27,5, 26,2, 22,4, 13,9.

Dados da 5-(4-bromofenil)-3-heptilisoxazolina (**4e**): Sólido branco; P.F. 41-43°C; rendimento: 55%; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,48$ (d, 2H, $J = 8,4$ Hz); 7,20 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz); 5,50 (dd, 1H, $^3J_{cis} = 10,8$ Hz, $^3J_{trans} = 7,6$ Hz); 3,36 (dd, 1H, $^2J_{gem} = 16,8$ Hz, $^3J_{cis} = 10,8$ Hz); 2,834 (dd, 1H, $^2J_{gem} = 16,8$ Hz, $^3J_{trans} = 7,6$ Hz); 2,36 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz); 1,56 (m, 2H); 1,4 – 1,2 (m, 8H); 0,88 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 158,5$, 140,5, 131,7, 127,3, 121,8, 80,4, 45,4, 31,6, 29,1, 28,9, 27,6, 26,3, 22,6, 14,0.

Procedimento 2 (Síntese dos compostos **9a-g**) : Em um balão monotubulado adicionou-se a oxima **7a-g** (1 mmol), o diclorometano seco (CH_2Cl_2 - 6,1 mL) e o NCS (1,1 mmol). Após a adição de uma gota de HCl deixou-se a mistura agitando por quatro horas a temperatura ambiente. Transcorrido o tempo da reação, foi adicionado o 4-*terc*-butoxiestireno (1 mmol) ao balão e a trietilamina (Et_3N - 3 mmol) foi gotejada na mistura, sob banho de gelo. Removeu-se o banho de gelo e deixou-se agitando por vinte e quatro horas em temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi lavada com HCl 1 M (2 x 10 mL) seguido de $\text{NaCl}_{(\text{sat})}$ (2 x 10 mL). Adicionou-se Na_2SO_4 à fase orgânica, filtrou-se e o solvente foi evaporado. O sólido escuro restante foi recristalizado em EtOH.

Dados da 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(bromo)fenil)isoxazolina (**9a**): Sólido cristalino branco; rendimento: 59%; P.F. 121-123 °C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ = 7,55 (s, 4H), 7,28 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 6,99 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 5,70 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}}$ = 11,1 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 8,7 Hz), 3,71 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ = 16,8 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 11,1 Hz), 3,31 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ = 16,8 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 8,7 Hz), 1,34 (s, 9H); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) δ = 155,5, 155,4, 135,12, 131,9, 128,5, 128,1, 126,7, 126,6, 124,3, 82,7, 78,7, 42,7, 28,8.

Dados da 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(cloro)fenil)isoxazolina (**9b**): Sólido cristalino branco; rendimento: 53%; P.F. 135-136°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ = 7,63 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 7,38 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 7,28 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 6,99 (d, 2H, J = 8,7 Hz), 5,71 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}}$ = 10,9 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 8,8 Hz), 3,71 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ = 16,8 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 11,1 Hz), 3,32 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ = 16,8 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 8,7 Hz), 1,35 (s, 9H); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) δ = 155,7, 155,5, 136,1, 135,3, 129,1, 128,2, 128,1, 126,8, 124,5, 82,9, 78,9, 42,9, 29,0.

Dados da 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(nitro)fenil)isoxazolina (**9d**): Sólido amarelo claro; rendimento: 40%; P.F. 143°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ = 8,26 (d, 2H, J = 9,0 Hz), 7,86 (d, 2H, J = 9,0 Hz), 7,28 (d, 2H, J = 8,7 Hz), 7,50 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 5,79 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}}$ = 11,1 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 8,7 Hz), 3,77 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ = 16,8 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 11,1 Hz), 3,38 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ = 16,8 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 8,7 Hz), 1,34 (s, 9H); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) δ = 155,8, 154,7, 148,4, 135,6, 134,5, 127,3, 126,6, 124,3, 124,0, 83,6, 78,8, 42,2, 28,8.

Dados da 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(metil)fenil)isoxazolina (**9e**): Sólido branco; rendimento: 56%; P.F. 106-108°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ = 7,59 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 7,29 (d, 2H, J = 8,1 Hz), 7,21 (d, 2H, J = 7,8 Hz), 6,98 (d, 2H, J = 8,7 Hz), 5,65 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}}$ = 11,0 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 8,6 Hz), 3,72 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ = 16,7 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 11,0 Hz), 3,33 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}}$ = 16,7 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 8,6 Hz), 2,37 (s, 3H), 1,34 (s, 9H); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) δ =

156,3, 155,4, 140,5, 135,7, 129,6, 126,9, 126,8, 124,5, 82,4, 78,8, 43,2, 29,0, 21,6; (1 sinal não aparece).

Dados da 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(heptilóxi)fenil)isoxazolina (**9f**): Sólido bege; rendimento: 22%; P.F. 74-76 °C; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 7,62 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz), 7,29 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 6,98 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz), 6,91 (d, 2H, *J* = 9,2 Hz), 5,66 (dd, 1H, ³*J*_{cis} = 10,8 Hz, ³*J*_{trans} = 8,4 Hz), 3,98 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz), 3,72 (dd, 1H, ²*J*_{gem} = 16,4 Hz, ³*J*_{cis} = 10,8 Hz), 3,32 (dd, 1H, ²*J*_{gem} = 16,6 Hz, ³*J*_{trans} = 8,6 Hz), 1,87-1,75 (m, 2H), 1,51-1,31 (m, 17H), 0,89 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz).

6.3. SÍNTESE DOS ISOXAZÓIS

Procedimento 1 (Síntese dos compostos **5b**, **5c** e **5e**): Em um balão monotubulado, adaptado com aparelho de Dean-Stark e condensador de refluxo, foram adicionados a isoxazolina **4b-c**, **e** (1 mmol), o dióxido de manganês (MnO₂ - 15 mmol) e o benzeno (20 mL). A mistura foi deixada sob refluxo durante doze horas. Após o término, a mistura foi filtrada sobre celite, lavada com CH₂Cl₂ em ebulição e, após, foi concentrada. Os produtos foram purificados por cromatografia em coluna, utilizando-se 1% (v/v) de acetato de etila em hexano.

Dados do 5-(4-(bromo)fenil)-3-butylisoxazol (**5b**): Sólido cristalino bege; rendimento: 75%; P.F. 47-49°C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,52 (m, 4H), 6,30 (s, 1H), 2,63 (t, 2H, *J* = 7,6 Hz), 1,61 (m, 2H), 1,36 (m, 2H), 0,88 (t, 3H, *J* = 7,3 Hz); ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃) δ = 168,1, 164,6, 131,9, 127,0, 126,4, 124,0, 99,4, 30,2, 25,6, 22,1, 13,6.

Dados do 5-(4-(bromo)fenil)-3-pentylisoxazol (**5c**): Sólido cristalino bege; rendimento: 75%; P.F. 57-59°C; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 7,61 (m, 4H), 6,38 (s, 1H), 2,70 (t, 2H, *J* = 7,8 Hz), 1,70 (m, 2H), 1,42-1,27 (m, 4H), 0,91 (t, 3H, *J* = 7,0 Hz); ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃) δ = 168,3, 164,8, 132,1, 127,1, 126,5, 124,1, 99,4, 31,3, 27,9, 26,0, 22,3, 13,9.

Dados do 5-(4-(bromo)fenil)-3-heptylisoxazol (**5e**): Sólido cristalino bege; rendimento: 70%; P.F. 75-77°C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,60 (m, 4H), 6,37 (s, 1H), 2,70 (t, 2H, *J* = 7,5 Hz), 1,70 (m, 2H), 1,32 (m, 8H), 0,88 (t, 3H, *J* = 6,9 Hz); ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃) δ = 168,3, 164,8, 132,1, 127,2, 126,5, 124,2, 99,5, 31,7, 29,1, 28,9, 28,3, 26,1, 22,6, 14,0.

Procedimento 2 (Síntese dos compostos **5a**, **5d**, **10a-g**): O procedimento é mesmo que o descrito anteriormente, porém, utilizando tolueno como solvente nas mesmas proporções e

as isoxazolinas **5a**, **d**, **9a-f**. Após concentração do solvente, o produto foi obtido puro, sem necessidade de purificação.

Dados do 5-(4-(bromo)fenil)-3-etilisoxazol (**5a**): Sólido cristalino bege; rendimento: 64%; P.F. 60-62°C; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,60$ (m, 4H), 6,39 (s, 1H), 2,74 (q, 2H, $J = 7,7$ Hz), 1,32 (t, 3H, $J = 7,6$ Hz); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 168,4$, 165,9, 132,2, 127,2, 126,5, 124,3, 99,3, 19,7, 12,7.

Dados do 5-(4-(bromo)fenil)-3-hexilisoxazol (**5d**): Sólido cristalino bege; rendimento: 68%; P.F. 51-53°C; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,60$ (m, 4H), 6,37 (s, 1H), 2,70 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz), 1,70 (m, 2H), 1,43-1,29 (m, 6H), 0,89 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 168,5$, 165,1, 132,3, 127,4, 126,7, 124,4, 99,7, 31,7, 29,1, 28,5, 26,3, 22,7, 14,3.

Dados do 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(bromo)fenil)isoxazol (**10a**): Sólido branco cristalino; rendimento: 95%; P.F. 157-158°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,72$ (m, 4H), 7,59 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,08 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz), 6,69 (s, 1H), 1,40 (s, 9H); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 170,6$, 161,9, 157,6, 132,1, 128,2, 126,8, 124,2, 126,7, 123,9, 122,0, 96,3, 79,4, 28,8.

Dados do 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(cloro)fenil)isoxazol (**10b**): Sólido branco cristalino; rendimento: 97%; P.F. 151-152°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,76$ (d, 2H, $J = 8,7$ Hz), 7,71 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz), 7,41 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz), 7,08 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 6,68 (s, 1H), 1,39 (s, 9H); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 170,5$, 161,8, 157,6, 135,8, 129,1, 128,0, 127,6, 126,7, 123,8, 122,0, 96,4, 79,4, 28,8.

Dados do 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(nitro)fenil)isoxazol (**10d**): Sólido amarelado cristalino, rendimento: 95%; P.F. 180-182°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,34$ (d, 2H, $J = 9,0$ Hz), 8,04 (d, 2H, $J = 9,3$ Hz), 7,75 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,36 (benzeno), 7,11 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz), 6,79 (s, 1H), 1,42 (s, 9H); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 171,4$, 164,7, 158,0, 148,7, 135,4, 127,6, 126,9, 124,2, 123,9, 121,7, 96,5, 79,5, 28,9.

Dados do 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(metil)fenil)isoxazol (**10e**): Sólido branco; rendimento: 80%; P.F. 111-112°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,71$ (m, 4H), 7,21 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz), 7,05 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz), 6,67 (s, 1H), 2,35 (s, 3H), 1,37 (s, 9H); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 169,9$, 162,7, 157,3, 139,8, 129,4, 126,5, 126,21, 123,7, 122,2, 96,5, 96,4, 79,1, 28,7, 21,3.

Dados do 5-(4-(*terc*-butóxi)fenil)-3-(4-(heptilóxi)fenil)isoxazol (**10f**): Sólido branco; rendimento: 85%; P.F. 85-87 °C; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 7,76 (m, 4H), 7,18 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz), 6,97 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz), 6,68 (s, 1H), 4,00 (t, 3H, *J* = 6,6 Hz), 1,86-1,77 (m, 2H), 1,52-1,25 (m, 17H), 0,90 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz).

6.4. SÍNTESE DOS FENÓIS

Procedimento (Síntese dos compostos **11a-d**): Em um balão monotubulado adaptado com condensador de refluxo foi adicionado o isoxazol **10a-d** (1 mmol) dissolvido em metanol (25 mL), o ácido acético (HOAc - 13 mmol) e o ácido bromídrico (HBr - 13 mmol).

A mistura foi deixada sob refluxo até se verificar o consumo do reagente por cromatografia em camada delgada (aproximadamente 6 horas à 70°C). Após resfriar, adicionou-se bicarbonato de sódio (NaHCO₃) até pH ~ 6-7. O precipitado formado foi filtrado em papel pregueado e lavado com água destilada.

Dados do 5-(4-hidroxifenil)-3-(4-bromofenil)isoxazol (**11a**): Sólido bege; rendimento: 99%; P.F. 204-206°C; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, 3 gotas de DMSO d⁶) δ = 9,48 (s, 1H), 7,73 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz), 7,67 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 7,60 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 6,95 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz), 6,68 (s, 1H), 2,827 (água); ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃, 3 gotas de DMSO d⁶) δ = 170,7, 161,5, 159,2, 131,7, 127,9, 127,1, 123,6, 118,2, 115,8, 95,0.

Dados do 5-(4-hidroxifenil)-3-(4-clorofenil)isoxazol (**11b**): Sólido branco; rendimento: 99%; P.F. 201-203°C; ¹H RMN (300 MHz, acetona d⁶) δ = 7,94 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz), 7,77 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz), 7,55 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz), 7,18 (s, 1H), 7,01 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); ¹³C RMN (75,5 MHz, acetona d⁶) δ = 171,9, 162,7, 160,6, 136,2, 130,1, 129,3, 129,2, 128,4, 120,0, 116,9, 96,8.

Dados do 5-(4-hidroxifenil)-3-(4-nitrofenil)isoxazol (**11d**): Sólido amarelo; rendimento: 90%; P.F. 240-242°C; ¹H RMN (300 MHz, DMSO d⁶) δ = 9,93 (s, 1H), 8,35 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz), 8,16 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz), 8,08 (s, 1H), 7,72 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz), 7,93 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz), 3,36 (água); ¹³C RMN (75,5 MHz, acetona d⁶) δ = 172,4, 162,1, 160,7, 149,5, 136,2, 128,6, 128,4, 125,0, 119,1, 116,8, 97,1.

Dados do 5-(4-hidroxifenil)-3-(4-metilfenil)isoxazol (**11e**): Sólido rosado; rendimento: 99%; P.F. 179-181°C; ¹H RMN (300 MHz, acetona d⁶) δ = 7,80 (m, 4H), 7,33 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 7,12 (s, 1H), 7,00 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz), 2,39 (s, 3H); ¹³C RMN (75,5 MHz, acetona d⁶) δ = 171,4, 163,6, 160,4, 140,9, 130,5, 128,4, 127,7, 127,5, 120,2, 116,9, 96,7, 21,4.

6.5. SÍNTESE DOS 1-BROMO-4-(ALCÓXI)BENZENO

Procedimento (Síntese dos compostos **14a-b**): Em um balão bitubulado, adaptado com condensador de refluxo, foram adicionados o fenol **12** (1 mmol), o hidróxido de potássio (KOH - 1,1 mmol) e a acetonitrila (CH₃CN - 4,2 mL). A mistura foi aquecida a 90°C até homogeneização completa. Após isso o brometo de alquila **13a-b** foi adicionado (1,1 mmol) gota a gota e deixou-se reagir por aproximadamente 4 horas (acompanhou-se por CCD). Ao término da reação o solvente foi evaporado, adicionou-se CH₂Cl₂ (10 mL) e a mistura 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, após filtração, o solvente foi evaporado.

Dados do 1-bromo-4-(hexilóxi)benzeno (**14a**): Óleo amarelado; rendimento: 99%; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,26 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz), 6,68 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz), 3,81 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz), 1,67 (m, 2H), 1,40-1,19 (m, 6H), 0,82 (t, 3H, *J* = 6,6 Hz).

Dados do 1-bromo-4-(nonilóxi)benzeno (**14b**): Óleo amarelado; rendimento: 99%; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,33 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz), 6,75 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz), 3,89 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz), 1,75 (m, 2H), 1,50-1,18 (m, 12H), 0,88 (t, 3H, *J* = 5,7 Hz).

6.6. SÍNTESE DOS ALCINOS PROTEGIDOS

Procedimento 1 (Síntese do composto **16a**): Em um frasco de schlenk flambado e sob atmosfera inerte foram adicionados o tetrahydrofurano (THF - 30 mL) e a diisopropilamina ((*i*-Pr)₂NH - 10 mL). Deixou-se borbulhando nitrogênio (N₂) durante aproximadamente 15 minutos para remoção completa do oxigênio (O₂) na mistura. Após, foram adicionados o brometo **14a** (1 mmol), o CuI (8 mol%), a PPh₃ (16 mol%), o [PdCl₂(PPh₃)₂] (4 mol%) e por fim o alcino **15** (1,1 mmol). A reação foi aquecida até 90°C e mantida sob agitação e refluxo durante 48 horas. Ao término da reação, a solução foi filtrada sobre celite, lavando-se com CH₂Cl₂. O solvente foi completamente evaporado e então se adicionou 50 mL de CH₂Cl₂. A reação foi extraída lavando-se com NH₄Cl_(sat) (2 x 20 mL) e com NaCl_(sat) (2 x 20 mL). Adicionou-se Na₂SO₄ à fase orgânica e, após filtração, o solvente foi evaporado. Os produtos dessa etapa não foram purificados.

Procedimento 2 (Síntese do composto **16b**): Em um frasco de schlenk flambado e sob atmosfera inerte foram adicionados a Et₃N (1,25 mL) e o alcinol **15** (1,5 mmol), seguido do brometo **14b** (1 mmol). Deixou-se borbulhando nitrogênio (N₂) durante aproximadamente 15 minutos para remoção completa do oxigênio (O₂) na mistura. Após, foram adicionados o iodeto de cobre (CuI - 1,4 mol%), a trifenilfosfina (PPh₃ - 5 mol%) e o catalisador de paládio

([PdCl₂(PPh₃)₂] – 1 mol%). A reação foi aquecida até 90°C e mantida sob agitação e refluxo durante 48 horas. Ao término da reação, a solução foi filtrada sobre celite, lavando-se com CH₂Cl₂. A extração foi feita lavando-se com H₂O (2 x 20 mL), cloreto de amônio saturado (NH₄Cl_(sat) – 2 x 20 mL) e com NaCl_(sat) (1 x 20 mL). Adicionou-se Na₂SO₄ à fase orgânica e, após filtração, o solvente foi evaporado. Os produtos dessa etapa não foram purificados.

6.7. SÍNTESE DOS ALCINOS TERMINAIS

Procedimento (Síntese dos compostos **17a-b**): Em um balão monotubulado, adaptado com condensador de refluxo, foram adicionados o alcinol **16a-b** (1 mmol) sem prévia purificação, o tolueno (15 mL) e, por último, o NaOH (2 mmol). A reação foi deixada sob refluxo por aproximadamente 4 horas (acompanhou-se por CCD). Após o término, foi feita uma microdestilação até diminuição do volume à metade. Evaporou-se o restante do solvente e o resíduo foi purificado por cromatografia em coluna utilizando-se hexano puro. A microdestilação não foi feita na síntese do composto **17a**.

Dados do 1-etinil-4-(hexilóxi)benzeno (**17a**): Óleo amarelado; rendimento: 35%; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,31 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz), 6,72 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz), 3,82 (t, 2H, *J* = 6,4 Hz), 2,90 (s, 1H), 1,67 (m, 2H), 1,43-1,17 (m, 6H), 0,82 (t, 3H, *J* = 6,3 Hz); ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃) δ = 159,7, 133,7, 114,6, 114,0, 83,9, 75,8, 68,2, 31,7, 29,3, 25,9, 22,8, 14,2.

Dados do 1-etinil-4-(nonilóxi)benzeno (**17b**): Óleo amarelado; rendimento: 89%; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,42 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz), 6,81 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz), 3,92 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz), 3,02 (s, 1H), 1,81 (m, 2H), 1,51-1,16 (m, 12H), 0,89 (t, 3H, *J* = 6,4 Hz); ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃) δ = 159,5, 133,5, 114,4, 113,8, 83,7, 75,6, 68,0, 31,9, 29,5, 29,3, 29,1, 26,0, 25,9, 22,6, 14,0.

6.8. ACOPLAMENTO DE SONOGASHIRA: SÍNTESE DOS DIFENILACETILENOS

Procedimento (Síntese dos compostos **18a-c**, **18e-f**, **19d-e** e **19g-j**): Em um frasco de schlenk flambado e sob atmosfera inerte foram adicionados o tetrahidrofurano (THF - 30 mL) e a diisopropilamina ((*i*-Pr)₂NH – 10 mL). Deixou-se borbulhando nitrogênio (N₂) durante aproximadamente 15 minutos para remoção completa do oxigênio (O₂) na mistura. Após, foram adicionados o brometo **4a-c**, **5b-e** (1 mmol), o CuI (8 mol%), a PPh₃ (16 mol%), o [PdCl₂(PPh₃)₂] (4 mol%) e por fim o alcino (**17a-b** – 1,1 mmol). A reação foi aquecida até 90°C e mantida sob agitação e refluxo durante 48 horas. Ao término da reação, a solução foi filtrada sobre celite, lavando-se com CH₂Cl₂. O solvente foi completamente evaporado e

então se adicionou 50 mL de CH_2Cl_2 . A reação foi extraída lavando-se com $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{sat})}$ (2 x 20 mL) e com $\text{NaCl}_{(\text{sat})}$ (2 x 20 mL). Adicionou-se Na_2SO_4 à fase orgânica e, após filtração, o solvente foi evaporado. Os produtos **19d-e, g-j** foram recristalizados em hexano e depois purificados por cromatografia em coluna utilizando-se 1% (v/v) de acetato de etila em hexano e o composto **18e** foi purificado duas vezes por cromatografia em coluna utilizando-se 20% (v/v) de acetato de etila em hexano na primeira purificação e 10% (v/v) da mesma mistura na segunda purificação. Os compostos **18a-c, f** foram purificados por cromatografia em coluna também, porém, não foi possível isolar a isoxazolina de partida do produto acoplado na primeira purificação, então, esses compostos foram utilizados na reação de oxidação com a mistura.

Dados do 5-(4-((4-(hexilóxi)fenil)etnil)fenil)-3-pentilisoxazolina (**18e**): Sólido amarelado; rendimento: 37%; P.F. 81-83°C; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,49$ (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,44 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz), 7,29 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz), 6,86 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz), 5,52 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}} = 10,6$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 7,9$ Hz), 3,96 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz), 3,35 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}} = 17,1$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 10,8$ Hz), 2,86 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}} = 16,8$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 7,8$ Hz), 2,37 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz), 1,84-1,22 (m, 14H), 0,98-0,82 (m, 6H); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 159,3, 158,6, 141,1, 133,0, 131,7, 125,7, 123,3, 114,9, 114,5, 89,8, 87,6, 80,8, 68,1, 45,3, 31,6, 31,4, 29,1, 27,6, 26,0, 25,7, 22,6, 22,3, 14,0, 13,9$.

Dados do 3-butil-5-(4-((4-(nonilóxi)fenil)etnil)fenil)isoxazol (**19d**): Sólido branco perolado; rendimento: 43%; temperaturas de transição: **Cr** 147,6°C **SmX** 155,2°C **SmA** 170,7°C **I**; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,67$ (d, 2H, $J = 8,1$ Hz), 7,51 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,41 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz), 6,82 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz), 6,34 (s, 1H), 3,91 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz), 2,66 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz), 1,79-1,57 (m, 4H), 1,47-1,14 (m, 14H), 0,94-0,77 (m, 6H); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 168,8, 164,8, 159,5, 133,1, 131,9, 126,7, 125,6, 125,3, 114,7, 114,6, 99,5, 91,7, 87,6, 68,1, 31,9, 30,4, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 26,0, 25,8, 22,7, 22,3, 14,1, 13,8$.

Dados do 5-(4-((4-(hexilóxi)fenil)etnil)fenil)-3-pentilisoxazol (**19e**): Sólido branco perolado; rendimento: 52%; temperaturas de transição: **Cr** 139°C **CrX₁** 161,9°C **SmA** 173,9°C **N** 175,4°C **I**; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,27$ (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,56 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,46 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 6,87 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 6,38 (s, 1H), 3,96 (t, 2H, $J = 6,4$ Hz), 2,70 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz), 1,82-1,67 (m, 4H), 1,49-1,29 (m, 10H), 0,93-0,86 (m, 6H); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 168,9, 164,8, 159,5, 133,2, 131,9, 126,7, 125,6, 125,3, 114,7, 114,6, 99,6, 91,7, 87,6, 68,1, 31,6, 31,4, 29,2, 28,1, 26,1, 25,7, 22,6, 22,4, 14,1, 14,0$.

Dados do 3-hexil-5-(4-((4-(hexilóxi)fenil)etinil)fenil)isoxazol (**19g**): Sólido branco perolado; rendimento: 26%; temperaturas de transição: **Cr** 69,8°C **CrX₁** 164,1°C **SmA** 173,8°C **I**; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 7,73 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz), 7,57 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 7,47 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz), 6,88 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz), 6,39 (s, 1H), 3,97 (t, 2H, *J* = 6,8 Hz), 2,71 (t, 2H, *J* = 7,6 Hz), 1,82-1,67 (m, 4H), 1,50-1,26 (m, 12H), 0,91-0,89 (m, 6H). ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃) δ = 167,9, 163,8, 158,5, 132,2, 130,1, 125,6, 124,6, 124,4, 113,7, 113,6, 98,6, 90,8, 86,6, 67,1, 30,6, 30,6, 28,2, 27,9, 27,4, 25,2, 24,7, 21,7, 21,6, 13,1, 13,1.

Dados do 3-hexil-5-(4-((4-(nonilóxi)fenil)etinil)fenil)isoxazol (**19h**): Sólido branco perolado; rendimento: 38%; temperaturas de transição: **Cr** 66,7°C **Cr₁** 96,3°C **CrX** 150,6°C **SmX** 158,6°C **SmC** 163,6 °C **SmA** 169,7°C **I**; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,72 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz), 7,56 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz), 7,46 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz), 6,87 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz), 6,37 (s, 1H), 3,96 (t, 2H, *J* = 6,3 Hz), 2,70 (t, 2H, *J* = 7,5 Hz), 1,84-1,63 (m, 4H), 1,51-1,22 (m, 18H), 0,89 (m, 6H); ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃) δ = 169,0, 165,0, 159,7, 133,3, 132,0, 126,9, 125,8, 125,5, 114,8, 114,7, 99,7, 91,9, 87,7, 68,3, 32,1, 31,7, 29,7, 29,6, 29,5, 29,4, 29,1, 28,5, 26,3, 26,2, 22,9, 22,7, 14,3, 14,2.

Dados do 3-heptil-5-(4-((4-(hexilóxi)fenil)etinil)fenil)isoxazol (**19i**): Sólido branco perolado; rendimento: 48%; temperaturas de transição: **Cr** 121,2°C **CrX₂** 159,7°C **SmA** 174,0°C **I**; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,72 (d, 2H, *J* = 7,5 Hz), 7,57 (d, 2H, *J* = 7,8 Hz), 7,46 (d, 2H, *J* = 7,8 Hz), 6,87 (d, 2H, *J* = 7,8 Hz), 6,38 (s, 1H), 3,96 (t, 2H, *J* = 6,3 Hz), 2,70 (t, 2H, *J* = 7,5 Hz), 1,84-1,63 (m, 4H), 1,51-1,21 (m, 14H), 0,89 (m, 6H); ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃) δ = 169,0, 165,0, 159,7, 133,3, 132,0, 126,9, 125,8, 125,5, 114,8, 114,7, 99,7, 91,9, 87,7, 68,3, 31,9, 31,8, 29,4, 29,3, 29,2, 28,6, 26,3, 25,9, 22,9, 22,8, 14,3, 14,2.

Dados do 3-heptil-5-(4-((4-(nonilóxi)fenil)etinil)fenil)isoxazol (**19j**): Sólido branco perolado; rendimento: 45%; temperaturas de transição: **Cr₁** 120,2°C **CrX** 148,6°C **SmX** 157,9°C **SmC** 165,1°C **SmA** 169,6 °C **I**; ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,66 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz), 7,50 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 7,40 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz), 6,80 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz), 6,32 (s, 1H), 3,90 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz), 2,63 (t, 2H, *J* = 7,6 Hz), 1,78-1,53 (m, 4H), 1,43-1,11 (m, 20H), 0,93-0,75 (m, 6H); ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃) δ = 168,8, 164,8, 159,5, 133,1, 131,8, 126,7, 125,6, 125,3, 114,6, 114,6, 99,5, 91,7, 87,5, 68,1, 31,9, 31,7, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 29,0, 28,4, 26,1, 26,0, 22,7, 22,6, 14,1, 14,1.

6.9. OXIDAÇÃO DOS DIFENILACETILENOS DERIVADOS DE ISOXAZOLINA

Procedimento (Síntese dos compostos **19a-c** e **19f**): Foi utilizado o mesmo procedimento descrito no item **5.3** (Procedimento 1), utilizando-se os difenilacetilenos **18a-c, f**. Os produtos foram purificados por recristalização em hexano.

Dados do 3-etil-5-(4-((4-(hexilóxi)fenil)etnil)fenil)isoxazol (**19a**): Sólido branco perolado; rendimento: 78%; temperaturas de transição: **Cr** 131,7°C **CrX** 155,6 °C **SmC** 164,8°C **SmA** 180,0 °C **N** 193,4 °C **I**; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,73$ (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 7,57 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,47 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 6,88 (d, 2H, $J = 9,2$ Hz), 6,40 (s, 1H), 3,97 (t, 2H, $J = 6,8$ Hz), 2,75 (q, 2H, $J = 7,6$ Hz), 1,82-1,75 (m, 2H), 1,51-1,29 (m, 9H), 0,89 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 168,9, 165,9, 159,5, 133,2, 131,9, 126,7, 125,6, 125,4, 114,7, 114,6, 99,3, 91,8, 87,6, 68,1, 31,6, 29,2, 25,7, 22,6, 19,7, 14,1, 12,8$.

Dados do 3-etil-5-(4-((4-(nonilóxi)fenil)etnil)fenil)isoxazol (**19b**): Sólido branco perolado; rendimento: 82%; temperaturas de transição: **Cr** 150,3°C **SmC** 162,1°C **SmA** 183,0°C **I**; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,73$ (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,57 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 7,47 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 6,88 (d, 2H, $J = 9,2$ Hz), 6,41 (s, 1H), 3,97 (t, 2H, $J = 6,4$ Hz), 2,73 (q, 2H, $J = 7,6$ Hz), 1,82-1,75 (m, 2H), 1,49-1,20 (m, 15H), 0,89 (t, 3H, $J = 6,8$ Hz); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 168,9, 165,9, 159,5, 133,2, 131,9, 126,7, 125,6, 125,4, 114,7, 114,6, 99,3, 91,7, 87,6, 68,1, 31,9, 29,6, 29,4, 29,3, 26,0, 22,7, 19,7, 14,1, 12,8$.

Dados do 3-butil-5-(4-((4-(hexilóxi)fenil)etnil)fenil)isoxazol (**19c**): Sólido branco perolado; rendimento: 90%; temperaturas de transição: **Cr** 143,7°C **CrX₂** 159,7 °C **SmA** 170,8°C **I**; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,72$ (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,56 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz), 7,46 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 6,87 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 6,38 (s, 1H), 3,97 (t, 2H, $J = 6,8$ Hz), 2,71 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz), 1,82-1,64 (m, 4H), 1,50-1,28 (m, 8H), 0,98-0,86 (m, 6H); ^{13}C RMN (75,5 MHz, CDCl_3) $\delta = 168,8, 164,7, 159,5, 133,1, 131,8, 126,7, 125,5, 125,3, 114,6, 114,5, 99,5, 91,7, 87,5, 68,1, 31,5, 30,4, 29,1, 25,8, 25,7, 22,6, 22,3, 14,0, 13,7$.

Dados do 5-(4-((4-(nonilóxi)fenil)etnil)fenil)-3-pentilisoxazol (**19f**): Sólido branco perolado; rendimento: 84%; temperaturas de transição: **Cr** 98,0°C **CrX** 145,9°C **SmX** 155,1°C **SmA** 170,7°C **I**; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,73$ (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 7,57 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 7,47 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 6,88 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 6,39 (s, 1H), 3,97 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz), 2,71 (t, 2H, $J = 7,2$ Hz), 1,82-1,67 (m, 4H), 1,49-1,22 (m, 16H), 0,95-0,84 (m, 6H); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 168,9, 164,8, 159,5, 133,2, 131,9, 126,7, 125,6, 125,3,$

114,7, 114,6, 99,5, 91,7, 87,6, 68,1, 31,9, 31,4, 29,6, 29,4, 29,3, 29,2, 28,1, 26,1, 26,0, 22,7, 22,4, 14,2, 14,0.

6.10. ALQUILAÇÃO DOS FENÓIS

Procedimento (Síntese dos compostos **21a-c**): Utilizou-se o mesmo procedimento descrito no item **5.5**. Os produtos foram recristalizados em EtOH.

Dados do 3-(4-bromofenil)-5-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol (**21a**): Sólido branco; rendimento: 84%; temperaturas de transição: **Cr** 99 °C **CrE** 119 °C **SmA** 191 °C **I**; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,73 (m, 4H), 7,60 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 6,97 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz), 6,66 (s, 1H), 4,00 (t, 2H), 1,81 (m, 2H), 1,55-1,10 (m, 14H), 0,88 (t, 3H); ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃) δ = 210,3, 170,8, 161,9, 160,8, 132,1, 128,3, 128,2, 127,4, 124,1, 119,8, 114,9, 95,7, 68,2, 31,9, 29,6, 29,4, 29,3, 29,1, 26,0, 22,7, 14,1.

Dados do 3-(4-clorofenil)-5-(4-(octilóxi)fenil)isoxazol (**21b**): Sólido branco; rendimento: 70%; **Cr** 96,5 °C **CrE** 100,5 °C **SmA** 191,5 °C **I**; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 7,80-7,74 (m, 4H), 7,45 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 6,98 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz), 6,66 (s, 1H), 4,01 (t, 2H, *J* = 6,4 Hz), 1,84-1,77 (m, 2H), 1,50-1,23 (m, 10H), 0,89 (t, 3H, *J* = 6,4 Hz); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ = 170,8, 161,9, 160,9, 135,9, 129,2, 128,1, 127,8, 127,4, 119,8, 114,9, 95,8, 68,2, 31,8, 29,4, 29,3, 29,2, 26,0, 22,7, 14,1.

Dados do 5-(4-(octilóxi)fenil)-3-(*p*-tolil)isoxazol (**21e**): Sólido branco; rendimento: 77%; **Cr** 90,5°C **SmA** 124,3°C **N** 141,4 °C **I**; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 7,76 (m, 4H), 7,27 (d, 2H, *J* = 8,0 Hz), 6,97 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz), 6,67 (s, 1H), 4,00 (t, 2H, *J* = 6,4 Hz), 2,41 (s, 1H), 1,84-1,77 (m, 2H), 1,50-1,23 (m, 10H), 0,89 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz); ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃) δ = 170,3, 162,8, 160,7, 140,0, 129,5, 127,3, 126,7, 126,4, 120,1, 114,9, 95,9, 68,2, 31,8, 29,3, 29,2, 29,1, 26,0, 22,7, 21,4, 14,1.

6.11. ESTERIFICAÇÃO DOS FENÓIS PARA PRODUÇÃO DOS MONÔMEROS

Procedimento (Síntese dos compostos **23a-d**): Em um balão bitubulado, flambado e sob atmosfera inerte, foram adicionados o fenol **11a-d** (1 mmol), o ácido **22** (1 mmol), a 4-(dimetilamino)piridina (DMAP – 1,2 mmol), o CH₂Cl₂ seco (10 mL) e por fim a *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC – 10 mol%). A reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por aproximadamente 48 horas (acompanhou-se por CCD). Ao término, a mistura foi filtrada para remoção da ureia, lavando-se com CH₂Cl₂ (aproximadamente 50 mL). O filtrado foi extraído com HCl 1 M (2 x 20 mL), H₂O (1 x 20 mL) e NaCl_(sat) (2 x 20mL).

Adicionou-se Na_2SO_4 à fase orgânica e, após filtração, o solvente foi evaporado. Os produtos foram recristalizados adicionando-se a mínima quantidade de CH_2Cl_2 em ebulição (até dissolução completa), seguido da adição de metanol (MeOH) até turvar a solução. Os sólidos foram filtrados e lavados com MeOH gelado.

Dados 4-(3-(4-bromofenil)isoxazol-5-il)fenil 4-((11-(acrilóilóxi)undecil)óxi)benzoato (**23a**): Sólido branco; rendimento: 75%; temperaturas de transição: **Cr** 134°C **SmA** 182°C **I**; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ = 8,15 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 7,89 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 7,75 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 7,62 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 7,35 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 6,98 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 6,80 (s, 1H), 6,40 (dd, 1H, $^3J_{\text{trans}}$ = 17,2 Hz, $^2J_{\text{gem}}$ = 1,4 Hz), 6,12 (dd, 1H, $^3J_{\text{trans}}$ = 17,2 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 10,4 Hz), 5,82 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}}$ = 10,4 Hz, $^2J_{\text{gem}}$ = 1,2 Hz), 4,15 (t, 2H, J = 6,8 Hz), 4,05 (t, 2H, J = 6,4 Hz), 1,86-1,76 (m, 2H), 1,72-1,60 (m, 2H), 1,51-1,25 (m, 14H).

Dados 4-(3-(4-clorofenil)isoxazol-5-il)fenil 4-((11-(acrilóilóxi)undecil)óxi)benzoato (**23b**): Sólido branco; rendimento: 88%; temperaturas de transição: **Cr** 122 °C **SmA** 214 °C **I**; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ = 8,15 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 7,89 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 7,81 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 7,46 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 7,35 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 6,98 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 6,80 (s, 1H), 6,40 (dd, 1H, $^3J_{\text{trans}}$ = 17,2 Hz, $^2J_{\text{gem}}$ = 1,4 Hz), 6,12 (dd, 1H, $^3J_{\text{trans}}$ = 17,2 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 10,4 Hz), 5,82 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}}$ = 10,4 Hz, $^2J_{\text{gem}}$ = 1,6 Hz), 4,16 (t, 2H, J = 6,4 Hz), 4,05 (t, 2H, J = 6,4 Hz), 1,86-1,77 (m, 2H), 1,72-1,54 (m, 2H), 1,51-1,20 (m, 14H).

Dados 4-(3-(4-nitrofenil)isoxazol-5-il)fenil 4-((11-(acrilóilóxi)undecil)óxi)benzoato (**23d**): Sólido bege; rendimento: 81%; temperaturas de transição: **Cr** 112°C **SmA** 265°C (degradou); ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ = 8,36 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 8,15 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 8,06 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 7,91 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 7,38 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 6,99 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 6,90 (s, 1H), 6,40 (dd, 1H, $^3J_{\text{trans}}$ = 17,2 Hz, $^2J_{\text{gem}}$ = 1,6 Hz), 6,13 (dd, 1H, $^3J_{\text{trans}}$ = 17,6 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 10,4 Hz), 5,82 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}}$ = 10,4 Hz, $^2J_{\text{gem}}$ = 1,6 Hz), 4,16 (t, 2H, J = 6,4 Hz), 4,06 (t, 2H, J = 6,4 Hz), 1,87-1,80 (m, 2H), 1,71-1,60 (m, 2H), 1,52-1,25 (m, 14H).

Dados 4-(3-(*p*-tolil)isoxazol-5-il)fenil 4-((11-(acrilóilóxi)undecil)óxi)benzoato (**23e**): Sólido branco; rendimento: 83%; : **Cr** 111°C **SmA** 176°C **N** 208°C **I**; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ = 8,15 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 7,89 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 7,76 (d, 2H, J = 8,0 Hz), 7,34 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 7,29 (d, 2H, J = 8,0 Hz), 6,98 (d, 2H, J = 9,2 Hz), 6,80 (s, 1H), 6,40 (dd, 1H, $^3J_{\text{trans}}$ = 17,2 Hz, $^2J_{\text{gem}}$ = 1,6 Hz), 6,12 (dd, 1H, $^3J_{\text{trans}}$ = 17,6 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 10,4 Hz), 5,82 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}}$ = 10,4 Hz, $^2J_{\text{gem}}$ = 1,2 Hz), 4,15 (t, 2H, J = 6,8 Hz), 4,05 (t, 2H, J = 6,8 Hz), 2,42 (s, 1H), 1,86-1,79 (m, 2H), 1,71-1,60 (m, 2H), 1,51-1,23 (m, 14H).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. de Gennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 645.
2. Madhusudana, N.V. *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 1173.
3. Francescangeli, O.; Samulski, E. T. *Soft Matter* **2010**, *6*, 2413.
4. (a) Choi, S. W.; Izumi, T.; Hoshino, Y.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Watanabe, J.; Takezoe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1382. (b) Seltmann, J.; Müller, K.; Klein, S.; Lehmann, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6680. (c) Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawab T.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231.
5. Han, J.; Chang, Xiao-Y.; Zhu, Li-R.; Wang, Yan-M.; Meng, Ji-B.; Lai, Siu-W.; Chui, Sin-Y. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 1379.
6. Dingemans, T. J.; Madsen, L. A.; Zafiroopoulos, N. A.; Lin, W.; Samulski E.T. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2006**, *364*, 2681.
7. Vilela, G. D.; da Rosa, R. R.; Schneider, P. H.; Bechtold, I. H.; Eccher, J.; Merlo, A. A. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6569.
8. Gallardo, H.; Bryk, F. R.; Vieira, A. A.; Frizon, T. E.; Conte, G.; Souza, B. S.; Eccher, J.; Bechtold, I. H.; *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 839.
9. Tavares, A.; Ritter, O. M. S.; Vasconcelos, U. B.; Arruda, B. C.; Schrader, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A. *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 159.
10. Tavares, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 889.
11. Watanabe, K.; Taniguchi, E. *Agric. Biol. Chem.* **1986**, *50*, 2591.
12. (a) Yu, B. C.; Shirai, Y.; Tour, J. M.; *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10303. (b) Chanteau, S. H.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8750.
13. (a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457 (b) Suzuki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6723. (c) Liu, L.; Zhang, Y.; Wang, Y. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6122.
14. Vasconcelos, U. B.; Dalmolin, E.; Merlo, A. A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1027.
15. Percec, V. *Macromol. Symp.* **1997**, *117*, 267.
16. Reinitzer, F. *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421.
17. a) Dunmur, D.; Sluckin, T. *Soap, Science, and Flat-screen TVs: a history of liquid crystals*, Oxford University Press; **2011**, pp 17. b) Lehmann, O. *Zeitsch. f. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 462.
18. Gatermann, L.; Ritschke, A. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1738.
19. Tammann, G. *Ann. d. Physik* **1901**, *309*, 524.
20. Schenck, R. *Zeitsch. f. Elektrochemie* **1905**, *11*, 951.

21. a) Vorländer, D. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 803. b) Vorländer, D. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 1970.
22. Friedel, G. *Annales de Physique* **1922**, 18, 273.
23. Demus, D.; Googby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals - Fundamentals*, Wiley-VCH: Weinheim: New York; **1998**.
24. Cristaldi, D. J. R. et al., *Liquid Crystal Display Drivers*, Springer Science+Business Media B.V.; **2009**, p. 33.
25. Gray, G. W.; Harrison, K. J.; Nash, J. A. *Electronics Lett.* **1973**, 9, 130.
26. Ros, M. B.; Serrano, J. L.; de la Fuente, M. R.; Folcia, C. L. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 5093.
27. a) Tschierske, C. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* **2002**, 7, 355. b) Bagheri, S. R.; Bazyleva, A.; Gray, M. R.; McCaffrey, W. C.; Shaw, J. M. *Energy Fuels* **2010**, 24, 4327.
28. Singh, S.; Dunmur, D. A.; *Liquid Crystals: fundamentals*, World Scientific: Singapore; **2002**, p. 504.
29. a) Yamada, M.; Itoh, T.; Nakagawa, R.; Hirao, A.; Nakahama, S.; Watanabe, J. *Macromolecules* **1999**, 32, 282. b) Pereira, F. V.; Merlo, A. A.; da Silveira, N. P. *Polymer* **2002**, 43, 3901. c) Noirez, L.; Boeffel, C.; Daoud-Aladine, A. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 1453. d) Passo, J. A.; Vilela, G. D.; Schneider, P. H.; Ritter, O. M. S.; Merlo, A. A. *Liq. Cryst.* **2008**, 35, 833.
30. Merlo, A. A.; Gallardo, H.; Taylor, T. R. *Química Nova* **2001**, 24, 354.
31. a) Demus, D., Richter, L. *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim: VCH; **1978**. b) Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim: Wiley-VCH; **2003**.
32. a) Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485. b) Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2647.
33. Yelamaggad, C. V.; Shashikala, I.; Rao, D. S. S.; Prasad, S. K. *Liq. Cryst.* **2004**, 31, 1027.
34. a) Saez, I. M.; Goodby, J. W. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 26. b) Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2647. c) Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485. d) Gorecka, E.; D.; Mieczkowski, J.; Matraszek, J.; Guillon, D.; Donnio, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15946.
35. a) Balamurugan, S.; Kannan, P.; Yadupati, K.; Roy, A. *J. Mol. Struct.* **2011**, 1001, 118. b) Nguyen, H. T.; Bedel, J. P.; Rouillon, J. C.; Marcerou, J. P.; Achard, M. F. *Pramana – J. Phys.* **2003**, 61, 2, 395. c) Kohout, M.; Tuma, J.; Svoboda, J.; Novotná, V.; Gorecka, E.; Pocięcha, D. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 4962. d) Pelzl, G.; Diele, S.; Weissflog, W.

- Adv. Mater.* **1998**, *11*, 707. e) Bedel, J. P.; Rouillon, J. C.; Marcerou, J. P.; Laguerre, M. Nguyen, H. T.; Achard, M. F. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2214. f) Choi, E-J.; Ahn, J-C.; Chien, L-C.; Lee, C-K.; Zin, W-C.; Kim, D-C.; Shin, S-T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1, 71.
36. Mathews, M.; Zola, R. S.; Yang, D-k.; Li, Q. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2098.
37. Haertling, G. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 797.
38. Tschierske, C.; Photinos, D. J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4263.
39. a) Takezoe, H.; Takanishi, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 2A, 597. b) Niwano, H.; Nakata, M.; Thisayukta, J.; Link, D. R.; Takezoe, H.; Watanabe, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 39, 14889.
40. Huang, Y. M.; Qing-L. M. *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 1119.
41. Weissflog, W. *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 1081.
42. Murthy, H. N. S.; Sadashiva, B. K. *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1223.
43. Reddy, R. A.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 907.
44. a) Walba, D. M.; Korblova, E.; Shao, R.; Macelellan, J. E.; Link, D. R.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. *Science*, **2000**, *288*, 2181. (b) Choi, S. W.; Kang, S.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Watanabe, J.; Takezoe, H. *Chirality* **2007**, *19*, 250.
45. a) Shen, D.; Diele, S.; Wirt, I.; Tschierske, C. *Chem. Commun.* **1998**, 2573. b) Alaasara, M.; Prehma, M.; Tschierske, C. *Liq. Cryst.* **2013**, *40*, 656.
46. Elamain, O.; Hegde, G.; Komitov, L. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 023301 (1-3).
47. a) Vorländer, D. *Zeit. Phys. Chem.* **1923**, *105*, 211. b) Bruce, D.; Heyns, K.; Vill, V. *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 813.
48. a) Shanker, G.; Tschierske, C. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8635. b) Gallardo, H.; Cristiano, R.; Vieira, A. A.; Neves Filho, R. A. W.; Srivastava, R. M. *Synthesis* **2008**, 605.
49. a) Seed, A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 2046. b) Zafiroopoulos, N. A.; Choi, E-J.; Digemans, T.; Lin, W.; Samulski, E. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3821.
50. a) Belaisaoui, A.; Cowling, S. J.; Goodby, J. W. *Liq. Cryst.* **2013**, *40*, 421. b) Vita, F.; Placentino, I. F.; Ferrero, C.; Singh, G.; Samulski, E. T.; Francescangeli, O. *Soft Matter* **2013**, *9*, 6475. c) Kang, S.; Saito, Y.; Watanabe, N.; Tokita, M.; Takanishi, Y.; Takezoe, H.; Watanabe, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11, 5205.
51. a) Bezborodov, V.; Kauhanka, N.; Lapanik, V. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *411*, 103/[1145].

52. a) Haino, T.; Tanaka, M.; Ideta, K.; Kubo, K.; Morib, A.; Fukazawa, Y. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2277. b) Kovganko, V. N.; Kovganko, N. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 243.
53. a) Bandiera, T.; Grunanger, P.; Albini, F. Marinone. *J. of Heterocyclic Chem.* **1992**, *29*, 1423. b) Kidwai, M.; Kukreja, S.; Thakur, R. *Lett. Org. Chem.* **2006**, *3*, 135. c) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*; 2nd ed., Oxford University Press: New York; **2012**, p. 772. d) Kuo, H-M.; Tsai, S-L.; Lee, G-H.; Sheu, H-S.; Lai, C. K. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 618. e) Heaney, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3043. f) Waldo, J. P.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 23, 5203. g) Ahmed, M. S. M.; Kobayashi, K.; Mori, A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 20, 4487.
54. a) Houk, K. N.; Sims, J.; Watts, C. R.; Luskus, L. J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7301. b) Merlo, A. A. *Reações pericíclicas: uma sinfonia de moléculas e elétrons*; Editora UFRGS: Porto Alegre; **2012**, p. 167.
55. a) Giménez, R.; Piñol, M.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1377. b) Lyndon, D. P.; Porrès, L.; Beeby, A.; Marder, T. B.; Low, P. J. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 972.
56. a) Merlo, A. A.; Braun, J. E.; Vasconcelos, U.; Ely, F.; Gallardo, H.; *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 657. b) Vasconcelos, U. B.; Merlo, A. A. *Synthesis* **2006**, *7*, 1141. c) Vasconcelos, U. B.; Vilela, G. D.; Schrader, A.; Borges, A. C. A.; Merlo, A. A. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4619.
57. Seto, K.; Shimojitosho, H.; Imazaki, H.; Matsubara, H.; Takahashi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1020.
58. Sonogashira, K.; Tohda, Y. Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467.
59. Giménez, R.; Piñol, M.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1377.
60. Nguyen, T., Molinie, P., Destruel, P. *Organic and Polymer-Based Light-Emitting Diodes*. In: Nalwa, H. S. (Ed.). *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. San Diego: Academic Press; **2001**, *10*, 1, 3.
61. a) Pavia, D. L.; Lampamn, G. M.; Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry*. 3rd ed., USA: Thomson; **2001**, 579 p. b) Silverstein, R. M. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 3^a Ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; **1979**, 203.
62. Crosby, G. A.; Demas, J. N. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
63. Shriner, R. L.; Hermann, C. K. F.; Morrill, T. C.; Curtin, D. Y.; Fuson, R. C.; *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 8th ed., John Wiley and Sons, Inc: New York; **2004**, p. 374.

64. Levy, G. C.; Lichter, R. L.; Nelson, G. L.; *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Wiley-Interscience: New York; **1980**, p. 55.
65. Hawkes, G. E.; Herwig, K.; Roberts, J. D. *J. Org. Chem.*, **1974**, *39*, 1017.
66. Sharghi, H.; Sarvari, M. H. *Synlett* **2001**, 99.
67. Kamal, A.; Bharathi, E. V.; Reddy, J. S.; Ramaiah, M. J.; Dastagiri, D.; Reddy, M. K.; Viswanath, A.; Reddy, T. L.; Shaik, T. B.; Pushpavalli S. N. C. V. L.; Bhadra, M. P. *Euro. J. of Med. Chem.* **2011**, *46*, 691.
68. Ritter, O. M. S.; Giacomelli, F. C.; Passo, J. A.; Silveira, N. P.; Merlo, A. A. *Polymer Bull.* **2006**, *56*, 549.
69. Liu, K.-C.; Shelton, B. R.; Howe, R. K. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3916.
70. Hansen, E. C.; Levent, M.; Connolly, T. J. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 574.
71. Yu, Z-X.; Caramella, P.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15420.
72. Quadrelli, P.; Lunghi, F.; Bovio, B.; Gautschi, W.; Caramella, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1418.
73. a) De Sarlo, F. *J.C.S. Perkin I* **1974**, 1951. b) De Sarlo, F.; Guarna, A. *J.C.S. Perkin I* **1976**, 1825.
74. Bezborodov, V. S.; M. M. Kauhanka, M. M.; Lapanik, V. I. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 297.
75. (a) Barco, A.; Benetti, S.; Pollini, P. *Synthesis* **1977**, *12*, 837. (b) Fatiadi, A. J. *Synthesis* **1976**, *65*, 133.
76. McOmie, J. F. W.; *Protective Groups in Organic Chemistry*, Plenum Press, London and New York, **1973**.
77. Ho, T. I.; Wang, Y.-H.; Elangovan, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841.
78. Lemaur, V.; Bouzakraoui, S.; Olivier, Y.; Brocorens, P.; Burhin, C.; El Beghdadi, J.; Martin-Hoyas, A.; Jonas, A. M.; Serban, D. A.; Vlad, A.; Boucher, N.; Leroy, J.; Sferrazza, M.; Mouthuy, P-O.; Melinte, S.; Sergeev, S.; Geerts, Y.; Lazzaroni, R.; Cornil, J.; Nysten, B. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4617.
79. Passo, J. A.; Vilela, G. D.; Schneider, P. H.; Ritter, O. M. S.; Merlo, A. A. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 833.

7. ANEXOS

Anexo 1. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 2a	96
Anexo 2. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 2a	96
Anexo 3. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 2b	97
Anexo 4. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 2b	97
Anexo 5. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 2c	98
Anexo 6. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5MHz) do composto 2c	98
Anexo 7. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 2d	99
Anexo 8. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 2d	99
Anexo 9. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 2e	100
Anexo 10. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 2e	100
Anexo 11. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 4a	101
Anexo 12. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 4a	101
Anexo 13. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 4b	102
Anexo 14. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 4b	102
Anexo 15. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 4c	103
Anexo 16. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 4c	103
Anexo 17. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 4d	104
Anexo 18. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 4d	104
Anexo 19. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 4e	105
Anexo 20. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 4e	105
Anexo 21. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 5a	106
Anexo 22. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 5a	106
Anexo 23. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 5b	107
Anexo 24. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 5c	108
Anexo 25. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 5c	108
Anexo 26. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 5d	109
Anexo 27. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 5d	109
Anexo 28. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 5e	110
Anexo 29. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 5e	110
Anexo 30. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7c	111
Anexo 31. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 7c	111
Anexo 32. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 9a	112
Anexo 33. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 9a	112

Anexo 34. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 9b	113
Anexo 35. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 9b	113
Anexo 36. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 9c	114
Anexo 37. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 9c	114
Anexo 38. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 9d	115
Anexo 39. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 9d	115
Anexo 40. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 9e	116
Anexo 41. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 9e	116
Anexo 42. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 9g	117
Anexo 43. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 9g	117
Anexo 44. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 10a	118
Anexo 45. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 10a	118
Anexo 46. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 10b	119
Anexo 47. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 10b	119
Anexo 48. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 10c	120
Anexo 49. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 10c	120
Anexo 50. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 10e	121
Anexo 51. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 10e	121
Anexo 52. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 3 gotas de $\text{DMSO } d^6$) do composto 11a	122
Anexo 53. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz, 3 gotas de $\text{DMSO } d^6$) do composto 11a	122
Anexo 54. Espectro de RMN de ^1H (Acetona d^6 , 300 MHz) do composto 11b	123
Anexo 55. Espectro de RMN de ^{13}C (Acetona d^6 , 75,5 MHz) do composto 11b	123
Anexo 56. Espectro de RMN de ^{13}C (Acetona d^6 , 75,5 MHz) do composto 11c	124
Anexo 57. Espectro de RMN de ^1H (Acetona d^6 , 300 MHz) do composto 11e	125
Anexo 58. Espectro de RMN de ^{13}C (Acetona d^6 , 75,5 MHz) do composto 11e	125
Anexo 59. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 19a	126
Anexo 60. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 19a	126
Anexo 61. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 19b	127
Anexo 62. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 19b	127
Anexo 63. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 19c	128
Anexo 64. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 19c	128
Anexo 65. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 19d	129

Anexo 66. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 19d	129
Anexo 67. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 19e	130
Anexo 68. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 19e	130
Anexo 69. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 19f	131
Anexo 70. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 19f	131
Anexo 71. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 19g	132
Anexo 72. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 19g	132
Anexo 73. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 19h	133
Anexo 74. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 19h	133
Anexo 75. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 19i	134
Anexo 76. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 19i	134
Anexo 77. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 19j	135
Anexo 78. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 19j	135
Anexo 79. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 21b	136
Anexo 80. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 21b	136
Anexo 81. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 21c	137
Anexo 82. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 21e	138
Anexo 83. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 21e	138
Anexo 84. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 23b	139
Anexo 85. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 23d	139
Anexo 86. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 23e	140
Anexo 87. Termograma de DSC do composto 19a	141
Anexo 88. Termograma de DSC do composto 19b	141
Anexo 89. Termograma de DSC do composto 19c	142
Anexo 90. Termograma de DSC do composto 19d	142
Anexo 91. Termograma de DSC do composto 19e	143
Anexo 92. Termograma de DSC do composto 19f	143
Anexo 93. Termograma de DSC do composto 19g	144
Anexo 94. Termograma de DSC do composto 19h	144
Anexo 95. Termograma de DSC do composto 19i	145
Anexo 96. Termograma de DSC do composto 19j	145
Anexo 97. Termograma de DSC do composto 21b	146
Anexo 98. Termograma de DSC do composto 21c	146
Anexo 99. Termograma de DSC do composto 21e	147

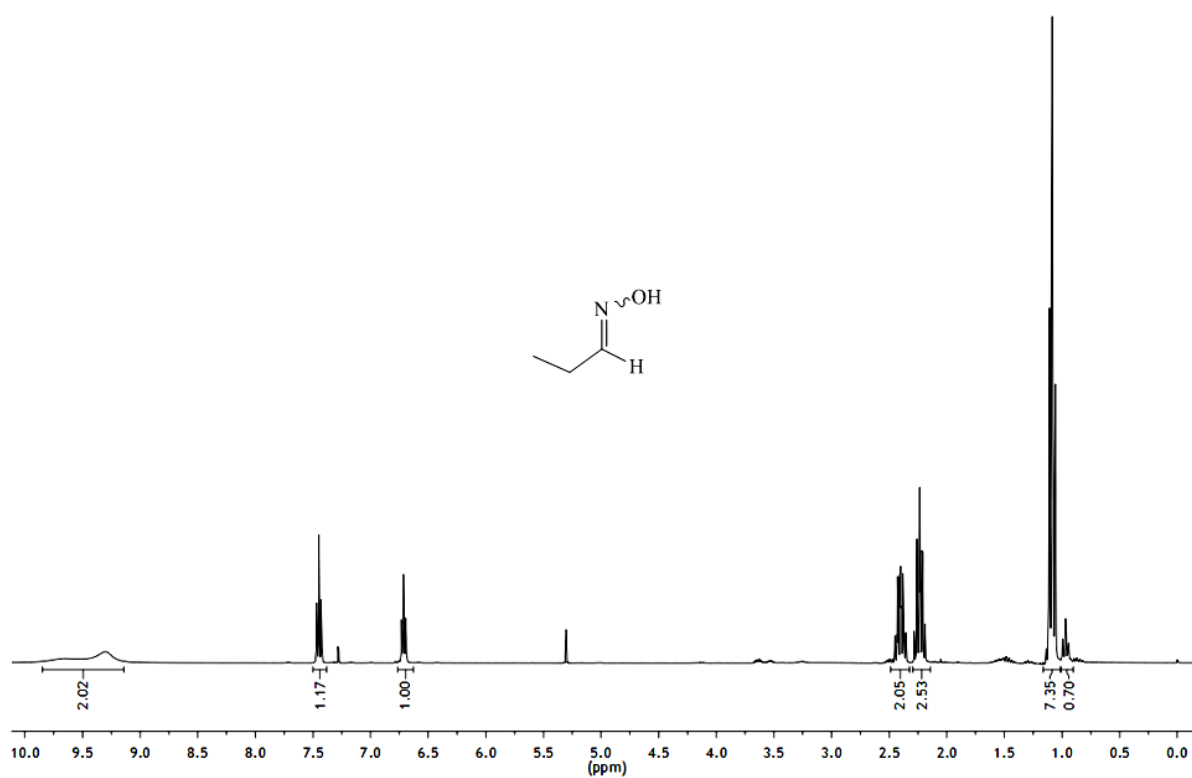
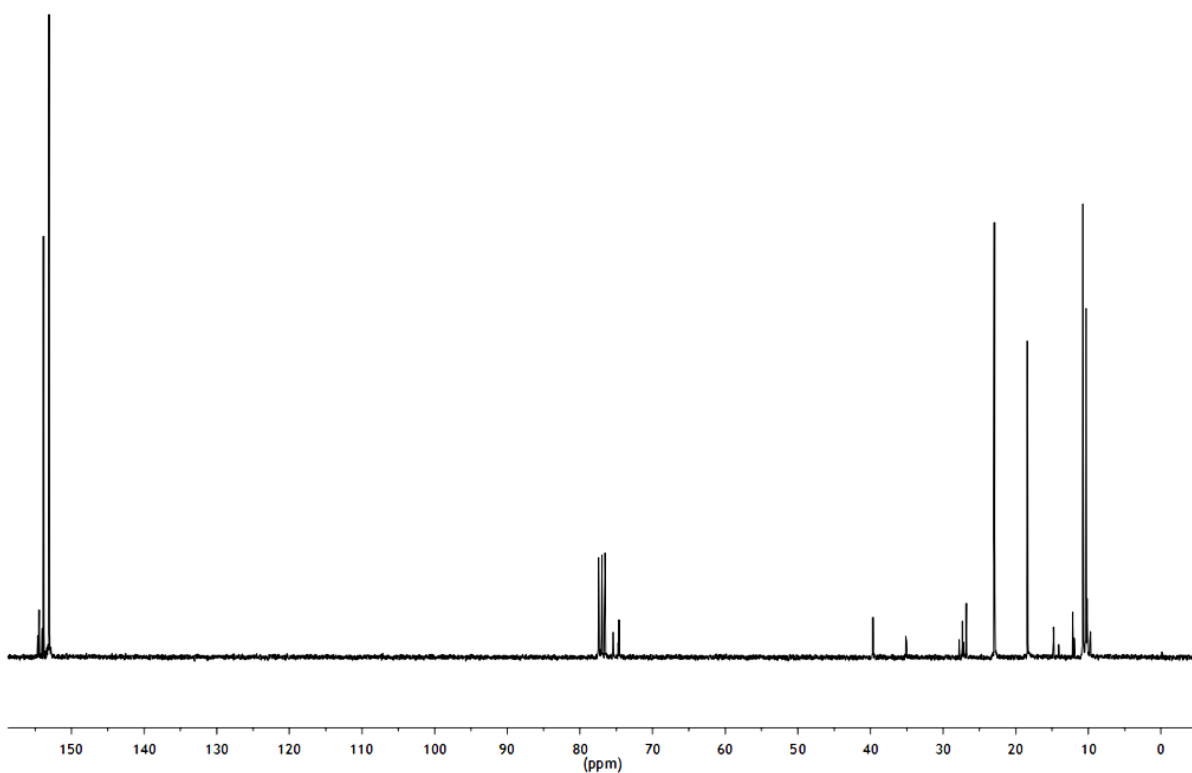
Anexo 100. Termograma de DSC do composto **23a** (Valores do segundo ciclo com borda).
..... 148

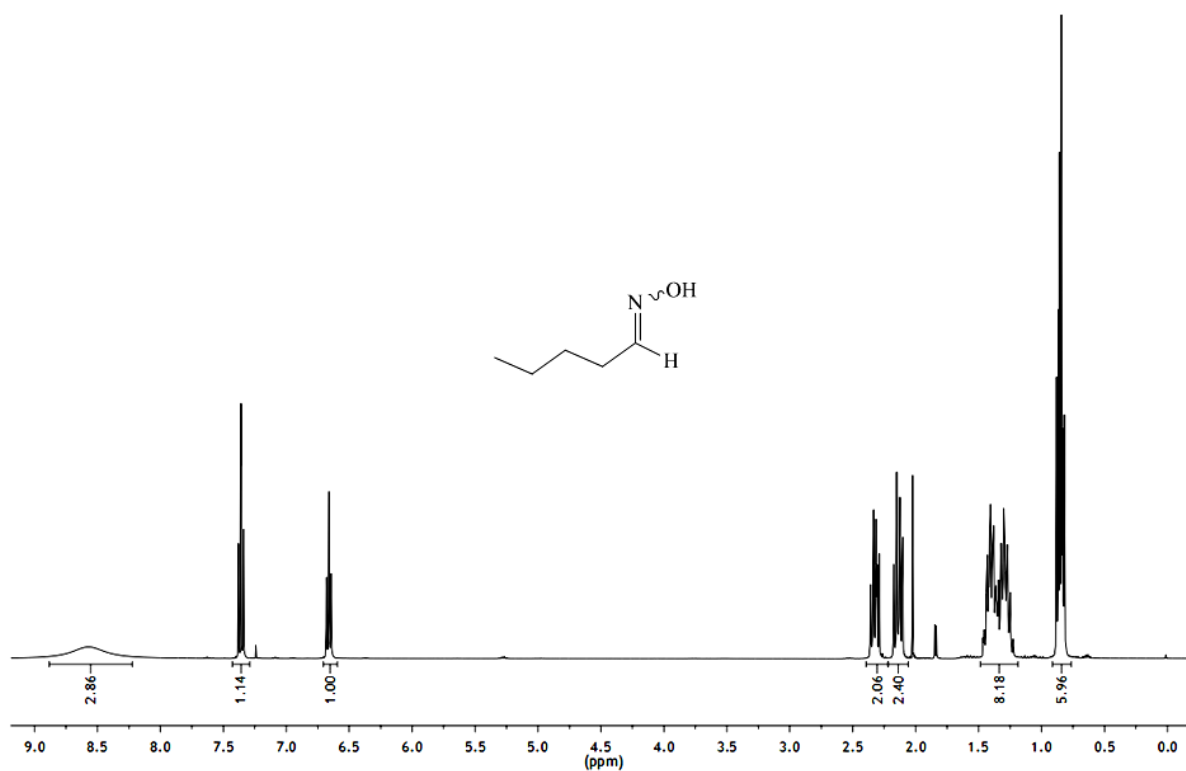
Anexo 101. Termograma de DSC do composto **23b** (Valores do segundo ciclo com borda).
..... 148

Anexo 102. Termograma de DSC do composto **23d** (Valores do segundo ciclo com borda).
..... 149

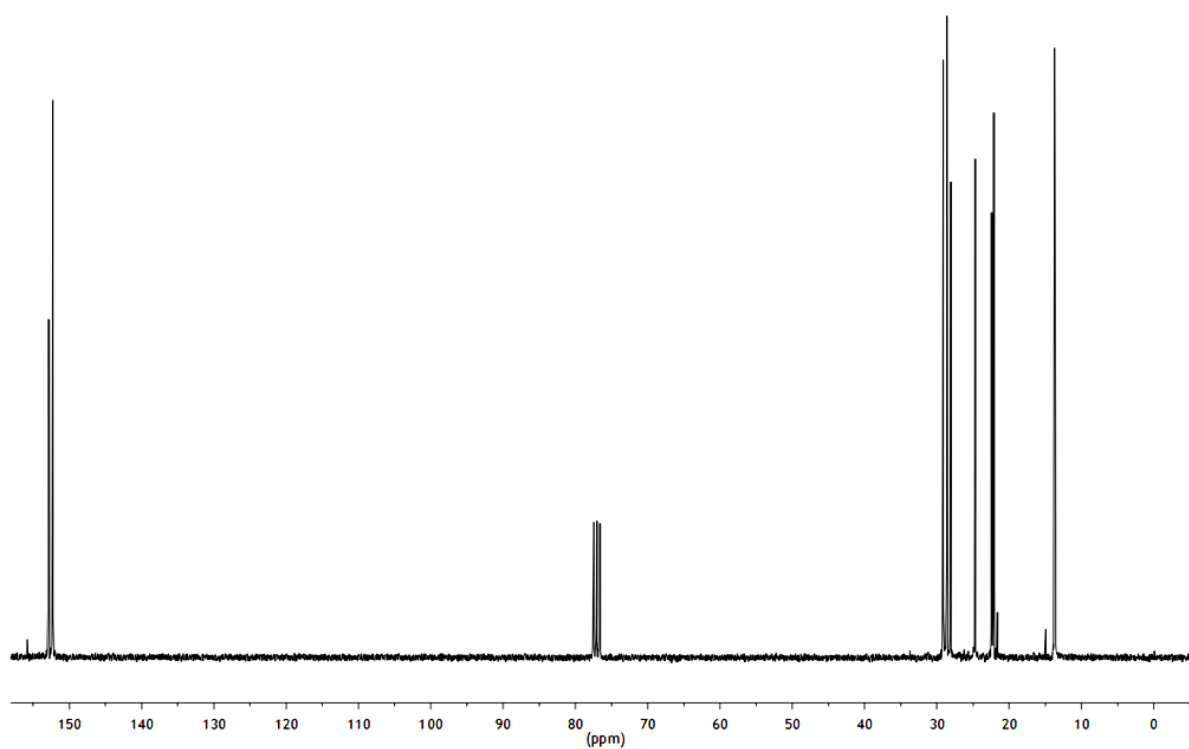
Anexo 103. Termograma de DSC do composto **23e** (Valores do segundo ciclo com borda).
..... 149

7.1. ESPECTROS

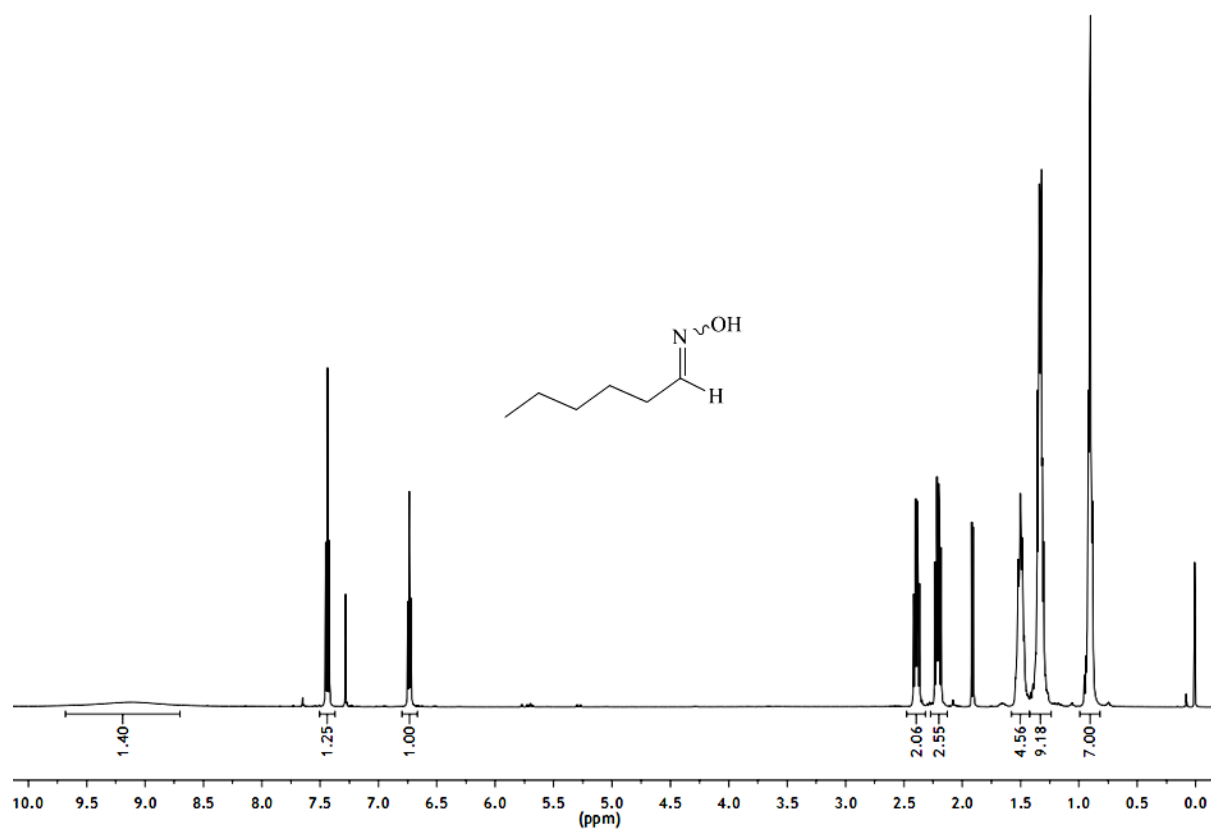
Anexo 1. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **2a**.Anexo 2. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **2a**.



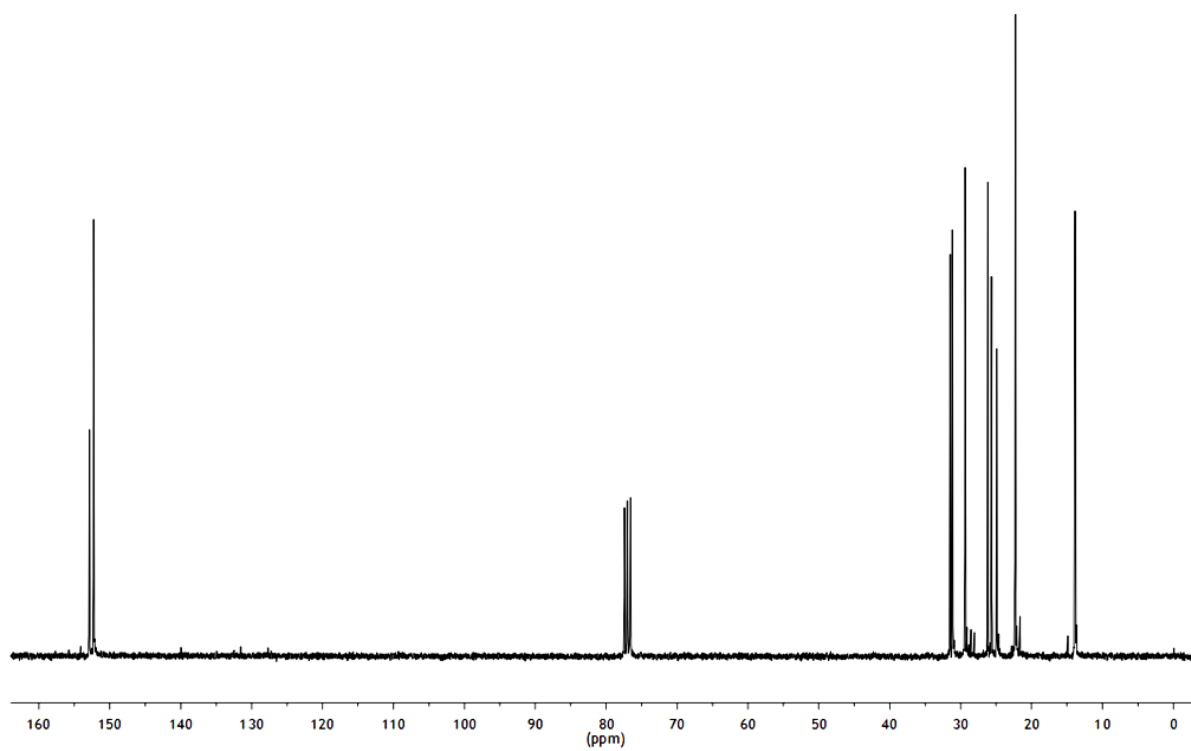
Anexo 3. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **2b**.



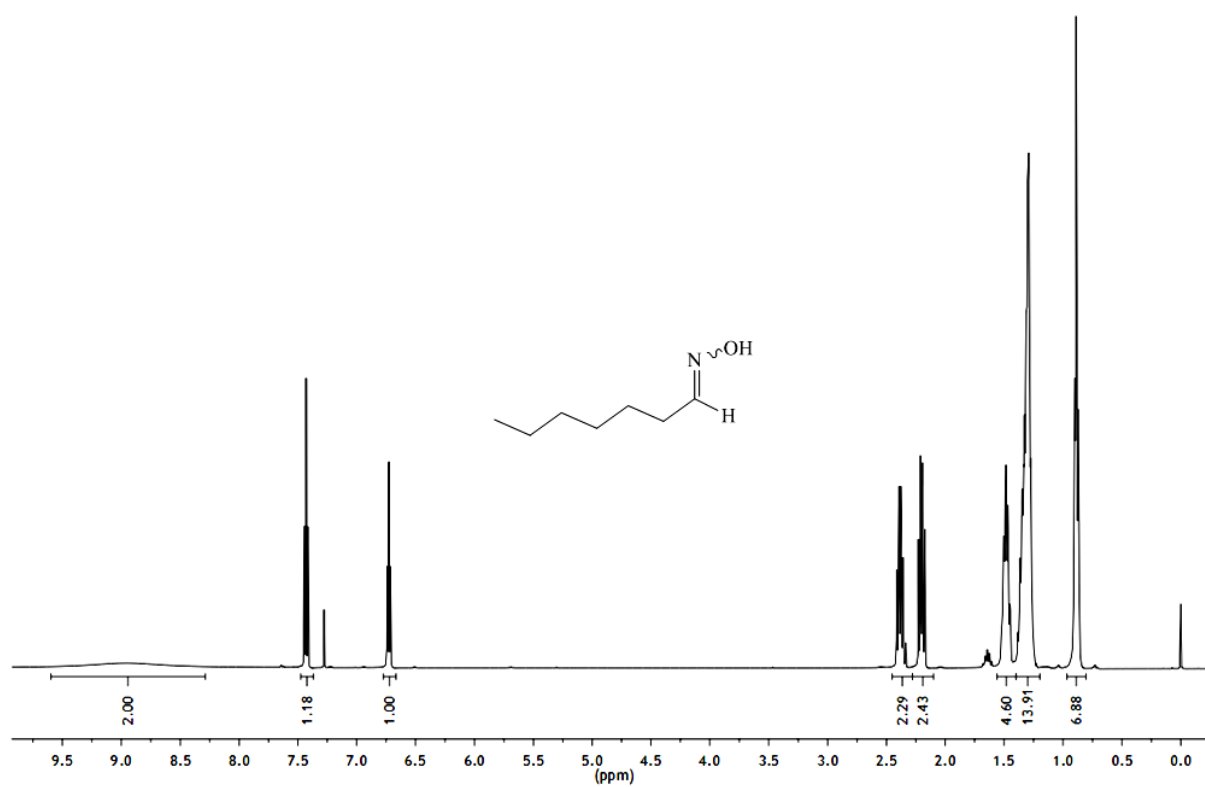
Anexo 4. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **2b**.



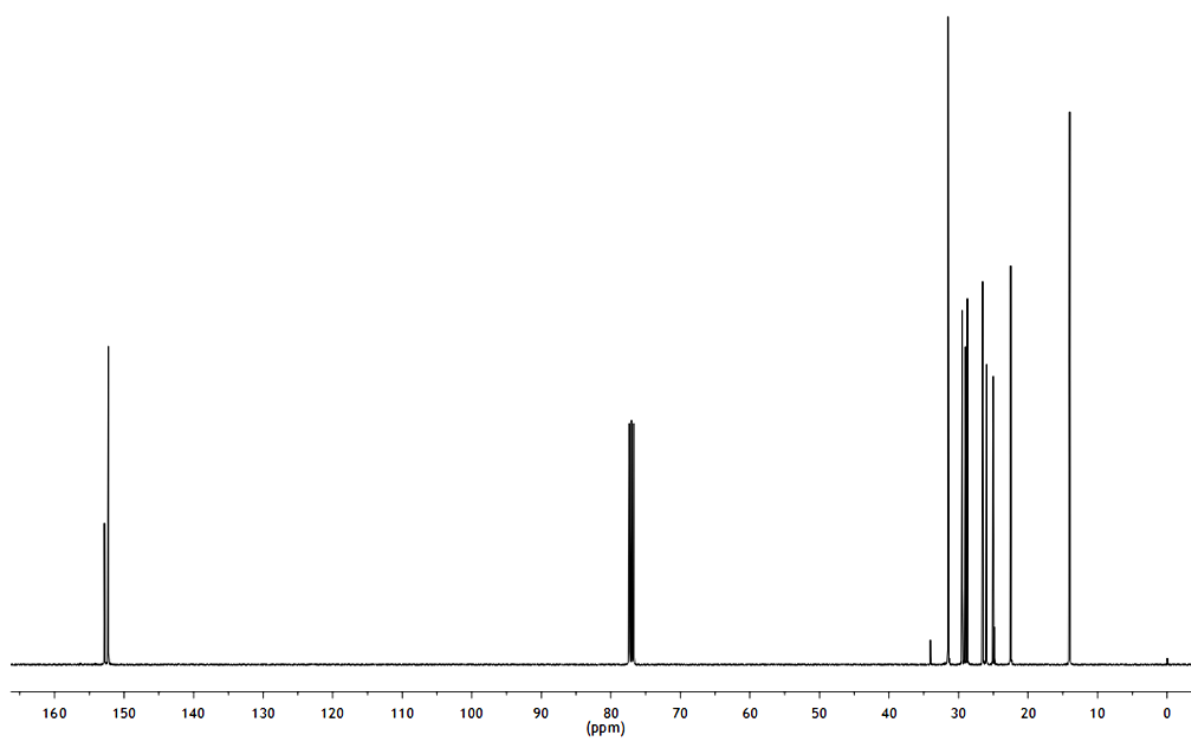
Anexo 5. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **2c**.



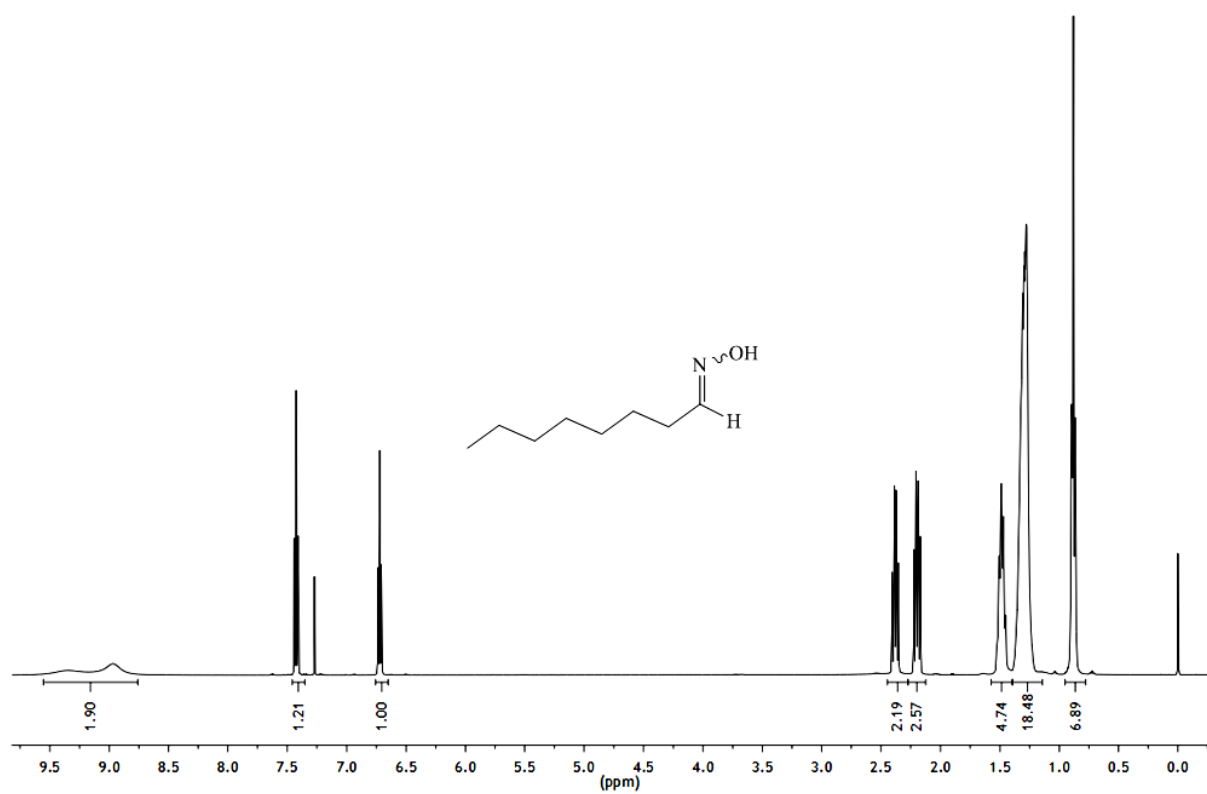
Anexo 6. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5MHz) do composto **2c**.



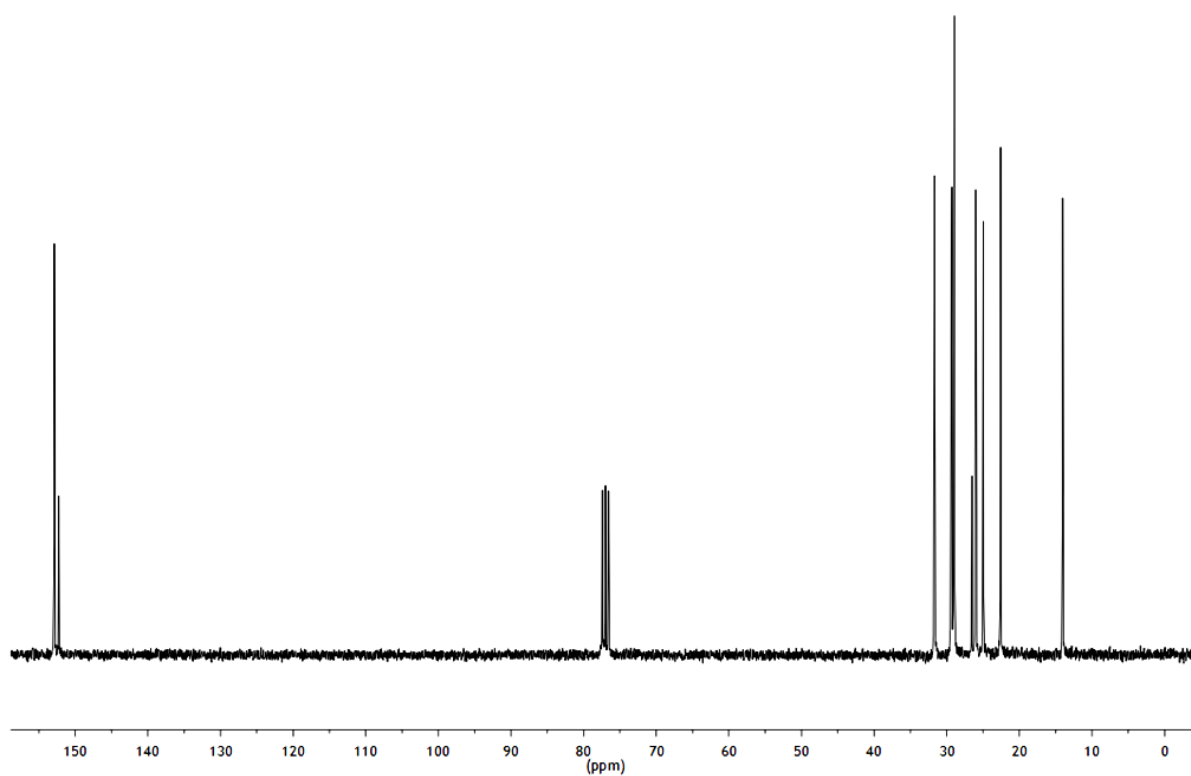
Anexo 7. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **2d**.



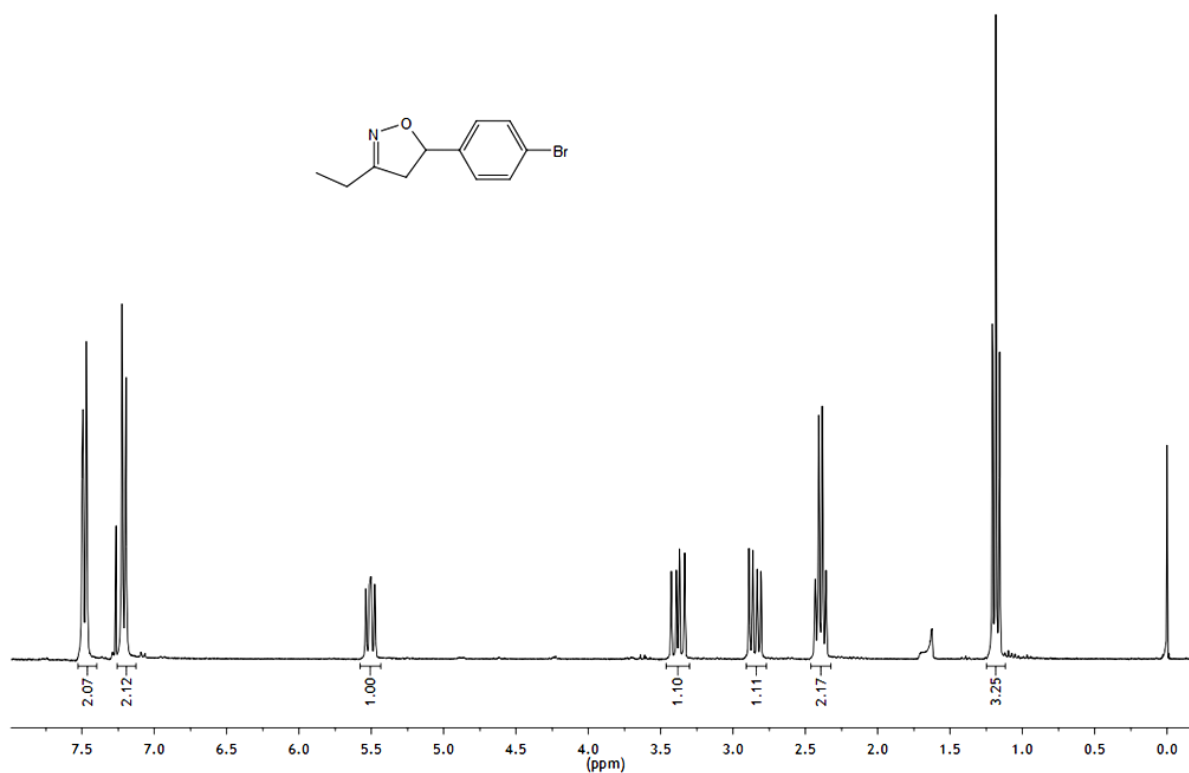
Anexo 8. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **2d**.



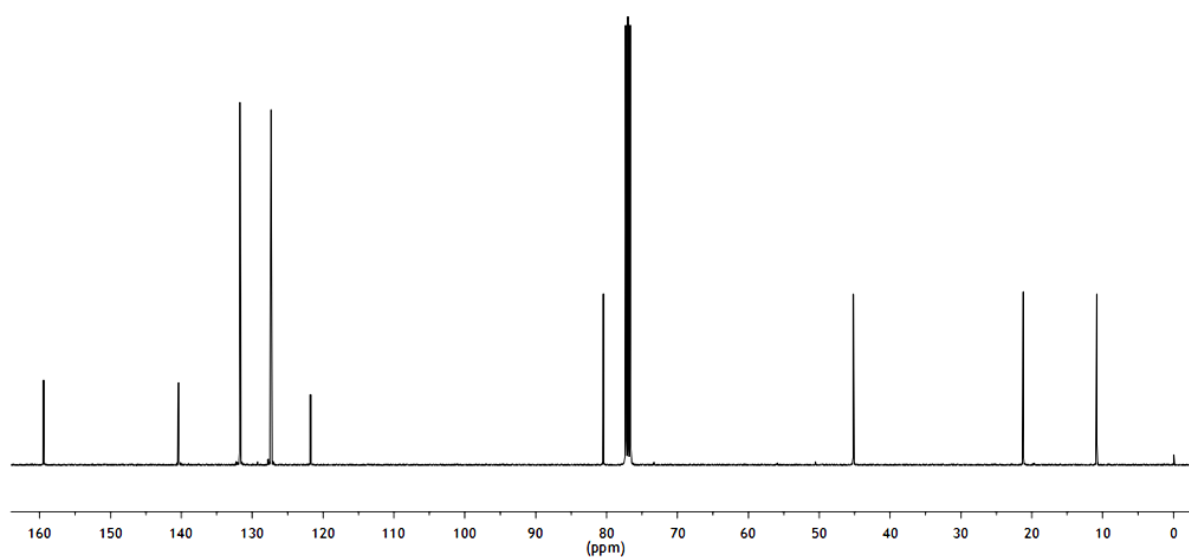
Anexo 9. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **2e**.



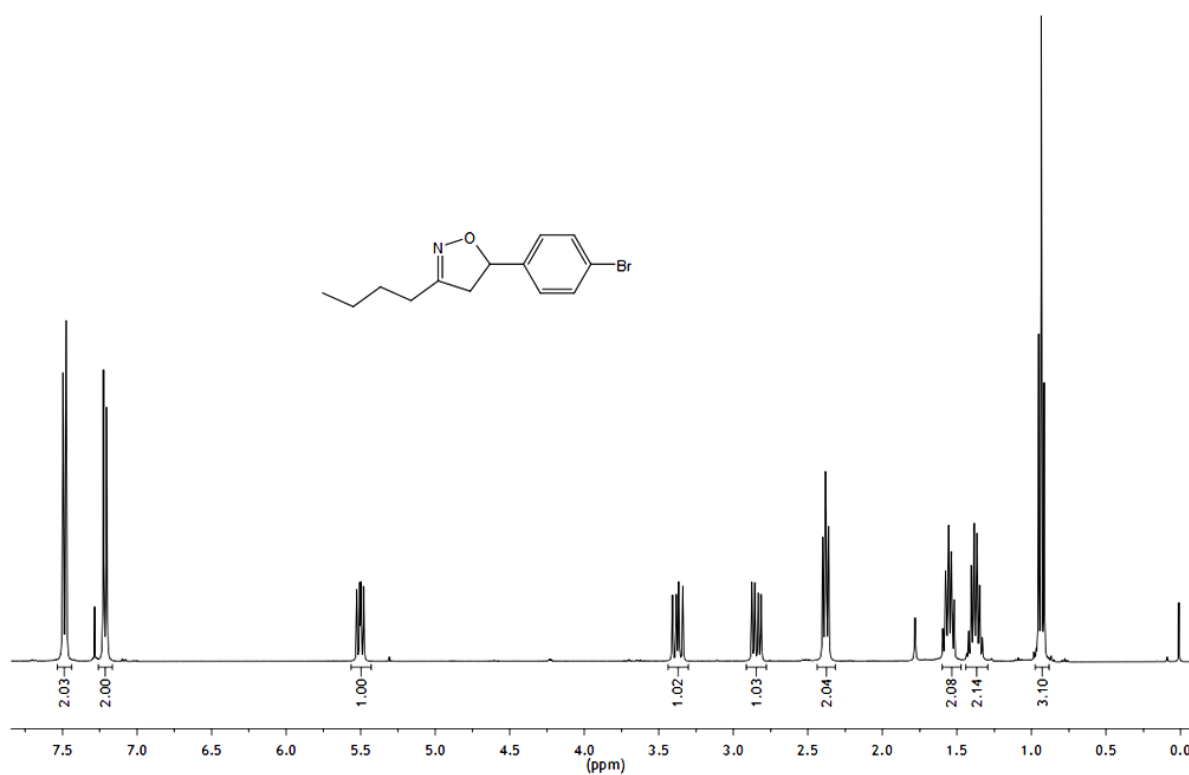
Anexo 10. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **2e**.



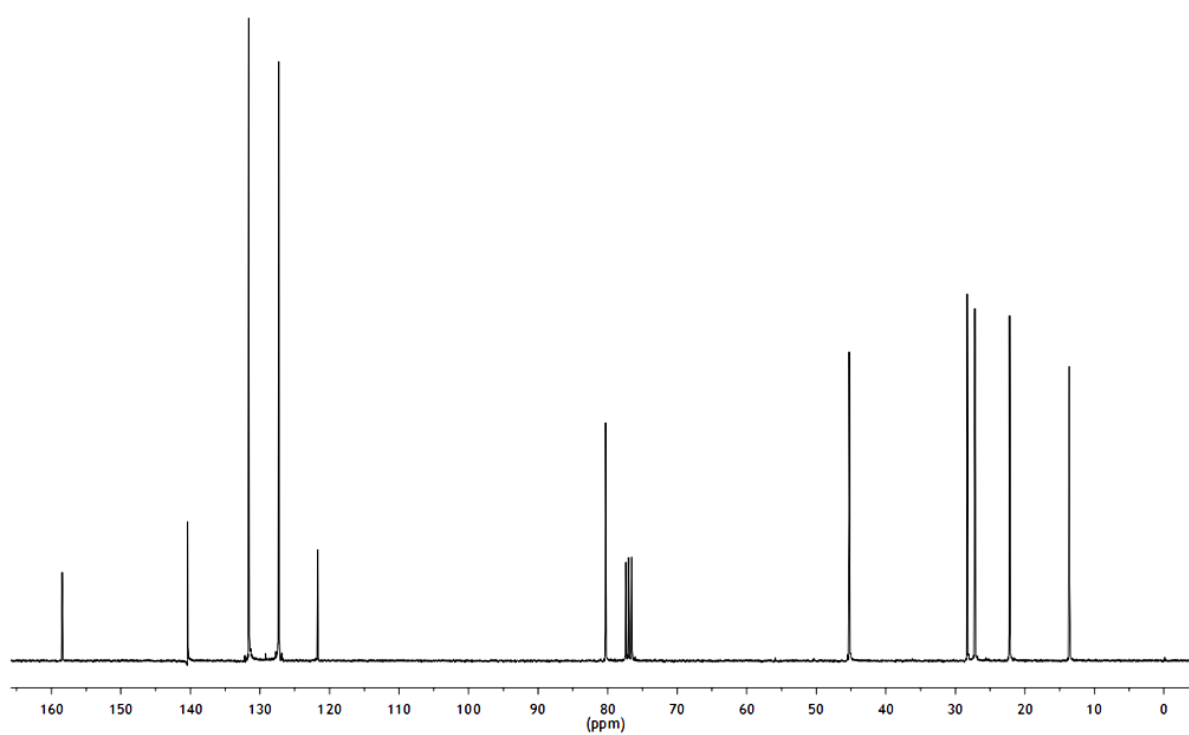
Anexo 11. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **4a**.



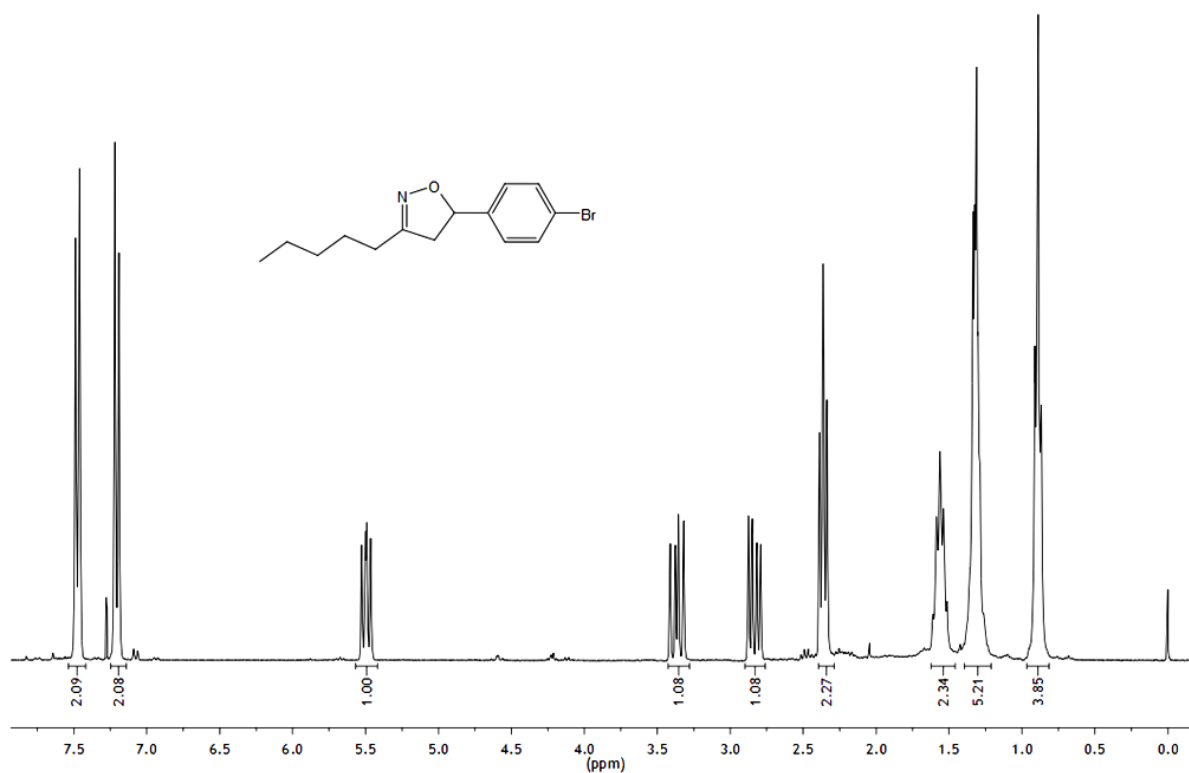
Anexo 12. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **4a**.



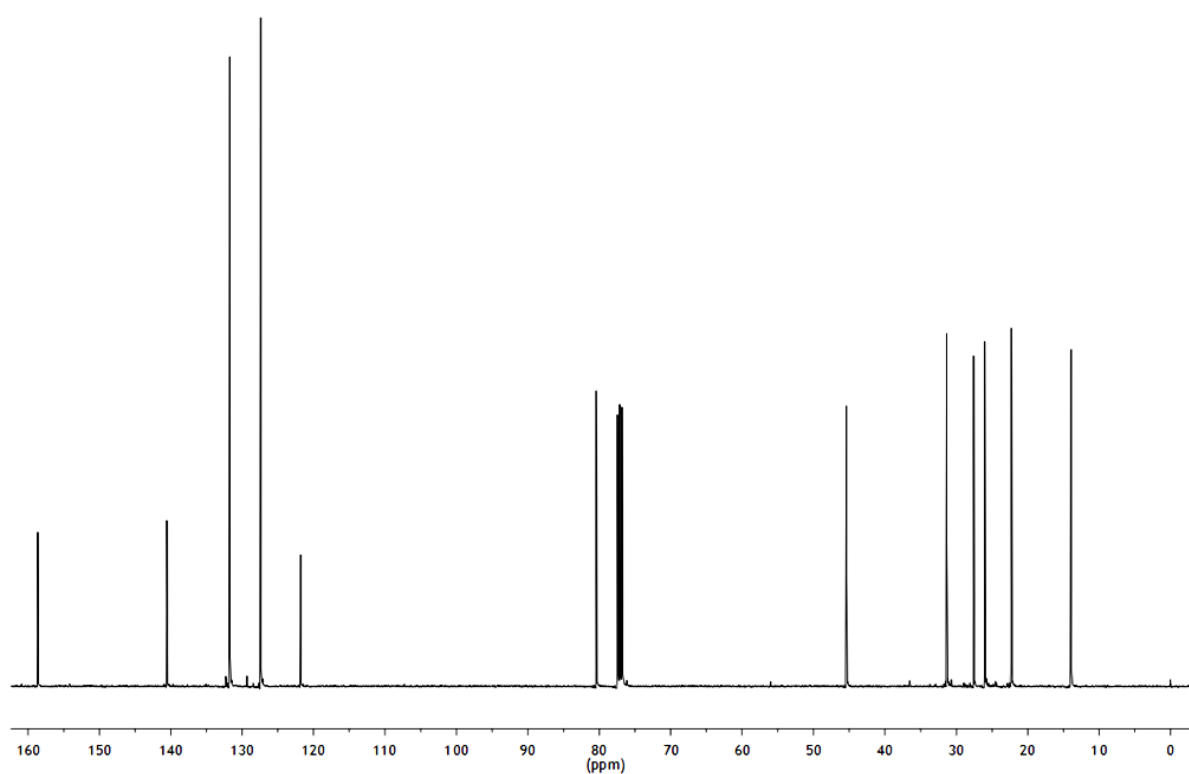
Anexo 13. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **4b**.



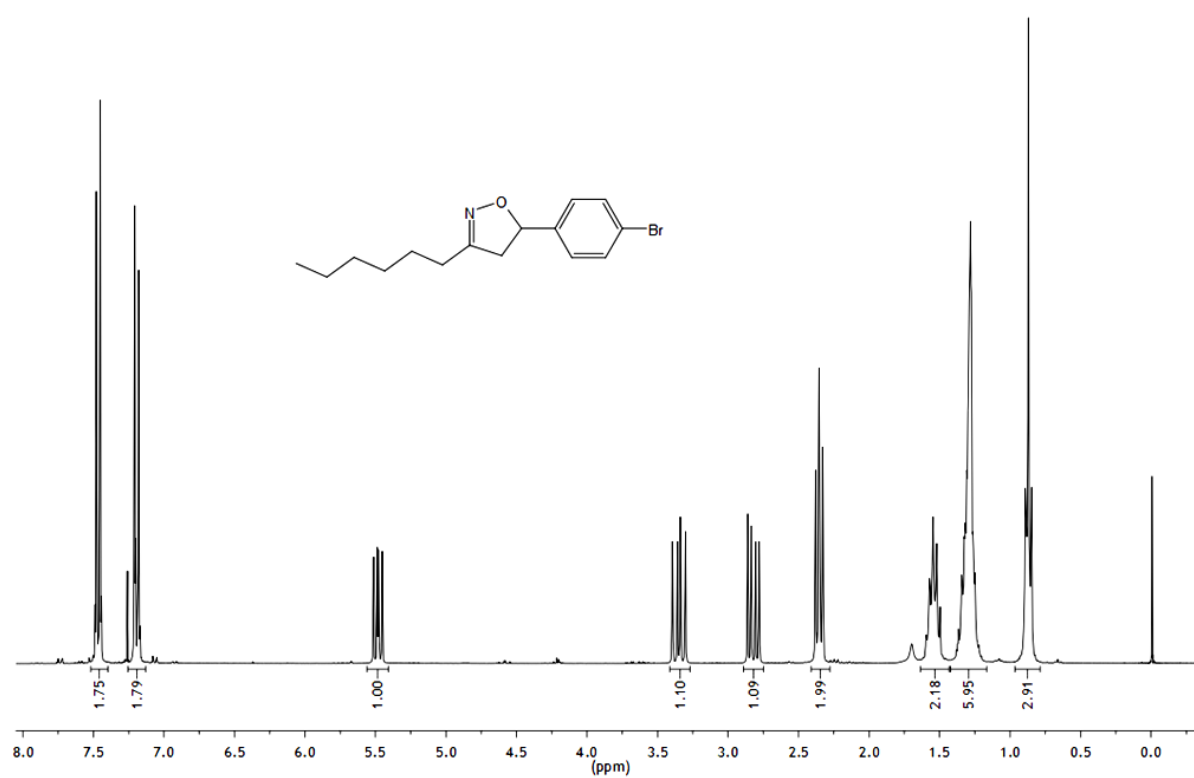
Anexo 14. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **4b**.



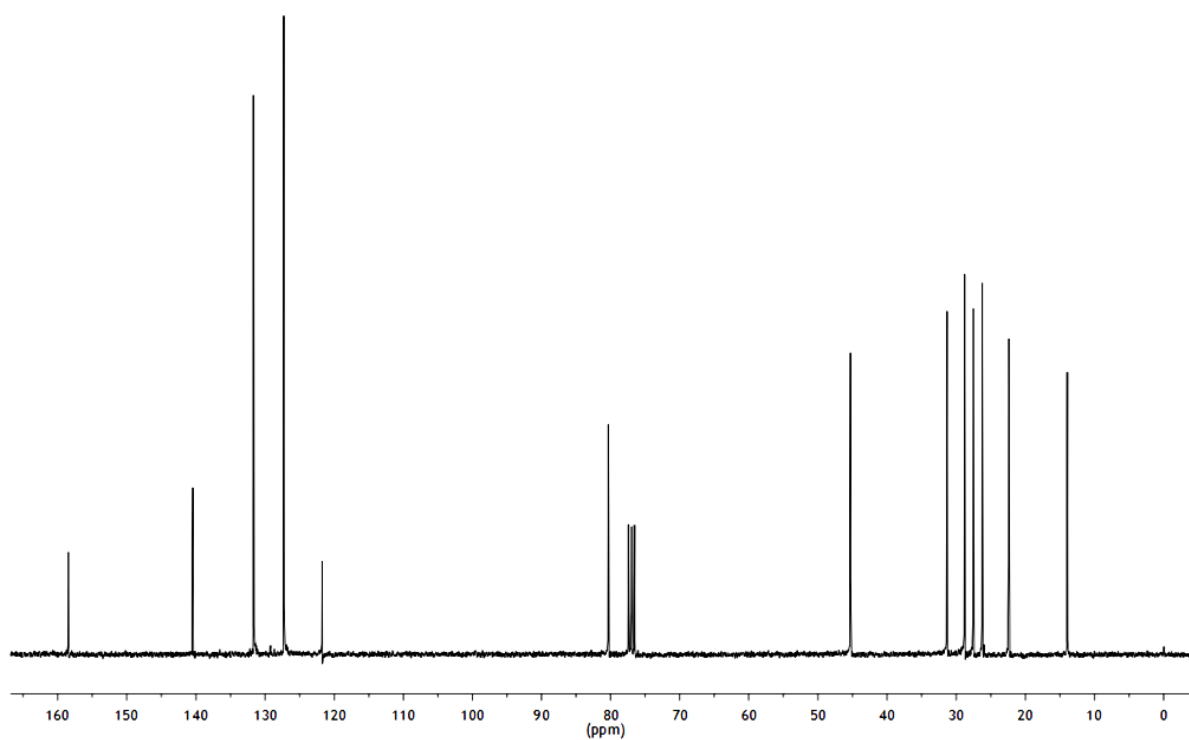
Anexo 15. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **4c**.



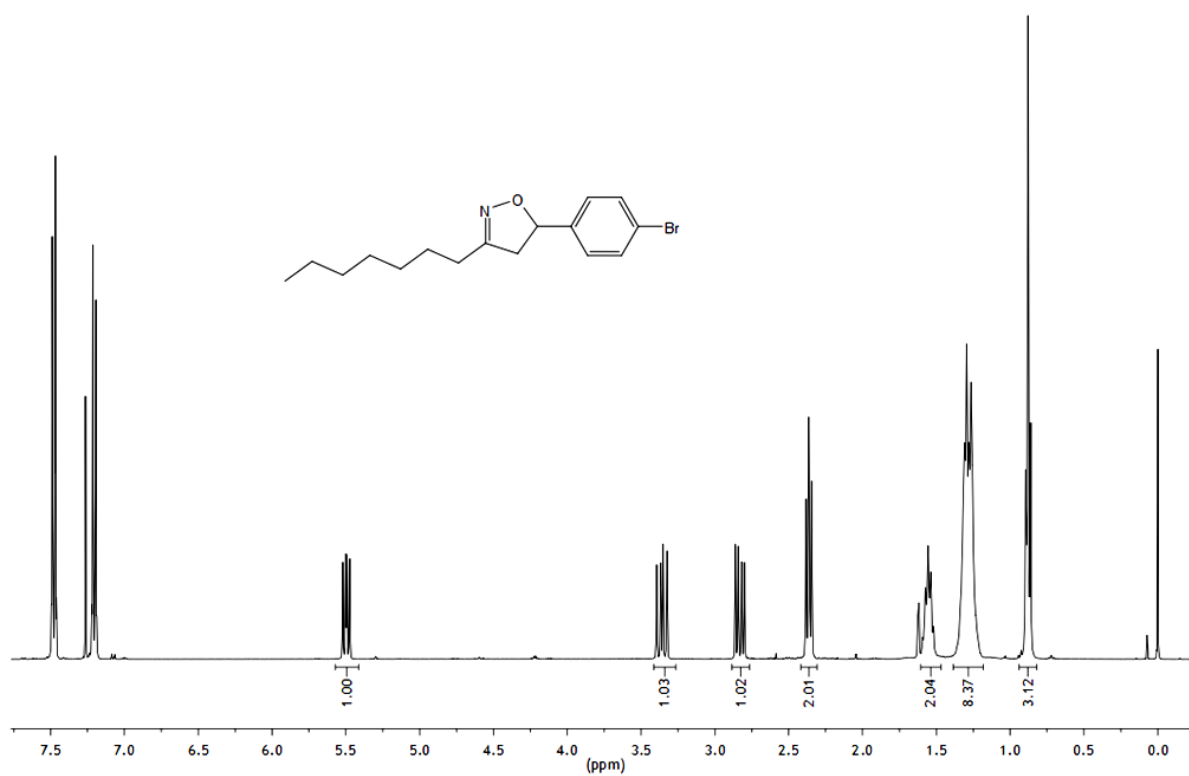
Anexo 16. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **4c**.



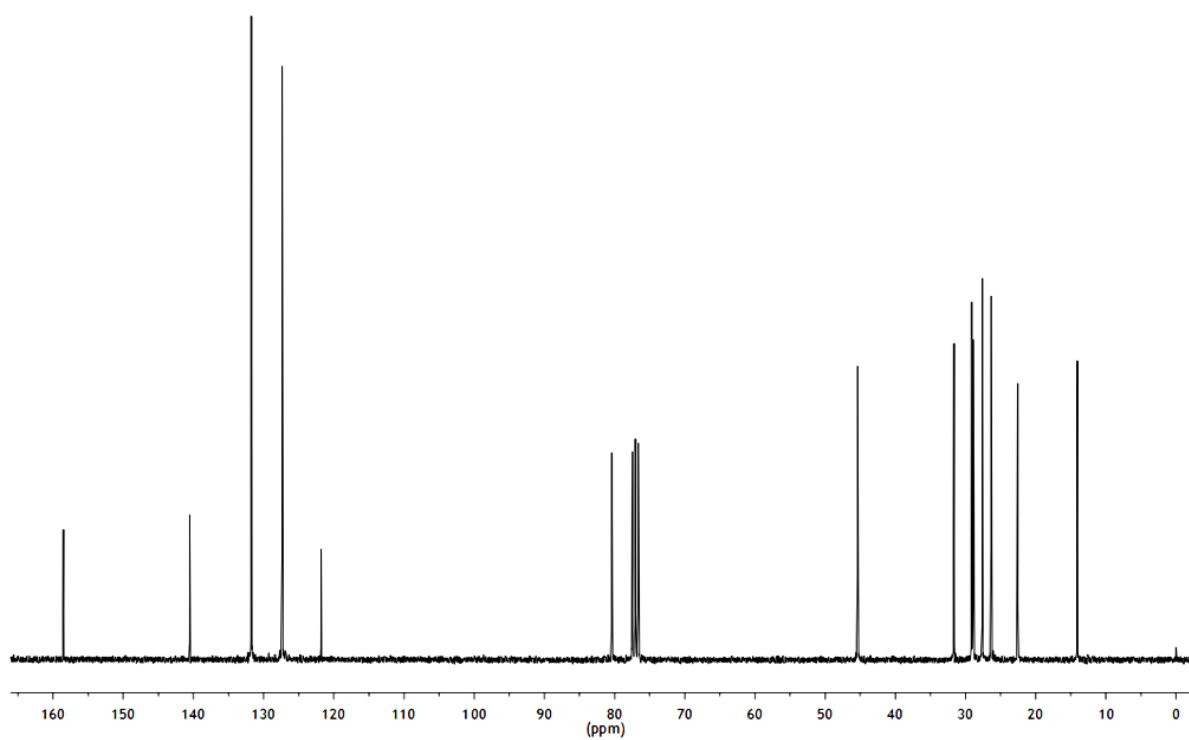
Anexo 17. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **4d**.



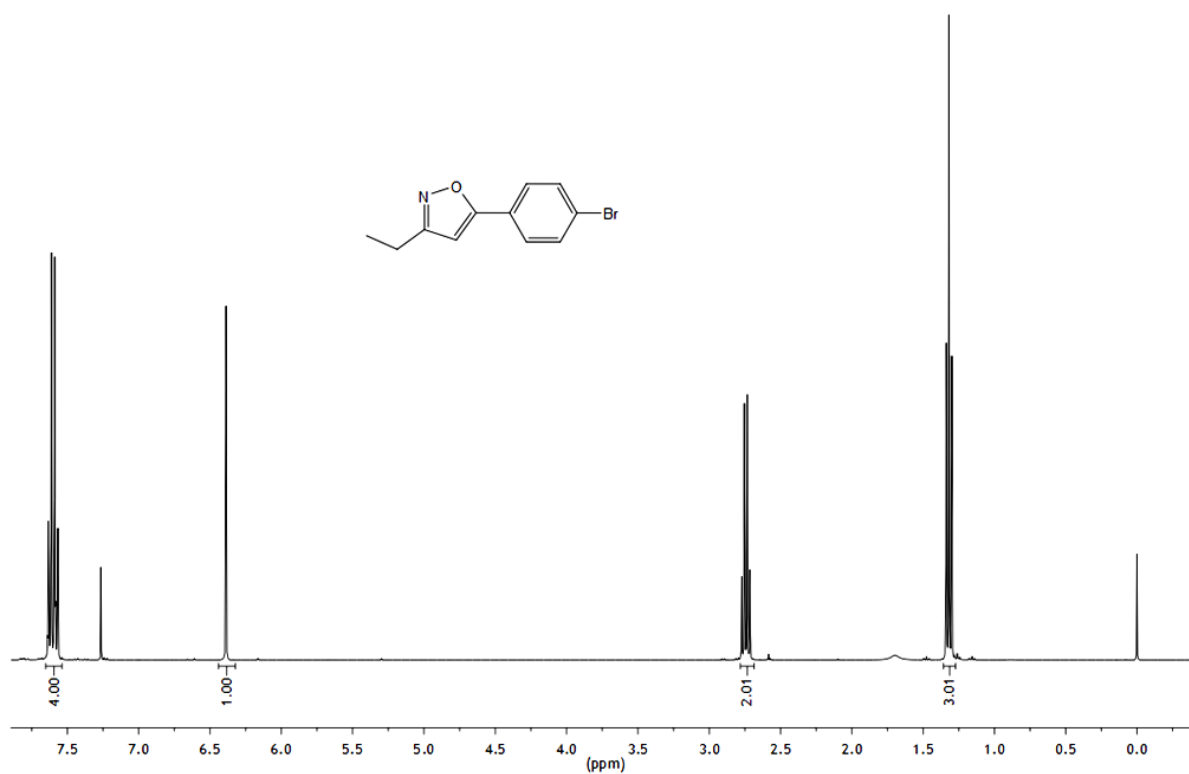
Anexo 18. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **4d**.



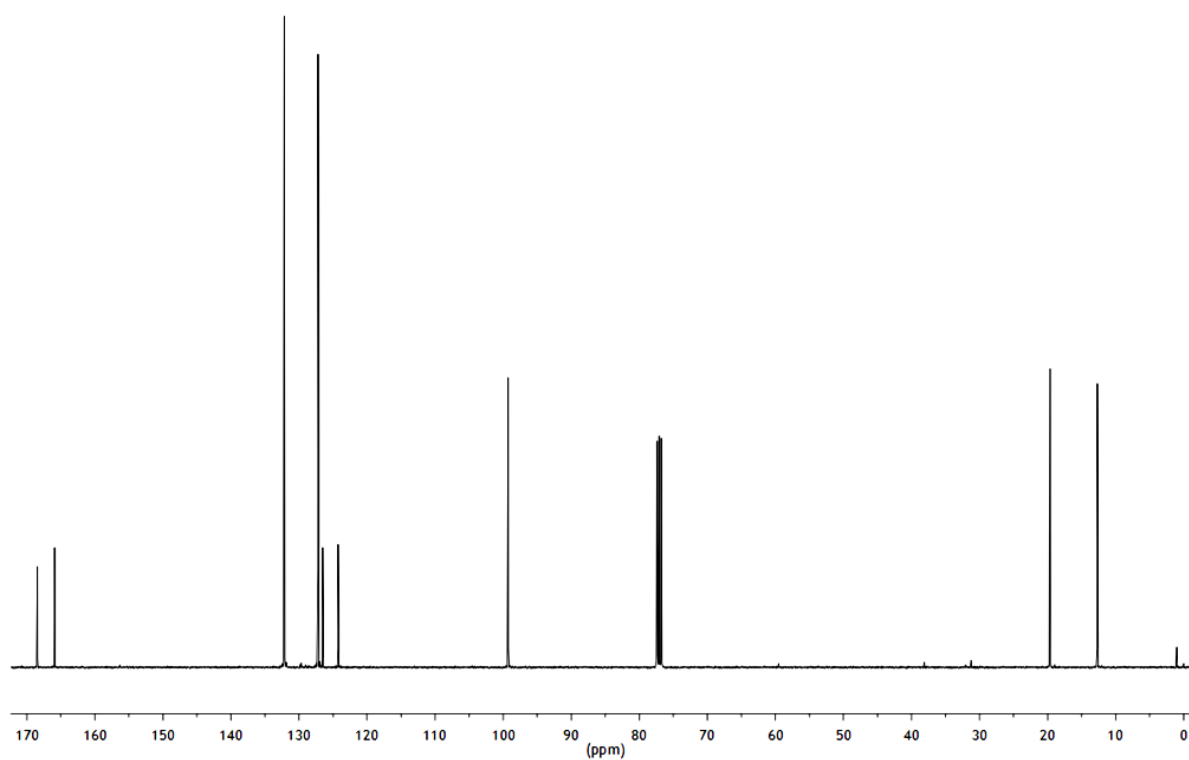
Anexo 19. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **4e**.



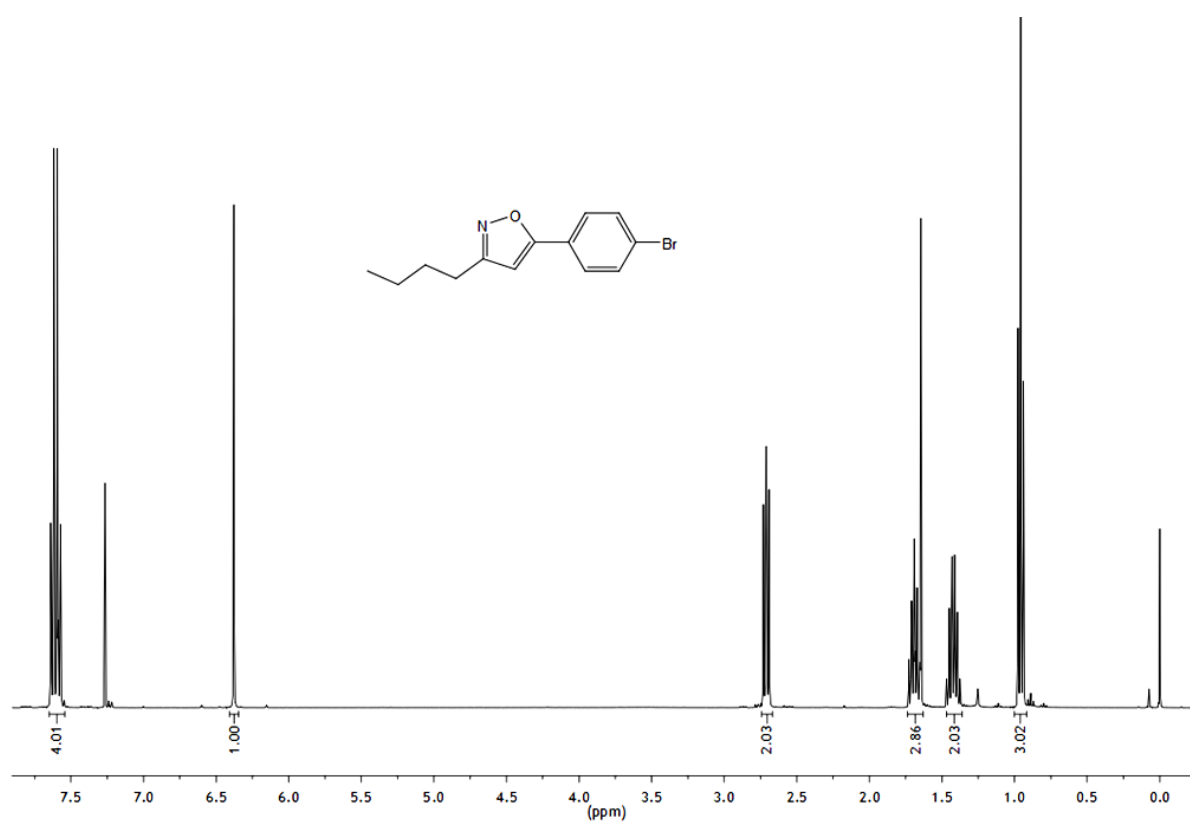
Anexo 20. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **4e**.



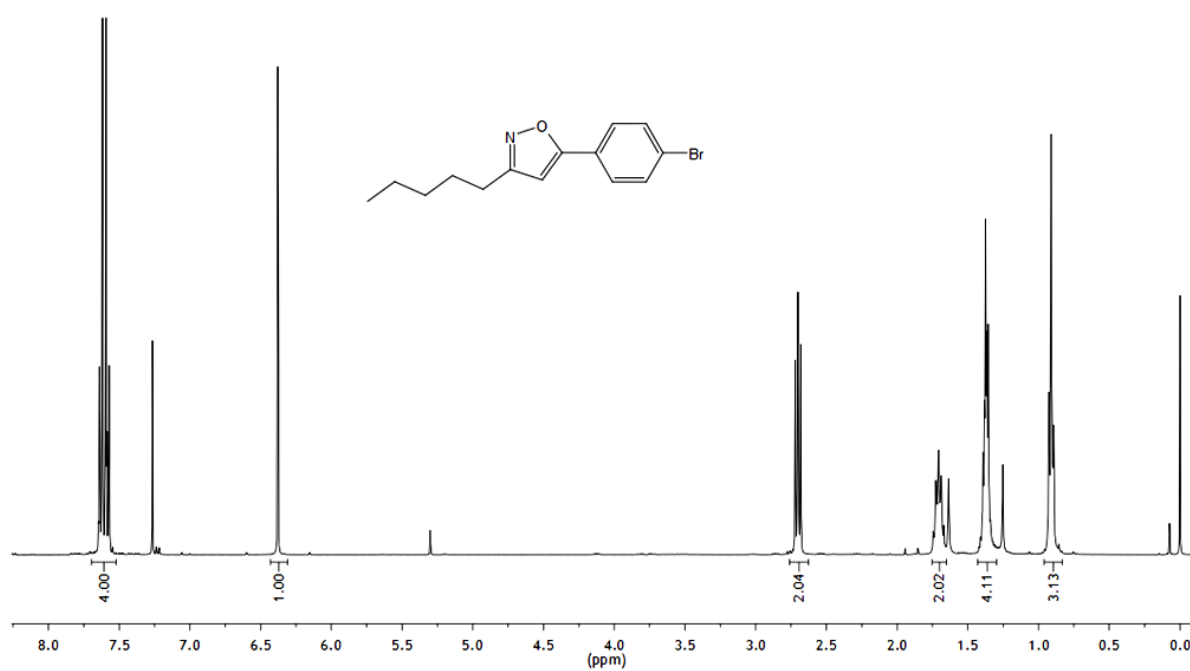
Anexo 21. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **5a**.



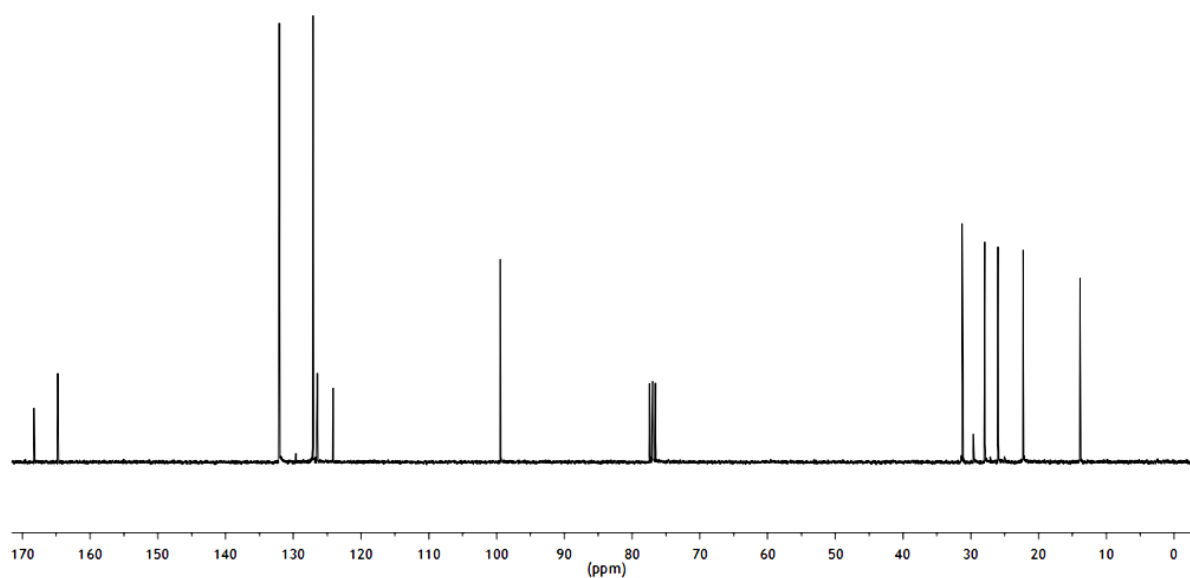
Anexo 22. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **5a**.



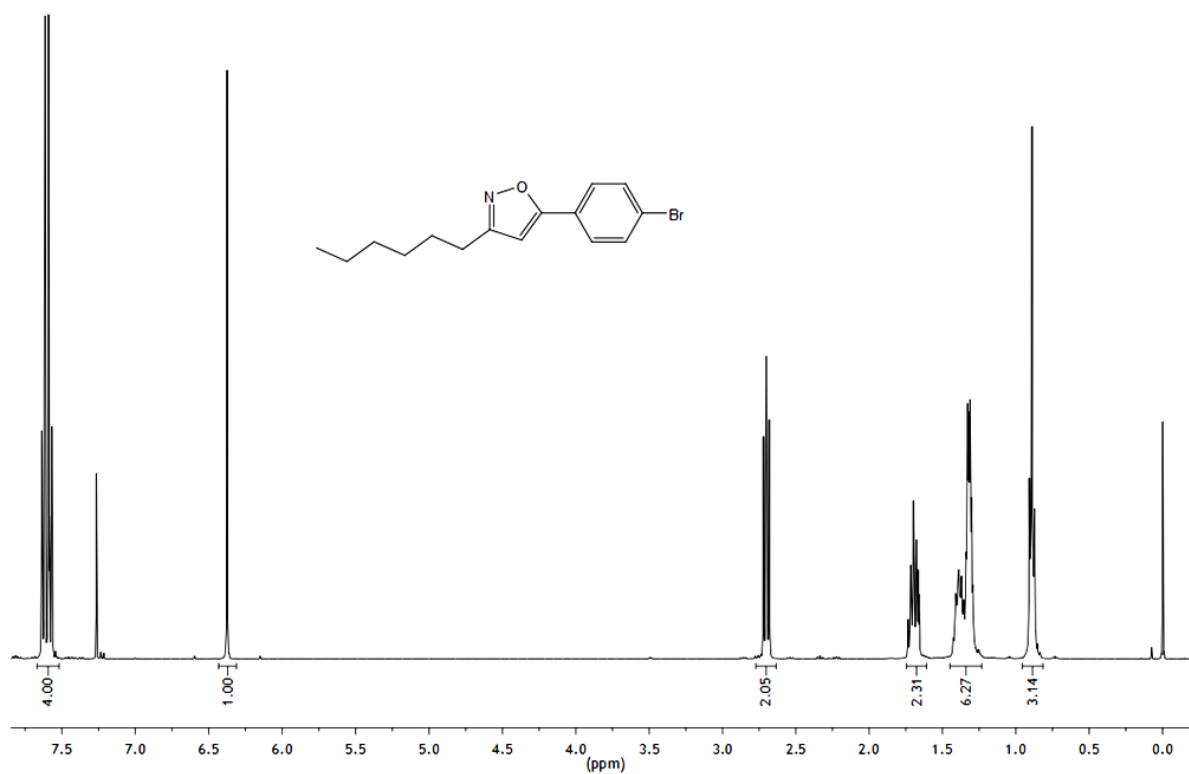
Anexo 23. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **5b**.



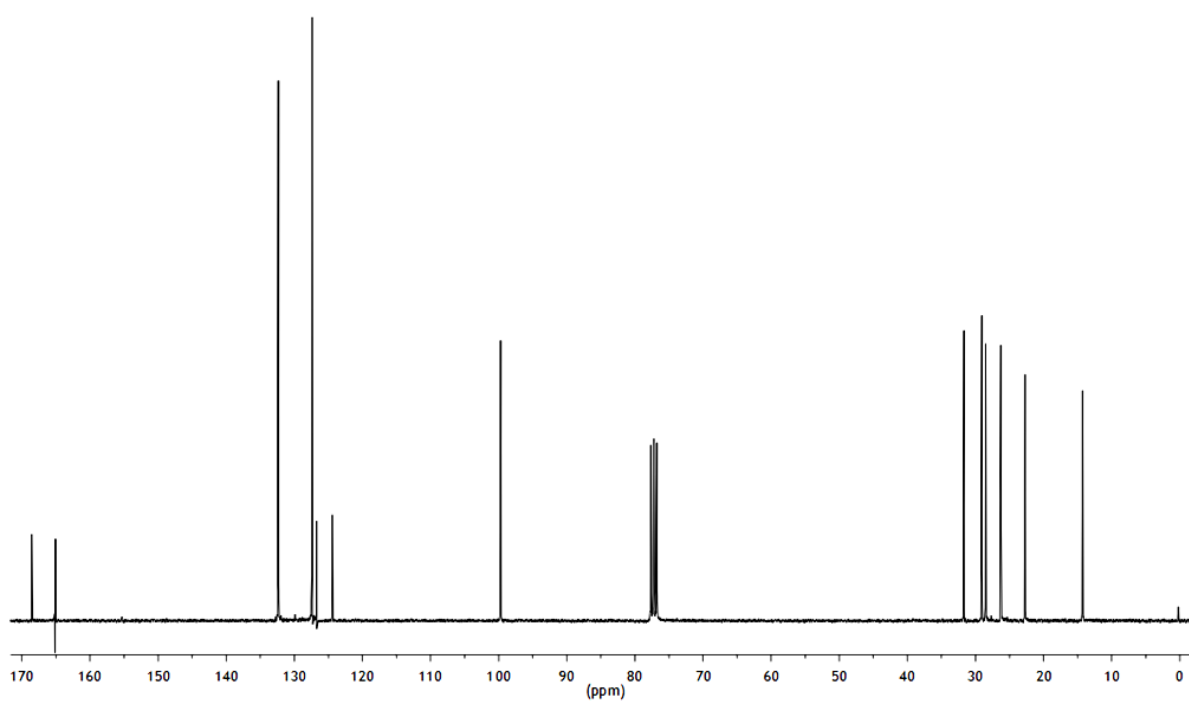
Anexo 24. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **5c**.



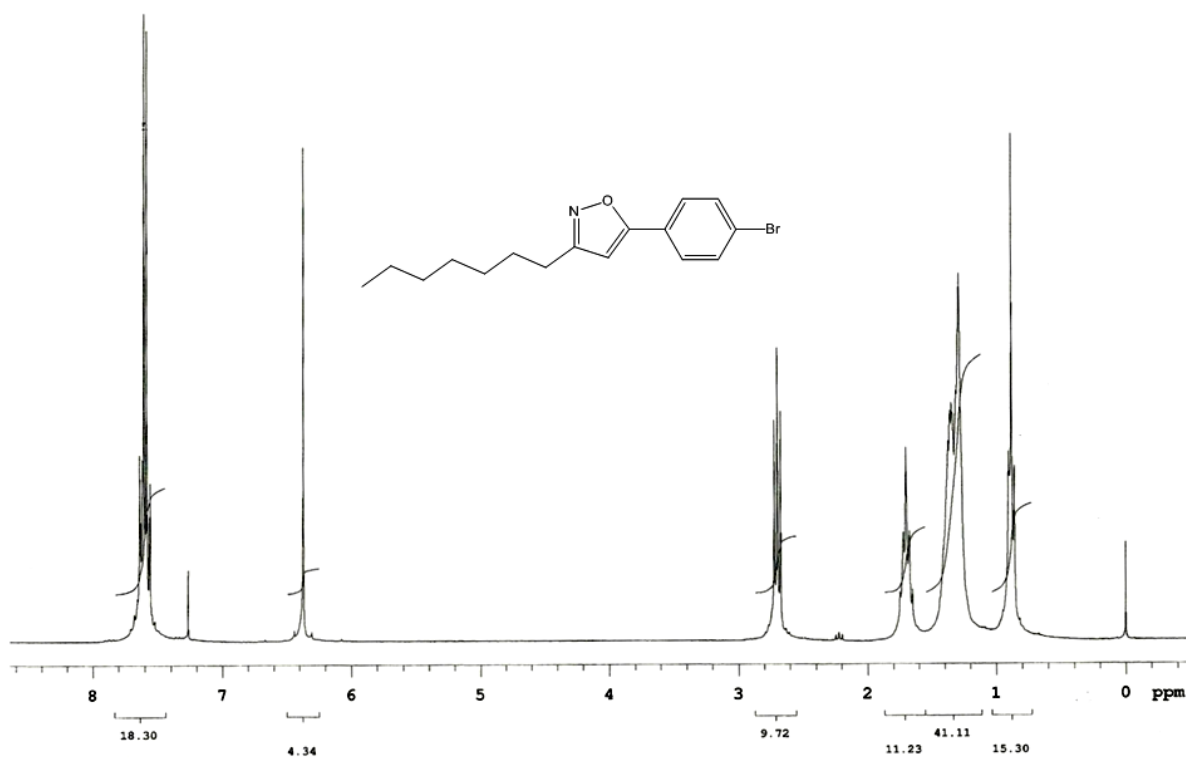
Anexo 25. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **5c**.



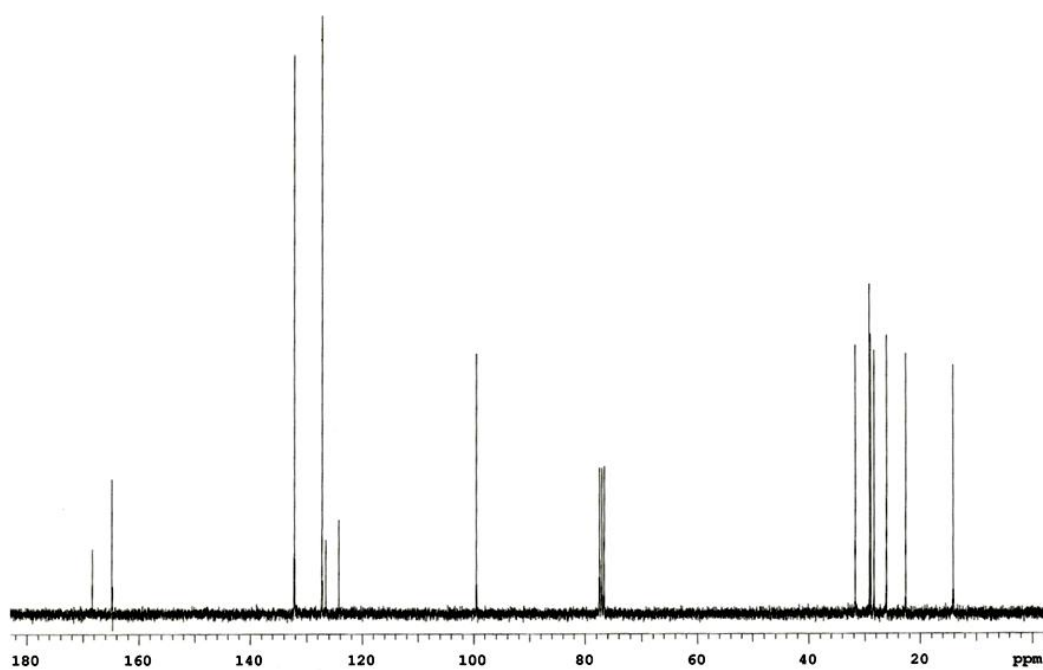
Anexo 26. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **5d**.



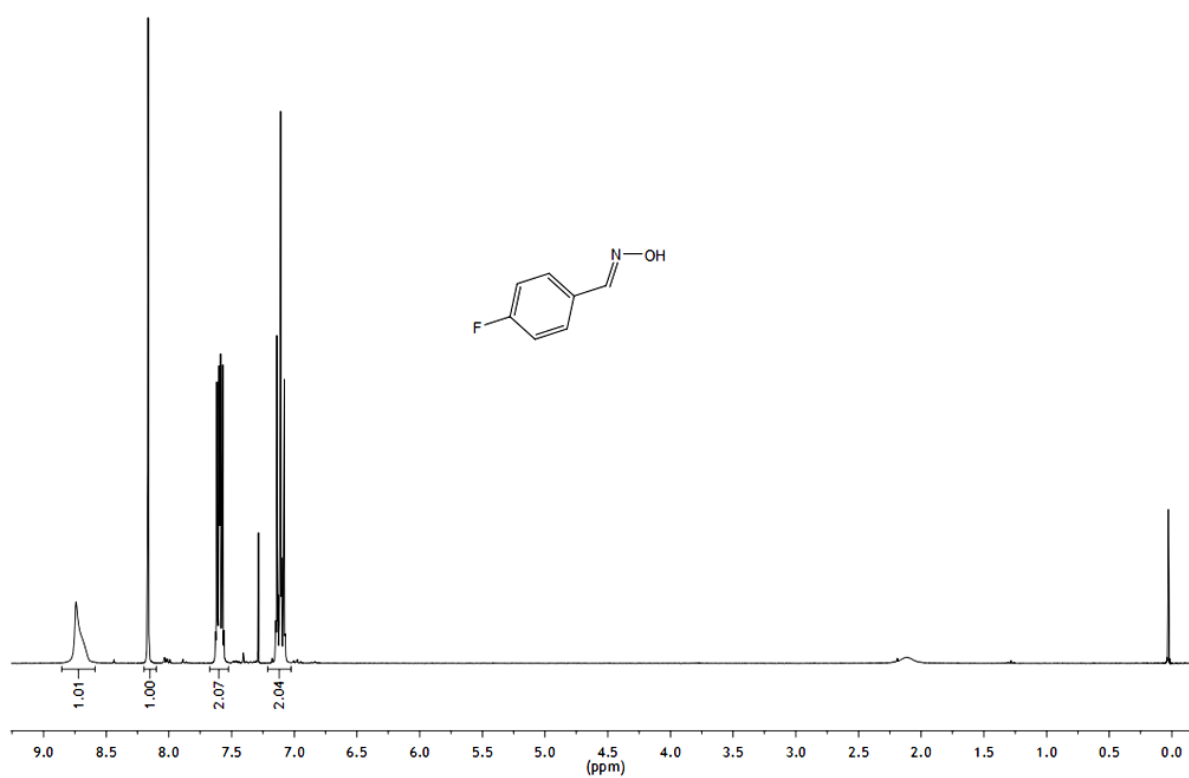
Anexo 27. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **5d**.



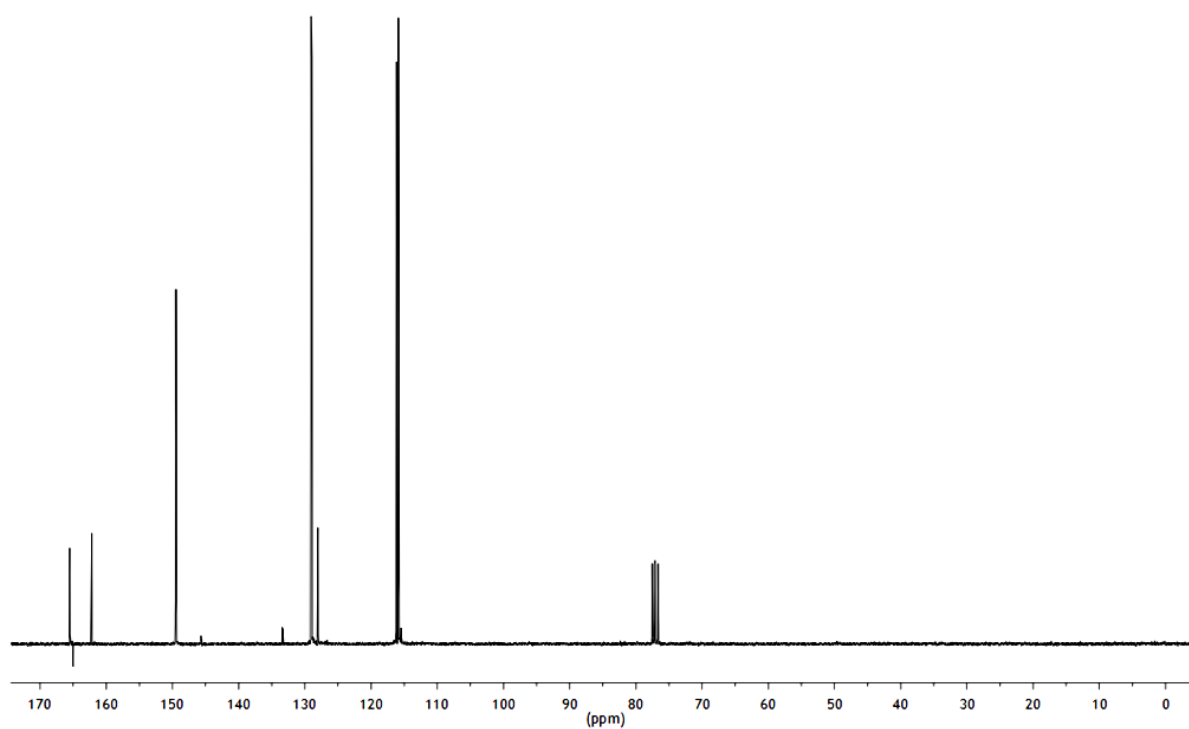
Anexo 28. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **5e**.



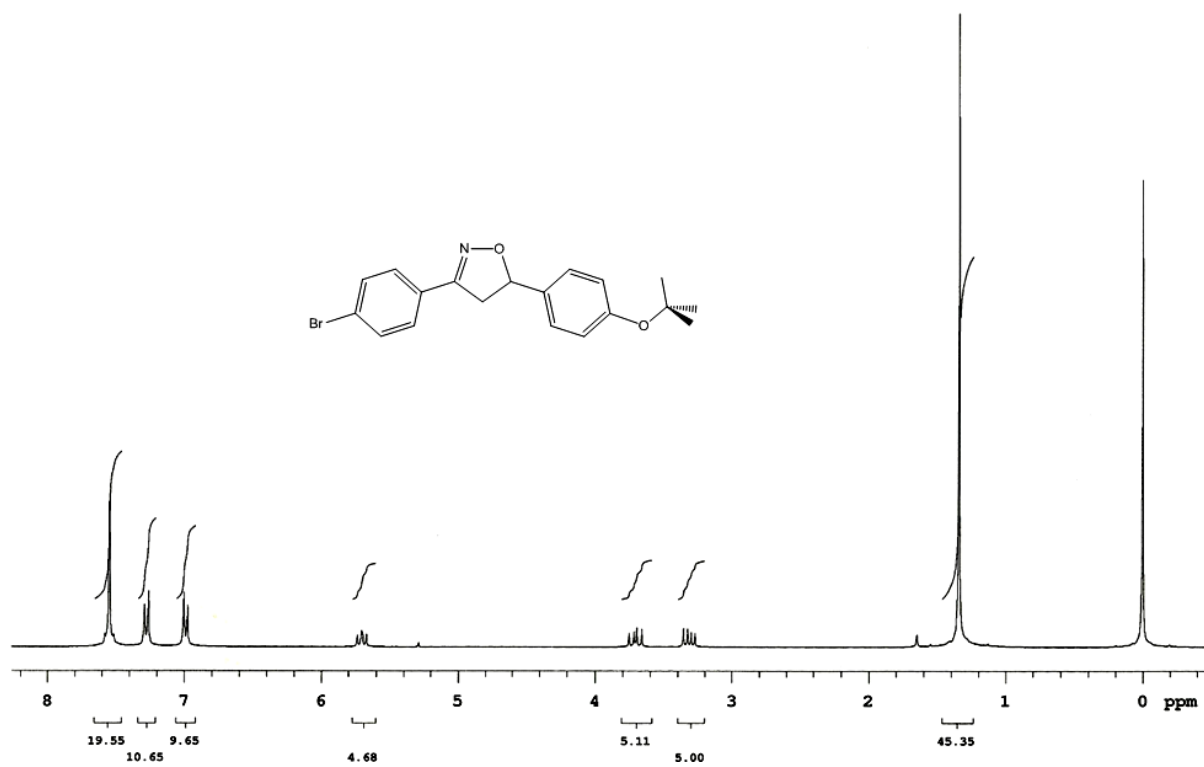
Anexo 29. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **5e**.



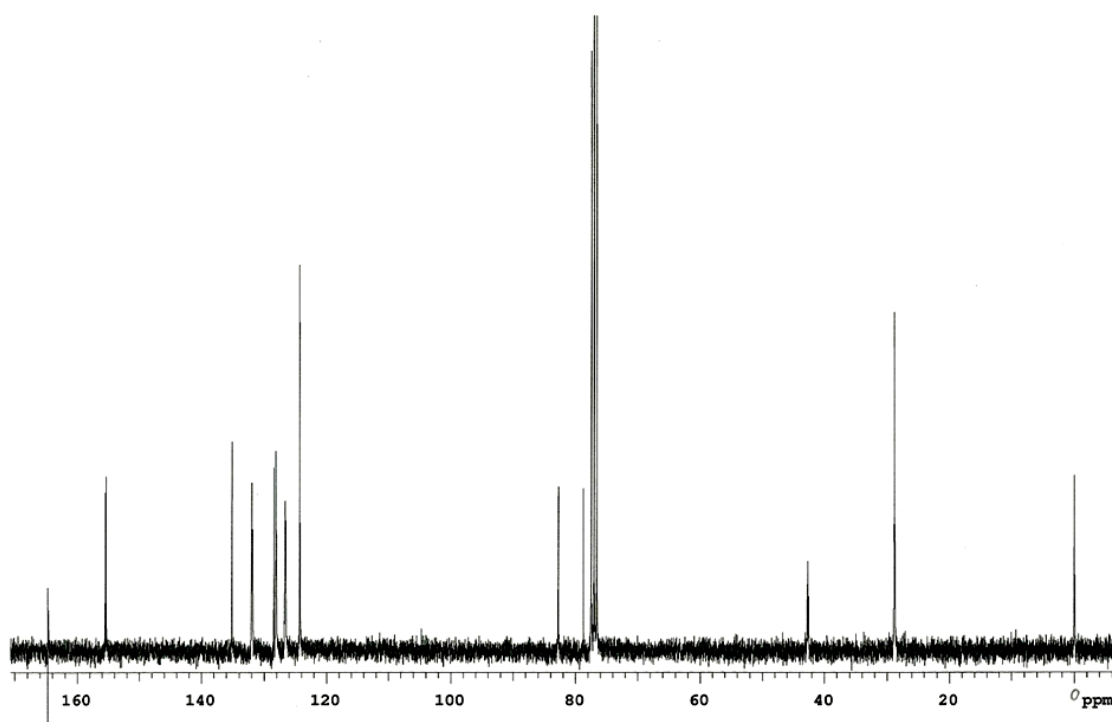
Anexo 30. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **7c**.



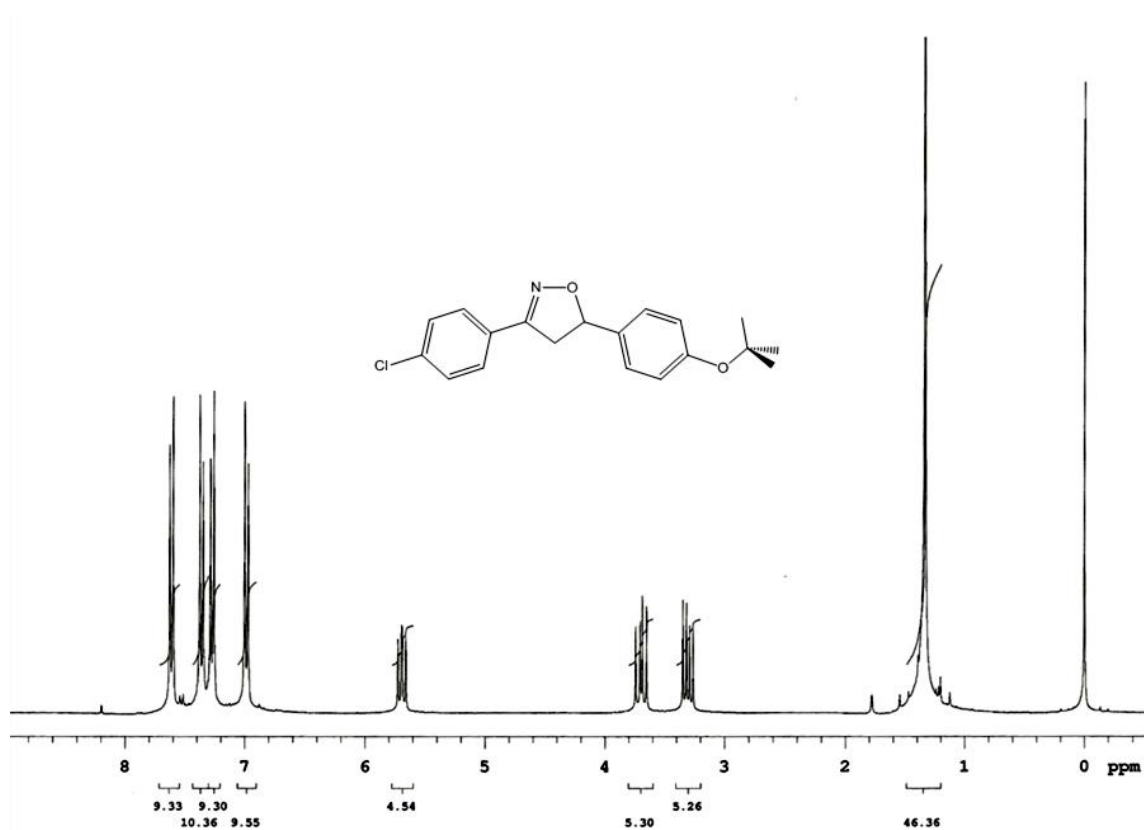
Anexo 31. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **7c**.



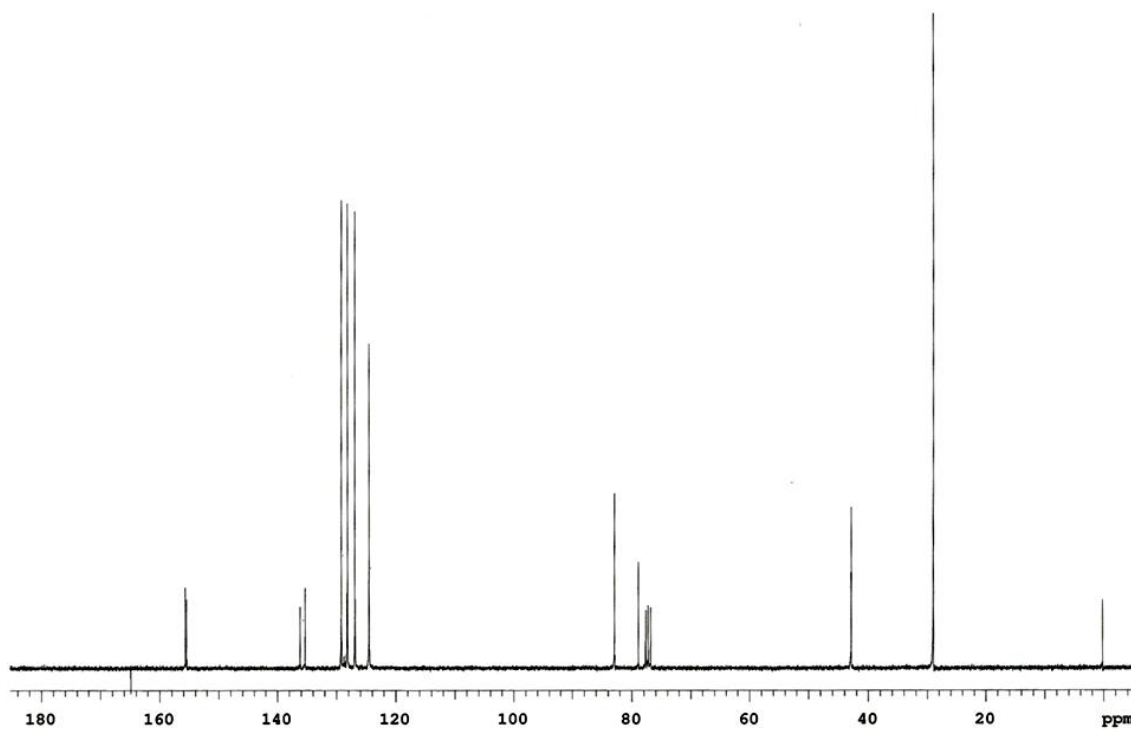
Anexo 32. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **9a**.



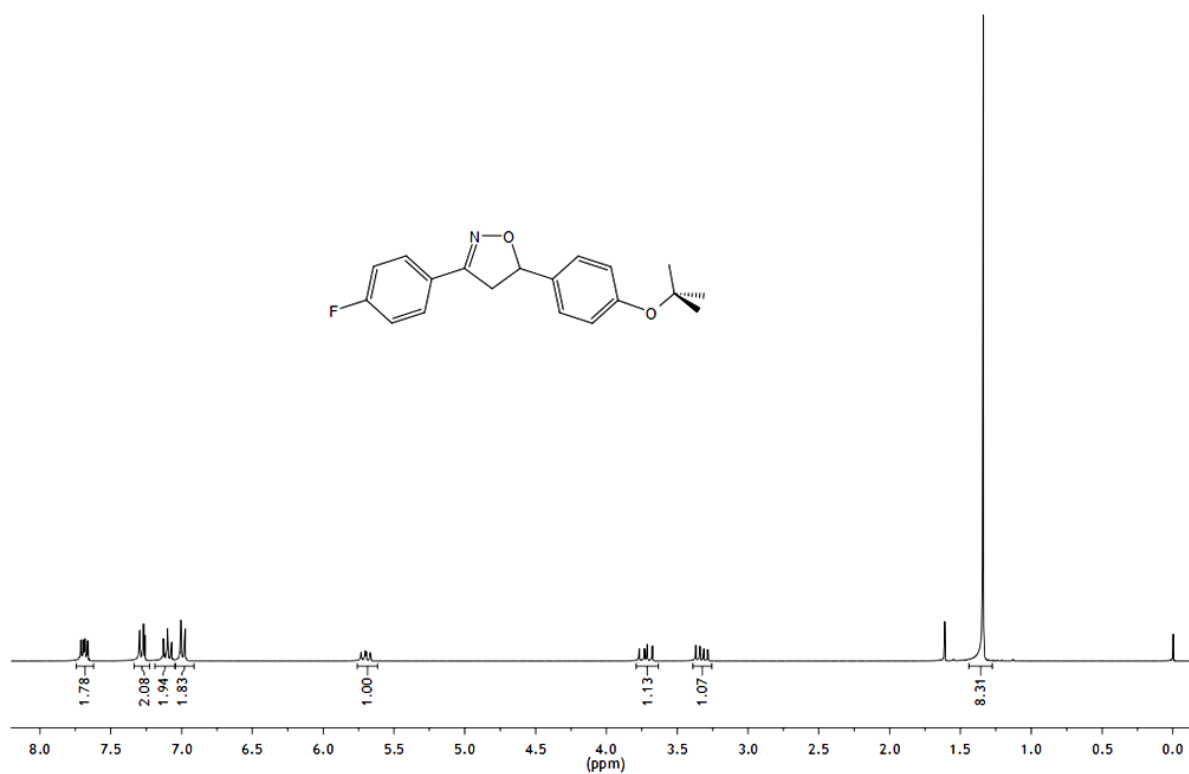
Anexo 33. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **9a**.



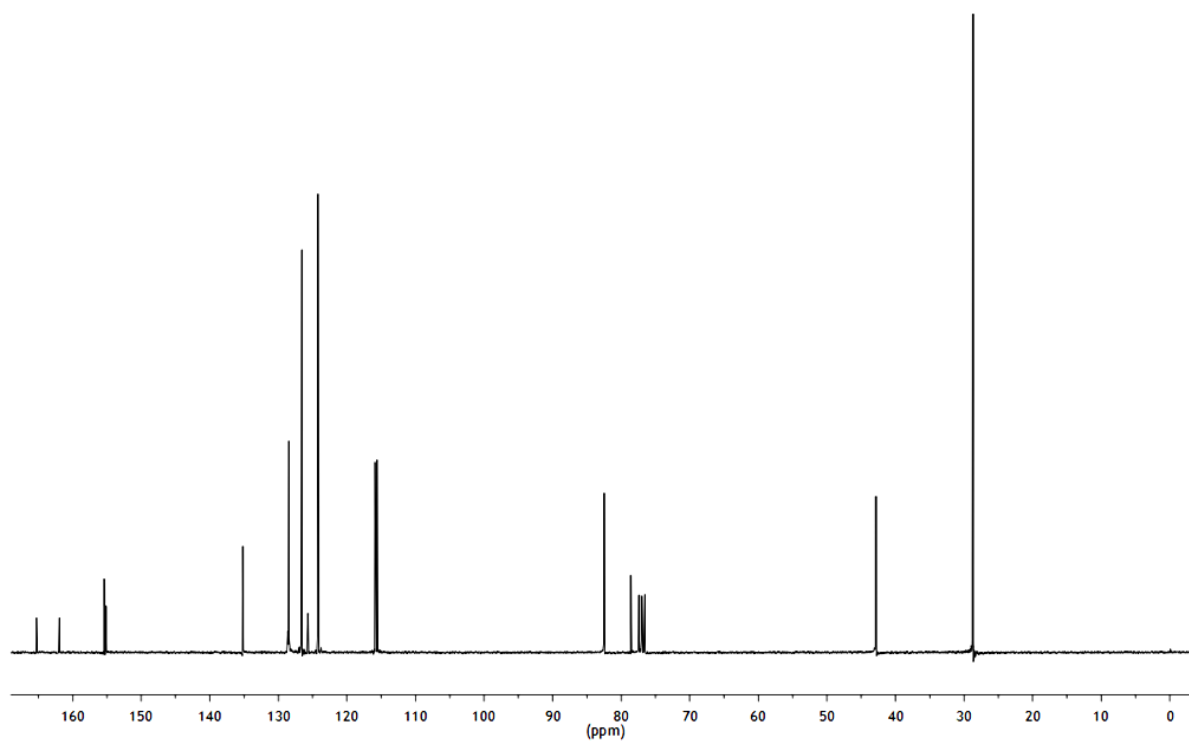
Anexo 34. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **9b**.



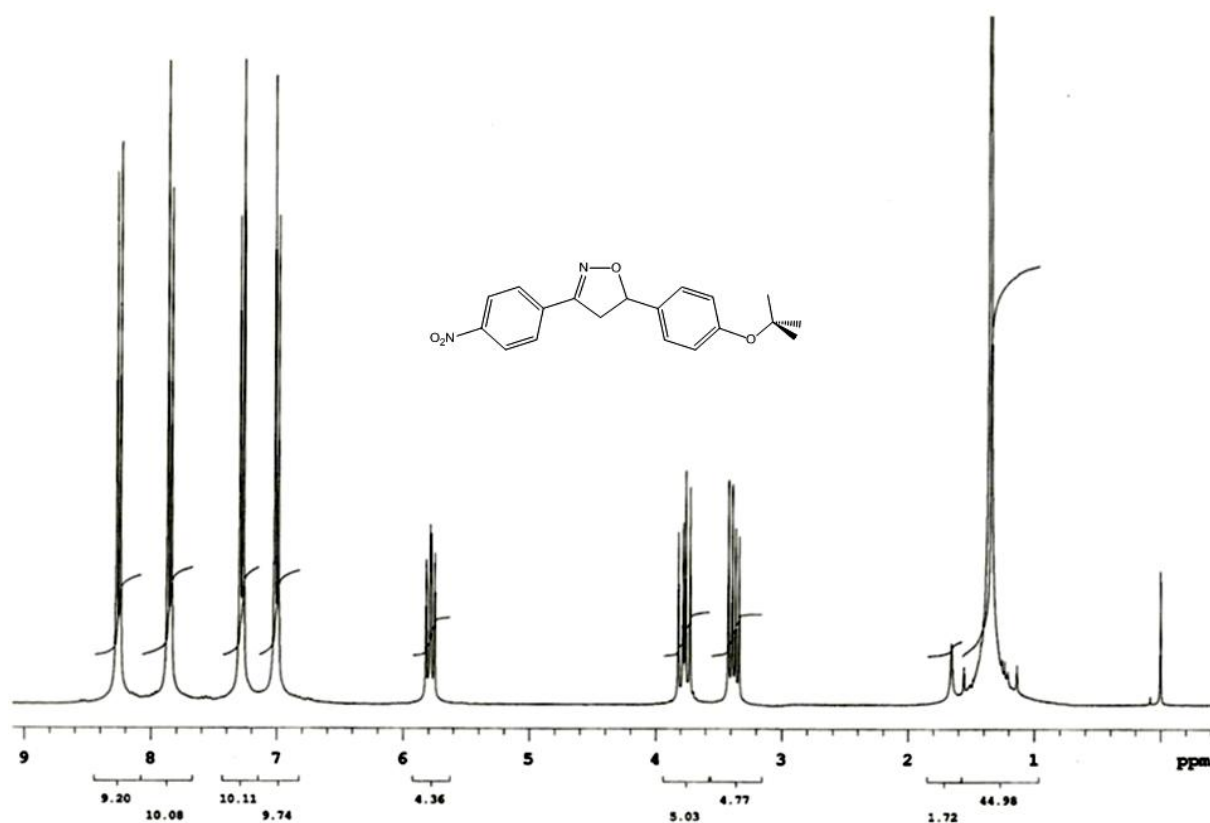
Anexo 35. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **9b**.



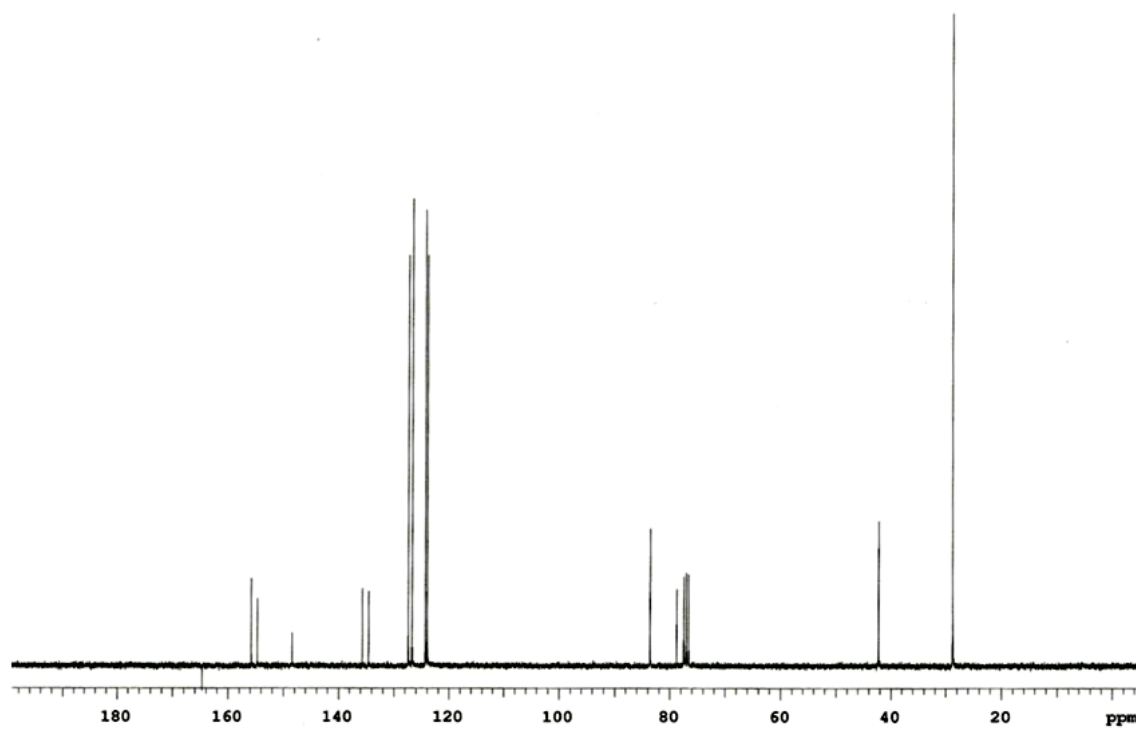
Anexo 36. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **9c**.



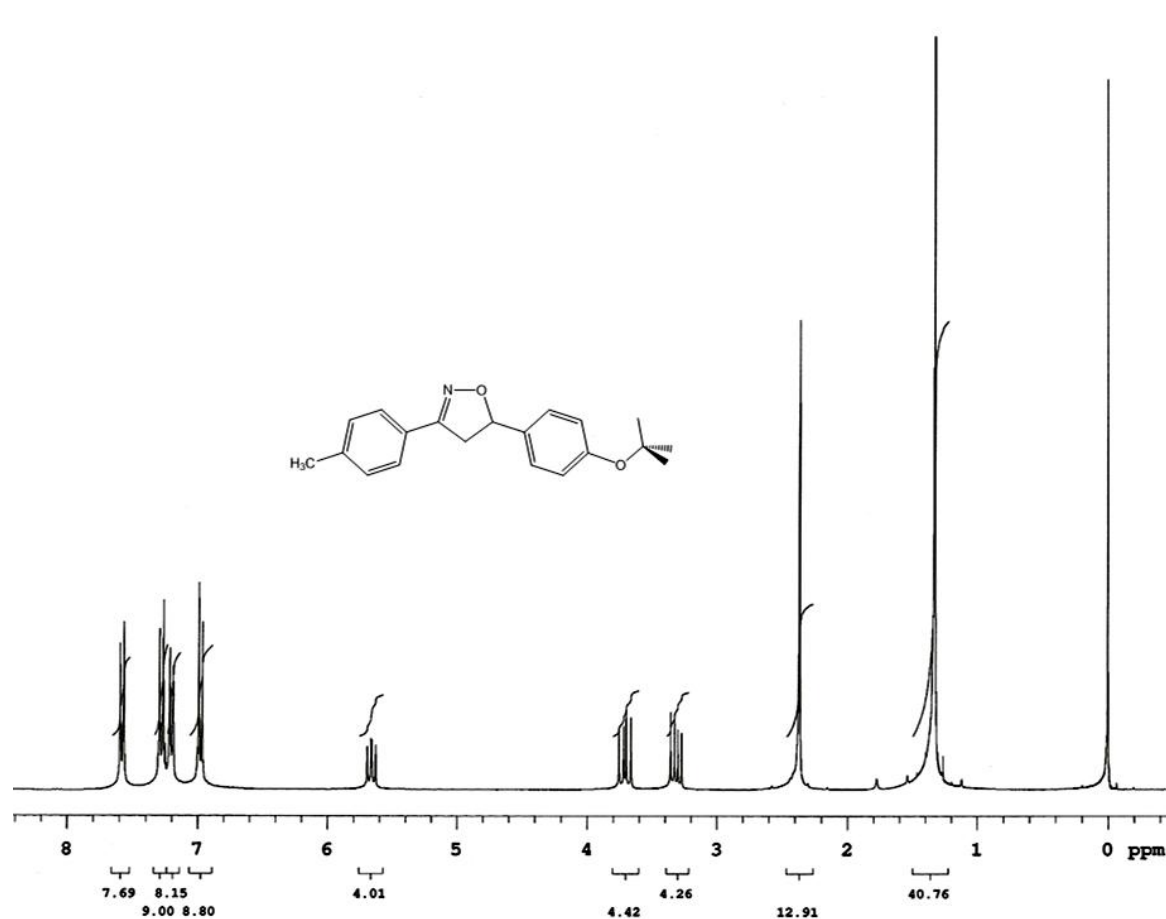
Anexo 37. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75,5 MHz) do composto **9c**.



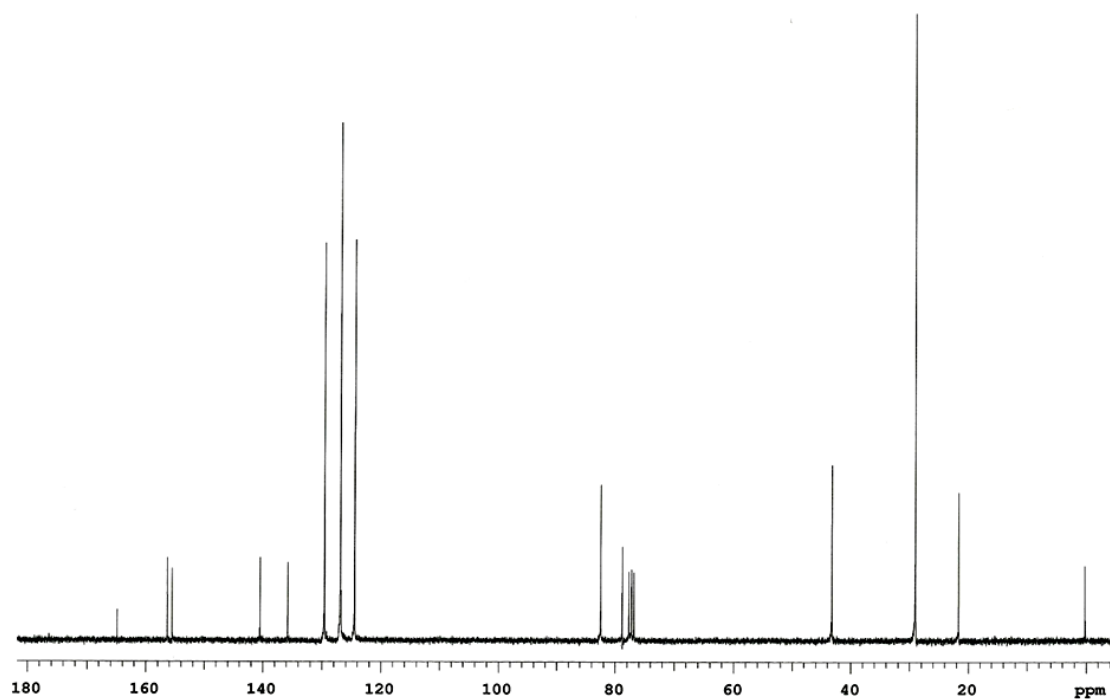
Anexo 38. Espectro de RMN de ^1H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **9d**.



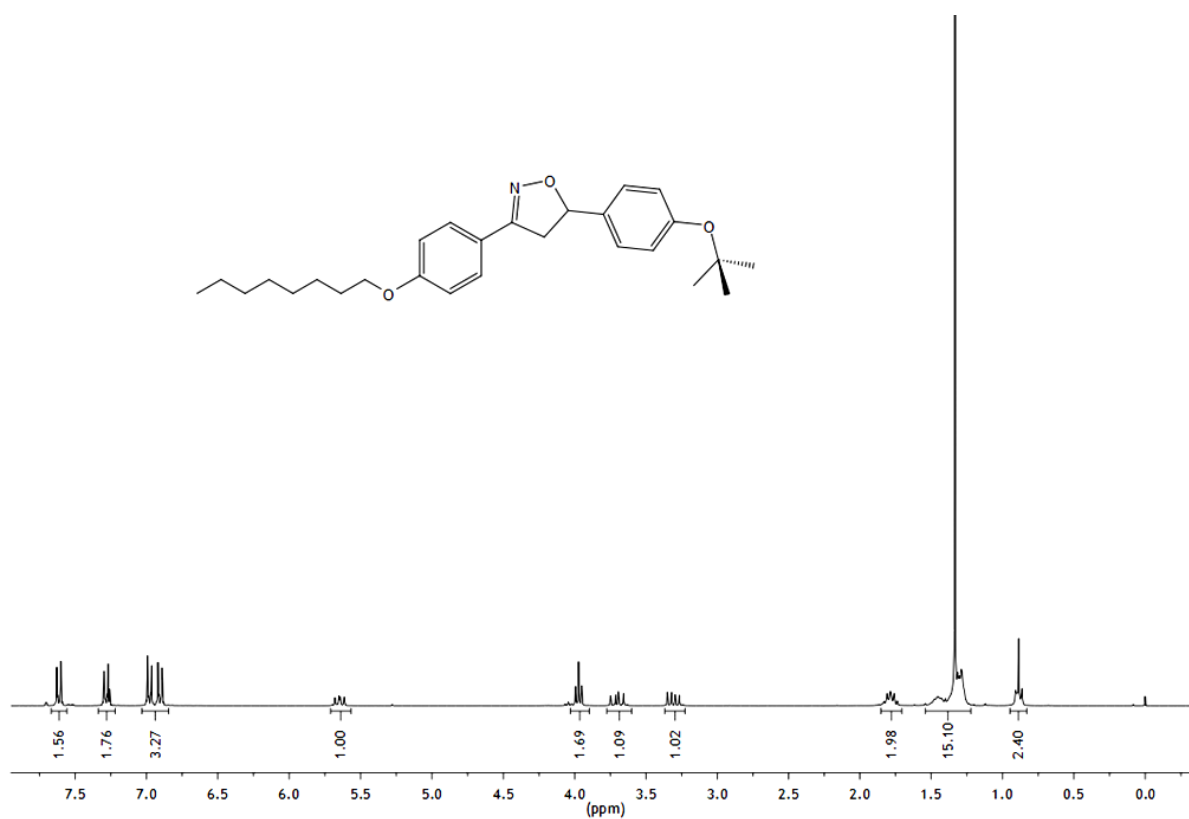
Anexo 39. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl₃, 75,5 MHz) do composto **9d**.



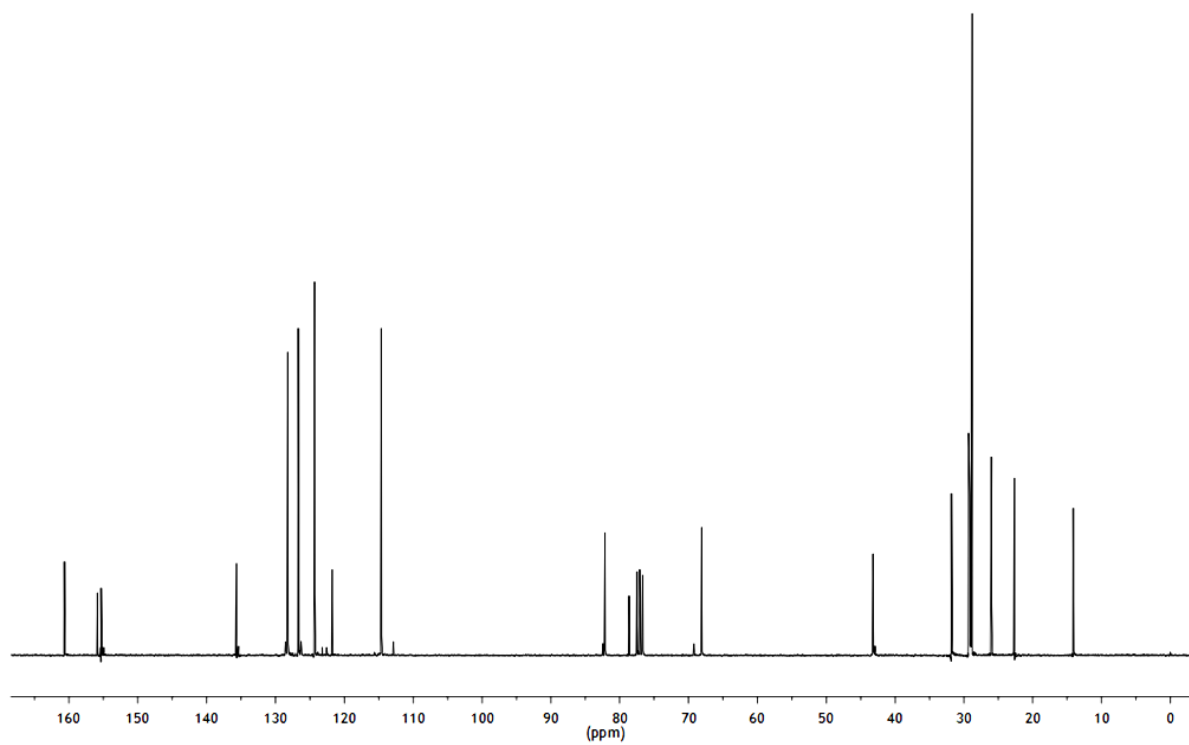
Anexo 40. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **9e**.



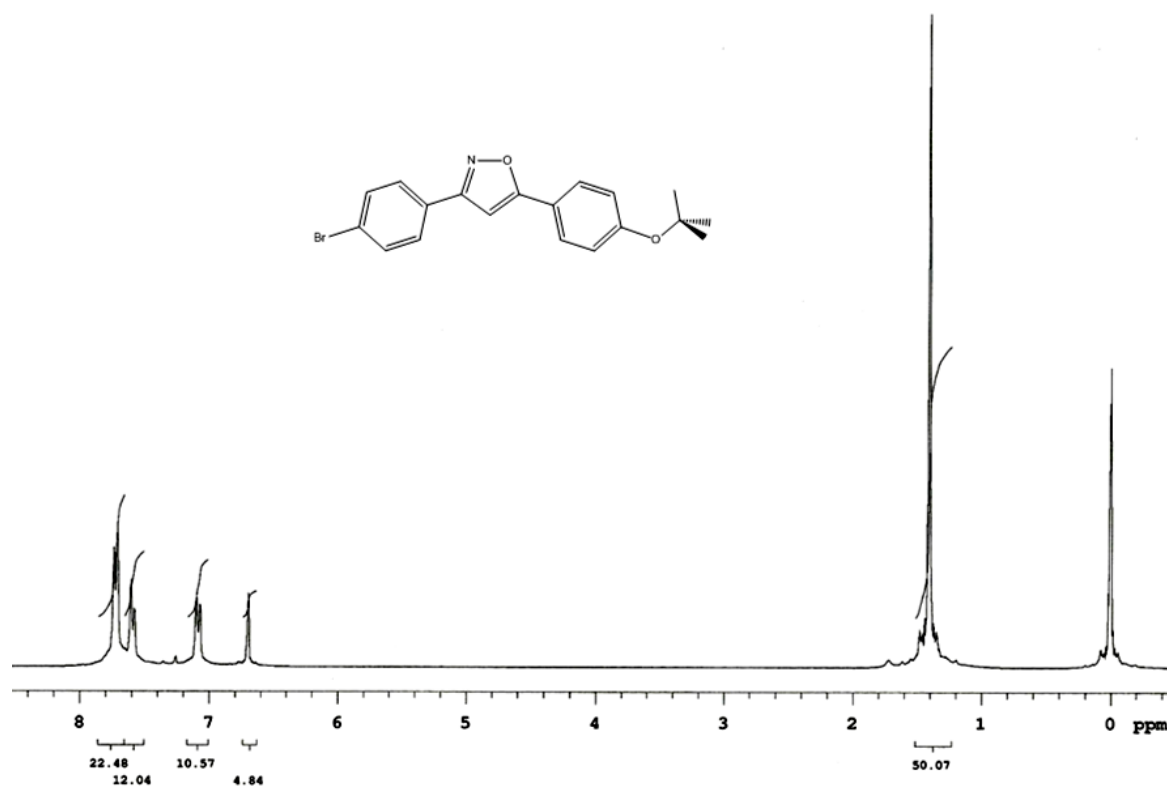
Anexo 41. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **9e**.



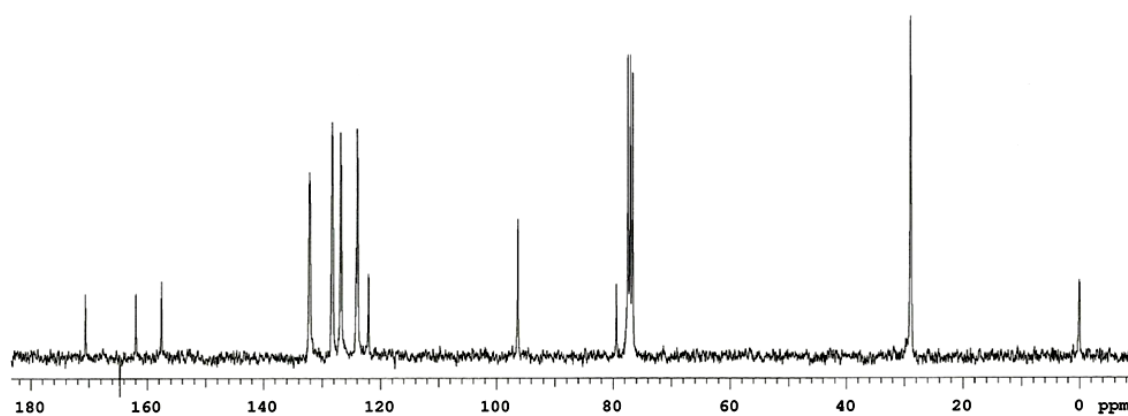
Anexo 42. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **9g**.



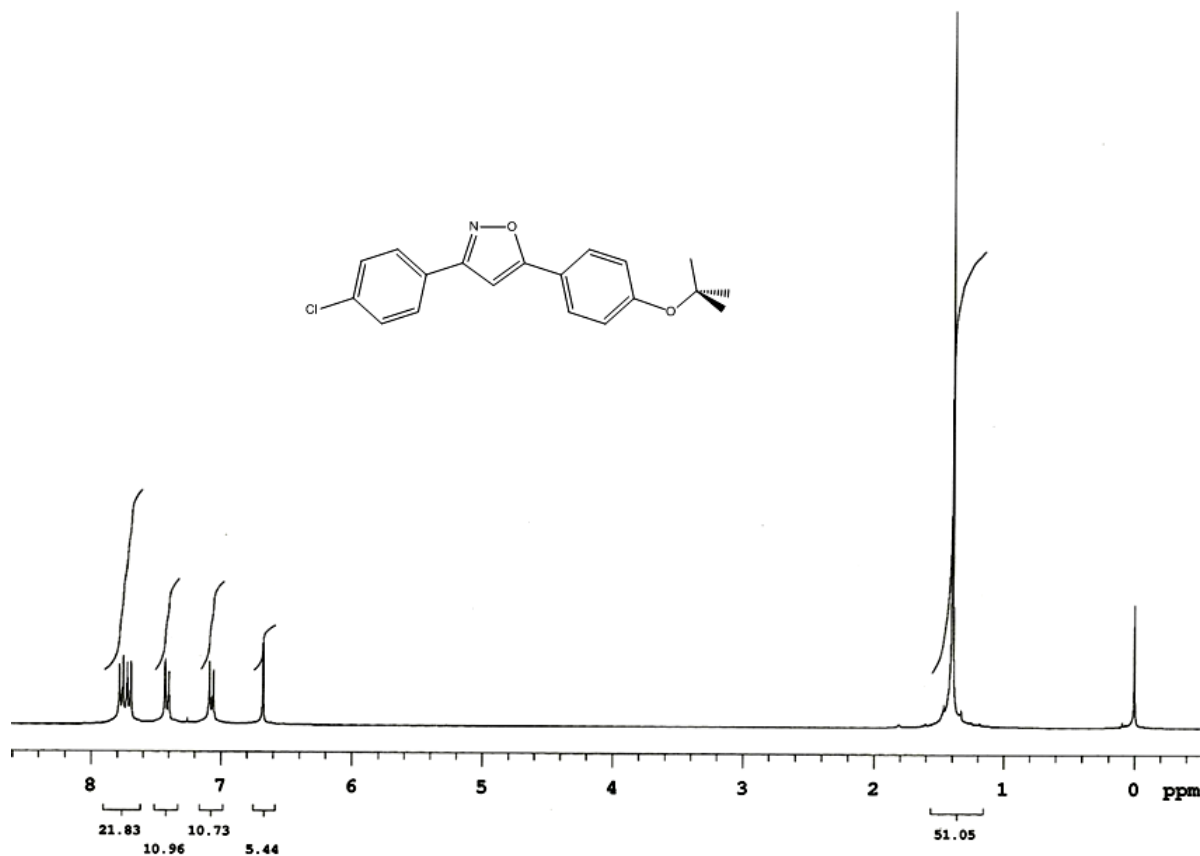
Anexo 43. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **9g**.



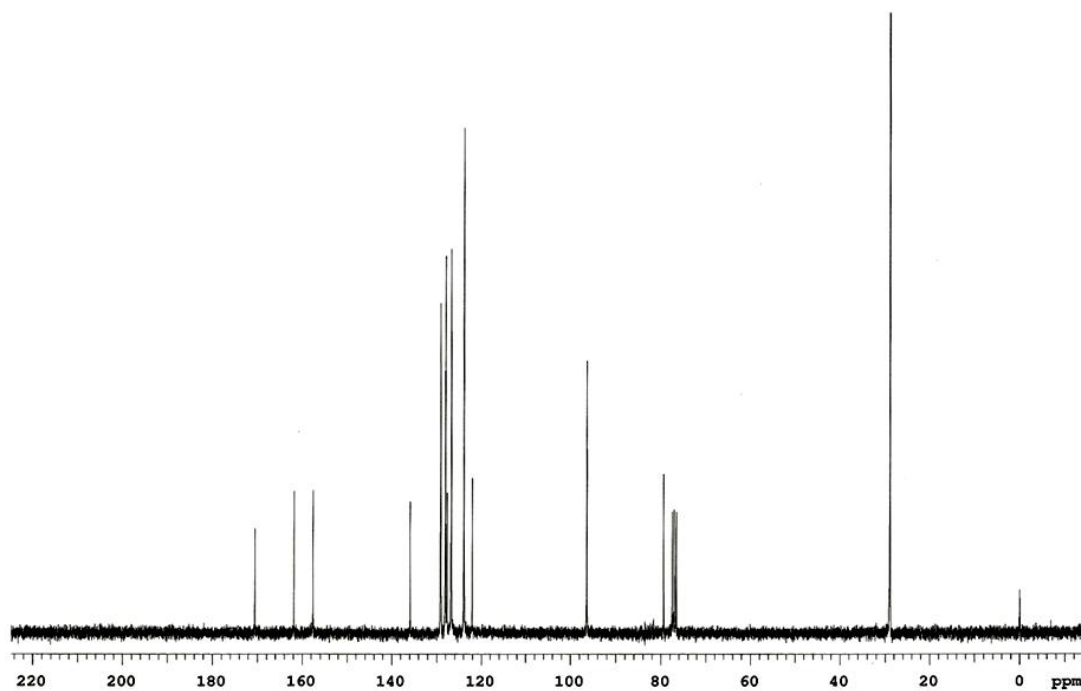
Anexo 44. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 10a.



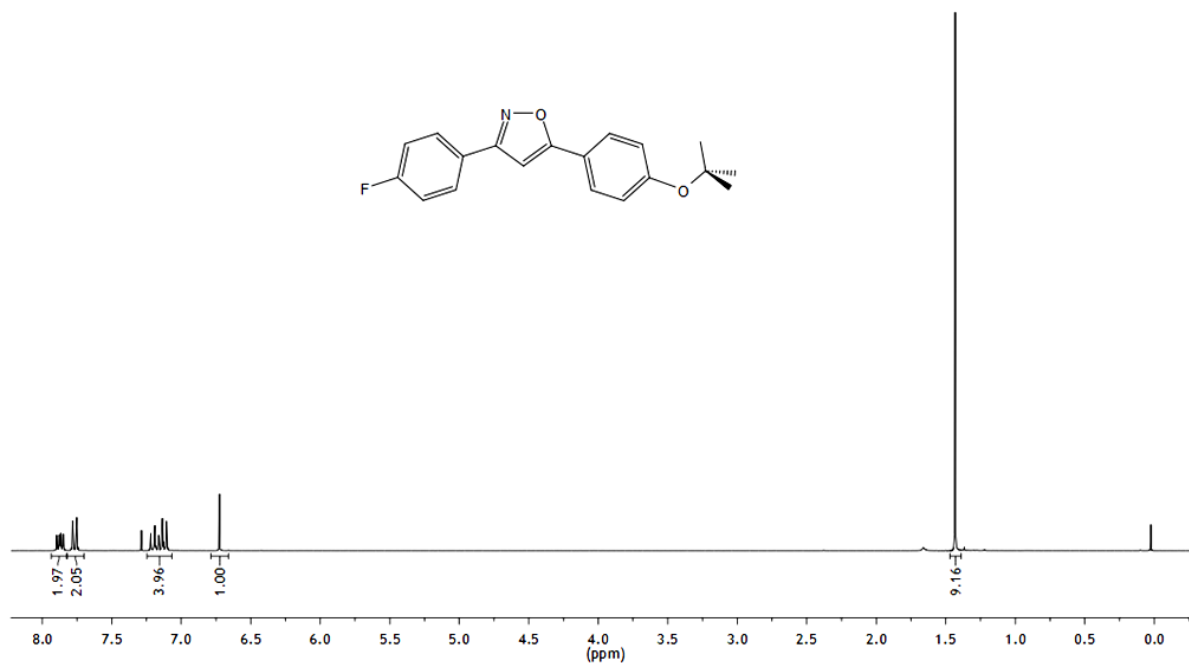
Anexo 45. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75,5 MHz) do composto 10a.



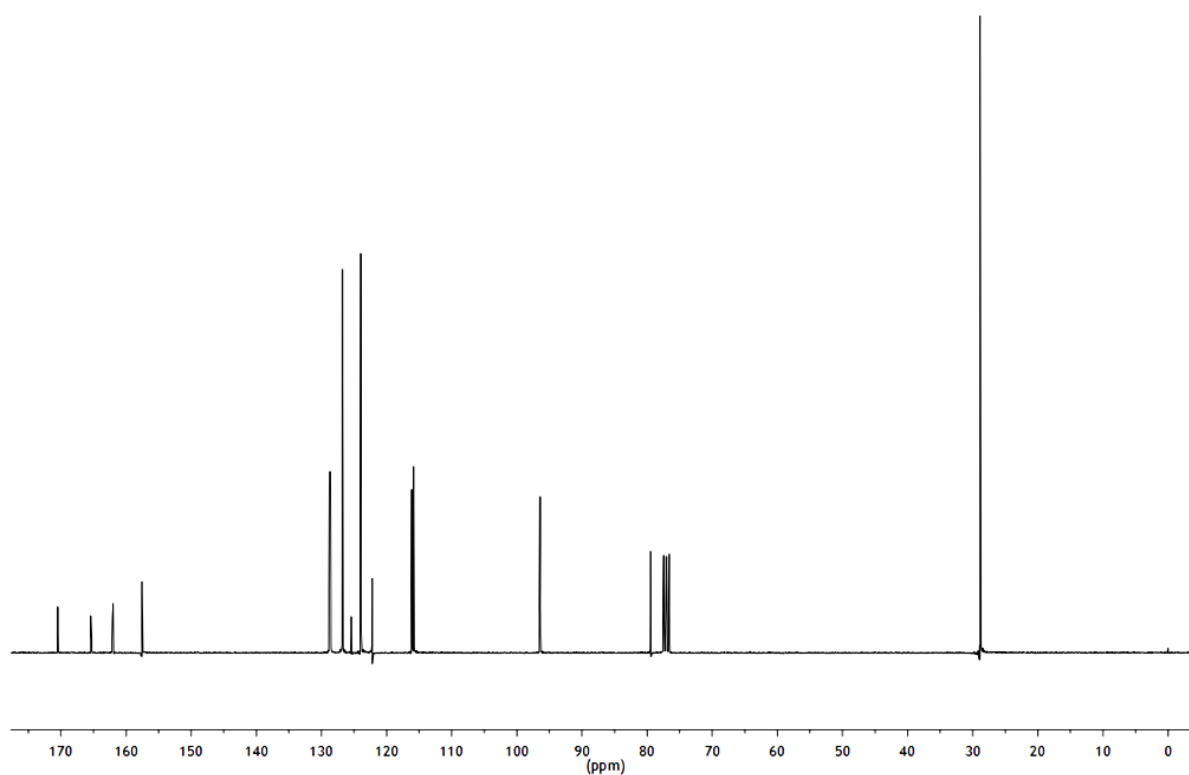
Anexo 46. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **10b**.



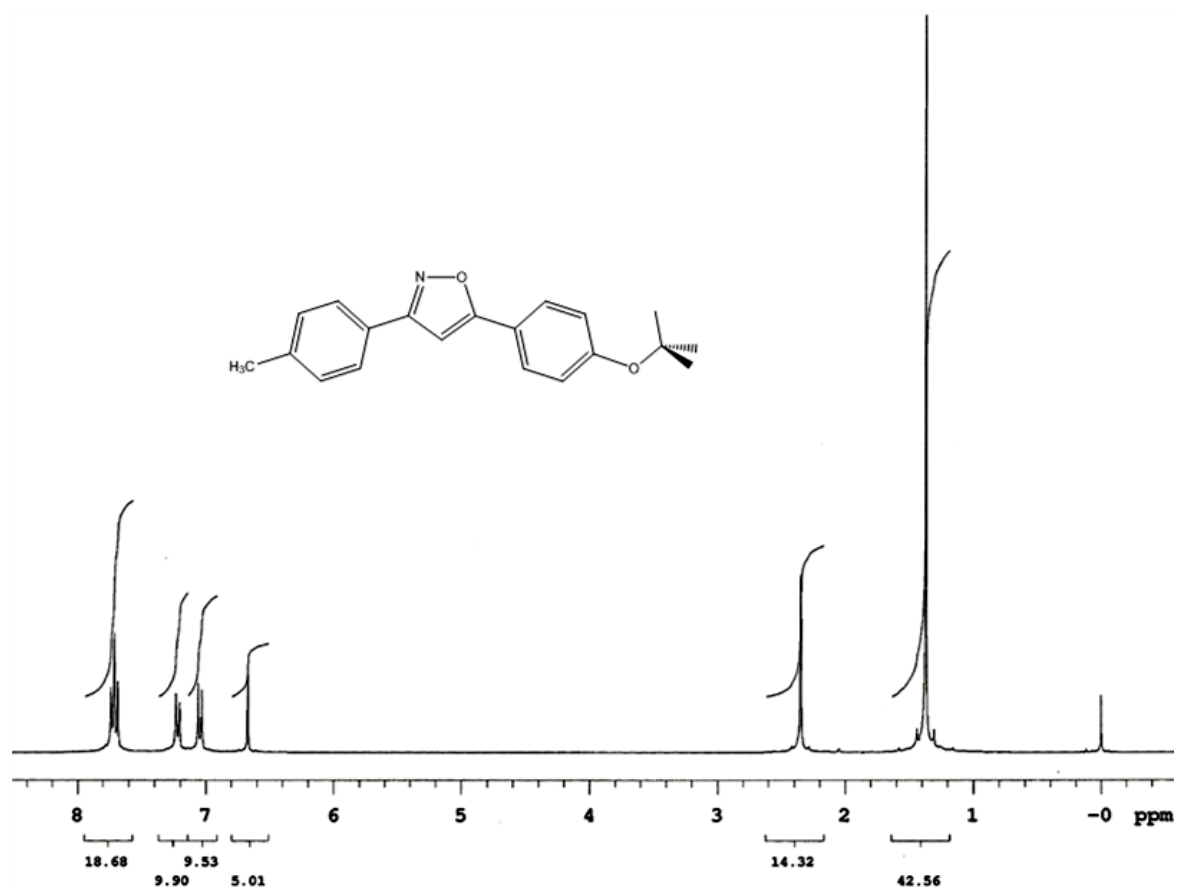
Anexo 47. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **10b**.



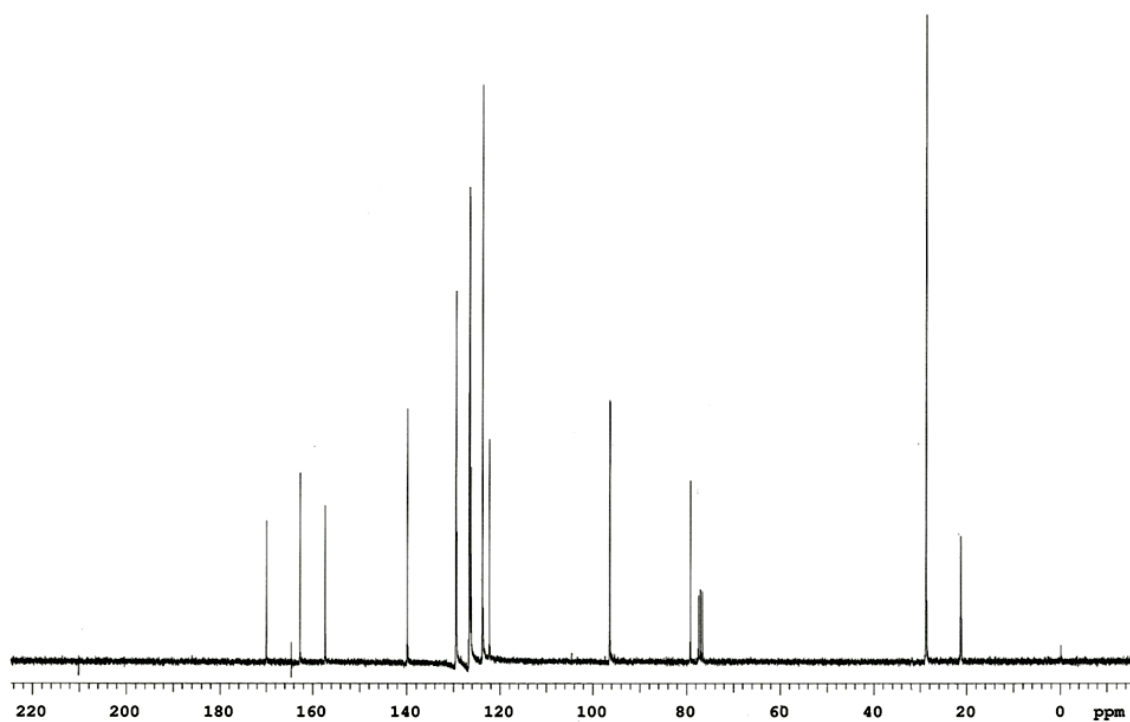
Anexo 48. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 10c.



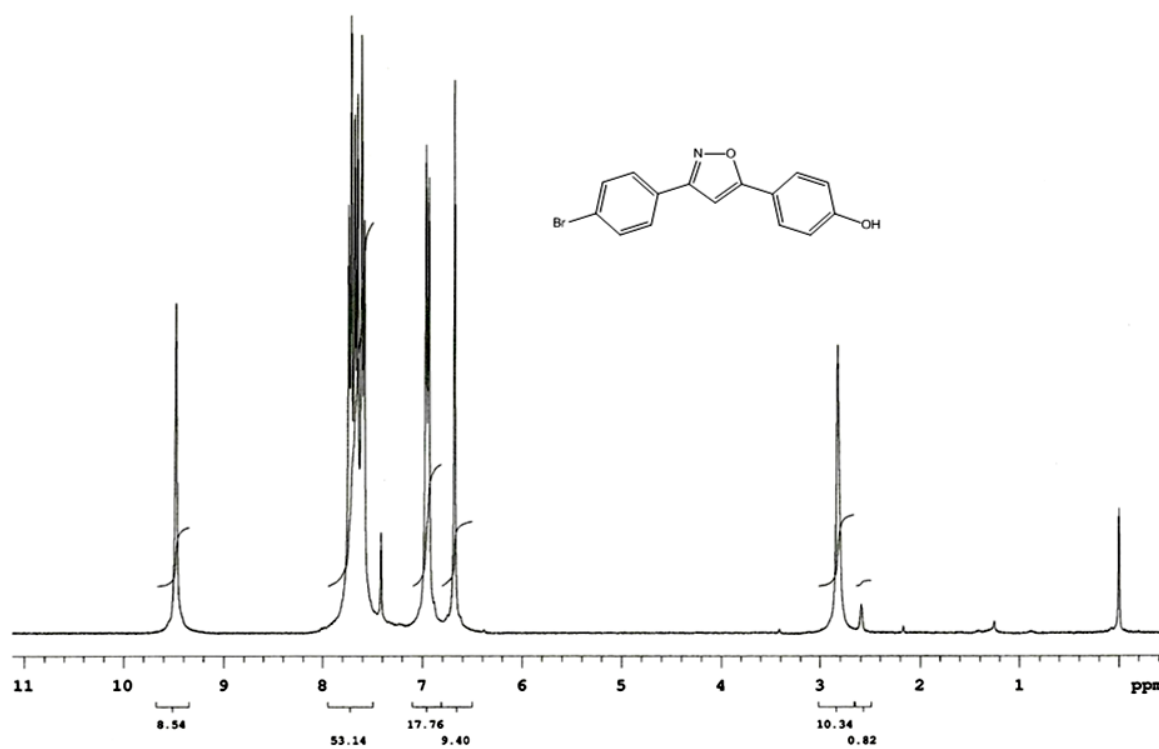
Anexo 49. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 10c.



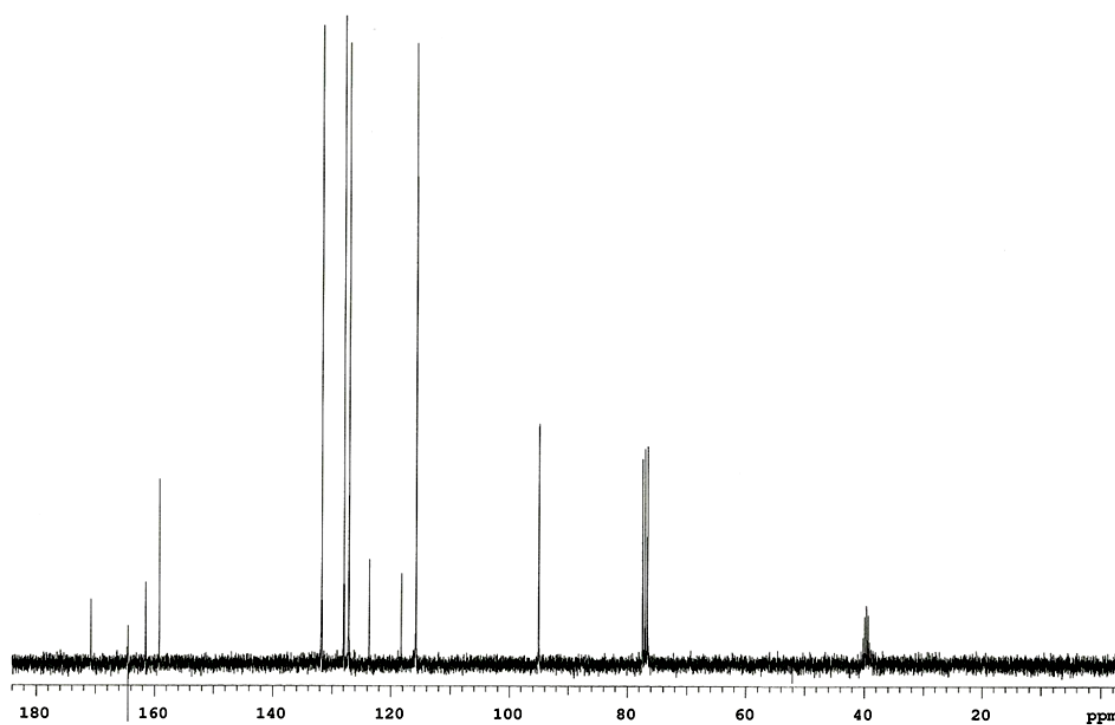
Anexo 50. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 10e.



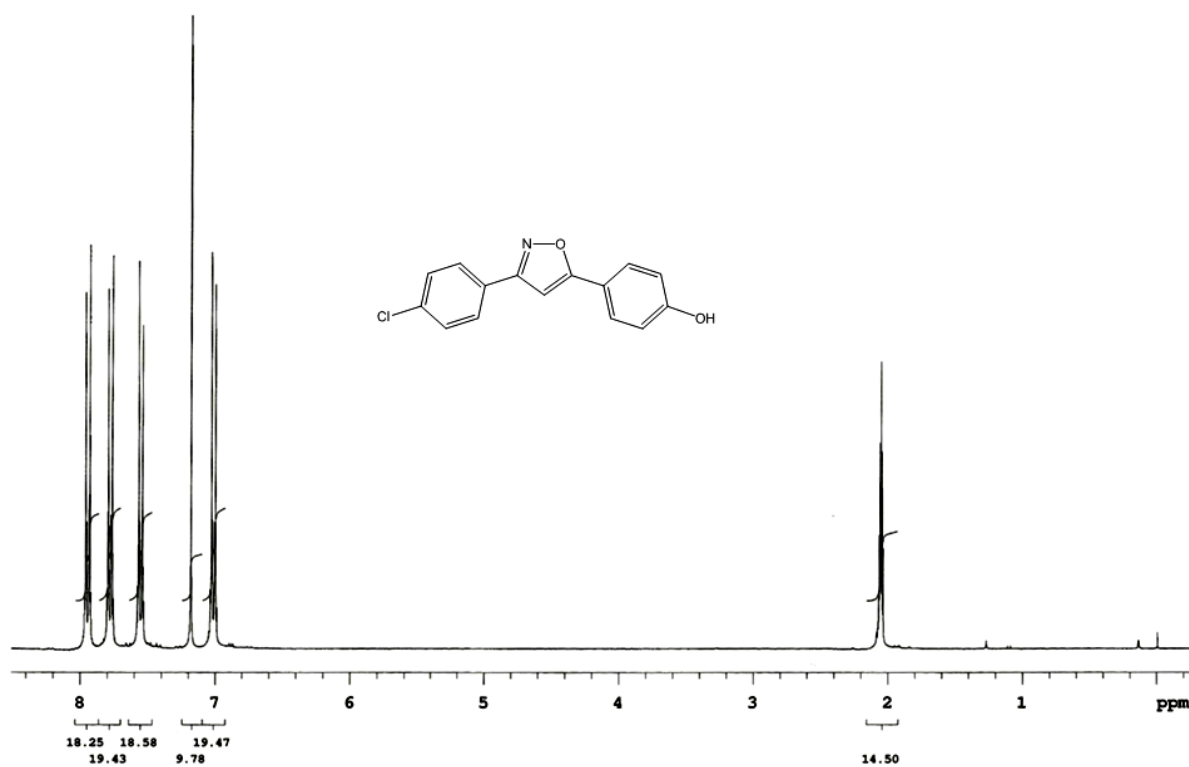
Anexo 51. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto 10e.



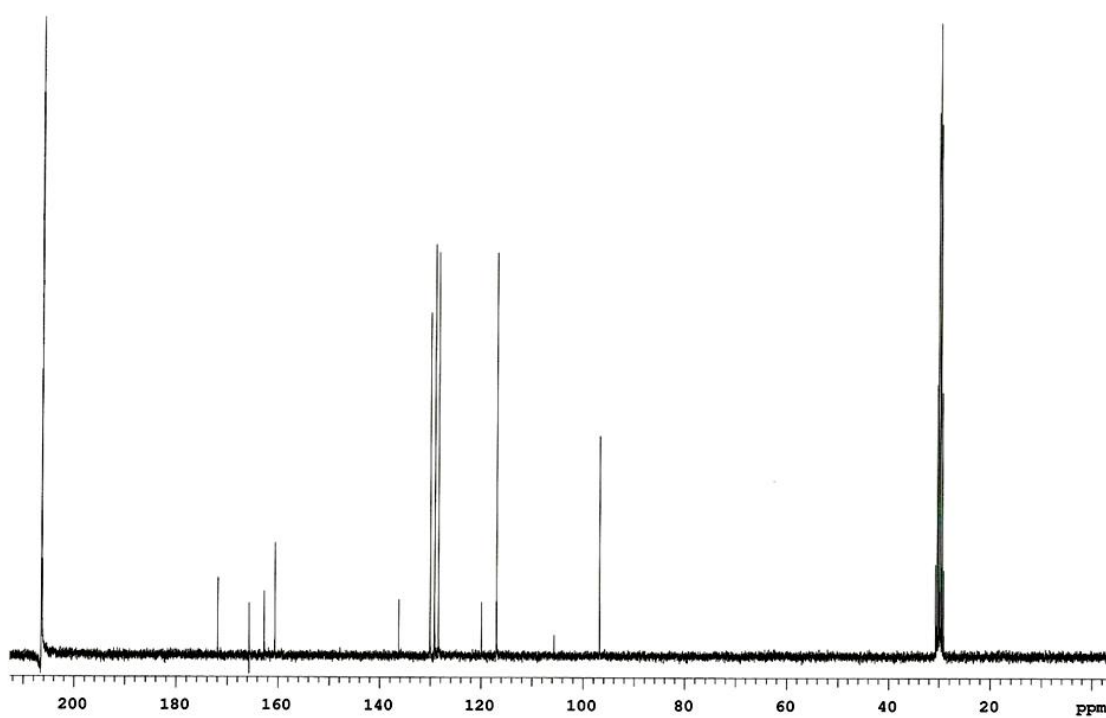
Anexo 52. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 3 gotas de DMSO d^6) do composto **11a**.



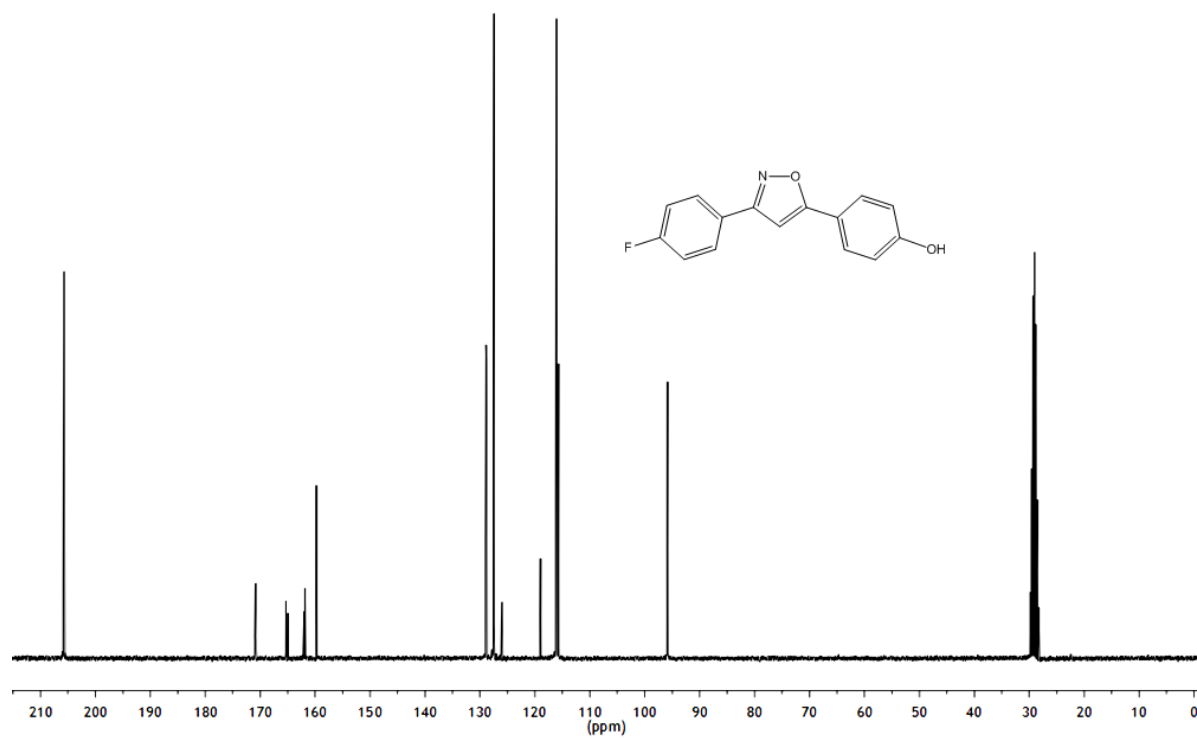
Anexo 53. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz, 3 gotas de DMSO d^6) do composto **11a**.



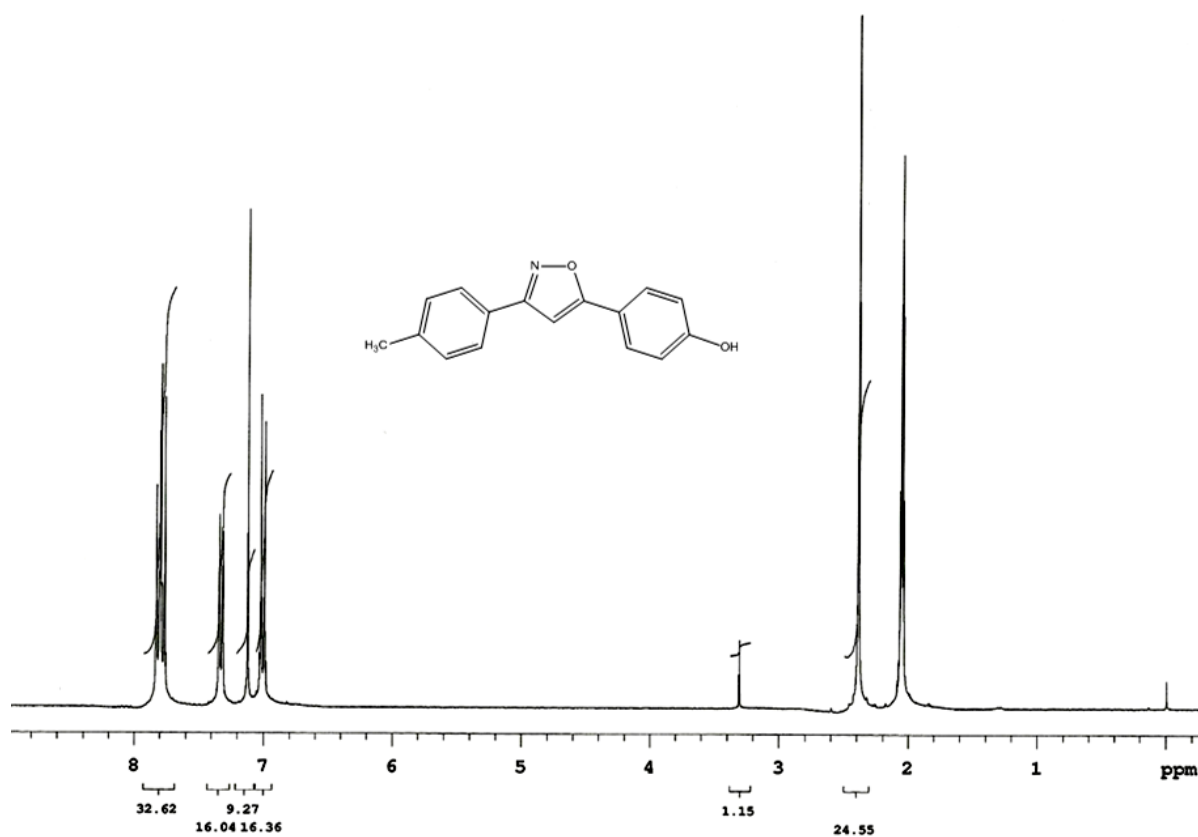
Anexo 54. Espectro de RMN de ^1H (Acetona d^6 , 300 MHz) do composto **11b**.



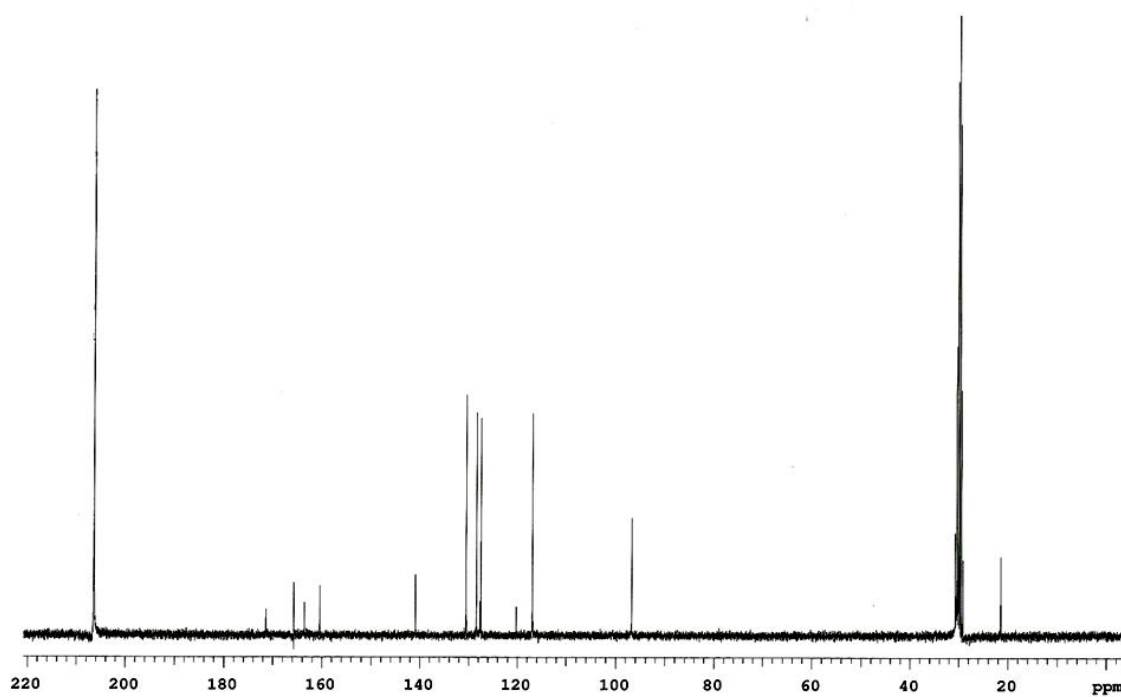
Anexo 55. Espectro de RMN de ^{13}C (Acetona d^6 , 75,5 MHz) do composto **11b**.



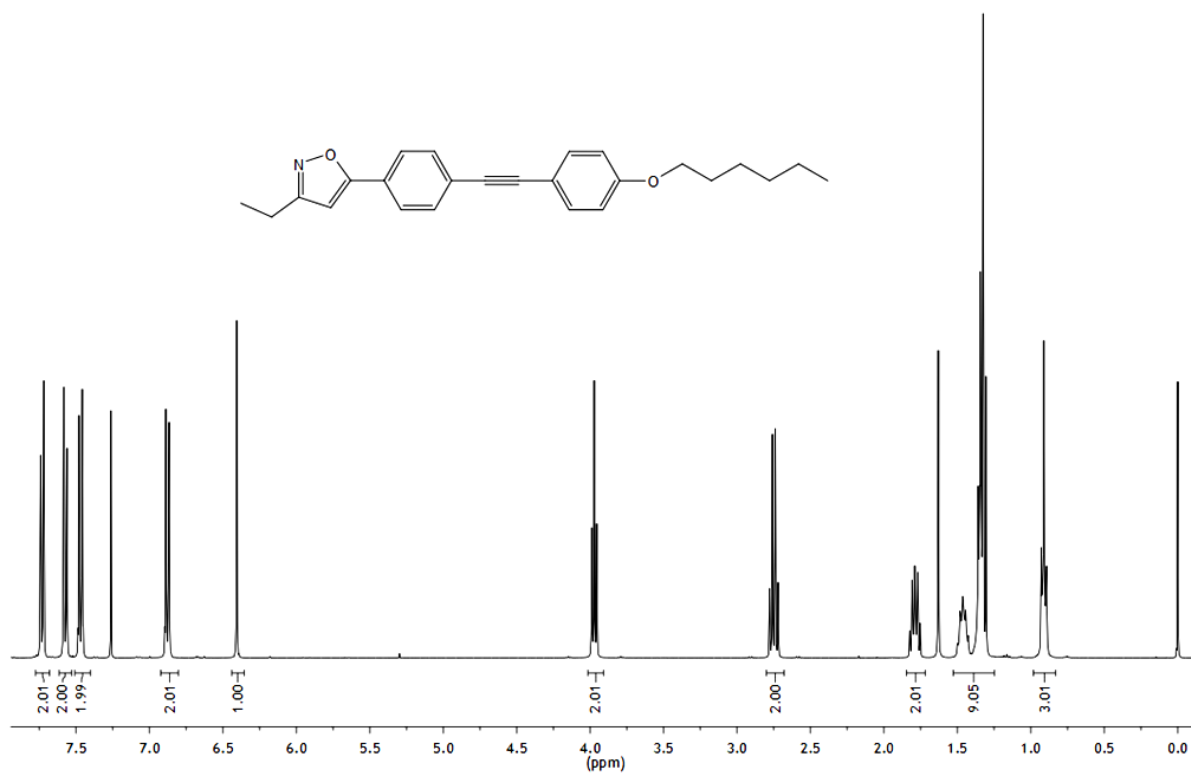
Anexo 56. Espectro de RMN de ^{13}C (Acetona d_6 , 75,5 MHz) do composto **11c**.



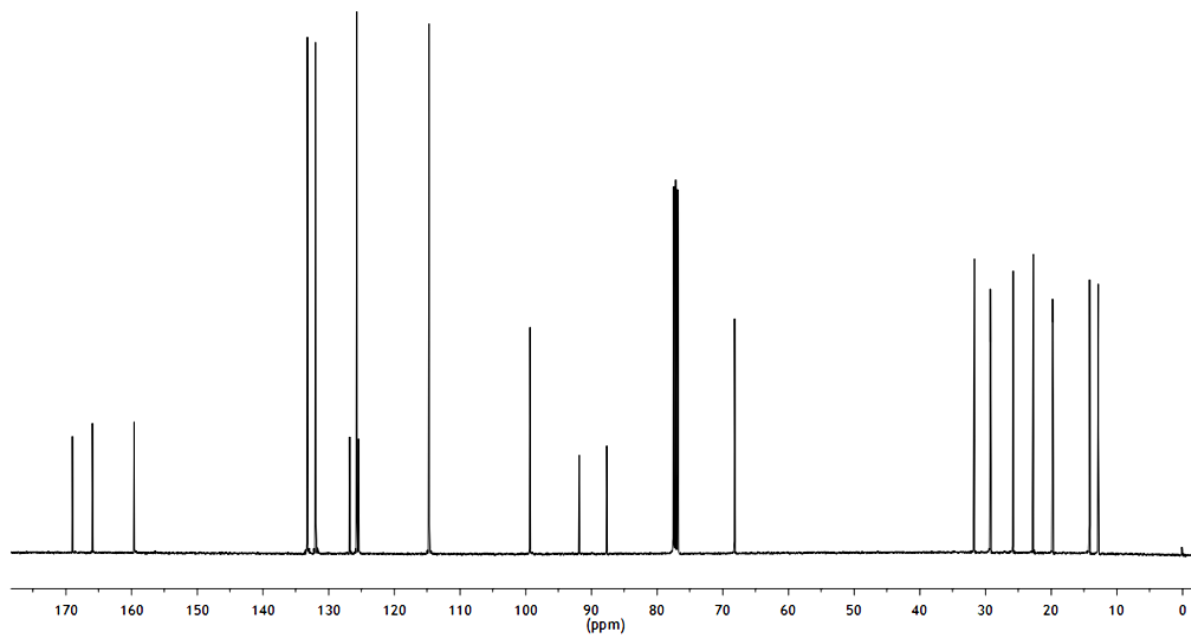
Anexo 57. Espectro de RMN de ^1H (Acetona d_6 , 300 MHz) do composto **11e**.



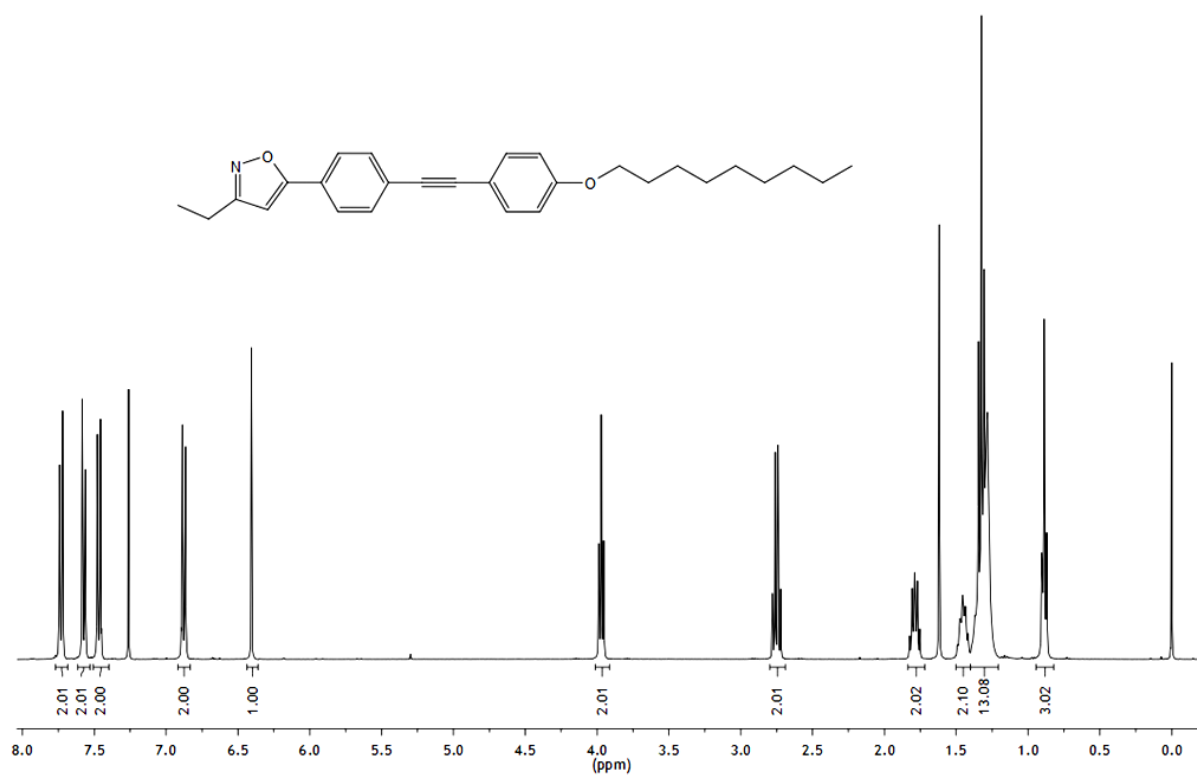
Anexo 58. Espectro de RMN de ^{13}C (Acetona d_6 , 75,5 MHz) do composto **11e**.



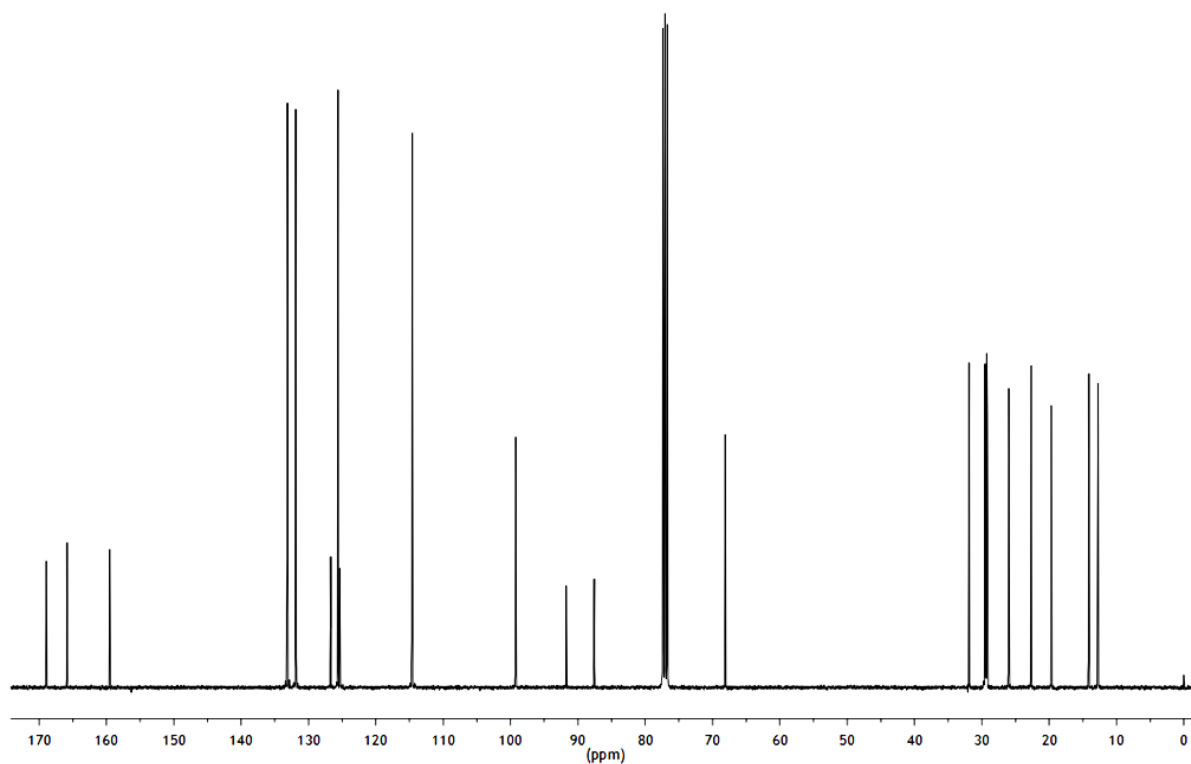
Anexo 59. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **19a**.



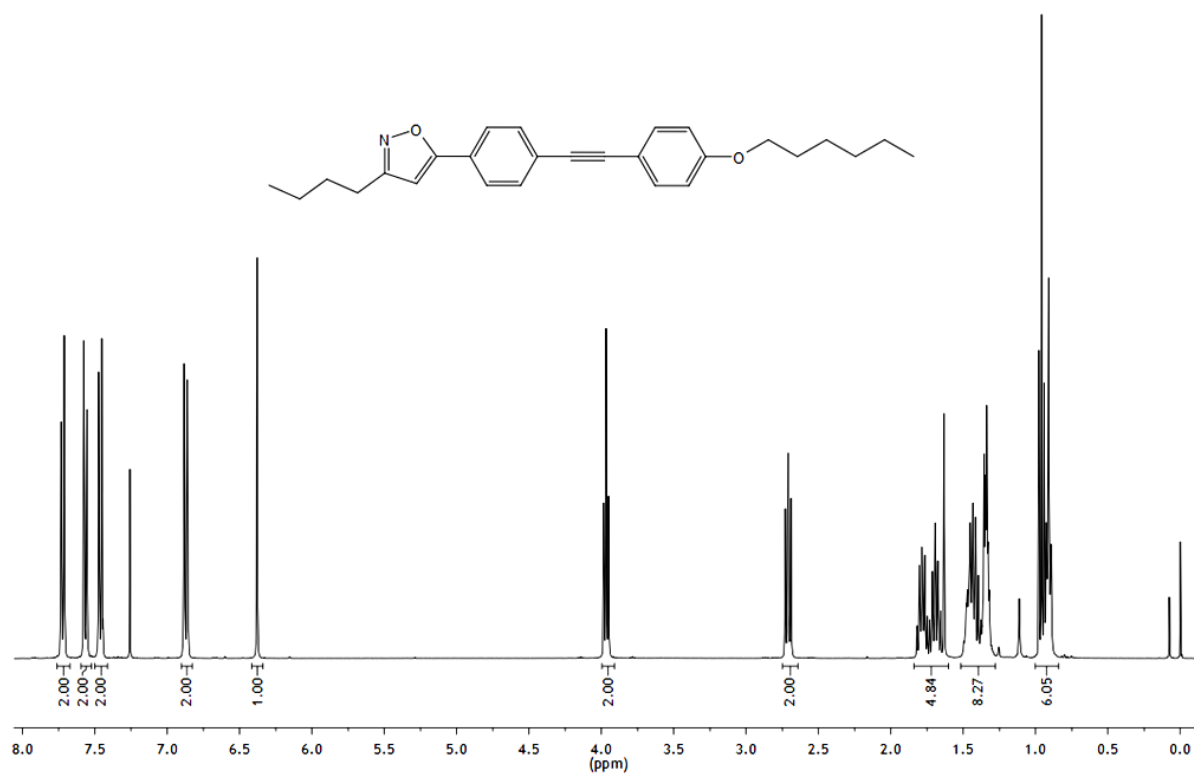
Anexo 60. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **19a**.



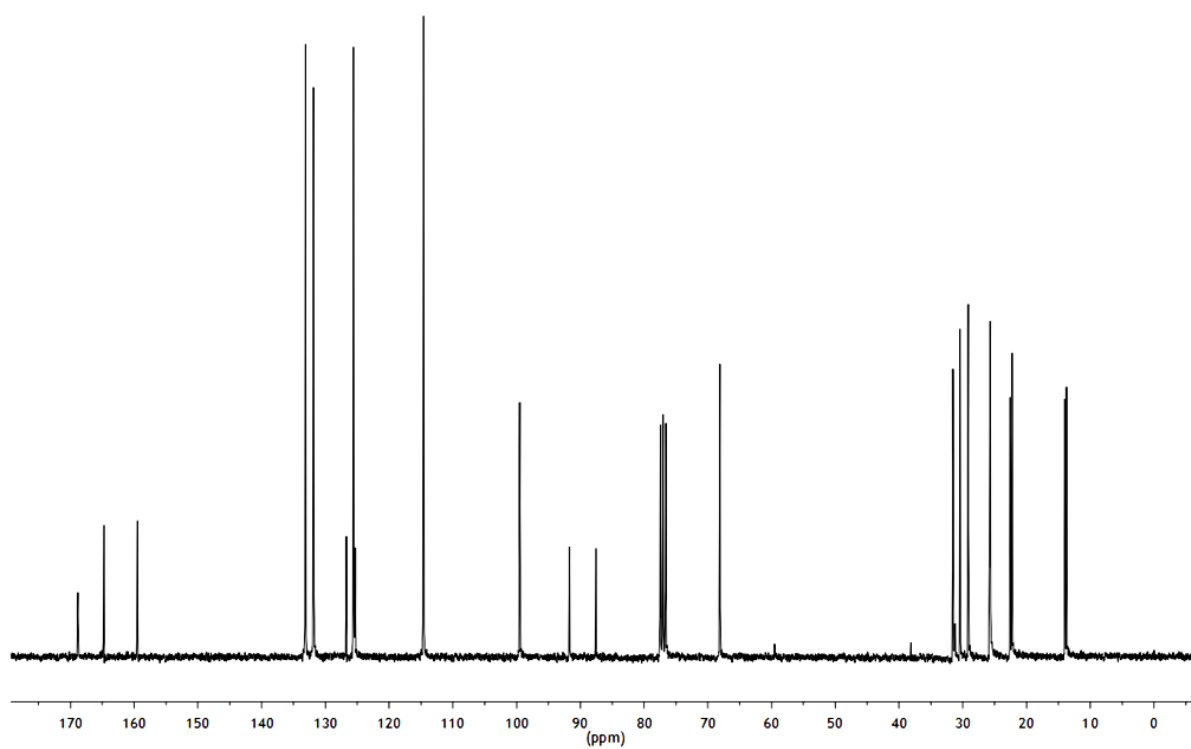
Anexo 61. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **19b**.



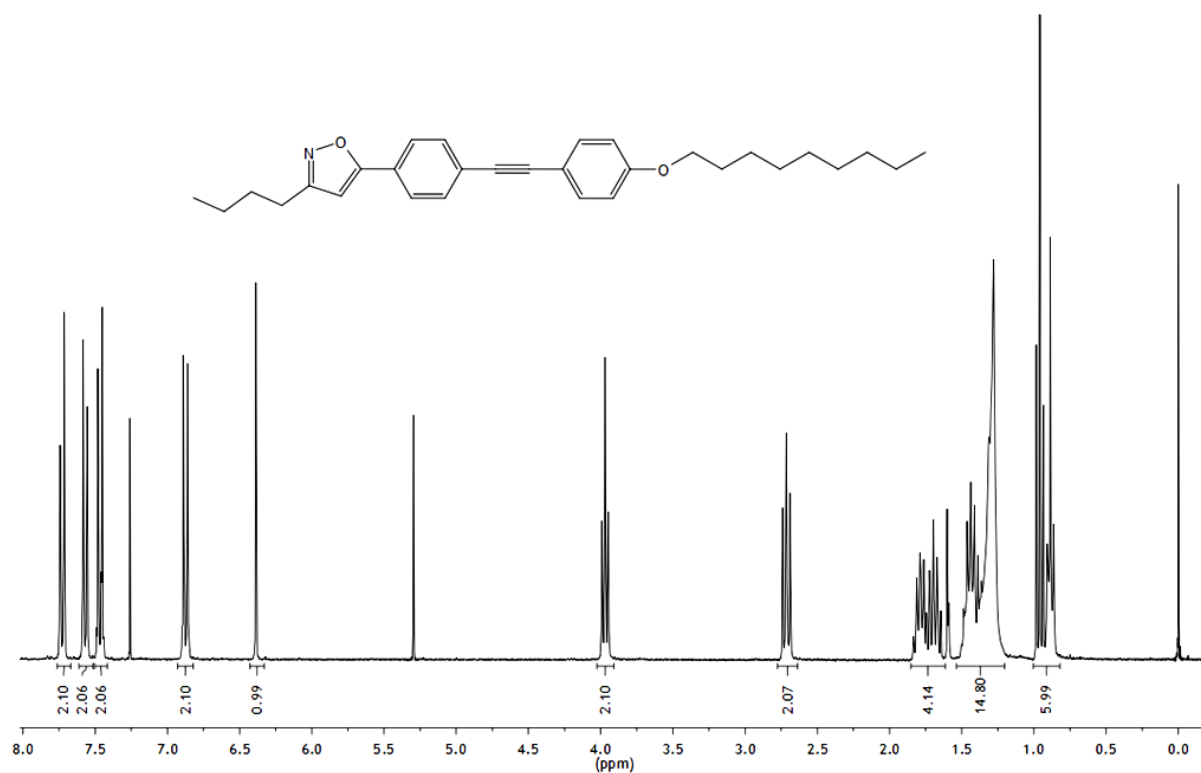
Anexo 62. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **19b**.



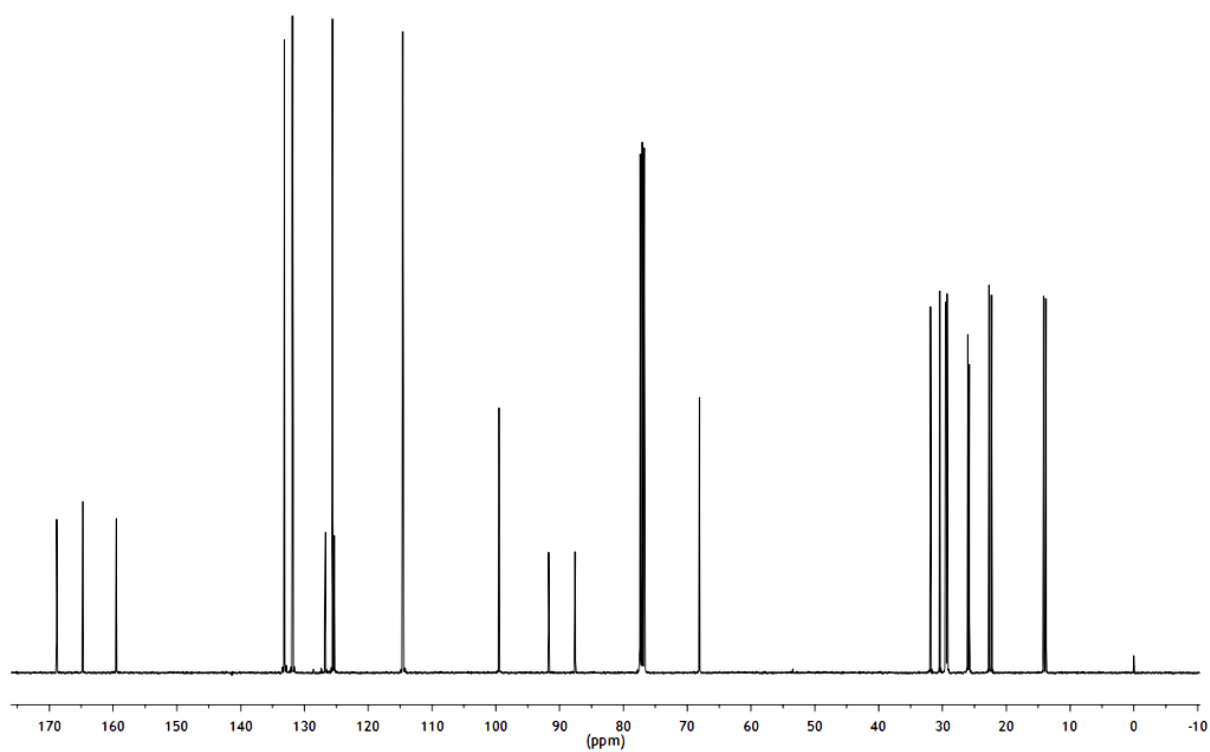
Anexo 63. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **19c**.



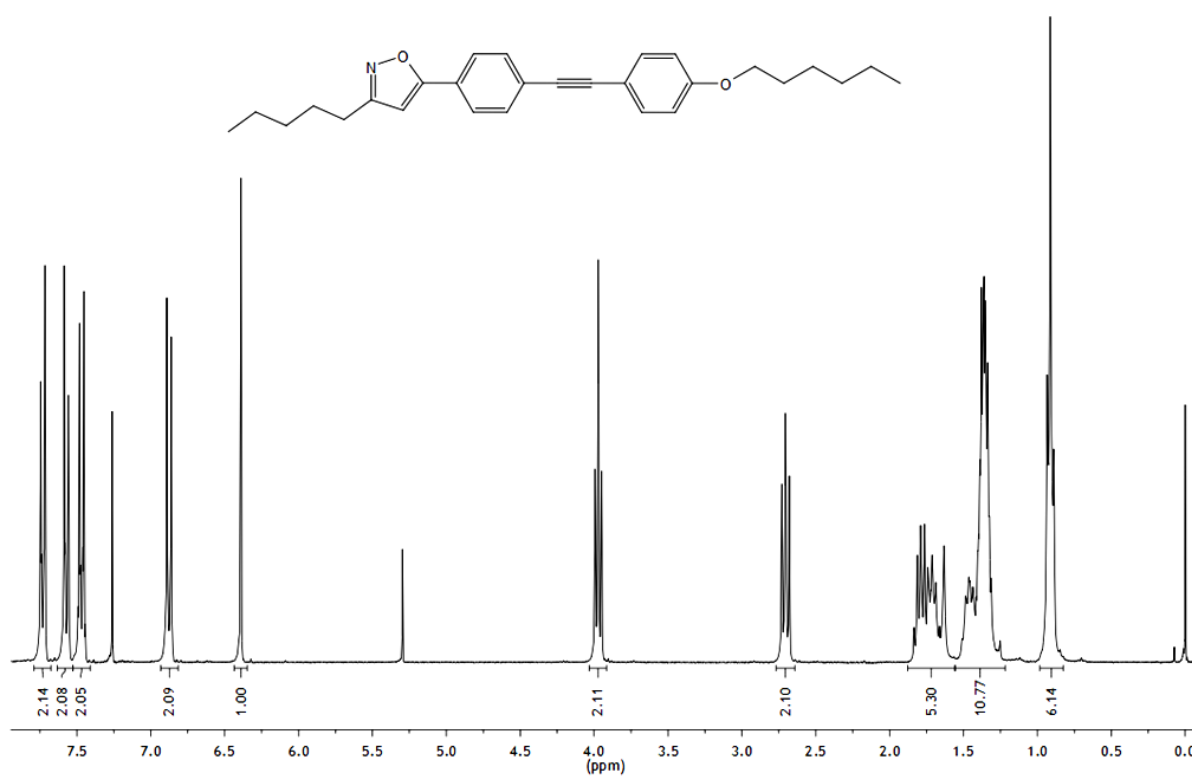
Anexo 64. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **19c**.



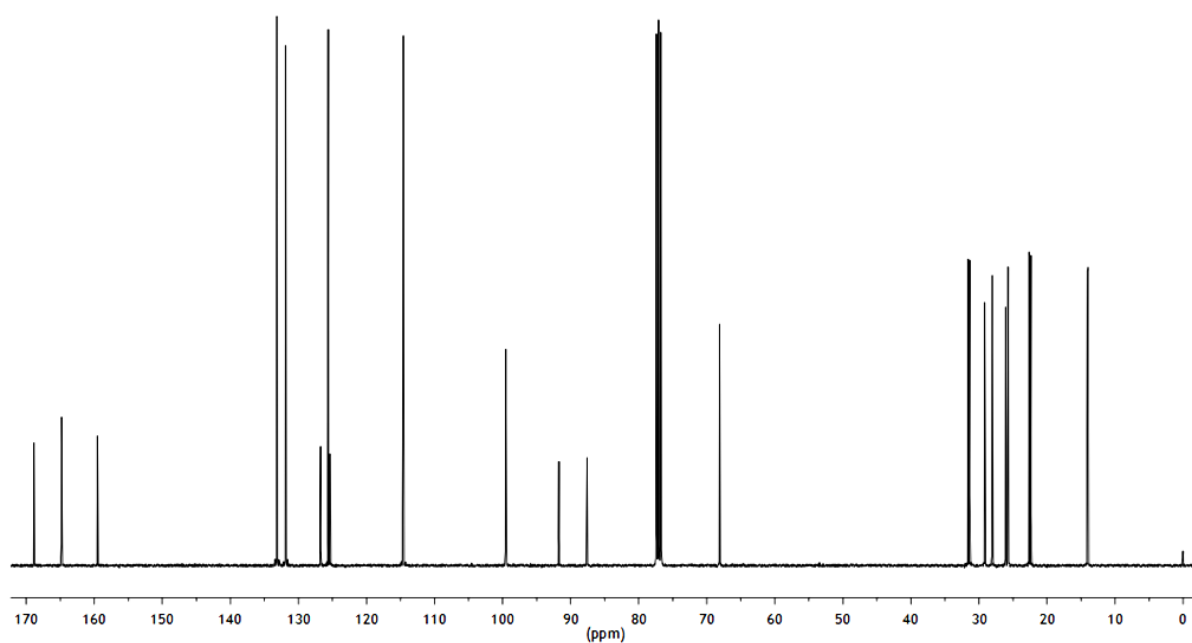
Anexo 65. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **19d**.



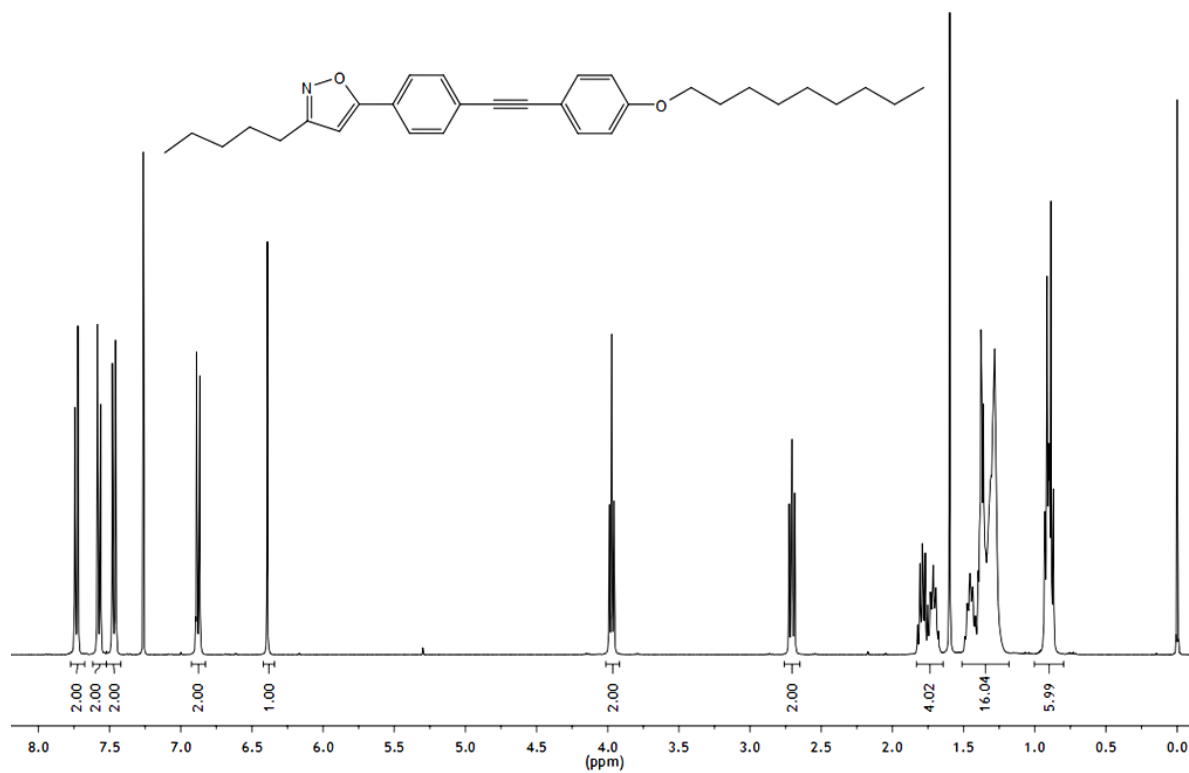
Anexo 66. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) do composto **19d**.



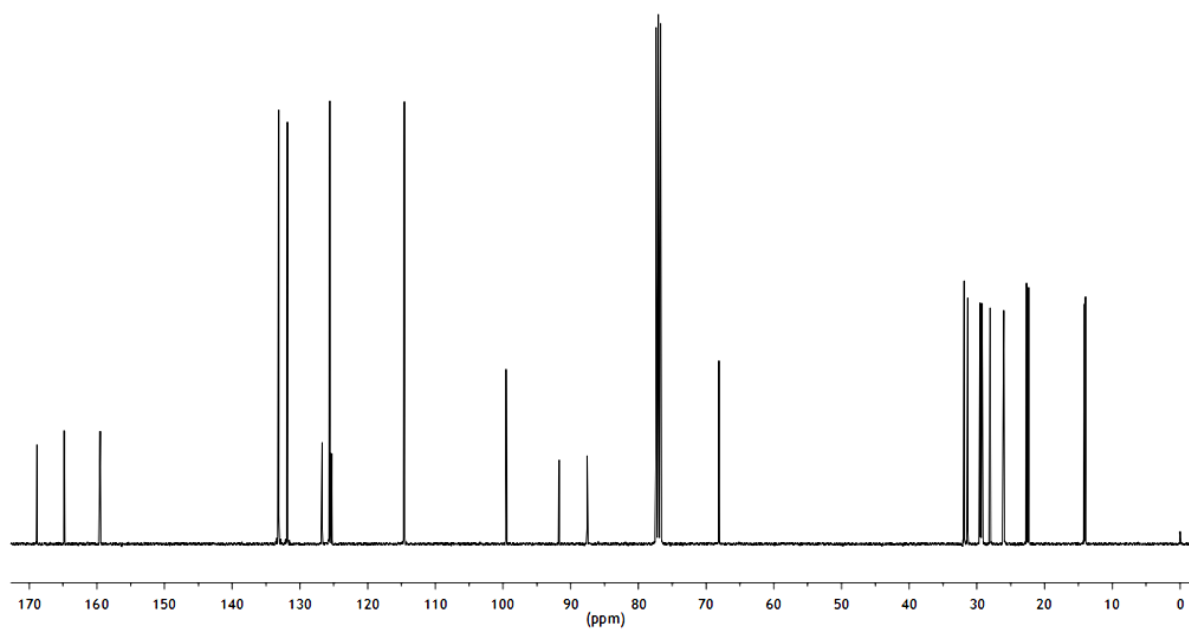
Anexo 67. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **19e**.



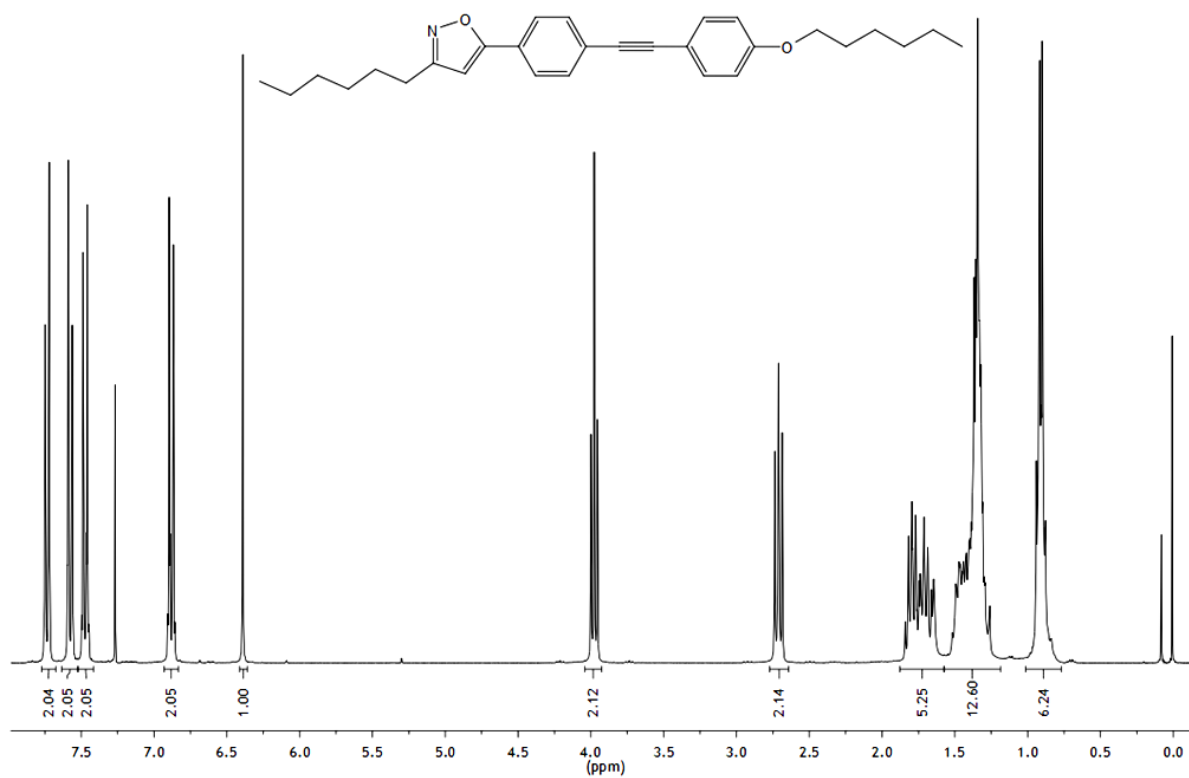
Anexo 68. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) do composto **19e**.



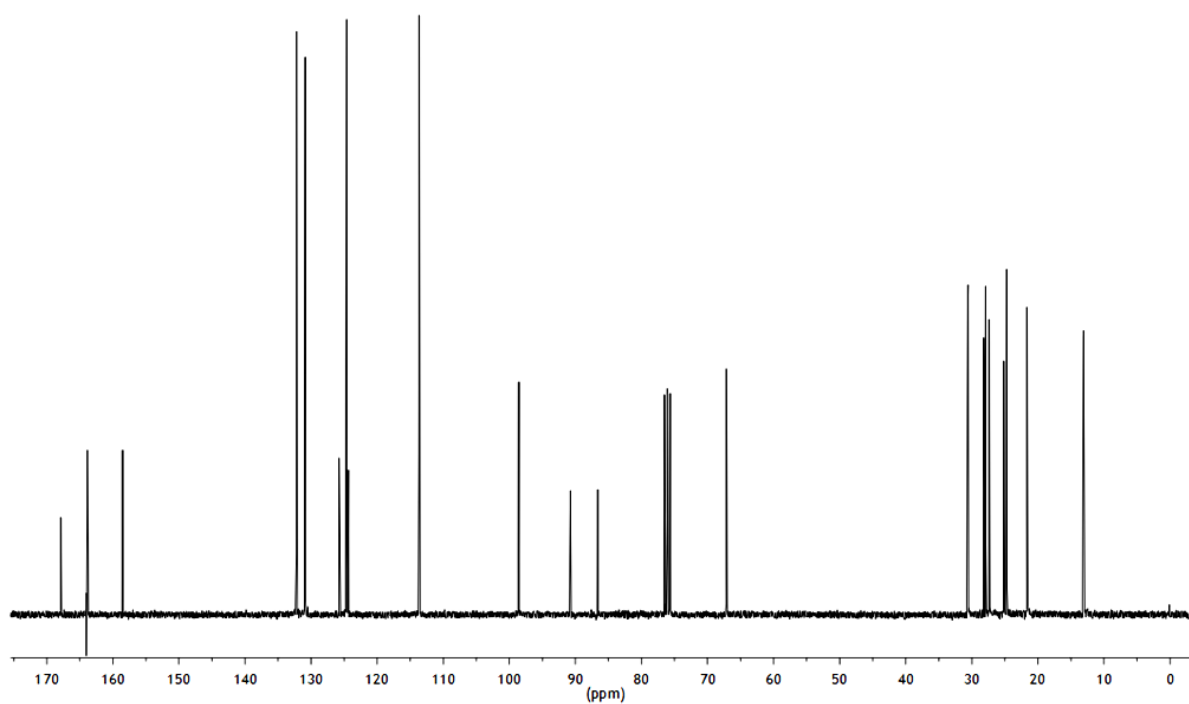
Anexo 69. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 19f.



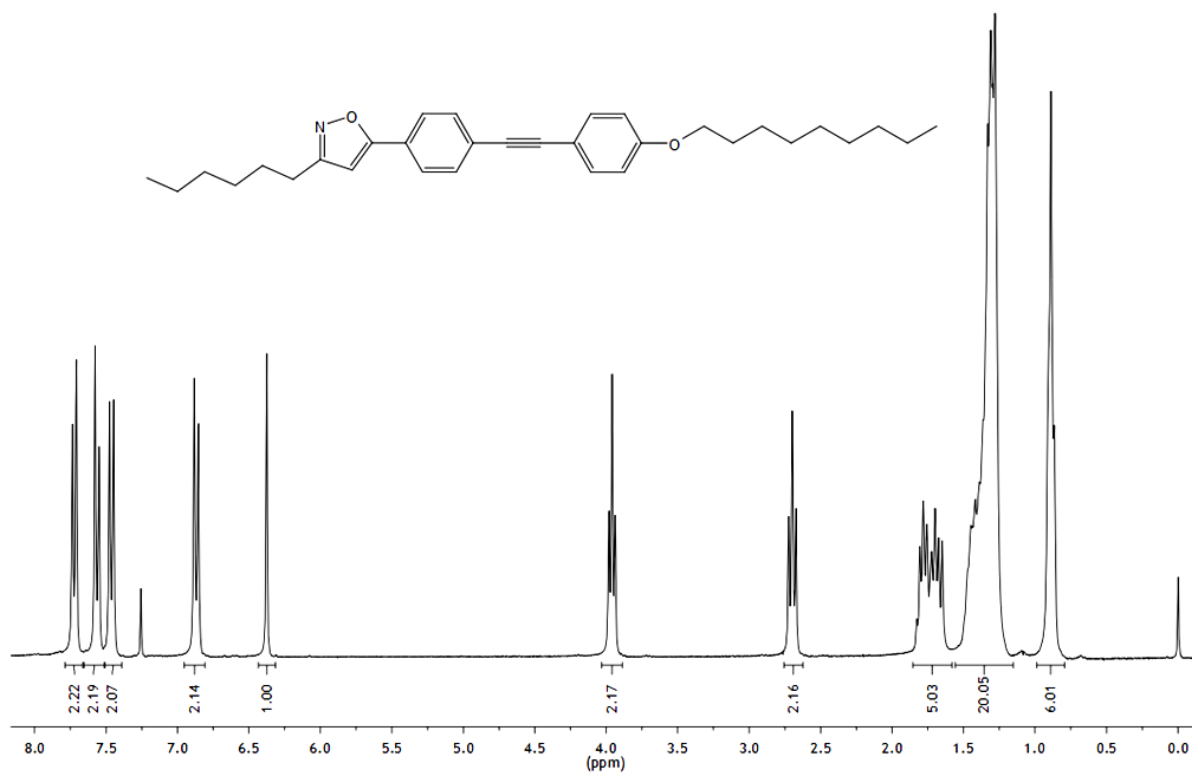
Anexo 70. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 19f.



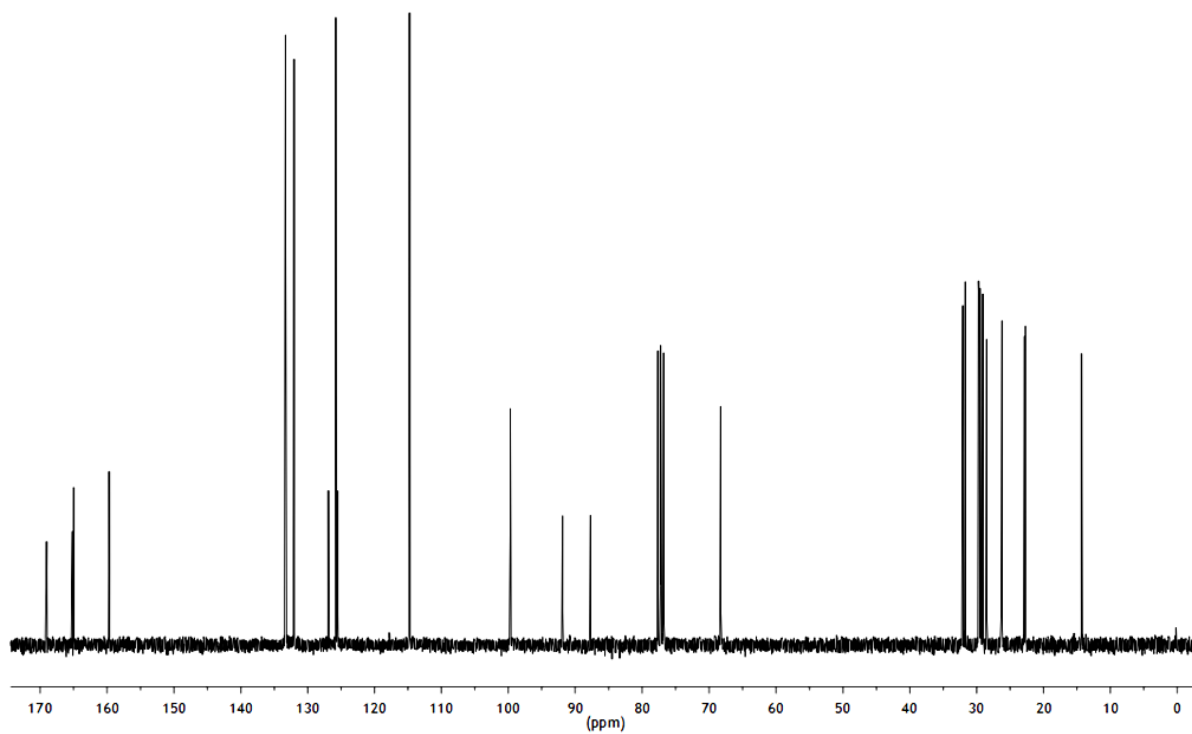
Anexo 71. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **19g**.



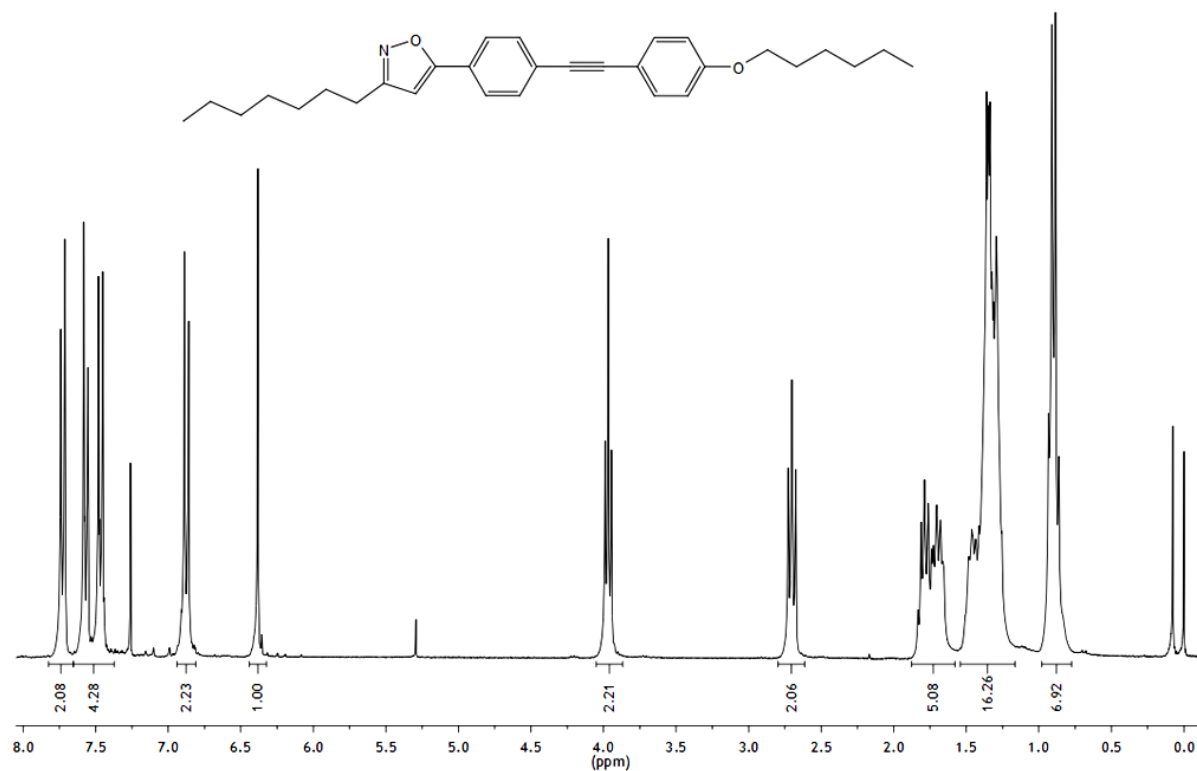
Anexo 72. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **19g**.



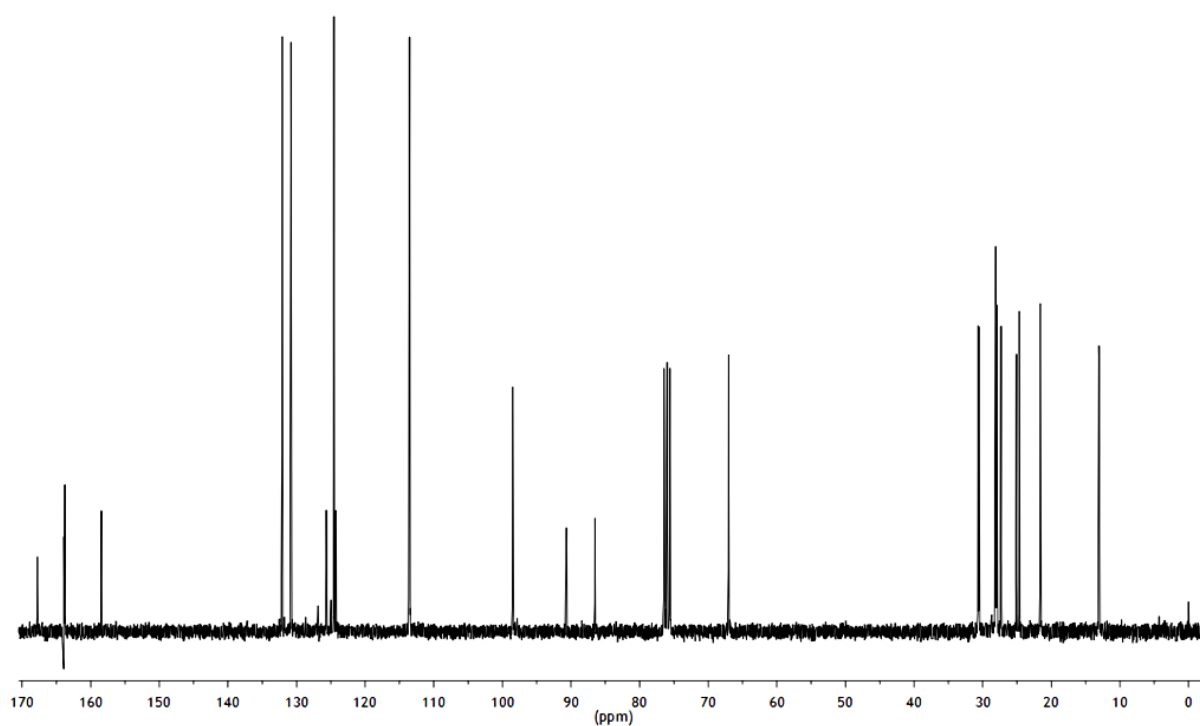
Anexo 73. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **19h**.



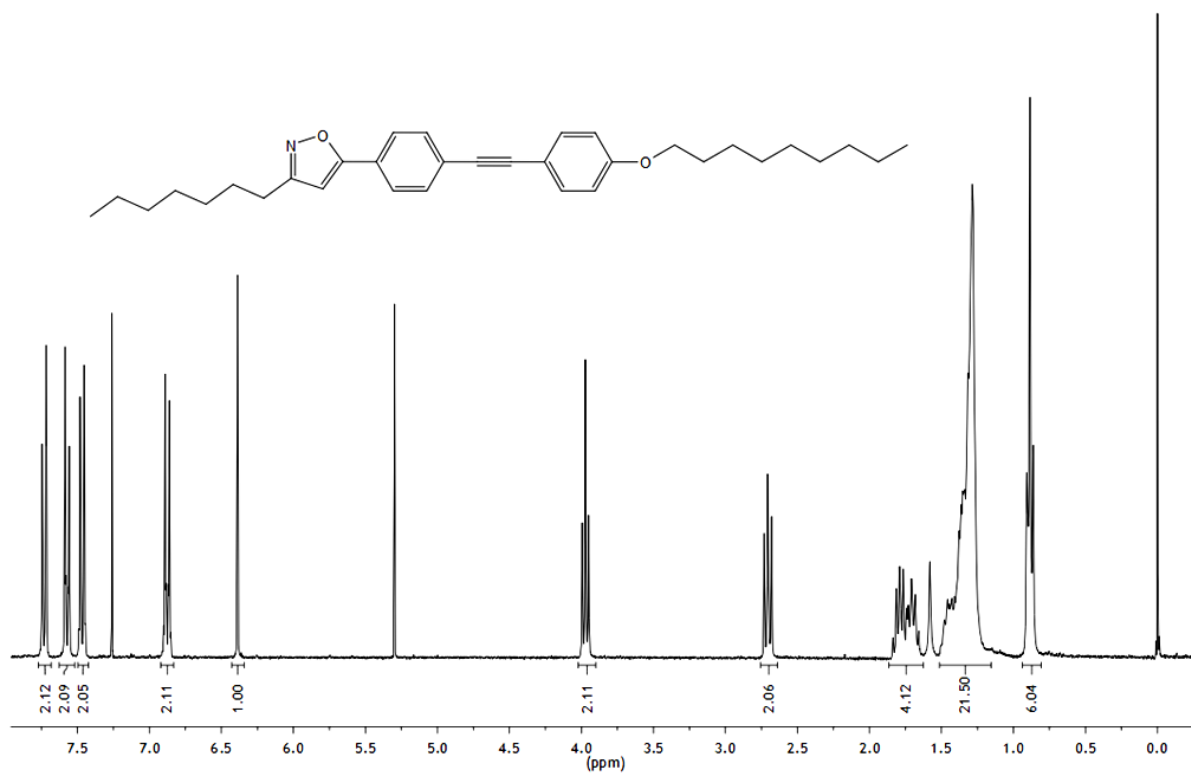
Anexo 74. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75,5 MHz) do composto **19h**.



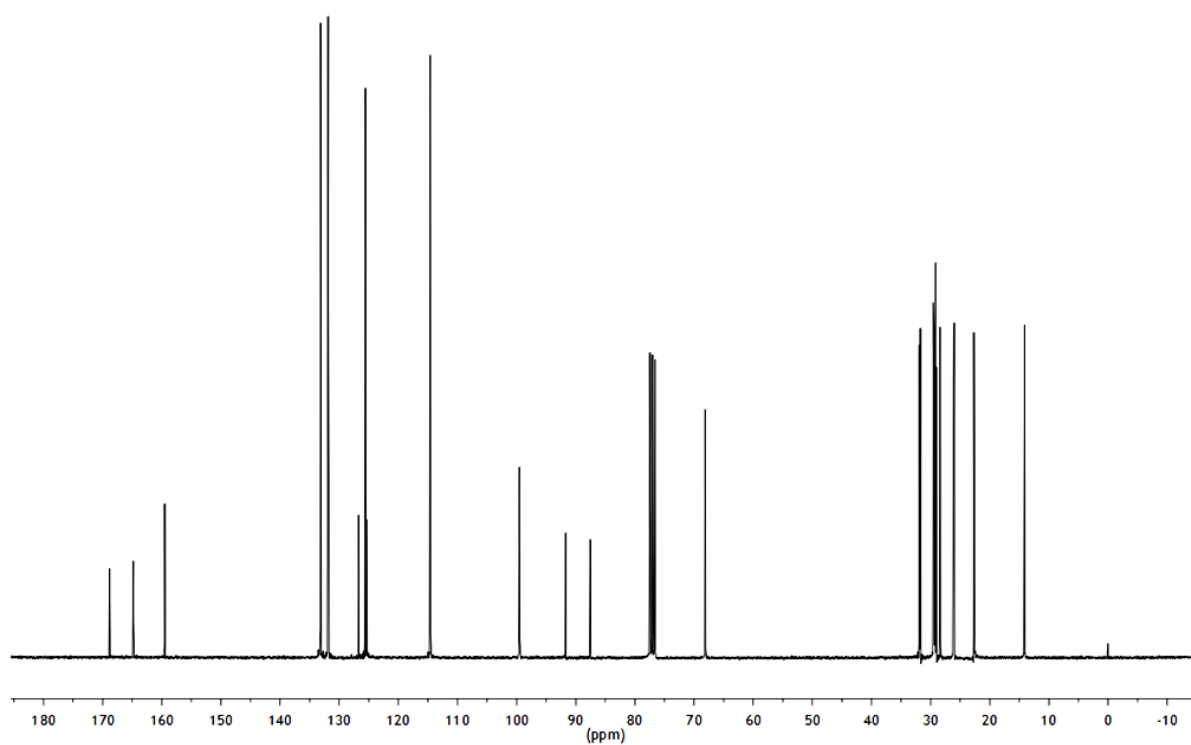
Anexo 75. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **19i**.



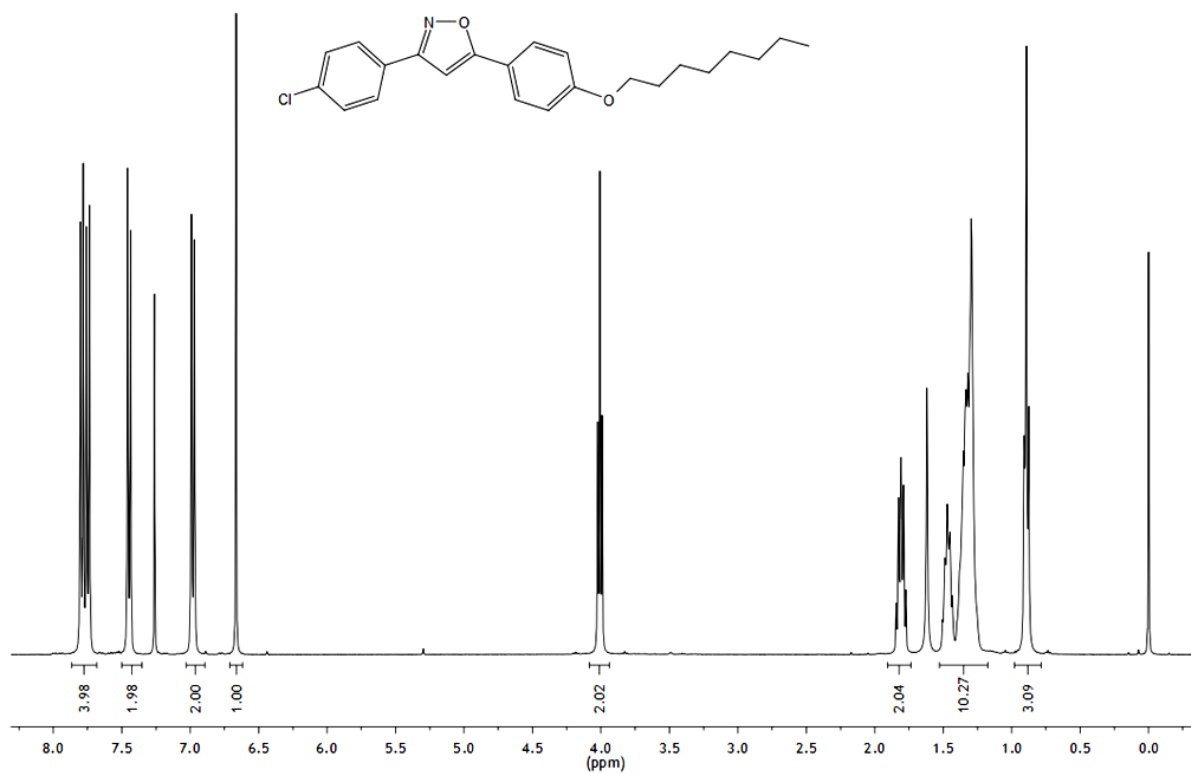
Anexo 76. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **19i**.



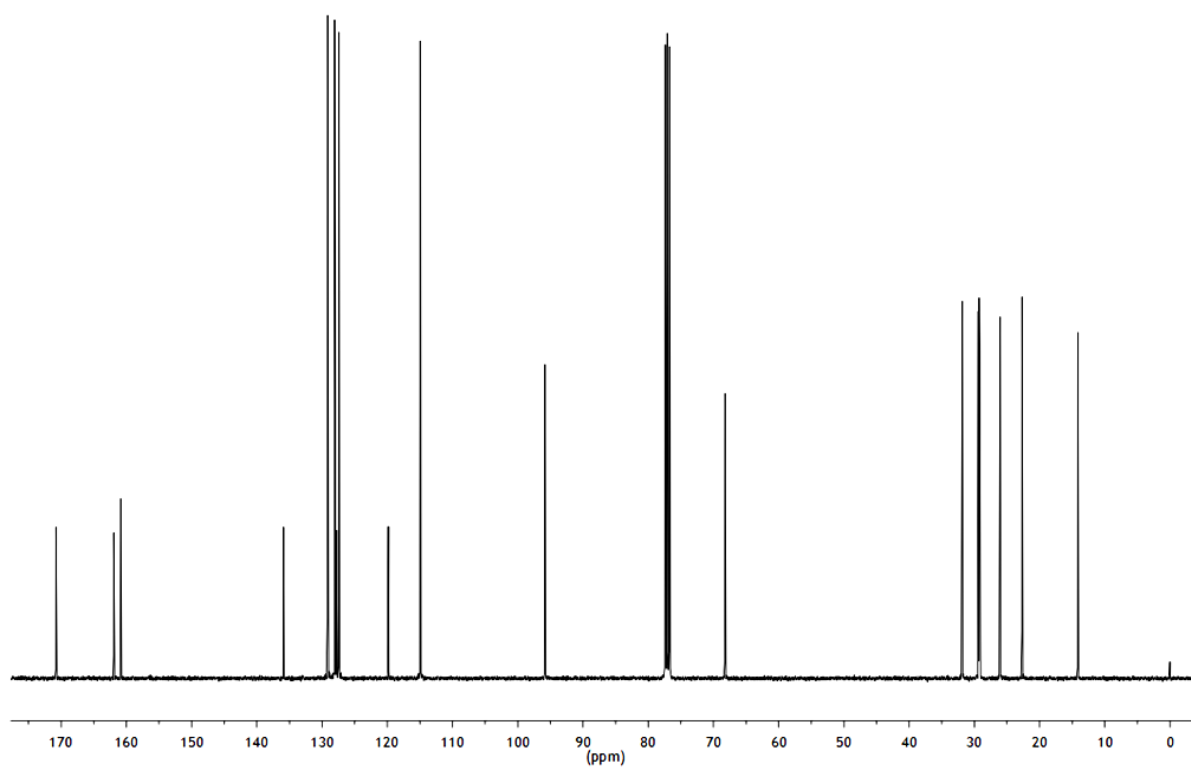
Anexo 77. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 19j.



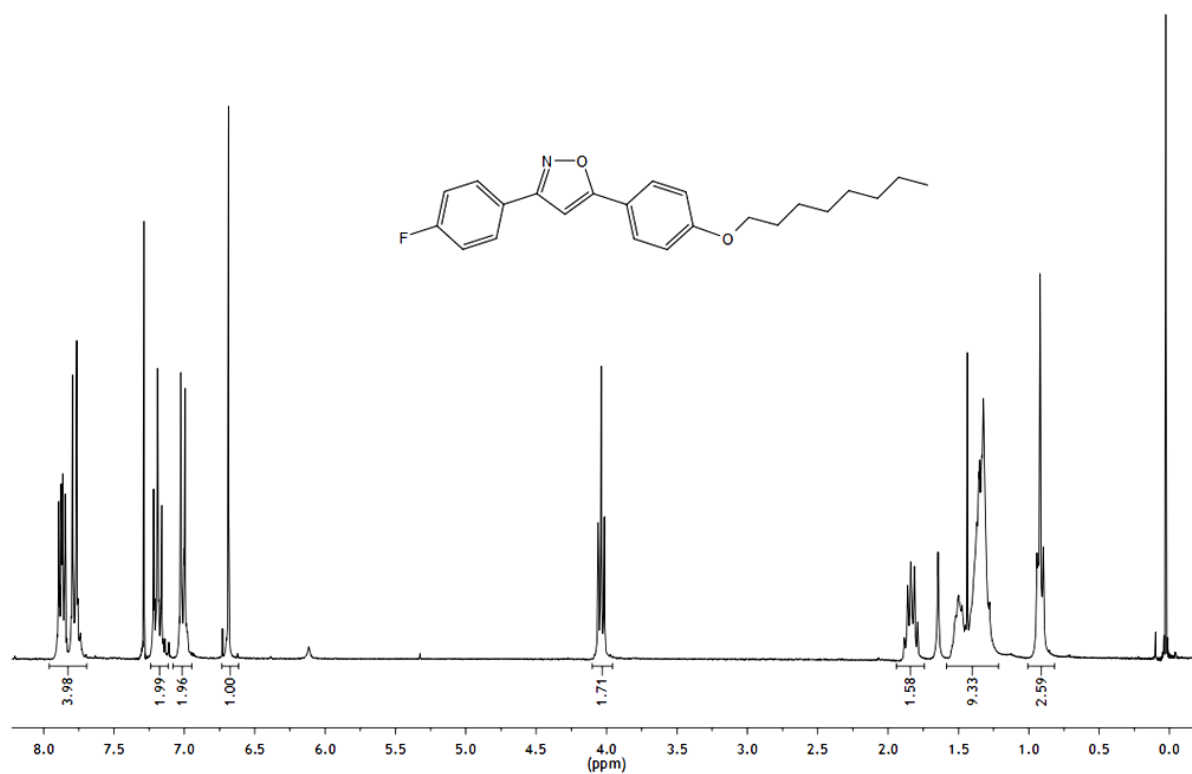
Anexo 78. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75,5 MHz) do composto 19j.



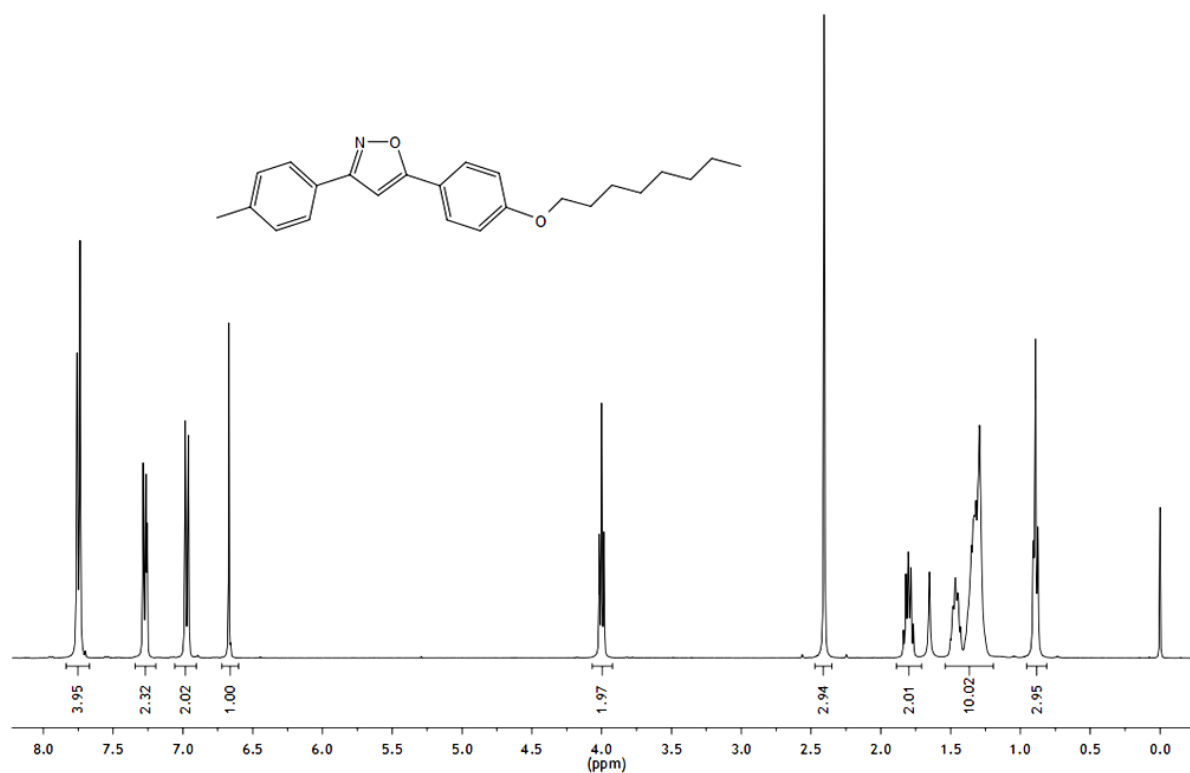
Anexo 79. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) do composto 21b.



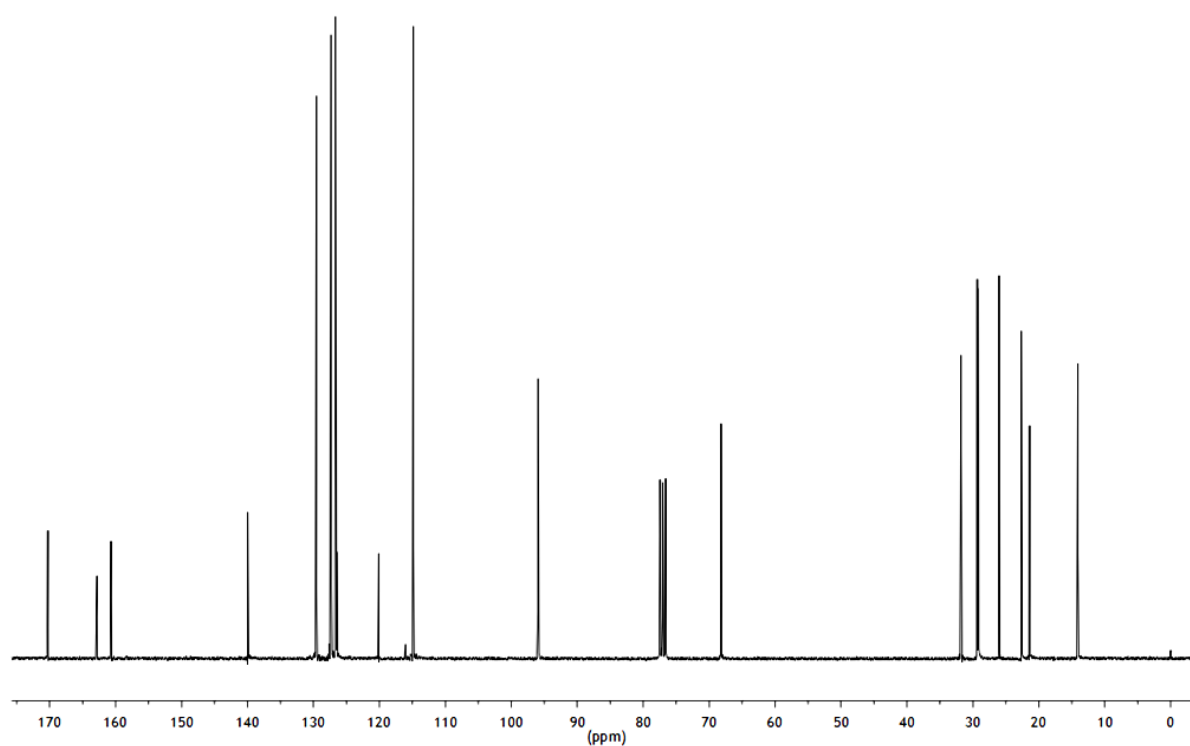
Anexo 80. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) do composto 21b.



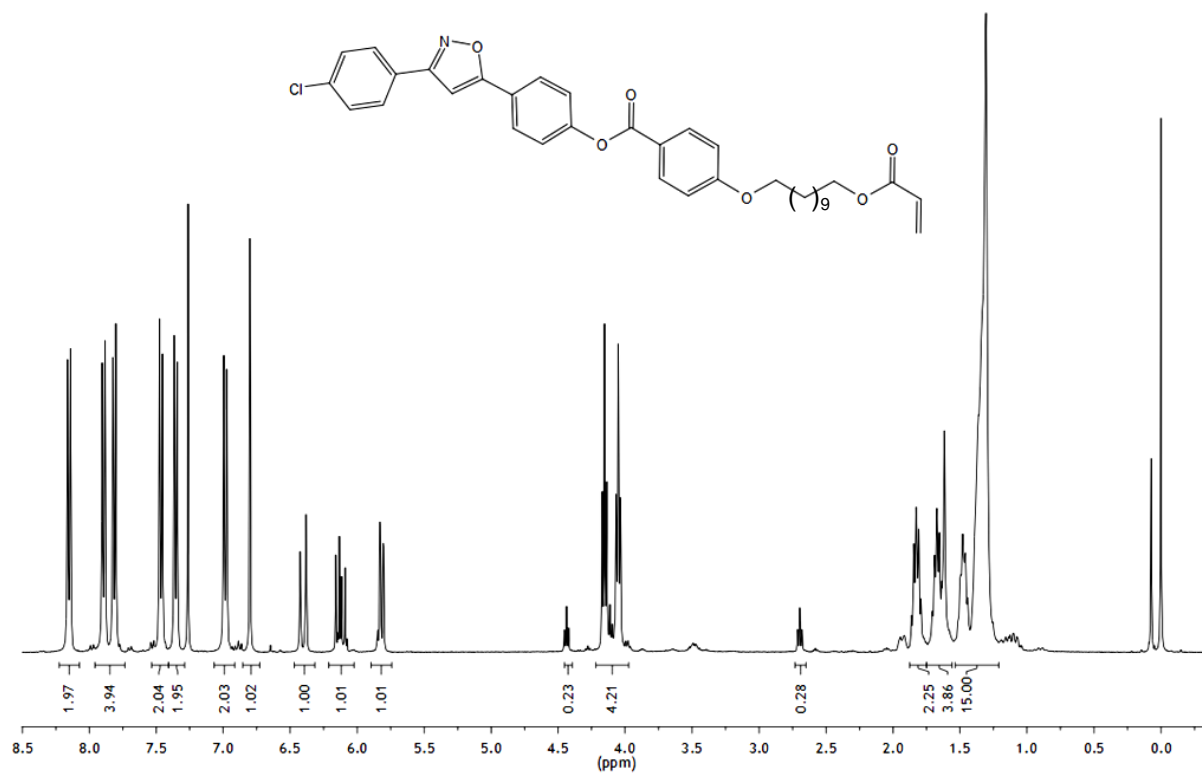
Anexo 81. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **21c**.



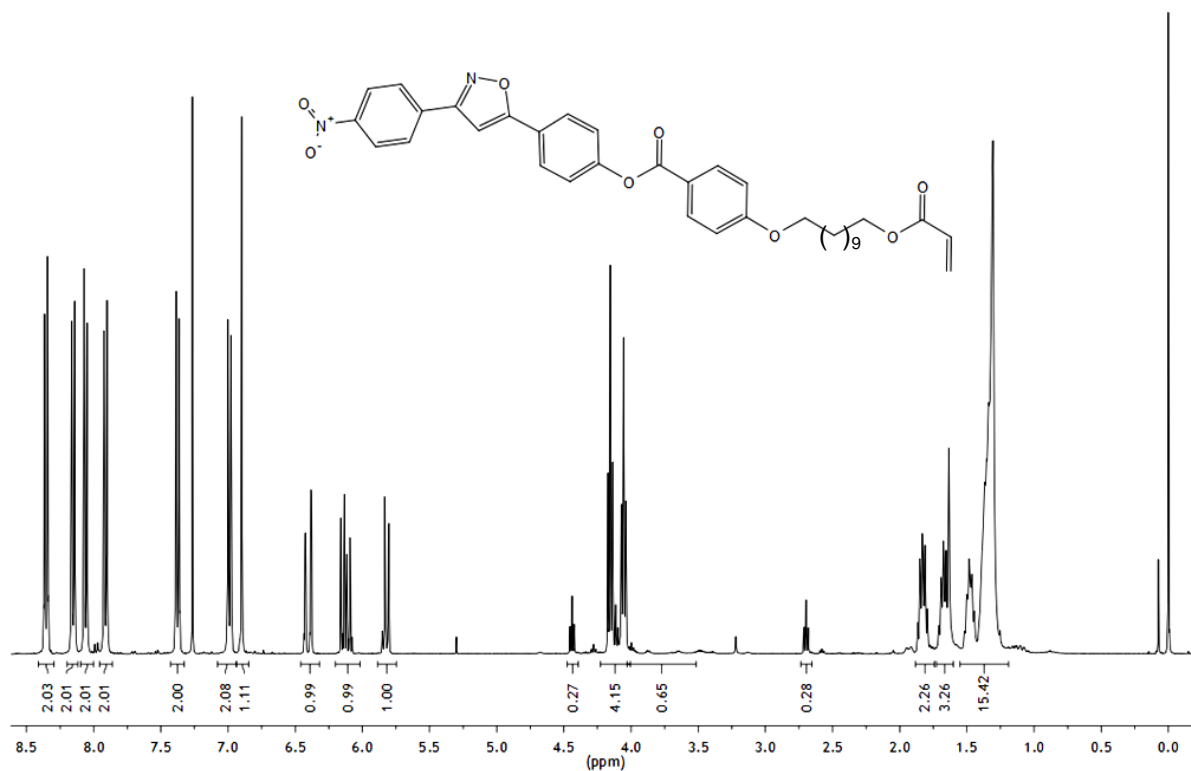
Anexo 82. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **21e**.



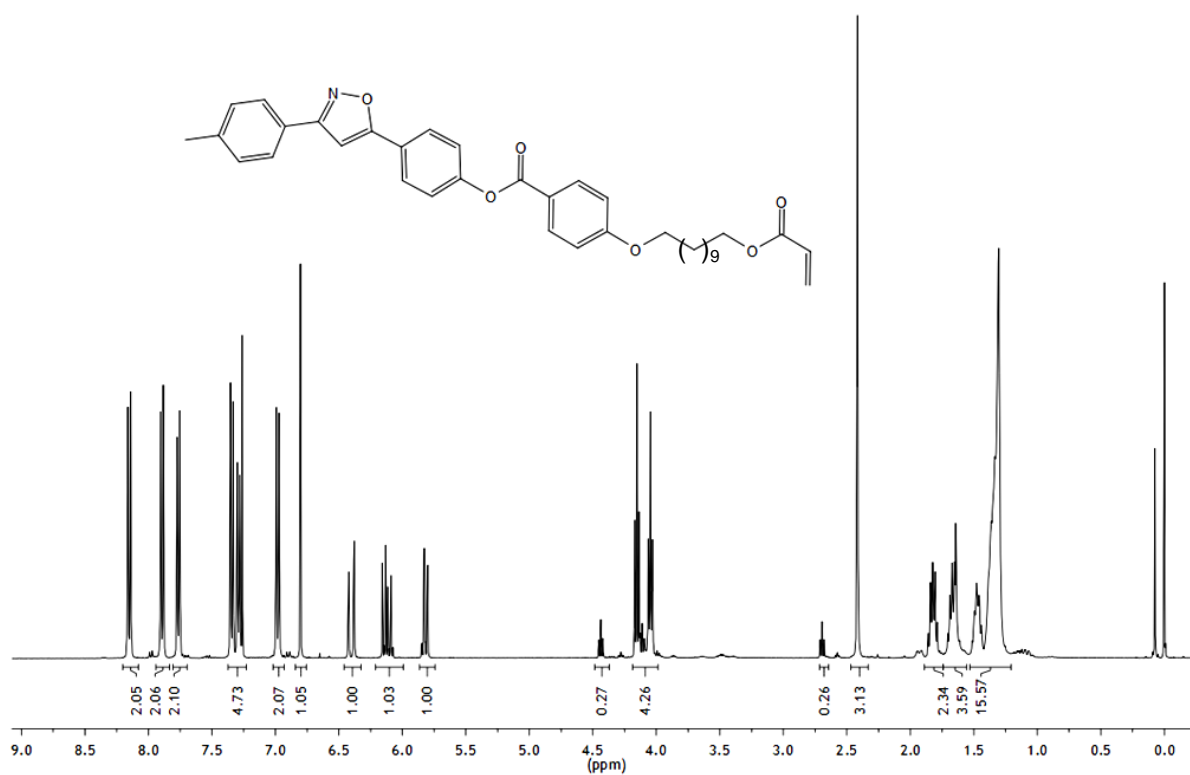
Anexo 83. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,5 MHz) do composto **21e**.



Anexo 84. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) do composto 23b.

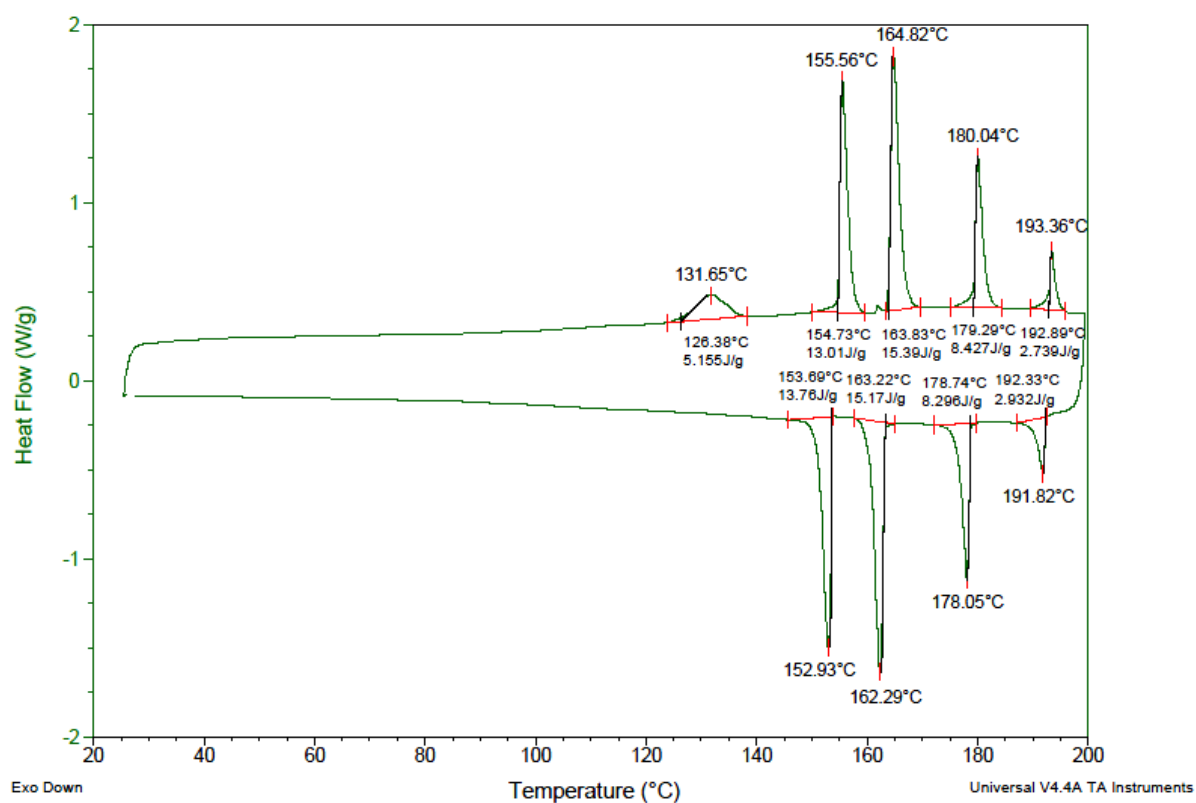


Anexo 85. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) do composto 23d.

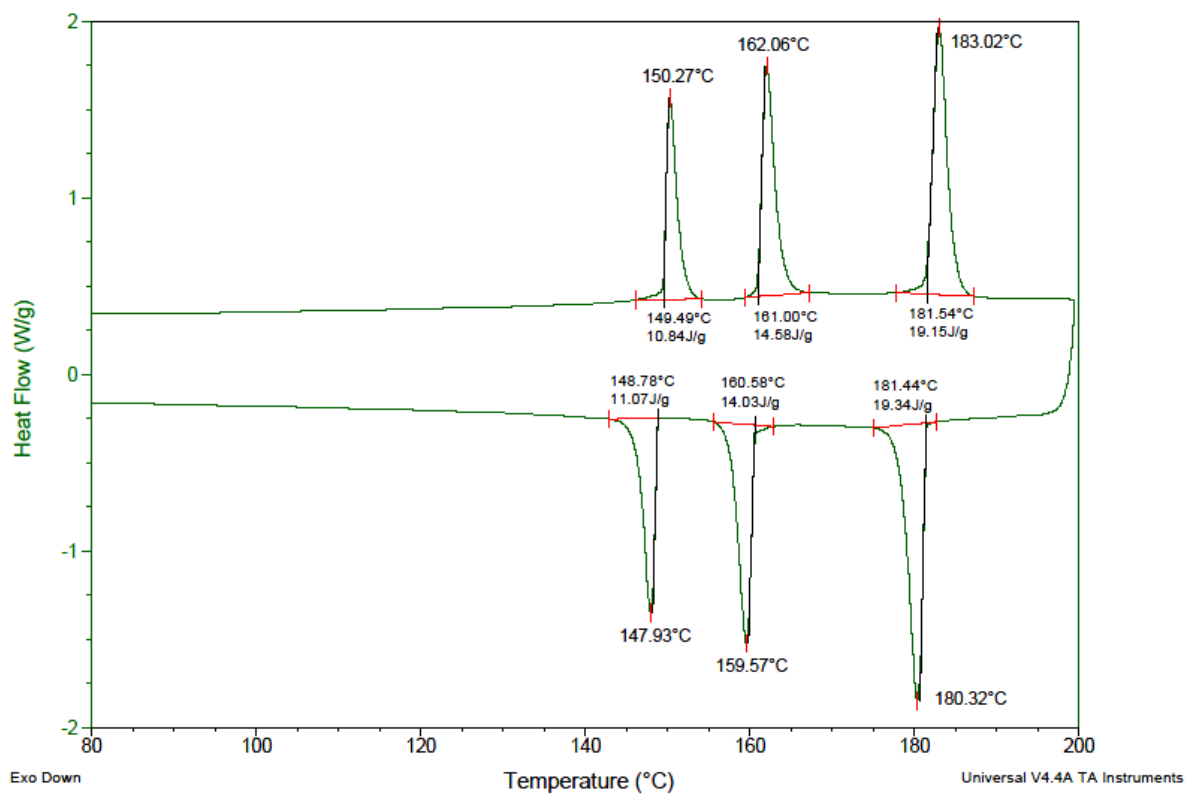


Anexo 86. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) do composto 23e.

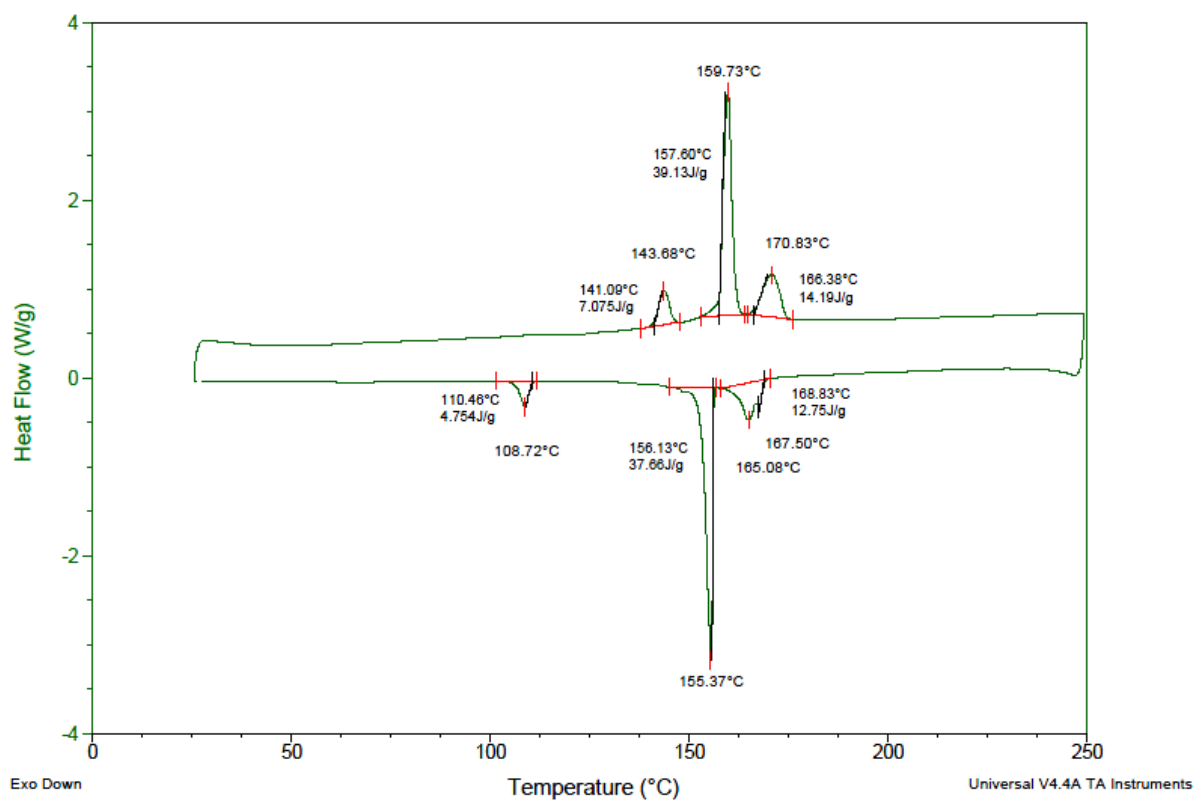
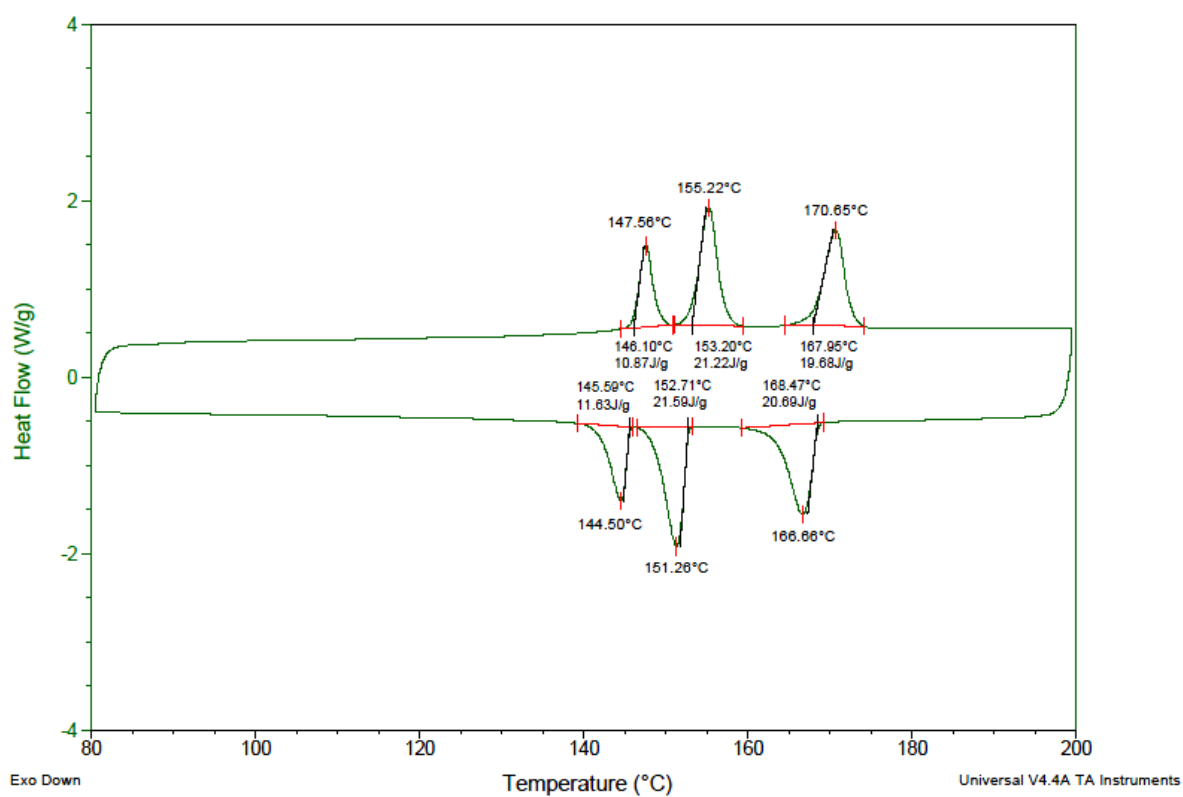
7.2. TERMOGRAMAS DE DSC

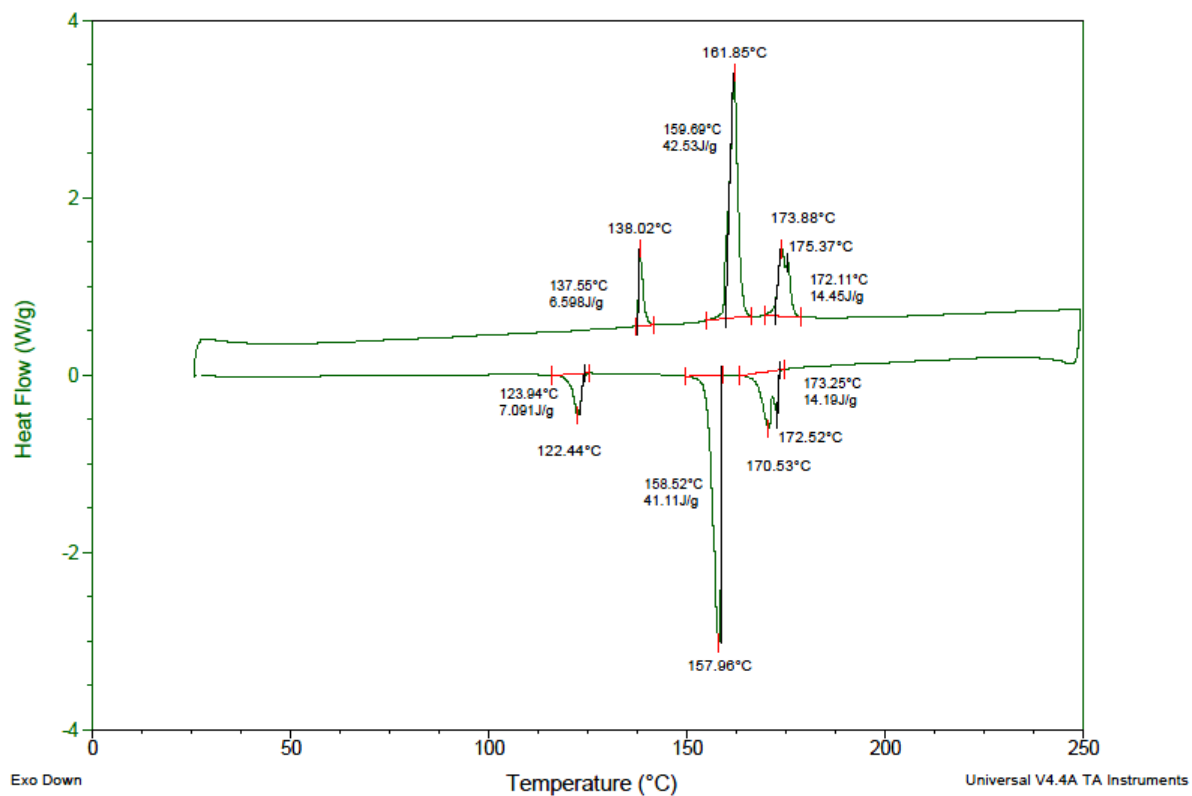
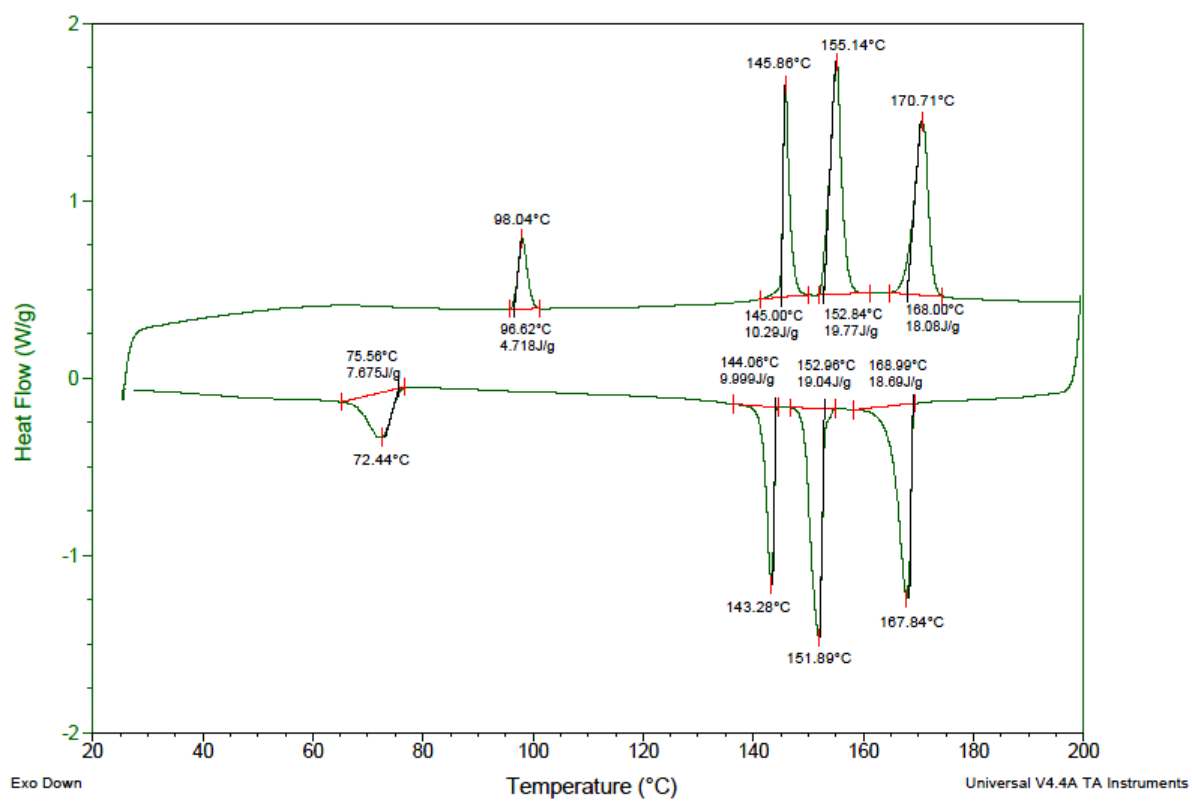


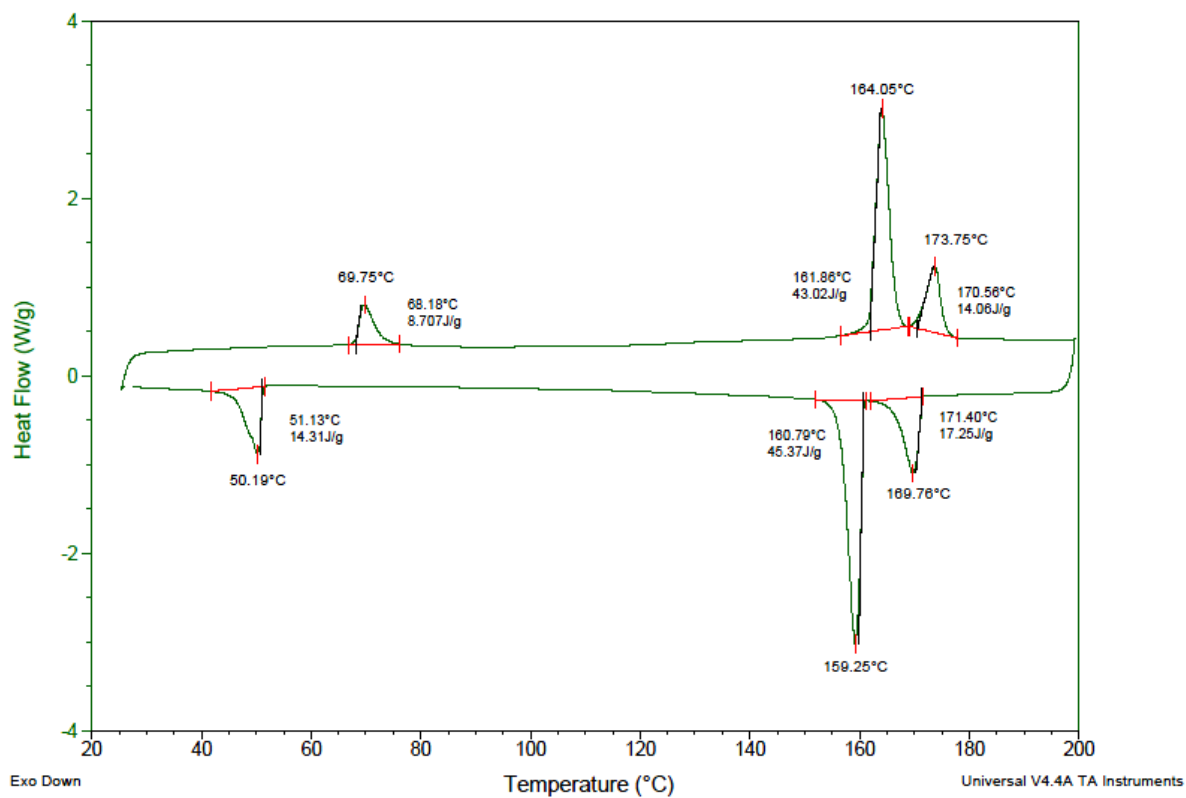
Anexo 87. Termograma de DSC do composto 19a.



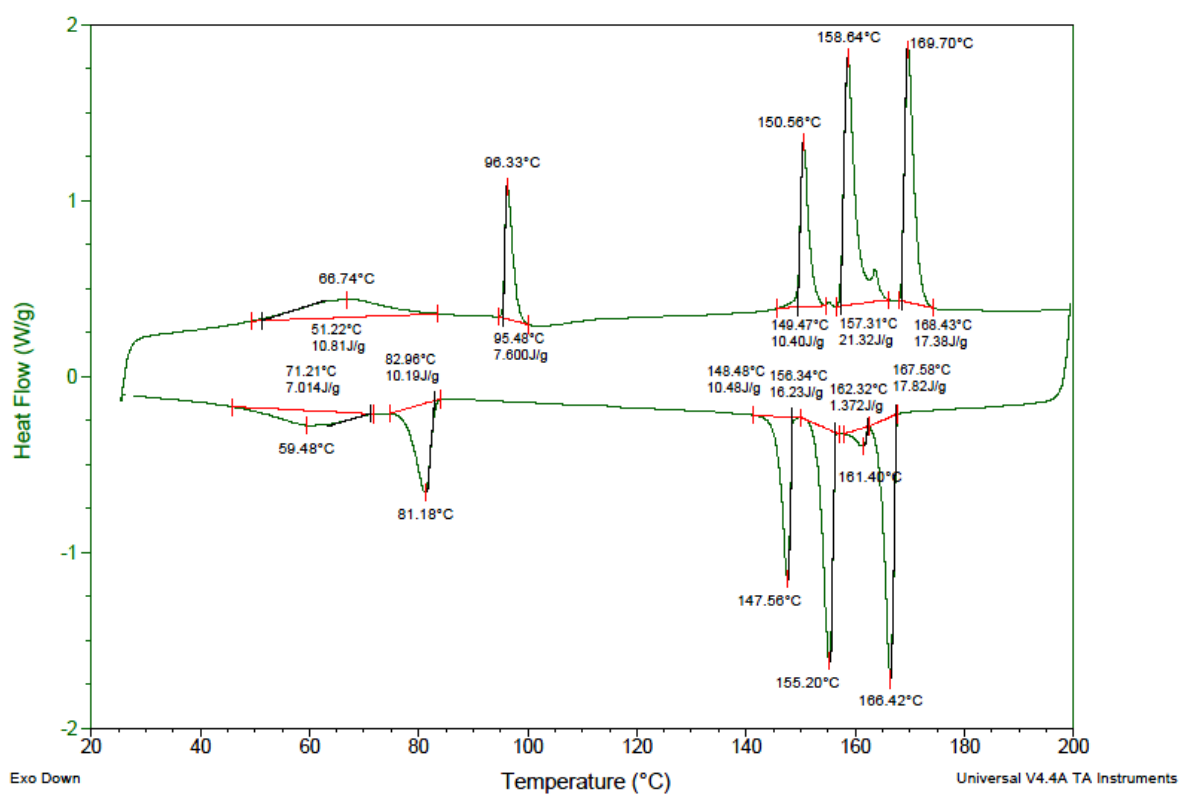
Anexo 88. Termograma de DSC do composto 19b.

Anexo 89. Termograma de DSC do composto **19c**.Anexo 90. Termograma de DSC do composto **19d**.

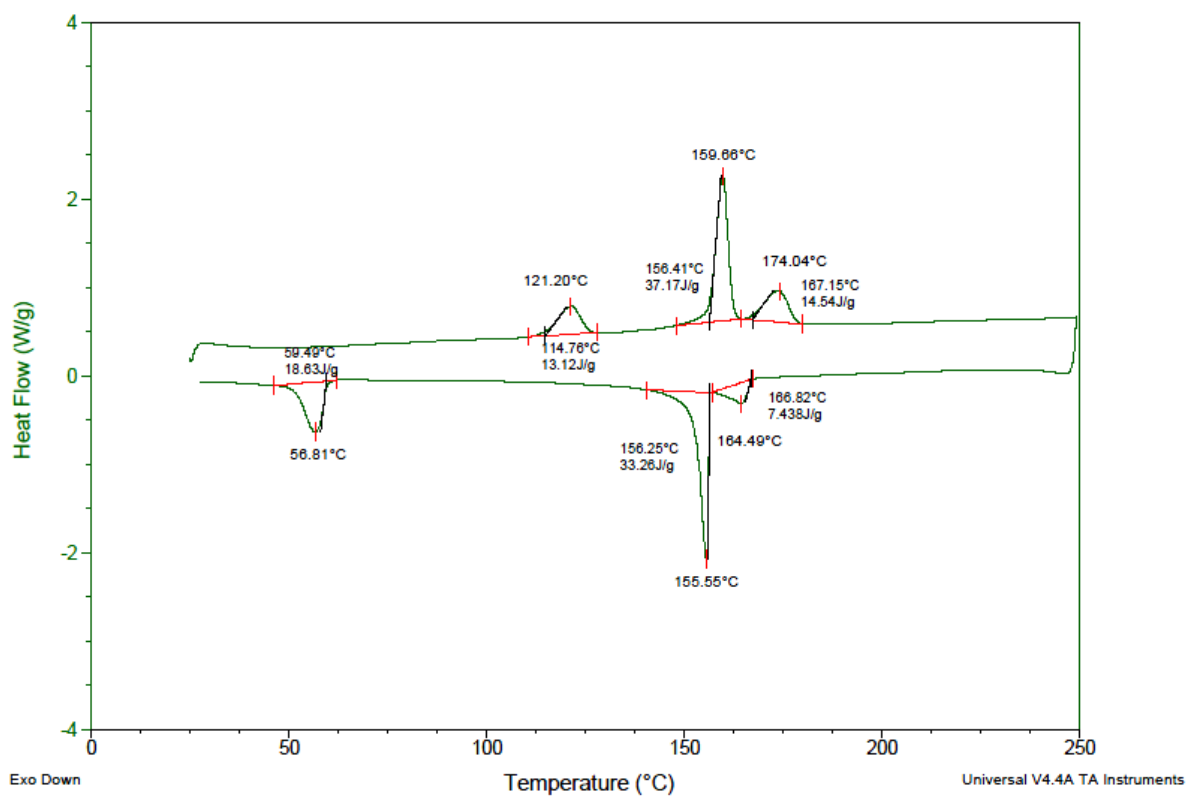
Anexo 91. Termograma de DSC do composto **19e**.Anexo 92. Termograma de DSC do composto **19f**.



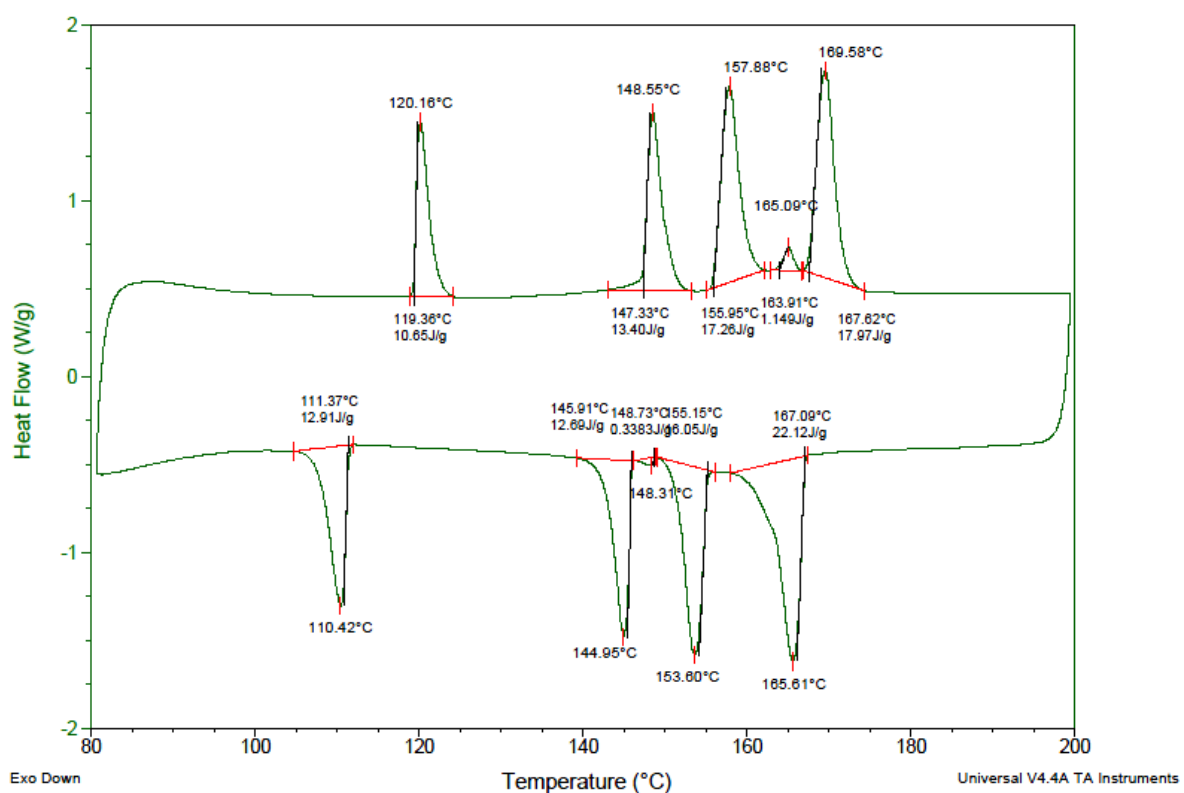
Anexo 93. Termograma de DSC do composto 19g.



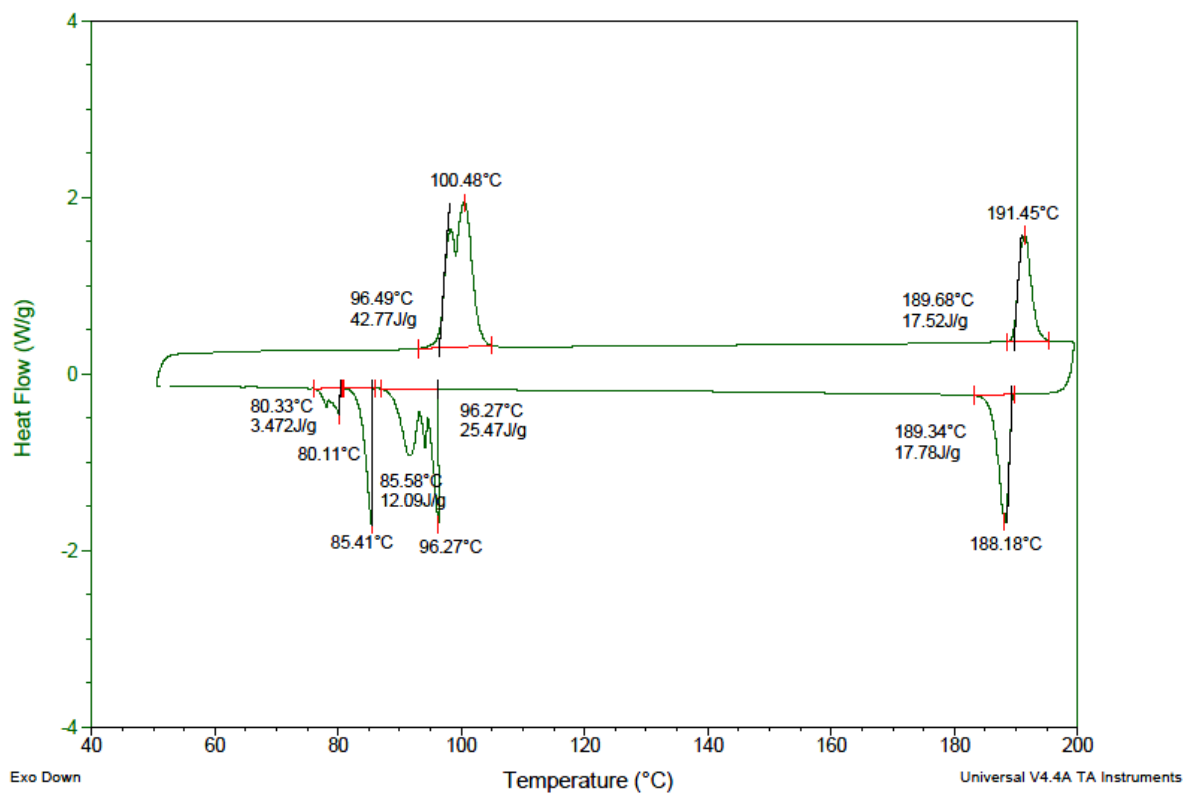
Anexo 94. Termograma de DSC do composto 19h.



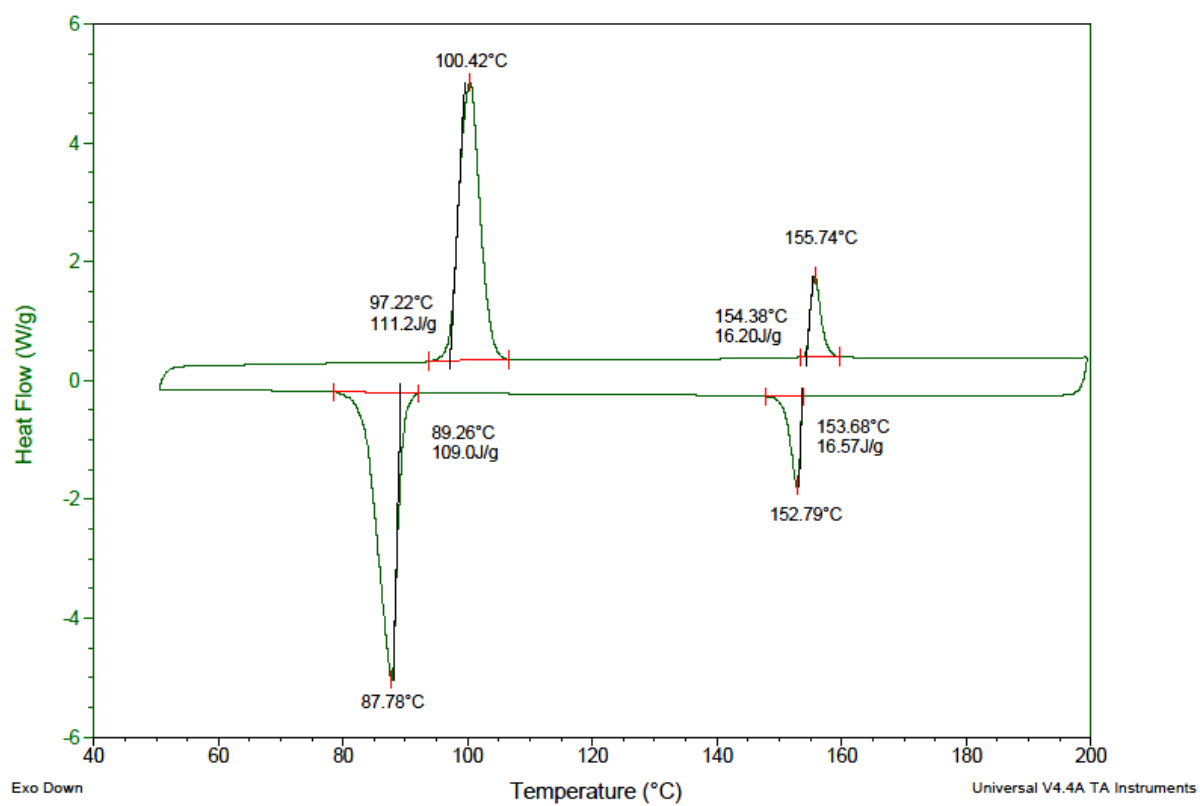
Anexo 95. Termograma de DSC do composto 19i.



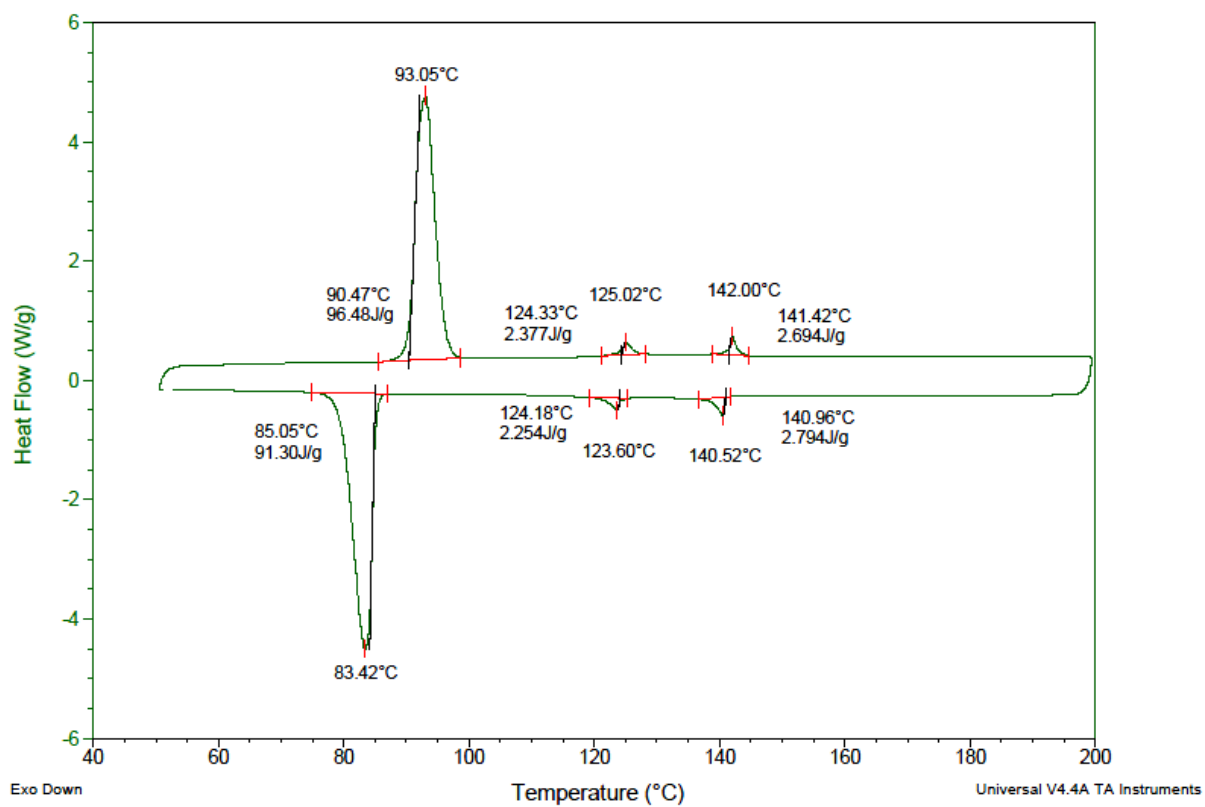
Anexo 96. Termograma de DSC do composto 19j.



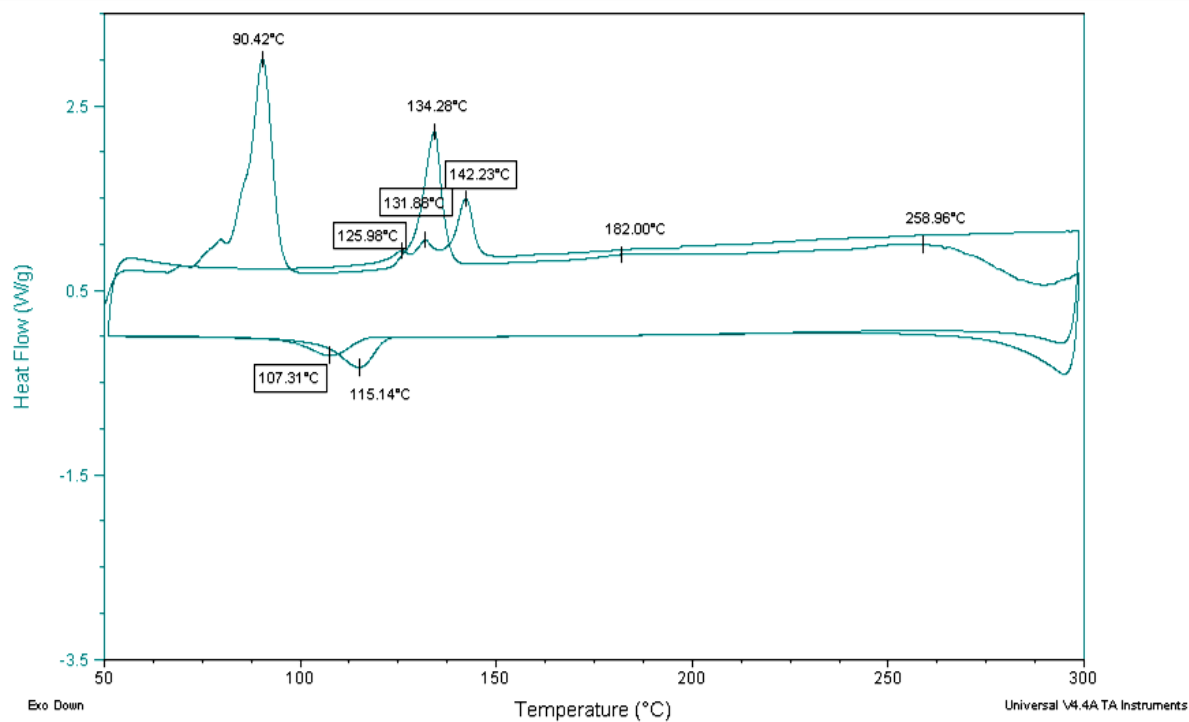
Anexo 97. Termograma de DSC do composto 21b.



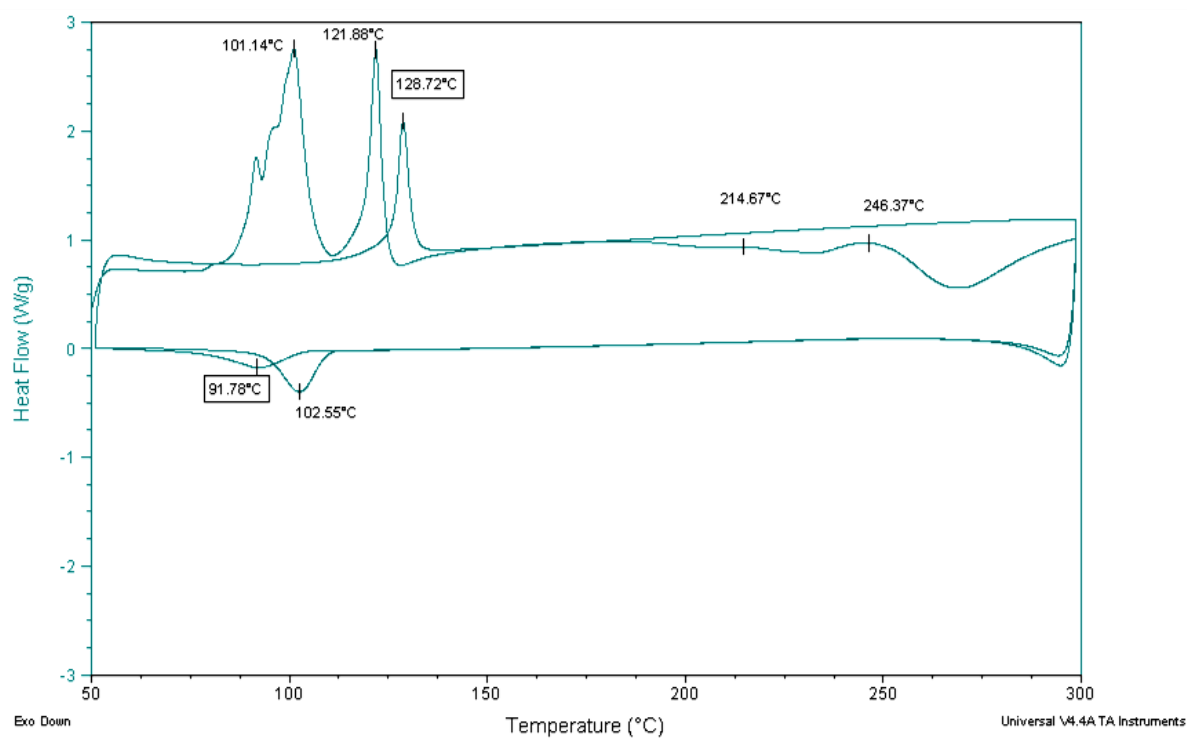
Anexo 98. Termograma de DSC do composto 21c.



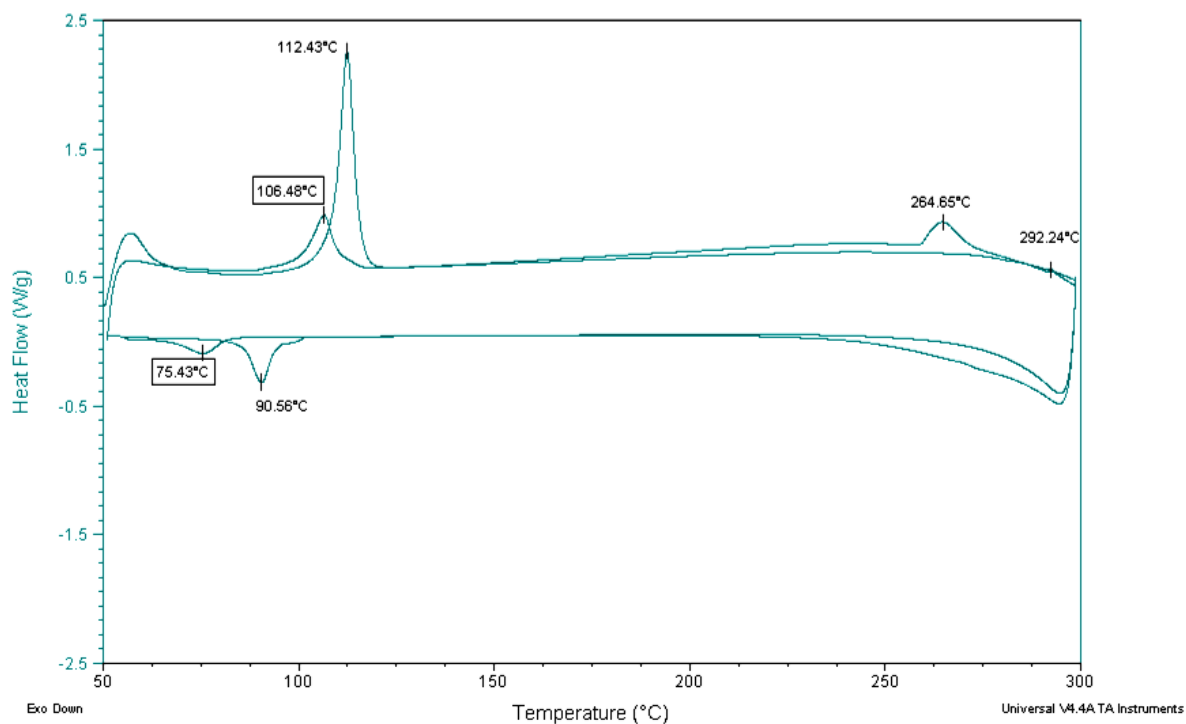
Anexo 99. Termograma de DSC do composto 21e.



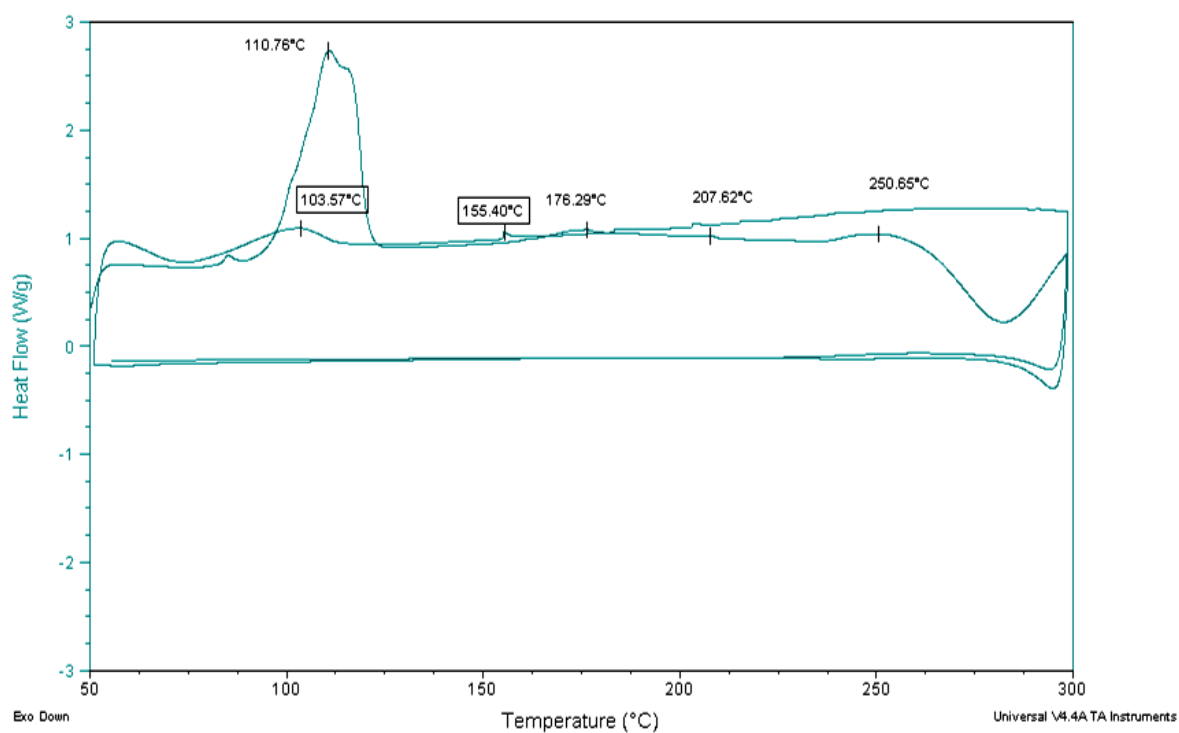
Anexo 100. Termograma de DSC do composto **23a** (Valores do segundo ciclo com borda).



Anexo 101. Termograma de DSC do composto **23b** (Valores do segundo ciclo com borda).



Anexo 102. Termograma de DSC do composto **23d** (Valores do segundo ciclo com borda).



Anexo 103. Termograma de DSC do composto **23e** (Valores do segundo ciclo com borda).