

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS CONVENCIONAIS DERIVADOS DO
FENILISOXAZOL**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SANTA CATARINA PARA OBTER O GRAU
DE DOUTOR EM QUÍMICA**

Aluno: LUCIANO DA SILVA

Orientador: Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

**FLORIANÓPOLIS
Santa Catarina - Brasil
Dezembro de 1997**

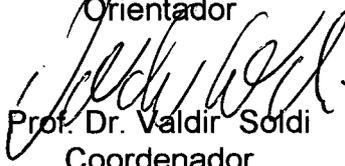
“SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS CONVENCIONAIS DERIVADOS DO FENILISOXAZOL”

LUCIANO DA SILVA

Esta Tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador demais membros da Banca Examinadora.



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Orientador

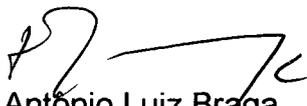


Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador

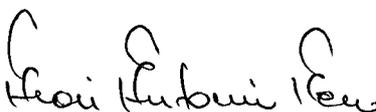
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



Prof. Dr. Antonio Luiz Braga
Universidade Federal de Santa Maria - UFSM



Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS



Prof. Dr. Valdir da Rosa Correia
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



Prof. Dr. Antonio Carlos Joussef
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

**À
Sandra,
Fernando, Filipi e Julia.**

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Hugo Gallardo pela orientação sempre segura e eficiente.

A todos os amigos do laboratório de Cristais Líquidos que contribuíram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho.

Aos Professores e amigos do Departamento de Química da UFSC pela amizade e colaboração no decorrer do trabalho.

A minha família, pela compreensão das horas que não puderam ser compartilhadas.

À DEUS.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - CRISTAIS LÍQUIDOS	7
2.1 - Introdução	7
2.2 - Propriedades Química dos Cristais Líquidos	9
2.3 - Mesofases Calamíticas	13
2.3.1 - Fase Nemática	13
2.3.2 - Fases Esméticas	13
2.3.3 - Fase Colestérica ou Nemática Quiral	18
2.4 - Mesofases Colunares	19
2.4.1 - Fase Discótica Nemática	19
2.4.2 - Fase Hexagonal Colunar	19
2.5 - Determinação e Identificação do Estado Líquido	
Cristalina	20
2.6 - Aplicação dos Cristais Líquidos	21
3 - HETEROCICLOS	21
3.1 - Furano e Tiofeno	22
3.2 - Isoxazol	23
4 - OBJETIVOS	26
5 - METODOLOGIA	29

CAPÍTULO II

6 - Resultados e Discussões	30
6.1 - Síntese e Caracterização das Propriedades Mesomórficas de Moléculas Contendo Unidade de Conexão enona 1,3-dissubstituídas	30
6.1.1 - 1-[4-(<i>trans</i> -4'-n-heptilciclohexil)fenil]-3-(4-n-alcoxifenil)- 2-propen-1-ona	30
6.1.2 - 1-[4-(<i>trans</i> -4'-n-heptilciclohexil)fenil]-3-[2-(5-alquiltienil)]- 2-propen-1-ona	30
6.2 - Síntese, Caracterização e Propriedades Mesogênicas de Moléculas Contendo Unidade de Conexão Isoxazol 3,5-Dissubstituídos	46
6.2.1 - 3-[4-(<i>trans</i> -4'-n-heptilciclohexil)fenil]-5-(4-alcoxifenil) isoxazol	46
6.2.2 - 3-[4-(<i>trans</i> -4'-n-heptilciclohexil)fenil]-5-[2-(5-n-alquiltienil)] isoxazol	46
6.3 - Síntese, Caracterização e Propriedades Mesogênicas de Moléculas Contendo Unidade de Conexão Isoxazol 3,5-Dissubstituídos não Simetricamente	58
6.3.1 - 1-(4-Alcoxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona	58
6.3.2 - 3-Alquilcarboxi-5-(4-alcoxifenil)isoxazol	58

CAPÍTULO III

7 - PARTE EXPERIMENTAL	93
7.1- Instrumentação.....	93
7.2- Reagentes.....	93
7.3- Síntese	94
Bibliografia	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Círculo mágico	2
Figura 2 - Híbrido ressonante	3
Figura 3 - Representação esquemática de uma reação enantioseletiva	4
Figura 4 - Representação esquemática de uma reação diastereoseletiva	4
Figura 5 - Representação esquemática de síntese linear e síntese convergente	5
Figura 6 - Benzoato de colesterila	7
Figura 7 - Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido (7a), líquido cristalino (7b) e líquido isotrópico	8
Figura 8 - Representação esquemática das mesofases liotrópicas	11
Figura 9 - Representação esquemática dos cristais líquidos discóticos	12
Figura 10 - Representação esquemática da fase nemática	13
Figura 11 - Representação esquemática da fase esmética A	14
Figura 12 - Representação esquemática da fase esmética B.....	15
Figura 13 - Representação esquemática da fase esmética C.....	16
Figura 14 - Representação esquemática da fase esmética C quiral	17
Figura 15 - Representação esquemática do Pitch em uma mesofase nemática	18
Figura 16 - Representação esquemática das mesofases discóticas	19

Figura 17 - Representação esquemática do furano e tiofeno	22
Figura 18 - Anel isoxazol	23
Figura 19 - Representação esquemática dos derivados do ciclohexano a serem preparados	27
Figura 20 - Representação esquemática dos derivados do 4-hidroxiacetofenona a serem preparados	28
Figura 21 - Espectro de RMN de ^1H e ^{13}C do composto <i>trans</i> -2-(4'-acetilfenil)-4-n-heptilciclohexano	34
Figura 22 - Espectros de IV utilizados no acompanhamento da síntese do composto 2-formil-4-hexiltiofeno	36
Figura 23 - Espectro de RMN de ^1H e ^{13}C do composto 1-[4- <i>trans</i> -(4'-n-heptilciclohexil)-fenil]-3-(4-n-octiloxifenil)-2-propen-1-ona 3	39
Figura 24 - Espectro de RMN de ^1H e ^{13}C do composto 1-(4-(<i>trans</i> -4'-n-heptilciclohexil)fenil)-3-[2-(5-dodeciltienil)]-2-propen-1-ona 8	40
Figura 25 - Representação do ORTEP da molécula do 1,3-(2,2'-ditienil)-2-propen-1-ona com identificação dos átomos	42
Figura 26 - Desvio da linearidade de β -dicetonas, isoxazóis, pirazóis e cetona α,β -insaturadas	44
Figura 27 - Representação esquemática dos confômeros estruturais para a conexão enona	45
Figura 28 - Espectro de RMN de ^1H e ^{13}C do composto 3-[4-[<i>trans</i> -4'-n-heptilciclohexil)fenil]-5-(4-octiloxifenil)isoxazol 11	50

Figura 29 - Espectro de RMN de ^1H e ^{13}C do composto 3-[4-[<i>trans</i> -4'-n-heptilciclohexil]fenil]-5- [2-(5'-dodeciltienil)]isoxazol 15	52
Figura 30 - Representação esquemática da geometria dos derivados isoxazóis	54
Figura 31 - Representação do ORTEP de uma molécula do 3-[4-(<i>trans</i> -4'-n'heptilciclohexil)fenil]-5-(4-heptiloxifenil) isoxazol com identificação dos átomos	55
Figura 32 - Visão estereoscópica do empacotamento molecular no composto 3-[4-(<i>trans</i> -4'-n' heptilciclohexil)fenil]-5-(4-heptiloxifenil)isoxazol	56
Figura 33 - Representação esquemática para a mesofase esméica interdigitada observada no composto 1-(4-deciloxi- fenil)-3-(4-cianofenil)propano-1,3-diona	59
Figura 34 - Representação esquemática de 1,3,4,6-tetracetônico um sistema isogeométrico com bifenilas	60
Figura 35 - Espectro de I.V. (KBr) do composto 1-(4-decanoxifenil)- 3-etilcarboxipropano-1,3-diona	61
Figura 36 - Espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) do composto 1-(4-decanoxifenil)-3-etilcarboxipropano-1,3-diona ..	63
Figura 37 - Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz, CDCl_3) do composto 1-(4-decanoxifenil)-3-etilcarboxipropano-1,3-diona ..	63
Figura 38 - Espectro de I.V. (KBr) do composto 1-(4-metoxifenil)- 3-carboxipropano-1,3-diona	66
Figura 39 - Espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) do composto 1-(4-metoxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona	67
Figura 40 - Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz, CDCl_3) do composto 1-(4-metoxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona	67

Figura 41 - Espectro eletrônico de Dept do composto 1-(4-metoxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona	69
Figura 42 - Espectro eletrônico de Dept acoplado do composto 1-(4-metoxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona	69
Figura 43 - Representação do ORTEP de uma molécula do 1-(4-heptiloxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona ...	71
Figura 44 - Visão estereoscópica da estrutura do 1-(4-heptiloxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona ilustrando a formação essencialmente coplanar	71
Figura 45 - Visão estereoscópica da cela unitária do 1-(4-heptiloxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona ilustrando as ligações de hidrogênio por linhas pontilhadas	72
Figura 46 - Semelhança geométrica das estruturas do ácido 3-(4-hexadeciloxifenil)carboxibenzóico (a), do ácido 5-(4-heptiloxifenil)-2-carboxipiridina (b) e o ácido 1-(4-heptiloxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona (c) ...	77
Figura 47 - Espectro de ¹ H RMN (200 MHz, CDCl ₃) do composto 3-etilcarboxi-5-(4-heptiloxifenil)isoxazol	80
Figura 48 - Espectro de ¹³ C RMN (50 MHz, CDCl ₃) do composto 3-etilcarboxi-5-(4-heptiloxifenil)isoxazol	80
Figura 49 - Espectro de ¹ H RMN (200 MHz, CDCl ₃) do composto 3-octilcarboxi-5-(4-dodeciloxifenil)isoxazol	84
Figura 50 - Espectro de ¹³ C RMN (50 MHz, CDCl ₃) do composto 3-octilcarboxi-5-(4-dodeciloxifenil)isoxazol	86
Figura 51 - Espectro eletrônico de Dept do composto 3-octilcarboxi-5-(4-dodeciloxifenil)isoxazol	86
Figura 52 - Estrutura e propriedades mesomórficas de sistemas bifenilílicos e fenilisoxazol	87

Figura 53 - Espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) do composto 3-(heptiloxifenil)carboxi-5-(4-deciloxifenil)isoxazol ...	90
Figura 54 - Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz, CDCl_3) do composto 3-(heptiloxifenil)carboxi-5-(4-deciloxifenil)isoxazol ...	90
Figura 55 - Estrutura e propriedades mesomórficas do composto 3,5-di-(4-octiloxifenil)isoxazol	91
Figura 56 - Estrutura e propriedades mesomórficas do composto 4-(4-2-metilbutiloxifenil)benzoato de 4-deciloxifenila	91
Figura 57 - Estrutura e propriedades mesomórficas do composto (R)-(-)-2-[4-(1-metilheptiloxicarbonil)fenil]carboxi- 5-(4-deciloxifenil)tiofeno	92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I	- Comprimento de ligação (Å) para o anel isoxazol.....	24
Tabela II	- Ângulo de ligação (°) para o anel isoxazol	25
Tabela III	- Temperatura de fusão (°C) dos compostos da série A	41
Tabela IV	- Temperatura de fusão (°C) dos compostos da série B	41
Tabela V	- Temperatura de transição (°C) e entalpia de transição (KJ. Mol ⁻¹) para os compostos da série C	49
Tabela VI	- Temperatura de transição (°C) e entalpia de transição (KJ. Mol ⁻¹) para os compostos da série D	53
Tabela VII	- Temperatura de fusão (°C) dos ésteres 1-(4-alcoxifenil)-3-etilcarboxipropano-1,3-diona	64
Tabela VIII	- Temperatura de fusão (°C) dos compostos da série E	68
Tabela IX	- Dados cristalograficos e refinamento da estrutura do 1-(4-heptiloxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona ...	73
Tabela X	- Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação para o composto 1-(4-heptiloxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona	74
Tabela XI	- Temperatura de transição para os compostos 3-etilcarboxi-5-(4-alcoxifenil)isoxazol.....	81
Tabela XII	- Temperatura de fusão (°C) dos compostos 3-carboxi-5-(4-alcoxifenil)isoxazol	82
Tabela XIII	- Temperatura de transição para os compostos da Série F	85

Tabela XIV - Temperatura de transição para o composto	
3-(4-heptiloxifenil)carboxi-5-(4-deciloxifenil)	
isoxazol	89

LISTA DE ABREVIATURAS

K = Cristal (fase sólida)

N = Nemático

Ch = Colestérico

S = Esmético

I = Isotrópico

DMF = Dimetilformamida

TMS = Tetrametilsilano

THF = Tetra-hidrofurano

TPCD = tetrakis(piridina)cobalto (II)

Resumo

O presente trabalho descreve a síntese de Cristais Líquidos não lineares, bem como as propriedades mesomórficas de séries homólogas.

Neste trabalho são informadas a síntese de moléculas contendo uma unidade de conexão central: *enona* α,β -insaturada, isoxazol 3,5-dissubstituídos e β -dicetonas.

Os compostos sintetizados contendo a unidade de conexão central *enona* α,β -insaturada, não apresentam a formação de mesofase. O comportamento é atribuído a existência de misturas de confômeros estruturais que desestabilizam a formação de mesofase.

Os compostos sintetizados contendo a unidade de conexão central isoxazol 3,5-dissubstituídos apresentam a formação de mesofases. Várias modificações a fim de minimizar o efeito do desvio da linearidade introduzidas pela conexão central, são apresentadas. Mesofases nemáticas e esmélicas com maior faixa de estabilidade foram obtidas.

Os compostos sintetizados contendo unidade central β -dicetonas não apresentam a formação de mesofase. O comportamento é atribuído ao grande número de possíveis ligação de hidrogênio intra e intermolecular. A estrutura do 1-(4-heptiloxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona determinada por cristalografia de raios-X é apresentada. A natureza essencialmente coplanar do sistema é observada.

Em todos os compostos a relação estrutura molecular e propriedade mesogênica são discutidas.

Todos os compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e análise elementar.

Abstract

This work describes the synthesis of liquid crystals non linear molecules , as well as the mesomorphic properties of some homologous series synthesised with non-linear molecular.

This work describes the synthesis of molecules containing the central linking units: $\alpha\beta$ -unsaturated enone, 3,5-dissubstituted isoxazole and β -diketone

Molecules synthesised containing the mesogenic unit $\alpha\beta$ -unsaturated enone, do not present mesophases. This behaviour is attributed to a mixture of structural isomers that destabilizes the formation of mesophases.

Compounds synthesised containing a central linking unit of 3,5-dissubstituted isoxazole exhibit mesophases. Several structure modifications that minimize the deviation from linearity in the linking unit, are presented. Nematic and Smectic mesophases in compounds with these structural modifications show better thermal stability.

Compounds synthesised containing a central linking unit β -diketone, do not present mesophases. The behaviour is attributed to intra and intermolecular hydrogen bonds in these compounds. The crystal structure of 1-(4-heptiloxypheyl)-3-carboxypropane-1,3-dione determined by X-ray crystallography, is presented and show that the rings are essentially coplanar.

In all compounds the relationship between molecular structure and mesogenic properties is investigated and discussed.

All the compounds were characterised by spectroscopic methods and elemental analysis.

CAPÍTULO I

1- INTRODUÇÃO

A Química é a ciência da matéria. A terra em que vivemos, como todo resto do mundo físico que nos rodeia é formado por uma grande quantidade de diferentes tipos de matéria. A primeira tarefa do Químico é isolar e identificar todos os componentes que juntos formam o mundo material.

Os diferentes componentes que constituem o mundo material, não são átomos, espécies tão familiares para o Químico, mas as chamadas substâncias puras. Substância pura é o nome dado a todas as substâncias que apresente propriedades físicas constantes (p.f., p.e., índice de refração, rotação ótica específica, etc.) e são quimicamente homogêneas (determinada pôr técnica cromatográfica). Desde os clássicos trabalhos de Lavoisier, segundos os quais, propunha que somente substâncias puras poderiam fornecer dados relevantes ao desenvolvimento da química, os critérios de pureza tornaram-se extremamente importantes e constantemente são citados no contexto químico.

A maioria dos materiais encontrados na natureza são formados por misturas, agregados ou combinações mais complexas de substâncias puras. Por exemplo, a casca da árvore da Cinchona (*Cinchona calisaya*) que apresenta atividade anti-malária considerável. Em 1820, o princípio ativo da casca da árvore da Cinchona foi isolado e chamado de *quinina*.

Após isolar a substância pura, a próxima etapa era descreve-lá em termos de átomos, o que aconteceu quase um século depois, em 1908, quando a estrutura de quinina foi determinada. Tendo a estrutura conhecida o passo seguinte seria prepara-la em laboratório. A síntese da quinina somente foi alcançada em 1945 por R.B. Woodward e W. E. Doering na Universidade de Harvard.¹

Um dos objetivos iniciais da execução de uma síntese foi a obtenção de quantidades suficientes do produto, sob condições econômicas aceitáveis. Onde podemos citar a síntese de corantes naturais, o índigo e o alizarim, os quais tinham na extração um custo econômico alto; ou mesmo vitaminas, hormônios, feromônios, os quais são muito difíceis de serem isolados e ocorrem em quantidades diminutas na natureza.

Quando a natureza fornece um composto em quantidades suficiente, pode-se pensar que a síntese não terá nenhum significado, mas até mesmo nestes casos a síntese é de grande importância para a Química. Tradicionalmente a síntese de um composto tem sido considerada como a prova definitiva da estrutura do composto. De fato a síntese de uma molécula fecha o chamado *círculo mágico* (Figura 1), no qual a Química Orgânica Sintética, move-se em torno e compreende todos os três estágios.²

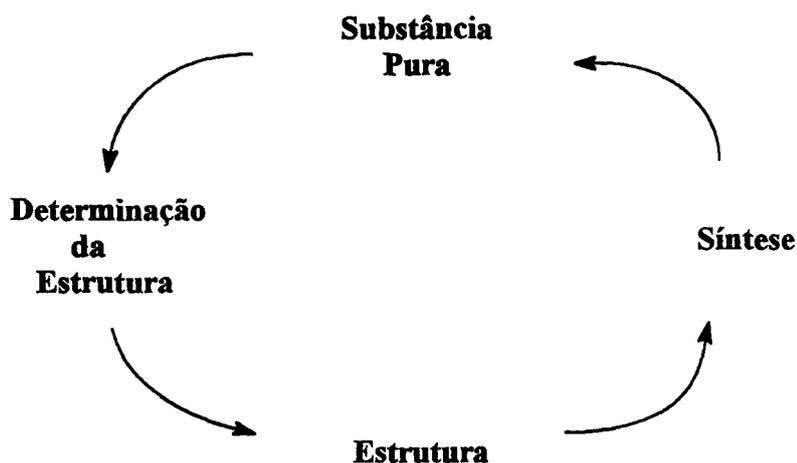


Figura 1 - Círculo mágico.

A síntese de compostos orgânicos mais ou menos complexos, implicam sempre em seqüências de passos que vão dos materiais de partida a molécula alvo. As condições experimentais afetam a conversão e rendimento de uma reação. Quando a seletividade de uma reação é almejada, o uso de elementos de controle apropriados, tais como efeitos de grupos volumosos, grupos protetores, grupos ativantes, controle conformacional, etc., se fazem necessário. Em síntese, são vários os tipos de seletividade:

- **Quimoseletividade:** É a reação seletiva de um grupo funcional em presença de diferentes grupos funcionais. Por exemplo, o $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$, o qual reduz seletivamente o halogênio de α -halocetonas, não reagindo com o grupo carbonila.³
- **Regioseletividade:** Refere-se a orientação do reagente à diferentes posições ou regiões da molécula ativadas similarmente por grupos funcionais idênticos ou similares.⁴ Por exemplo, é o íon formado pela remoção de um próton de um éster malônico, formando um híbrido ressonante (Figura 2). O ataque ao nucleófilo pode ser realizado pelo oxigênio ou pelo carbono.

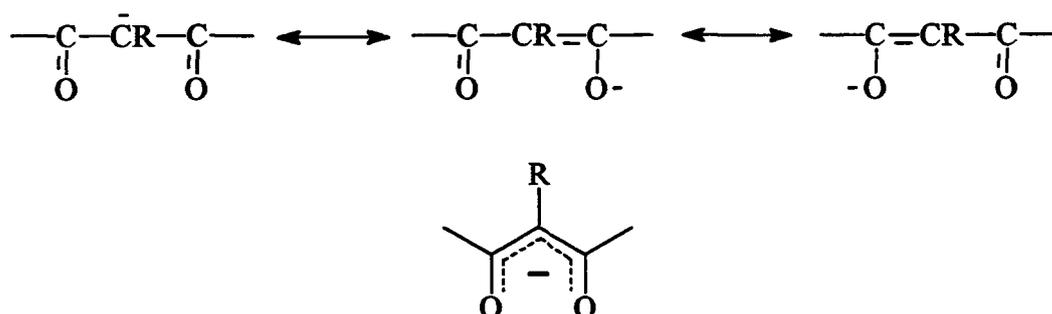


Figura 2 - Híbrido Ressonante.

- **Esterioseletividade:** É a reação química onde há a formação preferencial de um estereoisômero sobre outro. Se os estereoisômeros são enantiômeros fala-se de enantioseletividade e quantifica-se pelo excesso enantiomérico. Se eles são diastereoisômeros fala-se de diastereosseletividade. Em uma reação

estereoespecífica, um isômero leva a formação de um produto com determinada configuração, enquanto o outro isômero leva a formação do produto de configuração oposta.⁵

- *Enantiosseletividade*: Formação preferencial de um enantiômero (Figura 3).

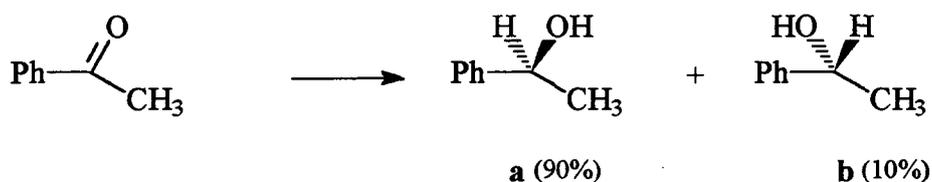


Figura 3 - Representação esquemática de uma reação enantiosseletiva

- *Diastereosseletividade*: Formação preferencial de um diastereômero (Figura 4).

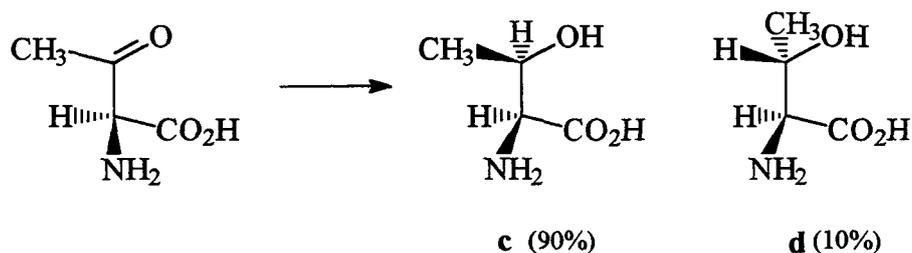


Figura 4 - Representação esquemática de uma reação diastereoseletiva.

A seqüência reacional de uma síntese pode ser linear ou convergente.² O rendimento total da síntese (Y) é o produto dos rendimentos parciais (y):

$$Y = \left[\frac{y}{100} \right]^n \quad (\text{onde } n \text{ é o número de passos})$$

Em uma síntese linear, \underline{Y} diminui rapidamente com o número de passos \underline{n} , resultando em perda do intermediário. Pelo contrário, a síntese convergente torna-se economicamente favorável, já que cada intermediário é obtido pela combinação de precursores, e a formação do intermediário mais dispendioso é retardada para os últimos passos da síntese. Além disso, na síntese convergente a demanda de intermediários é mais facilmente satisfeita, já que cada intermediário está muito próximo de reagente de partida.

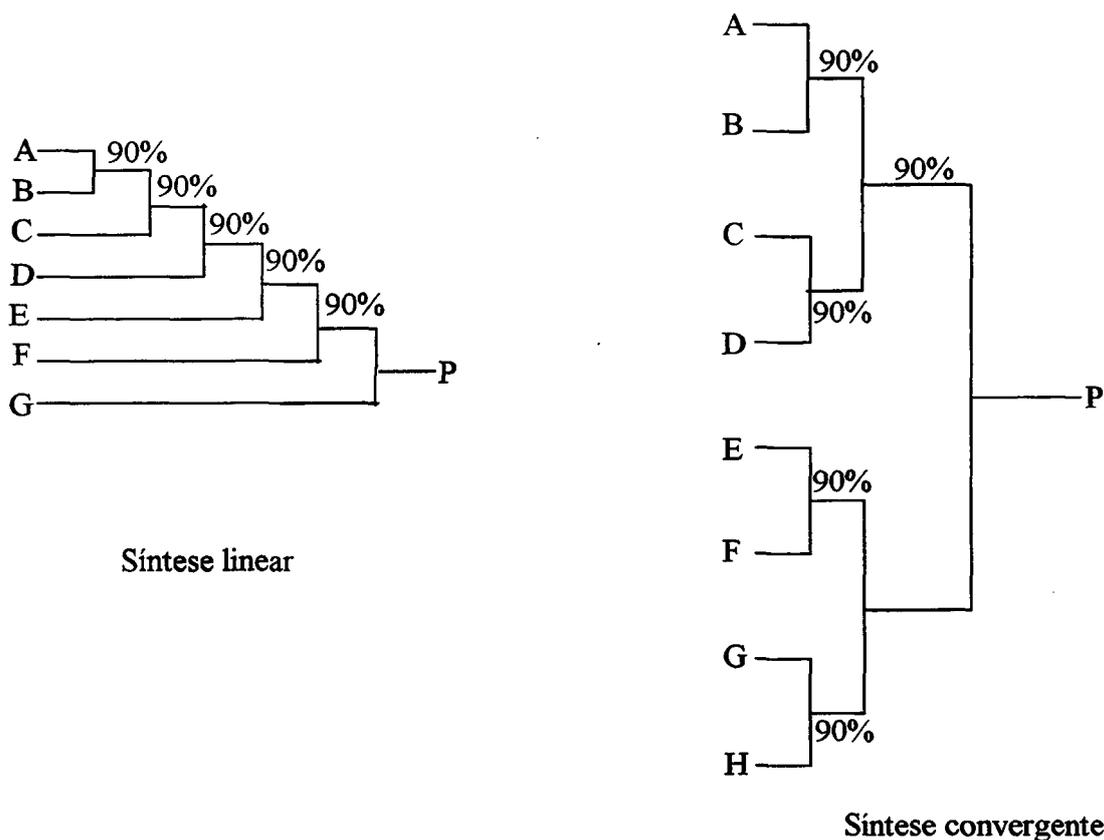


Figura 5 - Representação esquemática de síntese linear e síntese convergente com os valores de rendimento de cada etapa.

Com relação ao material de partida para uma síntese, a escolha deve ser direcionada ao que possua um esqueleto básico, que se aproxime ao máximo do material a ser sintetizado.

Com relação a síntese como um todo, não existe uma regra que garanta seu sucesso, entretanto existem arquétipos sintéticos que possibilitam obter-se métodos alternativos de se chegar a molécula alvo. Este processo consiste em fazer o caminho inverso ao caminho seguido no laboratório. Nestes métodos alternativos de planejar a síntese, a molécula alvo é submetida a algum tipo de degradação mental os quais formam sub-unidades estruturais chamadas “*synthons*”, que são degradados novamente e o processo se repete sob diferentes seqüências de intermediários que vão da molécula alvo aos possíveis materiais de partida. Em comparação ao processo utilizado em laboratório, Corey refere-se a este processo como *retrossíntese*.

De acordo com o formalismo de Corey, o processo *retrossintético*, através do qual o Químico orgânico estabelece o plano de síntese, implica na desconecção de algumas ligações. Como resultado da aplicação de uma *retrossíntese* forma-se o “*synthon*”, o qual após elaboração, constitui um precursor imediato para a síntese da molécula alvo.⁶

Os motivos que nos impulsionam a recorreremos à síntese de uma molécula são dos mais variados, desde a necessidade de obtê-la em quantidade desejada como um precursor, seja para a aplicação terapêutica ou para a aplicação tecnológica, ou mesmo com o objetivo de comprovação estrutural.

Neste trabalho, o método sintético é utilizado com o objetivo de obter moléculas especiais, que apresentem propriedades conhecidas como estado Líquido Cristalino.

2- CRISTAIS LÍQUIDOS

2.1- INTRODUÇÃO

O estudo dos Cristais Líquidos (CL) teve como ponto inicial os estudos do botânico austríaco Friedrich Reinitzer em 1888, o qual observou que o material conhecido como benzoato de colesterila (Figura 6) apresentava dois pontos de fusão distintos. Em seu experimento, Reinitzer aumentava a temperatura da amostra sólida e observava uma mudança do cristal para um líquido opaco. Com o continuar do aquecimento, ocorria uma nova mudança, desta vez para a um líquido transparente. Por ser este o primeiro trabalho, a Reinitzer é freqüentemente credenciado o título de descobridor de um novo estado da matéria - os *Cristais Líquidos*. A este estado de ordem molecular observado entre os dois pontos de fusão é denominado mesofase ou mesomorfo, enquanto que mesógeno é o nome dado ao composto capaz de gerar mesofase.^{7,8}

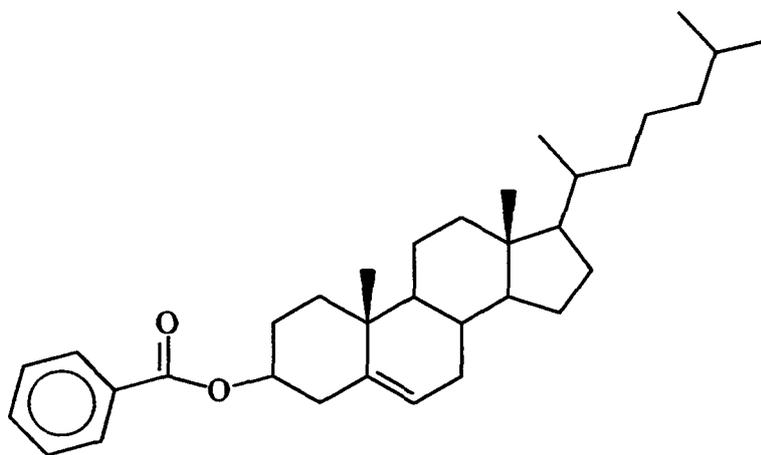


Figura 6 - Benzoato de colesterila.

Em um cristal anisotrópico, as ordens posicionais e orientacionais são de longo alcance nas três dimensões, enquanto que em uma mesofase a ordem orientacional é mantida, mas a ordem posicional somente em uma ou duas dimensões. As interações de longo alcance na mesofase determinam o aparecimento de ordem orientacional, devido a um alinhamento preferencial paralelo à direção anisométrica das unidades elementares geradoras do mesomorfismo. Assim, devido a ordem orientacional, os mesógenos alinhados apresentam propriedades anisotrópicas e preservam a fluidez do líquido, por violar a ordem posicional em pelo menos uma dimensão. É este dualismo de propriedades, aparentemente contraditório, que o termo Cristal Líquido tenta descrever (Figura 7).

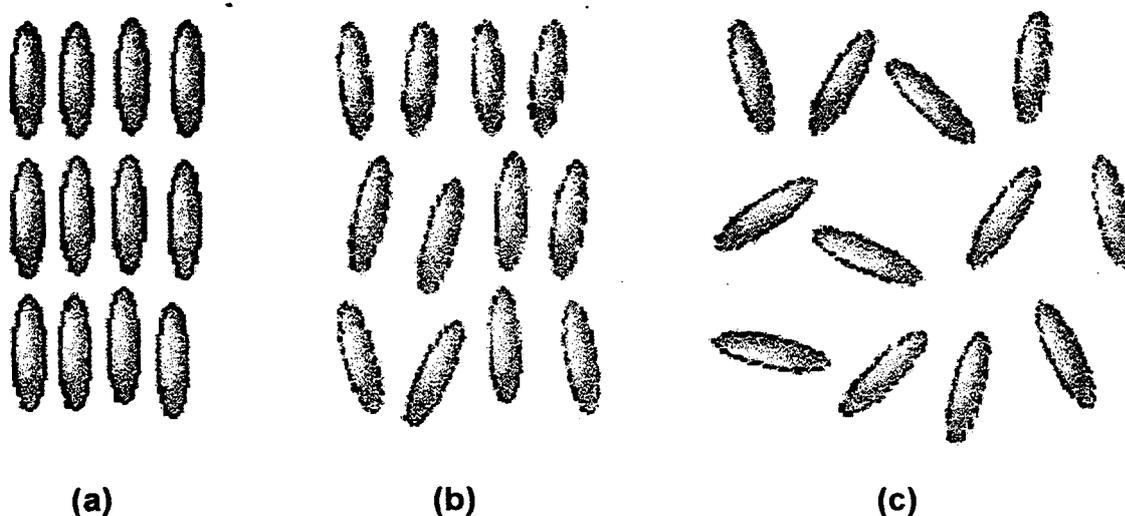


Figura 7 - Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido (7a), líquido cristalino (7b) e líquido isotrópico (7c).

O termo que quantifica a tendência que as moléculas possuem de se alinhar segundo uma direção geral é definido como parâmetro de ordem (S). A equação para determinar o parâmetro de ordem é:

$$S = (1/2) \langle 3 \cos^2\theta - 1 \rangle$$

Onde teta (θ) refere-se ao ângulo entre o diretor e o eixo molecular. Os valores típicos de parâmetros de ordem em cristais líquidos ocorrem entre 0,3 e 0,9.

A tendência das moléculas a se alinharem ao longo de um diretor leva a condição conhecida como anisotropia.

Os seguintes parâmetros descrevem a estrutura de um cristal líquido:

- Ordem Posicional
- Ordem Orientacional
- Orientação Molecular

A extensão pela qual uma molécula ou grupo de moléculas apresentam simetria translacional (isto é, elas movem-se juntas) é chamada de ordem posicional. A ordem orientacional descreve não somente como as moléculas estão organizadas em um sistema bidimensional, mas a orientação das ligações próximas ao centro de massa da molécula. Orientação molecular é a medida da tendência das moléculas a se alinhar ao longo de um diretor.

Muitos compostos líquido cristalinos exibem *polimorfismo* que é condição onde mais de uma mesofase são observadas. As mesofases são formadas por qualquer imposição de ordem em uma ou duas dimensões ou pela possibilidade da molécula apresentar algum grau de liberdade translacional.⁹

2.2 - CLASSIFICAÇÃO E ESTRUTURA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos podem ser classificados em duas categorias: *Cristais Líquidos Termotrópicos* e *Cristais Líquidos Liotrópicos*. Estas duas classes de cristais líquidos são distinguidas pelo mecanismo com que conduzem sua auto-organização.

Transições termotrópicas ocorrem em muitos cristais líquidos, e são definidas como sendo as transições que são induzidas termicamente. Isto é, pode-se obter

mesofase pelo aquecimento do sólido ou pelo resfriamento do líquido isotrópico. As transições termotrópicas podem ser classificadas em dois tipos:

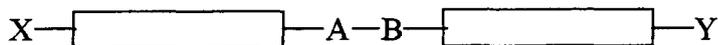
- **Transições *enantiotrópicas***: quando a mesofase é observada tanto no processo de aquecimento quanto no processo de resfriamento da amostra.
- **Transições *monotrópicas***: quando a mesofase é observada somente no processo de resfriamento da amostra.

Em comparação com as mesofases termotrópicas, as transições em cristais líquidos liotrópicos ocorrem pela influência do solvente e/ou da temperatura. Mesofases liotrópicas ocorrem como resultado da agregação induzida pelo solvente na forma de micelas. Mesógenos liotrópicos são geralmente anfifílicos, o que significa que eles são constituídos por uma parte liofílica (parte atraída pelo solvente) e uma parte liofóbica (parte repelida pelo solvente). Isto faz com que em presença de solvente, uma estrutura micelar seja formada com a parte liofílica direcionada para o solvente e a parte liofóbica direcionada para a parte interna da micela. Com a mudança da concentração da solução e variações de temperatura, eventualmente novas formas de micelas são alcançadas e novos estados líquidos cristalinos são obtidos. Um composto que apresenta termomesomorfismo e liomesomorfismo é dito anfotrópico (Figura 8).^{10, 11}

É conhecido um grande número de compostos químicos que exibem uma ou mais fases líquido cristalinas. Com relação a geometria molecular, existem duas classes de cristais líquidos termotrópicos: os *discóticos* (são formados por moléculas que possuem a forma de disco) e os *calamíticos* (são formados por moléculas que possuem a forma de um bastão).

Para exibir propriedades líquido cristalinas, os compostos orgânicos calamíticos necessitam possuir fatores estruturais essenciais.¹² Por exemplo, as moléculas devem ser alongadas e possuir certa rigidez.

Essas moléculas podem ser representadas por:



A representação esquemática pode ser dividida em três partes:

- Os grupos terminais X e Y, podem ou não ser os mesmos, em geral são cadeias alifáticas ou alcoxi lineares, ou ainda unidades globulares compactas tais como grupo nitro, cloro, bromo, ciano, etc..

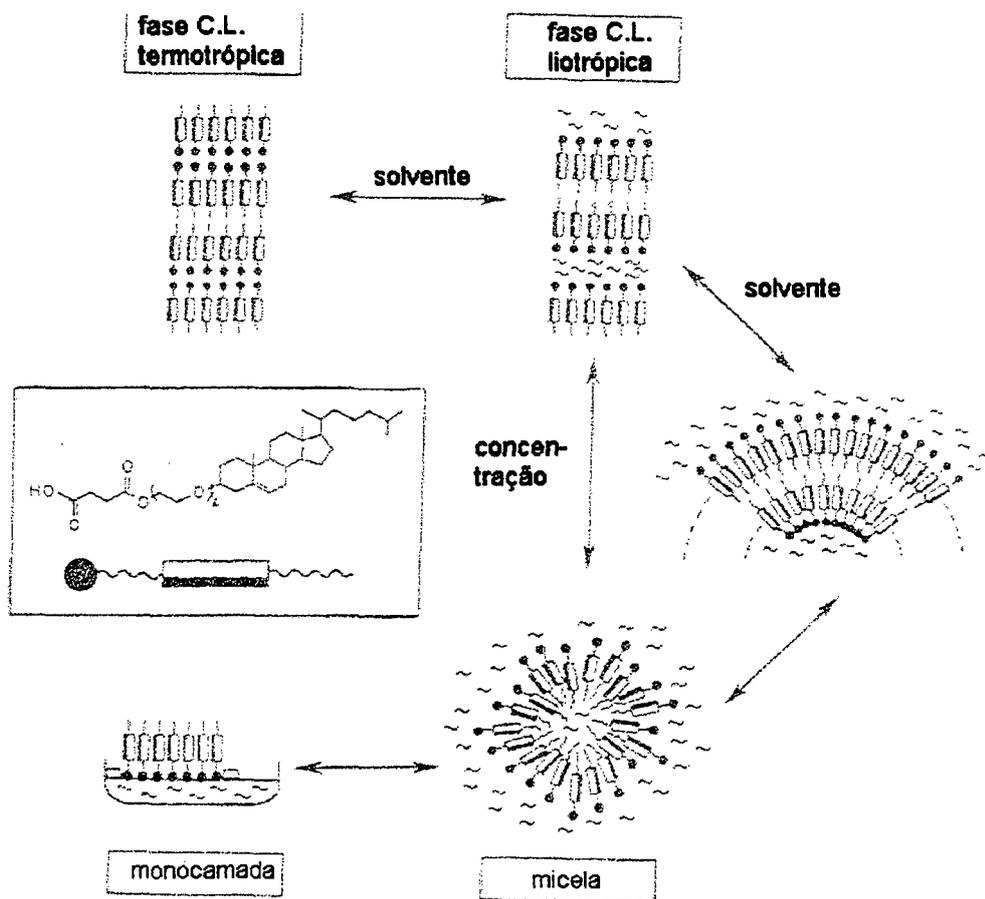


Figura 8 - Representação esquemática de mesofases liotrópicas

- Os grupos retangulares representam grupos polarizáveis responsáveis pela rigidez da molécula, sendo geralmente anéis aromáticos 1,4- dissustituídos.
- A unidade de conexão central, A - B, geralmente contém ligações múltiplas onde a rotação livre está restrita, de modo a conservar a rigidez e a linearidade das moléculas. Estas ligações múltiplas podem estar conjugadas com grupos fenila 1,4- dissustituídos, de modo a aumentar a anisotropia de polarização.¹³⁻²¹

A estrutura dos materiais *Discóticos* (Figura 9) é consideravelmente mais simples que a dos sistemas calamíticos. O núcleo em forma de disco é, comumente, aromático e em geral circulado por seis ou oito cadeias alquílicas.^{22,23}

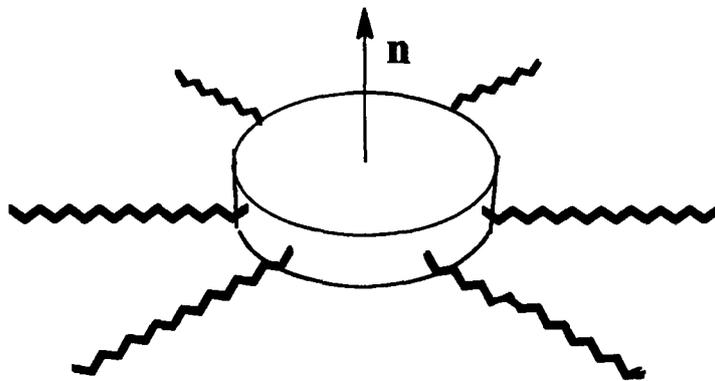


Figura 9 - Representação esquemática dos cristais líquidos discóticos.

Existe muitos tipos de estados líquido cristalinos, os quais são diferenciados pela ordem molecular dentro da mesofase .

2.3 - MESOFASE CALAMÍTIAS²⁴

2.3.1 - Fase Nemática (N): Na fase nemática as moléculas não apresentam ordem posicional, mas tendem a se alinhar ao longo de uma mesma direção. Na Figura 10, observa-se que as moléculas estão posicionadas verticalmente sem nenhuma ordem posicional, mas apresentam ordem orientacional.

2.3.2 - Fase Esmética: O estado esmético é outra mesofase distinta de substâncias líquido cristalinas. Moléculas nesta fase apresentam um grau de ordem translacional não encontrados na fase nemática. No estado esmético, as moléculas mantêm a simetria rotacional da mesofase nemática, mas também tendem a alinhar-se na forma de camadas. Um composto pode apresentar vários

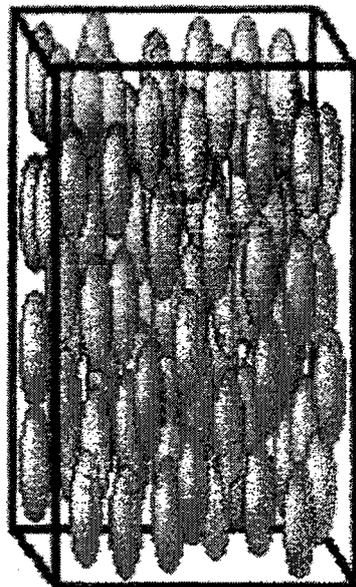


Figura 10 - Representação teórica da fase nemática.

tipos de mesofases esméticas, proveniente da grande variedade de possíveis arranjos dentro da camada. Aproximadamente 12 variações de mesofases esméticas já foram identificadas, entretanto, somente as mais comuns serão discutidas aqui.

Na mesofase **esmética-A** (S_A), o diretor da fase está perpendicular ao plano da camada esmético (Figura 11), não existe nenhuma correlação entre as camadas.

Similarmente, na mesofase **esmética-B** (S_B) o diretor da fase está perpendicularmente ao plano da camada, porém as moléculas encontram-se arranjadas na forma de hexágonos dentro das camadas (Figura 12). Não existe correlação entre camadas.

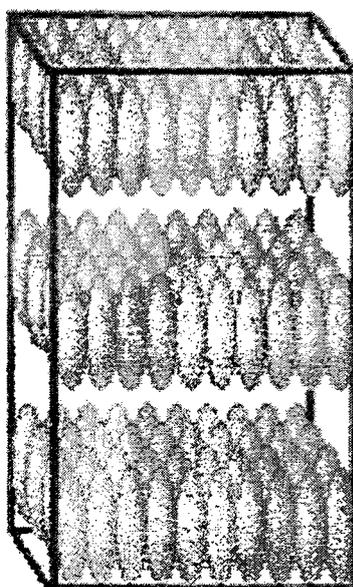


Figura 11 - Representação teórica da mesofase S_A .

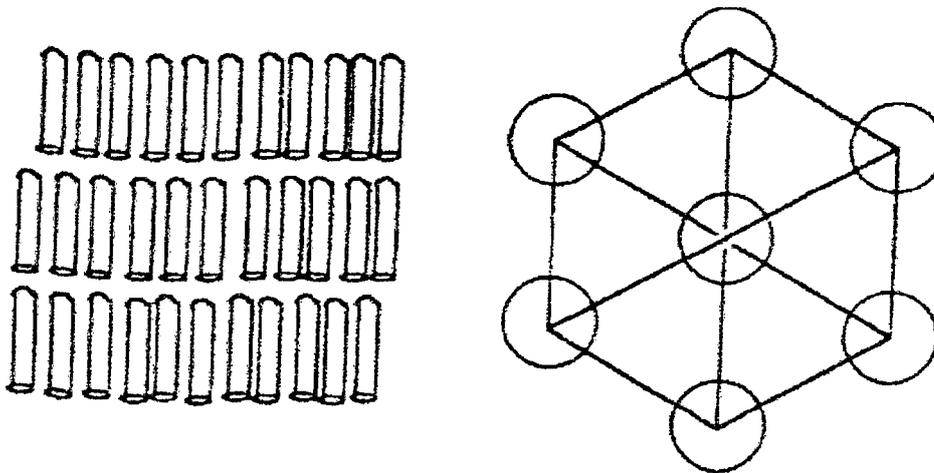


Figura 12 - Representação teórica da mesofase esmética-B.

Na mesofase esmética-C (S_C), as moléculas encontram-se de forma semelhante a mesofase esmética-A, porém, o diretor da fase encontra-se em um ângulo inclinado em relação ao plano da camada esmético (Figura 13).

A presença de um centro quiral na molécula faz com que a mesofase esmética-C seja designada por esmética C^* . As fases líquido cristalinas Nemáticas e Esmética-A são simétricas o suficiente para não permitir algum vetor de ordem, como a ferroeletricidade. As mesofases esméticas inclinadas, entretanto, podem apresentar a ferroeletricidade se elas possuírem um centro quiral. Consistente com a mesofase esmética-C, o diretor da fase forma um ângulo com respeito a camada esmética. A diferença é que este ângulo roda de camada em camada formando uma hélice. Analisando a mesofase Esmética-C quiral (S_C^*), o vetor médio dos longos eixos moleculares encontram-se inclinados em relação a camada normal z em um ângulo fixo. Como as moléculas apresentam rotação livre, formam a estrutura de um

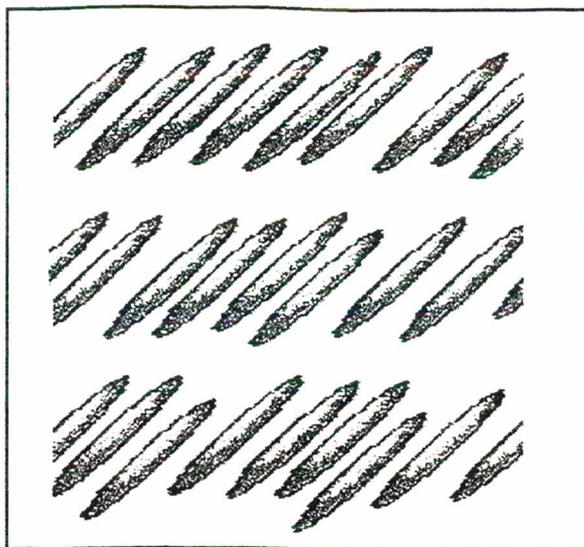


Figura 13 - Representação teórica da mesofase esmética-C.

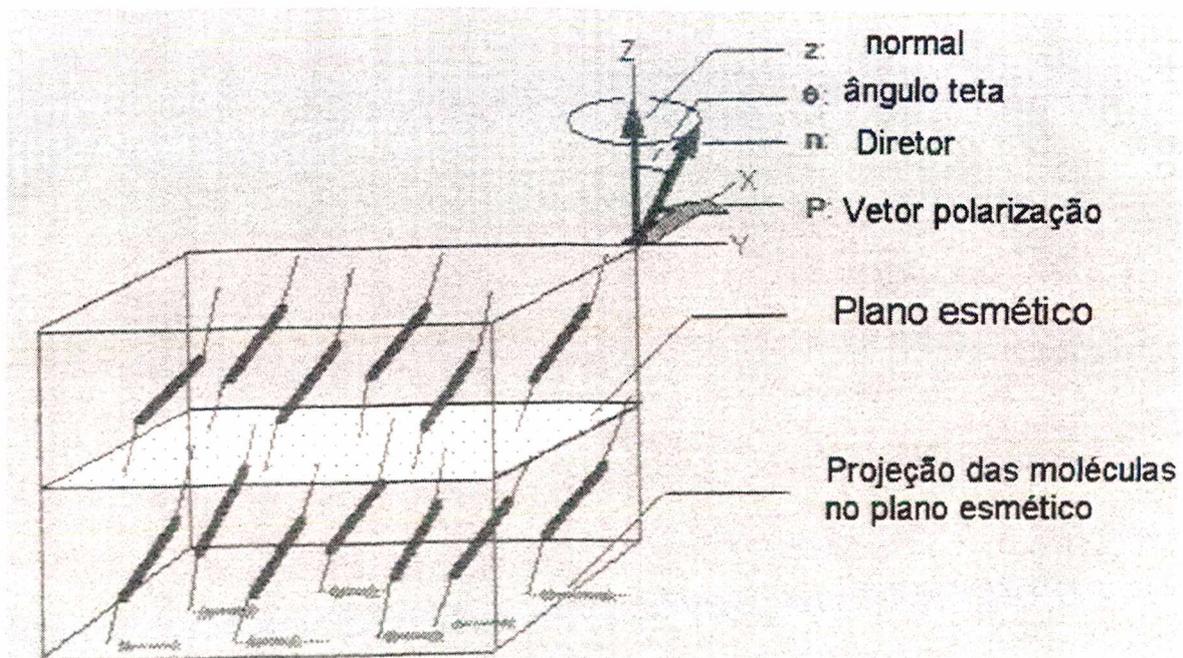


Figura 14 - Representação teórica da fase Esmética-C quiral.

cone inclinado. A fase tem um eixo de simetria C_2 perpendicular ao diretor molecular. As moléculas apresentam polarização espontânea ao longo de seus eixos. A magnitude da polarização depende da temperatura, geralmente diminui com a diminuição da inclinação da mesofase, chegando a valor zero na transição S_C-S_A . A Figura 14, mostra a geometria de uma fase Esmética- C^* .

Cristais líquidos ferroelétricos exibem uma espontânea hélice de polarização a distâncias macroscópicas. Desde que a junção da polarização para o campo aplicado é linear ao campo, os cristais líquidos ferroelétricos podem funcionar como interruptores rápidos (por volta de microsegundos). Esta propriedade confere aos cristais líquidos ferroelétricos uma vasta aplicação em eletroótica, como mostradores ou processadores.²⁵

Em algumas mesofases esmélicas, as moléculas encontram-se ordenadas entre camadas. Entretanto, ordem tridimensional não é observada. A mesofase Esmética-G é um exemplo deste tipo de arranjo molecular.

2.3.3 - Fase Colestérica ou Nemática Quiral. A adição de um centro quiral à estrutura de um mesógeno, modifica sensivelmente a fase nemática. O grupo quiral induz o arranjo molecular a apresentar uma torção macroscópica contínua e sobreposta à direção molecular preferida. O efeito é cumulativo e resulta em uma arquitetura helicoidal. Este tipo de estrutura confere a esta mesofase propriedades óticas muito especiais, tais como, reflexão seletiva da luz circularmente polarizada e poder rotatório milhões de vezes maior que substâncias opticamente ativas convencionais (Figura 15). O termo colestérico é usado para qualificar esta mesofase formada por derivados do colesterol, enquanto que, Nemático quiral (N^*) para os demais compostos que apresentam esta mesofases.

Uma importante propriedade dos cristais líquidos desta classe é o Pitch. O pitch é definido como a distância necessária para que o diretor de uma volta completa em torno de sua hélice.

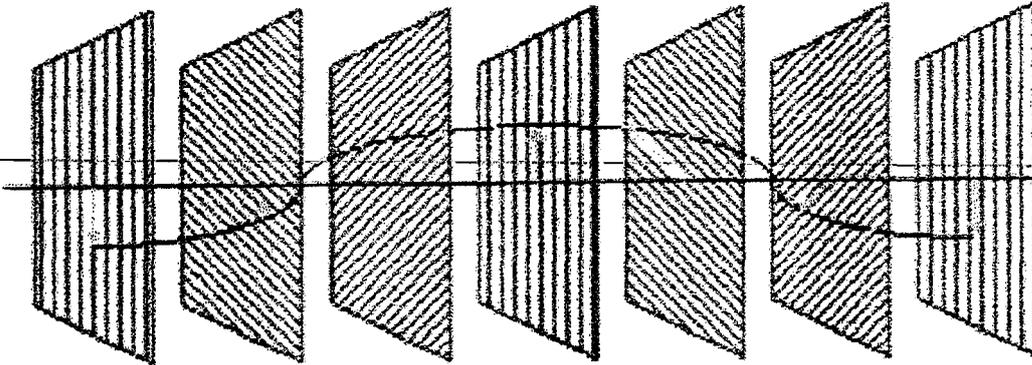


Figura 15 - Representação teórica do Pitch em uma mesofase nemática quiral.

2.4 - MESOFASES COLUNARES

Os cristais líquidos discóticos são diferentes de todos os demais, visto possuírem a forma de disco e não longos bastões. Este tipo de mesofase é caracterizado pelo empacotamento das moléculas na forma de colunas. As moléculas são empacotadas formando um arranjo cristalino bidimensional. A forma como estas colunas se ordenam proporciona a formação de novas mesofases.²⁶

2.4.1 - Fase discótica nemática (N_D): muito similar a mesofase nemática calamítica, as moléculas se encontram ao acaso sem ordem posicional, apresentam somente ordem orientacional. O diretor da fase encontra-se perpendicular ao eixo de maior anisotropia da molécula (Figura 16).

2.4.2 - Fase hexagonal colunar (D_h): as moléculas estão dispostas na forma de colunas com arranjo hexagonal. No entanto, modificações da disposição molecular pode levar a formação de novos tipos de mesofases com arranjos retangulares (Figura 16), oblíquas ou inclinadas.

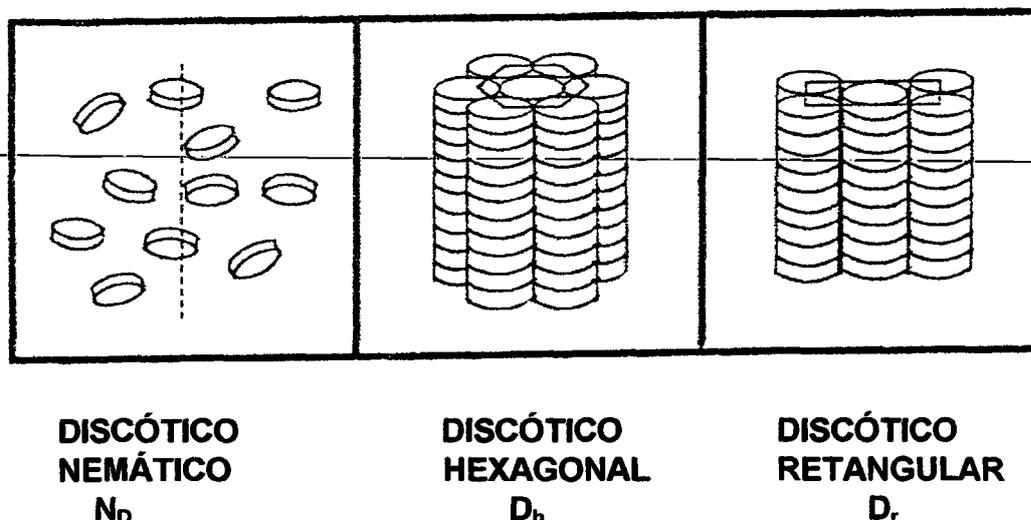


Figura 16 - Representação teórica das mesofases discóticas.

2.5 Determinação e Identificação do Estado Líquido Cristalino

Existem vários métodos que podem ser usados para determinar e identificar fases líquido cristalinas e suas transições. Os métodos mais comuns são a determinação óptica e a utilização de métodos calorimétricos usando DSC.

- Observação óptica: A existência do caráter líquido cristalino em uma substância pode ser detectada pela observação no microscópio de luz polarizada, mediante a observação do ponto de fusão do material. Se a substância é um cristal líquido enantiotrópico, ela é convertida no ponto de fusão em um fluido túrbido (se observado sem polarizadores cruzados), o qual persiste através de mudanças mesomórficas até tornar-se um líquido transparente na mudança para o líquido isotrópico. Na observação com polarizadores cruzados, a mesofase poder ser caracterizada por suas texturas e birrefringência. Para cristais líquidos monotrópico, a substância passa à líquido isotrópico transparente na fusão. Sob resfriamento, a

temperatura abaixo do ponto de fusão, a formação de mesofase é observada, apresentando as mesmas características de textura e birrefringência das mesofase enantiotrópicas.

- **Método calorimétrico:** A análise diferencial térmica é mais freqüentemente utilizada na determinação e identificação da mesofase. A identificação do tipo de transição está associada aos valores de energia envolvidos nas transições cristal-mesofase, mesofase-mesofase, mesofase-isotrópico, sendo que a primeira, envolve grandes valores de calor de transição, enquanto que, as outras transições envolvem menores valores de calor de transição.²⁷

2-6 Aplicação dos Cristais Líquidos

A aplicação dos cristais líquidos apresenta excelentes resultados não somente nas áreas de ciência e tecnologia, mas também em nossa vida diária. A aplicação deste tipo especial de matéria está apenas iniciando não obstante novas aplicações para problemas específicos com soluções efetivas nas mais diversas áreas serão encontradas.

Cristais líquidos nemáticos quirais refletem a luz com comprimento de onda igual ao pitch. Como o pitch depende da temperatura, a cor refletida também depende da temperatura. Portanto, cristais líquidos podem ser usados para monitorar mudanças de temperatura através da mudança de cor. Esta técnica é aplicada industrialmente para detectar circuitos defeituosos, e na área biomédica, para detectar tumores na pele. Baixa concentração de solventes como clorofórmio ou benzeno, podem mudar o pitch, o qual fornece um meio de determinar solventes.²⁸

Uma das maiores aplicações da tecnologia dos cristais líquidos é o uso em displays. Em computadores, relógio de pulso e calculadora de bolso, estes tipos de sensores são de extrema importância. Os displays de cristais líquidos funcionam

com controle seletivo de lugares específicos sobre uma tela, chamados pixels, que refletem ou não a luz.²⁹

3- HETEROCÍCLOS

A química dos heterociclos é um dos mais importantes ramos da química orgânica. Os Heterociclos ocorrem em toda a natureza, podendo ser encontrados em ácidos nucleicos, alcalóides entre outros compostos. Entretanto, heterociclos sintéticos são aplicados como herbicidas, fungicidas, inseticidas, corantes, condutores orgânicos e produtos farmacêuticos tais como drogas antiúlcera.³⁰

3.1 Furano e Tiofeno



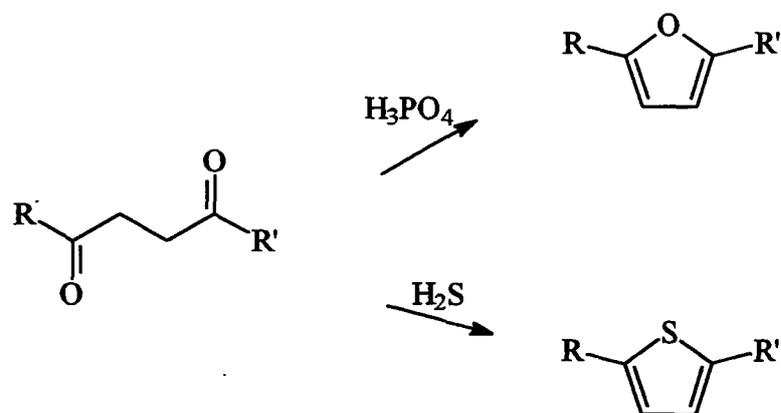
X = O Furano

X = S Tiofeno

Figura 17 - Representação esquemática do furano e tiofeno.

São compostos cíclicos heteroaromáticos de cinco membros. No furano o heteroátomo é o oxigênio e no tiofeno é o enxofre. A aromaticidade de tais compostos origina-se na delocalização de um par de elétrons do heteroátomo. A capacidade de liberar o par de elétrons para ser delocalizado é inversamente proporcional a eletronegatividade do heteroátomo. Desta forma, comparativamente, o furano é menos aromático que o tiofeno.

São preparados a partir da reação de compostos 1,4-dicarbonílicos com fragmentos possuidores do heteroátomo desejado (Esquema I). Sofrem reações de substituição eletrofílica aromática preferencialmente no carbono 2 ao carbono 3.³⁰



Esquema I

3.2 Isoxazol

Em 1888, Claisen sugeriu pela primeira vez a estrutura do isoxazol como sendo o produto da reação entre uma β -dicetona e hidroxilamina. Entretanto, a mais importante contribuição para a química dos isoxazóis foi dada por Quilico em 1946, quando estudou a formação de isoxazóis a partir de N-óxido nitrila e compostos insaturados.³¹

Os azóis possuem estrutura parente da família dos heterociclos 1,2-azóis, os quais apresentam um heteroátomo de nitrogênio e um segundo heteroátomo em relação 1,2 no anel de cinco membros. Nos isoxazóis, o segundo heteroátomo é o oxigênio (Figura 18).

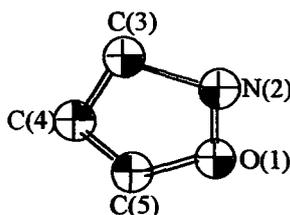


Figura 18 - Anel isoxazol

O sexteto aromático está completo pela delocalização de um par de elétrons do primeiro heteroátomo. Consequentemente, como na piridina, o átomo de nitrogênio dos 1,2-azóis possui um par de elétrons livre passivo de ser protonado. Entretanto, são significativamente menos básicos que a piridina, e ainda menos que os 1,3-azóis, em virtude do efeito eletrôn-retirador do heteroátomo adjacente. São geralmente preparados a partir de β -dicetonas em presença de hidroxilamina. Abaixo temos uma representação genérica dos métodos de preparação de isoxazóis.³²



A utilização do modelo de Hückel para o cálculo da aromaticidade indica que o núcleo isoxazol é consideravelmente menos aromático que outros anéis heterocíclicos de cinco membros, inclusive menos aromático que o furano.

Determinação da estrutura do isoxazol (Figura 18) por técnica de raio-X forneceu comprimento e ângulo de ligação.³³

Tabela I - Comprimento de ligação (Å) para o anel isoxazol.

O(1) — N(2)	1,406 (8)
N(2) — C(3)	1,334 (8)
C(3) — C(4)	1,429 (9)
C(4) — C(5)	1,361 (9)
C(5) — O(1)	1,351 (8)

Tabela II - Ângulo de ligação (graus) para o anel isoxazol.

N(2) — O(1) — C(5)	107,1(5)
N(2) — C(3) — C(4)	111,5 (6)
C(3) — C(4) — C(5)	102,7(5)
O(1) — C(5) — C(4)	112,4(6)
C(3) — N(2) — O(1)	106,4(5)

Os isoxazóis representam uma classe de compostos de grande aplicação. Em farmacologia, os isoxazóis são utilizados em penicilinas sintéticas, esteróides, agente antiinflamatório e outros. Os isoxazóis também são encontrados em compostos que apresentam atividade herbicida e fungicida. Isoxazóis têm também aplicação como semicondutores, em processos fotográficos, como inibidores da corrosão em fluídos e lubrificantes como também em explosivos.³⁰ Em modelagem molecular, isoxazóis 3,5-dissubstituídos são utilizados como conexão entre blocos, a fim de alterar a geometria e/ou polaridade da molécula.

4- OBJETIVOS

Com relação ao mesomorfismo dos cristais líquidos calamíticos, parece não haver dúvidas de que a anisotropia molecular é determinada pelos componentes do núcleo mesogênico (grupos polarizáveis e unidade de conexão central) e o comprimento das cadeias terminais que são variáveis importantes no controle da linearidade molecular e conseqüentemente, decisivos na formação do estado líquido cristalino. Na tentativa de determinar e quantificar a influências destes parâmetros no alcance do estado líquido cristalino, especialmente quanto o desvio da linearidade pode ser tolerado sem que haja instabilidade ou mesmo supressão da propriedade mesogênica, desenvolveu-se a seguinte estratégia:

- 1- A partir do feniciclohexeno (subunidade mesogênica presente em grande variedade de cristais líquidos comerciais, graças a sua superior estabilidade térmica, foto e eletroquímica, apresentando também baixos valores para a viscosidade e o ponto de fusão), e 4-hidroxiacetofenona (reagente de fácil acesso e possuidor de uma unidade mesogênica), introduzir uma unidade de conexão que permita alterar a linearidade nuclear entre grupos polarizáveis adjacentes;
- 2- Pela introdução de grupos selecionados (por exemplo, fenil, furano, tiofeno, isoxazol, carboxiisoxazol) ou alterações estruturais, explorar a possibilidade de recuperar, no núcleo, a linearidade geradora do mesomorfismo (Figuras 19 e 20).

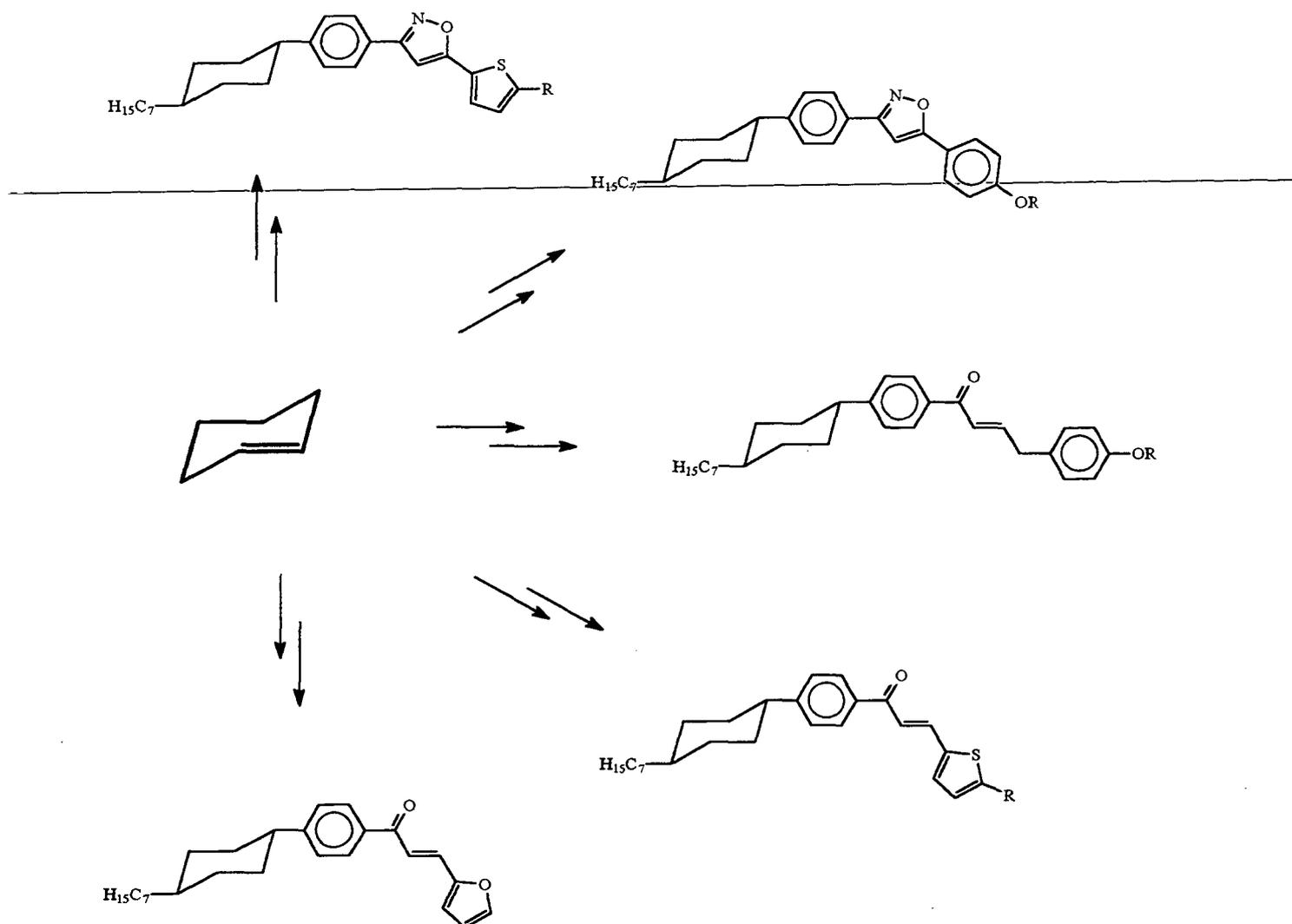


Figura 19 - Representação esquemática dos derivados do ciclohexano preparados.

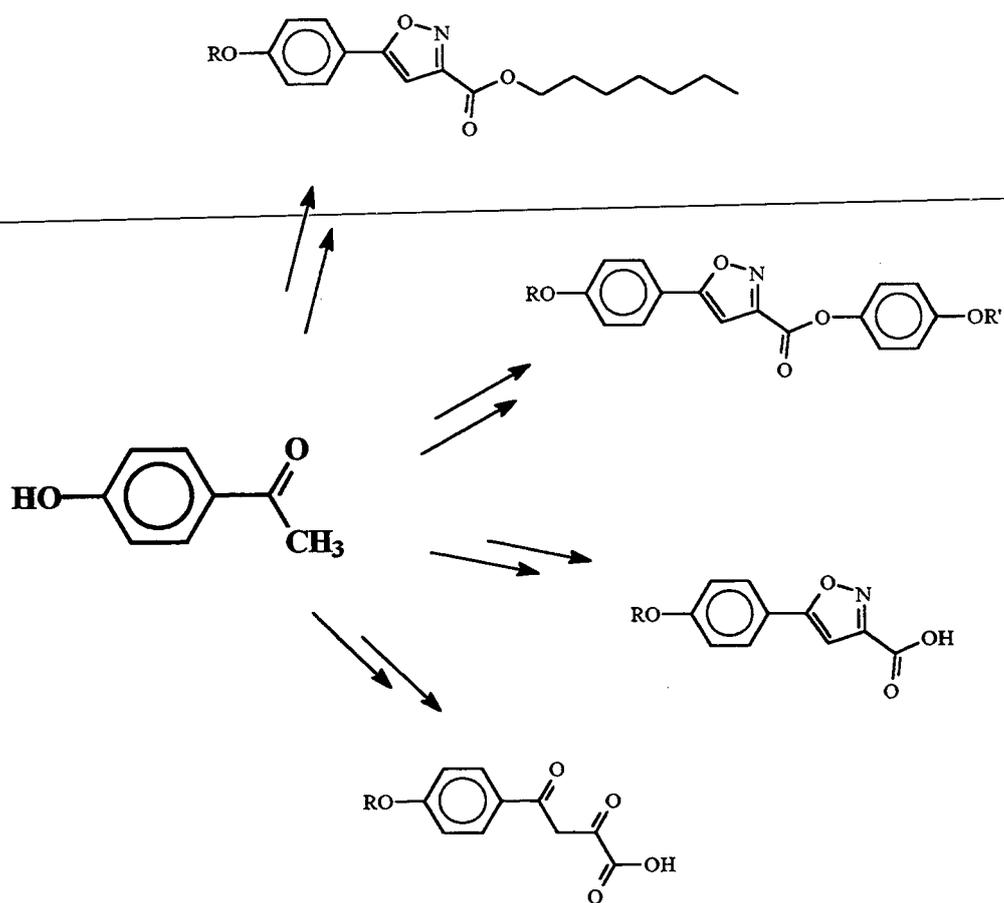
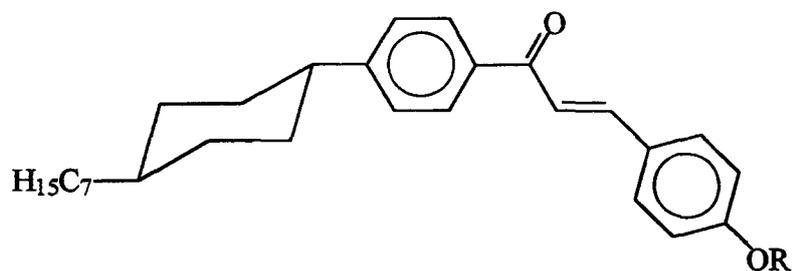


Figura 20 - Representação esquemática dos compostos derivados do 4-hidroxiacetofenona preparados.

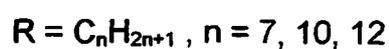
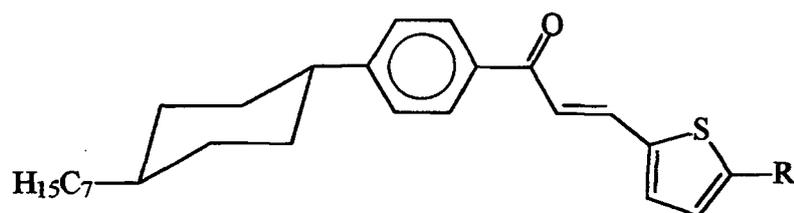
5- Metodologia

As metodologias de síntese descrita neste trabalho, foram realizadas ~~utilizando métodos sintéticos informados em literatura.~~ Entretanto, algumas modificações sintéticas foram necessárias para adequá-las às condições experimentais.

CAPÍTULO II

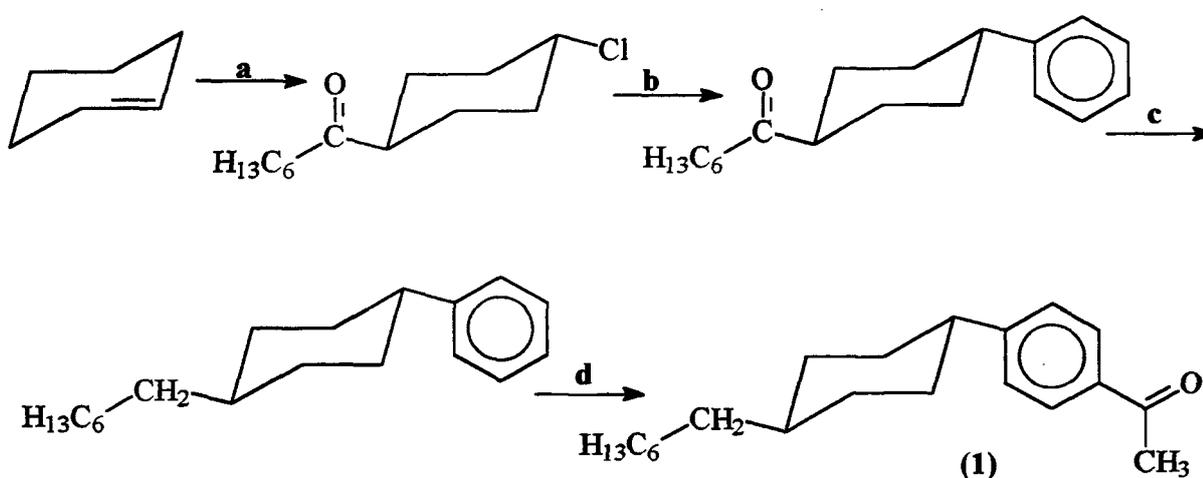
6- Resultados e Discussão**6.1- Síntese e Caracterização das Propriedades Mesomórficas de Moléculas Contendo Unidade de Conexão Enona 1,3-Dissubstituídas.****6.1.1 1-[4-(*trans*-4-*n*-Heptilciclohexil)fenil]-3-(4-*n*-alcoxifenil)-2-propen-1-ona.**

Série A

6.1.2 1-[4-(*trans*-4-*n*-Heptilciclohexil)fenil]-3-[2-(5-*n*-alquiltienil)-2-propen-1-ona.

Série B

A seqüência reacional utilizada na obtenção do *trans*-1-(4-acetilfenil)-4-n-heptilciclohexano (1) é descrito no Esquema II.³⁴ Em uma primeira etapa tem-se uma reação de acilação do tipo Friedel-Crafts entre uma olefina cíclica com o haleto de acila, formando um cátion intermediário, o qual sofre rearranjo com a migração de hidreto, que finalmente se combina com o íon cloreto, para formar o 4-cloro-1-acilciclohexano.



Esquema II. (a) RCOCl , AlCl_3 , CH_2Cl_2 ; (b) benzeno, AlCl_3 ; (c) NH_2NH_2 , KOH , dietileno glicol; (d) CH_3COCl , AlCl_3 , CH_2Cl_2 .

O produto trata-se sem isolamento prévio com benzeno e tricloreto de alumínio anidro, ocorrendo uma segunda reação tipo Friedel-Crafts. A seguir, isola-se o produto bruto e sem purificação, faz-se a redução mediante técnica de Wolf-Kishner. O produto é destilado e coletam-se três frações. A primeira ~ 12g entre 80 e 120°C, a segunda ~19g entre 120 e 133°C, e uma terceira fração 130g entre 133-138°C (a pressão de 0,05mmHg). A terceira fração possui aproximadamente 70% do *trans*-1-n-heptil-4-fenilciclohexano e é utilizada nas reações subseqüentes. A

etapa seguinte é uma reação de acilação de Friedel-Crafts, e o produto é isolado como um sólido cristalino. Este é recristalizado duas vezes em hexano obtendo-se cristais brancos de ponto de fusão 63,3-65,5°C, e rendimento de 25% com relação ao cloreto de n-heptila usado. A formação de um único isômero (*trans*) é confirmada através da análise dos espectros de Infra Vermelho e ^1H e ^{13}C - RMN.

No espectro de Infra Vermelho, observam-se as bandas características de cadeia alifática e alicíclica ($\nu_{\text{C-H}}$ em 2900 e 2850 cm^{-1}), do grupo carbonila ($\nu_{\text{C=O}}$ em 1675 cm^{-1}) e da ligação carbono-carbono do sistema aromático ($\nu_{\text{C=C}}$ em 1590 e 830 cm^{-1}).

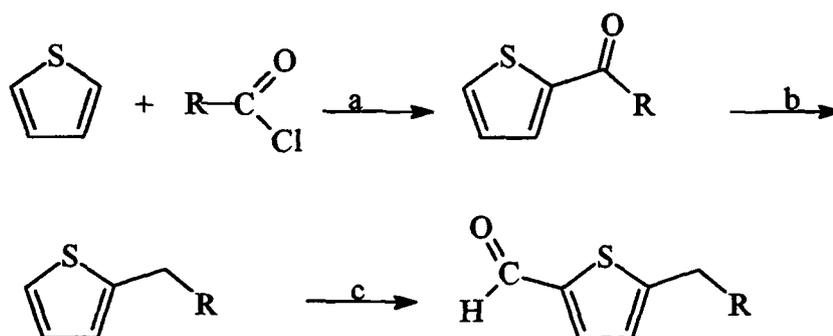
No espectro de ^1H RMN (200 MHz) em CDCl_3 usando TMS como referência (Figura 21) interna, observa-se um dubleto em 7,86 ppm de integração dois, com $J = 8,2\text{Hz}$, correspondendo a um conjunto de prótons do sistema aromático. Em 7,25 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,2\text{Hz}$, correspondendo ao outro conjunto de prótons do sistema aromático. Em 2,52 ppm um singleto de integração três, correspondendo ao grupo metil ligado a carbonila. Em 2,51 ppm um triplo tripleto de integração um, correspondente ao próton metino do anel ciclohexano. Em 1,87 ppm um multipletto de integração quatro correspondente a dois conjuntos de prótons metilênicos do anel ciclohexano. Em 1,25 ppm um multipletto de integração dois, correspondente aos prótons metilênicos restantes. Em 0,89 ppm um tripleto de integração três, com $J = 6,4\text{Hz}$, correspondente aos prótons da metila da cadeia alifática.

No espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) em CDCl_3 usando TMS como referência interna (Figura 21), observam-se 17 sinais dos quais, cinco correspondentes a cinco diferentes átomos de carbono do tipo sp^2 . Seus deslocamentos químicos são: 197,38 ppm (carboníla), 153,39 ppm e 135,02 ppm (dois carbonos quaternários do anel aromático), 128,47 ppm e 126,95 ppm (dois carbonos terciários do anel aromático) e doze sinais na região compreendida entre 44,68 ppm e 14,12 ppm correspondente a doze tipos diferentes de carbonos sp^3 .

Esta metodologia é descrita por T. Szczinski e se sobressai ao método descrito por Eindenschink,³⁵ o qual usa como substrato inicial 4-n-alkilciclo-

hexanona. Segundo o método proposto por Eindenschink, os substratos são obtidos em várias etapas, sendo que a última envolve reação de Grignard com ciclohexanona, sendo que o produto obtido é uma mistura de isômeros *cis-trans*. Finalmente estes devem ser separados por cromatografia para seguir em sua preparação o que conduz a baixos rendimentos e metodologia trabalhosa. O método utilizado não envolve a separação de isômeros *cis-trans*, e isola-se o composto final na forma pura como único isômero (*trans*), em virtude de sua baixa solubilidade no meio reacional.

O procedimento sintético utilizado na obtenção dos 5-n-alkiltienil-2-carboxialdeído é descrito no Esquema III.³⁶ Foram envolvidas três etapas nesta preparação, sendo que a primeira consiste em uma reação de acilação Friedel-Crafts. A segunda etapa é uma redução tipo Wolf-Kishner e a terceira etapa é uma reação de formilação tipo Vilmeier-Haack.



Esquema III. (a) P_2O_5 , benzeno; (b) NH_2NH_2 , etilenoglicol, KOH; (c) POCl_3 , DMF.

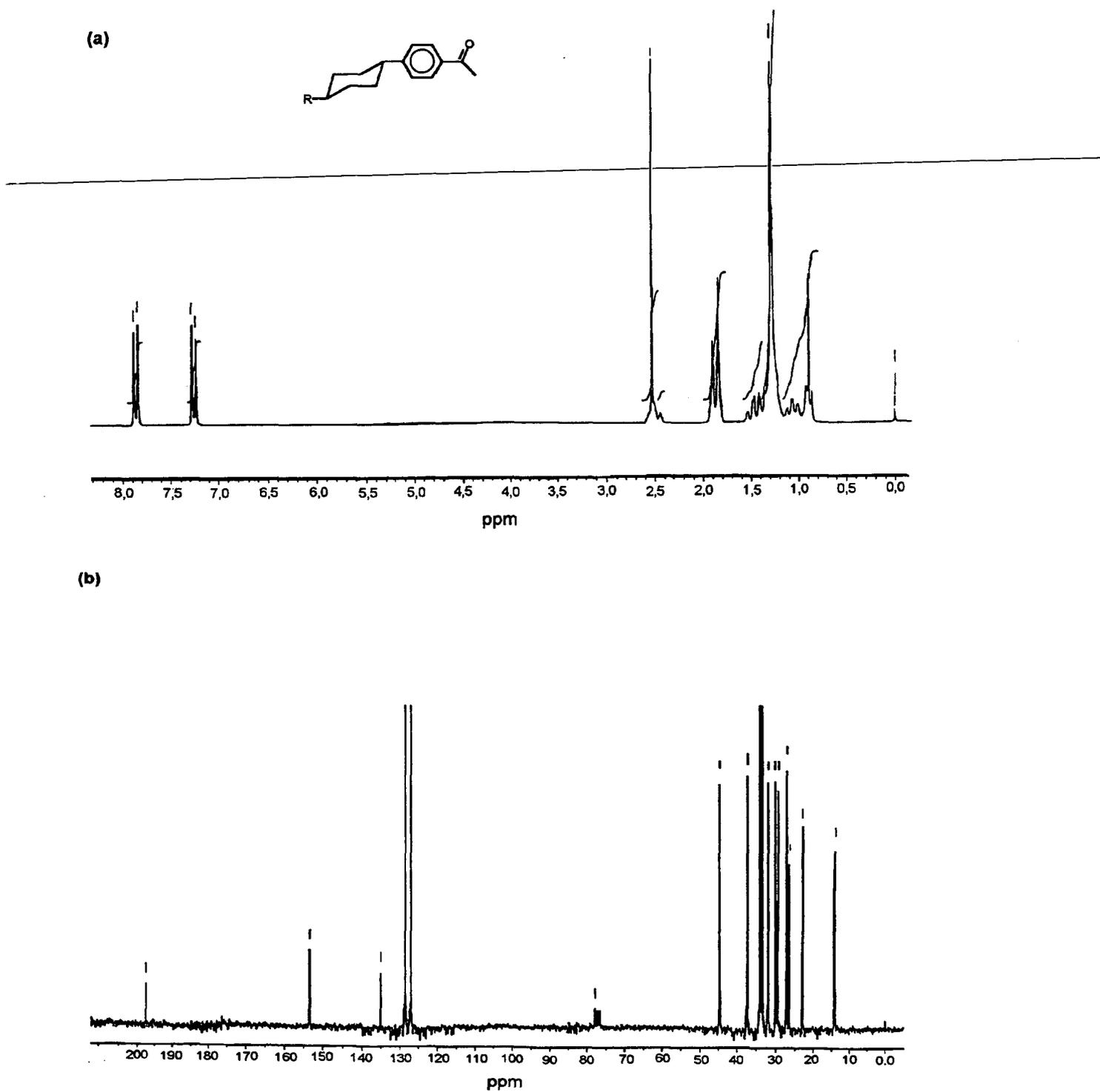


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H e ^{13}C do composto *trans*-1-(4-acetilfenil)4-n-heptilciclohexano.

As etapas sintéticas foram acompanhadas por espectroscopia de Infra Vermelho. Observa-se o surgimento da carbonila após a acilação, o desaparecimento da carbonila em 1660cm^{-1} com a redução, e para a formilação, o surgimento da banda referente a carbonila em 1665cm^{-1} , junto com as correspondentes bandas de Fermi características de aldeídos, na região de $2750\text{-}2700\text{cm}^{-1}$ (Figura 22).

O espectro de ^1H RMN (200 MHz) em CDCl_3 usando TMS como referência externa para o composto 2-formil-4-heptiltiofeno observa-se em 9,75 ppm um singlete de integração um correspondente ao hidrogênio ligado a carbonila. Em 7,56 ppm um dubleto de dubleto de integração um, com $J = 3,75$ Hz, correspondente a um dos prótons do anel tiofeno. Em 6,85 ppm um multiplete de integração um correspondente ao outro próton do anel tiofeno. Em 2,8 ppm um tripleto de integração dois, com $J = 7,39$ Hz, correspondente aos prótons do grupo metileno ligado ao anel tiofeno. Em 1,64 ppm um quinteto de integração dois, com $J = 7,12$ Hz, correspondendo ao metileno da cadeia alifática. Em 1,25 ppm um multiplete de integração oito correspondente aos prótons metilênicos da cadeia alifática. Em 0,85 ppm um tripleto de integração três, com $J = 6,41$ Hz, correspondente aos prótons do grupo metila. Os 4-alcoxibenzaldeído foram preparados a partir do 4-hidroxibenzaldeído sob condição de eterificação de Williamson.³⁷

A metodologia sintética utilizada na obtenção dos homólogos relativo as séries **A** e **B** está descrita no Esquema IV. Envolve a reação clássica de obtenção de cetonas α,β -insaturadas (reação de Claisen-Schmidt), o qual consiste em uma reação de condensação entre um aldeído aromático e uma arilcetona na presença de hidróxido de sódio. Na primeira etapa, ocorre a adição do nucleófilo (gerado no composto cetônico em meio básico) ao carbono carbonílico do aldeído aromático. O intermediário hidroxiketona desidrata espontaneamente formando o composto carbonílico α,β -insaturado.³⁸ Há uma formação preferencial da ligação dupla em

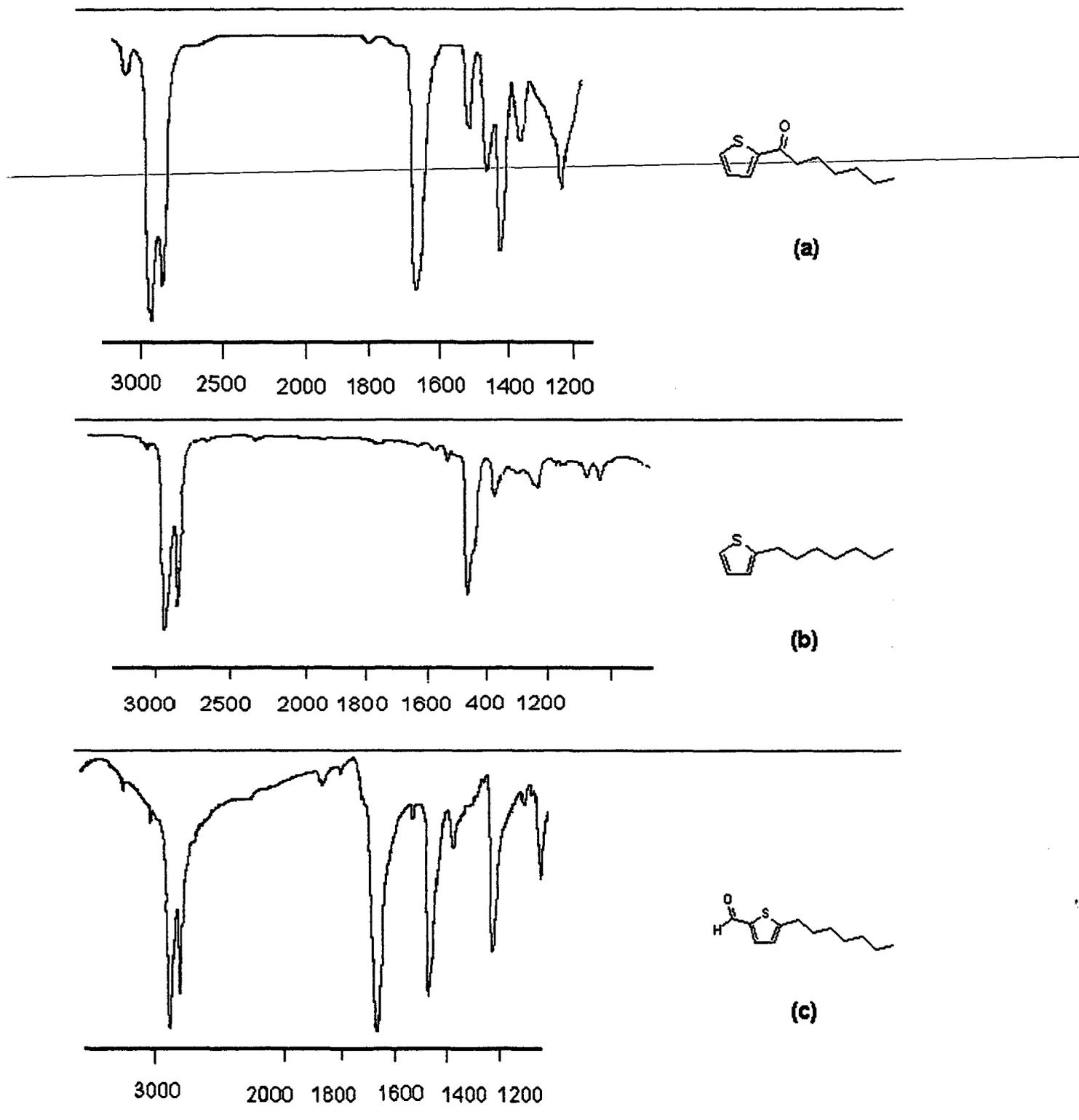


Figura 22. Espectros de I.V. utilizados no acompanhamento da síntese do composto 2-formil-4-heptiltiofeno.

A confirmação estrutural dos compostos das séries foram feitas por técnicas espectroscópicas de Infra Vermelho e ^1H RMN e ^{13}C RMN.

O espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) do composto 1-[4-(*trans*-4-n-heptilciclo-hexil)fenil]-3-(4-n-octiloxifenil)-2-propen-1-ona **3** (Série A), (Figura 23) apresentou: em 7,95 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,3\text{Hz}$, correspondente aos prótons aromáticos vizinhos a conexão enona. Em 7,77 ppm um dubleto de integração um, com $J = 15,6\text{Hz}$, correspondente ao próton metínico vizinho a carbonila. Em 7,56 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,7\text{Hz}$, correspondente ao outro conjunto de prótons do anel aromático vizinhos ao grupo terminal alcoxi. Em 7,45 ppm um dubleto de integração um, com $J = 15,6\text{Hz}$, correspondente ao grupo metino ligado ao anel aromático. Em 7,30 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,3\text{Hz}$, correspondente aos prótons aromáticos vizinhos ao carbono da conexão enona. Em 6,92 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,7\text{Hz}$, correspondente aos prótons aromáticos vizinhos ao grupo ciclohexil. Em 3,97 ppm um tripleto de integração dois, com $J = 6,5\text{Hz}$, correspondente aos prótons metilênicos ligados ao oxigênio. Em 2,52 ppm um triplo tripleto de integração um, correspondente ao próton metínico ligado ao anel aromático. Em 1,4 ppm um multiplete de integração 33 correspondente aos prótons metilênicos e ao próton metínico. Em 0,88 ppm um tripleto de integração 6, correspondente aos prótons metílicos.

O espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) (Figura 23) observam-se 11 sinais na região de 189,97 a 114,86 ppm correspondendo aos 11 diferentes átomos de carbono do tipo sp^2 . Em 68,15 ppm encontra-se o carbono sp^3 cadeia alquílica ligado ao oxigênio. Na região de 44,75 a 14,13 ppm observa-se 15 sinais dos correspondentes 18 diferentes átomos de carbono sp^3 sendo que 3 deles são acidentalmente equivalentes.

O espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) do composto 1-[4-(*trans*-4-n-heptilciclohexil)fenil]-3-[2-(5-dodeciltienil)]-2-propen-1-ona **8** (Série B), (Figura 24) apresentou: em 7,88 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,1\text{Hz}$, correspondente ao conjunto de prótons aromáticos vizinhos a carbonila. Em 7,82

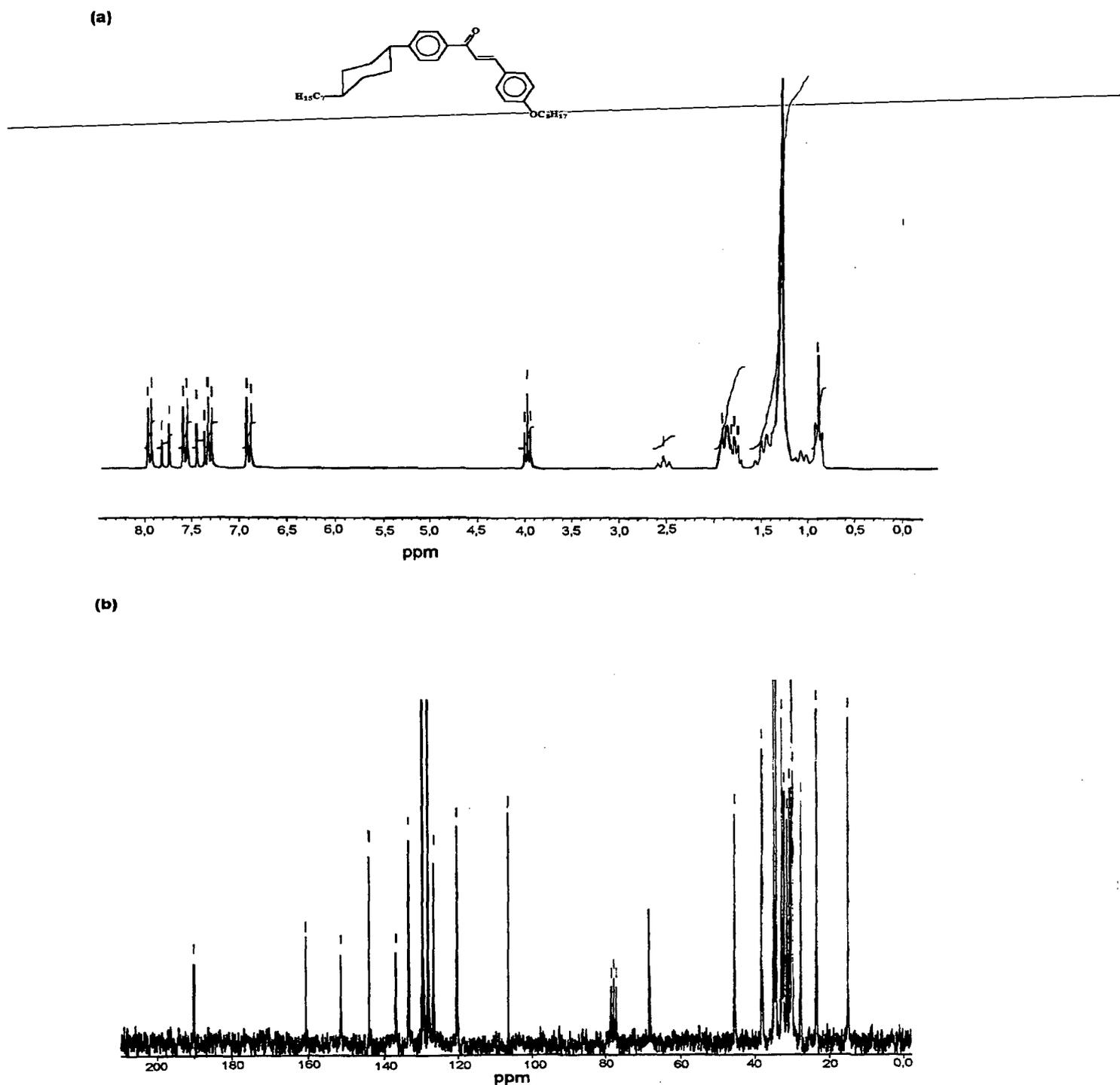
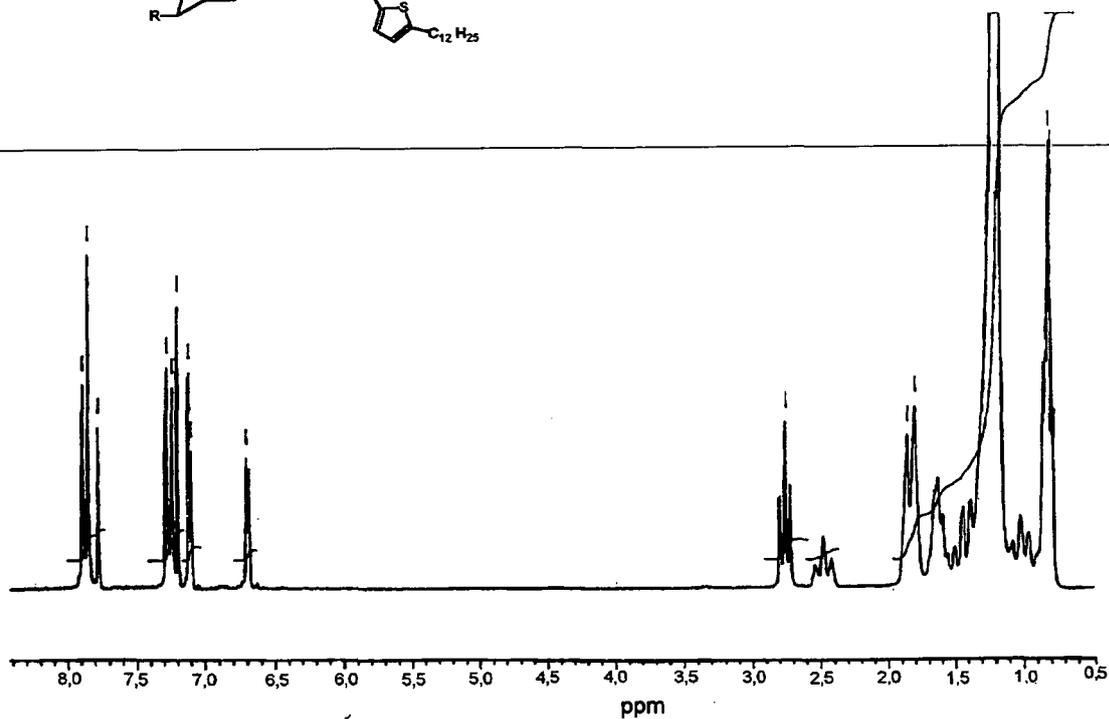
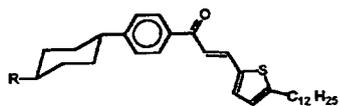


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) do composto 1-[4-(trans-4-heptilciclohexil)-fenil]-3-(4-octiloxifenil)-2-propen-1-ona.

(a)



(b)

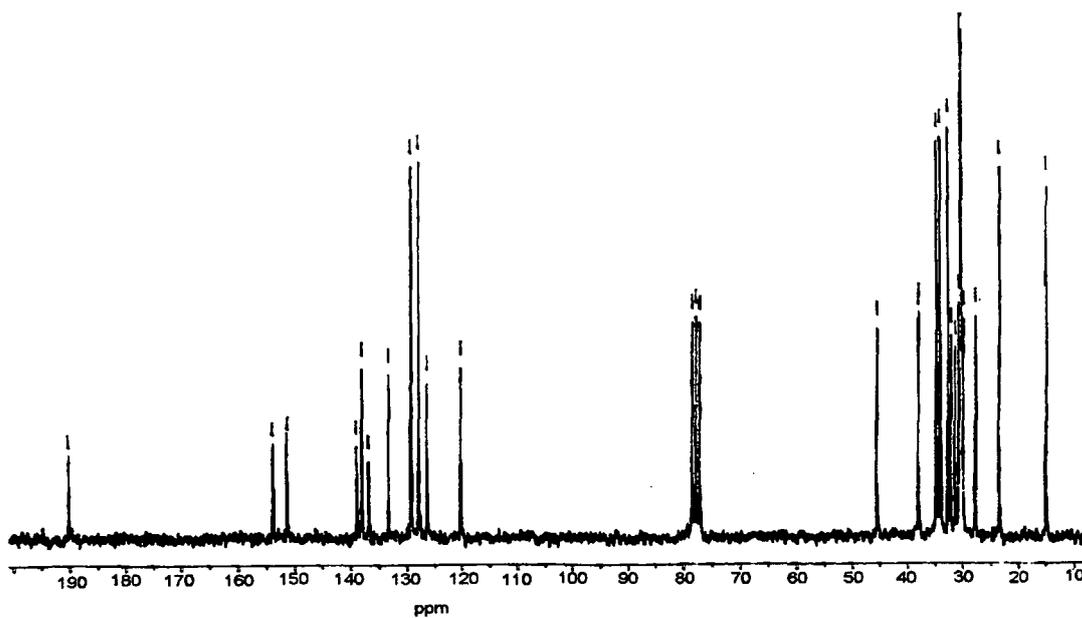


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H (a) e ^{13}C (b) do composto 1-[4-(trans-4-heptilciclohexil)fenil]-3-[2-(5-dodeciltienil)]-2-propen-1-ona.

ppm um dubleto de integração um, com $J = 15,6\text{Hz}$, correspondente ao próton vinílico vizinho a carbonila. Em 7,27 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,1\text{Hz}$, correspondente ao outro conjunto de prótons aromáticos. Em 7,17 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 15,6\text{Hz}$, correspondente ao outro prótons vinílico. Em 7,12 ppm um dubleto de integração um, com $J = 3,5\text{Hz}$, correspondente a um dos prótons do anel tiofeno. Em 6,71 ppm um dubleto de integração um, com $J = 3,5\text{Hz}$, correspondente ao outro próton do anel tiofeno. Em 2,78 ppm um tripleto de integração dois, com $J = 7,3\text{Hz}$, correspondente aos prótons do grupo metileno ligado ao tiofeno. Em 2,53 ppm um triplo tripleto de integração um, correspondente ao próton metino do anel ciclohexano ligado ao anel aromático. Em 1,45 ppm um multipletto de integração 41, correspondente aos prótons metilênicos das cadeias alifáticas e alicíclicas. Em 0,84ppm um multipletto de integração seis, correspondente às metilas das cadeias alifáticas.

O espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) (Figura 24) observam-se 11 sinais na região de 190,10 a 120,14 ppm correspondendo aos 11 diferentes átomos de carbono do tipo sp^2 . Na região de 45,41 a 14,78 ppm observa-se 15 sinais dos correspondentes 23 diferentes átomos de carbono sp^3 sendo que 8 deles são acidentalmente equivalentes.

Os compostos das séries **A** e **B** foram preparados, pela necessidade de conhecermos mais a respeito do quanto o desvio da linearidade pode ser tolerado sem que o comportamento mesomórfico seja suprimido. As Tabelas III e IV apresentam as temperatura de fusão dos compostos das respectivas séries.

Análise das temperaturas de fusão das séries **A** e **B** mostraram que em nenhum homólogo ocorreu a formação de mesofase. Verifica-se pequena variação do ponto de fusão em função do comprimento da cadeia lateral.

Tabela III- Temperatura de fusão (°C) dos compostos da série A.

Composto	n	K		I
2	7	*	110-112	*
3	8	*	109-111	*
4	9	*	99-100	*

Tabela IV- Temperatura de fusão (°C) dos compostos da série B.

Composto	n	K		I
6	7	*	85-87	*
7	10	*	84-86	*
8	12	*	83-85	*
5	0	*	115-116	*
9	-	*	89-90	*

A ausência de propriedade mesomórficas nestas duas séries as quais contém a unidade mesogênica fenilciclohexano, deve-se em grande parte a presença da unidade de conexão enona. Esta conexão apresenta um desvio da linearidade que inibe a formação da mesofase. Este desvio pode ser calculado mediante modelos moleculares ou modelagem molecular de forma razoável, ou pela resolução estrutural via difração de raios-X. A disponibilidade dos compostos das séries A e B na forma de cristais adequados para a resolução cristalográfica não foi possível. Para tanto, investiu-se na síntese e obtenção de um mono cristal, que contenha a unidade de conexão enona, adequado para resolução da estrutura cristalina. Desta

forma, obtém-se parâmetros confiáveis de ângulos, comprimento de ligação e coplanaridade do sistema, de modo a quantificar o desvio da linearidade.

O composto 1,3-(2,2'-ditiênil)-2-propen-1-ona (Figura 25) foi escolhido como modelo para o estudo da conexão enona. Este composto foi preparado através da condensação entre o 2-formiltiofeno e 2-aciltiofeno nas condições descritas anteriormente. Sua purificação e crescimento de cristais para o estudo de difração de raios-X foi realizada em etanol.

A estrutura cristalina para este composto mostrou uma conformação *s-cis* ao redor da conexão enona, sendo que a ligação dupla (C=C) apresenta uma geometria *trans*. A cela unitária está composta por duas moléculas com características geométricas muito similares. A maior distinção entre elas está na diferença dos ângulos diedros entre os dois anéis tiofenos, sendo 10.1(6) e 1,7(6)° para a molécula 1 e 2 respectivamente.

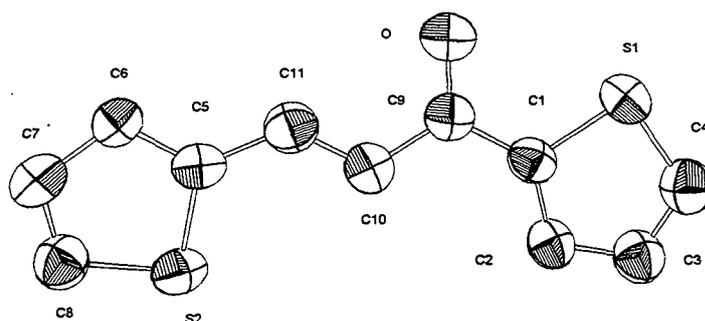
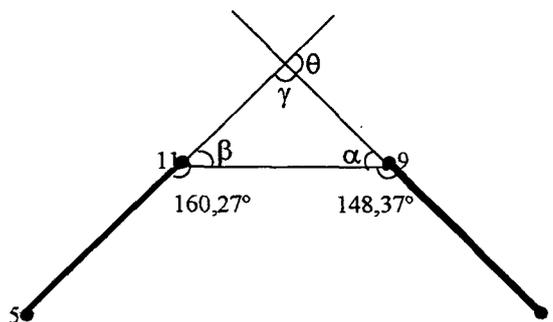


Figura 25. Representação ORTEP da molécula do 1,3-(2,2'-ditiênil)-2-propen-1-ona com identificação dos átomos.

Visto que não existe uma diferença angular significativa entre os planos que contêm os anéis tiofeno, pode-se considerar que eles sejam iguais, isto permite fazer os cálculos do desvio da linearidade, contudo, esta diferença é possível de ser medida, correspondendo a 3,76°. Analisando o ângulo formado entre as ligações

nos átomos 5-11-9 que corresponde a $160,27^\circ$ e o ângulo entre as ligações dos átomos 1-9-11 que é de $148,37^\circ$, pode-se determinar o quanto a conexão entre os dois anéis desvia o sistema da linearidade.

Na resolução de raio-X observam-se duas moléculas com ângulos de torção diferentes, para a primeira o ângulo de desvio (θ) é de $51,36^\circ$ e para a segunda molécula é de $54,89^\circ$. Os valores de desvio de linearidade obtidos para os sistemas β -dicetona³⁹ e isoxazol⁴⁰ por difração de raios-X e para o sistema pirazol⁴¹ por métodos teóricos são apresentados na Figura 26.



$$\alpha = 180 - 160,27^\circ = 19,73^\circ$$

$$\beta = 180 - 148,37^\circ = 31,63^\circ$$

$$\gamma = 180 - (\alpha + \beta) = 128,64^\circ$$

$$\theta = 180 - \gamma = 51,36^\circ$$

$$\theta = 51,36^\circ$$

Pela comparação dos sistemas enona, isoxazol e pirazol, observa-se uma diferença muito grande no ângulo de desvio da linearidade, o que justificaria a não ocorrência de mesomorfismo em mesógenos com conexão enona. Entretanto, quando comparamos com a conexão β -dicetona, a qual apresenta um desvio da linearidade muito próximo do valor encontrado em nosso sistema, são coerentes as observações, contudo, sistemas que possuem a conexão β -dicetonas permitem a

formação de mesofases.⁴² Portanto, o desvio da linearidade para estes sistemas não é o único fator ou efeito que influi na formação de mesomorfismo.

A interpretação destes resultados nos levam a propor a existência de um segundo efeito. Não se trata apenas de desvio da linearidade, mas também, a existência de confôrmeros que estabilizam o mesomorfismo e confôrmeros que desestabilizam o mesomorfismo (Figura 27). A rotação livre ao redor da ligação C-C no sistema enona, permite a formação de duas estruturas conformacionais *s-cis* e *s-trans*. O confôrmero *s-cis* apresenta um desvio da linearidade mais acentuado que o observado nas β -dicetonas, que possuem uma ligação hidrogênio intramolecular restringe o número de isômeros conformacionais. Portanto, uma população significativa deste confôrmero, será a responsável pela inibição do mesomorfismo.

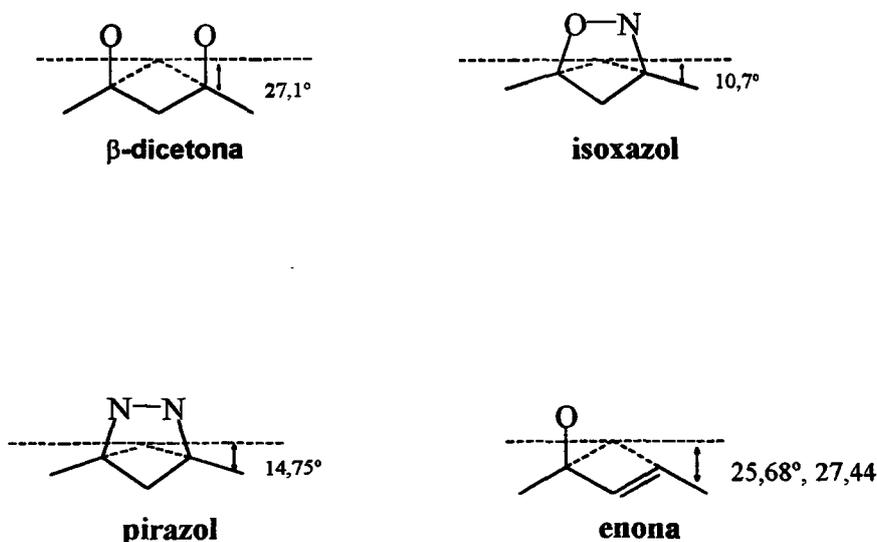


Figura 26. Desvio da linearidade de β -dicetonas, isoxazóis, pirazóis e cetona α,β -insaturada.

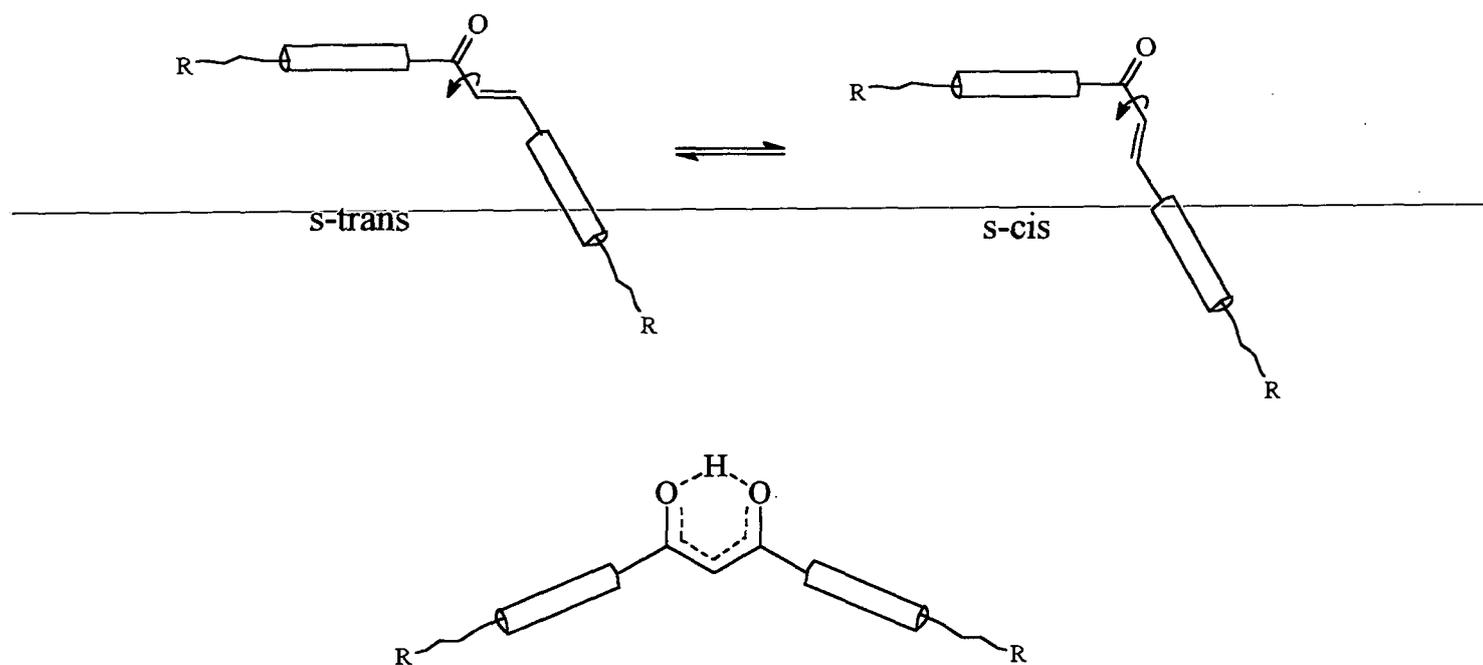
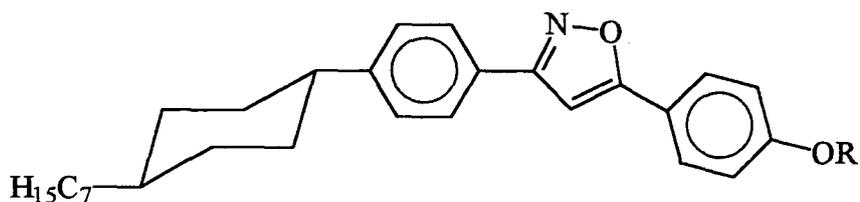


Figura 27. Representação teórica dos confôrmeros estruturais para a conexão enona.

6.2- Síntese e Caracterização das Propriedades Mesomórficas de Moléculas Contendo Unidade de Conexão Isoxazol 3,5-Dissubstituídos

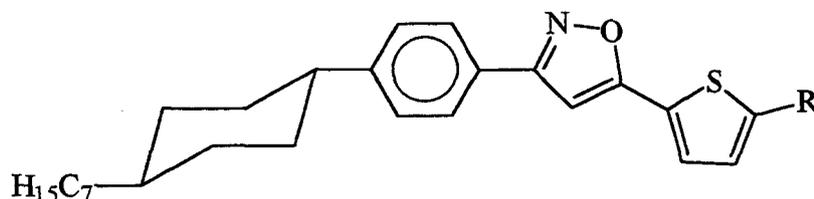
6.2.1 3-[4-(4-*trans*-n-Heptilciclohexil)fenil]-5-(4-alcóxifenil)isoxazol



$$R = C_nH_{2n+1}, n = 7, 8, 9$$

SÉRIE C

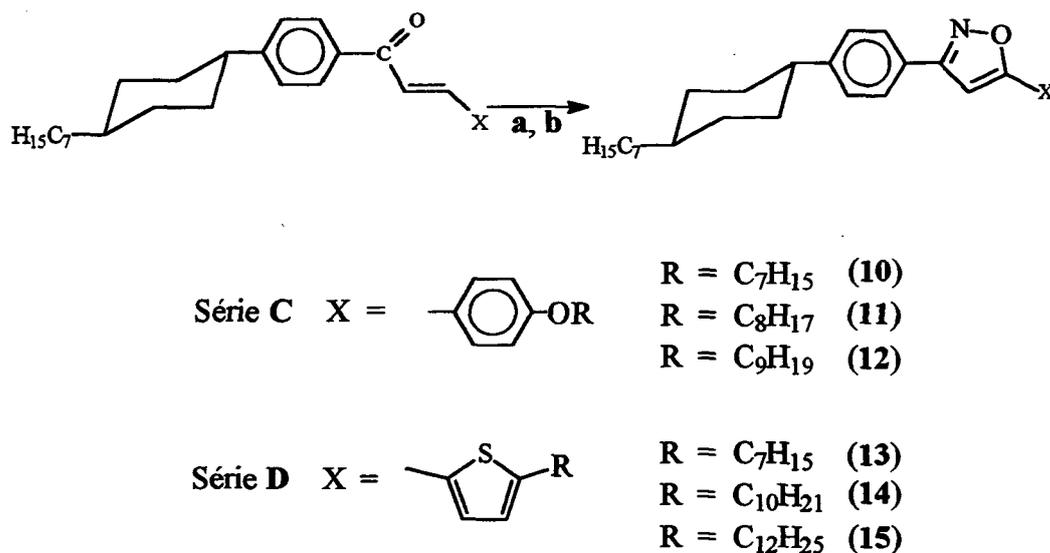
6.2.2 3-[4-(4-*trans*-n-Heptilciclohexil)fenil]-5-[2-(5-n-alkiltienil)]isoxazol



$$R = C_nH_{2n+1}, n = 7, 10, 12$$

SÉRIE D

A rota sintética empregada na preparação dos homólogos das séries **C** e **D** é descrita no Esquema V. Em uma primeira etapa ocorre a formação da oxima³⁸ à partir da cetona α,β -insaturada e cloridrato de hidroxilamina. A adição se processa por ataque nucleofílico do nitrogênio básico ao átomo do carbono carbonílico. Em uma segunda etapa a oxima é oxidada a 3,5-diarilisoazol em presença de tetrakis(piridina)cobalto (II) (TPCD).⁴³



Esquema V. (a) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, EtOH; (b) TPCD, AcOH

A confirmação estrutural dos compostos da série foram feitas por técnicas espectroscópicas de Infra Vermelho, ^1H RMN e ^{13}C RMN.

O espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3 , TMS) do composto 3-[4-(4-n-heptilciclohexil)fenil]-5-(4-octiloxifenil)isoxazol **11** (Figura 28) (série **C**), apresentou: em 7,70 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,0$ Hz, correspondendo aos prótons aromáticos vizinhos ao nitrogênio do anel isoxazol. Em 7,68 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,8$ Hz, correspondendo aos prótons aromáticos vizinhos ao oxigênio do anel isoxazol. Em 7,23 ppm um dubleto de integração dois, com $J =$

8,0 Hz, correspondendo aos prótons aromáticos vizinhos ao grupo ciclohexano. Em 6,90 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,8$ Hz, correspondendo aos prótons aromáticos vizinhos ao grupo alcoxi terminal. Em 6,59 ppm um singlete de integração um, correspondente ao próton do anel isoxazol. Em 3,93 ppm um tripleto de integração dois, com $J = 6,5$ Hz, correspondendo ao próton metilênico ligado ao oxigênio. Em 2,53 ppm um triplo tripleto de integração um, correspondendo ao próton metino do anel ciclohexano ligado ao anel aromático. Em 1,4 ppm um multipletto de integração 33, correspondente aos prótons metilênicos e ao próton metino do anel ciclohexano. Em 0,82 ppm um tripleto de integração 6, com $J = 6$ Hz, correspondendo aos prótons metílicos.

No espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) para o mesmo composto (Figura 28) observa-se 11 sinais correspondendo a 11 tipos diferentes de carbono sp^2 (170,92; 163,55; 161,35; 150,63; 128,05; 127,42; 120,81; 115,53; 96,63 ppm). Em 68,86 ppm observa-se um sinal correspondente ao carbono sp^3 ligado ao oxigênio. Na região de 45,24 a 14,82 ppm observa-se 15 sinais dos 18 tipos diferentes de carbono sp^3 (45,24 ppm, 38,10 ppm; 37,97 ppm; 34,88 ppm; 34,21 ppm; 32,62 ppm; 30,66 ppm; 30,21 ppm; 30,08 ppm; 29,95 ppm; 29,86 ppm; 27,68 ppm; 26,69 ppm; 23,39 ppm; 14,82 ppm), sendo 3 deles, acidentalmente equivalentes.

As temperaturas de transição referentes aos compostos da série **C** são apresentadas na Tabela V. Nesta série os pontos de fusão diminuem com o aumento do comprimento da cadeia carbônica. O aumento do número de átomos de carbono na cadeia alifática não teve efeito significativo sobre o comportamento mesomórfico. Mesofases nematogênicas (**N**) e esmetogênicas tipo A (**S_A**) enantiotrópicas são observadas para todos os homólogos desta série. Transições sólido-sólido não foram observadas. A mesofase **N** para todos os compostos exibiu textura schlieren e são observadas as típicas gotas da mesofase resfriamento do líquido isotrópico, estas coalescem para formar a textura schlieren com o resfriamento. A mesofase **S_A** é observada através do resfriamento da fase **N** na forma de batonnetes. Estes

batonnetes coalescem para formar a textura focal cônica, a qual apresenta tendência a assumir textura homeotrópica.

Tabela V. Temperatura de transição (°C) e entalpia de transição (KJ.mol⁻¹) para os compostos da série C.

Composto	n	K	S _A	N	I			
10	7	*	112,4 [26,02]	*	225,3 [1,20]	*	234,0 [1,23]	*
11	8	*	107,0 [30,98]	*	221,9 [0,78]	*	229,1 [1,00]	*
12	9	*	98,7 [24,47]	*	223,0 [1,87]	*	229,7 [1,83]	*

O espectro de ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃, TMS) do composto 3-[4-(4-(*trans*-4-heptilciclohexil)fenil)-5-[2-(5-dodeciltienil)]isoxazol **15**, (Figura 29a), (Série D) apresentou: em 7,77 ppm um dubleto de integração dois, com J = 8,2Hz, correspondente aos prótons do anel benzênico vizinhos ao anel isoxazol. Em 7,3 ppm um dubleto de integração um, com J = 3,6Hz, correspondente ao próton do anel tiofeno. Em 7,20 ppm um dubleto de integração dois, com J = 8,20Hz, correspondente ao outro conjunto de próton do anel benzênico. Em 6,7 ppm um dubleto de integração um, com J = 3,6Hz, correspondente ao outro prótons do anel tiofeno. Em 6,5 ppm um singleto de integração um, correspondente ao próton do anel isoxazol. Em 2,78 ppm um tripleto de integração dois, com J = 7,3Hz, correspondente aos prótons do grupo metileno ligado ao tiofeno. Em 2,53 ppm um triplo tripleto de integração um, correspondente ao próton metino do anel ciclohexano ligado ao anel aromático. Em 1,45 ppm um multiplete de integração 41, correspondente aos prótons metilênicos das cadeias alifáticas e alicíclicas. Em

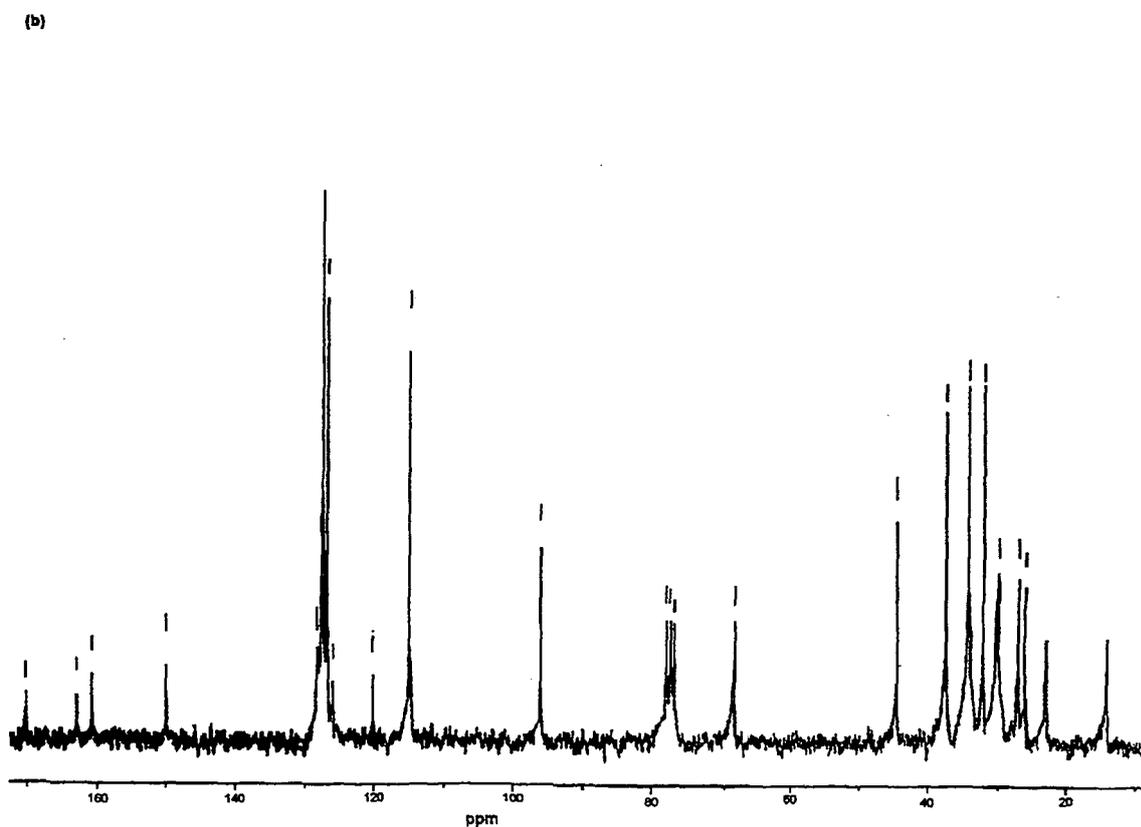
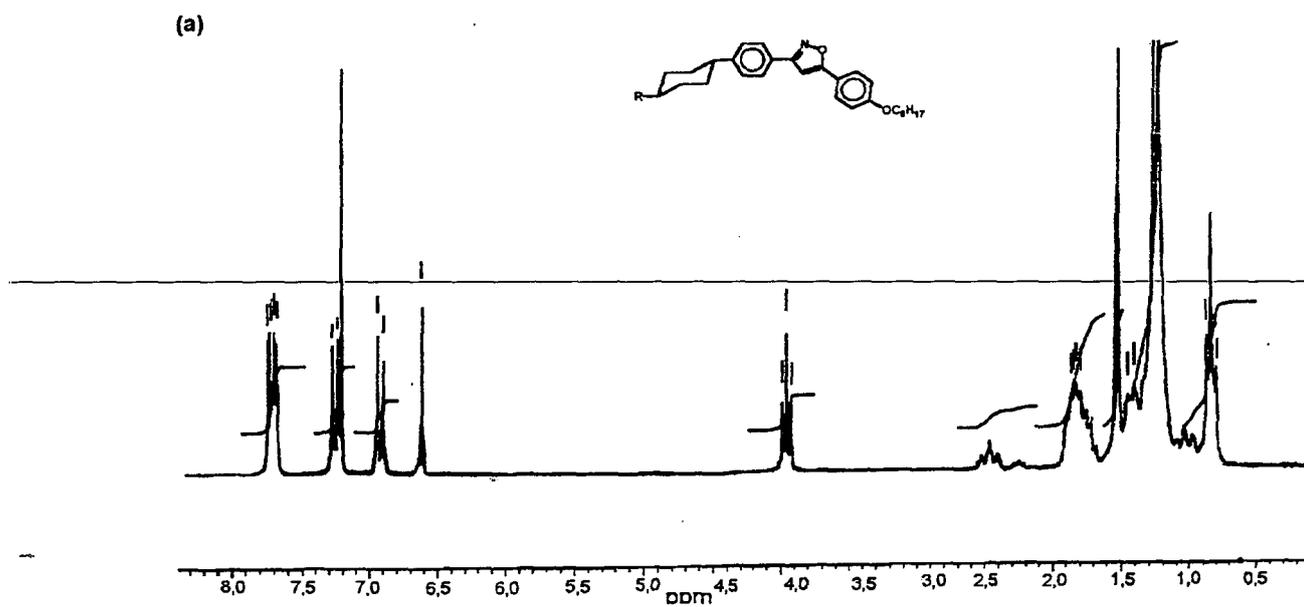


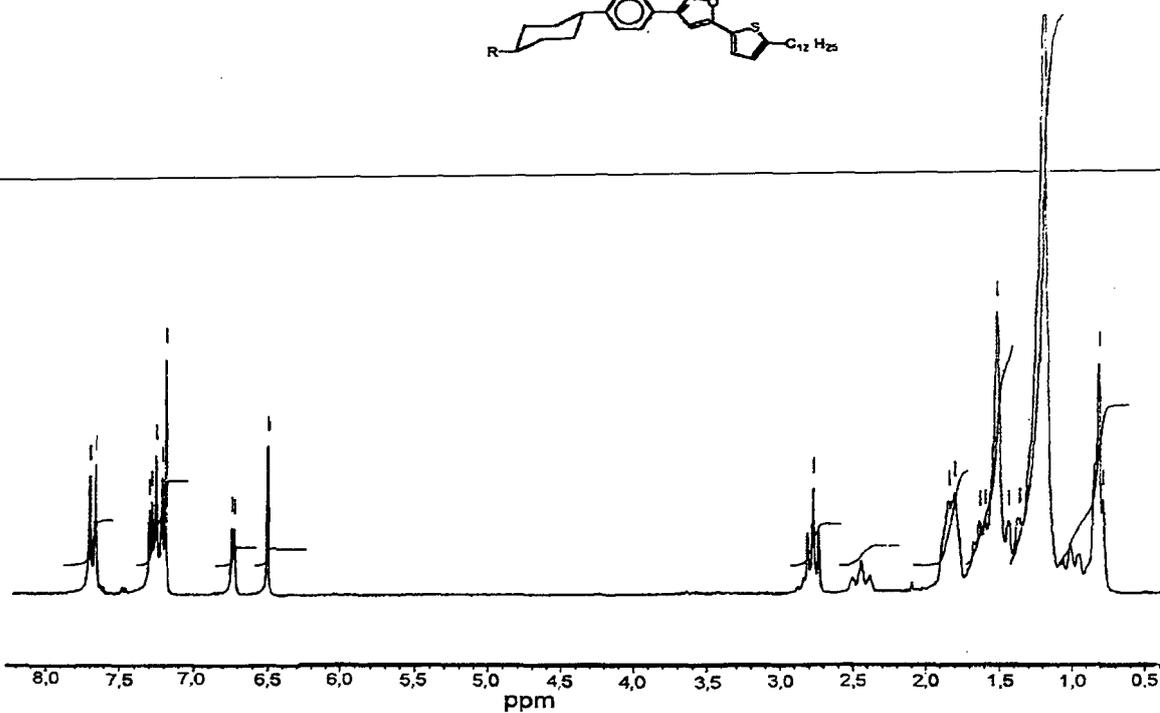
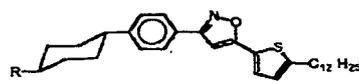
Figura 28. Espectro de: (a) RMN de ¹H (b) RMN ¹³C do composto 3-[4-(trans-4-n-heptilciclohexil)fenil]-5-(4-octiloxifenil)isoxazol.

0,84ppm um multiplete de integração seis, correspondente às metilas das cadeias alifáticas.

No espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) (Figura 29b) observam-se 10 sinais correspondendo aos 11 diferentes átomos de carbono do tipo sp^2 (166,04; 163,38; 150,64; 149,98; 127,98; 127,47; 127,38; 127,13; 125,78 e 96,96 ppm). Na região de 45,18 a 14,78 ppm observa-se 16 sinais correspondentes aos 23 carbonos sp^3 (45,18; 38,07; 37,92; 34,81; 34,15; 32,59; 32,18; 30,78; 30,64; 30,30; 30,21; 30,02; 29,72; 27,66; 23,36 e 14,78 ppm), sendo que 7 deles são acidentalmente equivalentes.

As temperaturas de transição referentes a série **D** são mostradas na Tabela VI. Observa-se que o número de átomos de carbono não tem efeito significativo sobre o comportamento mesomórfico. Mesofase **N** enantiotrópica foi observada somente para os homólogos $n = 10$ e 12 . Mesofase **S_A** foi observada para todos os homólogos preparados desta série. Transições sólido-sólido não foram observadas nesta série. A mesofase **N** para todos os homólogos desta série exibiu textura schlieren e no resfriamento do líquido isotrópico são observadas as típicas gotas as quais coalescem com o resfriamento. A mesofase **S_A** é observada através do resfriamento da fase **N** ou do isotrópico, na forma de batonnetes. Estes batonnetes coalescem para formar a textura focal cônica, a qual apresenta tendência a assumir textura homeotrópica.

(a)



(b)

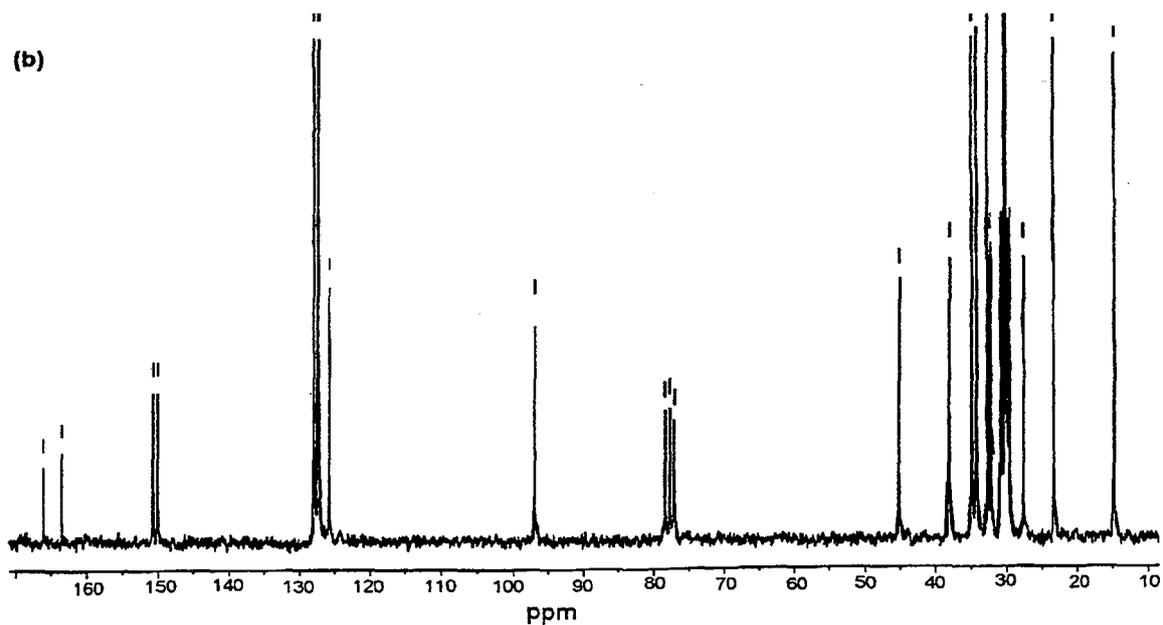


Figura 29. Espectro de: (a) RMN de ^1H (b) RMN de ^{13}C do composto 3-[4-(*trans*-4-heptilciclohexil)fenil]-5-[2-(5-dodeciltienil)]isoxazol.

Tabela VI. Temperatura de transição (°C) e entalpia de transição (KJ.mol⁻¹) para os compostos da série D.

Composto	n	K	S _A	N	I
13	7	* 82,6 [24,09]	* 165,2 [1,81]	* 178,4 [1,87]	*
14	10	* 74,6 [22,55]	* 168,0 [1,74]	* 171,0 [1,54]	*
15	12	* 79,4 [30,12]	* 166,8 [4,95]	-	-

A presença de mesomorfismo confirmam nossas expectativas com respeito a possibilidade de formação de mesofase. A restrição rotacional introduzida com fixação da estrutura e diminuição no ângulo imposto pela unidade de conexão, comparado com o sistema enona, levou a formação de mesofases (Figura 30). Um outro fator pode também estar contribuindo para a formação da mesofase, a presença de heteroátomos no anéis pentagonais, que alteram a polarizabilidade da molécula e contribuem para aumentar sua anisotropia, favorecendo o comportamento mesogênico.⁴⁴

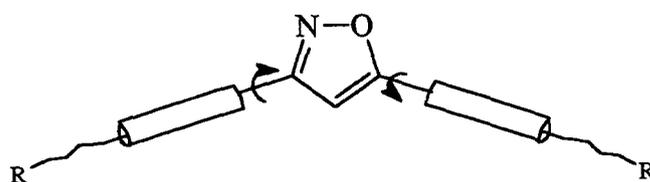


Figura 30. Representação esquemática da geometria dos derivados isoxazóis

M. S. Kelly e J. Funfschilling descrevem resultados obtidos pela substituição de átomos de carbono em sistemas bifenílicos por nitrogênio, segundo os quais não observam o aparecimento de novas mesofases, mas um deslocamento das mesofases para temperaturas mais altas.⁴⁵ Similarmente, a simples adição de heteroátomo não deve ser condição suficiente para o aparecimento do mesomorfismo, entretanto, a presença destes, deve contribuir para a elevação da temperatura e estabilização das mesofases.

Comparando-se os resultados obtidos nas séries **C** e **D**, observa-se que a substituição do grupo aril em posição 5 do anel isoxazol por um grupo tienil, a fim de alterar linearidade e polaridade da molécula, teve como consequência, a diminuição no ponto de fusão, o deslocamento do intervalo mesomórfico para temperaturas inferiores da ordem de 20-30°C e não houve mudanças de mesofases. Portanto, as alterações introduzidas pelo sistema tienil foram suficientes para alterar a polaridade do sistema, mas insuficientes para aumentar o intervalo da mesofases.

Com relação aos sistemas 3,5-diarilisoxazol,^{46,47} a introdução da unidade ciclohexil (séries **C** e **D**), teve como resultado um aumento na estabilidade térmica da mesofase (~70°C, aumento do intervalo da mesofase), confirmando as propriedades de uma boa unidade mesogênica. No entanto, não houve uma mudança significativa nos pontos de fusão, como consequência disto, não observa-se um aumento da estabilidade da mesofase.

A obtenção de um monocristal do composto 3-[4-(4-heptilciclo-hexil)fenil]-5-(4-heptiloxifenil)isoxazol tornou possível sua elucidação estrutural mediante difração de raios-X, e ao mesmo tempo deduzir o arranjo molecular na mesofase, (Figura 31).

DADOS CRISTALOGRAFICOS

Fórmula empírica	C ₃₅ H ₄₉ NO ₂
Sistema cristalino	MONOCLÍNICA
Grupo espacial	Pc (nr.7)
Dimensões da célula unitária	a = 11,596(5)

	$b = 5,447(5)$
	$c = 49,739(10) \text{ \AA}$
	$\beta = 96,34(2)^\circ$
Densidade	$Z = 1,097 \text{ g.cm}^{-3}$
Comprimento de onda	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Volume	$V = 3122(5) \text{ \AA}^3$

6210 medidas de reflexão, 1113 reflexões observadas, $[F \geq 6\sigma(F)]$.

Estrutura resolvida com SHEL86, e refinada duas moléculas independentes isotropicamente com SHEL76, com $R = 8,77\%$ e $R_w = 7,95\%$.

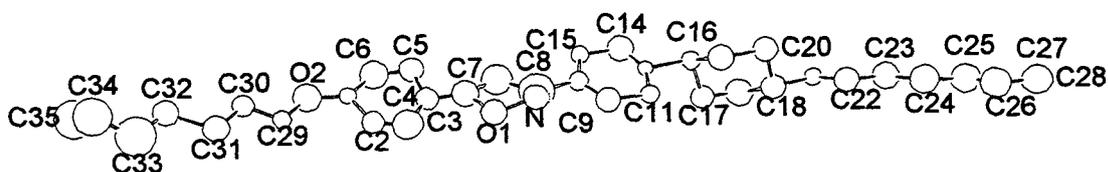


Figura 31. Representação ORTEP de uma molécula 3-[4-(trans-4'-n-heptilciclohexil)-fenil]-5-(4-heptiloxifenil)isoxazol com identificação dos átomos.

A Figura 32 mostra o empacotamento na rede cristalina ao longo do eixo b . Observa-se a presença de duas moléculas alternadas na cela unitária. As moléculas na forma de arco estão empacotadas alternadamente, de forma similar a uma camada esméctica C interdigitada, com um ângulo de inclinação com o plano da camada é aproximadamente 40 graus.

A mobilidade térmica das cadeias alquílicas e a qualidade do cristal limitaram um melhor refinamento dos dados coletados. Como consequência, não tiveram qualidades adequadas para o refinamento anisotrópico, com erros elevados nos valores de distância e ângulo de valência obtidos. Estes valores devem ser melhorados com coleta a baixa temperatura. Contudo, a partir destes dados é possível deduzir sua estrutura e rearranjo mesomórfico.

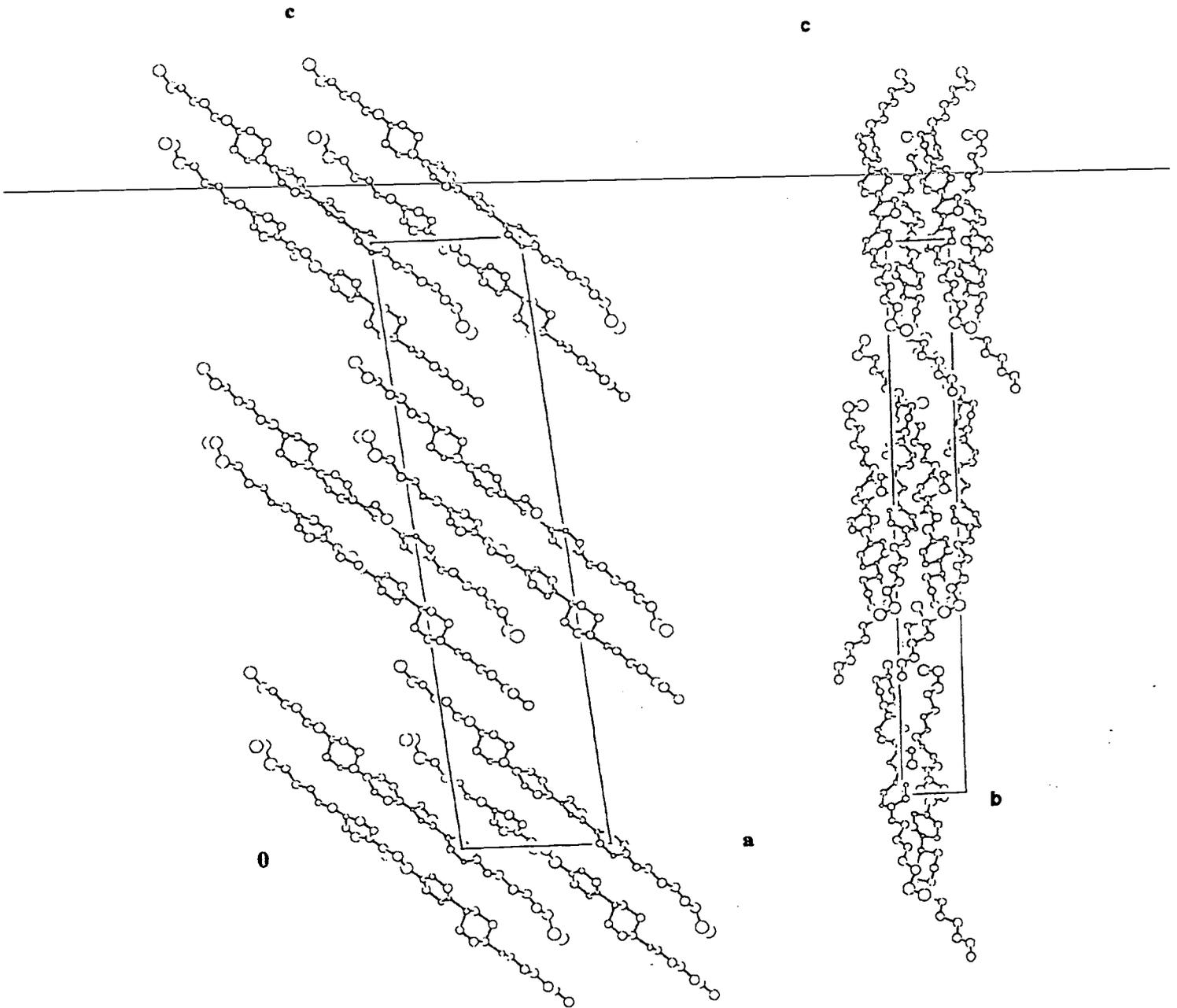
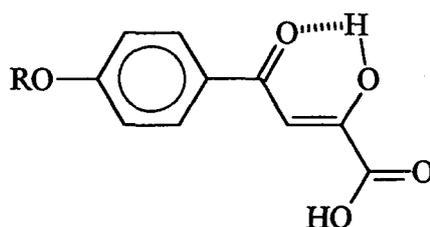


Figura 32. Visão estereoscópica da molécula 3-[4-(4-n-heptilciclo-hexil)fenil]-5-(4-heptiloxifenil)isoxazol.

6.3- Síntese, Caracterização e Propriedades Mesomórficas de Moléculas Contendo o Anel Isoxazol 3,5-Dissubstituído não Simetricamente.

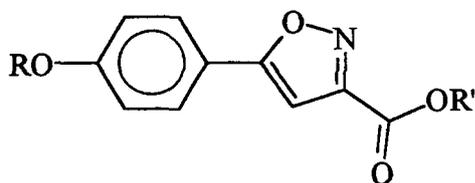
6.3.1- 1-(4-Alcoxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona



R = C_nH_{2n+1} para n = 1,7,10,12.

Série E

6.3.2- 3-Alquilcarboxi-5-(4-alcóxifenil)isoxazol

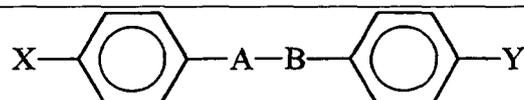


R = C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅

R' = C₂H₅, C₅H₁₁, C₁₀H₂₁, OC₆H₄OC₇H₁₅

Série F

Como definido no capítulo I, a grande maioria dos cristais líquidos calamíticos apresentam unidades benzênicas 1,4-disubstituídas e podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde X e Y representam as substituições terminais e, A e B representam a unidade de conexão entre os dois grupos benzênicos.

As β -Dicetonas como unidade de conexão entre grupos aromáticos (polarizáveis), são utilizadas como material de partida para vários tipos de compostos mesogênicos. Em particular, para a formação de complexos de cobre (II) de β -dicetonatos aromáticos. A dissustituição dos anéis benzênicos nas posições 3 e 4 por grupos alcoxi, leva a formação de mesomorfismo colunar. Similar comportamento é observado para os complexos de paládium (II) e Oxovanádium (IV).^{48,74}

O mesomorfismo em ligandos β -dicetônicos livres são muitos raros, o único exemplo encontrado na literatura corresponde ao composto 1-(4-deciloifenil)-3-(4-cianofenil)propano-1,3-diona, porém, é monotrópico.⁴² O mesomorfismo observado é atribuído em parte, a presença de um forte momento dipolar do grupo ciano, o qual favorece um arranjo molecular antiparalelo (Figura 33). Este arranjo molecular especial favorece o surgimento de mesofase esmética interdigitada, onde, verifica-se que o comprimento da camada $d \cong 1.5l$ (l = comprimento molecular).

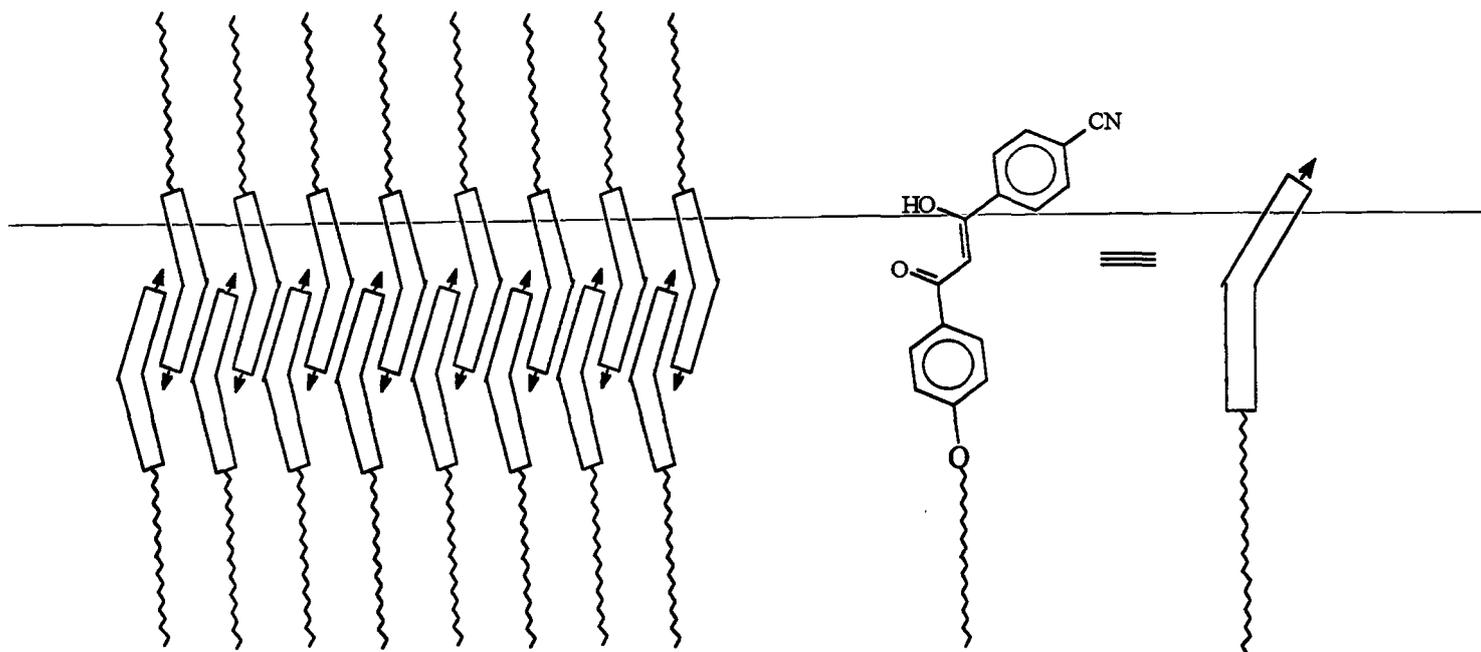


Figura 33 - Representação esquemática para a mesofase esméctica interdigitada observada no composto 1-(4-deciloifenil)-3-(4-cianofenil)propano-1,3-diona.

Em composto β -dicetônicos, o fator predominante para a não formação de mesofase é o desvio do eixo molecular imposto pela conexão 1,3-propanodiona. Grupos que amenizem este desvio podem favorecer o surgimento de mesofases. Portanto, é possível propor a introdução de uma segunda unidade β -dicetona, a fim de amenizar-lo ou alcançar uma mútua compensação no desvio do eixo molecular, gerando uma nova unidade mesogênica isogeométrica com derivados do bifenila, (Figura 34).

Os compostos 1,3,4,6 tetracetônicos podem ser descritos como dois anéis coplanares estabilizados por ressonância, similar a unidade mesogênica bifenila.⁴⁹ Este tipo de conexão possibilita corrigir os desvios de linearidade causados pelo sistema mono- β -dicetônico, restaurando a linearidade necessária para a formação de mesofases.

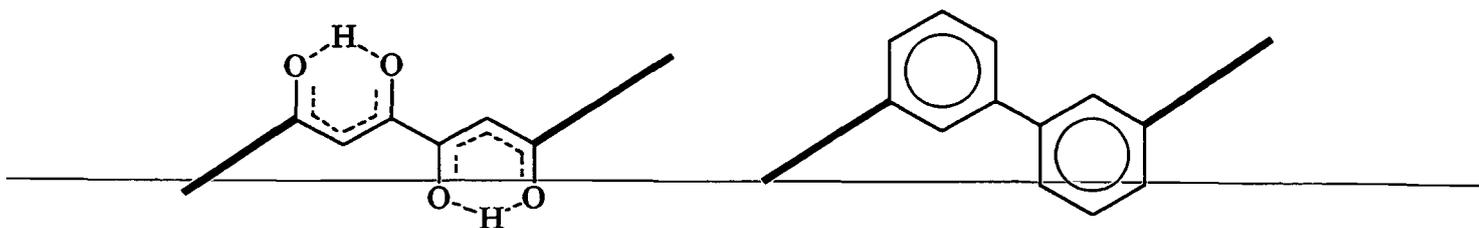
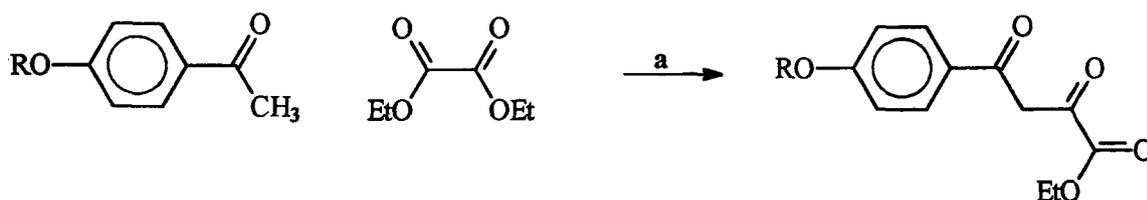


Figura 34- Representação esquemática de 1,3,4,6-tetracetônico sistema isogeométrico com bifenilas

Com o objetivo de sintetizar e estudar o comportamento mesomórfico neste tipo de compostos, planejou-se preparar compostos 1,6-di-(4-alcóxifenil)hexano-1,3,4,6-tetrona.

Raros são os trabalhos sintéticos que descrevem o envolvimento de tais estruturas, a julgar pela dificuldade em prepara-los. O método sintético encontrado, descreve a síntese do composto 2,2,9,9-tetrametildecano-3,5,6,8-tetrôna, entre outros homólogos.⁵⁰ Este método descreve uma reação clássica de condensação entre uma arilcetona e um diéster (em razão molar 2:1), similar ao descrito para a preparação de β -dicetonas. Varias tentativas foram realizadas com objetivo de preparar as tetracetonas, porém sem o êxito desejado. No entanto, nesta reação sempre foi isolado um único composto e identificado como um éster, que corresponde ao produto da monocondensação, com rendimento aproximadamente de 70%. Esta reação está representada no esquema VI.



Esquema VI - (a) NaH, dietiloxalato.

A identificação estrutural destes compostos foram realizadas por técnicas espectroscópicas de IV e ^1H RMN, ^{13}C RMN, as quais confirmam a existência de um único produto. No espectro de I.V. para o composto 4-(4-decanoxifenil)butano-2,4-diona-1-ato de etila, observam-se bandas características da forma enólica ($\nu_{\text{O-H}}$ 3452 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1602 cm^{-1}); de carboníla ($\nu_{\text{C=O}}$ 1736 cm^{-1}) e da cadeia alquílica ($\nu_{\text{C-H}}$ 2926 e 2858 cm^{-1}) (Figura 35).

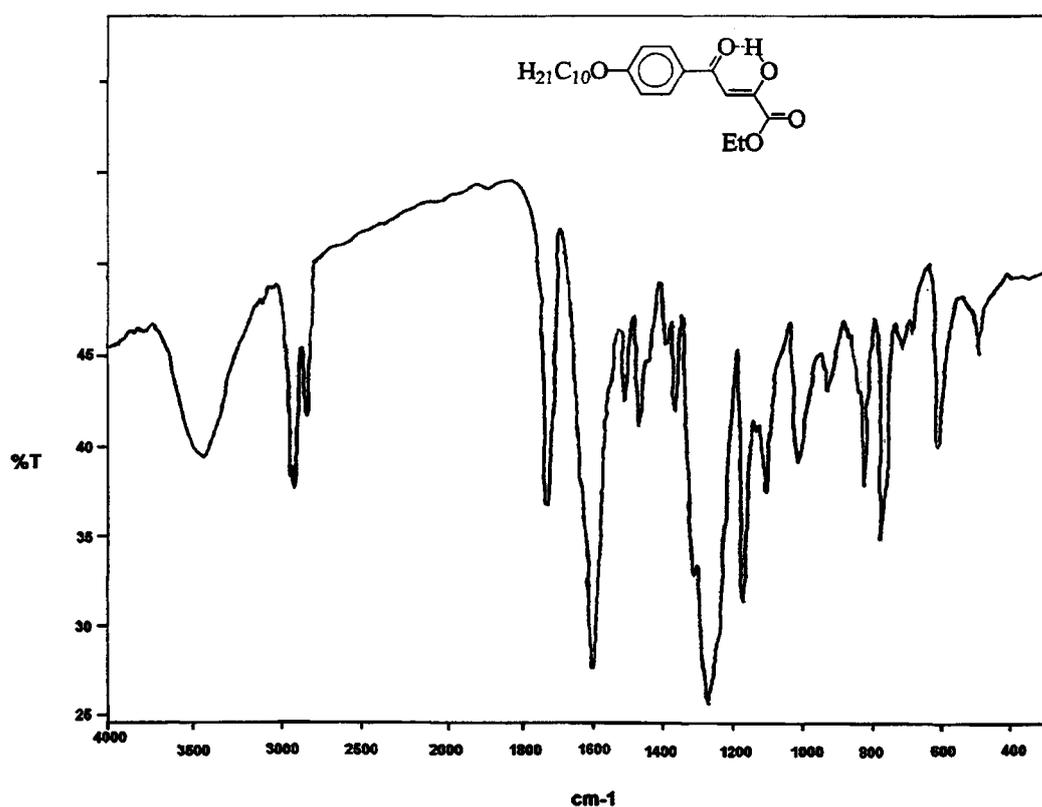


Figura 35. Espectro de I.V. (KBr) do composto 4-(4-decanoxifenil)butano-2,4-diona-1-ato de etila.

No espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), (Figura 36) para o mesmo composto, observa-se em 13,10 ppm uma banda larga correspondente da formação

de ligação de hidrogênio intramolecular da forma enólica. Em 7,90 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,9\text{Hz}$, correspondente aos prótons aromáticos vizinhos a carbonila. Em 7,02 ppm um dubleto de integração um, correspondente ao próton metino da forma enólica. Em 6,95 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,9\text{Hz}$, correspondente aos prótons aromáticos vizinhos a cadeia alquílica. Em 4,39 ppm um quarteto de integração dois, com $J = 7,16\text{Hz}$, dos prótons do carbono metilênico de um grupo ésteres. Em 4,03 ppm um tripleto de integração dois, com $J = 6,5\text{Hz}$, correspondente aos prótons do carbono metilênico ligado ao oxigênio na cadeia alquílica. Em 1,80 ppm um quinteto de integração dois, correspondente aos prótons de um carbono metilênico da cadeia alquílica. Entre 1,60-1,10 ppm um multiplete de integração 17 correspondendo aos hidrogênios ligados a carbonos metilênicos da cadeia alquílica e a metila de grupo éster. Em 0,87 ppm um tripleto de integração três, correspondente a metila da cadeia alquílica. A presença do quarteto em 4,39 ppm como também o tripleto que se sobressai ao multiplete que se observa na região entre 1,60-1,10 ppm são indicativos de que ocorreu a mono condensação.

O espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) em DMSO- d_6 , (Figura 37) para o mesmo composto apresentou oito sinais correspondentes aos oito carbonos sp^2 (190,34; 167,98; 163,99; 162,50; 130,29; 127,40; 114,64; 97,71 ppm), dois sinais de carbonos sp^3 ligados a oxigênio (68,41 e 62,46 ppm) e oito sinais de carbonos sp^3 restantes (31,86; 29,51; 29,29; 29,03; 25,93; 22,65 e 14,09 ppm).

Análise elemental de CHN também confirma o produto de monocondensação. Os ésteres preparados por este método e suas respectivas temperaturas de fusão são apresentados na Tabela VII.

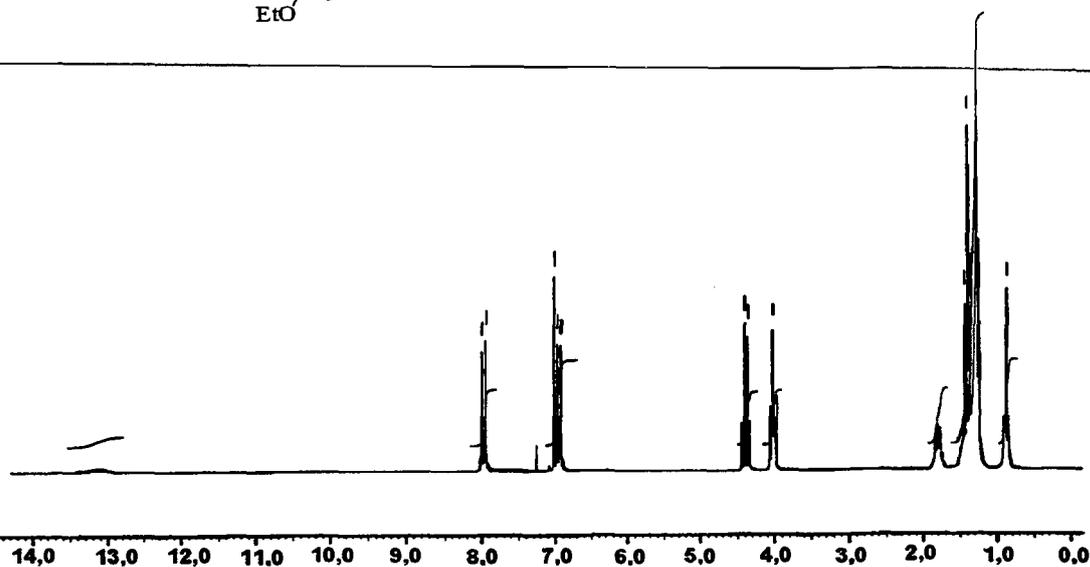
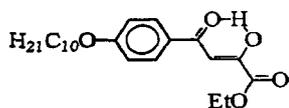


Figura 36. Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) do composto 4-(4-decanoxifenil)butano-2,4-diona-1-ato de etila.

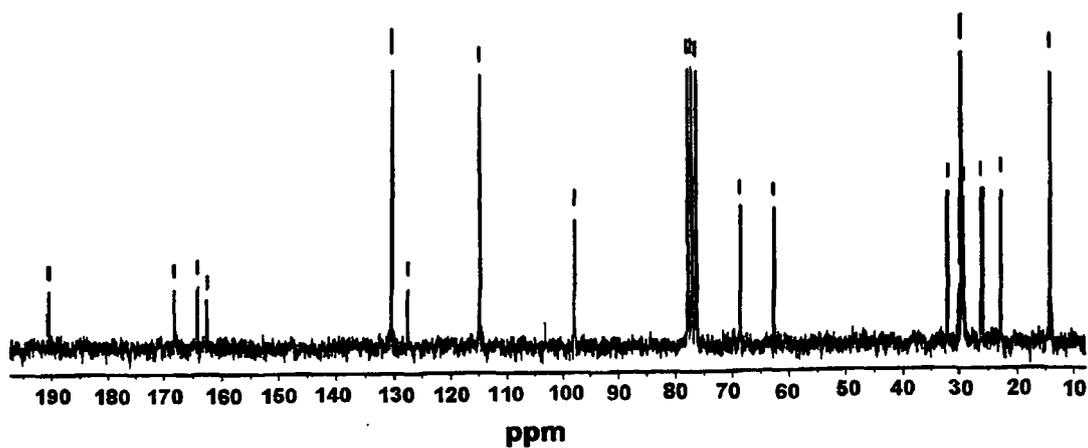
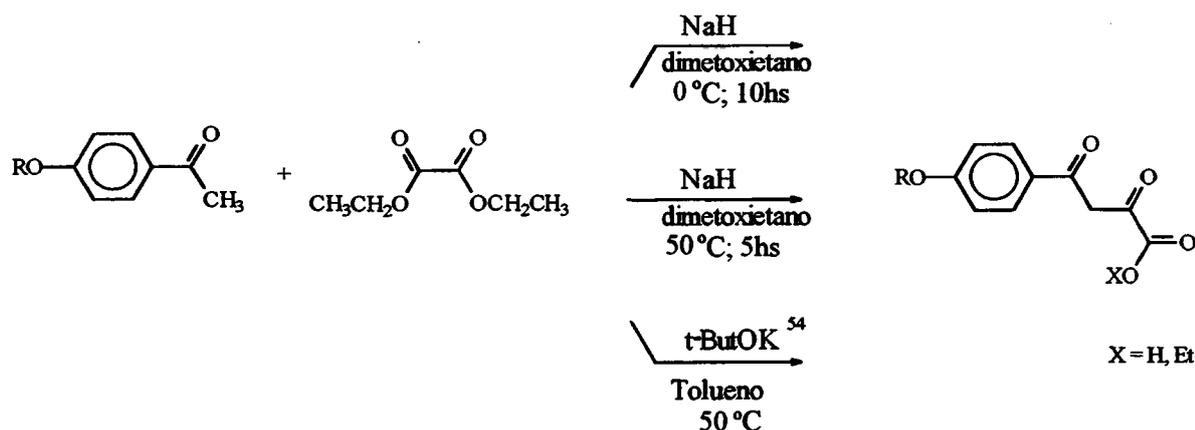


Figura 37. Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz, DMSO-d_6) do composto 4-(4-decanoxifenil)butano-2,4-diona-1-ato de etila.

Tabela VII. Temperaturas de fusão dos ésteres 4-(4-alcóxifenil)butano-2,4-diona-1-ato de etila.

COMPOSTO	R	p.f. (°C)
16	C ₇ H ₁₅	82-85
17	C ₁₀ H ₂₁	77-78
18	C ₁₂ H ₂₅	79-80

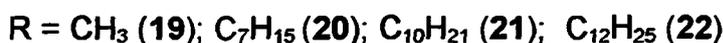
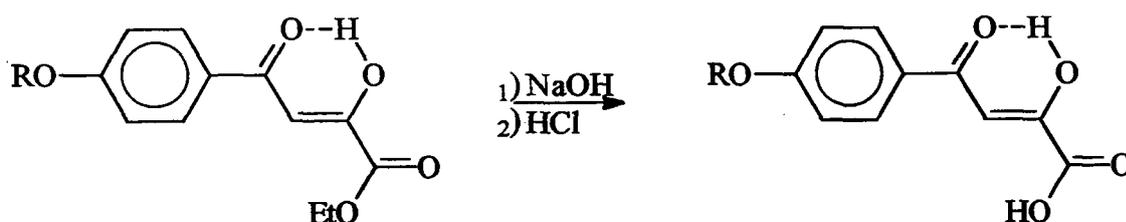
A fim de obter-se a dupla condensação, sob várias condições alternativas foram submetidas os substratos. Em todas as condições o produto isolado foi, o éster ou misturas do éster e o ácido correspondente. Porém, sempre foi obtido o produto de monocondensação (Esquema VII).



Esquema VII.

A obtenção do ácido como o produto da hidrólise, pode ser justificado pela formação de um intermediário cíclico (furanona), o qual sofre hidrólise no workup.⁵¹

O insucesso na obtenção das 1,3,4,6-tetronas, forneceu um método alternativo para a obtenção de ácidos carboxílicos (α,γ -dicarbonílicos), cujos precursores são adequados e versáteis na síntese de cristais líquidos. Assim, o tratamento do éster **16**, **17** ou **18** em meio básico, seguido de acidificação, produz o respectivo ácido 1-(4-alcóxifenil)-3-carboxipropano-1,3-diona do Esquema VIII.



Esquema VIII.

A confirmação estrutural dos ácidos carboxílicos preparados por este método foram realizadas por técnicas espectroscópicas de I.V. e RMN (200 MHz). Assim, por exemplo, para o composto **19**, o ácido 4-(4-metoxifenil)butanóico-2,4-diona, o espectro de I.V. (Figura 38) apresenta uma banda em 3502 cm⁻¹ proveniente da deformação axial da ligação O-H provavelmente de um equilíbrio ceto-enólico. Observa-se uma banda larga de pouca intensidade em 1690 cm⁻¹. Uma banda larga na região de 1640 cm⁻¹ de mesma intensidade que a absorção normal de uma carbonila.

O espectro de ¹H RMN (200 MHz, DMSO-d₆) para o composto **19**, o ácido 4-(4-metoxifenil)butanóico-2,4-diona (Figura 39), apresentou, em 3,95 ppm um singlete de integração três, correspondente aos prótons do grupo metoxi; em 4,76 ppm um sinal largo correspondente ao próton do grupo ácido (associado com moléculas de água); em 7,13 ppm um singlete com integração um, correspondente ao próton

metínico da forma enólica; em 7.16 ppm um dubleto de integração dois, com $J = 8,9$ Hz, correspondente aos prótons aromáticos vizinhos ao grupo metox; e em 8,12 ppm, um dubleto de integração dois, com $J = 8,9$ Hz, correspondente aos outros prótons do sistema aromático.

O espectro de ^{13}C RMN (50 MHz, DMSO), (Figura 40), apresentou 9 sinais diferentes, correspondendo a 9 tipos de carbonos sp^2 (190,3; 168,6; 164,02; 163,3; 131,0; 130,4; 127,2; 114,5; 114,0; 97,6 ppm) e apenas um tipo de carbono sp^3 (55,7 ppm).

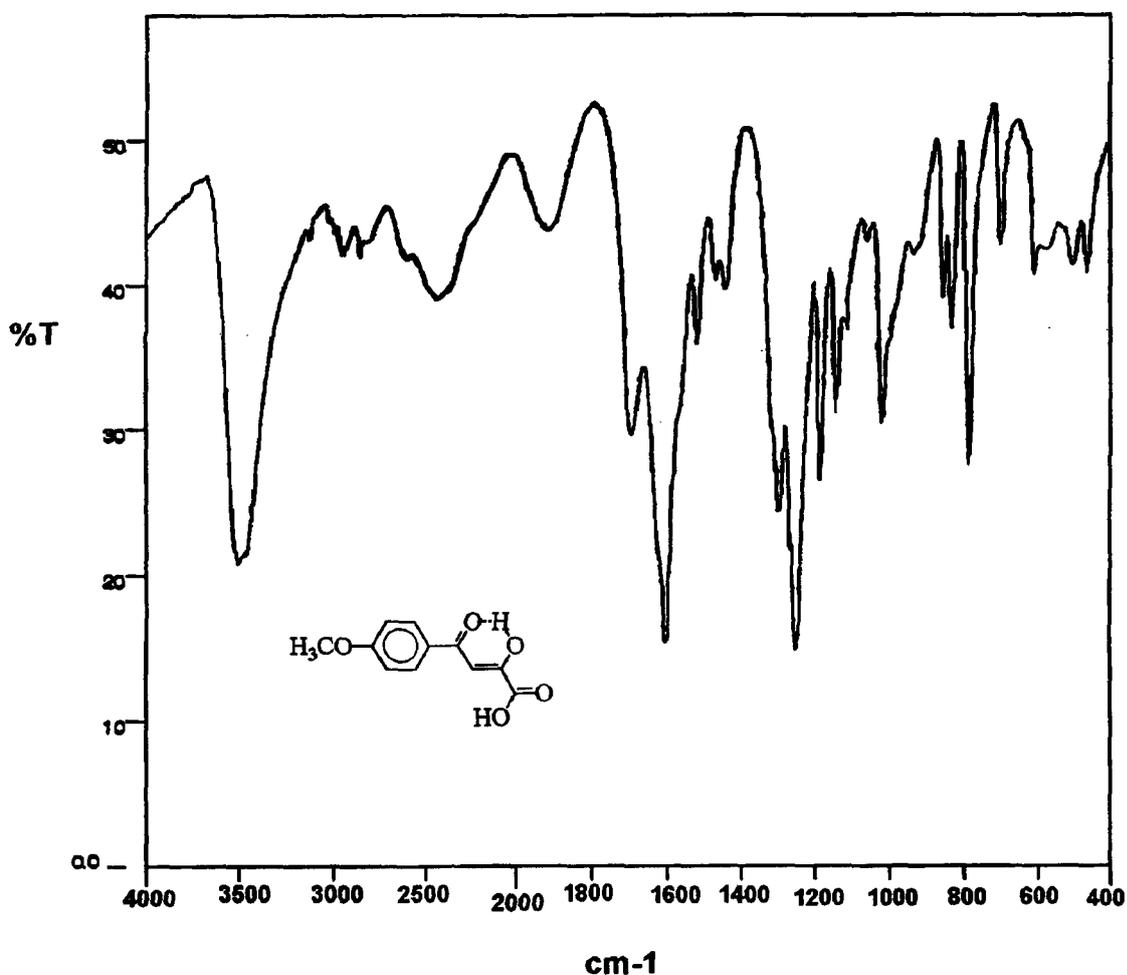


Figura 38. Espectro de I.V. (KBr) do composto 19, o ácido 4-(4-metoxifenil)butanóico-2,4-diona.

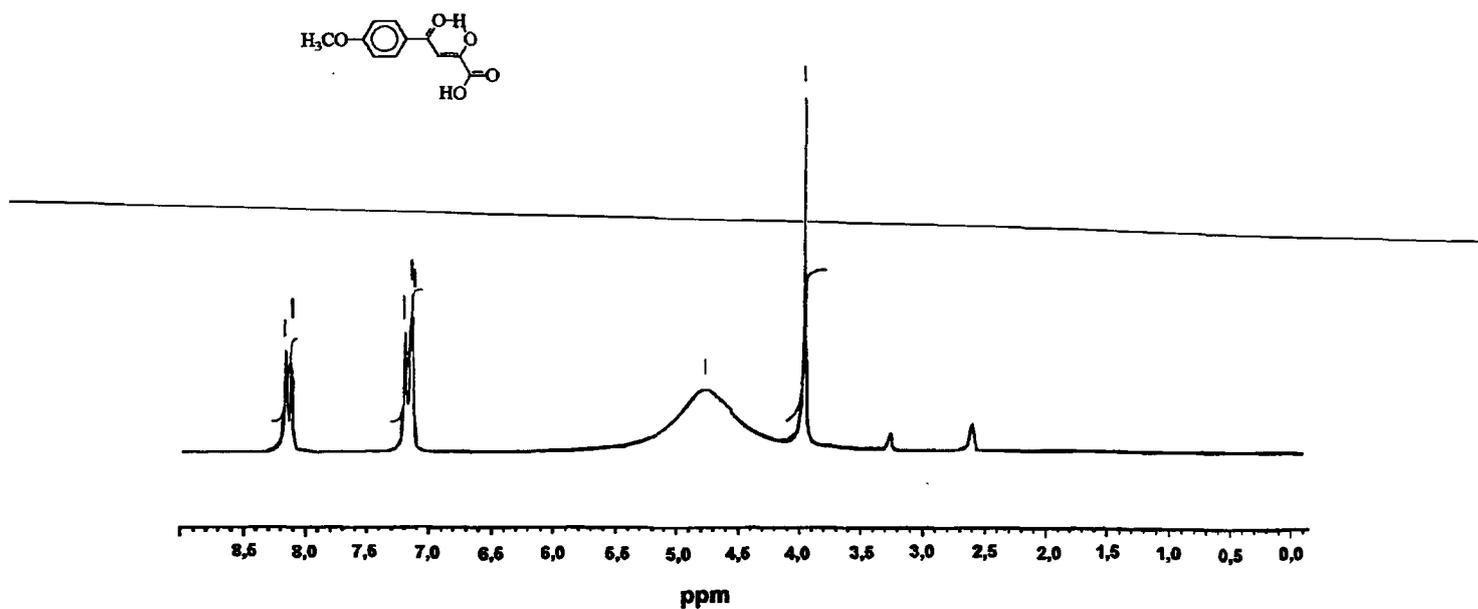


Figura 39. Espectro de ¹H RMN (200 MHz, DMSO-d₆) do composto 19, o ácido 4-(4-metoxifenil)butanóico-2,4-diona.

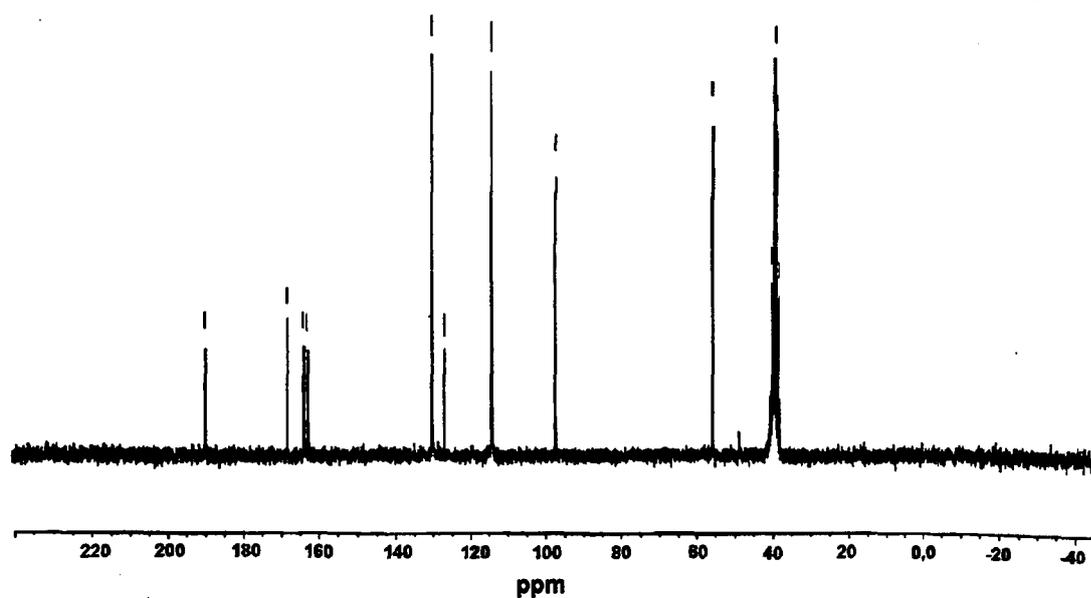


Figura 40. Espectro de ¹³C RMN (DMSO-d₆, 50 MHz) do composto 19, o ácido 4-(4-metoxifenil)butanóico-2,4-diona.

O espectro de Dept-135 (Figura 41), confirma a existência de quatro tipos de carbono ligados a hidrogênio. O espectro de Dept acoplado (Figura 42), mostra a existência de um carbono ligado a três hidrogênio e três carbono ligados somente a um hidrogênio.

~~Um das propriedades físicas mais conhecidas dos ácido carboxílicos é~~ formação de dímeros. Jones e colaboradores, atribuem o comportamento mesomórfico observado em derivados de ácidos carboxílicos, por exemplo, os ácidos 4-alcoxibenzóicos, a formação de dímeros. Isto levaria a formação de uma nova unidade mesogênica, mais longa e rígida. Comportamento idêntico também é observado em moléculas de ácidos alcenóicos, onde a formação de dímeros lhe confere uma maior rigidez molecular e linearidade pela presença das ligações duplas.⁵⁵⁻⁵⁸

As temperaturas de fusão referentes aos compostos da série E são apresentadas na Tabela VIII. Os ácidos obtidos por este método não apresentam a formação de mesofase.

Tabela VIII- Temperatura de fusão (°C) para os compostos da série E.

Composto	K		I
19	*	157-159	*
20	*	96-98	*
21	*	97-99	*
22	*	102-104	*

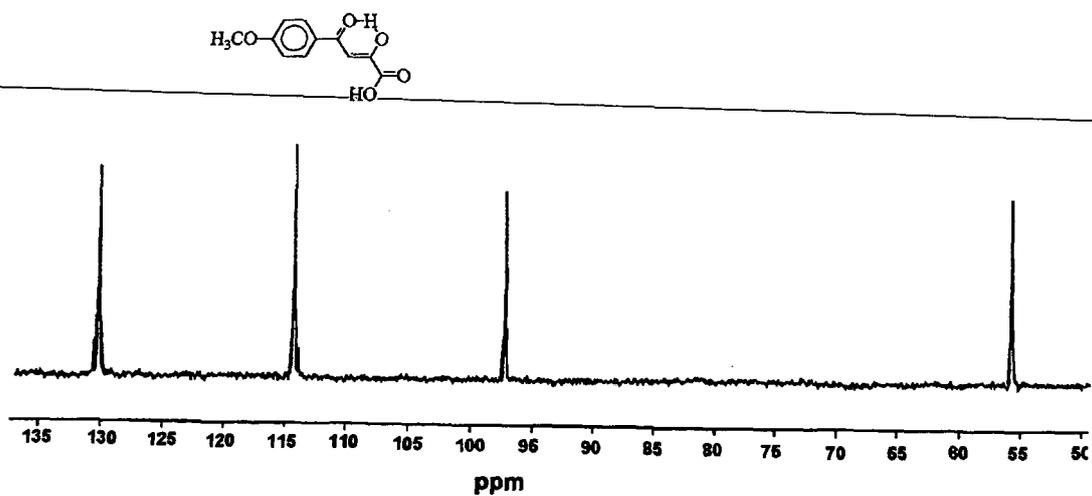


Figura 41. Espectro eletrônico de Dept-135 do composto 19, o ácido 4-(4-metoxifenil)butanóico-2,4-diona.

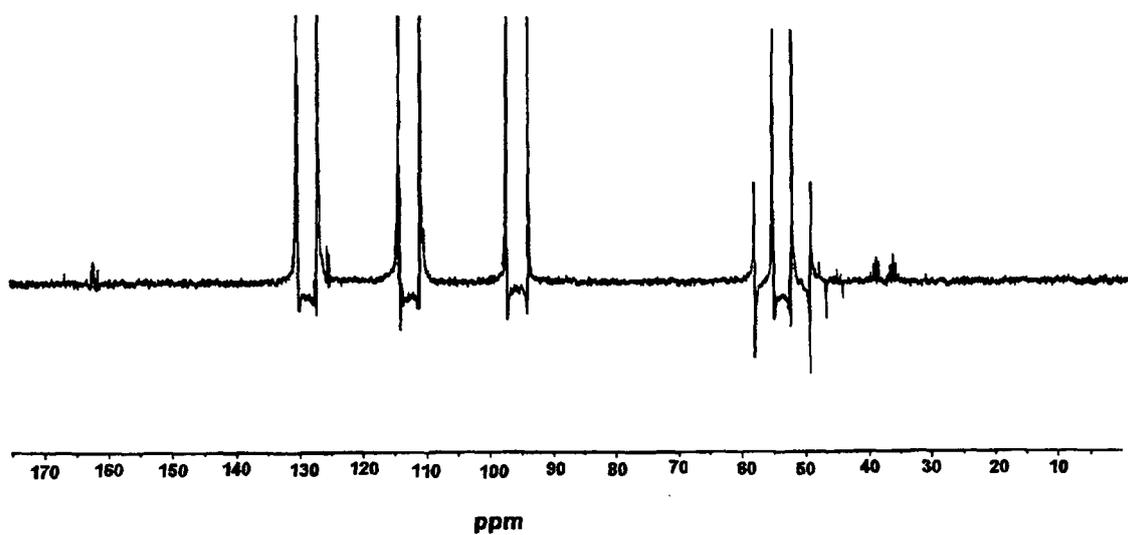
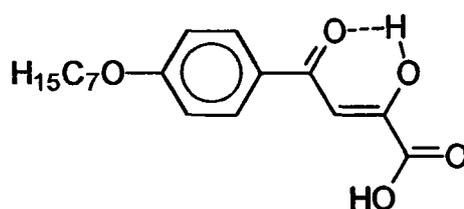


Figura 42. Espectro eletrônico de Dept-135 acopiado do composto 19, ácido 4-(4-metoxifenil)butanóico-2,4-diona.

A análise dos dados das temperaturas de fusão dessa série, mostra que em nenhum homólogo preparado ocorre a formação de mesofase, contrariando o observado para os ácidos carboxílicos aromáticos. Isto deve-se provavelmente a possibilidade de formar várias estruturas diméricas inadequadas à estabilização e formação de mesofase, o que justificaria o comportamento observado.

A obtenção de um monocristal do composto **20** ácido 4-(4-heptanoxifenil)butanóico-2,4-diona, tornou possível a resolução estrutural, via estudo de difração de raios-X.



(20)

O empacotamento cristalino mostra que o ácido cristaliza com uma molécula de água interligada através de ligações de hidrogênio com uma unidade estrutural, as moléculas encontram-se interconectadas formando camadas quase perpendiculares à face xz da cela unitária e não se observa a formação de dímeros (Figura 45). No entanto, observa-se uma considerável coplanaridade entre os anéis aromáticos do sistema, interligados por moléculas de água (Figura 44).

Um dos hidrogênios da molécula de água (Figura 43) encontra-se, simultaneamente, coordenado tanto pelo oxigênio **O3** quanto pelo oxigênio **O5** de uma molécula *a*, por uma ligação de hidrogênio dita bifurcada. O outro hidrogênio encontra-se coordenado com o **O5** de uma molécula *b*, o oxigênio da água está coordenado com o hidrogênio ligado ao **O4** de uma molécula *c* (Figura 45).

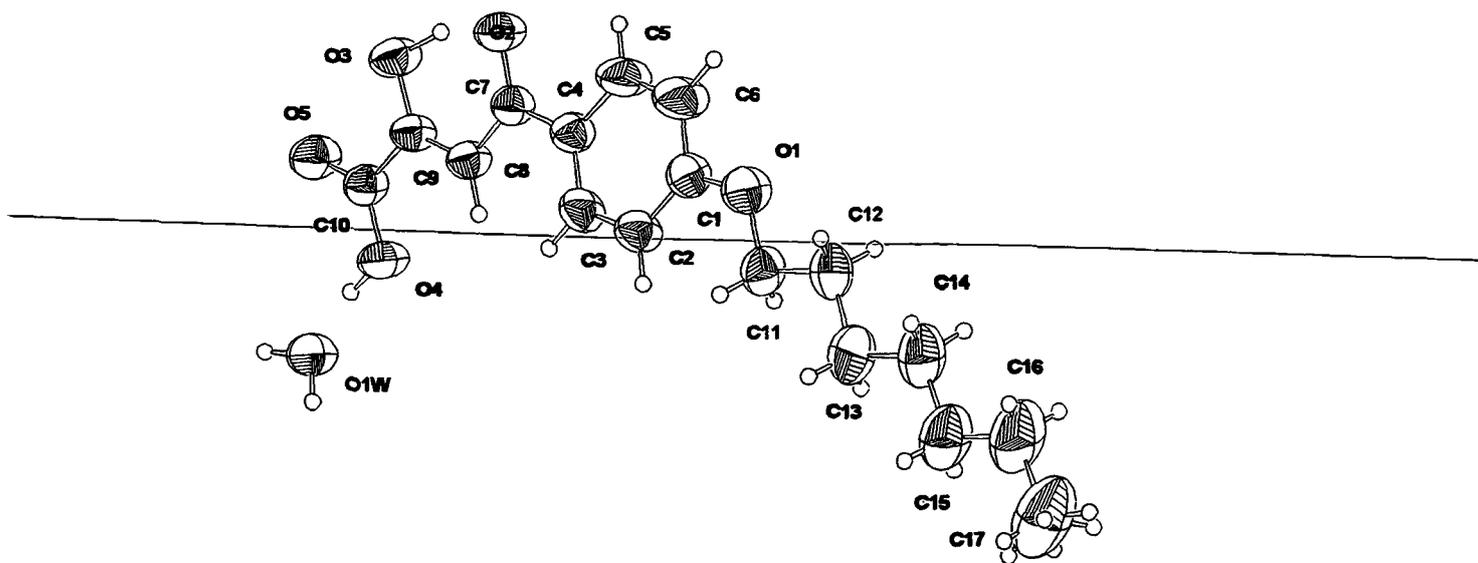


Figura 43. Representação do ORTEP de uma molécula do composto 20, o ácido 4-(4-heptanoxifenil) butanóico-2,4-diona com identificação dos átomos.

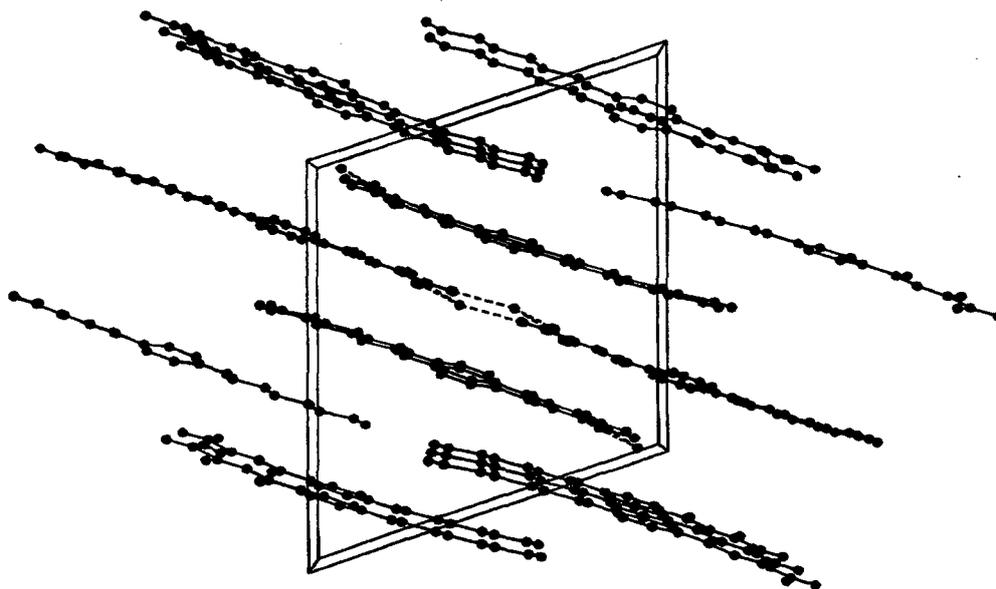


Figura 44. Visão estereoscópica da estrutura do composto 20 ácido 4-(4-heptanoxifenil) butanóico-2,4-diona ilustrando a formação essencialmente coplanar.

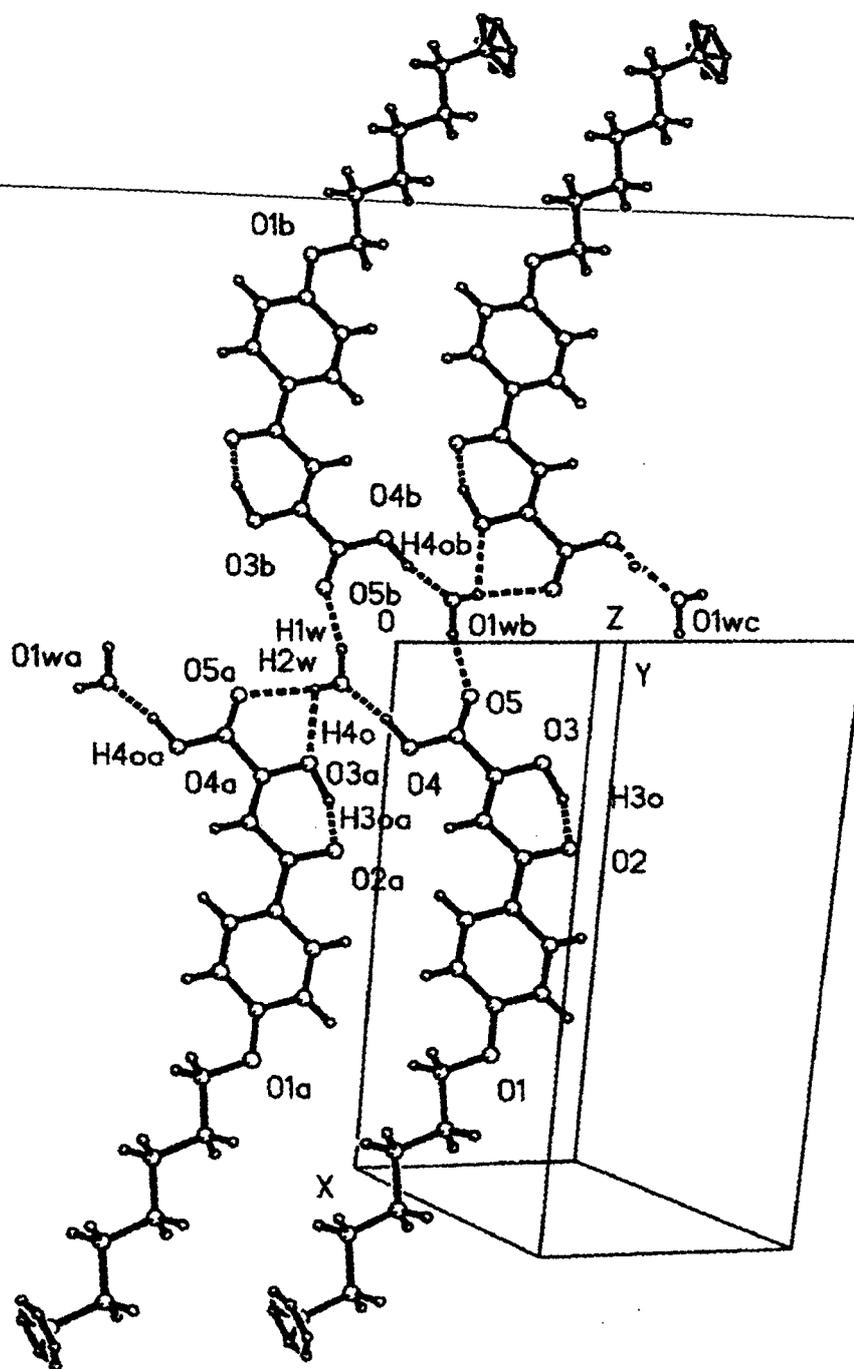


Figura 45. Visão estereoscópica da célula unitária do ácido 4-(4-heptanoxifenil)butanoico-2,4-diona ilustrando as ligações de hidrogênio por linhas pontilhadas.

Tabela IX. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do composto 20, o ácido 4-(4-heptanoxifenil) butanóico-2,4-diona.

Fórmula empírica	$C_{17}H_{24}O_6$
Peso molecular	324.36
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda (λ)	0.71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2(1)/n [nr. 14]
Dimensões da célula unitária	$a = 15.859(3) \text{ \AA}$ $b = 6.2500(10) \text{ \AA}$ $c = 18.932(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90 \text{ deg.}$ $\beta = 110.16(3) \text{ deg.}$ $\gamma = 90 \text{ deg.}$
Volume	$761.5(6) \text{ \AA}^3$
Z, Densidade calculada	4, 1.223 Mg.m^{-3}
Coefficiente de Absorção (μ)	0.092 mm^{-1}
Tamanho do cristal	$0.17 \times 0.50 \times 0.53 \text{ mm}$
Variação de teta durante as medidas	2.74 para 24.99 deg.
Faixa de índices	$-18 \leq h \leq 0, -7 \leq k \leq 0, -21 \leq l \leq 22$
Reflexões coletadas/ únicas	3215 / 3095 [R(int) = 0.0288]
Método de refinamento	Refinamento em F^2
Índices Final R [$>2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0484, wR2 = 0.1135$
Índices R (todos os dados)	$R1 = 0.1139, wR2 = 0.1592$
Coefficiente de extinção	$0.0128(16)$

Tabela X. Ângulos (°) e distâncias (Å) de ligação para o ácido 4-(4-heptanoxifenil)butanóico-2,4-diona.

Ângulos (°)

C(1)-O(1)-C(11)	118.6(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.5(2)
O(1)-C(1)-C(2)	124.9(3)	O(3)-C(9)-C(8)	123.6(2)
O(1)-C(1)-C(6)	116.0(3)	O(3)-C(9)-C(10)	112.0(2)
C(2)-C(1)-C(6)	119.1(3)	C(8)-C(9)-C(10)	124.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)	120.0(3)	O(5)-C(10)-O(4)	125.0(3)
C(2)-C(3)-C(4)	121.6(3)	O(5)-C(10)-C(9)	121.2(3)
C(3)-C(4)-C(5)	117.5(3)	O(4)-C(10)-C(9)	113.8(2)
C(3)-C(4)-C(7)	123.8(2)	O(1)-C(11)-C(12)	108.4(2)
C(5)-C(4)-C(7)	118.7(3)	C(11)-C(12)-C(13)	112.5(3)
C(5)-C(6)-C(1)	120.5(3)	C(12)-C(13)-C(14)	113.0(3)
O(2)-C(7)-C(8)	119.4(2)	C(15)-C(14)-C(13)	114.9(3)
O(2)-C(7)-C(4)	118.7(2)	C(16)-C(15)-C(14)	113.3(4)
C(8)-C(7)-C(4)	121.9(2)	C(17)-C(16)-C(15)	114.2(4)
		C(6)-C(5)-C(4)	121.3(3)

Distâncias (Å)

O(1)-C(1)	1.356(3)	C(4)-C(7)	1.470(4)
O(1)-C(11)	1.426(3)	C(5)-C(6)	1.365(4)
O(2)-C(7)	1.264(3)	C(7)-C(8)	1.432(4)
O(3)-C(9)	1.317(3)	C(8)-C(9)	1.347(3)
O(4)-C(10)	1.302(3)	C(9)-C(10)	1.497(4)
O(5)-C(10)	1.209(3)	C(11)-C(12)	1.502(4)
C(1)-C(2)	1.375(4)	C(12)-C(13)	1.513(4)
C(1)-C(6)	1.375(4)	C(13)-C(14)	1.522(4)
C(2)-C(3)	1.375(4)	C(14)-C(15)	1.507(5)
C(3)-C(4)	1.375(4)	C(15)-C(16)	1.505(5)
C(4)-C(5)	1.388(4)	C(16)-C(17)	1.484(6)

Foram coletadas 3543 reflexões, sendo 3095 independentes, das quais 1737 com $I > 2\sigma(I)$ e $R_{int} = 2,88\%$. A solução foi obtida por métodos diretos (SHELXS-97) e o refinamento foi anisotrópico por mínimos quadrados/matriz completa (SHELXS-97) com 221 parâmetros.

A resolução estrutural permite assegurar claramente que nestes ácido não há formação de dímeros, porém, nada pode ser dito com respeito a formação de dímeros na mesofase. Observa-se presente a forma enólica com ligação de hidrogênio intramolecular.

O espectro de I.V. na região de absorção característica dos ácidos carboxílicos e no espectro de RMN de 1H , não apresentam o comportamento característico e esperado dos ácido carboxílicos. Os dados estruturais revelados por raios-X, onde é observado a formação de tetrâmeros, indicam um comportamento atípico do grupamento ácido em função da presença do grupo β -dicetônico.

O fato de não apresentarem comportamento mesomorfo estes ácidos carboxílicos, pode ser explicado em base nos dados discutidos anteriormente e com algumas comparações com dados da literatura.

M. M. Naoum e colaboradores, descrevem a síntese e propriedades físicas do ácido-3-(4-hexadeciloxifenil)carboxibenzóico (Figura 46).⁵⁹ Este composto apresenta grupamento ácido carboxílico terminal, ligado diretamente a um anel benzênico meta-dissubstituído e não foi observado a formação de mesofase. Esse comportamento é atribuído à meta-dissubstituição, a qual causa um desvio do eixo molecular de aproximadamente 60° , levando a formação de dímeros com geometria desfavorável para a formação de mesofase⁶⁰. Por outro lado, L. A. Karamysheva descreve a síntese e propriedades físicas do composto 5-(4'-alcoxifenil)-2-carboxilatopiridina (Figura 46). Esse também não apresenta a formação de mesofase.⁶¹ O comportamento atípico é atribuído a fortes ligações de hidrogênio intramolecular, as quais inibem a formação de dímeros.⁷²

Portanto, de acordo com nossas observações e as relatadas na literatura, podemos concluir que na série E, deverá haver a formação de várias formas diméricas, uma semelhante a um benzeno meta dissubstituído onde a formação de ligação de hidrogênio intramolecular do sistema ceto-enol é fixa (similar ao sistema bifenil e o grupo carboxílico em meta). Essa formação de dímeros não deve levar ao a um comportamento mesomórfico. Outra possibilidade é a formação de ligação hidrogênio intra ou intermolecular do grupo carboxílico com o sistema ceto-enólico. Neste caso tampouco se obtêm uma configuração adequada à formação de mesomorfismo.

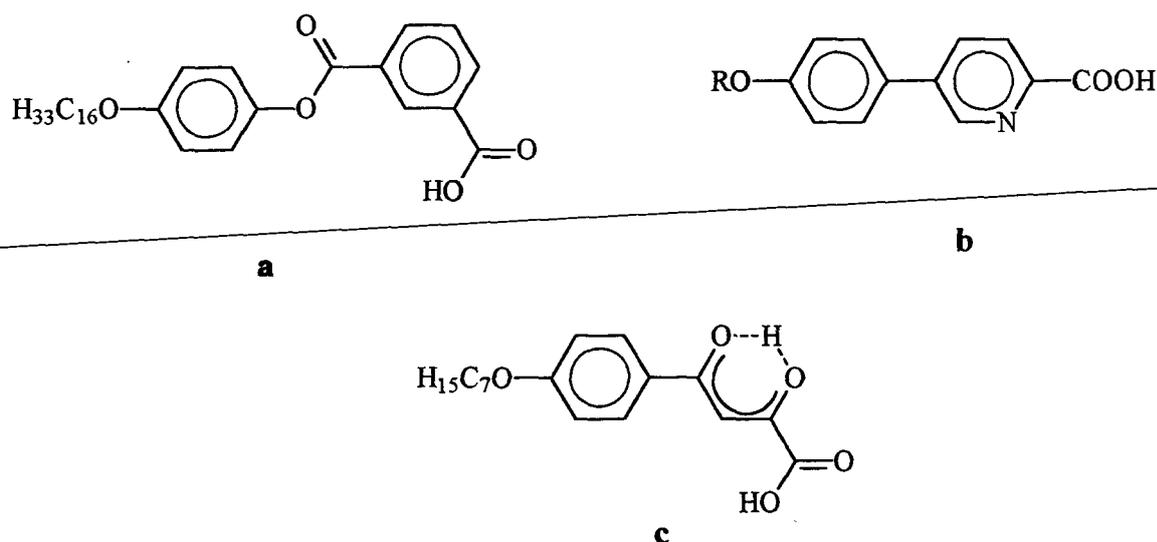
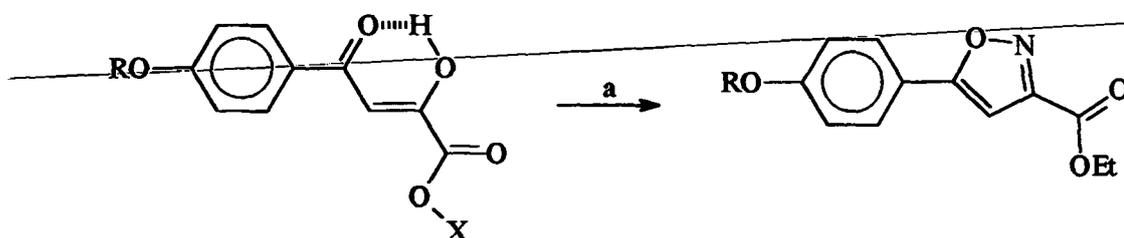


Figura 46. Semelhança geométrica das estruturas do ácido 3-(4-hexadeciloxifenil)carboxibenzóico (a), do ácido 5-(4-alcoxifenil)2-carboxilato piridina (b) e do ácido 4-(4-heptanoxifenil)butanóico-2,4-diona (c).

Destes ácidos, os composto ácido 4-(4-alcoxifenil)butanóico-2,4-diona e 4-(4-alcoxifenil)-butano-2,4-diona-1-ato de etila foram usados como precursores na obtenção de anéis heterocíclicos pentagonais com substituintes não simétrico em posições 3 e 5. A exemplo de métodos tradicionais, a reação da conexão β -dicetona com hidrazina ou cloridrato de hidroxilamina leva a formação do heterocíclo pirazol ou do heterocíclo oxazol respectivamente.^{62, 63} A possibilidade de manipular um dos substituintes do heterocíclo aliado a estratégias sintéticas, confere a este intermediário inúmeras variações com relação a síntese de moléculas com heterocíclos pentagonais substituídos não simetricamente.

No que diz respeito às possíveis variáveis estruturais, limitou-se à síntese e ao estudo do comportamento mesomórfico apresentado por ésteres derivados do heterocíclo isoxazol.

Os isoxazóis foram preparados segundo método sintético descrito no Esquema IX.



X = H, Et

R = C₇H₁₅ (23); C₁₀H₂₁ (24); C₁₂H₂₅ (25)

Esquema IX - (a) = NH₂OH.HCl, EtOH, Et₃N.

A confirmação estrutural dos compostos preparados por este método foi realizada por técnicas espectroscópicas de I. V. e RMN (200 MHz).

O espectro de ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) para o composto 3-etilcarboxi-5-(4-heptiloxifenil) isoxazol 23 (Figura 47) apresentou em 7,71 ppm um dubleto de integração dois, com J = 8,7Hz, correspondente aos prótons do anel aromático vizinhos ao anel isoxazol. Em 6,96 ppm um dubleto de integração dois, com J = 8,7Hz, correspondente ao outro conjunto de prótons do anel aromático. Em 6,78 ppm um singleto de integração um, correspondente ao próton metino do anel isoxazol. Em 4,46 ppm um quarteto de integração dois, com J = 7,14Hz, correspondente aos prótons do carbono metilênico ligado ao grupo éster. Em 3,99 ppm um tripleto de integração dois, correspondente aos prótons do carbono metilênico ligado ao oxigênio no grupo éter. Em 1,8 ppm um quinteto de integração dois, correspondente aos prótons do grupo metilênico vizinho ao metileno ligado ao oxigênio do grupo éter. Entre 1,6-1,2 ppm um multipletto de integração 11, correspondente aos prótons

metilênicos restantes e a metila do grupo éster. Em 0,89 ppm um tripleto de integração três, correspondente a metila da cadeia alquílica.

O espectro de ^{13}C RMN (200 MHz, DMSO) para o mesmo composto (Figura 48) apresenta oito sinais de carbonos sp^2 (171,73; 161,11; 160,11; 156,81; 127,47; 119,09; 114,94 e 98,35 ppm) correspondentes aos oito tipos de carbonos sp^2 que a molécula possui. Apresenta também dois sinais em 68,17 e 62,05 ppm correspondente aos carbonos sp^3 ligados a oxigênio (grupo éster e grupo éter, respectivamente), e sete sinais correspondentes aos carbonos sp^3 restantes (31,69; 29,06; 28,96; 25,88; 22,53; 14,09 e 14,00 ppm).

Os isoxazóis 1,3-diaril não simétricos são obtidos geralmente na forma de mistura de dois regioisômeros, resultantes do ataque da hidroxilamina em um ou outro tautômero enólico.⁴² Entretanto, os isoxazóis obtidos quer seja dos ácidos carboxílicos puros quer de seus respectivos esteres sintetizados, neste trabalho apresentam-se como um único regioisômero. A presença de um grupo carboxi em posição α -carbonila aumenta o caráter eletropositivo da carboníla, favorecendo a formação de um regioisômero. Confirmado pela presença de um único sinal para proton metínico do anel isozaxol.

As temperaturas de transição para os compostos **23**, **24** e **25** são apresentadas na Tabela XI. Observa-se nos homólogos **24** e **25** a formação de mesofase S_A monotrópica, com textura característica focal cônica.

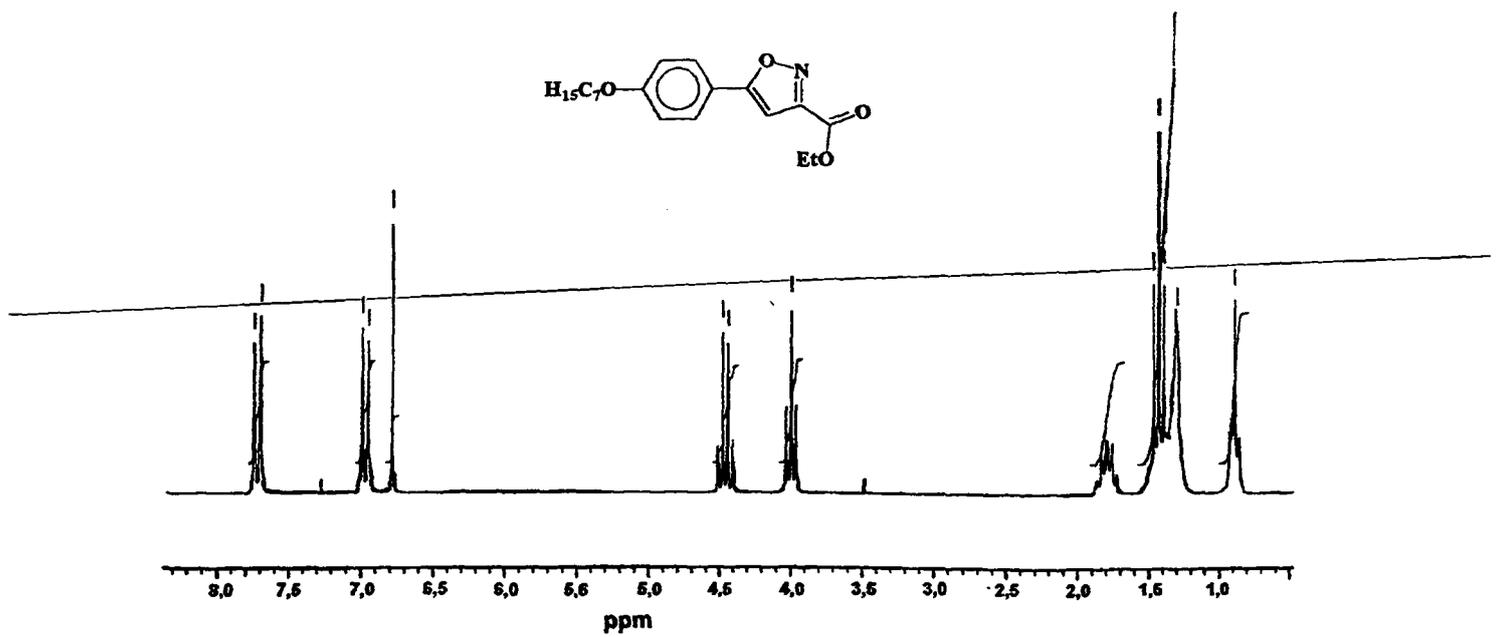


Figura 47. Espectro de ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) do composto 3-etilcarboxi-5-(heptiloxifenil)isoxazol.

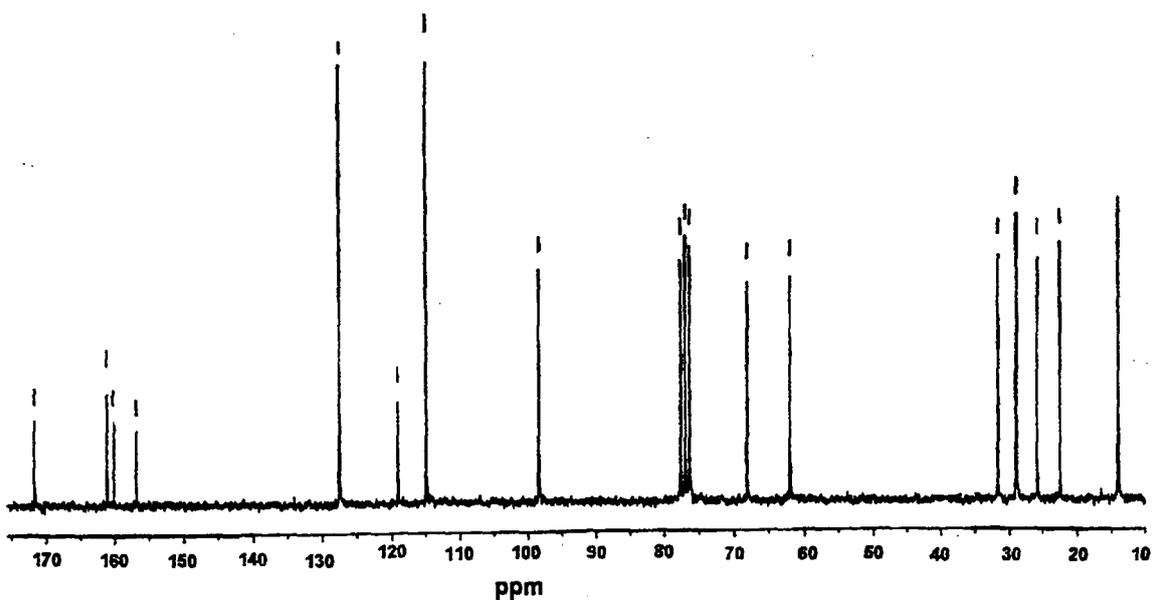


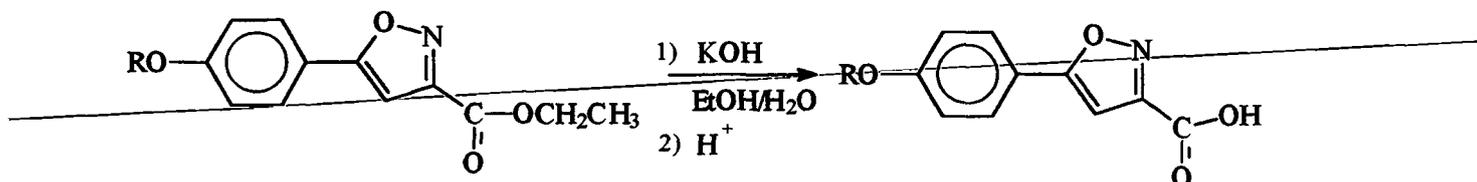
Figura 45. Espectro de ¹³C RMN (200 MGz, CDCl₃) do composto 3-etilcarbox-5-(4-heptiloxifenil)isoxazol.

Tabela XI. Temperatura de transição para os compostos 3-etilcarboxi-5-(4-alcoxifenil)isoxazol.

COMPOSTO	Temperatura de transição
23	C $\xrightarrow{74}$ I
24	
25	

A instabilidade da mesofase (mesofases monotrópicas) nestes compostos pode ser evitada pelo aumento da anisotropia geométrica da molécula, pela introdução de cadeias alquílicas maiores na função éster.

Com o intuito de obter uma maior anisotropia geométrica na molécula, vários substituintes na função éster foram introduzidos. Assim, os compostos **24** e **25** foram hidrolizados pelo tratamento com KOH em solução etanol/água (~90%) (Esquema X). A confirmação estrutural dos ácidos obtidos foram realizadas por espectroscopia de RMN (200 MHz) e I.V.. Para o composto 1-(4-decanoxifenil)-3-carboxi isoxazol, no espectro de ^1H - RMN observa-se o desaparecimento do quarteto em 4,46 ppm e do tripleto na região de 1,7-1,2 ppm, provenientes do grupo éster. As temperaturas de fusão dos compostos **26** e **27** são apresentadas na tabela Tabela XII.



R = C₁₀H₂₁ (**26**), C₁₂H₂₅ (**27**)

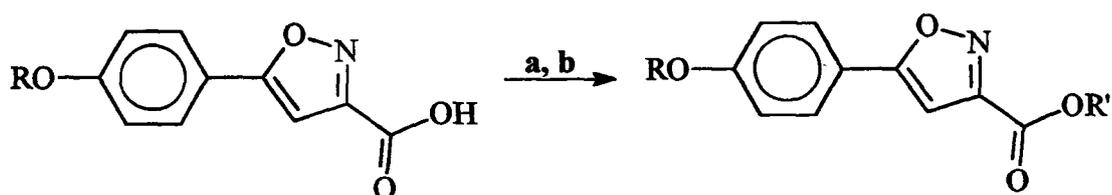
Esquema X

Tabela XII. Temperatura de fusão para os compostos 3-carboxi-5 (4-alcoxifenil) isoxazol.

COMPOSTO	R	PM	p.f. (°)	p.f. (°) _{Lit.}	Rend.
26	C ₁₀ H ₂₁	345	>200 (dec)	--	96
27	C ₁₂ H ₂₅	371	160-162	--	95

Estes compostos (**26** e **27**), a exemplo dos 1-(4-alcoxifenil)-3-carboxi propano-1,3-diona, não apresentaram comportamento mesomórfico. Comparando-se a geometria molecular das espécies isoxazol e enona (Figura 26), observa-se que o desvio da linearidade do sistema isoxazol não é justificativa suficiente para a ausência de mesomorfismo, apesar de que a formação de dímeros deveria conduzir a espécies com arranjo estrutural favorável à formação de mesofase. A não observação de mesofase implica na impossibilidade de formação de um único tipo de dímeros. A formação de ligação de hidrogênio intramolecular novamente, deve ser o fator responsável pelas observações.

Na sequência dos objetivos, os ácidos obtidos foram novamente esterificados introduzindo substituintes adequados para a obtenção de uma melhor anisotropia geométrica. O método empregado (Esquema XI) envolve duas etapas, inicialmente forma-se o cloreto de acila seguido da reação com o álcool alifático em presença de piridina (seca).



Esquema XI. a) $SOCl_2$, refluxo. b) $R'OH$, piridina.

A elucidação das estruturas dos compostos preparados neste método foram feitas por técnicas espectroscópicas de I. V. e 1H RMN ^{13}C RMN .

O espectro de 1H RMN (200 MHz, $CDCl_3$) para o composto 3-octilcarboxi-5-(4-dodeciloifenil) isoxazol **31** (Figura 49), apresentou em 7,73 ppm um duplete de interação dois, com $J = 8,8Hz$, correspondente aos prótons aromáticos vizinhos ao anel isoxazol. Em 6,98 ppm um duplete de integração dois, com $J = 8,8Hz$, correspondente aos prótons aromáticos vizinhos à conexão éter. Em 6,78 ppm um singleto de integração um, correspondendo ao próton metino do anel isoxazol. Em 4,40 ppm um tripleto de integração dois, com $J = 6,70Hz$, correspondente aos

prótons do carbono metilênico ligado ao oxigênio do grupo éster. Em 4,01 ppm um tripleto de integração dois, com $J = 6,48\text{Hz}$, correspondente aos prótons do carbono metilênico ligado ao oxigênio do grupo éter. Em 1,81 ppm um multipletto de integração quatro, correspondente ao segundo carbono metilênico em distância dos oxigênios dos grupos éter e éster. Entre 1,6-1,1 ppm um multipletto de integração vinte e quatro, correspondente aos prótons metilênicos restantes das duas cadeias alquílicas. Em 0,88 ppm um tripleto de integração seis, correspondente aos prótons metílicos das duas cadeias alquílicas.

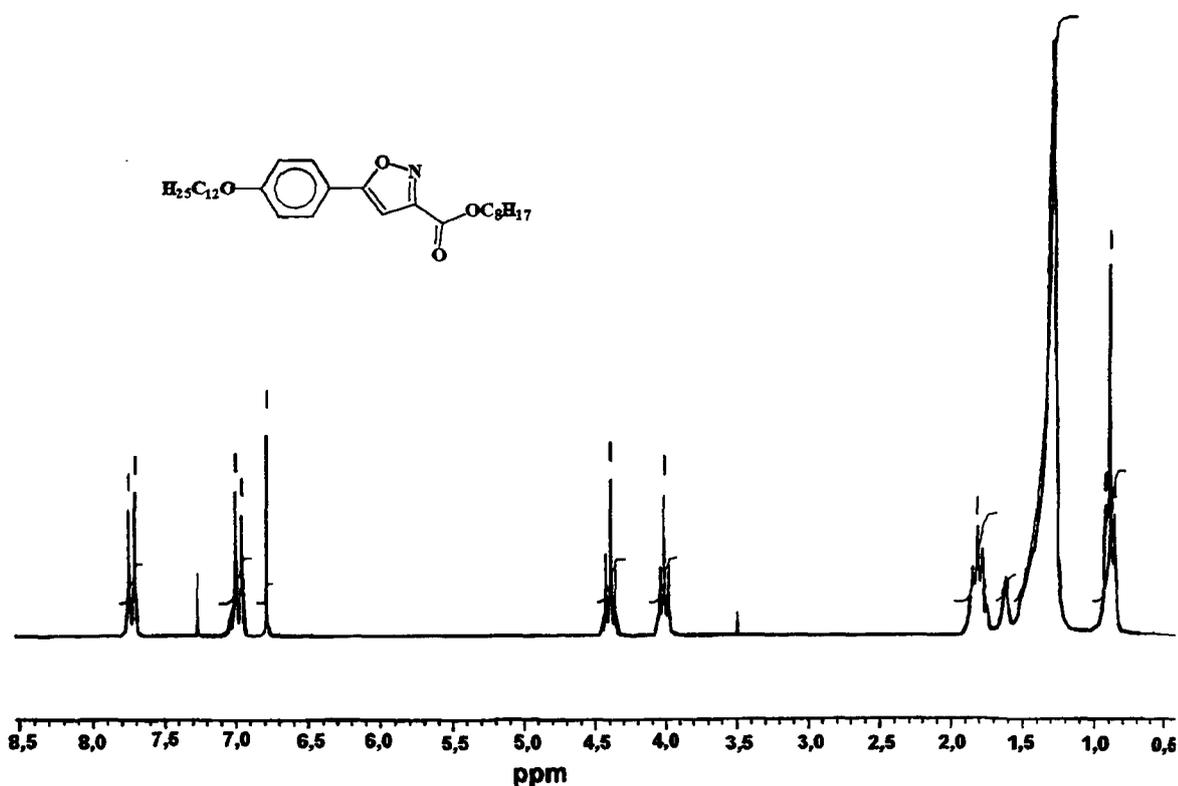


Figura 49. Espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) do composto 3-octilcarboxi-5-(4-dodeciloxifenil) isoxazol.

O espectro de ^{13}C RMN (50 MHz, CDCl_3) para o mesmo composto (Figura 50), apresenta oito sinais de carbono sp^2 (172,44; 161,83; 160,94; 157,55; 128,20; 119,84; 115,67 e 99,09 ppm) correspondente aos oito tipos diferentes de carbono que a estrutura possui. Apresentou dois sinais em 68,90 e 66,91 correspondente aos dois carbonos sp^3 ligados ao oxigênio (grupo éster e éter, respectivamente). Apresentou mais quatorze sinais de carbonos sp^3 (32,51; 32,43; 30,22; 30,03; 29,98; 29,86; 29,81; 29,18; 26,65; 26,52; 23,34; 23,30; 14,77 e 14,75 ppm) correspondendo aos outros tipos de carbono sp^3 , sendo que dois são acidentalmente equivalentes. O espectro de DEPT-135 (Figura 51) apresentou sinais de carbono sp^2 ligados a 1 hidrogênio em 128,15 ppm; 115,62 ppm e 99,03 ppm. Apresentou os sinais de CH_2 invertidos em 68,86 ppm; 66,87 ppm; 32,53 ppm; 32,38 ppm; 30,24 ppm; 29,96 ppm; 29,75 ppm; 29,13 ppm; 26,59 ppm; 26,46 ppm e 23,25 ppm. O sinal do CH_3 é observado em 14,71 ppm.

As temperaturas de transição referente aos ésteres preparados nesta série (compostos **28**, **29**, **30** e **31**) são apresentados na Tabela XIII.

Tabela XIII. Temperatura de transição ($^{\circ}\text{C}$) para os compostos da série F.

COMPOSTO	C	S_A	I	ΔT_{C-SA}
28	--	56	--	15
29	--	57	--	16
30	--	57	--	13,5
31	--	62	--	12

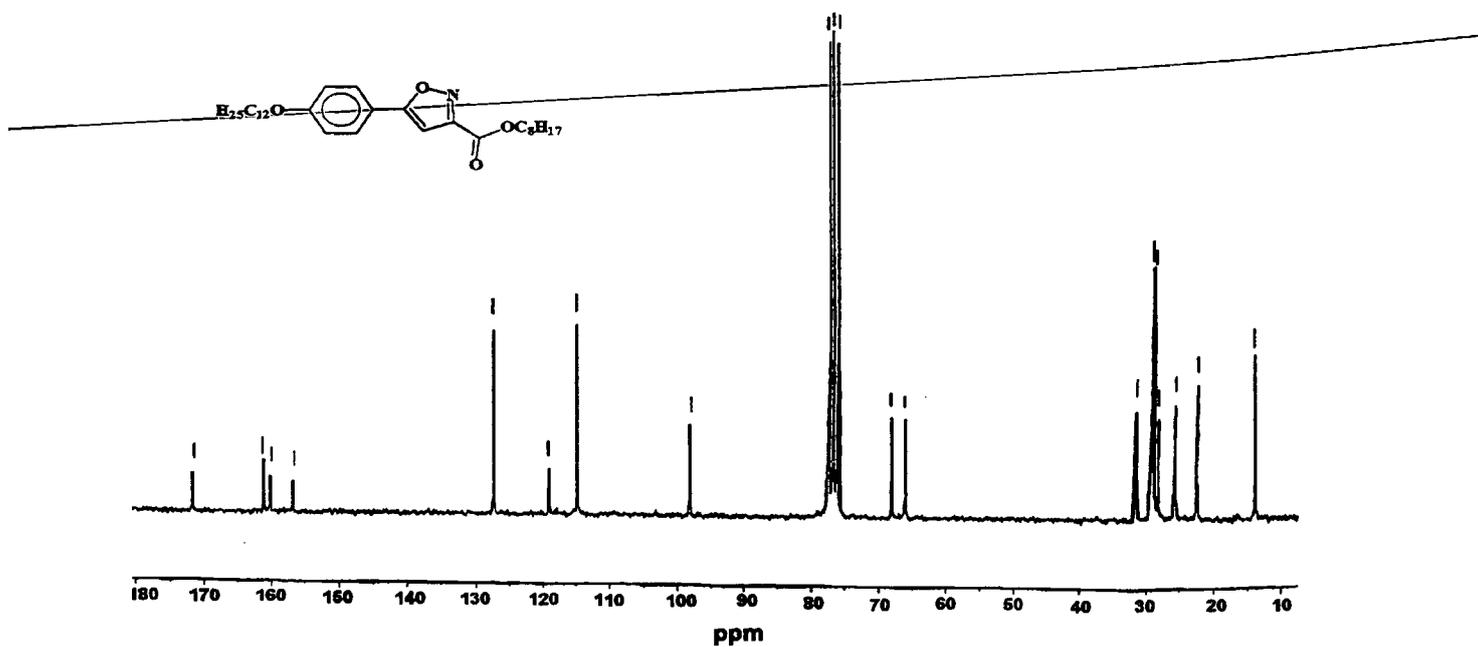


Figura 50. Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz, CDCl_3) do composto 3-octilcarboxi-5-(4-dodeciloifenil)isoxazol.

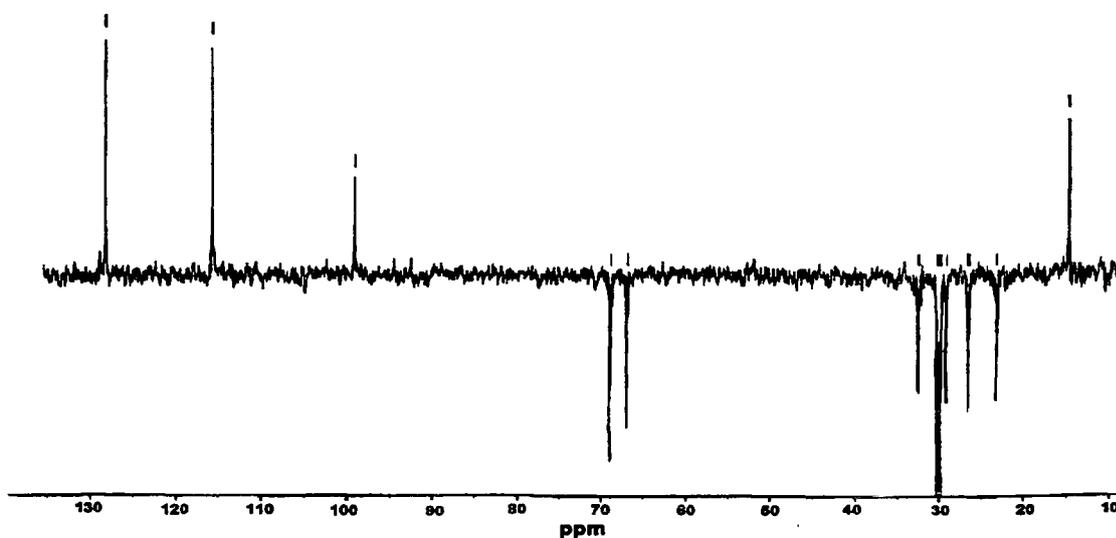
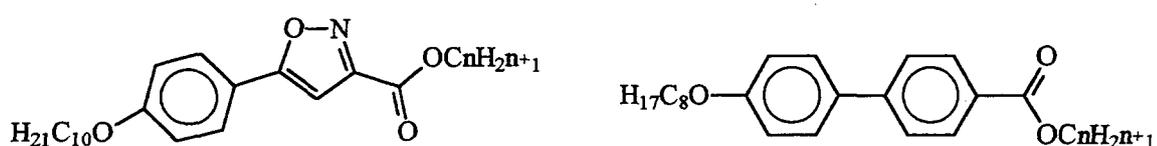


Figura 51. Espectro eletrônico de Dept do composto 3-octilcarboxi-5-(4-dodeciloifenil)isoxazol.

Observa-se em todos os homólogos a formação de mesofase esméctica A enantiotrópica, sendo que o homólogo **29** apresentou a maior faixa de estabilidade da mesofase ($\Delta T = 16^{\circ}\text{C}$). Alterações no número de átomos de carbono na cadeia alquílica, refletiram em pequenas variações no ponto de fusão. Uma visualização da extensão do efeito do grupo isoxazol como conexão, pode ser obtida comparando-se as temperaturas de transição para os compostos **28**, **29**, **30** e **31** com os valores de temperatura de transição para o composto 4-(4'-octiloxifenil)benzoato de alquila (Figura 52).⁶⁴



n	C	S _A	I	(ΔT)	n	C	S _A	I	(ΔT)
5	- 56	- 71	-	(15)	9	- 79	- 80	-	(1)
8	- 57	- 73	-	(16)	11	- 74	- 79	-	(5)
10	- 62	- 74	-	(12)	13	- 77 (- 76)	-	-	(1)

Figura 52. Estrutura e propriedades mesogênicas dos sistemas bifênico e fenilisoxazol

Observa-se para a série F um aumento na faixa de estabilidade da mesofase e ao mesmo tempo uma redução de suas temperaturas de transições. Esse comportamento pode ser interpretado como resultado da alteração do dipolo molecular, pela presença do grupo isoxazol, o que possibilita maior atração intermolecular, favorecendo a organização dos mesógenos.

Na literatura encontramos vários exemplos de compostos mesogênicos possuidores de um anel isoxazol 3,5-dissubstituídos por grupos arila.⁶⁵ A partir da comparação das propriedades mesomórficas de estruturas parentes, podemos determinar a influência do grupo carboxi, ligado ao anel isoxazol. Para tanto, preparou-se o composto 1-(4-decilfenil)-3-(4-heptiloxifenil)carboxiisoxazol **32**. Utilizando-se o mesmo método descrito anteriormente para obtenção de ésteres, reagiu-se o cloreto de acila com 4-heptiloxifenol. O produto desta reação foi caracterizado por técnicas espectroscópicas de I. V. e ¹H RMN ¹³C RMN.

O espectro de ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) para o composto 3-(4-heptiloxifenil)carboxi-5-(4-deciloxifenil)isoxazol (Figura 53), apresentou em 7,75 ppm um dubleto de integração dois, com J = 8,72Hz, correspondente aos prótons do sistema aromático vizinhos ao anel isoxazol. Em 7,43 ppm um dubleto de integração dois, com J = 8,97 ppm, correspondente aos prótons aromáticos vizinhos ao oxigênio do grupo éster. De 7,2 a 6,9 ppm um multipletto de integração cinco, correspondendo aos demais prótons aromáticos dos anéis benzênicos e isoxazol. Entre 4,1 e 3,85 ppm um multipletto de integração quatro, correspondente aos dois grupos metilênicos ligados a oxigênio. Em 1,8 ppm dois quinteto sobrepostos de integração quatro, correspondendo aos grupos metilênicos da cadeia alquílica. Entre 1,6 a 1,3 ppm um multipletto de integração 22, correspondendo aos prótons metilênicos restantes. Entre 1,0 a 0,8 ppm um multipletto de integração seis, correspondente aos prótons das metilas das cadeias alquílicas.

O espectro de ¹³C RMN (50 MHz, CDCl₃) para o mesmo composto (Figura 54), apresenta doze sinais correspondentes aos doze tipos de carbonos sp² (172,82; 161,94; 159,65; 157,95; 157,14; 144,07; 128,26; 122,79; 119,69; 115,77; 115,72; 99,40 ppm). Dois sinais referentes aos dois carbonos sp³ ligados ao oxigênio (69,06 e 68,92 ppm) e doze sinais referentes aos carbonos sp³ restantes (32,55; 32,44; 30,21; 30,03; 29,97; 29,91; 29,78; 29,72; 26,65; 23,34; 23,27 e 14,75 ppm) sendo três acidentalmente equivalentes.

As temperaturas de transição do composto 1-(4-decilfenil)-3-(4-heptiloxifenil)-carboxisoxazol são apresentadas na Tabela XIV.

Tabela XIV. Temperatura de transição (°C) para o composto 3-(4-heptiloxifenil) carboxi-5-(4-deciloifenil)isoxazol.

Composto	C	S _c	N	I
32	-- 82	-- 145,6	-- 153,3	--

Comparando estes valores de temperatura de transição com os valores descritos para o composto 3,5-di(4-octiloxifenil)isoxazol (Figura 55) observa-se redução nas temperaturas de fusão e de transição para o líquido isotrópico. A faixa de estabilidade de mesofase observada para o composto 32 é ~23^o maior que para o composto 3,5-di(4-octiloxifenil)isoxazol. Mesofases com maior faixa de estabilidade também são observadas, quando compara-se o composto 32 com outros mesógenos constituídos por unidades heterocíclicas tipo tiofeno,^{73,77-78} tiadiazol,⁶⁹⁻⁷⁰ e oxadiazol.⁷¹ Outro aspecto importante, é a grande faixa de estabilidade observada para a mesofase esméctica C, o que caracteriza um aumento da atração lateral intramolecular, resultado da alteração do dipolo molecular em função da presença do grupo isoxazol.

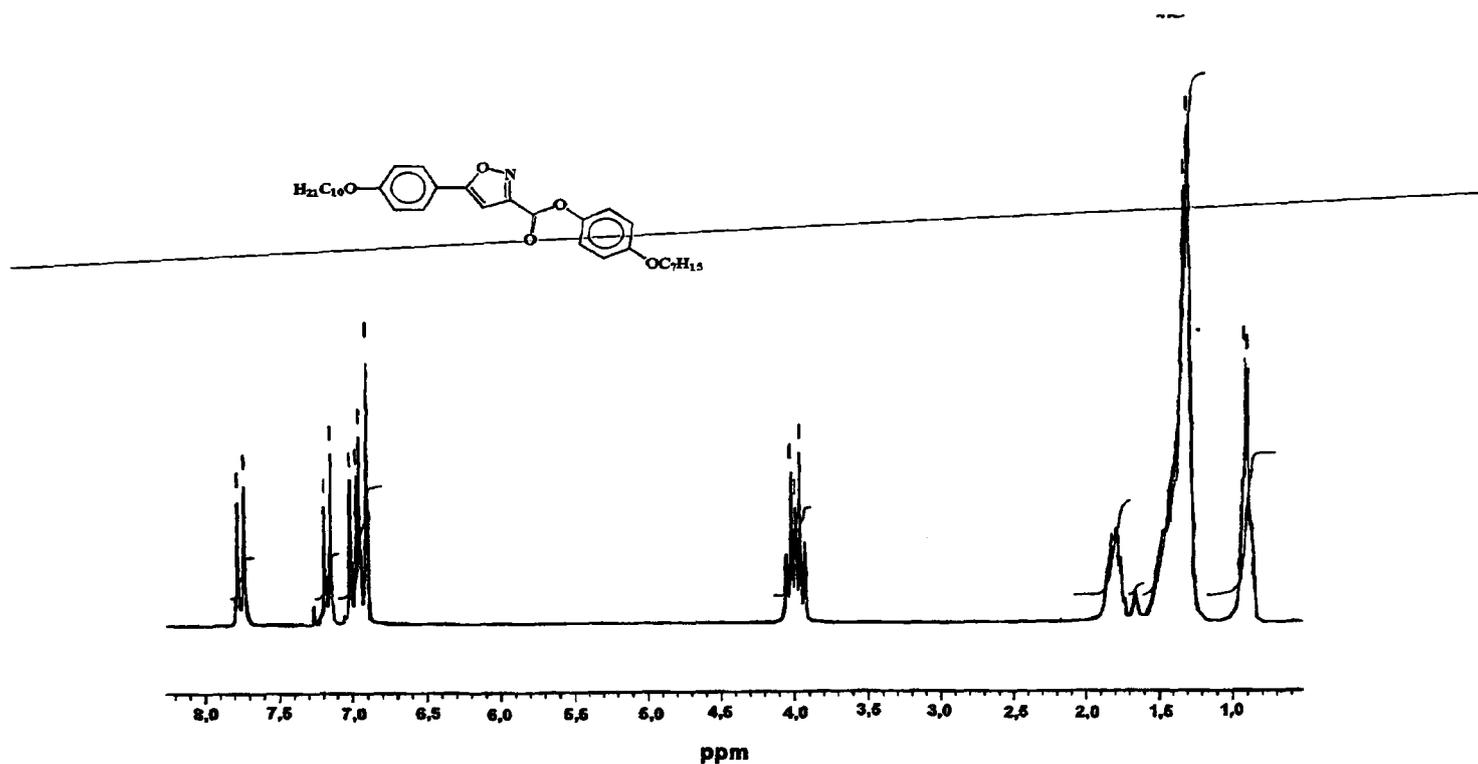


Figura 53. Espectro de ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) do composto 3-(4-heptiloxifenil)-carboxi-5-(4-deciloxifenil)isoxazol.

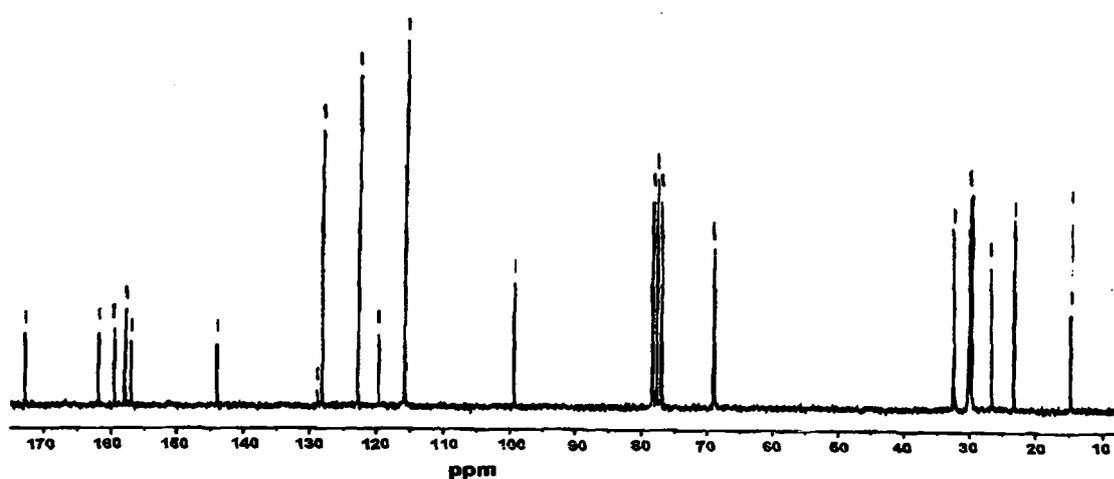
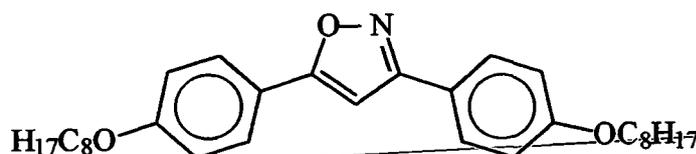


Figura 54. Espectro de ¹³C RMN (50 MHz, CDCl₃) do composto 3-(4-heptiloxifenil)-carboxi-5-(4-deciloxifenil)isoxazol.

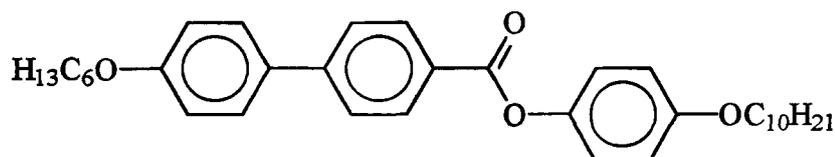


C 143,3 S_C 179,4 S_A 192 I

Figura 55. Estrutura do composto 3,5-di-(4-octiloxifenil)isoxazol.

A possibilidade de introduzir em um dos terminais alifáticos um centro quirático abre grandes potencialidade em se obter mesofases ferrelétricas, o que faz deste sistema uma atraente proposta estrutural para futuras pesquisas.

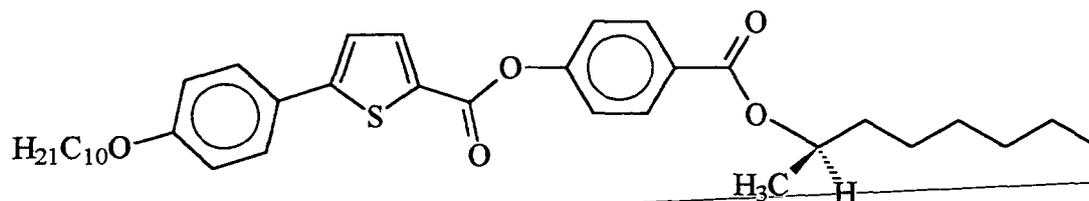
Quando compara-se as temperaturas de transição para o composto **32** com as temperaturas de transição para o composto 4-(4'-2-metilbutiloxifenil)benzoato de 4-deciloxifenila (Figura 56)⁶⁶ observa-se uma semelhança nas faixas de estabilidade das mesofases e no tipo de mesofase observado.



C 76,8 S_A 93,4 N 148,5 I

Figura 56. Estrutura do composto 4-(4'-2-metilbutiloxifenil)benzoato de 4-deciloxifenila.

As propriedades mesomórficas do composto (R)-(-)-2-[4-(1-metilheptiloxi-carbonil)fenil]carboxi-5-(4-deciloxifenil)tiofeno, informadas por Byron é apresentado na Figura 57.⁶⁷



C 48,6 antiferroelétrico 78,8 ferroelétrico 81,4 S_c 92,2 S_A 97,4 I

Figura 57. - Estrutura e propriedades mesomórficas do composto (R)-(-)-2-[4-(1-metil heptiloxicarbonil)fenil]carboxi-5-(4-deciloifenil)tiofeno.

A semelhança estrutural deste composto acrescida dos bons resultados obtidos por Byron, servem de um estímulo a continuação dos trabalhos nesta linha de pesquisa, principalmente, investindo na síntese de compostos heterocíclicos possuidores de uma unidade estereogênica.

CAPÍTULO III

7- PARTE EXPERIMENTAL

7.1 - Instrumentação

A caracterização das texturas dos compostos sintetizados, tal como as temperaturas de transição e os pontos de fusão, foram determinados utilizando-se de um microscópio de luz polarizada Leitz Ortholuz, acoplado a uma platina de temperatura controlada (Mettler FP-52).

Os espectros de infravermelho foram feitos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 781 ou Bomem Hartmann & Braun.

As análises espectroscópicas de ^1H e ^{13}C RMN foram realizadas em um espectrômetro Brücker AC 200 MHz, onde todos os deslocamentos químicos, δ , foram dados em partes por milhão (ppm), sendo que foi usado como padrão de referência interna o tetrametilsilano (TMS).

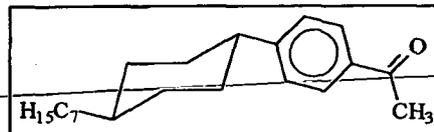
As análises elementares foram realizadas em um analisador de C, H, N Perkin-Elmer 2400.

7.2 - Reagentes

Todos os reagentes foram adquiridos das seguintes empresas: Aldrich Chemical Company, Merck, Reagen, Vetec - Química Fina Limitada.

Os solventes orgânicos necessários para a realização das sínteses foram secados de acordo com os métodos tradicionais descritos na literatura.

7.3 - SÍNTESE

Síntese do *trans*-1-(4-acetilfenil)-4-n-heptilciclohexano.

Metodologia descrita por I. Szczcinski.³⁴

p.f. 63-65.5 °C; p.f._{lit.} 64-65°C.

I.V. (KBr): ν_{C-H} 2900, 2850; $\nu_{C=O}$ 1675; $\nu_{C=C}$ 1590, 830.

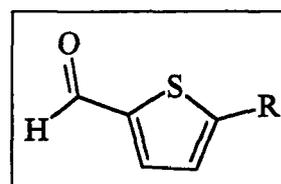
¹H - RMN (200 MHz, CDCl₃, TMS): δ 7,86 (d, 2H, J = 8,2Hz, prótons aromáticos); 7,25 (d, 2H, J = 8,2Hz, prótons aromáticos); 2,52 (s, 3H, metila ligada a carbonila); 2,51 (tt, 1H, Ph-CH-(CH₂)₂); 1,87 (m, 4H, prótons metilênicos do anel ciclohexano); 1,25 (m, 17H, prótons metilênicos restantes); 0,89 (t, 3H, J = 6,4Hz, metila da cadeia alifática).

¹³C - RMN (50 MHz, CDCl₃, TMS): 197,38 (carbonila), 153,39 e 135,02 (carbonos quaternários do anel aromático), 128,47 e 126,95 (carbonos terciários do anel aromático), 44,68, 37,39, 37,24, 33,99, 33,41, 30,01, 29,43, 27,01, 26,37, 22,71, 14,12 (12C sp³).

Síntese do 5-n-alkiltienil-2-carboxaldeído.

Metodologia descrita por H. GALLARDO.³⁶

Para o homólogo 5-n-heptiltienil-2-carboxaldeído:



I.V. (KBr): ν_{C-H} 3090, 2927, 2855; bandas de Fermi

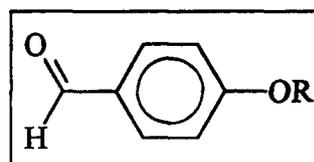
2750-2700; $\nu_{C=O}$ 1665; $\nu_{C=C}$ 1520.

¹H - RMN (200 MHz, CDCl₃): δ 9,75 (s, 1H); 7,56 (d, 1H, J = 3,75Hz); 6,85 (d, 1H, J = 3,75Hz); 2,8 (t, 2H, J = 7,39 Hz); 1,64 (q, 2H, J = 7,12 Hz); 1,25 (m, 8H); 0,85 (t, 3H, J = 6,41 Hz).

Síntese do 4-alcóxibenzaldeído.

Metodologia descrita por A. Merlo.³⁷

Para o homólogo 4-nonilóxibenzaldeído:



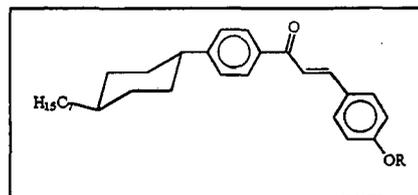
I.V. (KBr): ν_{C-H} 2930, 2860; banda de Fermi 2750-2700; $\nu_{C=O}$ 1692; $\nu_{C=C}$ 1600, 834.

1H - RMN (200 MHz, $CDCl_3$): δ 9,84 (s, 1H); 7,78 (d, 2H, J = 8,7Hz); 6,95 (d, 2H, J = 8,7Hz); 3,99 (t, 2H, J = 6,5Hz); 1,79 (q, 2H); 1,7-1,2 (m, 12H); 8,76 (t, 3H, J = 5,7Hz).

Síntese de Enonas

Em um balão de 125 mL, equipado com um condensador de refluxo e agitador magnético, adicionam-se 0,007 moles de *trans*-4'-*n*-heptilciclohexilacetofenona, 0,008 moles de hidróxido de sódio dissolvidos em 10 mL de água e 25 mL de etanol. Agita-se a solução por 15 minutos em banho-maria a 40 °C. Adiciona-se 0,0075 moles do aldeído desejado. Mantem-se a temperatura a 40 °C com agitação constante por 2 h. Resfria-se a solução a temperatura ambiente, o precipitado que se forma é separado por filtração e recristalizado em etanol.

Síntese do 1-[4-(*trans*-4-*n*-heptilciclohexil)fenil]-3-(4-alcóxifenil)-2-propen-1-ona.



R	P.M.	p.f. °C	p.f. °C (lit.)	Rend. (%)
- C ₇ H ₁₅	502	110-112	—	85
- C ₈ H ₁₇	516	109-111	—	78
- C ₉ H ₁₉	530	98-100	—	94

Para o homólogo - C₈H₁₇:

I.V. (KBr): ν_{C-H} 2900, 2840; $\nu_{C=O}$ 1680; $\nu_{C=C}$ 1590.

Análise Elementar

C₃₆H₅₂O₂

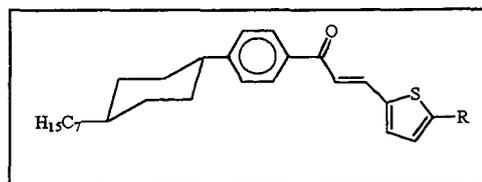
Valor calculado (%) C 83,72; H 10,08.

Valor experimental (%) C 83,67; H 9,89.

^1H - RMN (DCCl_3 , 200 MHz, TMS): δ 7,95 (d, 2H, $J = 8,3\text{Hz}$, próton aromático); 7,77 (d, 1H, $J = 15,6\text{Hz}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$); 7,56 (d, 2H, $J = 8,7\text{Hz}$, próton aromático); 7,45 (d, 1H, $J = 15,6\text{Hz}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$); 7,30 (d, 2H, $J = 8,2\text{Hz}$, próton aromático); 6,92 (d, 2H, $J = 8,7\text{Hz}$, próton aromático); 3,97 (t, 2H, $J = 6,5\text{Hz}$, $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-$); 2,53 (tt, 1H, $\text{Ar}-\text{CH}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-$); 0,9-1,82 (m, 33H); 0,88 (t, 6H, $J = 6\text{Hz}$, CH_3).

^{13}C - RMN (DCCl_3 , 50 MHz): 189,97 (1C, $\text{C}=\text{O}$); 153,05; 144,27; 136,30; 130,14; 128,61; 127,04; 119,58; 114,86 (carbonos aromáticos e dois vinílicos); 68,15 (1C, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$); 44,75; 37,26; 34,05; 33,45; 31,94; 31,89; 29,97; 29,53; 29,40; 29,27; 29,17; 26,99; 26,01; 22,70 (15C, alifáticos); 14,13 (1C, CH_3).

Síntese do 1[4-(*trans*-4-*n*-Heptilciclohexil)fenil]-3-[2-(5-*alquiltienil*)]-2-propen-1-ona.



R	P.M.	p.f. °C	p.f. °C (lit.)	Rend. (%)
- C_7H_{15}	492	85-87	--	71
- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	534	84-86	--	83
- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	562	83-85	--	66

Para o homólogo - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$:

I.V. (KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 2922, 2856; $\nu_{\text{C=O}}$ 1648; $\nu_{\text{C=C}}$ 1578.

Análise Elementar

$\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_2$

Valor calculado (%) C 81,13 ; H 10,32.

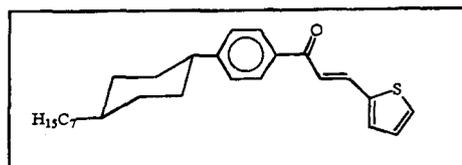
Valor experimental (%) C 80,87; H 9,98.

^1H - RMN (DCCl_3 , 200 MHz, TMS): δ 7,88 (d, 2H, $J = 8,1\text{Hz}$, próton aromático); 7,82 (d, 1H, $J = 15\text{Hz}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$); 7,27 (d, 2H, $J = 8,1\text{Hz}$, prótons aromático); 7,17 (d, 1H, $J = 15\text{Hz}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$); 7,12 (d, 1H, $J = 3,5\text{Hz}$, próton aromático); 6,71 (d, 1H, $J = 3,5\text{Hz}$, próton aromático); 2,78 (t, 2H, $J = 7,3\text{ Hz}$, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2,53 (tt, 1H,

Ar-CH(CH₂)-CH₂-); 1,04-1,87 (m, 41H, -CH₂- e CH₂-CH(CH₂)-CH₂-); 0,80-0,86 (m, 6H, -CH₃).

¹³C - RMN (DCCl₃, 50 MHz): 190,10 (1C, C=O); 153,81; 151,22; 138,86; 137,98; 136,75; 133,25; 129,19; 127,72; 126,26; 120,14 (10C, tipo sp²); 45,41; 28,26; 37,89; 34,68; 34,09; 32,57; 31,26; 30,60; 30,29; 30,17; 30,00; 29,71; 27,62; 23,35; 14,78 (15C, tipo sp³).

Síntese do 1-[4-(*trans*-4-heptilciclohexil)fenil]-3-(2-tienil)-2-propen-1-ona.



F. M.	P.M.	p.f. °C	p.f. °C (lit)	Rend. (%)
C ₂₆ H ₃₄ OS	394	115-116	---	68

I.V. (KBr): ν_{C-H} 2900, 2850; ν_{C=O} 1676; ν_{C=C} 1600.

Análise Elementar

C₂₆H₃₄O₂

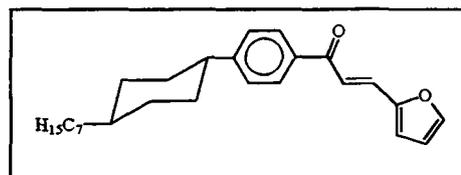
Valor calculado (%) C 79,19; H 8,63.

Valor experimental (%) C 79,22; H 8,57.

¹H - RMN (DCCl₃, 200 MHz, TMS): δ 7,88-7,96 (m, 3H, próton aromático); 7,30-7,38 (m, 5H, próton aromático); 7,18 (dd, 1H, próton aromático); 2,53 (tt, 1H, Ar-CH(-CH₂)₂); 1,85-1,90 (m, 4H, Ar-CH(-CH₂)₂); 1,29-1,49 (m, 14H, -CH₂-); 0,88 (t, 3H, J = 6,0Hz, -CH₃).

¹³C - RMN (DCCl₃, 50 MHz): 189,28 (1C, C=O); 153,35; 136,69; 140,50; 135,88 (4C quaternário do tipo sp², 2C do anel benzênico e 2C do tiofeno); 131,81; 128,59; 128,27; 127,11; 120,84 (2C do anel benzênico, 2C vinílico, 2C heterociclo); 44,80; 37,40; 34,06; 33,40; 31,95; 29,97; 29,41; 26,41; 26,99; 22,73 (10C sp³); 14,15 (1C, -CH₃).

Síntese do 1-[4-(*trans*-4-*n*-heptilciclohexil)fenil]3-(2-furanil)-2-propen-1-ona.



F.M.	P.M.	p.f. °C	p.f. °C (lit)	Rend. (%)
C ₂₆ H ₃₄ O ₂	378	89-90	---	78

I.V. (KBr): ν_{C-H} 2900, 2850; $\nu_{C=O}$ 1680; $\nu_{C=C}$ 1595.

Análise Elementar

C₃₆H₅₂O₂

Valor calculado (%) C 82,54; H 8,99.

Valor experimental (%) C 82,32; H 8,67.

¹H - RMN (DCCI₃, 200 MHz, TMS): δ 7,92 (d, 2H, J = 8,3Hz, próton aromático); 7,30 (d, 2H, J = 8,3Hz, próton aromático); 7,40-7,54 (m, 3H); 6,99 (d, 1H); 6,47-6,50 (m, 1H); 2,53 (tt, 1H, Ar-CH(-CH₂)₂); 1,85-1,90 (m, 4H, Ar-CH(-CH₂)₂); 1,27-1,50 (m, 17 H); 0,88 (t, 3H, J = 6,1Hz, -CH₃).

¹³C - RMN (DCCI₃, 50 MHz): 189,37 (1C, C=O); 153,39; 151,8; 135,96 (3C quaternário); 144,77; 130,19; 128,67; 127,14; 119,45; 115,95; 112,63 (7C do tipo sp²); 44,80; 37,40; 37,27; 34,06; 33,40; 31,95; 29,97; 29,41, 26,41; 22,73 (10 C do tipo sp³) 14,15 (1C, -CH₃).

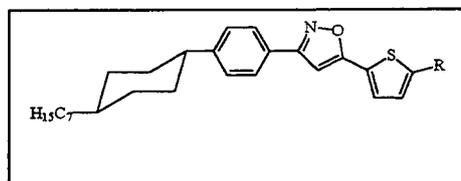
Síntese do 3-[4-(4-*trans*-*n*-heptilciclohexil)fenil]-5-ariisoxazol.

Método geral:

Num balão de 125 mL, equipado com condensador de refluxo e agitador magnético, adicionam-se 0,02 moles da enona desejada, 0,03 moles de cloreto de hidroxilamina, 50 mL de etanol e gotas de piridina. Refluxa-se a solução por três horas; resfria-se à temperatura ambiente, remove-se o etanol por destilação no evaporador rotatório e verte-se a massa viscosa sobre gelo e água, o que resulta na precipitação de um sólido branco que é separado por filtração. O sólido obtido é dissolvido em ácido acético (10-20 mL), aquecido a 60°C em banho-maria e adiciona-

se uma solução de dicromato de tetrakis(piridino)cobalto (II) (0,02 moles). Agita-se a solução a esta temperatura durante três horas; resfria-se a temperatura ambiente; separa-se o isoxazol 3,5-disubstituído por filtração e recristaliza-se em hexano.

Síntese do 3-[4-(4'-n-heptilciclohexil)-fenil]-5-[2-(5-n-alkiltienil)] isoxazol.



R	P.M.	p.f. °C	p.f. °C (lit.)	Rend. (%)
- C ₇ H ₁₅	505	87-88	--	60
- C ₁₀ H ₂₁	547	86-87	--	64
- C ₁₂ H ₂₅	575	85-87	--	58

Para o homólogo -C₁₂H₂₅:

I.V. (KBr): ν_{C-H} 2956, 2920, 2848; $\nu_{C=N}$ 1648; $\nu_{C=C}$ 1568.

Análise Elementar

C₃₈H₅₇NOS

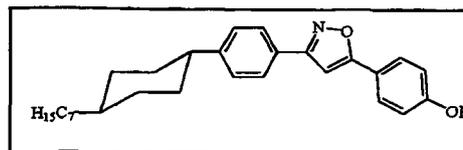
Valor calculado (%) C 79,30; H 9,91; N 2,43.

Valor experimental (%) C 80,07; H 9,89; N 2,22.

¹H - RMN (DCCI₃, 200 MHz, TMS): δ 7,7 (d, 2H, J = 8,2Hz, próton aromático); 7,3 (d, 1H, J = 3,6Hz, próton aromático); 7,2 (d, 2H, J = 8,2Hz, próton aromático); 6,7 (d, 1H, próton metino); 2,78 (t, 2H, J = 7,0 Hz, Ar-CH₂-); 2,45 (tt, 1H, Ar-CH(-CH₂-)₂); 0,9-1,87 (m, 39H); 0,81-0,87 (m, 6H, -CH₃).

¹³C - RMN (DCCI₃, 50 MHz): 166,04; 163,38; 150,64; 149,98; 127,98; 127,47; 127,38; 127,13; 125,78; 96,96 (10C do tipo sp²); 45,18; 38,07; 37,92; 34,81; 34,15; 32,59; 32,18; 30,78; 30,64; 30,30; 30,21; 30,02; 29,72; 27,66; 23,36; 14,78 (16C do tipo sp³).

Síntese do 3-[4-(4'-n-heptilciclohexil)-fenil]-5-(4-alcoxifenil) isoxazol.



R	P.M.	p.f. °C	p.f. °C (lit.)	Rend. (%)
- C ₇ H ₁₅	515	111-113	--	75
- C ₈ H ₁₇	529	105-107	--	78
- C ₉ H ₁₉	543	98-100	--	84

Para o homólogo -C₈H₁₇:

I.V. (KBr): ν_{C-H} 2920, 2848; $\nu_{C=N}$ 1614; $\nu_{C=C}$ 1506.

Análise Elementar

C₃₆H₅₁NO₂

Valor calculado (%) C 81,66; H 9,64; N 2,64.

Valor experimental (%) C 81,67; H 9,89; N 2,55.

¹H - RMN (DCCl₃, 200 MHz, TMS): δ 7,70 (d, 2H, J = 8,0 Hz, próton aromático); 7,68 (d, 2H, J = 8,8 Hz, próton aromático); 7,23 (d, 2H, J = 8,0 Hz, próton aromático); 6,90 (d, 2H, J = 8,8 Hz, próton aromático); 6,59 (s, 1H, próton metino); 3,93 (t, 2H, J = 6,5 Hz, Ar-O-CH₂-); 2,53 (tt, 1H, Ar-CH(CH₂)₂); 0,9-1,9 (m, 33H); 0,82 (t, 6H, J = 6 Hz, -CH₃).

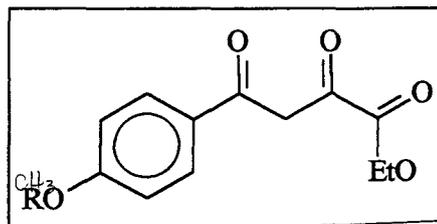
¹³C - RMN (DCCl₃, 50 MHz): 170,92; 163,55; 161,35; 150,63; 128,05; 127,42; 120,81; 115,53; 96,63 (9C, tipo sp²); 68,86; 45,24, 38,10; 37,97; 34,88; 34,21; 32,62; 30,66; 30,21; 30,08; 29,95; 29,86; 27,68; 26,69; 23,39; 14,82 (16C do tipo sp³).

Síntese do 4-alcoxiacetofenona. Adaptação do método descrito por A. Merlo,³⁷ utilizado na preparação do 4-alcoxibenzaldeído.

I.V. (KBr): ν_{C-H} 2958, 2860; $\nu_{C=O}$ 1685; $\nu_{C=C}$ 1568.

Síntese de 4-(4-alcóxifenil)butano-2,4-diona-1-ato de etila.

Em um balão de 25 mL equipado com condensador de refluxo e agitador magnético,



colocou-se 4-decanóxiacetofenona (20 g, 0,072 moles), dietileno glicoldimetileter (50 mL) e hidreto de sódio (2,0 g, 0,08 moles). Leva-se a temperatura, lentamente, até 50 °C, mantando-se por 20 minutos. Adiciona-se dietil oxalato (10,5 g, 0,072 moles). Mantem-se o aquecimento e a agitação até formar-se uma massa densa (~ 1 horas). Resfria-se a solução, adiciona-a em água e gelo (300 mL) e neutraliza com HCl 2N. O sólido obtido é separado por filtração e recristalizado em etanol. Obtem-se um sólido amarelo.

COMPOSTO	R	PM	p.f. (°C)	p.f. (°C)	Rend. (%)
16	C ₇ H ₁₅	334,41	82-85	--	76
17	C ₁₀ H ₂₁	376,49	77-78	--	88
18	C ₁₂ H ₂₅	404,54	79-80	--	84

Para o homólogo -C₁₀H₂₁:

I.V. (KBr): ν_{O-H} 3452; ν_{C-H} 2926 e 2858, $\nu_{C=O}$ 1736,1602.

Análise Elemental

C₂₂H₃₂O₅

Valor calculado (%) C 70,21; H 8,51.

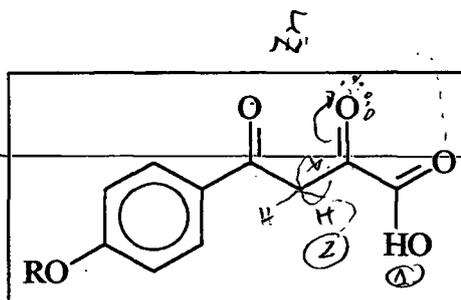
Valor experimental(%) C 70,35; H 8,50.

¹H - RMN (CDCl₃, 200 MHz, TMS): δ 13,1 (s, ligação de hidrogênio intramolecular); 7,9 (d, 2H, J = 8,9Hz, prótons aromáticos); 7,02 (s, 1H, próton metino); 6,95 (d, 2H, J = 8,9Hz, prótons aromáticos); 4,39 (q, 2H, J = 7,16Hz, -C(O)-O-CH₂-); 4,03 (t, 2H, J = 6,5Hz, -H₂C-O-Ar); 1,8 (q, 2H, -CH₂-CH₂OAr); 1,6-1,1 (m, 17H); 0,87 (t, 3H, -CH₃).

^{13}C - RMN (CDCl_3 , 200 MHz, TMS): 190,34; 167,98; 163,99; 162,50; 130,29; 127,40; 114,64; 97,71; 68,41; 62,46; 31,86; 29,51; 29,29; 29,03; 25,93; 22,65 e 14,09.

Síntese do ácido 4-(4-alcoxifenil)butanóico-2,4-diona.

Em um balão de 250 mL equipado com condensador de refluxo e agitador magnético, adicionam-se 4-(4-alcoxifenil)butano-2,4-diona-1-



ato de etila (1g, 2,9mmol), hidróxido de potássio (0,3 g, 0,006 moles), etanol (50 mL) e água (10 mL). Aquece-se a mistura a refluxo por uma hora, resfria-se a temperatura ambiente, verte-se sobre água e gelo, neutraliza-se com solução de HCl 2N. Obtem-se um sólido amarelo, este é separado por filtração e recristalizado em etanol.

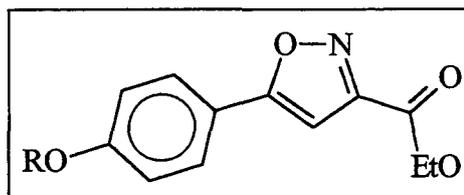
COMPOSTO	R	PM	p.f. (°C)	Rend. (%)
19	CH ₃	222,19	157-159	82
20	C ₇ H ₁₅	306,35	96-98	78
21	C ₁₀ H ₂₁	348,43	97-99	74
22	C ₁₂ H ₂₅	376,49	102-104	86

Para o homólogo -C₇H₁₅:

I.V. (KBr): ν_{max} 3526, 3452, 2922, 2872, 1700 e 602 cm^{-1} .

^1H - RMN (200 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 7,92 (d, 2H, J = 8,9Hz, prótons aromáticos); 7,03 (s, 1H, próton metino); 6,91 (d, 2H, J = 8,9 Hz, prótons aromáticos); 3,98 (t, 2H, J = 6,46Hz, prótons metilênicos ligado ao oxigênio da função éter); 3,5 (um sinal bastante alargado, 1H, hidroxila do grupamento ácido); 1,8-1,6 (q, 2H, metilêno); 1,5-1,1 (m, 7H); 0,8 (t, 3H, J = 5,85Hz, -CH₃).

**Síntese do composto 3-etilcarboxi-5-(4-
alcoxifenil) isoxazol.**



Em um balão de 125 mL equipado com agitador magnético e condensador de refluxo, adicionou-se

ácido 4-(4-decanoxifenil)butanóico-2,4-diona (5 g, 0,013 moles), etanol (50 mL), cloridrato de hidroxilamina (1 g, 0,014 moles) e trietilamina (1 mL). Refluxa-se a mistura por 5 horas, resfria-se e evapora-se o solvente. O sólido obtido é recriatalizado em etanol.

COMPOSTO	R	PM	p.f. (°C)	Rend. (%)
23	C ₇ H ₁₅	331,41	74-75	68
24	C ₁₀ H ₂₁	373,49	74-75	75
25	C ₁₂ H ₂₅	401,54	74-75	73

Para o homólogo -C₇H₂₁:

I.V. (KBr): ν_{C-H} 2948, 2856; $\nu_{C=O}$ 1724; $\nu_{C=N}$ 1614, $\nu_{C=C}$ 1592, ν_{C-O-C} 1260.

Análise Elemental

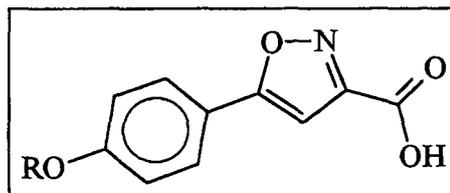
Valor calculado (%) C 68,88; H 7,55.

Valor experimental(%) C 69,02; H 7,44.

¹H - RMN (CDCl₃, 200 MHz, TMS): δ 7,71 (d, 2H, J = 8,7Hz, prótons aromático); 6,96 (d, 2H, com J = 8,7Hz, prótons aromáticos); 6,78 (s, 1H, próton metino); 4,46 (q, 2H, com J = 7,14Hz, -C(O)-O-CH₂-); 3,99 (t, 2H, -CH₂-O-Ar); 1,8 (q, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂OAr); 1,6-1,2 (m, 11H); 0,89 (t, 3H, -CH₃).

¹³C - RMN (CDCl₃, 200 MHz, TMS): 171,73; 161,11; 160,11; 156,81; 127,47; 119,09; 114,94; 98,35; 68,17; 62,05; 31,69; 29,06; 28,96; 25,88; 22,53; 14,09 e 14,00.

Síntese do composto 3-carboxi-5-(4-alcoxifenil)isoxazol.



Em um balão de 250 mL equipado com condensador de refluxo e agitador magnético,

adicionam-se 3-etoxicarbonil-5-(4-dodecanoxifenil) isoxazol (5 g, 0,012 moles), hidróxido de potássio (0,7 g, 0,012 moles), etanol (50 mL) e água (10 mL). Aquece-se a mistura a refluxo por três horas, resfria-se a temperatura ambiente, verte-se sobre água e gelo, neutraliza-se com solução de HCl 2N. Obtem-se um sólido branco, este é separado por filtração e recristalizado em etanol.

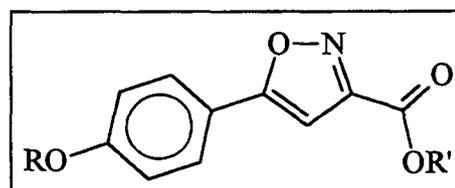
COMPOSTO	R	PM	p.f. (°C)	Rend. (%)
26	C ₁₀ H ₂₁	345,43	>200 (DEC.)	88
27	C ₁₂ H ₂₅	373,49	160-162	92

Para o homólogo -C₁₀H₂₁:

I.V. (KBr): ν_{O-H} 3440; ν_{C-H} 2 956, 2850; $\nu_{C=O}$ 1734; $\nu_{C=N}$ 1614.

RMN -¹H (CDCl₃, 200 MHz, TMS): δ 7,75 (d, 2H, J = 8,7Hz, prótons aromático); 6,96 (d, 2H, com J = 8,7Hz, prótons aromático); 6,84 (s, 1H, próton metino); 4,02 (t, 2H, -CH₂-O-Ar); 1,8 (q, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂OAr); 1,6-1,2 (m, 11H); 0,89 (t, 3H, -CH₃).

Síntese do composto 3-alkilcarboxi-5-(4-alcoxifenil) isoxazol.



Em um balão de 125 mL equipado co agitador magnético, condensador de refluxo adicionam-se

3-carboxi-5-(4-alcoxifenil) isoxazol (1 g, 0,0028 moles) e cloreto de tionila (25 mL). Refluxa-se a solução por cinco horas, resfria-se à temperatura ambiente e evapora-se o excesso de cloreto de tionila no evaporador rotatório. O balão contendo o sólido obtido da evaporação é imerso em banho de gelo e água. Adicionou-se uma solução de octanol-1 (0,4 g, 0,0028 moles) em piridina seca (40 mL), previamente resfriada

em gelo. Agitou-se a solução por 5 horas a temperatura ambiente, em seguida, agitou-se por 2 horas a 50°C. Resfria-se a temperatura ambiente e verte-se sobre água e gelo. A solução é acidificada com HCl 2N. O precipitado que se forma é filtrado e recristalizado em etanol.

COMPOSTO	R	R'	PM	p.f. (°C)	Rend. (%)
28	C ₁₀ H ₂₁	C ₅ H ₁₁	415,57	56	78
29	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	457,65	57	77
30	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	485,70	57	64
31	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₀ H ₂₁	485,70	62	68
32	C ₁₀ H ₂₁	ArOC ₇ H ₁₅	535,72	82	72

Para o homólogo **3-octilcarboxi-5-(4-dodeciloifenil) isoxazol 29:**

I.V. (KBr): ν_{\max} 2922, 2854 1730 1612,1510,1246.

Análise Elemental

Valor calculado (%) C 74,22; H 9,69; N 2,88.

Valor experimental(%) C 74,02; H 9,47; N 2,84.

RMN - ¹H (CDCl₃, 200 MHz, TMS): δ 7,73 (d, 2H, J = 8,8Hz, prótons aromáticos); 6,98 (d, 2H, J = 8,8Hz, prótons aromáticos); 6,78 (s, 1H, próton metino); 4,40 (t, 2H, J = 6,70Hz, -C(O)-O-CH₂-); 4,01 (t, 2H, J = 6,48Hz, -CH₂-O-Ar); 1,81 (m, 4H); 1,6-1,1 (m, 24H, -CH₂-); 0,88 (t, 6H, -CH₃).

¹³C - RMN (CDCl₃, 200 MHz, TMS): 172,44; 161,83; 160,94; 157,55; 128,20; 119,84; 115,67; 99,09; 68,90; 66,91; 32,51; 32,43; 30,22; 30,03; 29,98; 29,86; 29,81; 29,18; 26,65; 26,52; 23,34; 23,30; 14,77; 14,75.

Espectro de DEPT-135: Sinais de CH e CH₃ em 128,16; 115,62; 99,04, 14,71. Sinais invertidos referentes a CH₂ em 68,86; 66,87, 32,53; 32,38; 30,24; 29,96; 29,75; 29,13; 26,59; 26,46; 23,25.

Para o composto 3-(heptilfenil)-5-(4-deciloifenil) isoxazol 32:

I.V. (KBr): ν_{\max} 3070, 29554, 2850, 1748, 1614, 1510, 1256.

Análise Elemental

Valor calculado (%) C 73,30; H 8,67; N 2,70.

Valor experimental(%) C 73,02; H 8,47; N 2,84.

¹H - RMN (200 MHz, CDCl₃, TMS): δ 7,75 (d, 2H, $j = 8,72\text{Hz}$, prótons do sistema aromático); 7,43 (d, 2H, $J = 8,97$ ppm, prótons aromáticos); 7,2 a 6,9 (m, 5H, demais prótons aromáticos); 4,1 e 3,85 (m, 4H, grupos metilênicos ligados a oxigênio); 1,9-1,7 (m, 4H, metilênicos da cadeia alquílica); 1,6 a 1,3 (m, 22H, prótons metilênicos restantes); 1,0 a 0,8 (m, 6H, prótons das metilas).

¹³C - RMN (200 MHz, CDCl₃, TMS): 172,82; 161,94; 159,65; 157,95; 157,14; 144,07; 128,26; 122,79; 119,69; 115,77; 115,72; 99,40; 69,06; 68,92; 32,55; 32,44; 30,21; 30,03; 29,97; 29,91; 29,78; 29,72; 26,65; 23,34; 23,27; 14,75.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- WOODWARD, R.B. AND DOERING, W.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 849, 1944.
- 2- SERRATOSA, F., *Organic Chemistry in Action*, Elsevier, 1994.

- 3- KIM, K., *Synth. Commun.*, **15**, 603, 1985.
- 4- HASSNER, A., *J. Org. Chem.*, **33**, 2684, 1968.
- 5- AITKEN, R. A. And KILÉNYI, S. N., *Asymmetric Synthesis*, Champman & Hall; 1992.
- 6- COREY, E. J. and CHENG, X. M., *The logic Chemical Synthesis*, John Wiley & Sons, 1989.
- 7- LUCKHURST, G. R. and GRAY, G. M. *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, Academic Press, 1979.
- 8- PRIESTLEY, E. B., *Introduction to Liquid Crystal*, Plenum, New York, 1979.
- 9- GENNES, P. G. and PROST, J.; *The Physics of Liquid Crystals*, 2^a Ed. Oxford Science Publications, 1993.
- 10- DEMUS, D., *Liq. Cryst.*, **5**, 75, 1989.
- 11- DECHER, G. and RINGSDORF, H., *Liq. Cryst.* **13**, 57, 1993.
- 12- KELKER, H. and HATS, R., *Handbook of Liquid Crystals*, Weinhen, Deerfield, 1980.
- 13- CRISWELL, T. R., KLANDERMAN, B. H. and BATESKY, D. C., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **22**, 211, 1973.
- 14- MURASE, K. and WATANABE, H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 3142, 1973.
- 15- VAN DER VEEN, J. and DE JEU, W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **27**, 251, 1974.

-
- 16- GARDLUND, Z. G., CURTIS, R. J. and SMITH, G. W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 202, 1973.
- 17- STEINSTRÄSSER, R. and POHL, L., *Tetrahedron Lett.* **22**, 1921, 1971.
- 18- DEWAR, M. J. S. and GOLDBERG, R. S., *J. Org. Chem.*, **35**, 2711, 1970.
- ~~19- YOUNG, W. R., AVIRAM, A. and COX, R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3976, 1972.~~
- 20- NASH, J. A. and GRAY, G. W., *Mol. Cryst, Liq. Cryst.*, **25**, 299, 1974.
- 21- VERBIT, L. and TUGGEY, R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **17**, 49, 1972.
- 22- OHTA, Z. et al, *Mol. Cryst. And Liq. Crystals*, **140**, 3137, 1986.
- 23- DESTRADE, C. et. al., *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.*, **106**, 121, 1984.
- 24- KELKER, H., *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.*, **21**, 1, 1973.
- 25- SKARP, K. and HANDSCHY, M. A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 439, 1988.
- 26- CHANDRASEKHAR, S., *Liq. Cryst.*, **14**,3, 1993.
- 27- WIEGELEBEN, A., RICHTER, L., DERESCH, J. and DEMUS, D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **59**, 329, 1980.
- 28- BROWN. G. H. and WOLKEN, J. J., Liquid Crystals and Biologic Structures, Academic Press. INC. 1979.
- 29- MEIER, G., SACKMANN, E. and GRABMAIER, J. G., Applications of Liquid Crystals, Springer Verlag, 1975.
- 30- KATRITZKY, A. R. and RESS, C. W., Comprehensive Heterocyclic Chemistry, 1984.
- 31- KATRITZKY, A. R. and BOULTON, A. J.; Advanced in Heterocyclic Chemistry, Academic Press, **25**, 1979.

- 32- DAVIES, D. T., Aromatic Heterocyclic Chemistry, Oxford Science Publications, 28, 1994.
- 33- SIMON, K., SAAISVÁRI, K. DVORTSÁK, P., HORVÁTH, K. and HARSÁNYI, K.; *J. Chem. Soc. Perk. Trans. II*, 1409, 1974.
- ~~34- SZCZCINSKI, I. And DABROWSKI, R.; *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.*, 88, 55, 1982.~~
- 35- EINDENSCHINK, R., POHL, L., KRAUSE, J. and ERDMANN, D., *Angew. Chem.*, 89, 103, 1977.
- 36- GALLARDO, H. and FAVARIN, I. *Liq. Cryst.*, 13, 115, 1993.
- 37- MERLO, A., Síntese de Cristais Líquidos Ferroelétricos e Precursores Quirais do (S)-(-)-Lactato de Etila, Florianópolis, Tese, 1993.
- 38- FURNISS, B. S., HANNAFORD, A. J., SMITH, P. W. G. and TATCHELL, A. R., Textbook of Practical Organic Chemistry, John Wiley & Sons, 1033, 1989.
- 39- JONES, R. D. G., *Acta Crystallogr. B*, 32, 1807, 1976.
- 40- PELLIZZI, G. and TARASCONI, P., *Cryst. Struct. Commun.*, 8, 415, 1979.
- 41- DEWAR, M. J. S., ZOEBISCH, E. G., HEALY, E. C. and STEWARD, J. J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3902, 1985.
- 42- BARBERA, J. et. al.; *Liq. Cryst.*, 22, 265, 1997.
- 43- WEI, X. FANG, J., HU, Y. and HU, H.; *Synthesis*, 1205, 1992. WEI, X., HU, Y. LI, T. and HU, H.; *Synthetic Comm.* 22, 2103-09, 1992. HU, Y. and HU, H.; *Synthetic Comm.* 22, 1491-96, 1992
- 44- GRAY, G. W., WINSOR, P. A., Liquid Crystals & Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester, U. K., 1, 1974.

-
- 45- KELY, M. S. and FUNFSCHILLING, J., *Liq. Cryst.*, **20**, 1, 1996.
- 46- SEGUEL, C. G., BORCHERS, B. HAASE, W. and AGUILERA, C., *Liq. Cryst.*, **11**, 899, 1992.
- 47- BARTULIN, J., MARTINEZ, R., MÜLEER, H. J., FAN, Z. X. and HAASE, W.,
~~*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **220**, 67, 1992.~~
-
- 48- BARBERA, J.; 1996, Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications.
Editad by J.L. Serrano (VCH), Chap. 4.
- 49- RYBARSKI, I. S., DZANIÉ, H., LACAN, M. and MISIÉ, V.; *Liebigs Ann. Chem.*, **382**, 1982.
- 50- POJE, M. and BALENOVIC, K.; *J. Heterocyclic Chem.*, **16** (3), 417, 1979.
- 51- VALTER, R. E.; *Russ. Chem. Rev.*, **42**, 464, 1973.
- 52- VALTER, R. E.; *Russ. Chem. Rev.*, **43** (8), 665, 1974.
- 53- JONES, P.R.; *Chem. Rev.*, **63**, 461, 1963.
- 54- CHABERT-COUCHOURON, N., REIBEL, C., MARZIN, C. and TARRAGO, G.;
Anales de Química, **92**, 79, 1996.
- 55- GRAY, G. W. and JONES, B.; *J. Chem. Soc.*, **12**, 4179, 1953.
- 56- KRASNOGHOLOVETS, V. V., PUCHKOVSKAYA, G. A. and YAKUBOV, A. A.;
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **265**, 143, 1995.
- 57- PAVLUCHENKO, A. I., SMIRNOVA, N.I., TITOV, V. V., KOVSHEV, E. I. and
DJUMAIEV, K. M.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **37**, 35, 1976.
- 58- SIDERATOU, Z., TSIOURVAS, D., PALEOS, C. M. and SKOULIOS, A.; *Liq. Cryst.*, **22** (1), 51, 1997.
- 59- NAOUM, M. M.; SELIGER, H. and HAPP, E.; *Liq. Cryst.*, **23** (2), 247, 1997.

-
- 60- OKAMOTO, H., HAYASHI, M. and TAKENAKA, S.; *Liq. Cryst.* **20** (5), 647, 1996.
- 61- KARAMYSHEVA, L. A., KOVSHEV, E. I., PAVLUCHENKO, A. I., ROITMAN, K. V., TITOV, V. V., TORGOVA, S. I. and GREBENKIN, M. F.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **67**, 241, 1981.
-
- 62- SERRANO, J. L., IGLESIAS, R. and SIERRA, T.; *Liq. Cryst.*, **22** (1), 37, 1997.
- 63- CATIVIELA, C., SERRANO, J. L. and ZURBANO, M.M., *J. Org. Chem.*, **60**, 3075, 1995.
- 64- WALTON, C. R. and GOODBY, J. W.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **92**, 263, 1984.
- 65- CATIVIELA, C., SERRANO, J. L. and ZURBANO, M.M., *Liq. Cryst.*, **11** (6), 887, 1992.
- 66- DEMUS, D.; Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag Für Gundstoffindustrie, Leipzig, 1974.
- 67- BYRON, D. J., KOMITOV, L., MATHARU, A. S., MCSHERRY, I. and WILSON, R. C.; *J. Mater. Chem.*, **6** (12), 1871, 1996.
- 68- ZAB, K., JOACHIMI, D., AGERT, O., NEUMANN, B. and TSCHIERSCHE, C.; *Liq. Cryst.* **18**, 3, 489-94, 1995.
- 69- ZAB, K., JOACHIMI, D., NOVOTNA, E. DIELE, S. and TSCHIERSCHE, C.; *Liq. Cryst.*, **18**, 4, 631-37, 1995.
- 70- TSCHIERSCHE, C., JOACHIMI, D., ZASCHKE, H., KRESSE, H., LINSTOM, B., PELZL, G., DEMUS, D. and BAK, G. Y., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **191**, 231-36, 1990
- 71- GIRDZIUNAITE, D., TSCHIERSCHE, C., NOVOTNA, E. and KRESSE, H.; *Liq. Cryst.*, **10**, 3, 397-407, 1991.

72- OKAMOTO, H., HAYASHI, M. and TAKENAKA, S.; *Liq. Cryst.*, **20**, 5, 647-51, 1996.

73- KARAMYSHEVA, L. A., KOVSHEV, E. I., PAVLUCHENKO, A. I., ROITMAN, K. V., TITOV, V. V., TORGOVA, S. I. and GREBENKIN, M. F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **67**, 241-52, 1981.

74- BROWN, J. W., BYRON, D. J., HARWOOD, D.J., WILSON, R.C. and TAJBAKHSI, A. R.; *Mol. Cryst. Liq. Cris.*; **173**, 121-40, 1989.

75- OHTA, Z., MUROKI, H., TAKAGI, A. HATADA, K., EMA, H., YAMAMOTO, I. and MATSUZAKI, K.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **140**, 131-52, 1986.

76- TINH, N. H. and DESTRADE C.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **92**, 257-62, 1983.

77- BYRON, D. J., MATHARU, A., WILSON, R. and WRIGHT, G.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **265**, 61-76, 1995.

78- BUTCHER, J. L., BYRON, D. J., MATHARU, A. S. and WILSON, R.; *Liq. Cryst.*, **19**, 387-96, 1995.