

Universidade Federal de Santa Catarina

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas

Departamento de Química

Curso de Pós-Graduação em Química

***METALOMESÓGENOS:
SÍNTESE E COMPORTAMENTO***

Dissertação

*Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para
a obtenção do título de Mestre em Ciências.*

Emerson Meyer

Florianópolis

Santa Catarina - Brasil

Abril de 1996

Metalomesógenos: Síntese e Comportamento

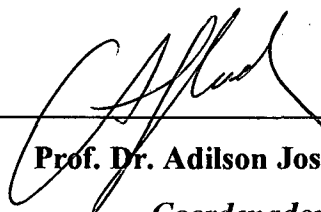
Emerson Meyer

Esta dissertação foi aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

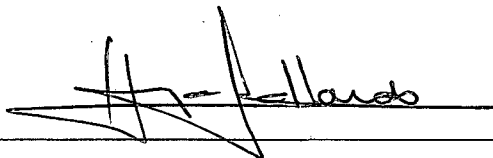
Orientador



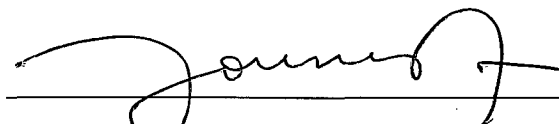
Prof. Dr. Adilson José Curtius

Coordenador

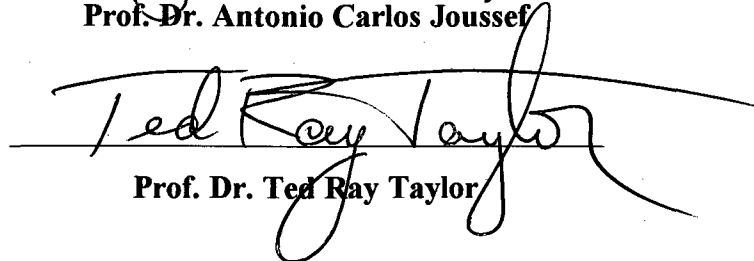
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo



Prof. Dr. Antonio Carlos Joussef



Prof. Dr. Ted Ray Taylor

Nada verdadeiramente valioso nasce da ambição ou do mero senso do dever, resulta antes do amor e da dedicação para com os homens e as coisas objetivas.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Em especial, aos Professores Hugo Gallardo e Antonio Carlos Joussef, que além da valorosa e inestimável amizade demonstraram, com o máximo empenho, a beleza da verdadeira ciência.

Aos Professores Ted Ray Taylor e Marina Uieara, pelos ensinamentos e valorosas idéias, que muito contribuíram na construção deste trabalho.

Aos companheiros de laboratório: Iêda Maria Begnini, Luciano da Silva, Aloir Antonio Merlo, Alberto Barbosa, Edson Lobo, Rachel Magnago e Cristina Weigert. Que a amizade e a lembrança dos bons momentos permaneçam para sempre em nossas mentes.

Aos órgãos financiadores CNPq e CAPES.

Aos meus pais, com todo o carinho.

RESUMO

A síntese e caracterização (por microscopia ótica, espectroscopias de infra-vermelho e ressonância magnética nuclear, e análise elementar) de complexos de cobre (II) e oxovanádio (IV) derivados de alguns heterociclos nitrogenados e da base de Schiff quiral [(*N*-4-benzoato de (*S*)-2-metilbutila)-4-deciloxi]salicilaldimina são informadas. As propriedades físicas dos ligantes e a relação entre estrutura e comportamento mesomórfico são também discutidas.

A estrutura de dois heterociclos, o 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol e o 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol, determinadas por cristalografia de raios-X são apresentadas. A natureza essencialmente coplanar do anel fenílico e do anel heterocíclico de cinco membros, indicadora da extensão da delocalização do sistema π sobre os anéis, é observada.

ABSTRACT

The synthesis and characterization (by optical microscopy, infra-red and NMR spectroscopies and elemental analysis) of copper (II) and oxovanadium (IV) complexes derived from some nitrogen heterocycles and of the chiral Schiff base [(*N*-4-(*S*)-2-methylbutyl benzoate)-4-decyloxy] salicylaldimine are reported. The physical properties of the ligands and the relationship between molecular structure and mesomorphic behaviour are also discussed.

The structure of two heterocycles, the 5-(2,4-dihydroxyphenyl)tetrazole and the 2-methyl-5-(2,4-diacetoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole, determined by X-ray crystallography, are presented. The essentially coplanar nature of the phenyl ring and the five-membered heterocyclic ring, which indicates the extension of the delocalized π -bonding system across the rings, has been observed.

Abreviações

R e R' = cadeias alifáticas do tipo C_nH_{2n+1}

C = cristal (fase sólida)

I = isotrópico (fase líquida)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	CRISTAIS LÍQUIDOS	1
2.1	Introdução	1
2.2	O Estado Líquido Cristalino Termotrópico	2
2.2.1	Mesofases Calamíticas	3
2.2.1.1	A Fase Nemática	3
2.2.1.2	A Fase Nemática Quiral	4
2.2.1.3	As Fases Esméticas	5
2.2.1.4	A Fase Esmética Cristalina	7
2.2.2	Mesofases Discóticas	7
2.2.3	A Natureza Química dos Mesógenos Termotrópicos	9
2.2.3.1	Materiais Calamíticos	9
2.2.3.2	Materiais Discóticos	10
2.3	Cristais Líquidos Liotrópicos	11
3	METALOMESÓGENOS	12
3.1	V(IV)	14
3.2	Ni(II)	14
3.3	Pd(II)	15
3.4	Cu(II)	15
3.5	Complexos octaédricos	16
3.6	Polímeros metalomesogênicos	17
3.7	Cristais líquidos liotrópicos de complexos anfífilicos	18
3.8	Aplicações dos Cristais Líquidos Contendo Metais	18
4	O HETEROCICLO TETRAZOL	19
4.1	Introdução	19
4.2	Estrutura e Estabilidade	20

4.3	Acidez	21
4.4	Síntese	21
5	O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL	22
5.1	Introdução	22
5.2	Estrutura e Estabilidade	22
5.3	Síntese	23
6	TIAZÓIS E BENZODERIVADOS	24
6.1	Estrutura	24
6.2	Estabilidade	25
6.3	Síntese de Benzotiazóis	25
7	OBJETIVOS	26
8	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
8.1	Preparação do Precursor Heterocíclico	
	5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol	28
8.1.1	Etapa I. Formilação do catecol	28
8.1.2	Etapa II. Formação da Oxima	29
8.1.3	Etapa III. Conversão Oxima → Nitrila	29
8.1.4	Etapa IV. O Anel Tetrazólico	30
8.1.5	5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol: Resolução Estrutural	31
8.2	Alquilação do 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol	39
8.2.1	Reações do Ânion Tetrazolato: Regioquímica	39
8.2.2	Alquilação -O(<i>orto</i>) versus Alquilação -O(<i>para</i>)	43
	8.2.2.1 Caracterização das Ligações Internas por	
	Pontes de Hidrogênio	43
8.3	Síntese dos Complexos Tetrazol-Cobre	47
8.4	Propriedades Físicas	49
8.4.1	O Ligante 5-(2-hidroxi-4-alcoxifenil)-2-alkiltetrazol	49
8.4.2	Complexos	50

8.5 Síntese do Heterociclo 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-	
1,3,4-oxadiazol	52
8.5.1 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol:	
Resolução Estrutural	55
8.5.2 1,3,4-Oxadiazol - Clivagem do Anel	62
8.6 Complexos de Cobre (II) e Oxovanádio (IV)	
do 2-(2-hidroxi-4-deciloifenil)benzotiazol	64
8.6.1 Etapa I. Alquilação do 2,4-dihidroxibenzaldeído	64
8.6.2 Etapa II. Formação da Imina e Oxidação	64
8.6.3 Complexação	65
8.6.4 Propriedades Físicas	68
8.7 Complexos de Cobre (II) e Oxovanádio (IV)	
Derivados de Bases de Schiff Quirais	69
8.7.1 Etapa I. Preparação do (S)-(+)-4-Aminobenzoato	
de 2-metilbutila	69
8.7.2 Etapa II. Formação da Imina	70
8.7.3 Etapa III. Complexos Benzotiazol-Cobre (II) e	
Benzotiazol-Oxovanádio (IV)	71
8.7.4 Propriedades Físicas	76
9 SECÇÃO EXPERIMENTAL	77
9.1 Instrumentação e Reagentes	77
9.2 Síntese do 2,4-dihidroxibenzaldeído (13)	78
9.3 Síntese da 2,4-dihidroxibenzaldoxima (14)	78
9.4 Síntese do 2,4-diacetoxibenzonitrila (15)	78
9.5 Síntese do 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol (16)	79
9.6 Síntese da série 5-(2-hidroxi-4-alcoxifenil)-	
2-tetrazol (17)	79
9.7 Síntese da série Bis[5-(2-hidroxi-4-alcoxifenil)-	
2-alquiltetrazol] cobre(II) (18)	80
9.8 Síntese da 2-hidroxibenzaldoxima	81
9.9 Síntese da 2-acetoxibenzonitrila	82

9.10 Síntese do 5-(2-hidroxifenil)tetrazol	82
9.11 Síntese do 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)- 1,3,4-oxadiazol (19)	82
9.12 Síntese do 2-hidroxi-4-deciloibenzaldeído (20)	83
9.13 Síntese do 2-(2-hidroxi-4-deciloifenil)benzotiazol (22)	83
9.14 Síntese do complexo Bis[2-(2-hidroxi-4-deciloifenil) benzotiazol] cobre (II) (24)	84
9.15 Síntese do complexo Bis[2-(2-hidroxi-4-deciloifenil) benzotiazol] oxovanádio (IV) (23)	84
9.16 Síntese do (<i>S</i>)-(+)-4-Aminobenzoato de 2-metilbutila (27)	85
9.16.1 Preparação do cloreto de <i>p</i> -nitrobenzoíla	85
9.16.2 Esterificação	85
9.16.3 Redução	86
9.17 Síntese da [(<i>N</i> -4-benzoato de (<i>S</i>)-2-metilbutila)- 4-decilo]salicilaldimina (28)	86
9.18 Síntese do complexo Bis{[(<i>N</i> -4-benzoato de (<i>S</i>)-2- metilbutila)-4-decilo]salicilaldimina} cobre (II) (29)	87
9.19 Síntese do complexo Bis{[(<i>N</i> -4-benzoato de (<i>S</i>)-2-metilbutila)- 4-decilo]salicilaldimina} oxovanádio (IV) (31)	87
10 REFERÊNCIAS	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Ésteres de colesterila líquido-cristalinos de Reinitzer	2
Figura 2	Representação esquemática do arranjo molecular na fase nemática	3
Figura 3	Representação esquemática da fase nemática quiral	4
Figura 4	Representação esquemática da fase esmética A	5
Figura 5	Representação esquemática da fase esmética C	6
Figura 6	Estrutura da fase S_B , mostrando o ordenamento hexagonal dentro das camadas e a sua natureza ortogonal	6
Figura 7	Representação das fases esméticas F e I	7
Figura 8	Hexaalcanoatos discóticos de Chandrasekhar	8
Figura 9	Representação esquemática de variações estruturais das fases discóticas	8
Figura 10	Estrutura geral dos mesógenos calamíticos	9
Figura 11	Representação esquemática da estrutura molecular de materiais discóticos	10
Figura 12	Exemplos representativos de materiais discóticos	11
Figura 13	Diagrama de fase binário típico	12
Figura 14	Exemplos representativos de mesógenos de vanádio	14
Figura 15	Estrutura representativa de mesógenos de níquel (II) de Giroud ...	14
Figura 16	Mesógenos de paládio (II) de Ghedini	15
Figura 17	Mesógenos de cobre (II) com β -dicetonas	16
Figura 18	Exemplos de complexos mesogênicos de cobre (II) com bases de Schiff quelantes	16
Figura 19	Complexos octaédricos de Lattermann	17
Figura 20	Representação esquemática de polímeros mesogênicos derivados de salicilaldiminatos de cobre (II)	18
Figura 21	Representação estrutural de complexos anfífilicos liotrópicos de Fe (II)	18
Figura 22	Formas tautoméricas do anel tetrazólico	20

Figura 23 Representação dos anéis tiazólico (III) e benzotiazólico (IV)	25
Figura 24 Representação estrutural de heterociclos aromáticos de cinco membros	27
Figura 25 Representação da similaridade do sítio de coordenação de salicil- aldiminas e heterociclos de cinco membros contendo nitrogênio ...	27
Figura 26 Visão estereoscópica da cela unitária do 5-(2,4-dihidroxifenil) tetrazol ilustrando as pontes de hidrogênio por linhas pontilhadas	32
Figura 27 Visão em perspectiva do 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol com átomos não-hidrogenóides representados por elipsóides de 50 % de probabilidade	33
Figura 28 Representação estrutural de tetrazolatos canônicos	39
Figura 29 Espectro de RMN ¹³ C do composto 5-(2-hidroxi-4-tetra deciloxifenil)-2-tetradeciltetrazol (17.3). Região espectral de 150 a 170 ppm, ilustrando, a 164,8 ppm o sinal corres- pondente ao carbono 5 do anel tetrazólico	40
Figura 30 Posição do carbono 5 (RMN ¹³ C) em sistemas tetrazólicos diversos	41
Figura 31 Representação estrutural de <i>N</i> -Metiltetrazóis isoméricos	41
Figura 32 Espectro de RMN ¹ H do composto 5-(2-hidroxi-4- tetradeciloxifenil)-2-tetradeciltetrazol (17.3). Região espectral de 3,8 a 4,8 ppm, ilustrando, a 4,64 ppm o triplete correspondente aos prótons -CH ₂ N-	42
Figura 33 Espectro de I.V. do composto 5-(2-hidroxifenil)tetrazol	44
Figura 34 Espectro de I.V. do composto 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol (16) .	45
Figura 35 Espectro de I.V. do composto 5-(2-hidroxi-4- tetradeciloxifenil)-2-tetradeciltetrazol (17.3)	46
Figura 36 Espectro de I.V. do composto Bis[5-(2-hidroxi-4- tetradeciloxifenil)-2-tetradeciltetrazol] cobre(II)	48
Figura 37 Representação da relação estrutura/propriedades de tetrazóis e bifenilas substituídas	50
Figura 38 Representação esquemática do complexo tetrazol - cobre (II)	51

Figura 39 Espectro de I. V. do composto 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (19)	53
Figura 40 Espectro de RMN ¹ H do composto 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (19)	54
Figura 41 Visão do 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol com elipsóides de 50 % de probabilidade	56
Figura 42 Espectro de I. V. do composto Bis[2-(2-hidroxi-4-deciloifenil)benzotiazol] oxovanádio (IV) (23)	66
Figura 43 Espectro de I. V. do composto Bis[2-(2-hidroxi-4-deciloifenil)benzotiazol] cobre (II) (24)	67
Figura 44 Espectro de I. V. do composto Bis{[(<i>N</i> -4-benzoato de (<i>S</i>)-2-metilbutila)-4-deciloxi]salicilaldimina} cobre (II) (29)	72
Figura 45 Complexo de cobre (II) de Hoshino	73
Figura 46 Espectro de I. V. do composto Bis{[(<i>N</i> -4-benzoato de (<i>S</i>)-2-metilbutila)-4-deciloxi]salicilaldimina} oxovanádio (IV) (31)	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I	Comprimentos de ligação (Å), calculados para o tetrazol	20
Tabela II	Acidez comparativa de ácidos 5-Ariltetrazólicos (XC ₆ H ₄ CN ₄ H) e ácidos benzóicos (XC ₆ H ₄ CO ₂ H) em H ₂ O/EtOH 50 %	21
Tabela III	Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação do anel 1,3,4-oxadiazol	23
Tabela IV	Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação do anel tiazólico	25
Tabela V	Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados do 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol	34
Tabela VI	Geometria das pontes de hidrogênio (Å, °) para o 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol	35
Tabela VII	Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico (Å ²) do 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol	36
Tabela VIII	Deslocamentos químicos (RMN ¹ H) para os tetrazóis isoméricos X e XI	42
Tabela IX	Propriedades físicas dos homólogos do ligante 5-(2-hidroxi-4-alcoxifenil)-2-alkiltetrazol	49
Tabela X	Propriedades físicas dos complexos da série tetrazol - cobre (II)	51
Tabela XI	Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico (Å ²) do 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol	57
Tabela XII	Parâmetros geométricos selecionados (Å, °) do 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol	59
Tabela XIII	Propriedades físicas do ligante 2-(2-hidroxi-4-deciloxi) benzotiazol e seus complexos de cobre (II) e oxovanádio (IV)	68
Tabela XIV	Propriedades físicas do ligante [(N-4-benzoato de (S)-2-metil butila)-4-deciloxi]salicilaldimina e seus complexos de cobre (II) e oxovanádio (IV)	76

Abreviações

R e R' = cadeias alifáticas do tipo C_nH_{2n+1}

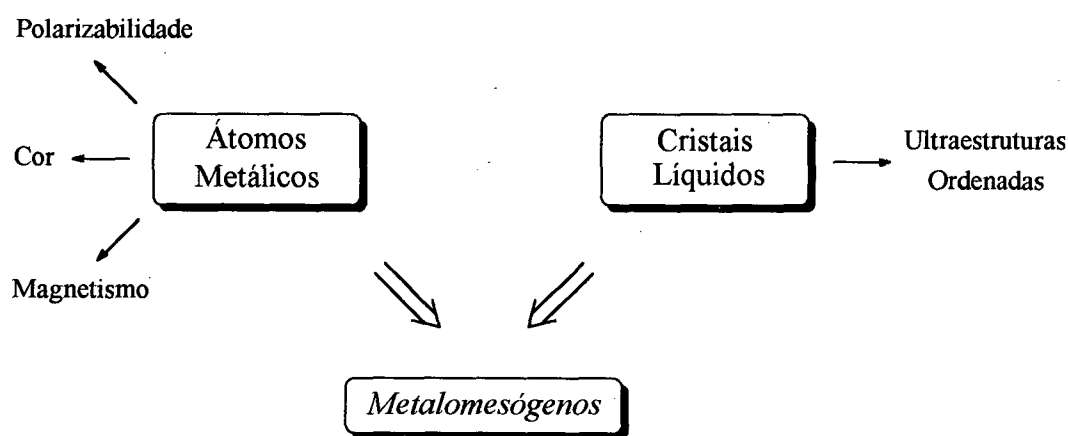
C = cristal (fase sólida)

I = isotrópico (fase líquida)

1. INTRODUÇÃO

Na conexão de idéias e conceitos clássicos repousam os maiores avanços de nossa ciência.

Num mesmo corpo, conjugar a importância e tradição da química dos compostos de coordenação com as potenciais aplicabilidades da física dos *cristais líquidos* é o objetivo supremo desta emergente interdisciplina, à dos *Metalomesógenos* (Esquema I).



Esquema I

2. CRISTAIS LÍQUIDOS

2.1 Introdução

Numa carta de dezesseis páginas escritas à mão, em caracteres góticos, datada de 14/03/1888 e endereçada ao físico alemão da Universidade de Aachen, Dr. Otto Lehmann, o botânico austríaco da Universidade Alemã de Praga, Dr. Friedrich Reinitzer¹, descreve como “surpreendente e maravilhoso” o comportamento de duas novas substâncias, os acetato e benzoato de colesterila (Figura 1), possuidoras do que chamou “dois pontos de fusão” com distintas propriedades.

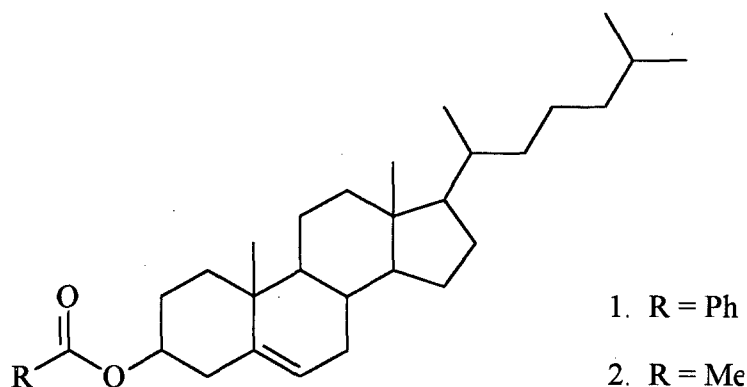


Figura 1. Ésteres de colesterila líquido-cristalinos de Reinitzer

Sobre o benzoato, diz: “A substância exibe dois pontos de fusão, se é que assim se pode dizer. A 145,5 °C ele funde para um turvo, mas absolutamente fluido, líquido, o qual torna-se repentinamente transparente em 178,8 °C. No resfriamento, cores azul e violeta surgem, as quais rapidamente desaparecem tornando a amostra nublada, mas fluida. Seguindo-se o resfriamento as cores reaparecem, mas prontamente a solução solidifica-se, formando uma massa branca cristalina.”

Tem-se assim, historicamente, Reinitzer como descobridor daquilo a que Lehmann chamou, mais tarde, *Flüssige Kristalle*, ou *Cristal Líquido*.

Aparentemente contraditório, *‘cristal líquido’* designa um estado da matéria de propriedades intermediárias à sólidos e líquidos, daí, a origem do termo *mesomórfico* (Grego: mesos morphe; entre dois estados, forma).

Pode-se definir um cristal líquido como sendo um líquido ‘orientacionalmente ordenado’ ou como um sólido, ‘posicionalmente desordenado’; combinando a anisotropia ótica e elétrica do estado sólido com a fluidez e mobilidade molecular do estado líquido.

Dois caminhos distintos existem para seguir de um cristal para uma mesofase, designados de modo à formar duas grandes famílias: Os cristais líquidos *termotrópicos*, e os cristais líquidos *liotrópicos*, assim conceituados:

2.2 O Estado Líquido Cristalino Termotrópico

Por aquecimento de um sólido cristalino ou resfriamento de um líquido isotrópico.

À mesofases termotrópicas que aparecem tanto no aquecimento quanto no resfriamento, i.e., termodinamicamente estáveis, dá-se o nome 'enantiotrópicas'. Mesofases termodinamicamente instáveis, vistas apenas no resfriamento devido à histerese no ponto de cristalização, são ditas 'monotrópicas'.

Mesofases em cristais líquidos termotrópicos são divididas em dois principais grupos, classificados sob o aspecto de suas relações com as respectivas estruturas moleculares:

2.2.1 Mesofases Calamíticas

Compostos mesogênicos derivados de moléculas em forma de bastão são ditos, em geral, formarem 'fases calamíticas', as quais, são assim definidas:

2.2.1.1 A Fase Nemática

A fase nemática (N), possui a mais simples estrutura de todas as mesofases, é muito fluida e também a mais desordenada.

Caracteriza-se pela ordem orientacional dos longos eixos de suas moléculas e ausência de qualquer correlação posicional (Figura 2).

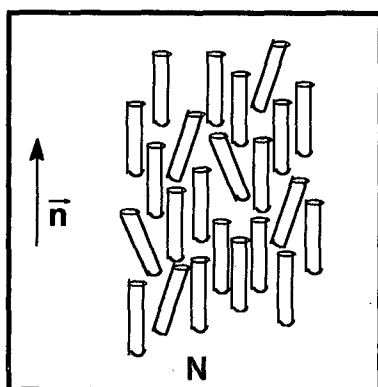


Figura 2. Representação esquemática do arranjo molecular na fase nemática

O parâmetro conhecido como 'diretor (n)' define a orientação média das moléculas dentro da fase.

2.2.1.2 A Fase Nemática Quiral

Se uma substância apresenta uma fase nemática quando modificação racêmica então, no material enantiomericamente puro, ou em uma mistura contendo o excesso de um enantiômero, esta fase caracterizar-se-á como Nemática quiral (N^*), conforme mostra a figura 3.

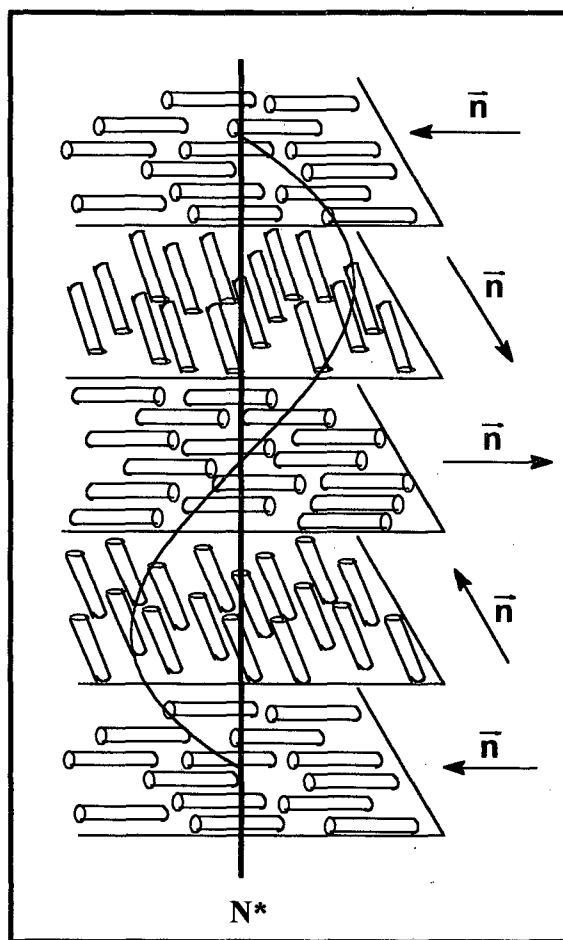


Figura 3. Representação esquemática da fase nemática quiral

Devido ao empacotamento imposto pelo material quiral, as moléculas não podem simplesmente alinhar-se lado-a-lado na fase, o que resulta numa pequena inclinação dos longos eixos moleculares, com respeito à seus vizinhos. O efeito disto é a precessão do diretor (n) através da fase, descrevendo uma hélice de torção dependente tanto do sentido da quiralidade

quanto de sua posição na molécula (hélices opostas serão descritas por enantiômeros de uma mesma substância).

O passo da hélice (p) é, frequentemente, da ordem do comprimento de onda da luz visível e muito sensível à temperatura. Com o fato adicional de que a fase N^* exibe reflexão seletiva de Bragg da luz de comprimento de onda igual a np (onde n é o índice de refração médio do material), então estruturas N^* apresentarão mudanças de cor com a temperatura, propriedade esta de interessante e vasta aplicação ².

2.2.1.3 As Fases Esméticas

As fases esméticas são sensivelmente mais ordenadas que a fase nemática, caracterizando-se por alguma correlação posicional das moléculas nas camadas em adição ao seu arranjo orientacional. A mais simples fase esmética é a chamada esmética A (S_A), representada esquematicamente na figura 4.

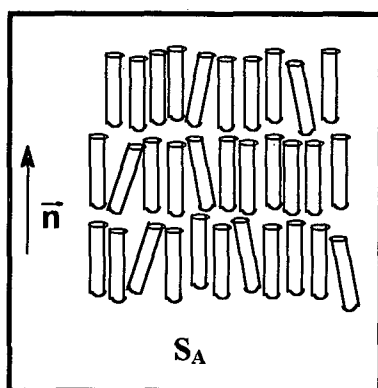


Figura 4. Representação esquemática da fase esmética A

Como na fase nemática, os longos eixos moleculares são orientados, em média, na mesma direção tendo, além disto, a associação destas em camadas perpendiculares ao vetor diretor (n); a difusão entre as camadas ocorre facilmente e a fase é fluida. Se a S_A é modificada por uma leve inclinação nas moléculas em relação ao plano das camadas, então, outra fase, a esmética C (S_C) é obtida (Figura 5).

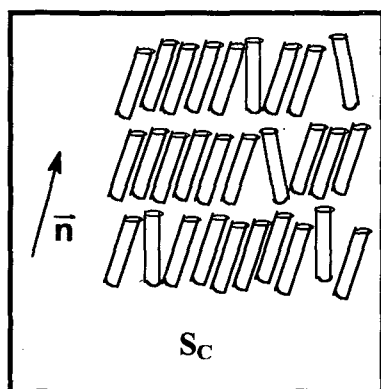


Figura 5. Representação esquemática da fase esméctica C

Alternativamente, a S_A pode ser alterada com a retenção da ortogonalidade das moléculas com respeito às camadas e a introdução de uma simetria hexagonal, constituindo deste modo a fase esméctica B (S_B), ilustrada na figura 6.

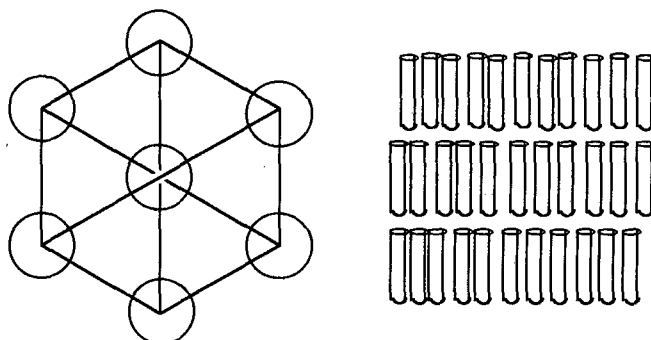


Figura 6. Estrutura da fase S_B , mostrando o ordenamento hexagonal dentro das camadas e a sua natureza ortogonal

Duas outras fases esmécticas derivam de variações inclinadas da S_B ; a esméctica I (S_I), inclinada com respeito aos vértices do hexágono, e a esméctica F (S_F), que sofre a inclinação acerca das margens da estrutura hexagonal (Figura 7).

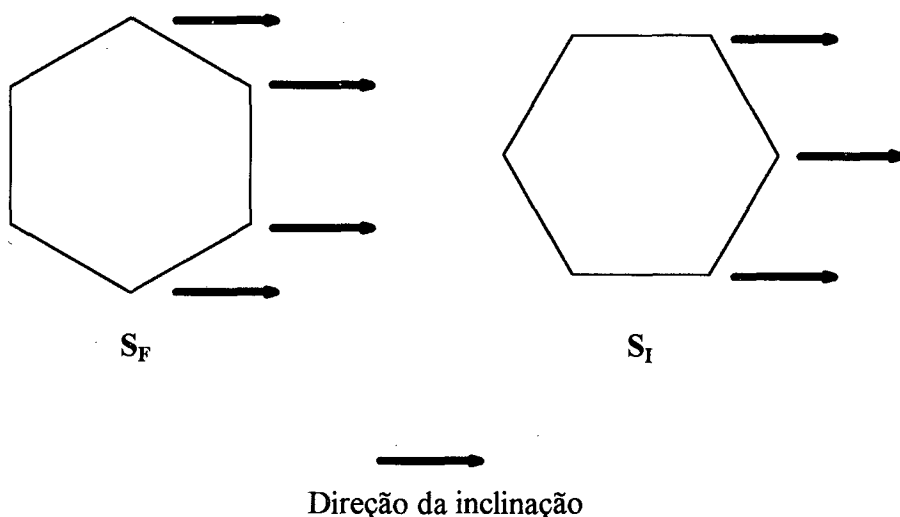


Figura 7. Representação das fases esmétricas F e I.

2.2.1.4 A Fase Esmética Cristalina

O aparecimento de correlações inter-camadas e, em alguns casos, a perda de liberdade rotacional molecular fazem surgir variações das fases esmétricas, nomeadas cristalinas. Desta forma, as fases cristalinas B, G e J são, em princípio, fases esmétricas B, F e I, respectivamente, com o ordenamento entre as camadas, enquanto as fases E, H e K são esmétricos B, G e J com ausência de liberdade rotacional.

2.2.2 Mesofases Discóticas

Fases discóticas são formadas, como o próprio nome sugere, por moléculas semelhantes à discos, sendo sua descoberta creditada à Chandrasekhar³, que descreveu o mesomorfismo de alguns hexa-alcanoatos do benzeno (Figura 8).

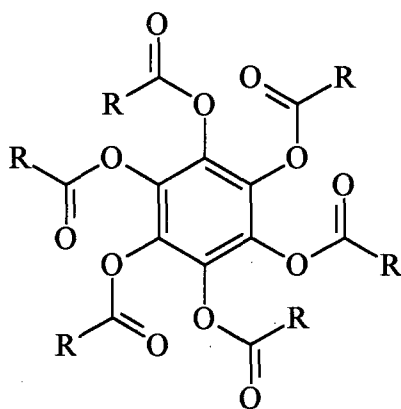


Figura 8. Hexaalcanoatos discóticos de Chandrasekhar

A fase discótica nemática (N_D) é diretamente similar à nemática calamítica, apresentando-se muito fluida e orientada unicamente pelos curtos eixos moleculares (Figura 9A); materiais apresentando tal mesofase são muito raros.

Mais comuns, são as várias fases colunares caracterizadas pela simetria do arranjo molecular com presença ou não de ordem dentro da coluna. Na fase hexagonal colunar desordenada (D_{hd}), as moléculas são dispostas em colunas (internamente desordenadas) e organizadas numa figura hexagonal; os análogos ordenados (D_h) (Figura 9B) diferem apenas no arranjo intracolunar, podendo ser consideradas como equivalentes discóticos das fases esmélicas cristalinas. Em adição, modificações retangulares (D_r) (Figura 9C), oblíquas e inclinadas, são conhecidas.

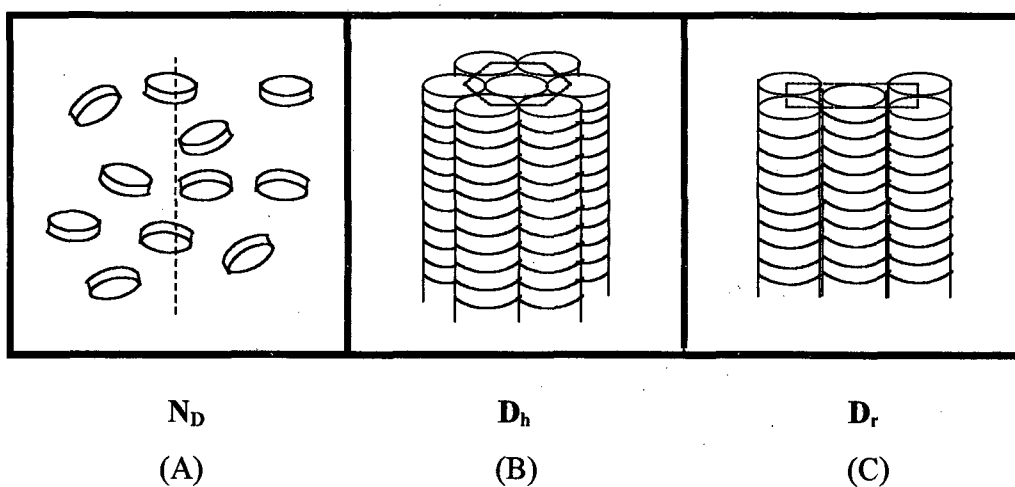


Figura 9. Representação esquemática de variações estruturais das fases discóticas

2.2.3 A Natureza Química dos Mesógenos Termotrópicos

2.2.3.1 Materiais Calamíticos

A estrutura geral dos mesógenos calamíticos é, com frequência, considerada como mostra a figura 10.

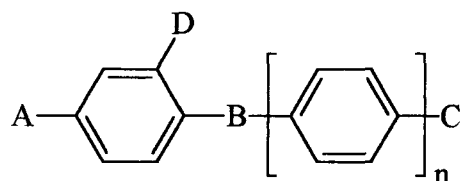


Figura 10. Estrutura geral dos mesógenos calamíticos

- ⇒ Duas funções terminais (A e C), sendo pelo menos uma delas um grupamento alquil ou alcóxi, enquanto a outra podendo constituir-se de um pequeno, mas polarizável, substituinte (-CN, -NO₂, -OMe).
- ⇒ Um grupo de ligação (B) à preservar a linearidade total da molécula e estender a conjugação do sistema (-CH=CH-, -CH=N-, -CO₂-).
- ⇒ Se possível e desejável, um elemento de substituição lateral (D).

Em geral, os requerimentos moleculares expressos no diagrama podem ser sumarizados como:

- ⇒ As moléculas necessitam ser estruturalmente anisométricas
- ⇒ Precisam possuir, na maioria dos casos, dipolos permanentes
- ⇒ Serem polarizadas anisotropicamente

Em virtude destas características, as forças intermoleculares atuantes serão, também, anisotrópicas o que, em conjunto, resulta na estabilização das mesofases. Enquanto tal modelo é bastante adequado para descrever muitas das espécies mesogênicas conhecidas, desenvolvimentos da síntese química mostram que novas materiais mesomórficos existem, em não conformidade com o arquétipo estabelecido⁴. Por exemplo, anéis alifáticos como ciclohexano, biciclooctano e cubano têm sido incorporados com sucesso e espaçadores flexíveis (-CH₂-CH₂-) são comuns. Mais recentemente, Griffin⁵ e Luckhurst⁶ têm descrito sistemas diméricos ligados por cadeias alquílicas, enquanto Eidenschink⁷ reporta materiais líquido-cristalinos centrados em carbonos tetraédricos!

Em qualquer série de compostos, com maior ou menor grau de adequação aos padrões, algumas generalizações concernentes às relações estrutura/mesofase podem ser feitas. Frequentemente, fases nemáticas são favorecidas com cadeias alquil(óxi) curtas; com o aumento do tamanho destes substituintes incrementa-se também a estabilização da mesofase (Teoria de Maier-Saupe) até o aparecimento de fases esmécticas, em consequência de associações promovidas por interações mútuas das cadeias, estabilizando as camadas; finalmente, estas últimas impõe-se, levando ao desaparecimento da fase nemática.

2.2.3.2 Materiais Discóticos

A estrutura das moléculas discóticas é, consideravelmente, mais simples do que a de sistemas calamíticos, conforme mostra a figura 11. O núcleo, em forma de disco é, comumente, aromático e em geral circundado por seis ou oito ramos alquílicos (muito mais raramente quatro).

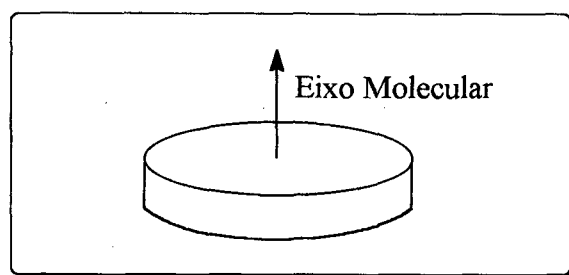


Figura 11. Representação esquemática da estrutura molecular de materiais discóticos

Na figura 12, ilustram-se alguns exemplos representativos de compostos discóticos:

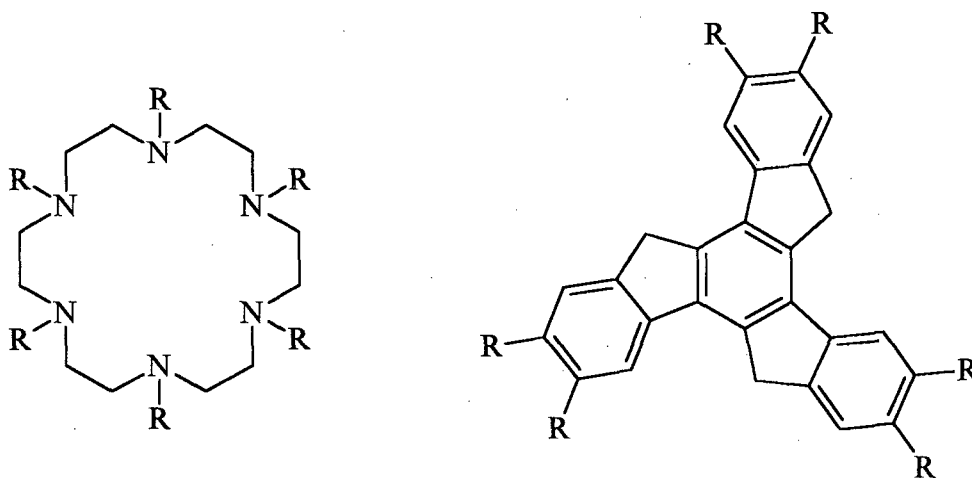


Figura 12. Exemplos representativos de materiais discóticos

2.3 Cristais Líquidos Liotrópicos

Se um surfactante, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), é dissolvido em água, à uma concentração específica (conhecida como concentração micelar crítica) as moléculas organizar-se-ão em estruturas conhecidas como 'micelas'. Esta formação é dirigida pelo efeito hidrofóbico (entropicamente dependente) o qual atua de maneira a minimizar as interações desfavoráveis entre o solvente e as longas cadeias alquílicas. Se mais CTAB é então adicionado a concentração de micelas incrementar-se-á, até tornar-se alta o bastante para estas mesmas se organizarem, formando arranjos ordenados - arranjos que constituem um *Cristal Líquido Liotrópico*.

Como é a agregação de micelas que leva à formação de mesofases liotrópicas, torna-se claro que diferentes tipos de micelas resultarão em distintas mesofases; em geral:

- Micelas esféricas \Rightarrow mesofases cúbicas (I e V_1)
- Micelas cilíndricas \Rightarrow mesofases hexagonais (H_1)
- Micelas discóticas \Rightarrow fases lamelares (L_α)

Em adição, existem as chamadas “fases reversas”, análogas às hexagonais (H_2) e cúbicas (I_2 e V_2), nas quais os grupos polares do surfactante encontram-se no centro da micela.

Naturalmente, compostos individuais não necessariamente formam apenas uma mesofase, e séries são encontradas frequentemente, cuja existência é determinada por razões molares anfílico/solvente particulares, à dadas temperaturas, como ilustra o diagrama de fase⁸ típico da figura 13.

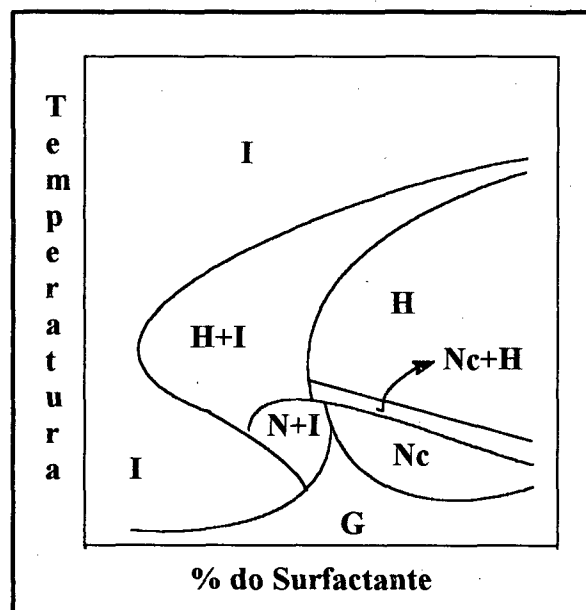


Figura 13. Diagrama de fase binário típico. Adaptado de [8]

3. METALOMESÓGENOS

Definidos como complexos metálicos de ligantes orgânicos que exibem caráter mesomórfico, *Metalomesógenos*, combinam a já tradicional química dos compostos de coordenação com as fantásticas propriedades físicas dos cristais líquidos.

Ainda que, conhecidos há mais de oitenta anos, apenas recentemente os metalomesógenos encontraram proeminência no campo de pesquisa dos fluidos anisotrópicos,

com razões que vão da pura satisfação intelectual até o desenvolvimento de novas substâncias, com variadas e potencialmente aplicáveis propriedades.

Incorporando metais representativos dos blocos *s*-, *p*-, *d*- e *f*- , mesógenos tanto termo- quanto liotrópicos são conhecidos e exemplos representativos de todos os tipos de mesofases, comuns às estruturas orgânicas convencionais, foram encontradas.

Como nos mesógenos puramente orgânicos, requerimentos, como forma molecular e forças intramoleculares são de fundamental importância para o surgimento da líquido-cristalinidade: um núcleo rígido, geralmente insaturado, em forma de bastão ou disco, portando longas cadeias alifáticas.

A presença de um ou mais metais implica, evidentemente, em novas e excitantes possibilidades:

- Estruturais, derivadas da riqueza geométrica dos centros de coordenação, e
- Físicas, como cor e paramagnetismo (metais do bloco *d*-), além da acentuada polarizabilidade, comum aos elementos metálicos, e fator chave na constituição do comportamento mesomórfico.

Desde o esforço pioneiro de Vörländer⁹, em 1910, reportando o mesomorfismo de sais alcalinos de ácidos carboxílicos alifáticos, e passando por mais de meio século de esquecimento, somente à partir de 1977, com o trabalho de Giroud e Mueller-Westerhoff¹⁰, estabeleceram-se as bases para a pesquisa sistemática em sistemas líquido-cristalinos contendo átomos metálicos.

Alguns exemplos ilustrativos dos principais metais e ligantes empregados na pesquisa de metalomesógenos são apresentados a seguir:

3.1 V(IV)¹¹

Todos os metalomesógenos de vanádio conhecidos apresentam o grupo vanadil (V=O) e o conseqüente paramagnetismo da configuração d^1 . Determinação estrutural, via difração de raios-X¹², confirma a disposição piramidal-quadrada, em torno do metal, nos quelatos (N-O) de salicilaldiminas substituídas diversas (Figura 14).

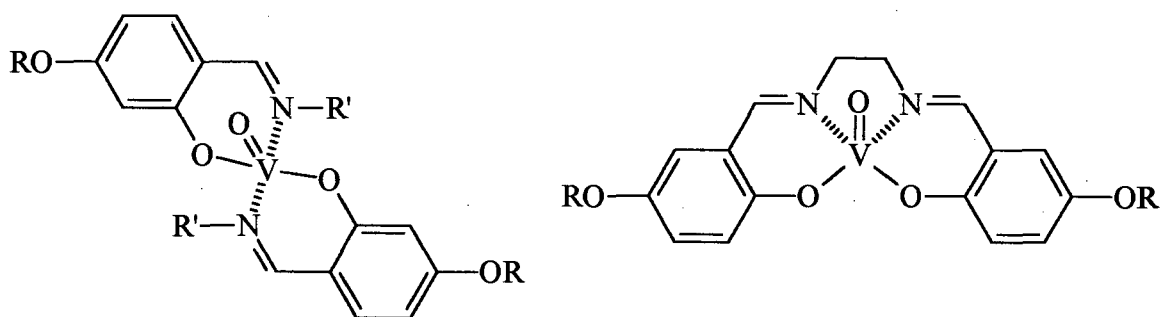


Figura 14. Exemplos representativos de mesógenos de vanádio

3.2 Ni(II)

Os primeiros complexos de níquel mesogênicos foram os ditiolenos calamíticos, que fizeram parte dos estudos pioneiros de metalomesógenos do bloco d -, realizados por Giroud e Mueller-Westerhoff. A análise estrutural^{10,13} destes compostos confirmaram a esperada geometria de coordenação quadrado-planar bem como a disposição em *trans* dos substituintes em relação ao núcleo metálico (Figura 15).

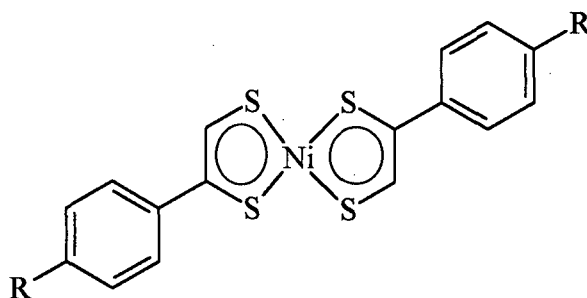


Figura 15. Estrutura representativa de mesógenos de níquel (II) de Giroud.

3.3 Pd(II)

Estreitamente relacionada com a coordenação planar, ainda que interações axiais fracas não sejam incomuns, a configuração d^8 do paládio é das mais perfeitas para o surgimento da líquido-cristalinidade. Seus complexos *orto*-metalados são, sem sombra de dúvidas, os mais extensamente estudados. Preparados inicialmente por Ghedini e col.¹⁴, os metalomesógenos diméricos baseados em azobenzenos ciclopaladados (Figura 16), mostraram-se nemáticos à altas temperaturas.

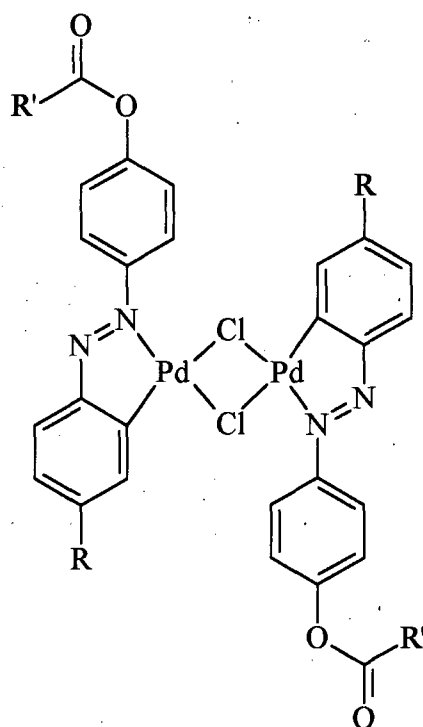


Figura 16. Mesógenos de paládio (II) de Ghedini

3.4 Cu(II)

Com seu paramagnetismo e arranjo de coordenação essencialmente planar, vasta quantidade de complexos, com ligantes variados, provém estruturas tanto discóticas quanto calamíticas e propriedades físicas e químicas de potencial aplicação tecnológica.

De síntese trivial¹⁵, β -dicetonatos constituíram-se nos primeiros ligantes a serem utilizados na preparação de mesógenos com o cobre (Figura 17).

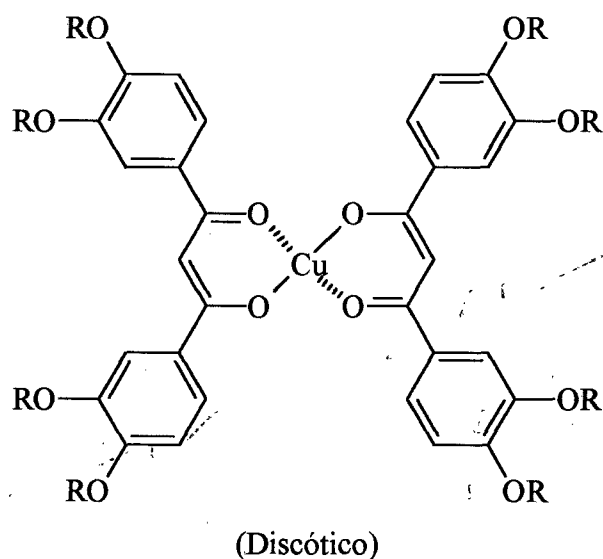


Figura 17. Mesógenos de cobre (II) com β -dicetonas

Inicialmente reportados por Ovchinnikov e col.⁹, uma grande variedade de bases de Schiff quelantes são hoje conhecidas. Evidências nos estudos de ESR (*electron spin resonance*) e difração de raios-X¹⁶ confirmam a presença de uma estereoquímica planar, levemente distorcida, em torno do sítio metálico (Figura 18).

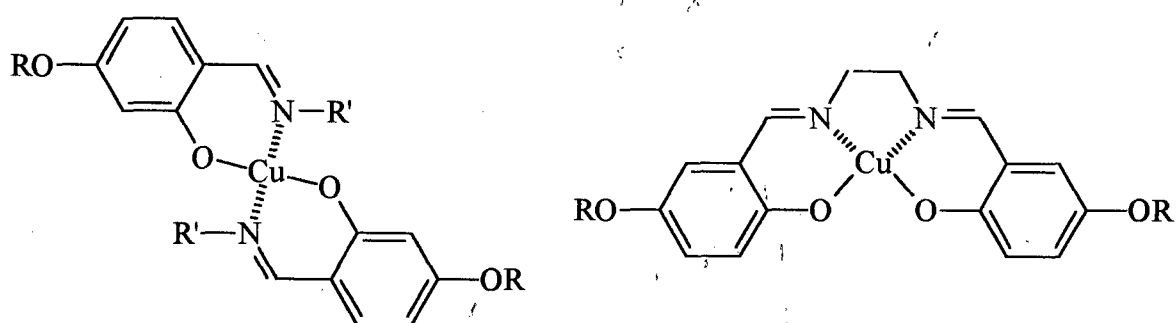


Figura 18. Exemplos de complexos mesogênicos de cobre (II) com bases de Schiff quelantes

3.5 Complexos octaédricos

Por algum tempo, derivados do ferroceno¹⁷ apresentavam-se como os únicos exemplos de complexos metálicos hexacoordenados formadores de mesofases. Apenas recentemente tal

geometria, reconhecida classicamente como pouco favorável à obtenção de metalomesógenos, tem sido explorada com sucesso, como demonstrado por Lattermann e col.¹⁸, que reportaram o comportamento mesomórfico de complexos octaédricos de Cr(0), Mo(0) e W(0), com o ligante trissubstituído 1,4,7-triazaciclononano, conforme ilustrado abaixo (Figura 19):

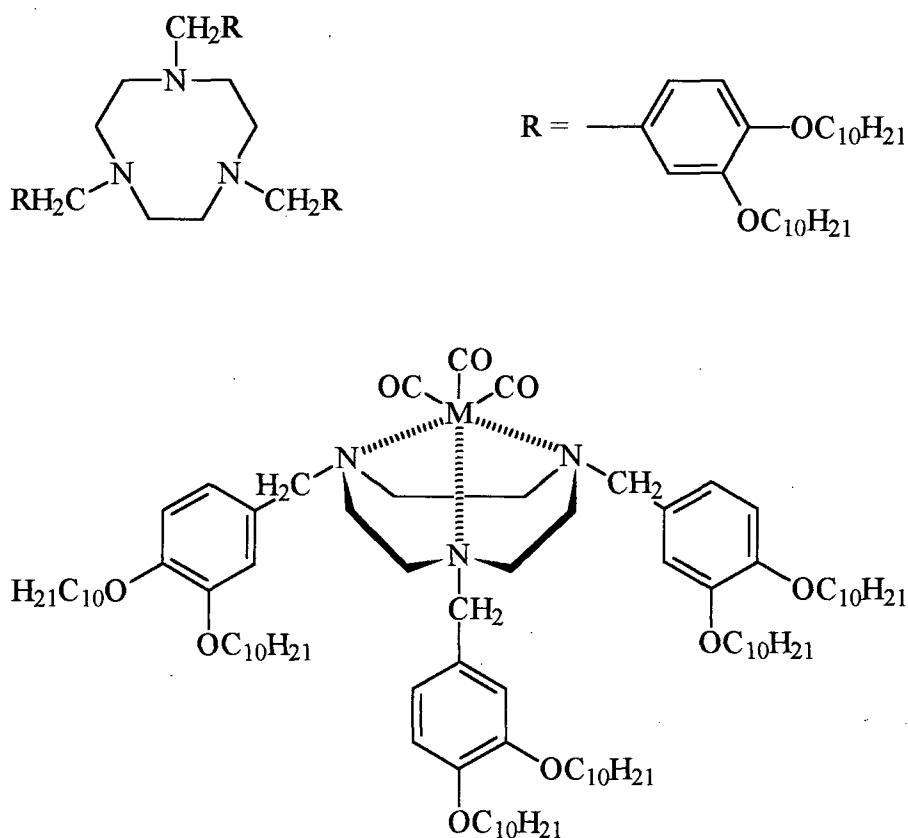


Figura 19. Complexos octaédricos de Lattermann

3.6 Polímeros metalomesogênicos

Muitas estruturas metalomesogênicas têm sido introduzidas em sistemas poliméricos, resultando na combinação das promissoras propriedades dos metalomesógenos (propriedades físicas da entidade metálica e ordenamento molecular dos cristais líquidos) com a já reconhecida aplicabilidade científica e tecnológica dos polímeros.

Serrano e col.¹⁹ têm sintetizado polímeros líquido-cristalinos baseados em núcleos de salicilaldiminas mesogênicas, os quais são prontamente complexados quando da introdução de íons de cobre(II). Resultados preliminares demonstram que as ligações cruzadas promovidas

pela coordenação metálica estabilizam sobremaneira a fase esmética C do polímero precursor (Figura 20).

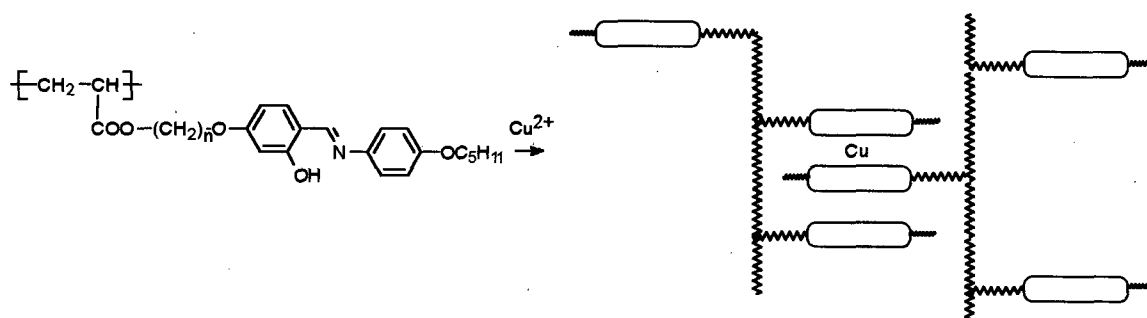


Figura 20. Representação esquemática de polímeros mesogênicos derivados de salicilaldiminatos de cobre (II)

3.7 Cristais líquidos liotrópicos de complexos anfífilos

Apenas recentemente complexos metálicos surfactantes têm sido explorados no que tange à seu comportamento liotrópico. Citam-se, por exemplo, complexos de ferro (II), preparados por Bruce e col.²⁰, que apresentaram mesofases hexagonais em água (Figura 21).

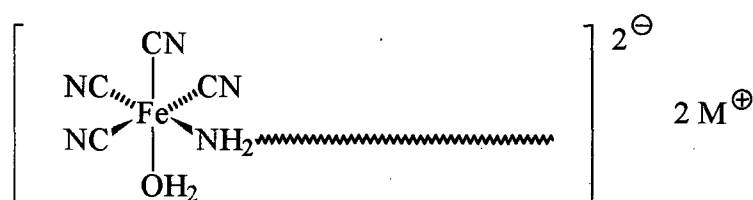


Figura 21. Representação estrutural de complexos anfífilos liotrópicos de Fe (II)

3.8 Aplicações dos Cristais Líquidos Contendo Metais

Em comparação às propriedades mais extensamente exploradas e desenvolvidas dos cristais líquidos clássicos, a utilização prática dos metalomesógenos e suas potencialidades encontra-se ainda em sua aurora.

A incorporação de cores, paramagnetismo e ferroeletricidade, pelo uso adequado de metais e ligantes, são apenas alguns exemplos da versatilidade destes novos materiais.

O arranjo organizado de certos metalomesógenos como tetracarboxilatos dimetálicos, ftalocianinas e porfirinas derivadas sugerem que, quando corretamente manipuladas, podem resultar em estruturas eletricamente condutoras²¹.

Bloqueadores de radiação infra-vermelha, para uso em lasers²², registradores térmicos²³, bem como sensores químicos²⁴, já são propostas concretamente estabelecidas. Na síntese química cita-se o possível emprego de mesofases e metalomesógenos na promoção de estereoseletividade em reações organometálicas e processos metal-catalisados²⁵.

Ainda que um substancial número de metais já tenha sido utilizado, muito permanece por ser explorado; do desenho de novos ligantes e generalizações de comportamento dependem as novas aplicações o que abre, indubitavelmente, um frutífero e promissor campo de pesquisa aos artistas da ciência.

4. O HETEROCICLO TETRAZOL

4.1 Introdução

Com o primeiro derivado tetrazólico reportado há mais de um século pouca atenção tem recebido esta classe de compostos heterocíclicos, com exceção de alguns progressos no que tange à suas aplicações na agricultura, farmacologia e bioquímica.

Subsequente descoberta de propriedades líquido-cristalinas tem demonstrado a importância destas substâncias no desenvolvimento da ciência dos materiais, como consequência de suas interessantes características físicas e químicas, como se vê a seguir:

4.2 Estrutura e Estabilidade

O anel tetrazólico constitui-se, basicamente, num sistema do tipo 6π -azapirrol, com duas formas tautoméricas, (I) e (II) (Figura 22).

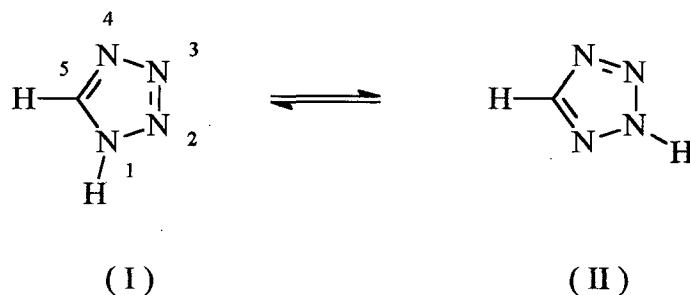


Figura 22. Formas tautoméricas do anel tetrazólico

Comprimentos de ligação calculados por métodos semi-empíricos fornecem os seguintes resultados (Tabela I)²⁶:

Tabela I. Comprimentos de ligação (Å), calculados para o tetrazol

Ligação	(I)*	(II)*
1-2	1,397 ou 1,372	1,324 ou 1,312
2-3	1,252 ou 1,257	1,284 ou 1,295
3-4	1,359 ou 1,356	1,351 ou 1,341
4-5	1,287 ou 1,291	1,310 ou 1,320
1-5	1,408 ou 1,396	1,344 ou 1,337

* Valores em dependência dos métodos utilizados para as estimativas das várias integrais envolvidas nos cálculos matemáticos.

Calores de formação do pirazol (39,4eV), imidazol (39,8eV) e 1,2,4-triazol (34,4eV) são algo superiores ao valor apresentado pelo tetrazol (28,1eV), o que sugere ser este um sistema aromático normal, porém, pouco menos estável que seus azóis similares.

4.3 Acidez²⁶

O anel tetrazólico (-CN₄H) representa o análogo formal nitrogenado do grupo carboxílico (-CO₂H) incorporado, igualmente, do comportamento ácido característico.

Em geral, 5-ariltetrazóis são ácidos sensivelmente mais fortes que seus benzóicos relacionados; fato devido ao incremento na estabilização de ressonância do ânion tetrazolato e à uma maior solvatação deste em relação ao íon carboxilato (Tabela II).

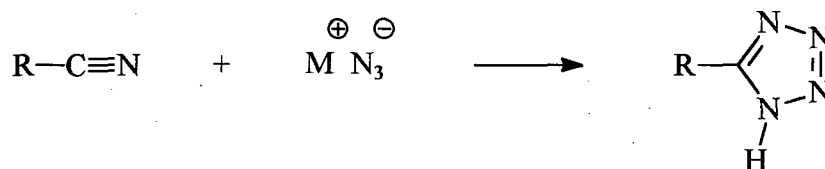
Tabela II. Acidez comparativa de ácidos 5-Ariltetrazólicos (XC₆H₄CN₄H) e ácidos benzóicos (XC₆H₄CO₂H) em H₂O/EtOH 50 %

Substituinte X	Ácido tetrazólico K _a × 10 ⁵	Ácido benzóico K _a × 10 ⁵
H	1,05	0,178
<i>p</i> -Me	0,67	0,115
<i>p</i> -OMe	0,56	0,085
<i>p</i> -Br	2,06	0,447
<i>p</i> -NO ₂	20,20	2,95

4.4 Síntese

A adição do ânion azida (N₃⁻) à nitrilas constitui-se na rota mais extensamente utilizada para a preparação de tetrazóis 5-substituídos. Altamente sensível à natureza do cátion (M⁺), a reação desenvolve-se mais satisfatoriamente em solventes polares apróticos (DMF, p.e.), e com grupos (-R) elétron-sacadores.

O esquema representativo da reação é apresentado no esquema II.



Esquema II

O mecanismo, proposto por Finnegan e col.²⁷, fundamenta-se no ataque nucleofílico do íon azida sobre o carbono do grupamento nitrila, seguido da ciclização da iminoazida para a formação do anel tetrazólico. Aparentemente, o estabelecimento de uma carga residual, δ^+ , sobre o átomo de carbono faz-se necessária, tendo em vista a observação de que o incremento de tal carga resulta em sensível aumento na velocidade reacional.

5. O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL²⁸

5.1 Introdução

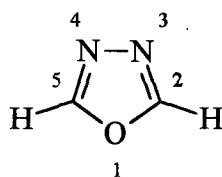
Derivados do sistema heteroaromático 1,3,4-oxadiazol, de extensa aplicação, na medicina como compostos biologicamente ativos; como corantes; absorventes de UV; polímeros resistentes ao calor e cintiladores, desenvolvem-se agora, no campo de estudo dos fluidos anisotrópicos como potenciais precursores de estruturas pró-mesogênicas.

5.2 Estrutura e Estabilidade

Possuidor de uma acentuada aromaticidade, com uma energia de ressonância estimada em $167,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, o 1,3,4-oxadiazol caracteriza-se pela sensível estabilidade à decomposição térmica.

O espectro de microondas do 1,3,4-oxadiazol forneceu estimativas para o comprimento e ângulos de ligação do anel, conforme Nygaard e col.²⁹ (Tabela III).

Tabela III. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação do anel 1,3,4-oxadiazol

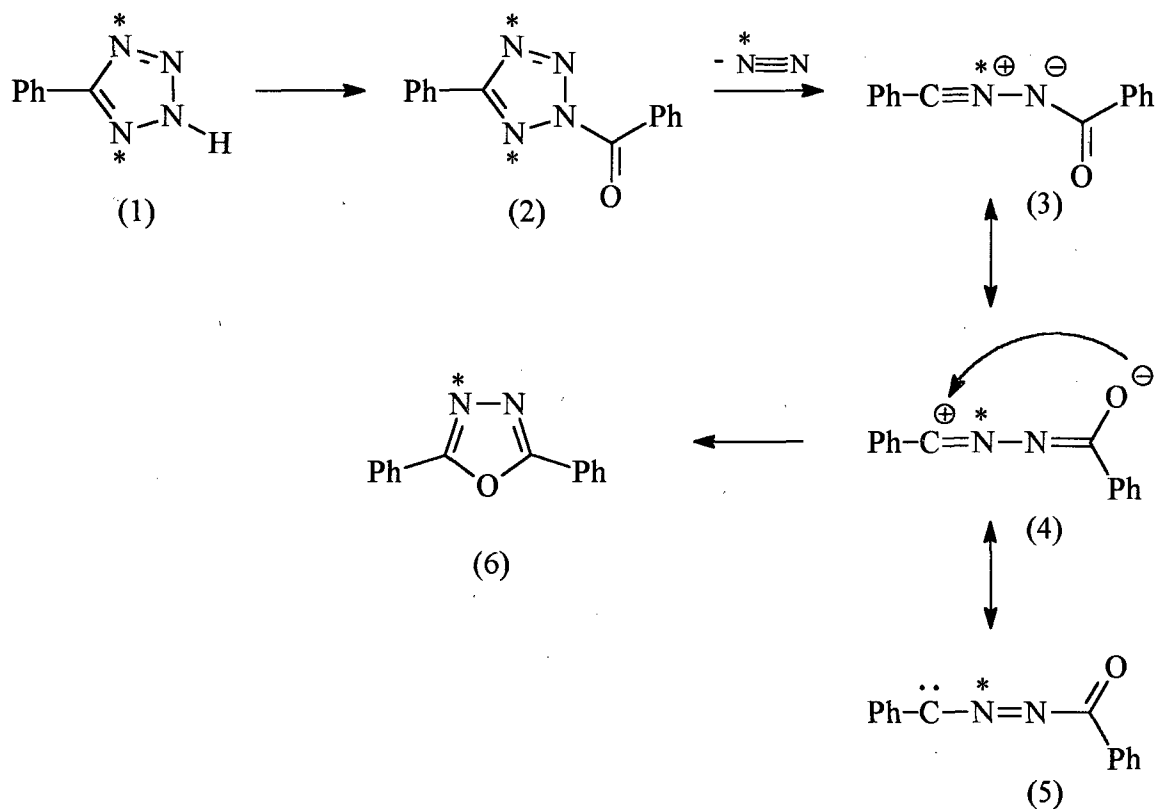


Distância (Å)	Ângulos (°)
1-2 = 1,348	5-1-2 = 102,0
2-3 = 1,297	1-2-3 = 113,4
3-4 = 1,399	2-3-4 = 105,6

5.3 Síntese

A conversão do anel tetrazólico através de seu tratamento com agentes eletrofilicos, como cloretos de ácido e anidridos, com o ataque destes dando-se preferencialmente na posição N(2) - *Reação de Huisgen* - constitui-se na forma mais adequada para a obtenção de oxadiazóis 2,5-dissubstituídos.

Mecanicamente³⁰ a existência de intermediários dos tipos (2) e (4), (Esquema III), é postulada como consequência de experimentos em precursores marcados isotopicamente (¹⁵N) (1), o que racionaliza a transformação como baseando-se na eliminação de nitrogênio (N₂) das posições 1,2(3,4) - indiscutível força motriz do processo - com subsequente estabilização ressonante pela ciclização, o que resulta no heterociclo 1,3,4-oxadiazol correspondente.



Esquema III

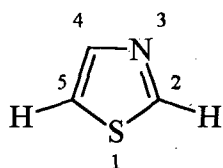
O sítio eletrofílico preferido para o ataque é, entretanto, em certos casos bastante sensível à natureza do substituinte -5; grupos fortemente ativantes podem orientar para a posição N1. É isto que ocorre com os eletrófilos BrCN e $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, nos 5-metóxi e 5-etóxi tetrazóis, que sofrem a ruptura do anel com formação de imidoilazidas, $\text{ROC}(\text{N}_3)=\text{NSO}_2\text{Me}$, p.e., em alto rendimento.

6. TIAZÓIS E BENZODERIVADOS

6.1 Estrutura

A determinação dos parâmetros geométricos do sistema heterocíclico tiazólico foi realizada com estudos espectroscópicos de microondas (Tabela IV)³¹.

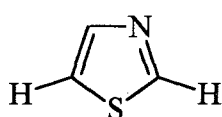
Tabela IV. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação do anel tiazólico



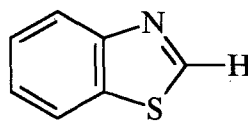
Distância (Å)	Ângulos (°)
1-2 = 1,713	1-2-3 = 115,2
2-3 = 1,304	2-3-4 = 110,1
3-4 = 1,372	3-4-5 = 115,8
4-5 = 1,367	4-5-1 = 109,6
5-1 = 1,713	5-1-2 = 89,3

6.2 Estabilidade

Muitas propriedades físico-químicas de tiazóis (III) e benzotiazóis (IV) são consistentes com o caráter aromático do anel heteroatômico. A estrutura do tiazol, p.e., discutida anteriormente, é muito similar à sistemas como o do tiofeno e do 1,3,4-tiadiazol, o que sugere uma aromaticidade de mesma ordem para as três moléculas (Figura 23).



(III)



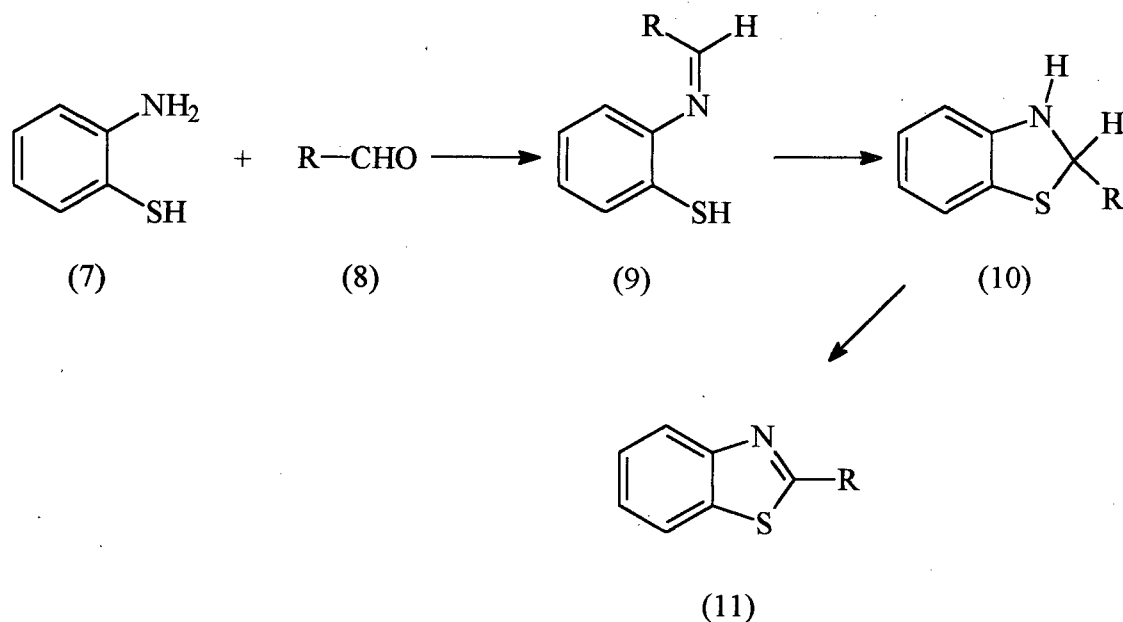
(IV)

Figura 23. Representação dos anéis tiazólico (III) e benzotiazólico (IV)

6.3 Síntese de Benzotiazóis

A utilização de benzenos (ou naftalenos) *orto*-difuncionalizados representa o método mais antigo e valioso para a preparação de sistemas do gênero benzotiazol³¹.

o-Aminotiofenóis - muito sensíveis ao oxigênio e empregados, geralmente, na forma de sais (ácidos, básicos ou de zinco), ou então como dissulfetos - condensam-se com aldeídos em meio ácido ou básico fornecendo a base de Schiff intermediária (9), isolável em certos casos e da qual a ciclização resulta na espécie benzotiazolina (10); esta então dehidrogena-se, algumas vezes com o auxílio de um agente oxidante, levando finalmente ao benzotiazol 2-substituído correspondente (11), conforme o esquema IV:



Esquema IV

7. OBJETIVOS

1. Estruturas orgânicas convencionais, contendo anéis heteroaromáticos de cinco membros, são há muito reconhecidas como potenciais precursoras na preparação de compostos líquido-cristalinos^{32,33} (Figura 24).

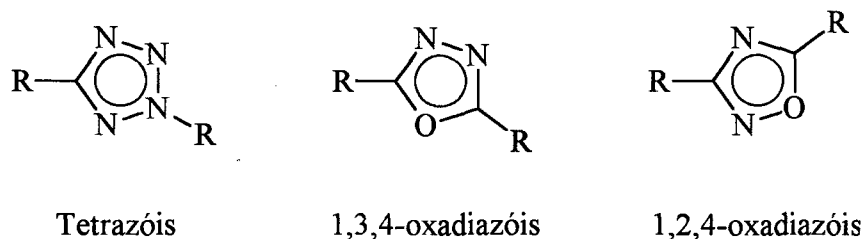


Figura 24. Representação estrutural de heterociclos aromáticos de cinco membros

Com base na similaridade estrutural destes sistemas com salicilaldiminas (V) - extensivamente utilizados na preparação de complexos mesogênicos com uma grande variedade de metais - postula-se a utilização destes heterociclos (VI e VII, p.e.) na construção de ligantes quelatos (N-O) adequados à síntese de metalomesógenos (Figura 25).

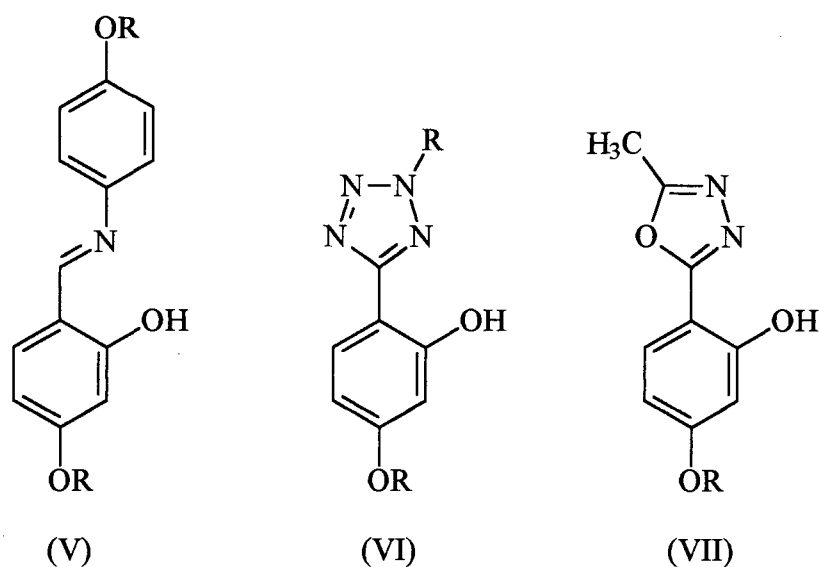


Figura 25. Representação da similaridade do sítio de coordenação de salicilaldiminas e heterociclos de cinco membros contendo nitrogênio

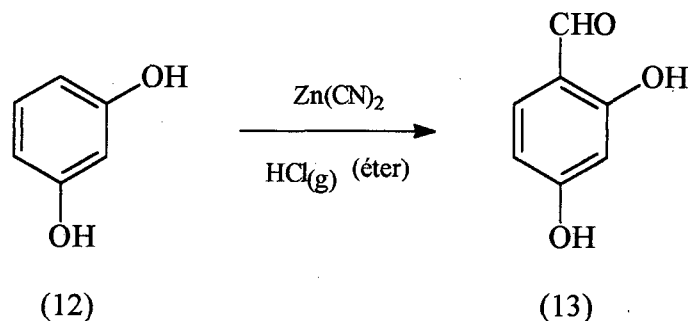
2. As consequências da polarização espontânea na matéria condensada são de grande importância, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico³⁴. Cristais líquidos ferroelétricos constituem-se nos únicos materiais fluidos que possuem tal propriedade, adquirindo portanto, especial interesse²⁸.

Conjugado ao interesse obtido nos metalomesógenos, especula-se a introdução de quiralidade nestas estruturas, via o precursor opticamente ativo (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol, com a possibilidade de obtenção de fases esmétricas C (S_C), promissoras na produção de materiais fluidos ferroelétricos, onde a presença do metal pode render novas e interessantes propriedades elétricas, óticas e magnéticas^{35,36}.

8. RESULTADOS E DISCUSSÕES

8.1 Preparação do Precursor Heterocíclico 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol

8.1.1 Etapa I. Formilação do resorcinol (Esquema V)



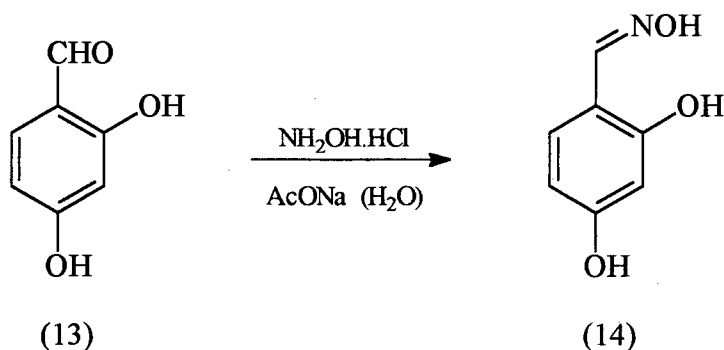
Esquema V

A formilação de alquilbenzenos, fenóis e seus éteres, quando submetidos ao tratamento com Zn(CN)_2 e $\text{HCl}_{(g)}$ (geração *in situ* de HCN e ZnCl_2) constitui-se na clássica reação de Gatterman.

Mecanicamente, postula-se a formação do agente eletrofilico $(\text{HC}=\text{NH}_2)^{2+}$ à agir sobre o substrato aromático; tal fato é satisfatoriamente confirmado por Yato e col.³⁷ que trataram o benzeno com NaCN, sob condições superácidas ($\text{F}_3\text{CSO}_2\text{OH}\text{-SbF}_5$), com bons resultados.

Tal foi o procedimento escolhido para a preparação do 2,4-dihidroxibenzaldeído, com excelente rendimento.

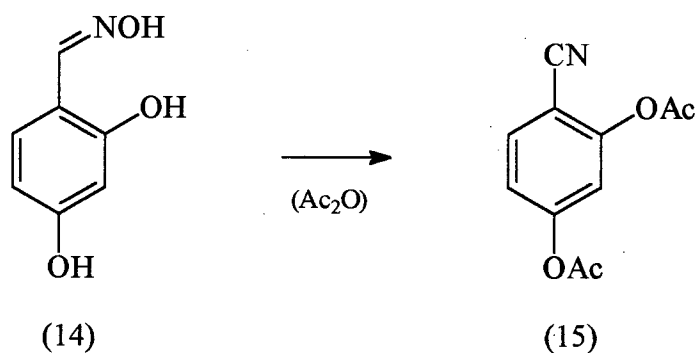
8.1.2 Etapa II. Formação da Oxima (Esquema VI)



Esquema VI

A aldoxima (14) é prontamente obtida pelo tratamento, em meio levemente alcalino, do aldeído (13) com cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). O produto é facilmente reconhecido, na análise espectroscópica de infra-vermelho, pela característica banda de estiramento $\text{C}=\text{N}$ que apresenta em 1.624 cm^{-1} .

8.1.3 Etapa III. Conversão Oxima \rightarrow Nitrila (Esquema VII)

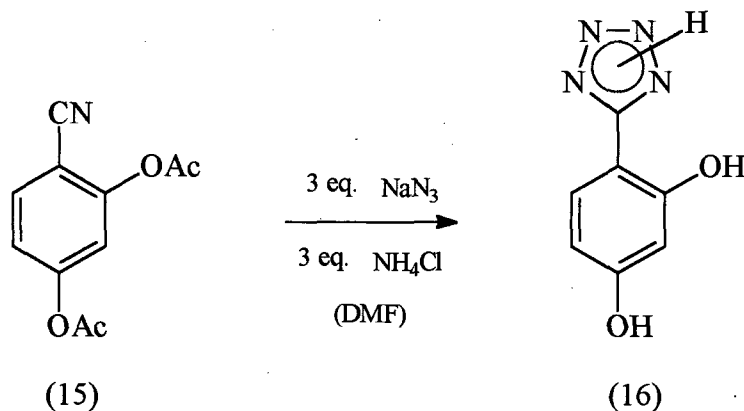


Esquema VII

Aldoximas podem ser desidratadas à nitrilas por uma série de agentes químicos, dos quais, o anidrido acético é o mais comum.

Nas condições empregadas, além da conversão funcional desejada, obtém-se a acetilação dos grupos fenólicos, confirmada pelo surgimento de bandas de estiramento C=O, no espectro de I.V., na região de 1.778 cm^{-1} , em detrimento das bandas ν_{OH} esperadas. O estiramento comprobatório C≡N é observado em 2.228 cm^{-1} .

8.1.4 Etapa IV. O Anel Tetrazólico (Esquema VIII)



Esquema VIII

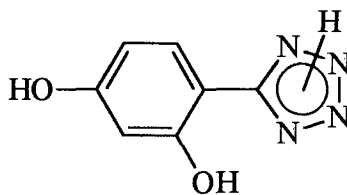
A molécula alvo (16) foi alcançada com base na metodologia tradicional, de Finnegan e col.²⁷, aplicada a sistemas similares.

A utilização do sal de amônio (NH_4Cl) como implementador do caráter eletrofílico do grupamento nitrila apresentou como única desvantagem a ocasional, mas temporária, sublimação da espécie gerada *in situ*, NH_4N_3 , sobre as paredes do condensador e das partes frias do vaso reacional.

Com a característica fundamental do solvente de acentuação do caráter nucleofílico do ânion azida (N_3^-) torna-se, em consequência, o grupo acetato ainda mais susceptível ao deslocamento³⁸. Deste modo, a obtenção do produto fenólico livre é dependente da utilização de uma relação molar adequada, $\text{NaN}_3/\text{nitrila}$ (3:1), aplicada com sucesso, como demonstram os resultados espectroscópicos ($3.448\text{ cm}^{-1}\nu_{\text{OH}}$, $1.612\text{ cm}^{-1}\nu_{\text{C=N}}$).

8.1.5 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol: Resolução Estrutural³⁹

A obtenção de monocristais do composto heteroaromático 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol (16) tornou possível sua resolução estrutural via estudos de difração de raios-X.



(16)

Cristalizando com duas moléculas por unidade assimétrica conjugadas à três moléculas de H₂O, a estrutura é interconectada por pontes de hidrogênio (Figura 26), formando camadas que se estendem ao longo da face *bc* da cela unitária.

Observa-se a considerável coplanaridade dos anéis fenil e tetrazol, evidência da sensível conjugação da nuvem π sobre o sistema.

O oxigênio fenólico O1 (Figura 27) atua, simultaneamente, ponteando tanto a molécula de H₂O1 quanto o hidrogênio de N4, intramolecularmente. Intra-, também, é a ligação O1'-fenol hidrogênio doador - com o aceptor N4'. A distância N4^{''}O2'^v (código de simetria: (v) 1-x, -y, 2-z) é menor do que a soma de seus raios de van der Waals, tal que, considera-se o hidrogênio de N4 envolvido numa união de ponte dita 'bifurcada'.

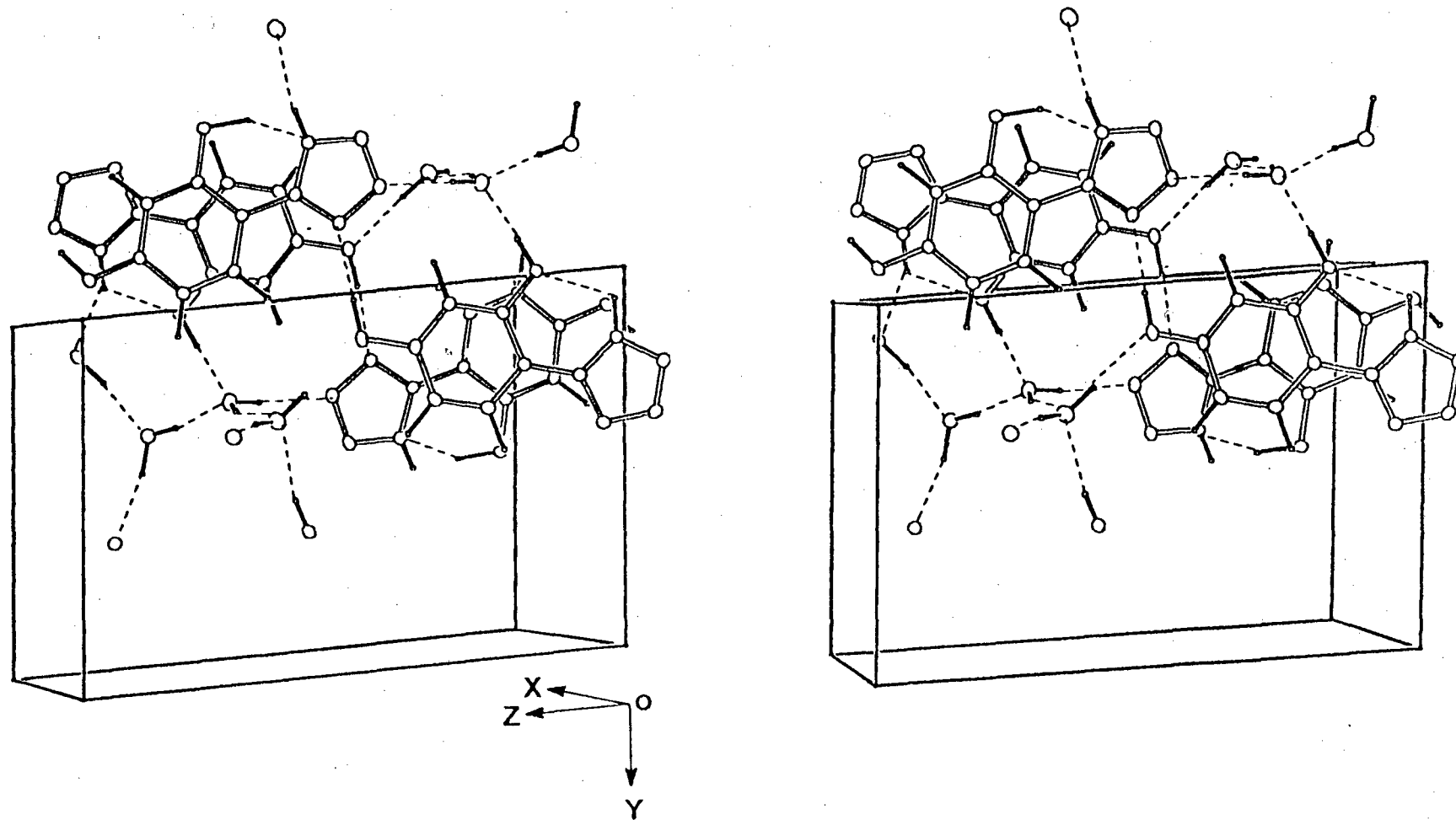


Figura 26. Visão estereoscópica da cela unitária do 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol ilustrando as pontes de hidrogênio por linhas pontilhadas

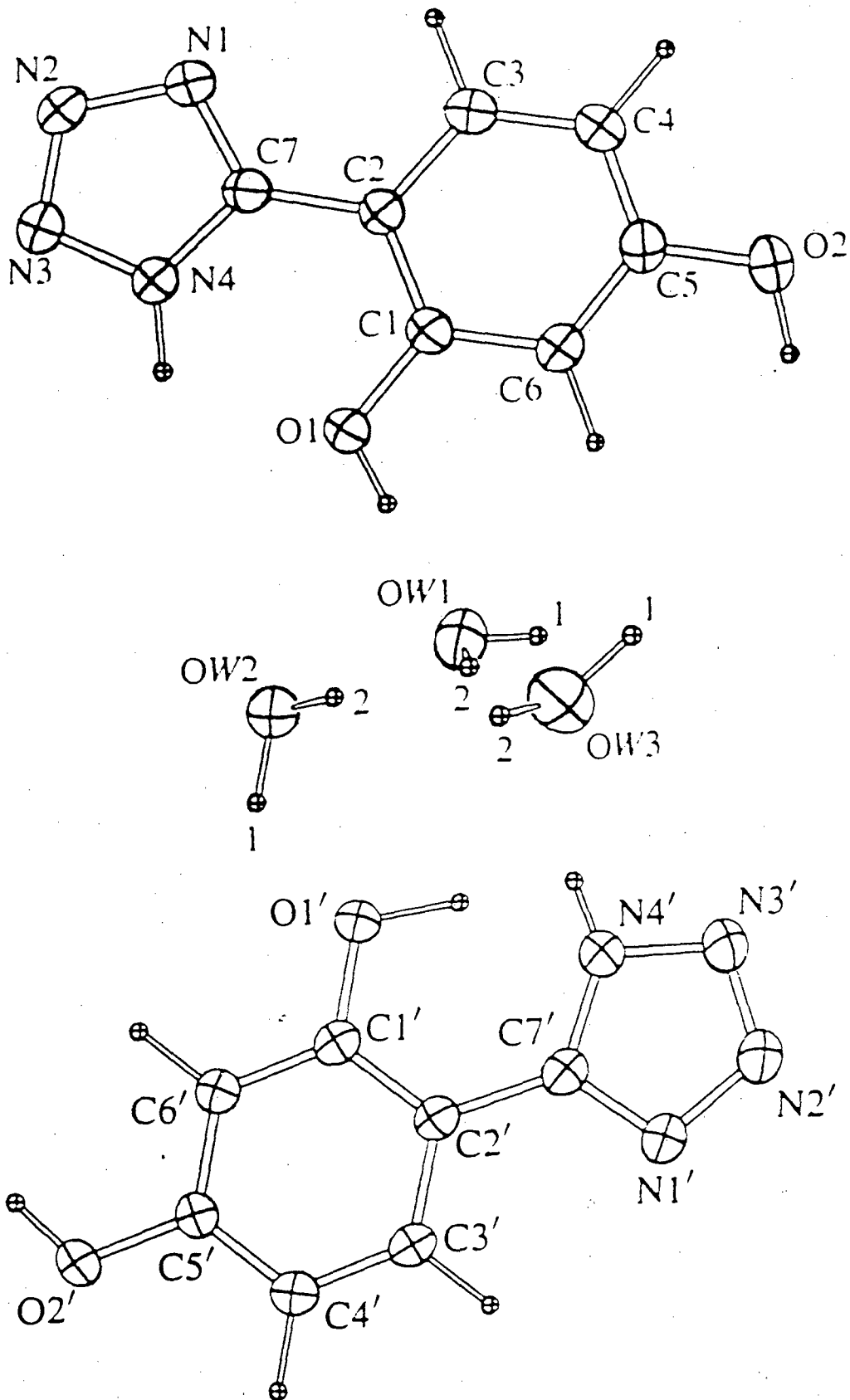


Figura 27. Visão em perspectiva do 5-(2,4-dihydroxifenil)tetrazol com átomos não-hidrogenóides representados por elipsóides de 50 % de probabilidade

Tabela V. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados do 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol

N1-N2	1.359(3)	N1'-N2'	1.360(3)
N1-C7	1.324(3)	N1'-C7'	1.324(3)
N2-N3	1.286(3)	N2'-N3'	1.290(3)
N3-N4	1.337(3)	N3'-N4'	1.343(3)
N4-C7	1.347(3)	N4'-C7'	1.343(3)

O1-C1-C2	118.6(2)	O1'-C1'-C2'	119.2(2)
C1-C2-C7	122.1(2)	C1'-C2'-C7'	122.6(2)
N1-C7-C2	127.6(2)	N1'-C7'-C2'	126.4(2)
N4-C7-C2	125.3(2)	N4'-C7'-C2'	125.8(2)

Tabela VI. Geometria das pontes de hidrogênio (Å, °) para o 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
Ow1-H1w1...N2 ⁱ	0.89	2.00	2.870(3)	166
Ow1-H2w1...Ow3	0.94	1.90	2.786(3)	156
Ow2-H1w2...N1 ⁱⁱ	1.00	1.03	2.910(3)	166
Ow2-H2w2...Ow1	0.99	1.77	2.747(3)	167
Ow3-H1w3...O2 ⁱⁱⁱ	0.94	2.01	2.940(3)	170
Ow3-H2w3...Ow2 ^{iv}	0.95	1.93	2.850(3)	163
O1-HO1...Ow1	0.95	1.78	2.717(3)	171
O2-HO2...N1 ⁱ	0.99	1.95	2.941(3)	177
N4-HN4...O2 ^v	0.99	1.92	2.842(3)	154
N4-HN4...O1	0.99	2.10	2.631(3)	112
O1'-HO1'...N4'	1.12	1.66	2.675(3)	147
O2'-HO2'...Ow2 ^v	0.96	1.82	2.784(3)	173
N4'-HN4'...Ow3 ^{vi}	0.86	2.08	2.943(3)	170

Tabela VII. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico (\AA^2) do
5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol

$$B_{eq} = (4/3)\sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
O1	0.2265(3)	0.0102(2)	0.7881(1)	3.30(7)
O2	0.2743(3)	-0.1202(2)	0.4627(1)	3.70(7)
N1	0.2464(3)	-0.3969(2)	0.9072(1)	2.87(8)
N2	0.2330(3)	-0.3826(2)	1.0043(1)	3.33(8)
N3	0.2271(3)	0.2536(2)	1.0209(1)	3.29(8)
N4	0.2344(3)	-0.1809(2)	0.9340(1)	2.78(7)
C1	0.2438(3)	-0.0896(2)	0.7242(1)	2.38(8)
C2	0.2548(3)	-0.2283(2)	0.7601(1)	2.25(8)
C3	0.2695(3)	-0.3302(2)	0.6921(2)	2.66(8)
C4	0.2744(3)	-0.2949(2)	0.5939(2)	2.86(9)
C5	0.2670(3)	-0.1556(2)	0.5606(2)	2.63(8)
C6	0.2526(3)	-0.0529(2)	0.6249(2)	2.74(9)
C7	0.2465(3)	-0.2691(2)	0.8636(2)	2.31(8)

O1'	0.7667(3)	-0.4619(2)	0.8154(1)	3.67(7)
O2'	0.7247(3)	-0.0980(2)	1.0268(1)	3.58(7)
N1'	0.7709(3)	-0.1834(2)	0.5697(1)	2.71(7)
N2'	0.7839(3)	-0.2675(2)	0.4956(1)	3.25(8)
N3'	0.7834(3)	-0.3973(2)	0.5274(1)	3.28(8)
N4'	0.7703(3)	-0.3993(2)	0.6249(1)	2.80(7)
C1'	0.7528(3)	-0.3247(2)	0.8293(1)	2.38(8)
C2'	0.7501(3)	-0.2280(2)	0.7492(1)	2.16(8)
C3'	0.7378(3)	-0.0852(2)	0.7657(2)	2.56(8)
C4'	0.7282(3)	-0.0422(2)	0.8578(2)	2.81(9)
C5'	0.7320(3)	-0.1418(2)	0.9356(1)	2.46(8)
C6'	0.7437(3)	-0.2813(2)	0.9218(1)	2.63(8)
C7'	0.7626(3)	-0.2683(2)	0.6506(1)	2.30(8)
Ow1	0.0840(3)	0.2550(2)	0.7173(1)	3.77(7)
Ow2	0.3167(3)	0.3281(2)	0.8345(1)	3.69(7)
Ow3	-0.3016(3)	0.3067(2)	0.6946(1)	4.02(7)

Códigos de simetria: (I) $1 - x, -y, 1 - z$; (ii) $x, 1 + y, z$; (iii) $-x, -y, 1 - z$; (iv) $x - 1, y, z$;
(v) $1 - x, -y, 2 - z$; (vi) $1 + x, y - 1, z$.

Dados Cristalográficos2 C₇H₆N₄O · 3 H₂O $M_r = 410,35$

Triclínico

 $P\bar{1}$ $a = 6,908 (6) \text{ \AA}$ $b = 9,662 (1) \text{ \AA}$ $c = 14,012 (2) \text{ \AA}$ $\alpha = 84,53 (1)^\circ$ $\beta = 74,50 (3)^\circ$ $\gamma = 86,98 (3)^\circ$ $V = 896,8 (9) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$ $D_x = 1,519 \text{ Mg.m}^{-3}$ Radiação Mo $K\alpha$ $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$

Parâmetros de célula de 25 reflexões

 $\theta = 9,80 - 13,51^\circ$ $\mu = 0,116 \text{ mm}^{-1}$ $T = 295 \text{ K}$

Agulha

 $0,70 \times 0,40 \times 0,15 \text{ mm}$

Incolor

Coleção de dados

Difratômetro Nonius CAD-4

 $\omega/2\theta$ varreduras

Correção de Absorção: nenhuma

3443 reflexões medidas

2649 reflexões independentes

2351 reflexões observadas

 $[F > 6\sigma(F)]$ $R_{\text{int}} = 0,0063$ $\theta_{\text{max}} = 24,97^\circ$ $h = -7 \rightarrow 8$ $k = -11 \rightarrow 11$ $l = 0 \rightarrow 16$

2 reflexões padrão

frequência: 30 min

decréscimo de intensidade : 1,62%

RefinamentoRefinamento em F $R = 0,0468$ $wR = 0,0600$ $S = 0,75$

2351 reflexões

263 parâmetros

Parâmetros dos átomos de H não refinados

 $w = 1,000/[\sigma^2(F) + 0,003088F^2]$ $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,65$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,11 \text{ e \AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,24 \text{ e \AA}^{-3}$ Correção de extinção: $F^* = F(1-xF^2/\text{sen}\theta)$ Coeficiente de extinção: $x = 8,5 (6) \times 10^{-8}$

Os átomos de hidrogênio foram localizados à partir de um mapa de densidade eletrônica diferencial, não sendo refinados. Os cálculos envolvidos foram efetuados em um computador DEC 3000 AXP.

Coleção de dados: *CAD-4-Express* (Enraf-Nonius, 1993). Refinamento de célula: *MolEN*. Redução de dados: *MolEN*. Programa utilizado para resolver a estrutura: *SHELX86*. Programa utilizado para refinar a estrutura: *SHELX76*. Gráficos moleculares: *ORTEPII*.

8.2 Alquilação do 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol

8.2.1 Reações do Ânion Tetrazolato: Regioquímica

Tetrazolatos (VIII e IX), constituem-se nas espécies aniônicas mais comuns do sistema heteroatômico tetrazólico (Figura 28):

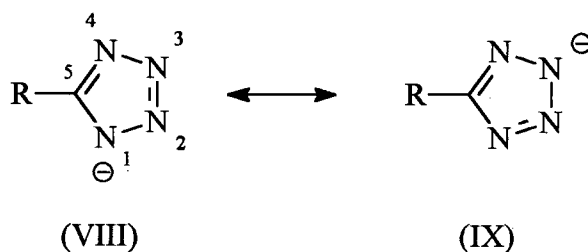
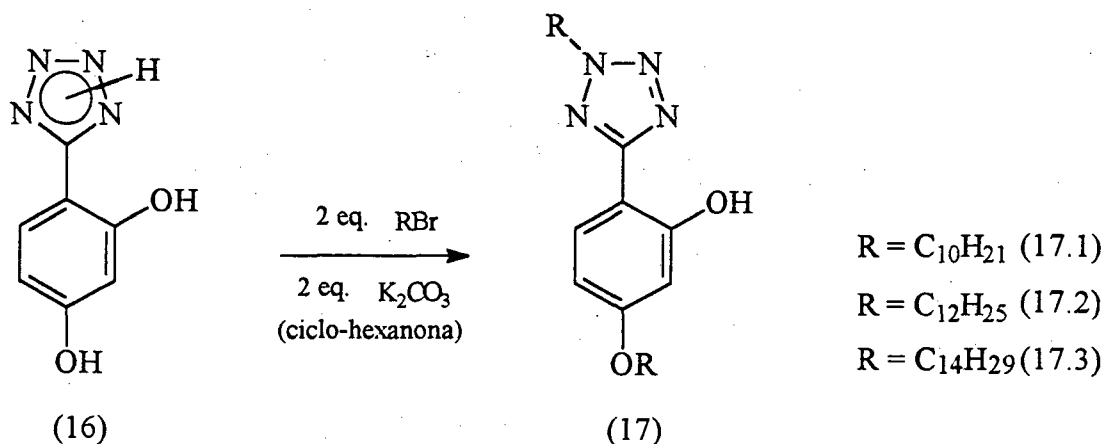


Figura 28. Representação estrutural de tetrazolatos canônicos

Explorados fundamentalmente por seu caráter nucleofílico, tais íons são extensivamente utilizados em reações de alquilação, principalmente com haletos e sulfatos. Seus produtos são misturas de isômeros, N1 e N2, de proporção relativa dependente, sobretudo, das condições reacionais e da influência dos substituintes da posição C5.

Como consequência da estratégia sintética aplicada, a dupla alquilação do substrato 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol, numa única etapa, fez-se necessária (Esquema IX).



Esquema IX

Conforme discutido, a existência de formas canônicas no ânion tetrazolato permite, quando da submissão deste a eletrófilos, a formação de mistura regioisomérica.

O principal fator de influência na determinação da posição de alquilação diz respeito aos requerimentos estéricos, tanto do agente alquilante quanto do grupamento substituinte, (2,4-dihidroxifenil).

Assim sendo, por constituir-se espacialmente mais acessível, a desejada alquilação em N2 é, indubitavelmente, preferencial.

Tal proposição é, satisfatoriamente, corroborada pela análise em RMN ^{13}C (Figura 29),

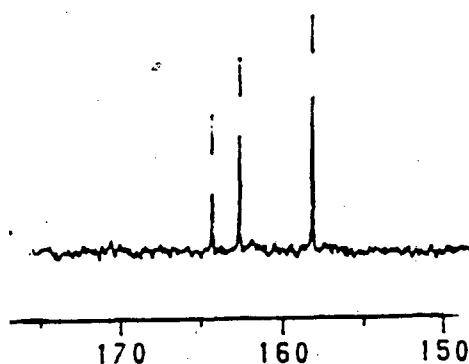


Figura 29. Espectro de RMN ^{13}C do composto 5-(2-hidroxi-4-tetradeciloxifenil)-2-tetradeciltetrazol (17.3). Região espectral de 150 a 170 ppm, ilustrando, a 164,8 ppm o sinal correspondente ao carbono 5 do anel tetrazólico

do deslocamento químico do átomo de carbono C5, em conformidade com Butler e Garvin⁴⁰, que em sistemas similares (Figura 30) detectaram a perfeita distinção entre as formas isoméricas N1R e N2R, tendo em vista a sensível diferença na posição de tais sinais no espectro.

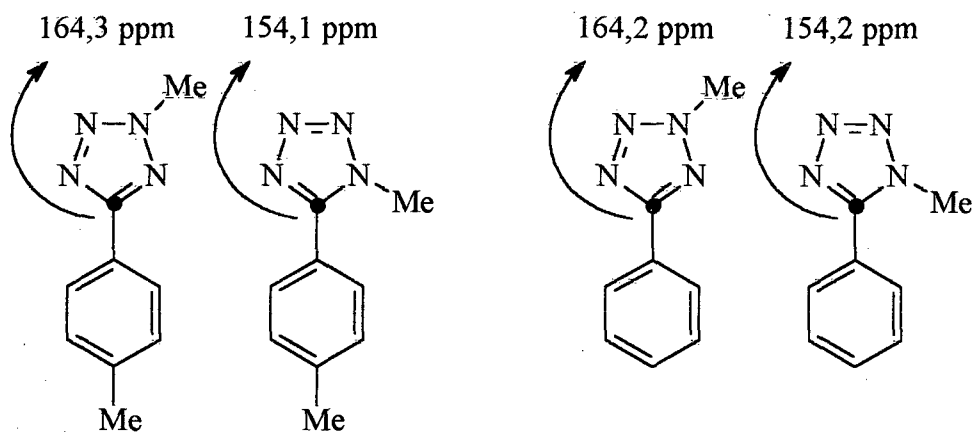


Figura 30. Posição do carbono 5 (RMN ¹³C) em sistemas tetrazólicos diversos

Deslocamentos químicos diferenciados, agora de RMN ¹H, fazem igualmente tetrazóis isômeros perfeitamente identificáveis. Grupos alquílicos ligados a N1 (X) são mais blindados por cerca de 0,15 a 0,35 ppm, em relação aos seus correspondentes N2 (XI) substituídos (Figura 31).

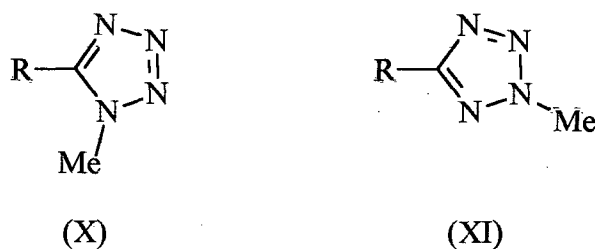
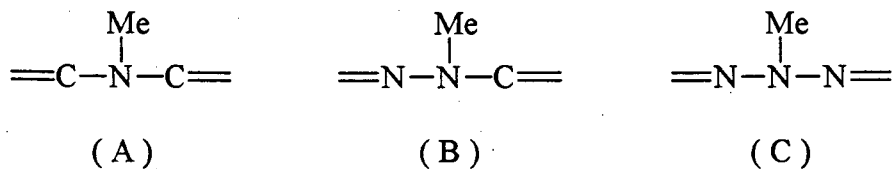


Figura 31. Representação estrutural de *N*-Metiltetrazóis isoméricos

Baseia-se isto em correlações, para grupos *N*-metil, que mostram incrementos de blindagem nas unidades estruturais, A>B>C, em sistemas azóis (isômeros tetrazólicos N1R e

N2R representam-se por B e C, respectivamente). Esta correlação é devida à influências na densidade eletrônica, que surgem da eletronegatividade dos átomos de nitrogênio adjacentes, conforme Butler e col.⁴¹



Exemplos apresentam-se na tabela VIII:

Tabela VIII. Deslocamentos químicos (RMN ¹H) para os tetrazóis isoméricos X e XI

Substituinte R	X - Me / ¹ H (ppm)	XI - Me / ¹ H (ppm)
Cl	4,24	4,52
4'-ClC ₆ H ₄	4,20	4,40
2',6'-Cl ₂ C ₆ H ₃	3,98	4,52

Relativamente à molécula alvo, a posição do sinal de desdobramento em triplete do grupamento -CH₂- alquílico (Figura 32), concatena tanto com os resultados da tabela VIII quanto com as atribuições da espectroscopia de RMN ¹³C, reafirmando, em definitivo, a existência de um único isômero, o da substituição N2, como resultante da operação reacional.

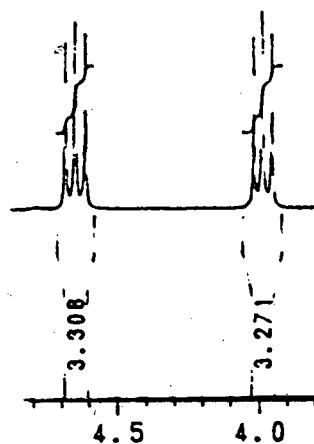


Figura 32. Espectro de RMN ¹H do composto 5-(2-hidroxi-4-tetradeciloxifenil)-2-tetradeciltetrazol (17.3). Região espectral de 3,8 a 4,8 ppm, ilustrando, a 4,64 ppm o triplete correspondente aos prótons -CH₂N-

8.2.2 Alquilação -O(*orto*) versus Alquilação -O(*para*)

Elucidada a regioquímica preferencial tomada pelo ciclo heteroatômico tetrazólico, nos deflagramos com uma nova questão: Sobre que fenolato atuará o agente eletrofílico?

Analisando-se o problema sob o prisma das características particulares dos dois centros reacionais atuantes, encontramos no grupo hidroxílico *orto*-substituído um fator de determinante influência em suas propriedades nucleofílicas: A formação de ponte de hidrogênio intramolecular.

Tal ligação atua sobre o substrato de modo a, obviamente, diminuir-lhe sobremaneira o caráter ácido e, conseqüentemente, sua nucleofilicidade.

Assim sendo, com o emprego de bases fracas, como o KHCO_3 ou o K_2CO_3 , alcança-se a seletividade necessária, relativa ao caráter pKa diferencial dos fenóis *orto*- e *para*-, de modo a garantir-se a formação de uma única posição aniônica, a do fenolato 4-substituído.

8.2.2.1 Caracterização das Ligações Internas por Pontes de Hidrogênio

Pontes de hidrogênio são detectadas por diversas maneiras, que incluem medidas de momento de dipolo, comportamento de solubilidade e abaixamento do ponto de solidificação, mas o mais importante método constiu-se na influência de tais ligações na espectroscopia de infra-vermelho³⁷.

Frequências do grupo O-H são deslocadas, sempre a valores menores, quando ponteadas. Por exemplo, um O-H livre (álcool ou fenol) absorve na faixa de 3.590 a 3.650 cm^{-1} , enquanto um grupo O-H, promotor de pontes, encontra-se numa região que se estende de 2.500 a 3.600 cm^{-1} .

Com o adicional do composto 5-(2-hidroxifenil)tetrazol (Figura 33), preparado com o intuito de servir como modelo comparativo, se observa na série (Figura 34)-(Figura 35) a manutenção do estiramento O-H ponteadado, em 3.300 cm^{-1} , (encoberta no composto 16), o que satisfaz a atribuição posicional de substituição nucleofílica sobre o fenol *para*-substituído.

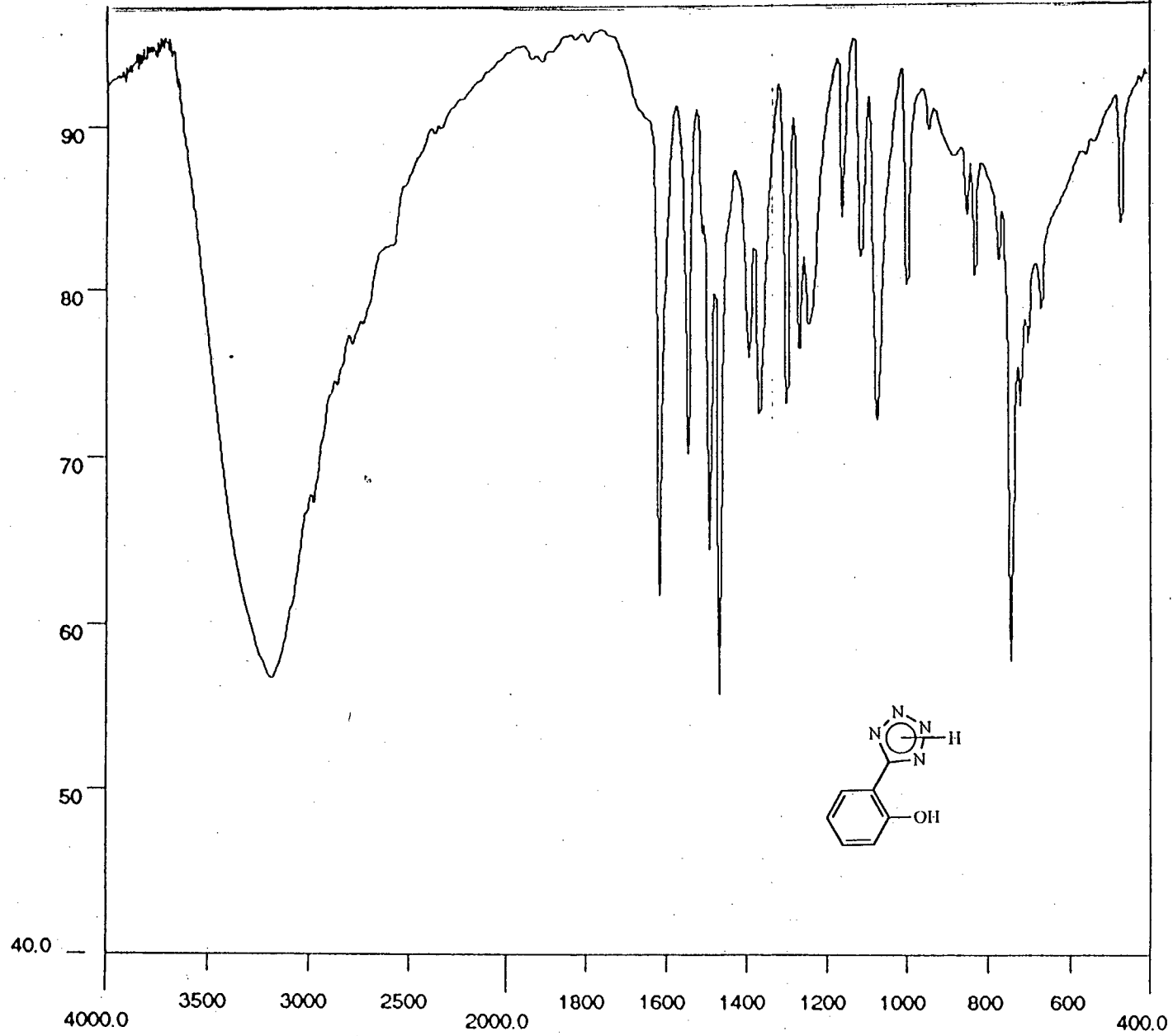


Figura 33. Espectro de I.V. do composto 5-(2-hidroxifenil)tetrazol (cm^{-1} x %T)

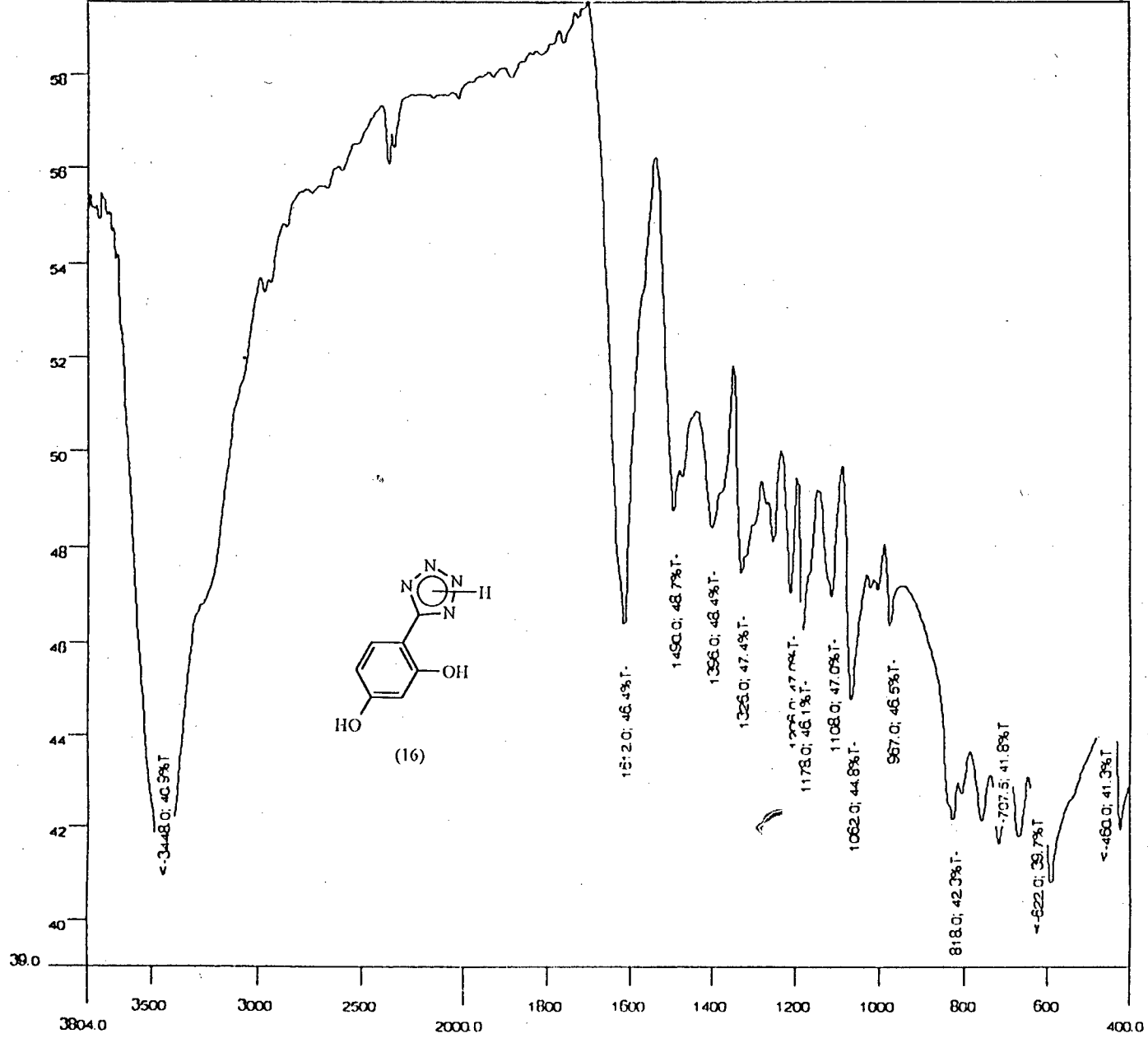


Figura 34. Espectro de I.V. do composto 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol ($\text{cm}^{-1} \times \%T$)

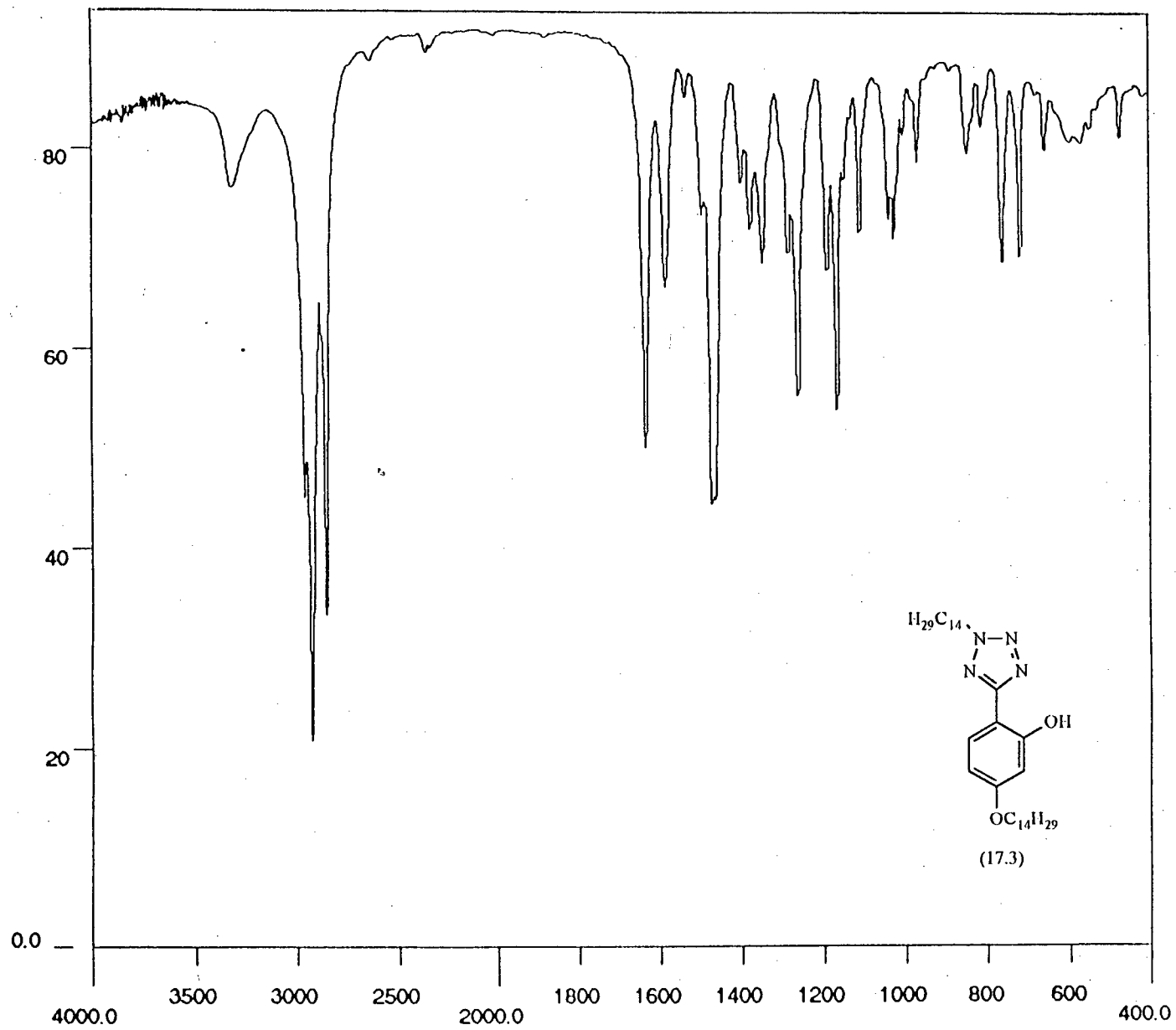
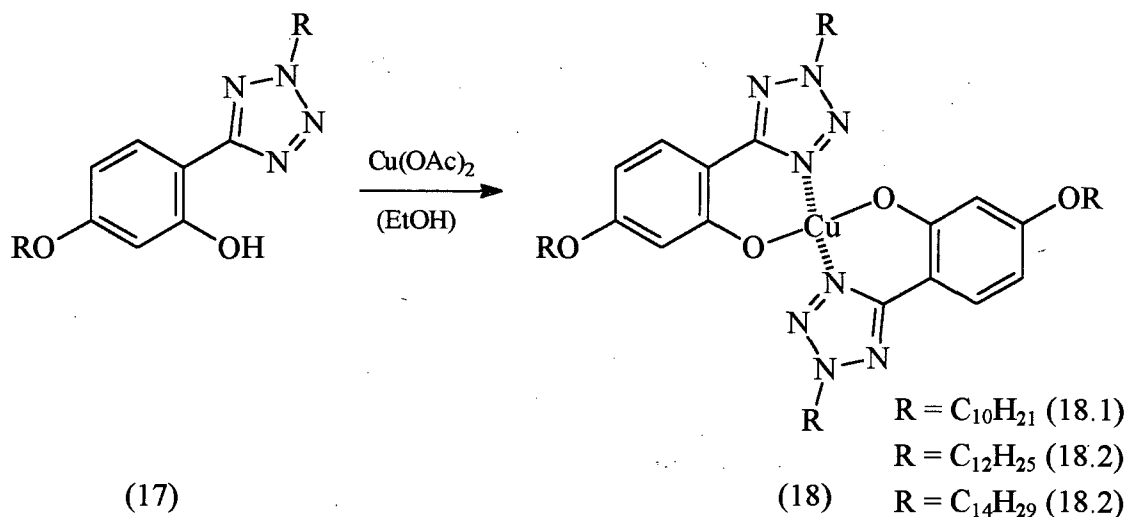


Figura 35. Espectro de I.V. do composto 5-(2-hidroxi-4-tetradeciloxifenil)-2-tetradeciltetrazol ($\text{cm}^{-1} \times \%T$)

8.3 Síntese dos Complexos Tetrazol-Cobre (Esquema X)



Esquema X

O complexo tetrazol-cobre (18) é prontamente preparado pelo aquecimento do ligante (17) numa solução etanólica de acetato cúprico.

A formação de (18) para toda a série homóloga (18.1, 18.2 e 18.3), além de fornecer dados satisfatórios de análise elementar (vide seção experimental), pode ser acompanhada na espectroscopia de infra-vermelho pelo eventual deslocamento da banda de estiramento C=N à frequências menores⁴², quando comparado com o ligante livre (Figura 36).

Pela similaridade estrutural que possui com salicilaldiminas (V), reconhecidas como potenciais precursores para a formação de mesógenos com o cobre, postula-se a mesma disposição geométrica, planar ou quase-planar, dos quelatos (N-O), sobre o centro metálico. Em princípio, a confirmação absoluta de tal hipótese só poderá advir da resolução estrutural destes compostos, entretanto, uma certa extensão desta estereoquímica é corroborada pelo comportamento mesomórfico encontrado, o que em substâncias desta natureza, coordenações tetraédrica ou octaédrica, não permitiriam.

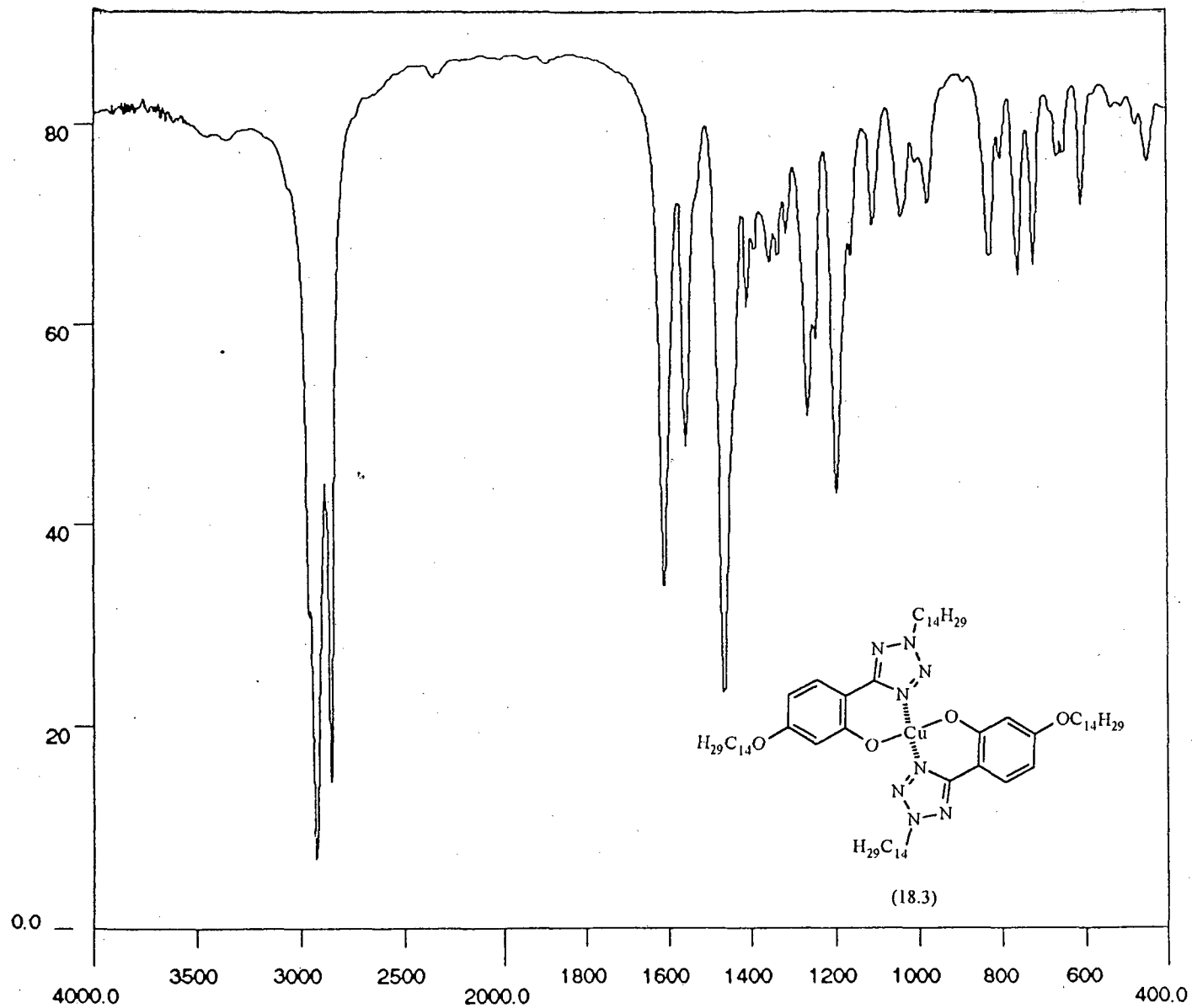
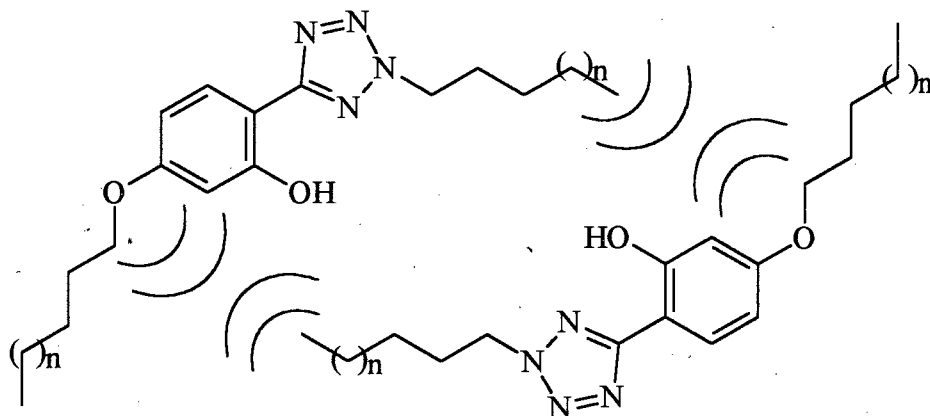


Figura 36. Espectro de I.V. do composto Bis[5-(2-hidroxi-4-tetradeciloxifenil)-2-tetradeciltetrazol] cobre(II) ($\text{cm}^{-1} \times \%T$)

A complexação do rotâmero (Esquema XI) é descartada, *a priori*, com base nos requerimentos estéricos dos grupos alifáticos, que dificultam acentuadamente a aproximação dos ligantes.



Esquema XI

8.4 Propriedades Físicas

8.4.1 O Ligante 5-(2-hidroxi-4-alcoxilfenil)-2-alkiltetrazol

Tabela IX. Propriedades físicas dos homólogos do ligante 5-(2-hidroxi-4-alcoxilfenil)-2-alkiltetrazol

R	p.f. (°C)
-C ₁₀ H ₂₁	40 - 42
-C ₁₂ H ₂₅	50 - 52
-C ₁₄ H ₂₉	60 - 62

A ausência de comportamento mesomórfico na série homóloga (17.1, 17.2 e 17.3) (A) pode ser explicada a partir do estudo comparativo destes, com análogos bifenílicos mesogênicos⁴³ (B) (Figura 37):

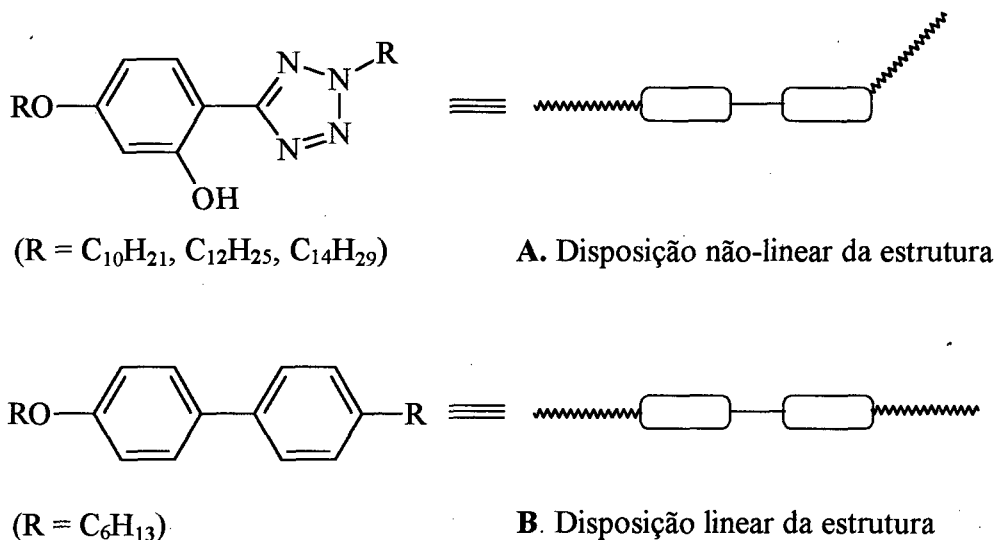


Figura 37. Representação da relação estrutura/propriedades de tetrazóis e bifenilas substituídas

Em sistemas desta natureza, a linearidade é um fator preponderante para o surgimento do mesomorfismo, assim sendo, presume-se que o não cumprimento deste requerimento (como em A), constitui-se na razão principal das propriedades resultantes destes derivados tetrazólicos.

8.4.2 Complexos

Comparados com os sistemas orgânicos usuais, complexos metálicos produzem interações intermoleculares muito mais acentuadas, resultantes tanto de contatos internos via sítios de coordenação disponíveis, quanto de interações dipolares, associadas com a alta polarizabilidade dos metais de transição.

O incremento destas interações é bem ilustrado pelo fato de que a introdução de um elemento metálico nos ligantes não-mesogênicos (17.1, 17.2 e 17.3) induziu o aparecimento da líquido-cristalinidade, conforme sumariza a tabela X.

Tabela X. Propriedades físicas dos complexos da série tetrazol - cobre (II)

R	C	T (°C)	S _C	T (°C)	S _A	T (°C)	I
-C ₁₀ H ₂₁	•	117,0	(•)	(67,4) ^a	(•)	(106,7) ^a	•
-C ₁₂ H ₂₅	•	110,0	--	--	(•)	(103,4) ^a	•
-C ₁₄ H ₂₉	•	116,0	--	--	(•)	(92,7) ^a	•

a = Mesofases monotrópicas

Como observado, toda a série apresentou fases monotrópicas; S_A e S_C para o homólogo R = -C₁₀H₂₁ e apenas S_A para os restantes R = -C₁₂H₂₅ e -C₁₄H₂₉. As mesofases separam-se no resfriamento do líquido isotrópico em forma de bastonetes e estes então, subsequentemente, coalescem resultando em uma textura do tipo focal-cônica.

A baixa estabilidade termodinâmica destas mesofases é interpretada como resultado da inadequação anisométrica (relação comprimento/largura da molécula) dos complexos, tendo em vista, como mostra a figura 38, um certo desvio na linearidade dos substituintes alifáticos, promovido pelos anéis heterocíclicos tetrazólicos.

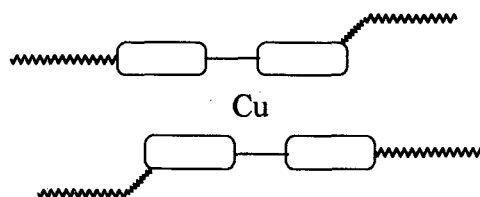
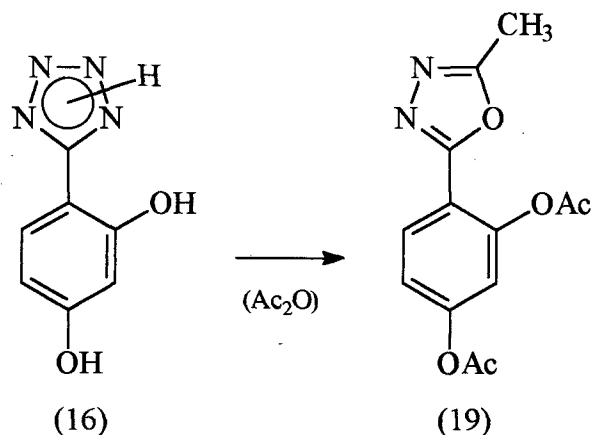


Figura 38. Representação esquemática do complexo tetrazol - cobre (II)

8.5 Síntese do Heterociclo 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (Esquema XII)



Esquema XII

Com base na reação de Huisgen, a conversão *tetrazol* \rightarrow *1,3,4-oxadiazol* faz-se de maneira extremamente simples.

A operação sintética limita-se à submissão de (16) ao refluxo em anidrido acético, o que resulta na imediata liberação de gás nitrogênio (N_2), conveniente indicador do avanço reacional. Na espectroscopia de infra-vermelho, a presença de bandas de estiramento $\text{C}=\text{O}$ (1.760 cm^{-1}) e $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1.216 cm^{-1}), em lugar do estiramento $\text{O}-\text{H}$, indicam a acetilação dos grupos fenólicos em adição à transformação do anel heteroaromático (Figura 39).

Na ressonância magnética nuclear (Figura 40), observa-se o padrão de acoplamento típico de um sistema ABX, dos prótons aromáticos: 7,91 ppm, dublete, $J_{\text{XB}} = 8,6 \text{ Hz}$; 7,08 ppm, dublete de dublete, $J_{\text{BX}} = 8,6 \text{ Hz}$ e $J_{\text{BA}} = 2,2 \text{ Hz}$ e 6,97 ppm, dublete, $J_{\text{AB}} = 2,2 \text{ Hz}$. Os singletes, correspondentes aos grupos metila dos acetato-ésteres são observados a 2,49 (C2) e 2,31 (C4) ppm. O metil oxadiazólico (prótons mais blindados), localiza-se, como singlete, a 2,21 ppm.

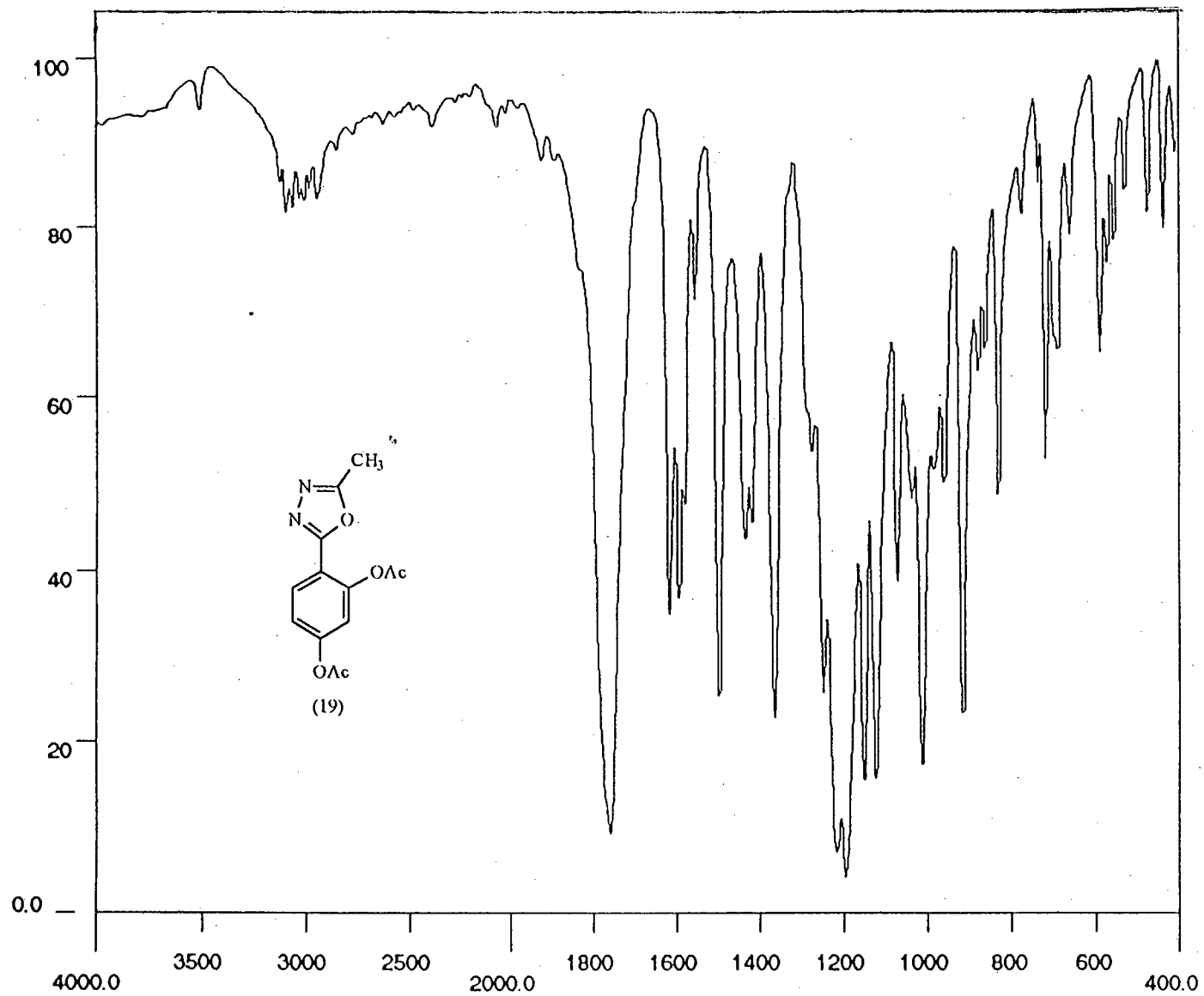


Figura 39. Espectro de I.V. do composto 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol ($\text{cm}^{-1} \times \%T$)

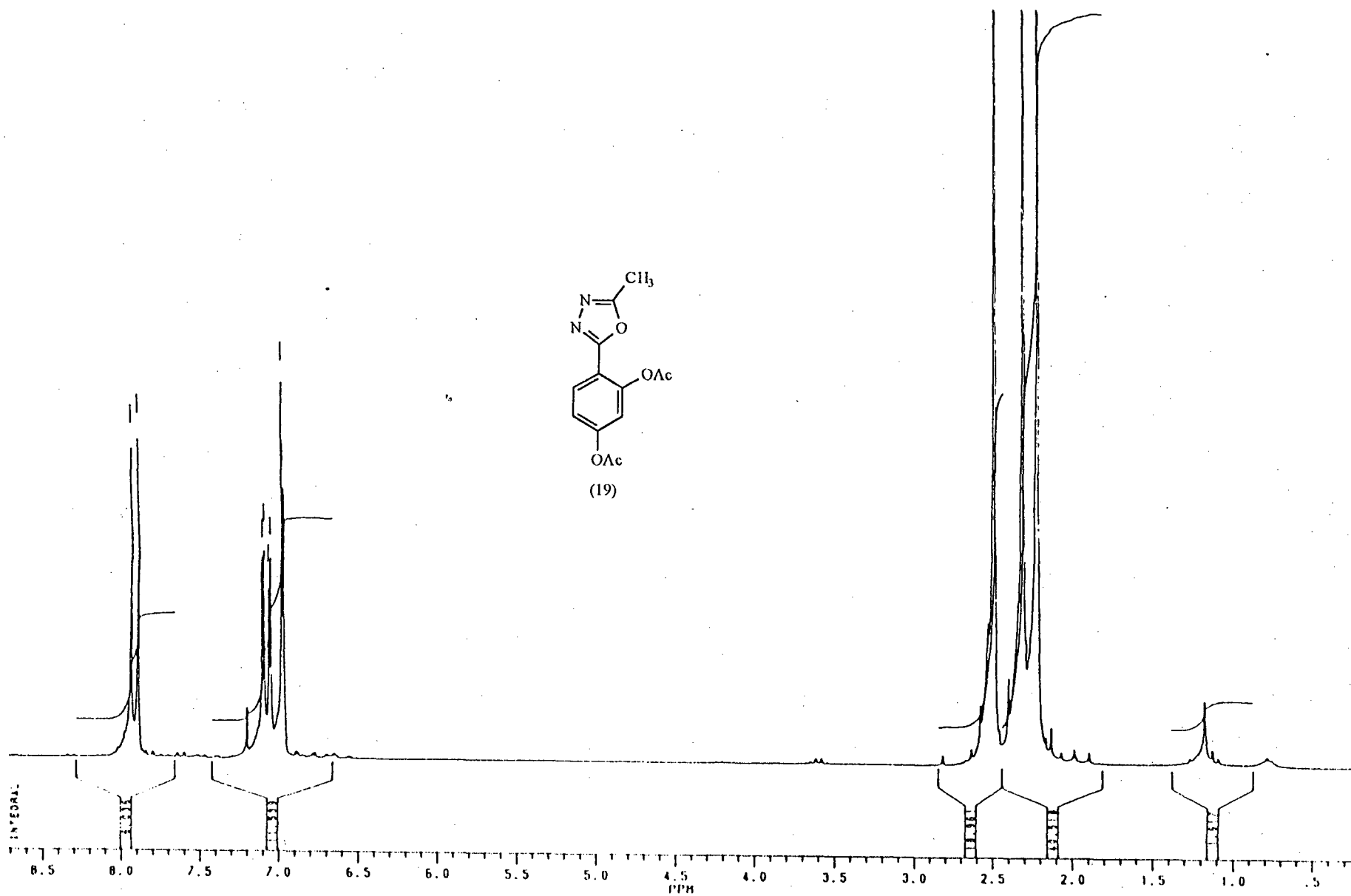
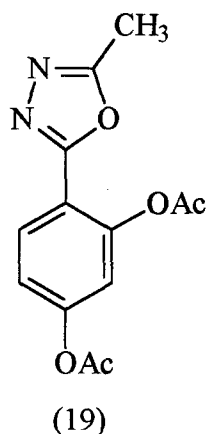


Figura 40. Espectro de RMN ¹H do composto 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol

8.5.1 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol: Resolução Estrutural⁴⁴

A determinação estrutural do heterociclo, 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (19), mostrou a disposição essencialmente planar de seus constituintes, o anel benzênico dissustituído e o sistema oxadiazólico, com um desvio máximo de 0,003 (2) e 0,010 (7) Å, respectivamente. O ângulo diedro definido pelos planos destes anéis é de 10,9 (1)°.



O anel 1,3,4-oxadiazol, com comprimentos de ligação O1-C7; N1-C7; O1-C8; N2-C8 e N1-N2 de 1,356 (2); 1,287 (3); 1,366 (2); 1,269 (3) e 1,411 (3) Å, respectivamente, e ângulos C7-O1-C8, 102,85 (15)°; N1-C7-O1, 112,1 (2)°; N2-C8-O1, 112,4 (2)° e C8-N2-N1, 106,5 (2)°, encontra-se de acordo com os valores usuais da unidade heterocíclica²⁹ (Figura 41).

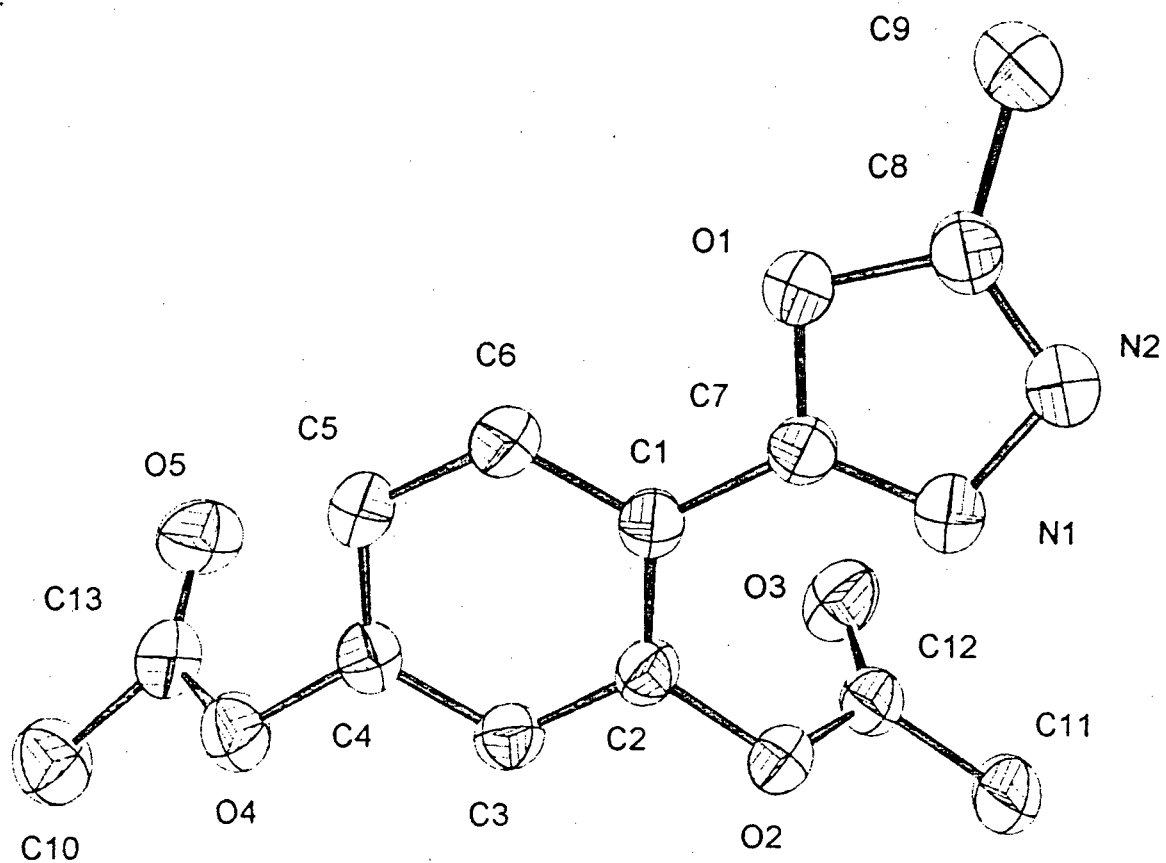


Figura 41. Visão do 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol com elipsóides de 50 % de probabilidade

Tabela XI. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico (\AA^2) do 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	U_{eq}
O1	0.3075(2)	0.4235(5)	0.75367(12)	0.0507(4)
O2	0.9839(2)	0.6570(2)	0.73524(11)	0.0507(4)
O3	0.8497(3)	1.3526(2)	0.87090(15)	0.0753(5)
O4	0.5759(3)	1.31382(14)	0.38984(12)	0.0542(4)
O5	0.2521(4)	1.4055(2)	0.4051(2)	0.0726(6)
O5'	0.7681(15)	1.5173(8)	0.4832(7)	0.0410(2)
N1	0.7104(3)	1.0160(2)	0.8235(2)	0.0590(5)
N2	0.5954(3)	0.9231(2)	0.8821(2)	0.0603(5)
C1	0.5437(3)	1.1164(2)	0.6617(2)	0.0417(4)
C2	0.7621(3)	1.2041(2)	0.6555(2)	0.0428(4)
C3	0.7700(3)	1.2708(2)	0.5660(2)	0.0456(5)

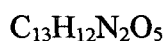
C4	0.5557(4)	1.2514(2)	0.4823(2)	0.0447(5)
C5	0.3356(4)	1.1681(2)	0.4866(2)	0.0467(5)
C6	0.3316(4)	1.1020(2)	0.5765(2)	0.0467(5)
C7	0.5337(3)	1.0357(2)	0.7495(2)	0.0437(4)
C8	0.3636(4)	0.8963(2)	0.8394(2)	0.0504(5)
C9	0.1593(5)	0.8073(3)	0.8696(2)	0.0696(7)
C10	0.4990(8)	1.4635(4)	0.2703(3)	0.0716(9)
C10'	0.6150(4)	1.4670(2)	0.2714(19)	0.068(6)
C11	1.2428(4)	1.2988(3)	0.9226(2)	0.0713(7)
C12	1.0059(4)	1.2977(2)	0.8453(2)	0.0532(5)
C13	0.4235(5)	1.3940(2)	0.3614(2)	0.0538(6)
C13'	0.6570(2)	1.4440(11)	0.3963(10)	0.035(2)

Tabela XII. Parâmetros geométricos selecionados (Å,°) do 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol

O1-C7	1.356(2)	N2-C8	1.269(3)
O1-C8	1.366(2)	C1-C6	1.393(3)
O2-C12	1.371(3)	C1-C2	1.395(3)
O2-C2	1.390(2)	C1-C7	1.460(3)
O3-C12	1.187(3)	C2-C3	1.381(3)
O4-C13'	1.305(11)	C3-C4	1.382(3)
O4-C13	1.346(3)	C4-C5	1.373(3)
O4-C4	1.393(2)	C5-C6	1.380(3)
O5-C13	1.191(3)	C8-C9	1.464(3)
O5-O5''	1.458(8)	C10-C13	1.493(4)
O5'-C13'	1.155(14)	C10'-C13'	1.55(2)
N1-C7	1.287(3)	C11-C12	1.482(3)
N1-N2	1.411(3)	C5-C6-C1	122.0(2)
C7-O1-C8	102.85(15)		

C12-O2-C2	117.12(15)	N1-C7-O1	112.1(2)
C13'-O4-C4	126.9(5)	N1-C7-C1	130.2(2)
C13-O4-C4	120.5(2)	O1-C7-C1	117.6(2)
C7-N1-N2	106.1(2)	N2-C8-O1	112.4(2)
C8-N2-N1	106.5(2)	N2-C8-C9	129.3(2)
C6-C1-C2	117.5(2)	O1-C8-C9	118.3(2)
C6-C1-C7	119.7(2)	O3-C12-O2	122.2(2)
C2-C1-C7	122.7(2)	O3-C12-C11	126.9(2)
C3-C2-O2	117.2(2)	O2-C12-C11	110.9(2)
C3-C2-C1	121.3(2)	O5-C13-O4	122.9(2)
O2-C2-C1	121.4(2)	O5-C13-C10	126.0(3)
C2-C3-C4	119.1(2)	O4-C13-C10	111.1(3)
C5-C4-C3	121.4(2)	O5'-C13'-O4	120.7(10)
C5-C4-O4	121.4(2)	O5'-C13'-C10'	130.1(12)
C3-C4-O4	117.0(2)	O4-C13'-C10'	108.3(11)
C4-C5-C6	118.7(2)		

Códigos de simetria: (i) 1 - x, 3 - y, 1 - z.

Dados Cristalográficos

$M_r = 276,25$

Triclínico

$P\bar{1}$

$a = 5,6286 (7) \text{ \AA}$

$b = 10,257 (1) \text{ \AA}$

$c = 12,0111 (5) \text{ \AA}$

$\alpha = 100,924 (7)^\circ$

$\beta = 100,118 (6)^\circ$

$\gamma = 101,45 (1)^\circ$

$V = 650,7 \text{ \AA}^3$

$Z = 2$

$D_x = 1,410 \text{ Mg.m}^{-3}$

Radiação Mo $K\alpha$

$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$

Parâmetros de célula de 25 reflexões

$\theta = 8,72 - 13,73^\circ$

$\mu = 0,110 \text{ mm}^{-1}$

$T = 295 \text{ K}$

Prismático

$0,60 \times 0,45 \times 0,40 \text{ mm}$

Incolor

Coleção de dados

Difratômetro Nonius CAD-4

 $\omega/2\theta$ varreduras

Correção de absorção: nenhuma

$R_{\text{int}} = 0,0114$

$\theta_{\text{max}} = 25,02^\circ$

$h = -6 \rightarrow 0$

$k = -11 \rightarrow 12$

$l = -14 \rightarrow 14$

2546 reflexões medidas

2294 reflexões independentes

1873 reflexões observadas

$[I > 2\sigma(I)]$

3 reflexões padrão

frequência: 60 min

decréscimo de intensidade : 3,6%

RefinamentoRefinamento em F^2

$R(F) = 0,0417$

$wR(F^2) = 0,1230$

$S = 1,047$

2294 reflexões

198 parâmetros

Átomos de H (exceto para C10 e C10') U refinados

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0806P)^2 + 0,1652P]$

onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,271 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,188 \text{ e \AA}^{-3}$

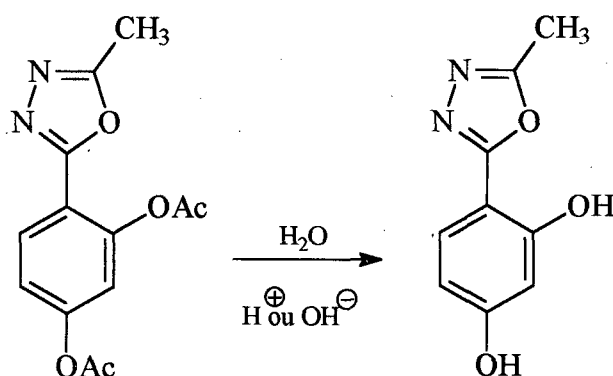
Correção de extinção: *SHELXL93*

(Sheldrick, 1993)

Coeficiente de extinção: 0,0187 (16)

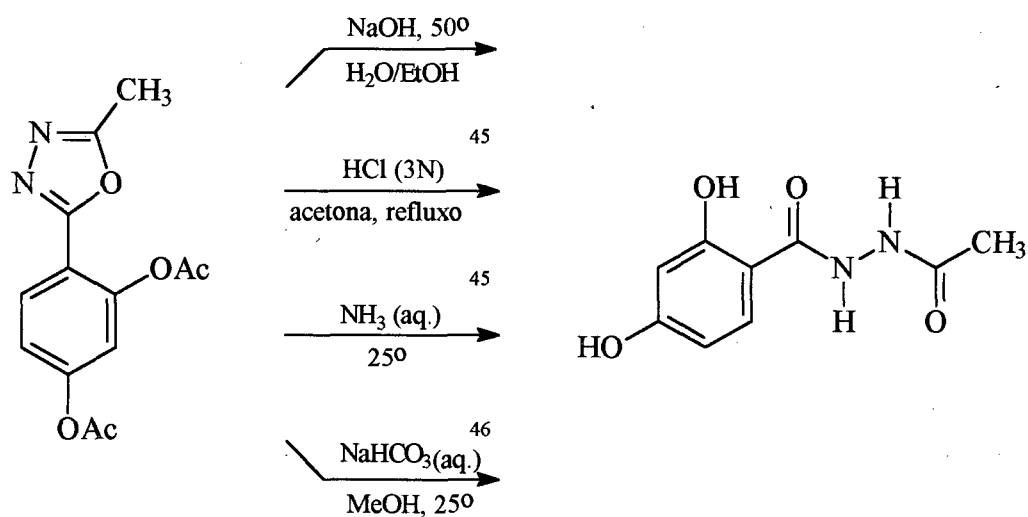
8.5.2 1,3,4-Oxadiazol - Clivagem do Anel

Na sequência sintética planejada, o passo subsequente à formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol consistiria na hidrólise dos grupos acetato, para a consequente liberação da funcionalidade fenólica (Esquema XIII).



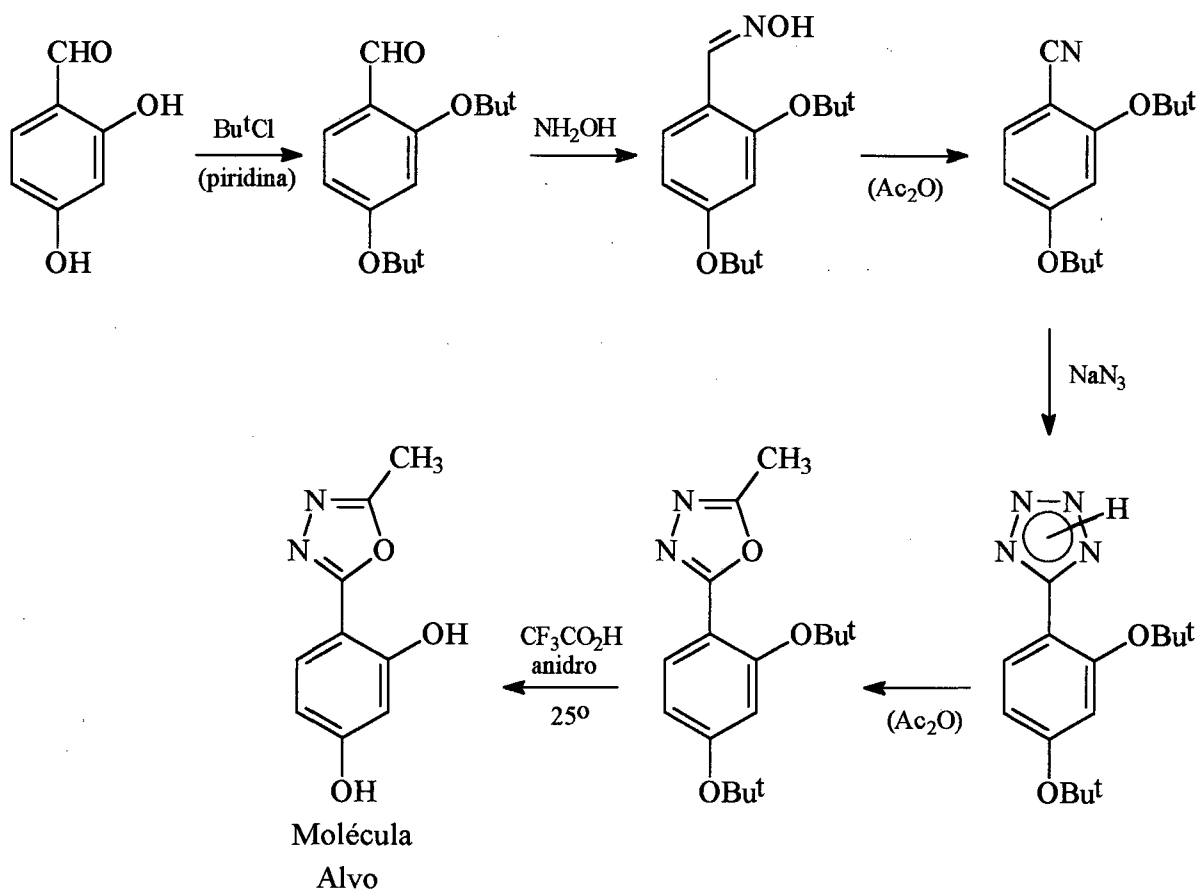
Esquema XIII

O resultado, ao contrário do esperado, foi o prevalecimento da alta reatividade do sistema heteroatômico frente à agentes nucleofílicos, da abertura do anel com a resultante formação da hidrazina derivada; tal foi o produto nas várias condições à que se submeteu o substrato. *I.V.*: ($3.450\text{ cm}^{-1}\nu_{\text{OH}}$; $3.180\text{ cm}^{-1}\nu_{\text{NH}}$; $1.600\text{ cm}^{-1}\nu_{\text{C=O}}$) (Esquema XIV).



Esquema XIV

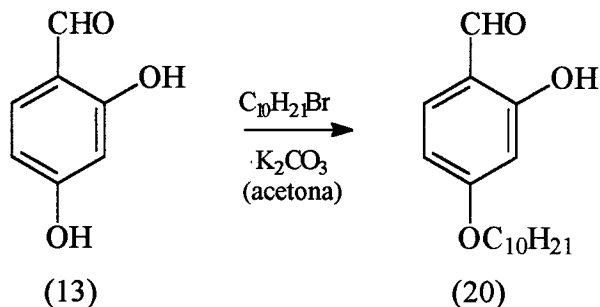
De acordo com T. Greene³², sob tais condições apenas um grupo protetor mostra-se promissor, o éter t-butílico, isto às custas de uma completa alteração da estratégia sintética. Assim sendo, com base apenas em características gerais, propõe-se a seguinte metodologia de obtenção da molécula alvo 2-metil-5-(2,4-dihidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol (Esquema XV).



Esquema XV

8.6 Complexos de Cobre (II) e Oxovanádio (IV) do 2-(2-hidroxi-4-deciloifenil)benzotiazol

8.6.1 Etapa I. Alquilação do 2,4-dihidroxi-benzaldeído (Esquema XVI)

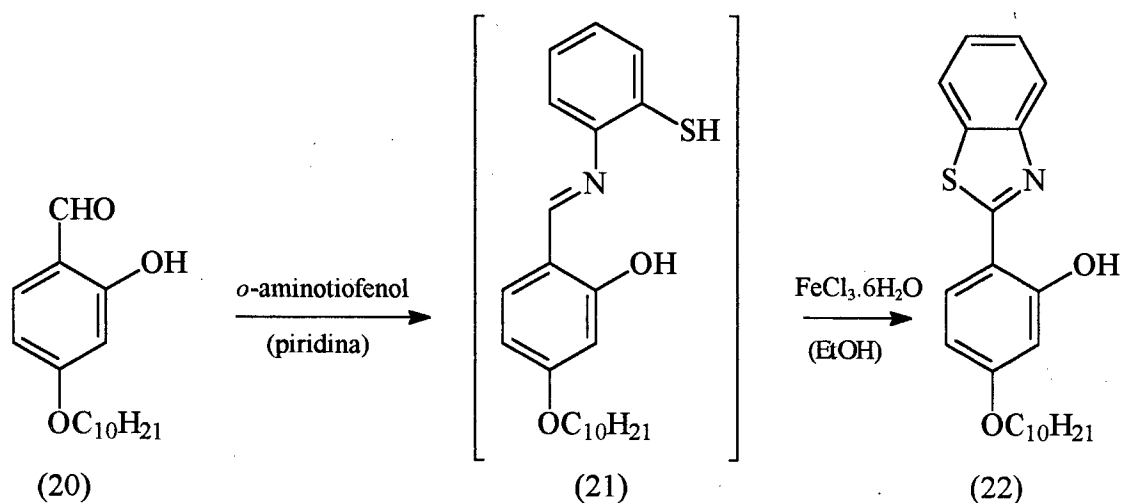


Esquema XVI

A formação de ponte de hidrogênio intramolecular pelo fenol 'orto' garante a seletiva alquilação da posição 'para' do aldeído (20), quando da utilização de condições reacionais suaves, como um leve refluxo em acetona ($\sim 60^\circ\text{C}$) e emprego de bases fracas como o K_2CO_3 .

Espectroscopicamente, comprova-se este fato, no infra-vermelho, pela banda de estiramento O-H ponteadada, a 3.300cm^{-1} .

8.6.2 Etapa II. Formação da Imina e Oxidação (Esquema XVII)

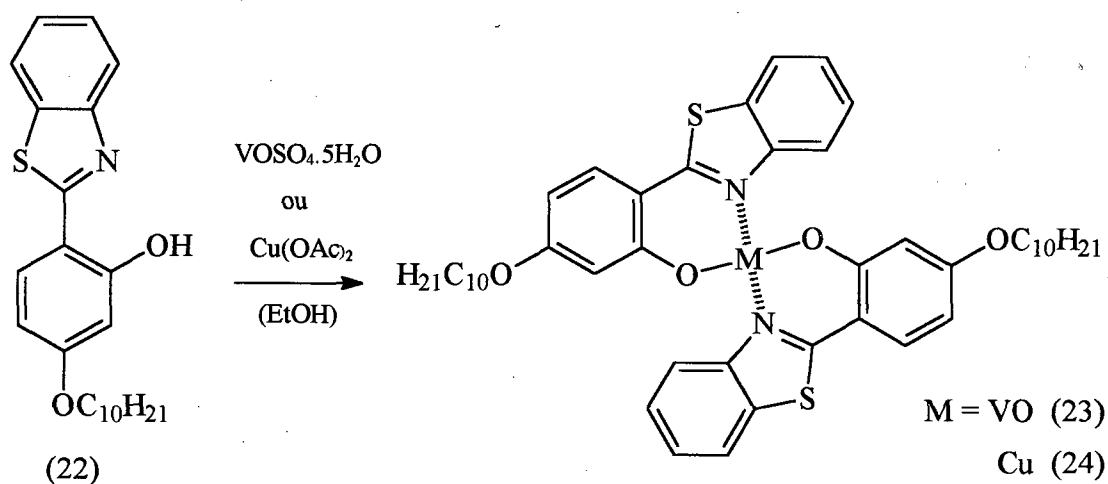


Esquema XVII

Apesar de sua sensibilidade, o *o*-aminotiofenol é utilizado aqui em sua forma livre (sob atmosfera de N₂), sua condensação para a formação da base de Schiff (21) é efetuada prontamente pela simples agitação em piridina na presença do aldeído alquilado (20).

A ciclização da imina, seguida de sua dehidrogenação é realizada sob a assistência do agente oxidante FeCl₃.6H₂O, o que resulta no ligante heteroaromático 2-(2-hidroxi-4-deciloxifenil)benzotiazol (22). Em (22), observa-se na ressonância magnética nuclear de ¹H, a acentuada quelação do próton fenólico (O-H⁺N), com o sinal a 12,71ppm. No infra-vermelho, as bandas de estiramento O-H (3.400 cm⁻¹) e C=N (1.632 cm⁻¹), são características do sistema.

8.6.3 Complexação (Esquema XVIII)



Esquema XVIII

Pelo simples aquecimento do ligante (22) em presença dos sais de oxovanádio e cobre, resultam os complexos derivados (23) e (24), respectivamente.

Suas formações são acompanhadas, igualmente, pela análise da espectroscopia de I.V., no que tange aos deslocamentos da banda de estiramento C=N, quando da complexação. ($\nu_{\text{C=N}}$ do ligante = 1.632 cm⁻¹). Para o complexo (23), em adição, observa-se o estiramento característico do grupo V=O⁴⁷, a 976 cm⁻¹ (Figuras 42 e 43).

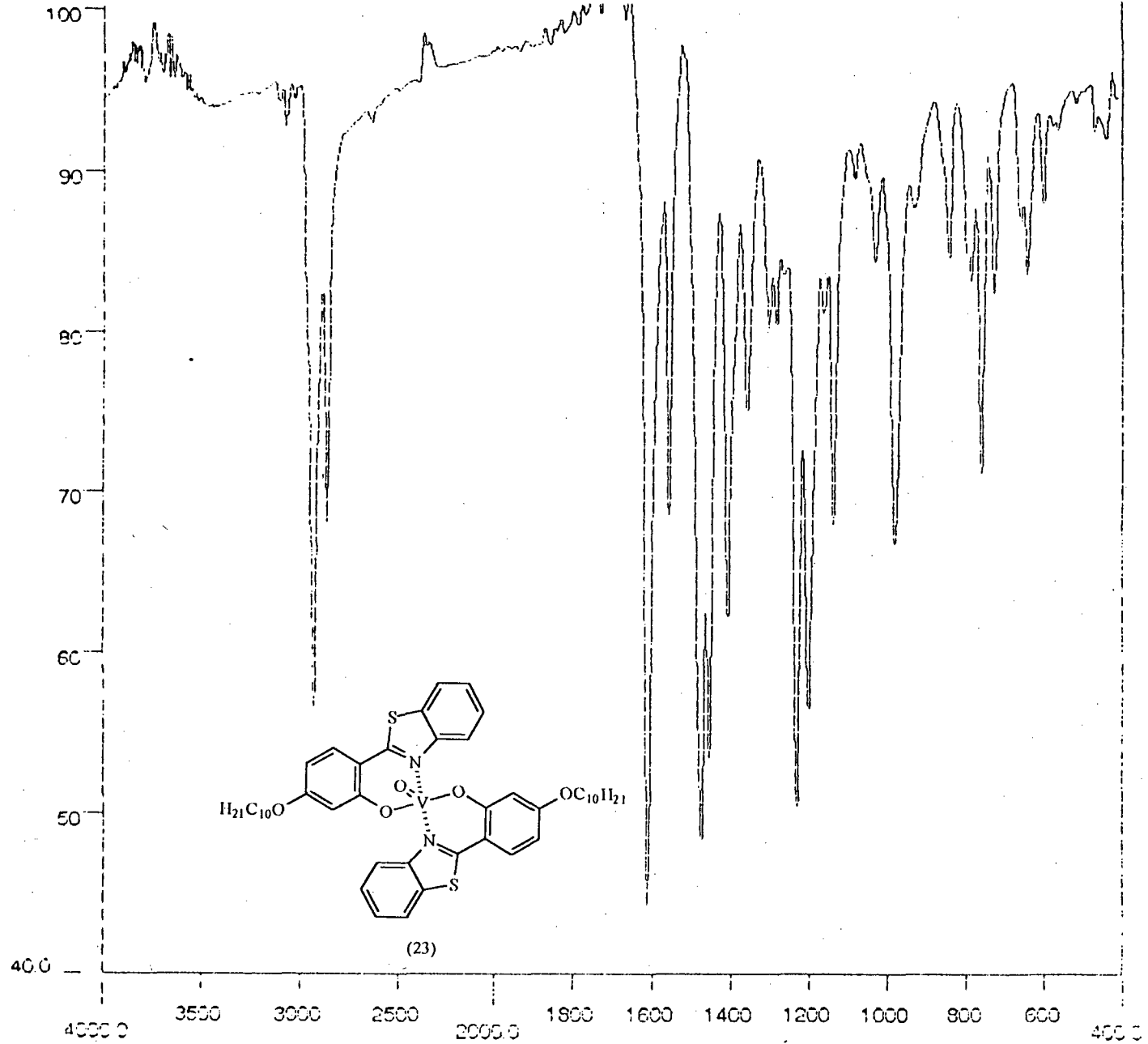


Figura 42. Espectro de I.V. do composto Bis[2-(2-hidroxi-4-deciloifenil)benzotiazol] oxovanádio (IV) (cm⁻¹ x %T)

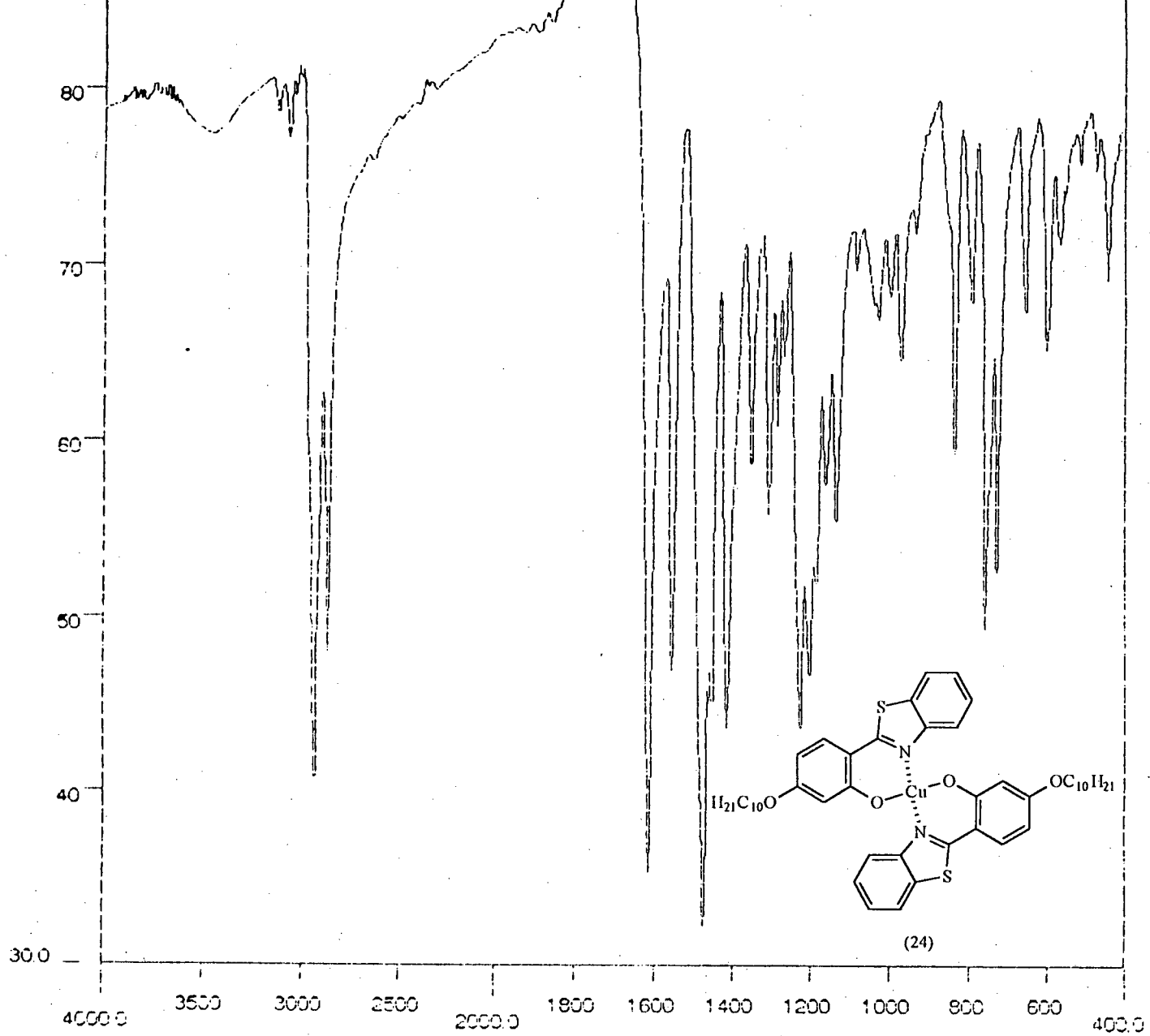


Figura 43. Espectro de I.V. do composto Bis[2-(2-hidroxi-4-deciloifenil)benzotiazol] cobre (II) (cm⁻¹ x %T)

A exemplo do sistema tetrazólico, a similaridade com salicilaldiminas tem, como consequência, a hipótese da formação de geometrias de coordenação análogas; planar ou quase-planar para o benzotiazol-cobre e piramidal-quadrada para o benzotiazol-oxovanádio.

8.6.4 Propriedades Físicas

Tabela XIII. Propriedades físicas do ligante 2-(2-hidroxi-4-deciloifenil)benzotiazol e seus complexos de cobre (II) e oxovanádio (IV)

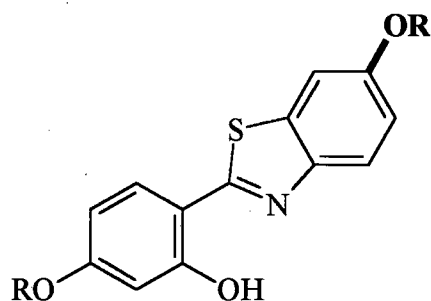
Estrutura	p.f. (°C)
Ligante	97
Complexo de Cobre	216
Complexo de Oxovanádio	194

Enquanto nas estruturas orgânicas ordinárias a questão básica é, frequentemente, incrementar os contatos intermoleculares para a indução da líquido-cristalinidade, o problema nos compostos de coordenação consiste em evitar-se que estas interações sejam fortes o bastante para estender a ordem tridimensionalmente, suprimindo, em consequência, o mesomorfismo⁴⁸.

Estruturalmente, a adição de longas cadeias alquílicas ao núcleo rígido fornece tanto a anisometria quanto a irregularidade no empacotamento, para que o correto balanço de forças seja estabelecido.

Com base nestas considerações, racionaliza-se a ausência de propriedades mesogênicas nos complexos (23) e (24), como resultado do limitado número de substituições alifáticas sobre o ligante hetroaromático benzotiazol, insuficientes para sobrepujar o acentuado ordenamento do arranjo molecular.

Com as necessárias alterações sintéticas ainda por se confirmarem, propõe-se a estrutura substitutiva (25), como possível precursora do comportamento mesomórfico desejado:



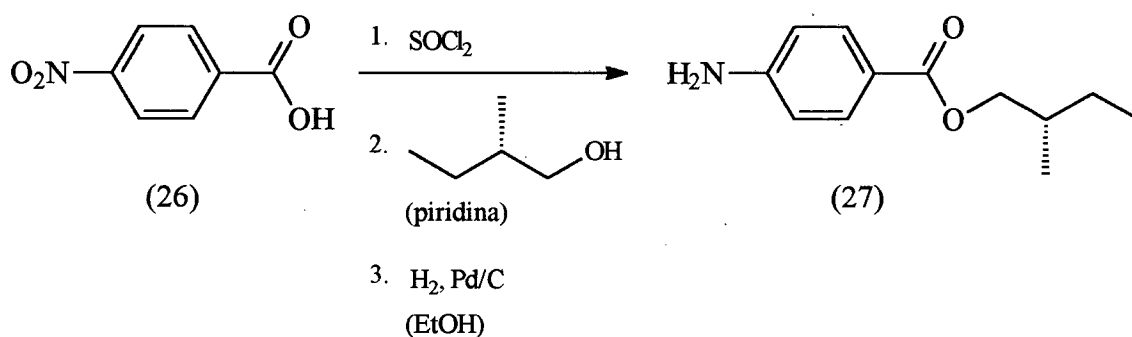
(25)

8.7 Complexos de Cobre (II) e Oxovanádio (IV) Derivados de Bases de Schiff Quirais

Fases líquido-cristalinas quirais, em particular a fase esmétrica C*, têm atraído um grande interesse em nossos dias em virtude de suas especiais propriedades, óticas e ferroelétricas.

A síntese que se segue, baseia-se no intuito de incorporar, numa mesma estrutura, o paramagnetismo e polarizabilidade de metais de transição específicos, com as características especiais dos fluidos anisotrópicos óticamente ativos, com a possibilidade de geração de novas e excitantes potencialidades, tanto científicas quanto tecnológicas.

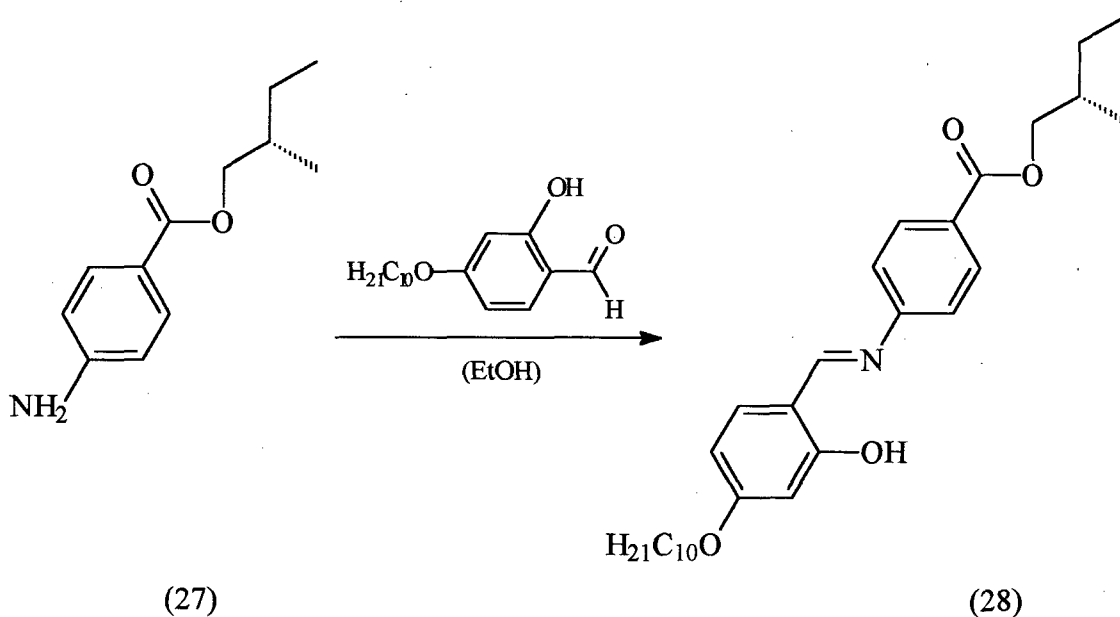
8.7.1 Etapa I. Preparação do (*S*)-(+)-4-Aminobenzoato de 2-metilbutila (Esquema XIX)



Esquema XIX

O procedimento sintético adotado baseou-se na metodologia de Schotten-Bauman, para a esterificação do ácido *p*-nitrobenzóico com o álcool (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol. A redução catalítica do intermediário, então obtido, resulta na amina quiral (27), com 49 % de rendimento sobre as três etapas.

8.7.2 Etapa II. Formação da Imina (Esquema XX):

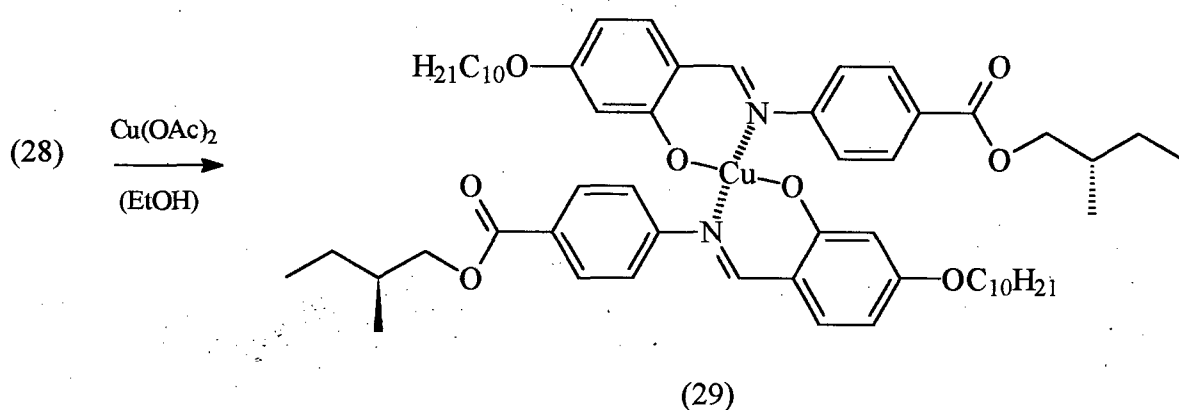


Esquema XX

A base de Schiff (28), é preparada pelo simples aquecimento, em etanol, do 2-hidroxí-4-decilo-xibenzaldeído com a amina quiral (27), na presença de uma poucas gotas de ácido acético glacial, como catalisador. Na espectroscopia de infra-vermelho observam-se as bandas de estiramento O-H (3.446 cm^{-1}), C=O (1.716 cm^{-1}), C=N (1.628 cm^{-1}) e C-O-C (1.284 cm^{-1}), que caracterizam satisfatoriamente o sistema.

8.7.3 Etapa III. Complexos Benzotiazol-Cobre (II) e Benzotiazol-Oxovanádio (IV)

1. Síntese do Complexo Bis{[(N-4-benzoato de (*S*)-2-metilbutila)-4-deciloxi]salicilaldimina} cobre (II) (Esquema XXI)



Esquema XXI

A síntese do complexo de cobre (II) (29) é efetuada nos mesmos padrões já descritos previamente, pela adição de uma solução etanólica de acetato cúprico (1 mmol) à imina, dissolvida em etanol ($\sim 70^\circ\text{C}$).

O deslocamento da banda de estiramento $\text{C}=\text{N}$, relativamente à posição anteriormente ocupada no ligante livre ($\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1.628 \text{ cm}^{-1}$), (Figura 44) é aqui, também, observado.

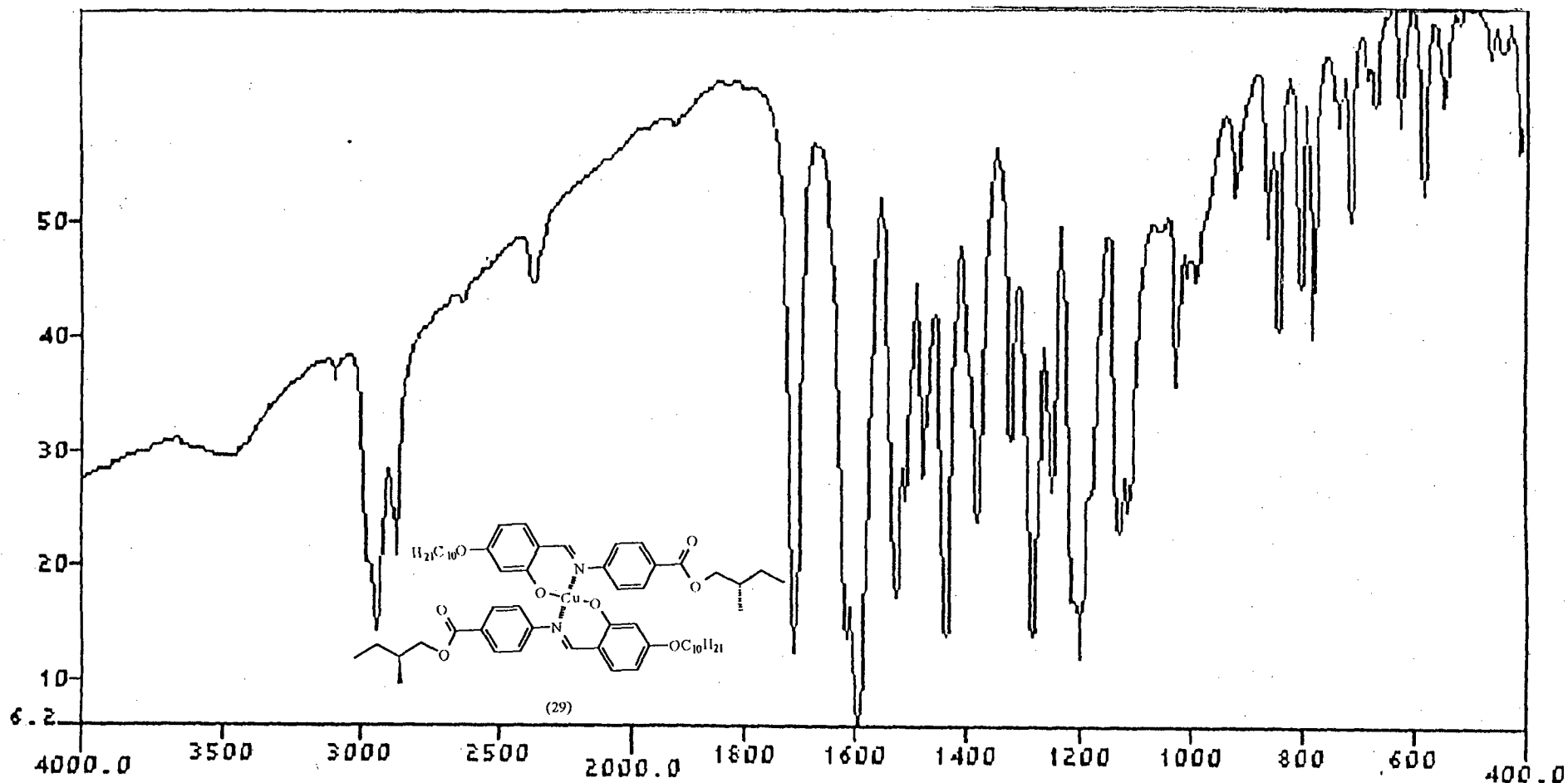


Figura 44. Espectro de I.V. do composto Bis{[(N-4-benzoato de (S)-2-metilbutila)-4-deciloxi]salicilaldimina} cobre (II) ($\text{cm}^{-1} \times \%T$)

As sensíveis variações no posicionamento dos estiramentos C-O-C e C=O - Ligante: 1.284 cm^{-1} e 1.716 cm^{-1} ; Complexo: 1.200 cm^{-1} e 1.702 cm^{-1} , respectivamente - podem ser analisadas com base em dados cristalográficos, obtidos por Hoshino e col.⁴⁹, do complexo (30), onde se observou a sensível interação axial entre o centro metálico e o oxigênio do grupamento carbonílico da molécula adjacente (Cu^{II}O).

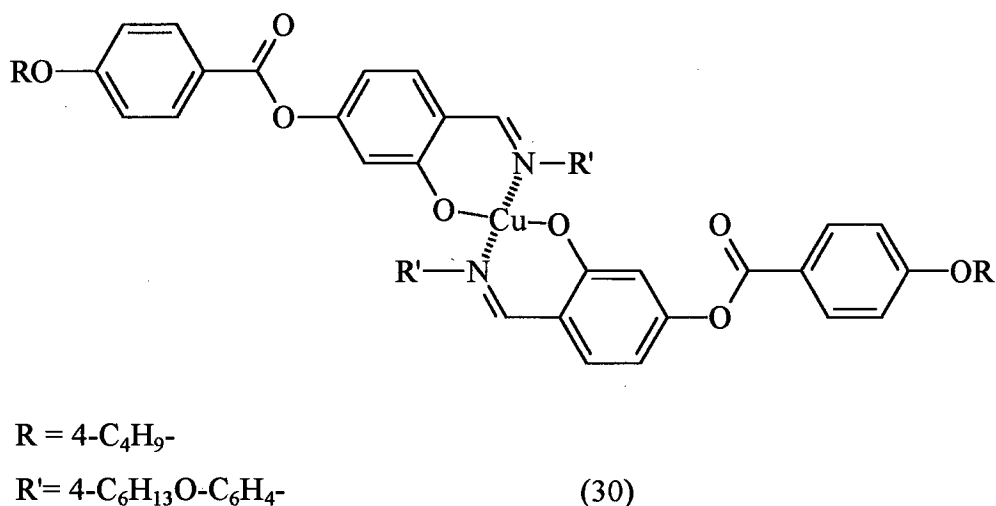
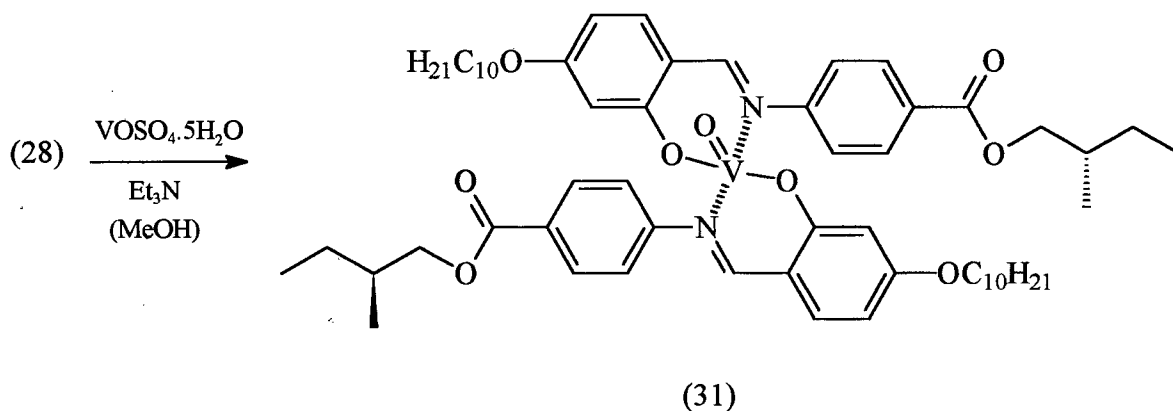


Figura 45. Complexo de cobre (II) de Hoshino

Com base nas já conhecidas implicações do sítio complexante nas frequências de absorção do infra-vermelho, o mesmo fenômeno de coordenação intermolecular, tendo em vista as similaridades estruturais existentes constitui-se, portanto, em razoável explicação do comportamento espectroscópico observado.

Ainda no complexo de Hoshino, observou-se não uma geometria de coordenação estritamente planar, mas sim, uma disposição piramidal-quadrada distorcida, com um ângulo de torção de 22° entre os planos definidos pelos quelatos (Cu-N-O), com a participação da citada interação axial com o oxigênio carbonílico. Especula-se, para o complexo (29), um mesmo padrão qualitativo de complexação (geometria piramidal-quadrada), tendo em mente que, obviamente, somente de sua resolução estrutural poderão advir as respostas concretas e definitivas às questões em pauta.

2. Síntese do Complexo Bis{[(N-4-benzoato de (*S*)-2-metilbutila)-4-deciloxi]salicilal-dimina} oxovanádio (IV) (Esquema XXII)



Esquema XXII

Os complexos de oxovanádio (IV) são preparados pela adição de uma solução metanólica contendo o respectivo sal de vanádio, na presença de trietilamina, sobre a solução (MeOH) aquecida ($\sim 70^\circ\text{C}$) da imina (28).

Além da variação posicional do estiramento $\text{C}=\text{N}$ (1.608 cm^{-1}), acompanha-se a formação do complexo pela inconfundível banda de estiramento $\text{V}=\text{O}$, em 974 cm^{-1} (Figura 46).

Como mais comumente encontrada em complexos de VO^{2+} com dois ligantes quelatos, a geometria de coordenação piramidal-quadrada é aqui, igualmente, postulada.

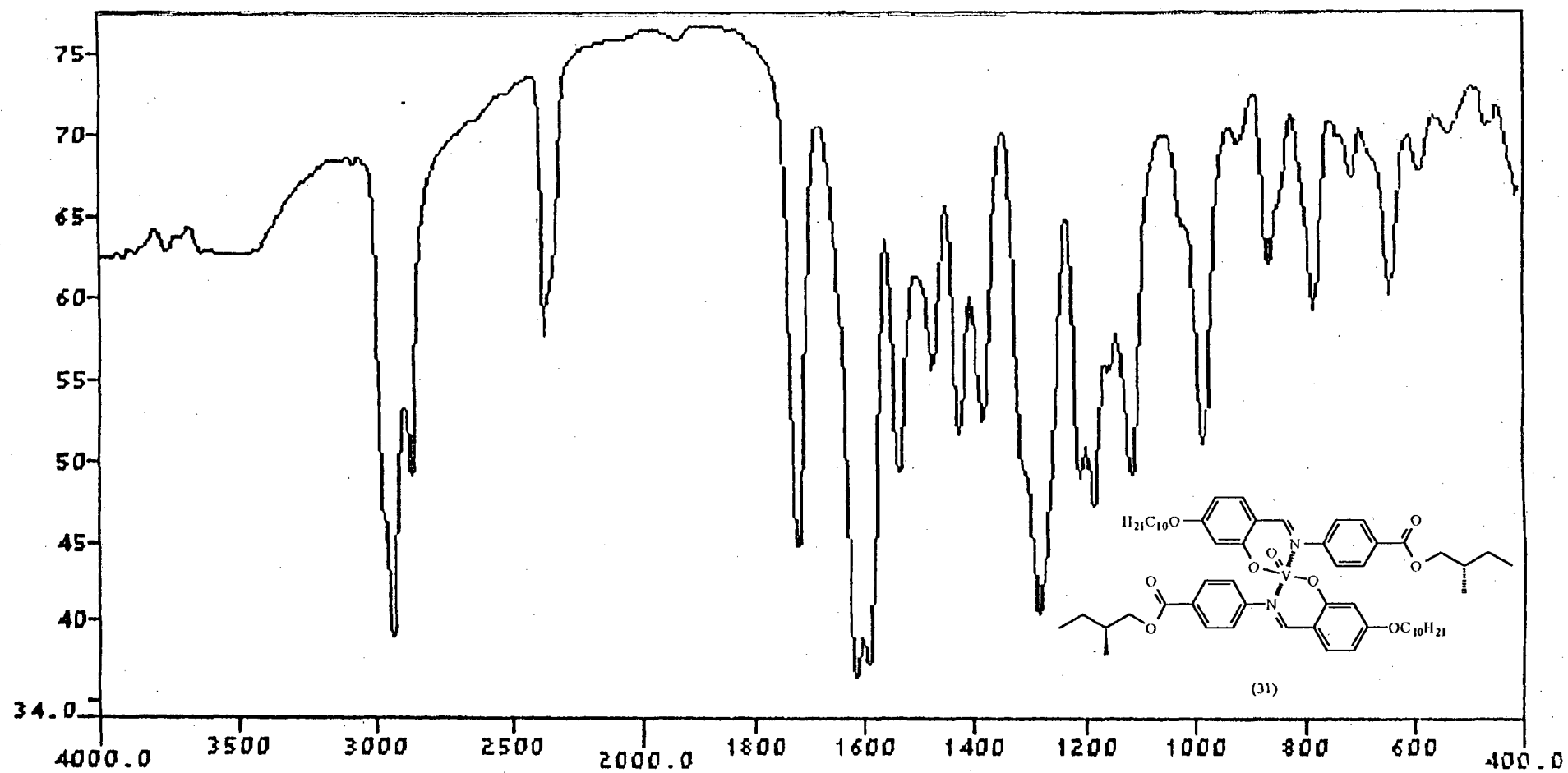


Figura 46. Espectro de I.V. do composto Bis{[(N-4-benzoato de (S)-2-metilbutila)-4-deciloxi]salicilaldimina} oxovanádio (IV) (cm⁻¹ x %T)

8.7.4 Propriedades Físicas

Tabela XIV. Propriedades físicas do ligante [(N-4-benzoato de (S)-2-metilbutila)-4-deciloxi]salicilaldimina e seus complexos de cobre (II) e oxovanádio (IV)

Estrutura	C	T (°C)	S _C *	T (°C)	S _A	T (°C)	I
Ligante	•	74,0	--	--	•	86,5	•
Complexo de Cobre	•	115,0	(•)	(72,0) ^a	•	140,0	•
Complexo de Oxovanádio	•	128,0	--	--	•	158,5	•

a = Mesofase monotrópica

O que se observa, com relação aos comportamentos mesomórficos exibidos, é a manutenção do conceito geral^{50,51,52} de que, quando os ligantes livres, por si só, apresentam a líquido-cristalinidade, seus derivados metalomesogênicos mostrarão características muito similares, caso a incorporação dos metais causem mudanças, na forma molecular, apenas em pequena extensão.

Se obtiveram, além dos usuais incrementos nas temperaturas de transição, quando da introdução de metais na estrutura, o aumento na faixa de manutenção do mesomorfismo esmétrico A (S_A), nos complexos, com relação ao ligante livre, fato este, indicador da substancial estabilização da mesofase, induzida pelo átomo metálico.

A única alteração significativa, teve relação com o complexo de cobre (30), único à apresentar a fase inclinada quiral, esmétrica C (S_C*), (ainda que termodinamicamente instável), necessária ao aparecimento do fenômeno da ferroeletricidade.

9. SECCÃO EXPERIMENTAL

9.1 Instrumentação e Reagentes

1. Espectros de infra-vermelho: espectrofotômetro Perkin-Elmer 781.
2. Espectros de RMN ^1H e ^{13}C : aparelhos RMN Bruker AC 200 e 50 Mhz, respectivamente.
3. Análises elementares: analisador de C, H, N Perkin-Elmer 2400.
4. Determinações estruturais via raios-X: Difrátômetro CAD-4-Express Enraf-Nonius.
5. Temperaturas de transição e pontos de fusão: microscópio de luz polarizada Leitz Ortholux acoplado à um estágio de aquecimento Mettler FP-82

Os reagentes utilizados são de procedência Aldrich, Merck, Fluka e Vetec.

9.2 Síntese do 2,4-dihidroxibenzaldeído (13)

Equipa-se um balão de três bocas com um condensador de refluxo, um agitador mecânico e um tubo injetor estendido até próximo ao fundo do recipiente, a este conecta-se um vaso de segurança ligado à um equipamento gerador de cloreto de hidrogênio. O topo do condensador é ligado à um recipiente de lavagem (H_2SO_4), seguindo então à uma solução de NaOH. Adicionam-se ao balão 19,8g (0,18 moles) de resorcinol, 175 mL de éter seco e 40,0g (0,34 moles) de cianeto de zinco, previamente preparado; liga-se a agitação e passa-se um rápido fluxo de $HCl_{(g)}$. O cianeto de zinco desaparece gradualmente, com a formação de uma solução escura; seguindo-se a passagem do gás, ocorre a separação do produto de condensação na forma de um óleo, que solidifica após, aproximadamente, trinta minutos; mantém-se a operação por mais uma hora e meia. Decanta-se o éter e adicionam-se ao material sólido resultante 100 mL de água; aquece-se até a ebulição e filtra-se à quente. O resfriamento da solução resulta, então, na precipitação do produto.

p.f.: 135 - 136 °C (*Literatura*⁵³: 137 °C)

Rendimento: 90 %

9.3 Síntese da 2,4-dihidroxibenzaldoxima (14)

Em um béquer de 100 mL, dissolvem-se 3,5g (0,05 moles) de cloreto de hidroxilamina e 4,1g (0,05 moles) de acetato de sódio, em 30 mL de água. Com agitação, adiciona-se o 2,4-dihidroxibenzaldeído (7,0g - 0,05 moles), aquecendo-se levemente (40 °C) a solução por, aproximadamente, dez minutos. Resfria-se e filtra-se o sólido resultante, que é recristalizado em água

p.f.: 194 - 196 °C

Rendimento: 92 %

I.V.(KBr):

3.359 $cm^{-1} \nu_{OH}$; 1.624 $cm^{-1} \nu_{C=N}$; 1.525 $cm^{-1} \nu_{C=C}$

9.4 Síntese do 2,4-diacetoxibenzonitrila (15)

Em um balão de 125 mL, equipado com condensador de refluxo, colocam-se 7,6g (0,05 moles) da 2,4-dihidroxibenzaldoxima e 30 mL de anidrido acético destilado. Leva-se a temperatura, lentamente, até 100 °C, mantendo-se este aquecimento por duas horas. Resfria-se

a solução, evapora-se o anidrido restante e recristaliza-se o resíduo sólido numa mistura de MeOH/H₂O (3:1).

p.f.: 72 - 73 °C

Rendimento: 75 %

I.V.(KBr):

2.229 cm⁻¹_{v_{C≡N}}; 1.780 cm⁻¹_{v_{C=O}}; 1.186 cm⁻¹_{v_{C-O-C}}

9.5 Síntese do 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol (16)

Num balão de 250 mL, equipado com um condensador de refluxo, dissolvem-se 11,0g (0,05 moles) da 2,4-diacetoxibenzonitrila, 9,7g (0,15 moles) de azoteto de sódio e 8,0g (0,15 moles) de cloreto de amônio, em 50 mL de DMF. Refluxa-se a solução por seis horas; resfria-se à temperatura ambiente e verte-se sobre água e gelo, o que resulta na precipitação de um sólido de cor marrom; este é separado por filtração e recristalizado numa mistura EtOH/H₂O (3:1).

p.f.: 304 °C

Rendimento: 85 %

Análise Elementar:

Calculado (%): C 47,19; H 3,37; N 31,46

C₇H₆N₄O₂

Encontrado (%): C 47,20; H 3,20; N 31,92

I.V.(KBr):

3.348 cm⁻¹_{v_{OH}}; 1.612 cm⁻¹_{v_{C=N}}; 1.490 cm⁻¹_{v_{C=C}}

9.6 Síntese da série 5-(2-hidroxi-4-alcoxifenil)-2-tetrazol (17)

Em um balão de 125 mL, equipado com um condensador de refluxo protegido por um tubo secante de cloreto de cálcio, adicionam-se 5,3g (0,03 moles) do 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol, 8,3g (0,06 moles) de K₂CO₃, 0,065 moles do brometo de alquila desejado e 50 mL de ciclo-hexanona. Refluxa-se a mistura por setenta e duas horas, resfria-se à temperatura ambiente, filtra-se e verte-se em água, resultando na precipitação de um sólido branco. Após a filtragem, recristaliza-se em etanol.

Homólogo	Ponto de Fusão (°C)	Rendimento (%)
-C ₁₀ H ₂₁	40 - 42	66
-C ₁₂ H ₂₅	50 - 52	70
-C ₁₄ H ₂₉	60 - 62	70

Para o homólogo -C₁₄H₂₉:

I.V.(KBr): 3.314 cm⁻¹ν_{OH}; 2.954 cm⁻¹ν_{C-H}; 1.634 cm⁻¹ν_{C=N};
1.472 cm⁻¹ν_{C=C}

Análise Elementar: Calculado (%): C 73,56; H 10,86; N 9,80
C₃₅H₆₂N₄O₂ Encontrado (%): C 73,58; H 11,05; N 9,52

RMN¹H: Solvente: CDCl₃ Referência Interna: TMS
9,81 ppm (1H, s, -OH); 7,90-6,57 ppm (3H, m); 4,64 ppm (2H, t, J = 7,1 Hz, -NCH₂-), 3,98 ppm (2H, t, J = 6,5 Hz, -OCH₂-), 2,05 ppm (2H, q); 1,79 ppm (2H, q); 1,44-1,19 ppm (44H, m) 0,87 ppm (6H, t, 2CH₃).

RMN¹³C: 164,18 ppm (1C, sp², anel tetrazólico); 162,50; 158,01; 128,31 108,16; 104,18; 102,11 ppm (6C, sp², anel benzênico); 68,21 ppm (1C, sp³, -C-N-); 58,30 ppm (1C, sp³, -C-O-); 31,95-14,15 ppm (carbonos sp³).

9.7 Síntese da série Bis[5-(2-hidroxi-4-alcoxifenil)-2-alkiltetrazol] cobre (II) (18)

À uma solução etanólica (5 mL) de acetato de cobre (II) (0,18g - 1 mmol), adicionam-se 2 mmoles do ligante em solução (5 mL de etanol quente). Imediatamente, ocorre a

precipitação de um sólido verde. Aquece-se a mistura (60 °C) por mais vinte minutos. Resfria-se e filtra-se o resíduo que é, então, recristalizado em uma mistura $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (1:3).

Homólogo	Propriedades Físicas (°C)	Rendimento (%)
$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	C 117,0 S _c (67,4) ^a S _A (106,7) ^a I	62
$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	C 110,0 S _A (103,4) ^a I	65
$-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	C 116,0 S _A (92,7) ^a I	60

a = mesofases monotrópicas

Para o homólogo $-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$:

I.V. (KBr): 2.956 cm^{-1} _{ν_{C-H}}; 1.610 cm^{-1} _{ν_{C=N}}; 1.466 cm^{-1} _{ν_{C=C}}

Análise Elementar: Calculado (%): C 69,80; H 10,14; N 9,31

$\text{C}_{70}\text{H}_{122}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}$ Encontrado (%): C 69,66; H 10,18; N 9,55

9.8 Síntese da 2-hidroxibenzaldoxima

Dissolvem-se 5,0g (0,041 moles) de salicilaldeído em 15 mL de etanol, adiciona-se, então, uma solução de 3,7g (0,054 moles) de cloreto de hidroxilamina dissolvidos em 10 mL de água. Faz-se a mistura alcalina (pH~8) pela adição de uma solução de carbonato de sódio 10 %, enquanto resfria-se o banho reacional. Deixa-se em repouso por uma noite, acidifica-se com ácido acético e evapora-se o etanol em um rotavapor. Dilui-se com água (20 ml) e extrai-se com duas porções de éter (20 mL). Os extratos orgânicos são secos com sulfato de sódio anidro. Evapora-se o solvente e recristaliza-se o produto numa mistura clorofórmio/éter de petróleo (1:1).

p.f.: 57 °C

(*Literatura*⁵³: 57 °C)

Rendimento: 40 %

9.9 Síntese da 2-acetoxibenzonitrila

3,4g (0,025 moles) da 2-hidroxibenzaldoxima são dissolvidos em 15 mL de anidrido acético destilado e refluxados por um período de três horas. Evapora-se o excesso de anidrido e o óleo resultante é utilizado posteriormente sem qualquer purificação.

9.10 Síntese do 5-(2-hidroxifenil)tetrazol

Num balão de 125 mL, equipado com um condensador de refluxo, dissolvem-se 1,6g (0,01 moles) da 2-acetoxibenzonitrila, 1,3g (0,02 moles) de azoteto de sódio e 1,0g (0,02 moles) de cloreto de amônio, em 10 mL de DMF. Refluxa-se a solução por seis horas. Após resfriar à temperatura ambiente verte-se em água e gelo, levando à precipitação de um sólido marrom, que é recristalizado em etanol.

p.f.: 225 - 227 °C

Rendimento: 60 %

I.V.(KBr):

3.182 $\text{cm}^{-1}\nu_{\text{OH}}$; 1.616 $\text{cm}^{-1}\nu_{\text{C=N}}$; 1.468 $\text{cm}^{-1}\nu_{\text{C=C}}$

9.11 Síntese do 2-metil-5-(2,4-diacetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol (19)

Em um balão de 125 mL, adaptado com um condensador de refluxo e um dispositivo captador de gases, colocam-se 5,3g (0,03 moles) do 5-(2,4-dihidroxifenil)tetrazol e 30 mL de anidrido acético destilado. Refluxa-se a mistura por aproximadamente duas horas (término do despreendimento de gás N_2). Resfria-se à temperatura ambiente e verte-se sobre água e gelo. O precipitado que se forma é então filtrado e recristalizado em etanol.

p.f.: 99 - 100 °C

Rendimento: Quantitativo

I.V.(KBr):

1.760 $\text{cm}^{-1}\nu_{\text{C=O}}$; 1.616 e 1.594 $\text{cm}^{-1}\nu_{\text{C=N}}$;

1.194 $\text{cm}^{-1}\nu_{\text{C-O-C}}$

*RMN*¹*H*: Solvente: CDCl₃ Referência Interna: TMS
 7,91ppm (1H; d; J = 8,6 Hz; Ar); 7,08 ppm (1H; dd; J = 2,2 Hz; J = 8,6 Hz; Ar); 6,97 ppm (1H; d; 2,2 Hz; Ar); 2,49 ppm (3H; s; -COCH₃); 2,31 ppm (3H; s; -COCH₃); 2,21 ppm (3H; s; -CH₃)

9.12 Síntese do 2-hidroxi-4-deciloibenzaldeído (20)

2,4-Dihidroxiibenzaldeído (4,1g - 0,03 moles), K₂CO₃ (4,1g - 0,03 moles) e bromodecano (7,7g - 0,035 moles) são adicionados a 50 mL de acetona seca, em um balão de 125 mL, equipado com um condensador de refluxo portador de um tubo de clóreto de cálcio. Refluxa-se a mistura por cinquenta e seis horas, deixa-se esfriar e, então, filtra-se. Evapora-se o solvente no rotavapor e destila-se o óleo resultante à pressão reduzida.

p.e. (0,5 mmHg): 185 °C

Rendimento: 63 %

I.V. (Filme): 3.300 cm⁻¹_{VOH}; 2.920 cm⁻¹_{VC-H}; 1.650 cm⁻¹_{VC=O}

9.13 Síntese do 2-(2-hidroxi-4-deciloifenil)benzotiazol (22)

Em um balão de três bocas, provido de um funil de adição e um condensador de refluxo, colocam-se, sob atmosfera de nitrogênio, 2,5g (0,02 moles) de *o*-aminotiofenol em 10 mL de piridina. Adicionam-se então, com agitação constante, 5,5g (0,02 moles) do 2-hidroxi-4-deciloibenzaldeído, dissolvidos em 20 mL de piridina. Mantém-se a agitação, à temperatura ambiente por, aproximadamente, cinco horas. Após, evapora-se o solvente e dissolve-se o resíduo obtido em uma solução etanólica de 6,7g (0,025 moles) de FeCl₃.6H₂O. Resfria-se, e o sólido resultante é recristalizado em etanol.

p.f.: 97 °C

Rendimento: 82 %

I.V. (KBr): 3.400 cm⁻¹_{VOH}; 2.919 cm⁻¹_{VC-H}; 1.632 cm⁻¹_{VC=N}

Análise Elementar: Calculado (%): C 71,96; H 7,56; N 3,65

C₂₃H₂₉O₂NS Encontrado (%): C 71,26; H 7,55; N 4,00

*RMN*¹*H*: Solvente: CDCl₃ Referência Interna: TMS
 12,71 ppm (1H, s, -OH); 7,96-6,52 ppm (7H, m, Ar); 4,02 ppm (2H, t, J = 6,42 Hz, -OCH₂-); 1,82 ppm (2H, t, J = 6,7 Hz); 1,30 ppm (14H, m); 0,90 ppm (3H, t, 6,33 Hz, -CH₃)

*RMN*¹³*C*: 169,28 ppm (1C, sp², -C=N-); 163,03; 159,87; 151,87; 131,87; 129,51; 126,44; 124; 89; 121,58; 121,32; 110,15; 108,05; 101,77 ppm (12C, sp²); 68,23 ppm (1C, sp³, -C-O-); 31,82-14,04 (carbonos sp³)

9.14 Síntese do complexo Bis[2-(2-hidroxi-4-deciloifenil)benzotiazol] cobre (II) (24)

0,76g (2 mmoles) do ligante, 2-(2-hidroxi-4-deciloifenil)benzotiazol, dissolvidos em 5 mL de etanol são adicionados, com agitação, à uma solução etanólica de acetato cúprico (0,18g - 1 mmol). Um sólido marrom prontamente precipita. Aquece-se a mistura (60 °C), por vinte minutos, resfria-se à temperatura ambiente e filtra-se. Recristaliza-se o produto numa mistura ciclohexano/etanol (1:3).

p.f.: 216 °C

Rendimento: 68 %

I.V.(KBr): 2.922 cm⁻¹_{v_{C-H}}; 1.608 cm⁻¹_{v_{C=N}}; 1.468 cm⁻¹_{v_{C=C}}

Análise Elementar: Calculado (%): C 66,71; H 6,76; N 3,38

C₄₆H₅₆O₄N₂S₂Cu Encontrado (%): C 66,76; H 6,67; N 3,48

9.15 Síntese do complexo Bis[2-(2-hidroxi-4-deciloifenil)benzotiazol] oxovanádio (IV) (23)

O mesmo procedimento aplicado em 10, utilizando-se o sal VOSO₄.5H₂O, com a precipitação de um sólido esverdeado.

p.f.: 194 °C

Rendimento: 65 %

I.V.(KBr): 2.920 cm⁻¹_{v_{C-H}}; 1.605 cm⁻¹_{v_{C=N}}; 1.469 cm⁻¹_{v_{C=C}}
 976 cm⁻¹_{v_{V=O}}

<i>Análise Elementar:</i>	Calculado (%):	C 66,44; H 6,73; N 3,37
$C_{46}H_{56}O_5N_2S_2V$	Encontrado (%):	C 66,43; H 6,58; N 3,44

9.16 Síntese do (S)-(+)-4-Aminobenzoato de 2-metilbutila (27)

9.16.1 Preparação do cloreto de *p*-nitrobenzoíla

Refluxam-se 8,3g (0,05 moles) do ácido *p*-nitrobenzóico em 20 mL de cloreto de tionila redestilado por vinte e quatro horas. O excesso de $SOCl_2$ é, então, evaporado e o produto obtido, recristalizado em tetracloreto de carbono.

p.f.: 73 °C (*Literatura*⁵³: 73 °C) *Rendimento*: 85 %

9.16.2 Esterificação

Adiciona-se o cloreto de *p*-nitrobenzoíla (9,2g - 0,05 moles), em pequenas porções, à uma solução do (S)-(-)-2-metil-1-butanol (4,4g - 0,05 moles) em 40 mL de piridina seca (40 mL). Deixa-se sob agitação por um período de seis horas, à temperatura ambiente. A solução resutante é, então, extraída com clorofórmio (3 × 70 mL). Lavam-se os extratos orgânicos, primeiramente, com uma solução de bicarbonato de sódio à 5 % (2 × 100 mL), e em seguida com uma solução saturada de cloreto de sódio (100 mL). Seca-se com sulfato de sódio anidro e evapora-se o solvente. O líquido obtido é, então, destilado sob pressão reduzida. $[\alpha]_D^{25} = +5,0^\circ$ (c = 2,0; EtOH)

p.e. (0,9 mmHg): 130 °C *Rendimento*: 75%

I.V. (Filme): 1.720 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1.540 cm^{-1} $\nu_{N=O}$; 1.210 cm^{-1} ν_{C-O-C}

*RMN*¹*H*: Solvente: $CDCl_3$ Referência Interna: TMS
8,0 ppm (4H, s, Ar); 4,2 ppm (2H, d, J = 7 Hz, $-CH_2O-$); 1,3 ppm (1H, m, $-CH-$); 1,0 ppm (8H, m, 2- CH_3 , $-CH_2-$)

9.16.3 Redução

Dissolvem-se, em etanol (50 mL), 5,0g (0,021 moles) do (*S*)-(+)-4-Nitrobenzoato de 2-metilbutila, na presença de 1 mL de ácido acético glacial. Utiliza-se como catalisador (0,25g) Pd/C à 10 %. Após o término do consumo de gás hidrogênio, o catalisador é removido por filtração e o solvente evaporado. Recristaliza-se o sólido obtido em hexano. $[\alpha]_D^{25} = +13,9^\circ$ (c = 3,9; CHCl₃)

p.f.: 45-46 °C

Rendimento: 76 %

I.V.(KBr): 3.340 cm⁻¹_{v_{N-H}}, 1.730 cm⁻¹_{v_{C=O}}; 1.200 cm⁻¹_{v_{C-O-C}}

*RMN*¹*H*: Solvente: CDCl₃ Referência Interna: TMS
7,99 ppm (2H, d, J = 8 Hz, Ar); 6,70 ppm (2H, d, J = 8 Hz, Ar)
4,30 ppm (2H, s, -NH₂); 4,10 ppm (2H, d, J = 7 Hz, -CH₂O-);
1,30 ppm (1H, m, -CH-); 0,90 ppm (8H, m, 2-CH₃, -CH₂-)

9.17 Síntese da [(*N*-4-benzoato de (*S*)-2-metilbutila)-4-deciloxi]salicilaldimina (28)

2,0g (0,01 moles) do (*S*)-(+)-4-Aminobenzoato de 2-metilbutila dissolvidos em etanol são adicionados à uma solução etanólica do 2-hidroxi-4-deciloifenilbenzaldeído (2,8g - 0,01 moles), na presença de algumas gotas de ácido acético glacial como catalisador. Aquece-se a solução (~80 °C) por cerca de trinta minutos. Resfria-se à temperatura ambiente. O sólido amarelo que então precipita é recristalizado em etanol.

Propriedades Físicas: C 74,0 S_A 86,5 I

Rendimento: 95 %

I.V.(KBr): 3.446 cm⁻¹_{v_{OH}}, 1.716 cm⁻¹_{v_{C=O}}; 1.628 cm⁻¹_{v_{C=N}}
1.284 cm⁻¹_{v_{C-O-C}}

Análise Elementar: Calculado (%) C 74,41; H 8,76; N 2,99
C₂₉H₄₁NO₄ Encontrado (%) C 74,50; H 8,85; N 3,14

9.18 Síntese do complexo Bis{[(N-4-benzoato de (S)-2-metilbutila)-4-decilo]salicilaldimina} cobre (II) (29)

Uma solução etanólica de acetato cúprico (0,18g - 1 mmol) é adicionada sobre o ligante [(N-4-benzoato de (S)-2-metilbutila)-4-decilo]salicilaldimina, (0,9g - 2 mmol), dissolvido em etanol à quente. A cor da solução muda, imediatamente, de amarela para verde. Refluxa-se por uma hora e então resfria-se. O precipitado marrom-esverdeado é coletado por filtração e recristalizado em acetonitrila.

Propriedades Físicas: C 115,0 S_C* (72,0) 140,0 I *Rendimento:* 75 %

I.V.(KBr): 1.702 cm⁻¹_{v_{C=O}}; 1.610 cm⁻¹_{v_{C=N}}; 1.588 cm⁻¹_{v_{C=C}}
1.200 cm⁻¹_{v_{C-O-C}}

Análise Elementar: Calculado (%): C 69,82; H 8,02; N 2,81
C₅₈H₈₀N₂O₈Cu Encontrado (%): C 69,85; H 8,10; N 2,80

9.19 Síntese do complexo Bis{[(N-4-benzoato de (S)-2-metilbutila)-4-decilo]salicilaldimina} oxovanádio (IV) (31)

À solução metanólica aquecida do ligante, [(N-4-benzoato de (S)-2-metilbutila)-4-decilo]salicilaldimina, (0,9g - 2 mmoles), adiciona-se o sal VOSO₄.5H₂O (0,2g - 1 mmol) dissolvido em metanol e na presença de gotas de trietilamina. A solução é então refluxada por uma hora e resfriada. O sólido esverdeado obtido é filtrado e recristalizado em acetonitrila.

Propriedades Físicas: C 128,0 S_A 158,5 I. *Rendimento:* 70 %

I.V.(KBr): 1.714 cm⁻¹_{v_{C=O}}; 1.608 cm⁻¹_{v_{C=N}}; 1.584 cm⁻¹_{v_{C=C}}
1.274 cm⁻¹_{v_{C-O-C}}; 974 cm⁻¹_{v_{V=O}}

10. REFERÊNCIAS

1. KELKER, H. Survey of the Early History of Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 1-43, 1988.
2. BROWN, G. H.; WOLKEN, J. J. Liquid Crystals and Biological Structures. *Academic Press*, 1979.
3. CHANDRASEKHAR, S. Discotic liquid crystals - A brief review. *Liq. Cryst.*, **14**, 3-14, 1993.
4. DEMUS, D. One hundred years of liquid crystals chemistry: Thermotropic liquid crystals with conventional and unconventional molecular structure. *Liq. Cryst.*, **5**, 75-110, 1989.
5. GRIFFIN, A. C.; BRITT, T. R. Effect of molecular structure on mesomorphism. Flexible-center siamese-twin liquid-crystalline diesters - A "prepolymer" model. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4957-4959, 1981.
6. EMSLEY, J. W.; LUCKHURST, G. R. The preparation and properties of the α,ω -Bis(4,4'-cyanobiphenyloxy)alkanes: Nematogenic molecules with a flexible core. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **102**, 223-233, 1984.
7. EIDENSCHINK, R.; KREUZER, F. H.; DE JEU, W. H. Liquid-crystalline behaviour of molecules with tetrahedral symmetry. *Liq. Cryst.*, **8**, 879-884, 1990.
8. BARBOSA, A. A. Preparação de anfífilos potencialmente geradores de mesomorfismos e estudo de suas propriedades físico-químicas. Tese (D. Sc.), Universidade Federal de Santa Catarina, 1995.
9. POLISHCHUK, A. P.; TIMOFEEVA, T. V. Metal-containing liquid-crystal phases. *Russ. Chem. Rev.*, **62**, 4, 291-321, 1993.

10. GIROUD-GODQUIN, A. M.; MUELLER-WESTERHOFF, U. T. Mesomorphic transition metal complexes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **41**, 11-13, 1977.
11. SERRANO, J. L.; ROMERO, P.; MARCOS, ALONSO, P. J. Materials easily orientated in a magnetic field: Paramagnetic nematic liquid crystal oxovanadium (IV) complexes with bidentate Schiff's bases. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 859-861, 1990.
12. BARBERA, J.; LEVELUT, A. M.; MARCOS, M.; ROMERO, P.; SERRANO, J. L. X-ray diffraction study of some mesogenic copper, nickel and vanadyl complexes. *Liq. Cryst.*, **10**, 119-126, 1991.
13. GIROUD-GODQUIN, A. M.; NAZZAL, A.; MUELLER-WESTERHOFF, U. T. Mesomorphic transition metal complexes 3. Smectic and nematic nickel dithienes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **56**, 225-226, 1980.
14. GHEDINI, M.; LONGERI, M.; BARTOLINO, R. Transition metals complexed to ordered mesophases: Palladium-azo complexes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **84**, 207-211, 1982.
15. OHTA, K.; ISHII, A.; MUROKI, H.; YAMAMOTO, I.; MATSUZAKI, K. Discotic liquid crystals of transition metal complexes, 1: Bis[1,3-di(*p-n*-octyloxyphenyl)propane-1,3-dionato] copper (II) and Bis[1,3-di(*p-n*-octyloxyphenyl)propane-1,3-dionato] copper (II). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **116**, 299-307, 1985.
16. ROVIELLO, A.; SIRIGU, A.; IANNELLI, P.; IMMIRZI, A. Crystal structure of a mesogenic copper (II) square-planar complex bis[N-*p*-(*n*-hexyloxy)phenyl, *p*-(*n*-heptyloxy)salicylaldiminato] copper (II). *Liq. Cryst.*, **3**, 115-122, 1988.
17. SINGH, P.; RAUSCH, M. D.; LENZ, R. W. Ferrocene-based liquid-crystalline compounds. *Liq. Cryst.*, **9**, 19-26, 1991.

18. SCHMIDT, S.; LATTEMANN, G.; KLEPPINGER, R.; WENDORFF, J. H. Octahedral metallomesogens of chromium, molybdenum and tungsten with 1,4,7-trisubstituted 1,4,7-triazacyclononane and three carbonyl groups as ligands. *Liq. Cryst.*, **16**, 693-702, 1994.
19. ORIOL, L.; SERRANO, J. L. Metallomesogenic Polymers. *Adv. Mater.*, **7**, 4, 348-369.
20. BRUCE, D. W.; DUNMUR, D. A.; MAITLIS, P. M.; WATKINS, J. M.; TIDY, G. J. T. The synthesis and lyotropic phase behaviour of some aquatetra(cyano)-dodecylaminoferrate (II) complexes. *Liq. Cryst.*, **11**, 127-133, 1992.
21. VAN DER POL, J. F.; NEELEMAN, E.; ZWIKKER, J. W.; NOLTE, R. J. M.; DRENTH, W.; AERTS, J.; VISSER, R.; PICKEN, S. J. Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa-*n*-alkoxyphthalocyanines. *Liq. Cryst.*, **6**, 577-592, 1989.
22. MARSHALL, K. L.; JACOBS, S. D. Near-infrared dichroism of a mesogenic transition metal complex and its solubility in nematic hosts. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **159**, 181-196, 1988.
23. HUNZIKER, M. EP-B 0162804. *Chem. Abstr.*, **106**, 41716p, 1987
24. SHINKAI, S.; NISHI, T.; IKEDA, A.; MATSUDA, T.; SHIMAMOTO, K.; MANABE, O. Crown-metal interactions in cholesteric liquid crystals. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 303-304, 1990.
25. a) WEISS, R. G. Thermotropic liquid crystals as reaction media for mechanistic investigations. *Tetrahedron*, **44**, 3413-3475, 1988. b) ESKENAZI, C.; NICOUD, J. F.; KAGAN, H. B. Asymmetric induction in cholesteric media revisited. *J. Org. Chem.*, **44**, 995-999, 1979.
26. BUTLER, R. N. Tetrazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, **5**, 4A, 791-838, K. T. Potts, Pergamon Press, Oxford, 1984.

27. FINNEGAN, W. G.; HENRY, R. A.; LOFQUIST, R. An improved synthesis of 5-substituted tetrazoles. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3908-3911, 1958.
28. HILL, J. 1,3,4-Oxadiazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, **6**, 4B, 427-446, K. T. Potts, Pergamon Press, Oxford, 1984.
29. NYGAARD, L.; HANSEN, R. L.; NIELSEN, J. T.; ANDERSEN, J. R.; SORENSEN, G. O.; STEINER, P.A. Microwave spectra of isotopic 1,3,4-oxadiazole. Molecular structure, ^{14}N quadrupole coupling and centrifugal distortion constants of 1,3,4-oxadiazole. *J. Mol. Structure*, **12**, 59-69, 1972.
30. HUISGEN, R.; SAUER, J.; STURM, H. J.; MARKGRAF, J. H. Die bildung von 1.3.4-oxadiazolen bei der acylierung 5-substituierter tetrazole. *Chem. Ber.*, **93**, 2106-2124, 1960.
31. METZGER, J. Thiazoles and their benzo derivatives. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, **6**, 4B, 236-331, K. T. Potts, Pergamon Press, Oxford, 1984.
32. GALLARDO, H.; BEGNINI, I. M. The synthesis and liquid-crystal properties of some series homologues of 1,2,4-oxadiazole derivatives. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **258**, 85-94, 1995.
33. GALLARDO, H.; FAVARIN, I. New mesogenic thiophene and furan derivatives. *Liq. Cryst.*, **13**, 115-125, 1993.
34. SKARP, K.; HANDSCHY, M. A. Ferroelectric liquid crystals. Material properties and applications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 439-509, 1988.
35. MARCOS, M.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T.; GIMÉNEZ, M. J. Paramagnetic chiral smectic C materials. A new class of ferroelectric liquid crystals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1471-1472, 1992.

36. MARCOS, M.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T.; GIMÉNEZ, M. J. Ferroelectric metallomesogenic palladium (II) complexes derived from bidentate Schiff bases. *Chem. Mater.*, **5**, 1332-1337, 1993.
37. MARCH, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. John Wiley & Sons, New York, 4^a Ed., 1992.
38. GREENE, T. W.; WUTS, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*. John Wiley & Sons, New York, 2^a Ed., 1991.
39. MEYER, E.; GALLARDO, H.; VENCATO, I. 5-(2,4-dihydroxyphenyl)tetrazole sesquihydrate. *Acta Cryst.*, **C51**, 2430-2432, 1995.
40. BUTLER, R. N.; GARVIN, V. C. A study of annular tautomerism, interannular conjugation, and methylation reactions of *ortho*-substituted-5-aryltetrazoles using carbon-13 and hydrogen-1 NMR spectroscopy. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 390-393, 1981.
41. BUTLER, R. N.; MCEVOY, T. M.; SCOTT, F. C.; TOBIN, J. C. Comparison of ¹³C and ¹H N-alkyl shifts of isomeric alkyl tetrazoles: Some ambident benzylations. *Can. J. Chem.*, **55**, 1564-1566, 1977.
42. CAMPILLOS, E.; MARCOS, M.; ORIOL, L.; SERRANO, J. L. Paramagnetic liquid crystal copper (II) complexes with polar groups. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **215**, 127-135, 1992.
43. DEMUS, D.; ZASCHKE, H. *Flüssige Kristalle in Tabellen II*. Springer Verlag, Leipzig, 1984.
44. MEYER, E.; GALLARDO, H.; VENCATO, I. 2-Methyl-5-(2,4-diacetoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole. *Acta Cryst.*, Aceito, 1996.

45. HASLAM, E.; MAKINSON, G. K.; NAUMANN M. O.; CUNNINGHAM, J. Synthesis and properties of some hydroxycinnamoyl esters of quinic acid. *J. Chem. Soc.*, 2137-2146, 1964.
46. BÜCHI, G.; WEINREB, S. M. Total syntheses of Aflatoxins M₁ and G₁ and an improved synthesis of Aflatoxin B₁. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 746-752, 1971.
47. PASQUALI, M.; MARCHETTI, F.; FLORIANI, C.; MERLINO, S. Oxovanadium (IV) complexes containing bidentate Schiff-base ligands: Synthesis and structural and spectroscopic data. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 139-144, 1977.
48. ESPINET, P.; ESTERUELAS, M. A.; ORO, L. A.; SERRANO, J. L.; SOLA, E. Transition metal liquid crystals: Advanced materials within the reach of the coordination chemist. *Coord. Chem. Rev.*, **117**, 215-274, 1992.
49. HOSHINO, N.; MURAKAMI, H.; MATSUNAGA, Y.; INABE, T.; MARUYAMA, Y. Liquid-crystalline copper (II) complexes of N-salicylideneaniline derivatives. Mesomorphic properties and a crystal structure. *Inorg. Chem.*, **29**, 1177-1181, 1990.
50. BRUCE, D. W.; The synthesis and properties of metal-containing liquid-crystal systems: What can the metal do for you? *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2983-2989, 1993.
51. HUDSON, S. A.; MAITLIS, P. M. Calamitic metallomesogens: Metal-containing liquid crystals with rodlike shapes. *Chem. Rev.*, **93**, 861-885, 1993.
52. GIROUD-GODQUIN, A. M.; MAITLIS, P. M. Metallomesogens: Metal complexes in organized fluid phases. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 375-402.
53. VOGEL, A. I. Textbook of Practical Organic Chemistry. *John Wiley & Sons*, New York, 5^a Ed., 1989.