

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

***“SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DE FENILTETRAZOL E  
PRECURSORES QUIRAIS DERIVADOS DO D-MANITOL”***

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO  
GRAU DE DOUTOR EM QUÍMICA**

**Aluna: Iêda Maria Begnini**

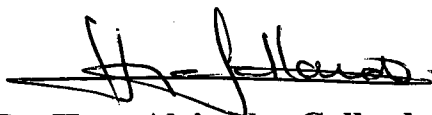
**Orientador: Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo**

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

**“SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DE  
FENILTETRAZOL E PRECURSORES QUIRAIS  
DERIVADOS DO D-MANITOL”**

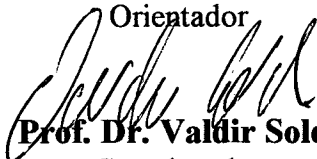
**IÊDA MARIA BEGNINI**

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do grau de Doutor em Química, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.



**Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo**

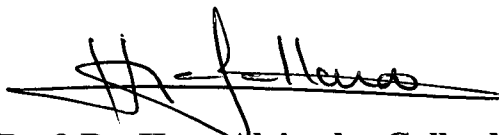
Orientador



**Prof. Dr. Valdir Soldi**

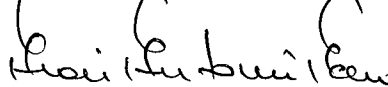
Coordenador

Banca Examinadora:



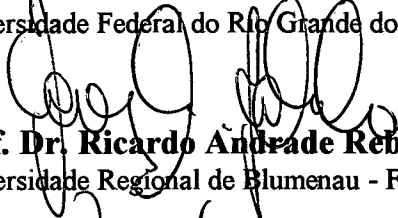
**Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo**

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



**Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS



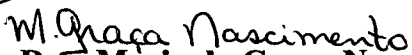
**Prof. Dr. Ricardo Andrade Rebelo**

Universidade Regional de Blumenau - FURB



**Prof. Dr. Ricardo José Nunes**

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



**Profa. Dra. Maria da Graça Nascimento**

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Aos meus pais Ervilho e Jurema,  
pelo exemplo de vida.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo, orientador deste trabalho, pela amizade, força, incentivo e, principalmente, pela confiança que sempre depositou em mim.

Aos companheiros do Laboratório de Cristais Líquidos: Charles Petry, Cristina Weigert, Emerson Meyer, Édson Lobo, Luciano da Silva, Marcelo C. Martins, Neftali L. V. Carreño e Rachel F. Magnago, pela amizade e apoio quando as dificuldades se fizeram presentes.

Aos amigos: Alberto, Allan, Fontana, Ida Eunice, Ivonete, Ivani, Jacimar, José Mário, Lígia, Lizete, Luís, Milton, Paola, Rosângela e Sandro, que nos momentos de desânimo estavam sempre prontos a dar uma força, o meu muito obrigado.

Ao amigo Adolfo Hörn pela ajuda no uso do aparelho de UV-Vis.

Aos Professores Drs. Aloir Antonio Merlo, Maria da Graça Nascimento, Ricardo Andrade Rebelo, Ricardo José Nunes e Ted Ray Taylor por aceitarem compor a banca examinadora, e pelas críticas construtivas e idéias enriquecedoras.

Aos meus irmãos Mauro e Jairo, minha cunhada Jeane, meu tio Pe. Valdir e todos os meus familiares, pelo apoio, carinho e compreensão demonstrados ao longo desta jornada.

Aos Professores e funcionários do Departamento de Química da UFSC e da FURB, pela atenção e amizade.

Aos órgãos financiadores CNPq e CAPES.

E acima de tudo à Deus, por dar-me forças para chegar até aqui.

## ÍNDICE GERAL

### CAPÍTULO I

1.0-Introdução .....	01
1.1-Cristais Líquidos .....	01
1.1.1 - Cristais Líquidos Termotrópicos .....	02
1.1.2 - Cristais Líquidos Liotrópicos .....	08
1.1.3 - Estruturas Químicas .....	09
1.1.4 - Aplicações .....	11
1.2 - Síntese de Derivados do <i>D</i> -Manitol .....	12
1.3 - O Heterociclo Tetrazol .....	17
1.4 - Compostos Metalomesogênicos .....	19
1.5 - Di-hidropiridazinonas .....	23
1.6 - Objetivos Gerais .....	26
1.7 - Objetivo Específico .....	26

### CAPÍTULO II - RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.0 - Métodos de Síntese Utilizados e Caracterização .....	28
2.1 - Síntese de Precursores Quirais a Partir do <i>D</i> -Manitol .....	28
2.2 - Síntese de Novos Cristais Líquidos com Anéis Heterocíclicos .....	29
2.2.1 - Derivados do <i>D</i> -Manitol .....	29
2.2.2 - Derivados do Tetrazol .....	37
2.2.2.1 - Bistetrazóis .....	37

2.2.3 - Preparação de Complexos de Paládio Mononucleares .....	42
- Resolução Estrutural por Raios-X .....	47
- Espectro de Absorção UV-Vis .....	50
2.2.4 - Preparação de Complexos de Paládio Dinucleares .....	50
2.2.5 - Preparação de Ésteres Tetrazólicos .....	54
- 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46): Resolução Estrutural .....	65
2.2.6 - Ésteres Bistetrazólicos .....	70
2.2.7 - Derivados da Di-hidropiridazinona .....	73
Conclusões .....	77

### CAPÍTULO III

3.0 - Parte Experimental .....	80
3.1 - Instrumentação .....	80
3.2 - Reagentes .....	80
3.3 - Síntese de Precursores Quirais a Partir do <i>D</i> -Manitol .....	81
3.3.1 - Preparação do 1,2:5,6-Di- <i>O</i> -Isopropilidenomanitol (5) .....	81
3.3.2 - Preparação do 2,3- <i>O</i> -Isopropilidenogliceraldeído (6) .....	82
3.3.3 - Preparação do 2,3- <i>O</i> -Isopropilidenoglicerol (12) .....	82
3.3.4 - Preparação do 2,3- <i>O</i> -Isopropilidenotoluenosulfonato (13) .....	83
3.3.5 - Preparação do Derivado Pentil do 2,3- <i>O</i> -Isopropilideno glicerol (14) .....	84
3.3.6 - Preparação do 1,2-Heptanodiol (15) .....	84
3.3.7 - Preparação do 2,3- <i>O</i> -Isopropilideno-1- <i>O</i> -propilglicerol (18) .....	84
3.3.8 - Preparação do 1,2-dihidroxi-3-propiloxipropano (19) .....	85
3.4 - Síntese de Novos Cristais Líquidos Derivados do <i>D</i> -Manitol .....	85
3.4.1 - Preparação do ( <i>R</i> )-4-octiloxibenzoato de 4'- [4-(pentil)- 1,3-dioxolano-2-il]fenila (17) .....	85

3.4.2 - Preparação do ( <i>R</i> )-4-octiloxibenzoato de 4'-[4-(propiloxi- metil)-1,3-dioxolano-2-il] fenila (20) .....	86
3.5 - Síntese de Novos Cristais líquidos Derivados do Tetrazol .....	86
3.5.1 - Preparação das 4-alcoxibenzonitrilas .....	86
3.5.2 - Preparação do 5-(4-alcoxifenil)tetrazóis .....	87
3.5.3 - Preparação dos $\alpha$ , $\omega$ -Bis-[5-(4-pentiloxifenil)-2-alcano tetrazóis] .....	87
3.5.4 - Preparação do 5-(4-alcoxifenil)-2-alquiltetrazóis .....	89
3.5.5 - Preparação dos Complexos de Paládio Mononucleares .....	90
3.5.6 - Preparação do Complexo de Paládio Dinuclear (33) .....	91
3.5.7 - Preparação do Ácido 4-cianobenzóico (35) .....	91
3.5.8 - Preparação do 5-(4-carboxifenil)tetrazol (36) .....	92
3.5.9 - Preparação dos ésteres 2-alkil-5-feniltetrazolatos de alkila .....	92
3.5.10 - Preparação dos 5-(4-carboxifenil)-2-alkiltetrazóis .....	93
3.5.11 - Preparação dos Ésteres Tetrazólicos .....	94
3.5.12 - Preparação do 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46) .....	95
3.5.13 - Preparação do 5-(4-acetoxifenil)tetrazol (47) .....	96
3.5.14 - Preparação do 5-(4-acetoxifenil)-2-deciltetrazol (48) .....	96
3.5.15 - Preparação do 5-(4-hidroxifenil)-2-deciltetrazol (49) .....	96
3.5.16 - Preparação do éster 4-[5-(2-deciltetrazolil)]fenil-4'- deciloxibenzoato (51) .....	97
3.5.17 - Preparação do éster 1,4-Bis-{4-[5-(2-deciltetrazolil)]benzoiloxi} benzeno (52) .....	97
3.5.18 - Preparação dos diésteres $\alpha$ , $\omega$ -Bis-[4-(2-deciltetrazolil-5-benzoiloxi)]- alcanos .....	98
3.6 - Síntese de Novos Cristais Líquidos Derivados da Di-hidropiridazinona .....	99
3.6.1 - Preparação do Ácido 4-(2,4-di-hidroxifenil)-4-oxobutanóico (56) ...	99

3.6.2 - Preparação dos Ácidos 4-(2-hidroxi-4-alcoxifenil)-4-oxobutanóicos .....	99
3.6.3 - Preparação dos Ácidos 4-(2,4-dialcoxifenil)-4-oxobutanóicos ...	100
3.6.4 - Preparação das 4,5-Di-hidro-6-(2-hidroxi-4-alcoxifenil)-3(2 <i>H</i> )-piridazinonas .....	101
3.6.5 - Preparação das 4,5-Di-hidro-6-(2,4-dialcoxifenil)-3(2 <i>H</i> )-piridazinonas .....	101
Referências Bibliográficas .....	103



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos representativos de cristais líquidos:	
(a) Calamíticos; (b) Discóticos .....	03
Figura 2 - Representação esquemática das mesofases:	
(a) Nemática; (b) Colestérica .....	04
Figura 3 - Representação esquemática das mesofases: (a) Esmética A,	
(b) Esmética C .....	05
Figura 4 - Representação esquemática da mesofase	
Esmética B, S <sub>B</sub> .....	05
Figura 5 - Representação esquemática da mesofase	
esmética C quiral, Sc* .....	06
Figura 6 - Representação esquemática de variações estruturais	
das mesofases discóticas .....	08
Figura 7 - Representação esquemática de um cristal líquido calamítico ....	09
Figura 8 - Representação esquemática de um cristal líquido discótico ....	10
Figura 9 - Formas tautoméricas do anel tetrazólico .....	17
Figura 10 - Espectro de RMN <sup>13</sup> C desacoplado (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do	
composto 2,3- <i>O</i> -isopropilidenoglicerol (12) .....	31
Figura 11 - Isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> do anel 1,3-dioxolano .....	33
Figura 12 - Estereoquímica e conformação para os isômeros <i>cis-trans</i> de	
2,4-dissubstituídos-1,3-dioxolanos .....	34
Figura 13 - Interações 1,3-pseudoaxiais em anéis 1,3-dioxolanos .....	34
Figura 14 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> , TMS) do composto	
1,6-Bis-[5(4-pentiloxifenil)-2-hexanotetrazol] (27) .....	39
Figura 15 - Espectro de RMN <sup>13</sup> C desacoplado (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do composto	
1,6-Bis-[5(4-pentiloxifenil)-2-hexanotetrazol] (27) .....	40
Figura 16 - Representação estrutural de <i>N</i> -Metiltetrazóis isoméricos ....	41

Figura 17 - Deslocamento Químico de RMN $^{13}\text{C}$ para o C5 em sistemas tetrazólicos isoméricos .....	42
Figura 18 - Representação de modos de coordenação para complexos de feniltetrazol .....	44
Figura 19 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do complexo diclorobis [5-(4-pentiloxifenil)-2-octiltetrazol] Pd(II) (31) .....	45
Figura 20 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ acoplado (50 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do complexo diclorobis [5-(4-pentiloxifenil)-2-octiltetrazol] Pd(II) (31) .....	46
Figura 21 - Representação ORTEP para o complexo diclorobis [5-(4-pentiloxifenil)-2-octiltetrazol] Pd(II) (31) .....	47
Figura 22 - Espectro UV-Vis do complexo de paládio (31) em clorofórmio, $[\text{Pd}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ .....	50
Figura 23 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) do éster 4-[5-(2-deciltetrazolil)]fenil-4'-[5-(2-deciltetrazolil)] benzoato (45) .....	58
Figura 24 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ desacoplado (50 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) do éster 4-[5-(2-deciltetrazolil)]fenil-4'-[5-(2-deciltetrazolil)] benzoato (45) .....	59
Figura 25 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do éster 4-[5-(2-deciltetrazolil)]fenil-4'-deciloxibenzoato (51) .....	64
Figura 26 - Representação ORTEP para o composto 5-(4-hidroxi- fenil)tetrazol (46) e empacotamento molecular com linhas tracejadas indicando ligações de hidrogênio .....	68
Figura 27 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) do composto 1,4-Bis-{4-[5-(2-deciltetrazolil)]benziloxi}benzeno (52) .....	72
Figura 28 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do composto 4,5-Dihidro-6-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-3-(2H)- piridazinona (61) .....	75

**ÍNDICES DE TABELAS**

Tabela 1 - Acidez comparativa de ácidos 5-ariltetrazólicos (XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN <sub>4</sub> H) e ácidos benzóicos (XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H) em H <sub>2</sub> O/EtOH 50%. .....	18
Tabela 2 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura para o complexo de paládio (31) .....	48
Tabela 3 - Comprimentos de ligação [Å] para o complexo de paládio (31) .....	49
Tabela 4 - Ângulos de ligação [graus] para o complexo de paládio (31) .....	49
Tabela 5 - Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (graus) para o 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46) .....	65
Tabela 6 - Geometria das ligações de hidrogênio (Å, °) para o 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46) .....	67
Tabela 7 - Compostos sintetizados e que apresentaram comportamento mesomórfico, com suas respectivas temperaturas de transição de fases (°C) .....	79
Tabela 8 - Temperaturas de fusão (°C) e rendimentos (%) para os ésteres tetrazólicos .....	94

**LISTA DE ABREVIATURAS**

**K** = Cristal (fase sólida)

**N** = Nemático

**Ch** = Colestérico

**S** = Esmético

**I** = Isotrópico (fase líquida)

**TBACl** = Cloreto de tetrabutilamônio

**DMF** = *N,N*-Dimetilformamida

**MLCT** = banda de transferência de carga metal-ligante

**TMS** = Tetrametilsilano

**DCC** = 1,3-Diciclo-hexilcarbodiimida

**DMAP** = 4-Dimetilaminopiridina

**THF** = Tetra-hidrofurano

**DHU** = Diciclo-hexiluréia

## RESUMO

Neste trabalho exploramos as potencialidades do *D*-Manitol, na busca de precursores quirais, para síntese de cristais líquidos ferroelétricos. Dois novos cristais líquidos derivados do *D*-Manitol foram obtidos, apresentando mesofases  $S_A$  e  $N$ , com as seguintes temperaturas de transição: K 30,4  $S_A$  61 I e K 45,2 N 112,2 I.

Foram estabelecidas rotas sintéticas e estudado o comportamento mesomórfico de vários compostos com a unidade mesogênica feniltetrazol. Dentre estes salientamos: bisfeniltetrazóis, ésteres de feniltetrazol e seus complexos metálicos de paládio (II). Destes, apenas alguns apresentaram comportamento mesomórfico ( $S_C$  e  $N$ ). Ao mesmo tempo, a estrutura cristalina da unidade mesogênica feniltetrazol foi determinada via estudos de difração de raios-X.

Quanto a caracterização dos novos cristais líquidos, as técnicas utilizadas foram: espectroscopia no infravermelho, RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$ , análise elementar e microscopia ótica.

Também foram preparados e estudados derivados da di-hidropiridazinona, onde um homólogo ( $n=12$ ) exibiu mesofases esmétricas ( $S_A$  e  $S_C$ ).

## ABSTRACT

In this work the potentiality of *D*-Mannitol was explored in the synthesis of chiral precursors of ferroelectric liquid crystals. Two new liquid crystal compounds derived from *D*-Mannitol were obtained which present mesophases, with the following transition temperatures: K 30,4 S<sub>A</sub> 61 I and K 45,2 N 112,2 I.

Synthetic routes were established and mesomorphic behaviour of several compounds with this mesogenic unit were studied, such as: bisphenyltetrazoles, phenyltetrazole esters and their metallic complexes of palladium (II). Of these only a few present mesomorphic behaviour (S<sub>C</sub> and N). The crystal structure of the mesogenic unit phenyltetrazole was determined by X-ray diffraction.

The characterization of these new liquid crystals was done by infrared spectroscopy, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, elemental analysis and optical microscopy.

Dihydropyridazinone derivatives were also prepared and studied, and one homologue (n=12) exhibited smectic mesophases (S<sub>A</sub> and S<sub>C</sub>).

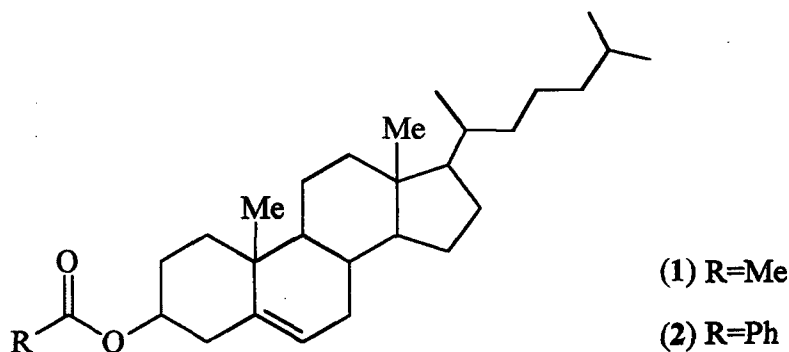
## CAPÍTULO I

### 1.0 - Introdução

### 1.1 - Cristais Líquidos

Cristais líquidos são materiais que formam um estado da matéria intermediário entre o estado sólido e o estado líquido. Os termos *mesomorfo* ou *mesofase* também são usados para descrever este estado da matéria<sup>1,2</sup>.

Em 1888, o botânico austríaco, Friedrich Reinitzer<sup>3</sup>, descreveu como “surpreendente e maravilhoso” o comportamento de duas novas substâncias, os acetato e benzoato de colesterila, compostos (1) e (2), respectivamente, que apresentam o que chamou de “dois pontos de fusão” com propriedades distintas.



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

Em um cristal líquido, as propriedades líquido cristalinas surgem das interações de longo alcance entre seus constituintes<sup>4</sup>. O ordenamento é suficiente para transmitir algumas propriedades da fase sólida para o fluido, mas as forças de atração, normalmente, não são suficientemente fortes para prevenir o fluxo. Entretanto, em contraste a um cristal sólido anisotrópico, que possui ordem posicional e orientacional de longo alcance em três dimensões, os cristais líquidos, embora possuindo ordem orientacional, poderão apresentar ordenamento posicional somente em uma ou duas dimensões. As interações de longo alcance nos cristais líquidos determinam o aparecimento de ordem orientacional devido a um alinhamento preferencial paralelo à direção de maior anisometria das unidades elementares geradoras de mesomorfismo. Assim, devido a ordem orientacional, os cristais líquidos alinhados apresentam propriedades anisotrópicas e preservam a fluidez por violar sua ordem posicional em, pelo menos, uma dimensão. É a este dualismo presente em suas propriedades que a denominação aparentemente contraditória, mas muito bem adaptada, tenta descrever com o nome *Cristais Líquidos*.

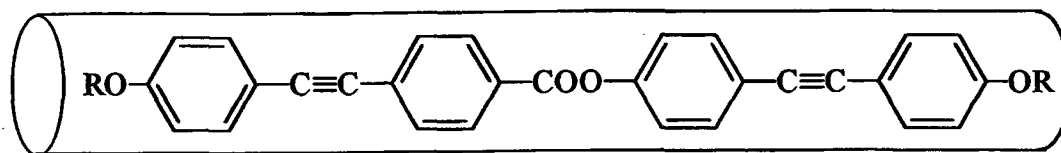
Os cristais líquidos classificam-se em duas grandes famílias: os cristais líquidos *termotrópicos* e os cristais líquidos *liotrópicos*.

### **1.1.1 - Cristais Líquidos Termotrópicos**

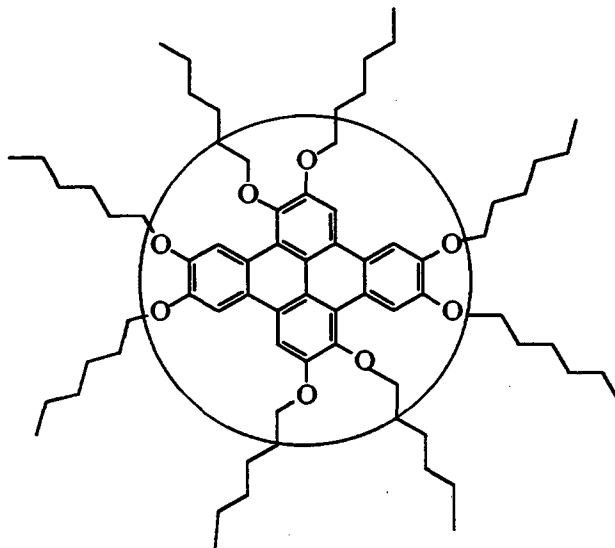
As mesofases termotrópicas são formadas por aquecimento de um sólido cristalino ou resfriamento de um líquido isotrópico. As mesofases termotrópicas que aparecem tanto no processo de aquecimento quanto no de resfriamento, isto é, termodinamicamente estáveis, são chamadas enantiotrópicas. Mesofases termodinamicamente instáveis, vistas somente no processo de resfriamento, são ditas monotrópicas.

Os cristais líquidos termotrópicos podem ser divididos em dois grupos principais, de acordo com suas unidades estruturais: os cristais líquidos calamíticos (em forma de bastão) e os cristais líquidos discóticos (em forma de disco). Um exemplo representativo de cada tipo é mostrado na Figura 1.





(a) Cristais Líquidos Calamíticos



(b) Cristais Líquidos Discóticos

Figura 1 - Exemplos representativos de cristais líquidos: (a) Calamíticos; (b) Discóticos

Seguindo a nomenclatura originalmente proposta por Friedel<sup>5</sup>, os cristais líquidos termotrópicos calamíticos são classificados em três tipos: nemáticos (N), colestéricos (Ch) e esméticos (S). Hoje, reconhece-se a mesofase colestérica como uma variante da mesofase nemática, sendo distinta por possuir moléculas opticamente ativas derivadas do colesterol.

A mesofase nemática caracteriza-se pela ordem orientacional de suas unidades básicas e ausência de qualquer correlação posicional. A estrutura é tal que as unidades básicas alinham-se segundo a direção média do eixo de maior anisotropia (eixo maior da molécula), Figura 2a. À direção média de alinhamento das unidades básicas associa-se um vetor unitário  $\mathbf{n}$ , chamado *diretor* da fase. A adição de um composto quiral, mesogênico ou

não, pode modificar a mesofase nemática, dando-lhe caráter colestérico ou nemático quiral. A estrutura, embora localmente nemática, por indução do agente quirático, passa a exibir uma torção macroscópica contínua e sobreposta à direção molecular preferida<sup>6,7</sup>, como mostra a Figura 2b.

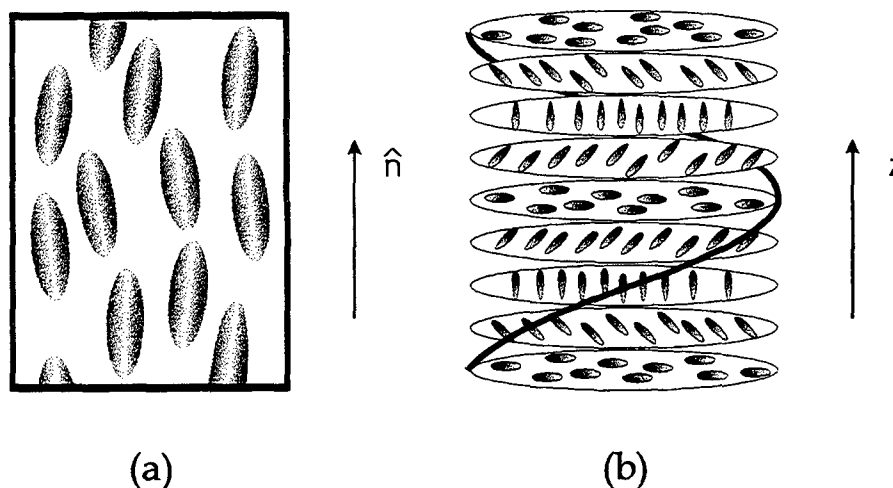
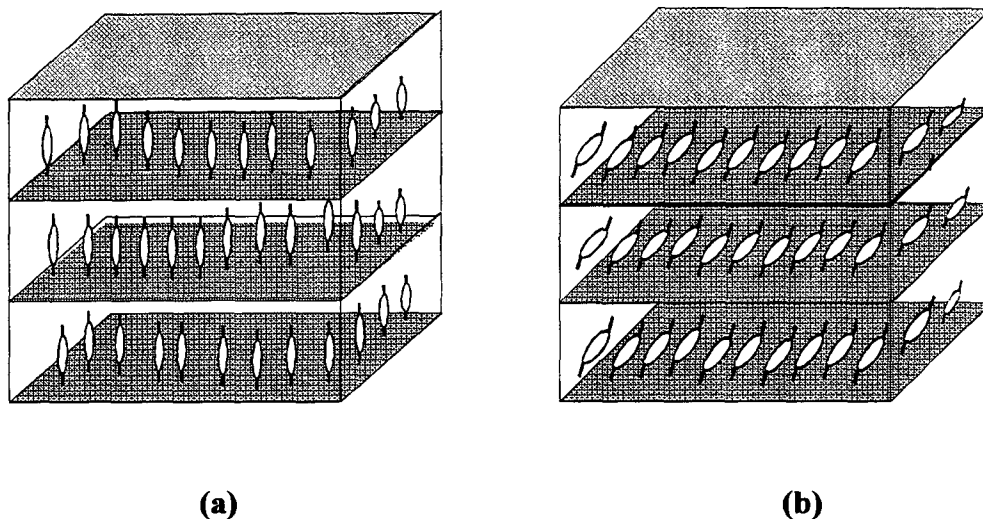


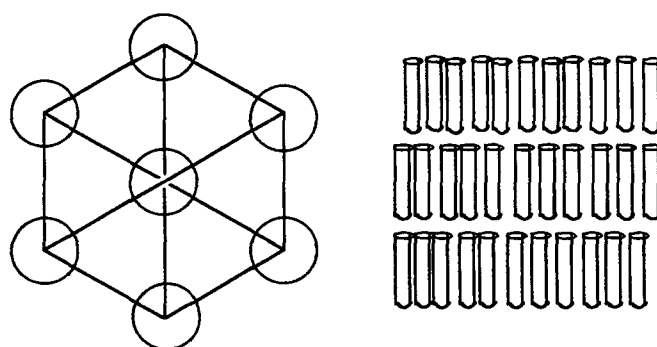
Figura 2 - Representação esquemática das mesofases: (a) Nemática; (b) Colestérica

Em relação à mesofase esméctica, esta apresenta uma grande variedade de polimorfismos, mas todas têm como característica comum a estratificação estrutural. As mesofases esmécticas são sensivelmente mais ordenadas do que a mesofase nemática e caracterizam-se por alguma correlação posicional das moléculas nas camadas, além de seu arranjo orientacional. As mesofases esméctica A ( $S_A$ ) e esméctica C ( $S_C$ ) são as menos ordenadas e mais comuns de todas as esmécticas. Na mesofase  $S_A$ , as moléculas estão arranjadas, em média, perpendiculares ao plano das camadas, como representado esquematicamente na Figura 3a, enquanto na mesofase  $S_C$ , as moléculas arranjam-se inclinadas em relação ao plano das camadas, Figura 3b.



**Figura 3 - Representação esquemática das mesofases: (a) Esmética A, (b) Esmética C**

Um aspecto comum às mesofases  $S_A$  e  $S_C$  é a ausência de ordem posicional dentro das camadas, em oposição a outras mesofases esmétricas, que por apresentarem alguma ordem posicional dentro da camada são chamadas estruturadas. Um exemplo representativo é a mesofase esmétrica B ( $S_B$ ), onde além da ordem mostrada pelas mesofases esmétricas fluidas, as moléculas mostram um arranjo posicional hexagonal, Figura 4.



**Figura 4 - Representação esquemática da mesofase  $S_B$**

A mesofase  $S_C$  exibida por cristais líquidos quirais é denominada mesofase esmétrica C quiral e designada pela simbologia  $S_C^*$ . A estrutura da mesofase  $S_C^*$  é essencialmente a mesma da mesofase  $S_C$ , exceto a distribuição das direções de inclinação das camadas individuais, onde os diretores inclinados formam uma distribuição helicoidal periódica ao

redor de um eixo normal ao plano das camadas<sup>8,9</sup>, Figura 5. O diretor  $n$  move-se no sentido do eixo  $z$  formando um cone com o movimento em espiral.

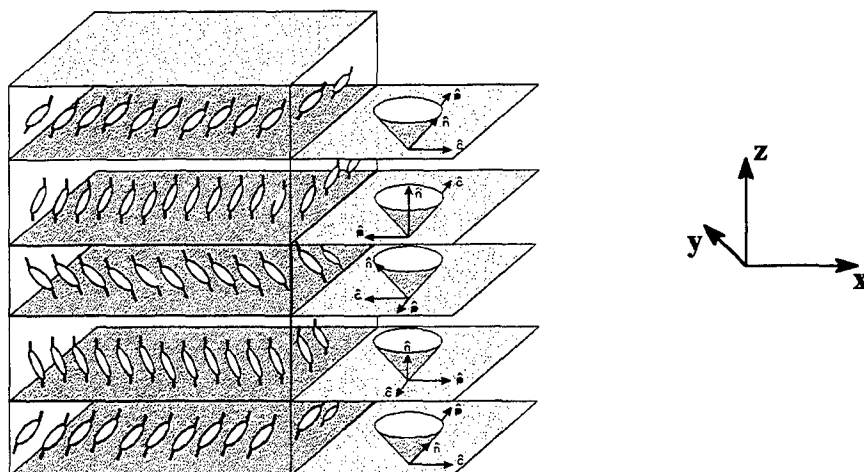


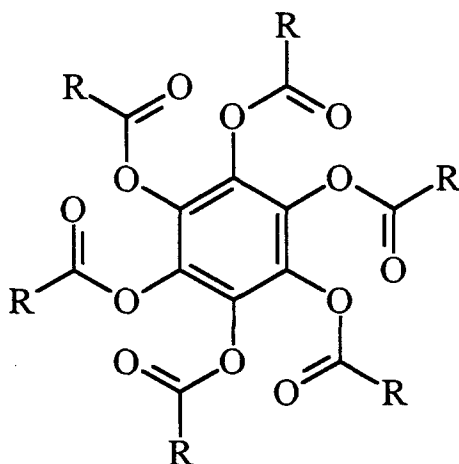
Figura 5 - Representação esquemática da mesofase Esmética C quiral,  $S_C^*$

Meyer e colaboradores<sup>10</sup>, em 1975, demonstraram e comprovaram experimentalmente, com base em considerações de simetria, que as mesofases esmétricas inclinadas como a  $S_C$  possuem propriedades ferroelétricas se compostas de moléculas quirais.

Os argumentos de simetria molecular determinam se um material pode ser ferroelétrico ou não. Segundo Meyer, o ambiente de uma molécula na estrutura  $S_C$  é monoclinico, ou seja, contém três elementos de simetria: um eixo  $C_2$  perpendicular à direção de inclinação e no plano das camadas, um plano de simetria perpendicular ao eixo  $C_2$  ( $\sigma_h$ ) e um centro de inversão ( $i$ ). Considerando a molécula quiral e não racêmica ( $S_C^*$ ), a simetria da mesofase seria  $C_2$ , não apresentando mais o plano especular e o centro de inversão. A baixa simetria da mesofase admite a existência de um momento dipolar permanente, paralelo ao eixo  $C_2$  e normal ao diretor  $n$ , a polarização ferroelétrica  $P$ .

Mesofases líquido cristalinas discóticas são formadas por moléculas com formato de discos, onde o eixo diretor é perpendicular ao plano molecular. Seu descobrimento é

atribuído a Chandrasekhar, que em 1977 descreveu o mesomorfismo de alguns hexaalcanoatos de benzeno<sup>11</sup>, composto (3).



(3)

Dois classes diferentes de mesofases discóticas podem ser definidas: nemáticas e colunares. A mesofase nemática discótica ( $N_D$ ) é análoga à nemática calamítica, sendo uma mesofase muito fluida e possuindo somente ordem orientacional dos curtos eixos moleculares, Figura 6a; materiais apresentando a mesofase  $N_D$  são raros.

São mais comuns as várias mesofases colunares que são caracterizadas pela simetria do arranjo molecular e a presença ou ausência de ordem dentro das colunas. Na mesofase colunar hexagonal desordenada ( $D_{hd}$ ), as moléculas estão dispostas em colunas (internamente desordenadas) e organizadas numa figura hexagonal; os análogos ordenados ( $D_h$ ) (Figura 6b) diferem apenas no arranjo intracolunar, podendo ser considerados como equivalentes discóticos das mesofases esmétricas cristalinas. Além disto, modificações retangulares ( $D_r$ ) (Figura 6c), oblíquas e inclinadas são conhecidas.

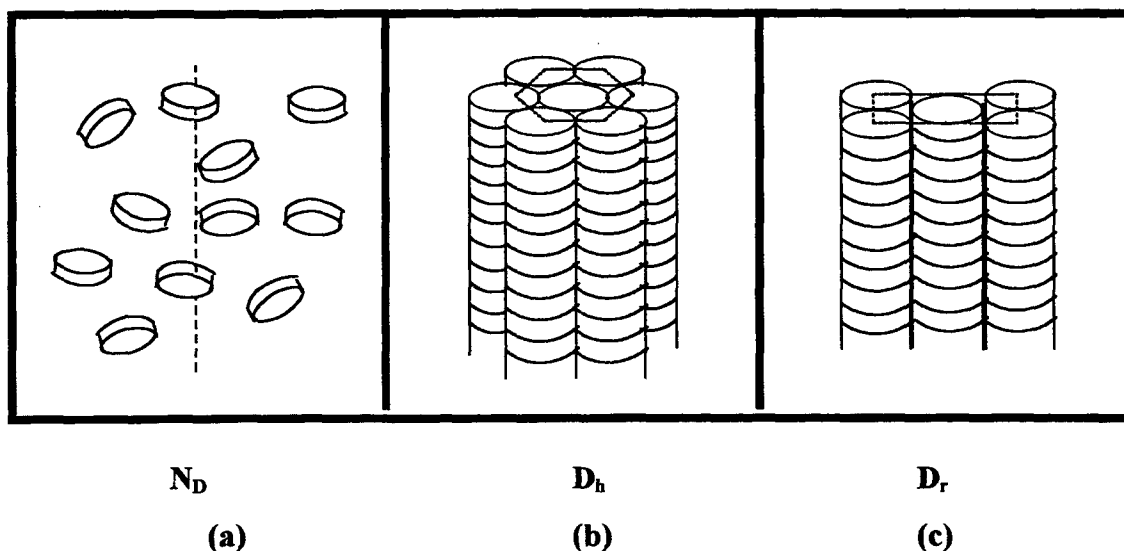


Figura 6 - Representação esquemática de variações estruturais das mesofases discóticas:  $N_D$  - Nemática discótica;  $D_h$  - Colunar hexagonal;  $D_r$  - Colunar retangular

A caracterização de mesofases termotrópicas inicia-se com microscopia ótica, onde as diferentes mesofases mostram texturas características quando vistas entre polarizadores cruzados. A mesofase nemática é distinta das demais por sua textura característica “*schlieren*”. Quanto à mesofase esméctica, embora em um primeiro momento a textura seja relevante, somente testes de miscibilidade com outras fases conhecidas podem dar uma classificação inequívoca dentro do polimorfismo. O critério de miscibilidade de fase é um método amplamente usado para confirmar as observações, já que quando duas fases são miscíveis, elas são consideradas idênticas. Os métodos óticos são complementados por DSC (“Differential Scanning Calorimeter”).

### 1.1.2 - Cristais Líquidos Liotrópicos

Cristais líquidos liotrópicos<sup>9</sup> são misturas de dois, três ou mais componentes, onde no mínimo um deve possuir propriedades anfífilas (moléculas que possuem uma parte hidrofílica, altamente solúvel em água ou outro solvente polar, e uma parte hidrofóbica, altamente solúvel em solventes apolares). Outro componente deve ser um solvente, por

exemplo, água ou um líquido orgânico. Uma variedade de fases ordenadas podem ser exibidas por estas misturas quando temperatura e/ou concentração dos componentes são variadas.

As unidades estruturais básicas dos sistemas liotrópicos são as micelas, que são agregados moleculares que se formam a partir de uma dada concentração de moléculas de anfifílico em solução, e o principal parâmetro indutor das liomesofases (fases líquido cristalinas formadas por micelas) é a concentração do anfifílico, podendo também serem ativadas termicamente.

### 1.1.3 - Estruturas Químicas

O tipo de cristal líquido que pode ser observado depende fortemente da estrutura das moléculas constituintes ou grupos de moléculas (os "building blocks"). Dependendo da natureza dos blocos de construção e dos parâmetros externos (temperatura, solvente, etc.), pode-se observar uma grande variedade de fenômenos e transições entre os cristais líquidos<sup>4</sup>.

A Figura 7 mostra a representação esquemática da forma estrutural das moléculas de cristais líquidos calamíticos<sup>9</sup>. Estes modelos descrevem materiais que possuem um núcleo rígido, geralmente aromático, com duas funções terminais (R e R') e um grupo de ligação X, refletindo o fato de que a grande maioria dos sistemas de cristais líquidos conhecidos são aromáticos.

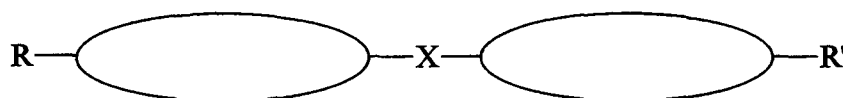
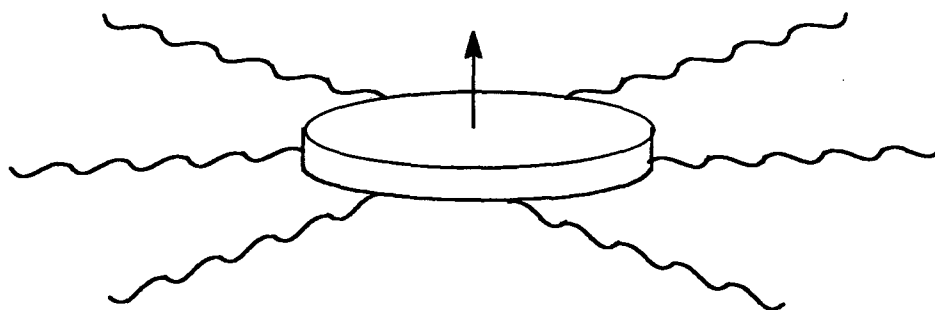


Figura 7 - Representação esquemática de um cristal líquido calamítico

R e R' são grupos terminais, sendo pelo menos um deles um grupamento alquil ou alcóxi, enquanto o outro pode constituir-se de um substituinte pequeno, mas polarizável, (-CN, -NO<sub>2</sub>, -Cl, -Br). O grupo de ligação X preservará a linearidade total da molécula e servirá para estender a conjugação do sistema (-CH=CH-, -CO<sub>2</sub>-, -CH=N-). As elipses representam grupos aromáticos, heteroaromáticos ou ciclo-hexanos.

Por outro lado, é bem conhecido que duas unidades mesogênicas conectadas através de uma sequência flexível de grupos atômicos (tais como uma cadeia polimetileno) podem simular de maneira notável o comportamento mesomórfico de um polímero de cadeia principal rígida-flexível<sup>49</sup>. A sequência de unidades metileno ligando as duas unidades mesogênicas é responsável por esta similaridade. Estes tipos de compostos mesogênicos recebem o nome de compostos “siamese twin”, os quais nos últimos anos têm despertado um grande interesse entre os pesquisadores<sup>51</sup>, por apresentarem propriedades termodinâmicas muito similares aos polímeros de cristais líquidos que contém um núcleo mesogênico rígido e um espaçador flexível<sup>50</sup>.

A forma estrutural dos materiais discóticos é diferente daquela dos sistemas calamíticos, e sua representação esquemática é mostrada na Figura 8. O núcleo central tem o formato de disco e é, geralmente, um sistema aromático circundado por seis ou oito cadeias alquílicas ou alcoxílicas (muito mais raramente quatro)<sup>11</sup>.



**Figura 8 - Representação esquemática de um cristal líquido discótico**



### 1.1.4 - Aplicações

As aplicações dos cristais líquidos são ilimitadas e observam-se tanto na área científica quanto na industrial. Uma das aplicações mais comuns dos cristais líquidos são os mostradores (“displays”) de cristais líquidos.

Aplicações práticas e importantes têm sido desenvolvidas em diversas áreas, como medicina e eletrônica. Dispositivos especiais de cristais líquidos podem ser fixados na pele para mostrar um “mapa” de temperaturas, a fim de detectar tumores. Ainda em aplicações médicas, a pressão passageira transmitida por um pé caminhando no chão pode ser medida.

Ainda que seu uso seja consagrado, a busca de maior eficiência na redução do tempo de resposta, melhoria da estabilidade química e faixas de temperatura de operação mais largas, tornam as pesquisas para o desenvolvimento de novos cristais líquidos nemáticos e de mesofases ferroelétricas, um ramo moderno e promissor na geração de conhecimentos e tecnologias. Claramente, no século XXI, mostradores de TV coloridos de alta resolução, terminais de vídeo coloridos para computadores, telas de osciloscópios com imagens tridimensionais, novos monitores de navegação aérea e terrestre, etc., deverão fazer uso de LCD's (“liquid crystals displays”).

Os mostradores de cristais líquidos usando cristais líquidos ferroelétricos são importantes devido ao tempo de resposta mais curto. Como novos tipos de materiais líquido cristalinos, Y. Haramoto e colaboradores<sup>12,13</sup> sintetizaram e investigaram vários compostos opticamente ativos com o anel 1,3-dioxano, 1,3-oxatiano e 1,3-ditiano, com o objetivo de alcançar características ferroelétricas.

Por outro lado, as aplicações de cristais líquidos contendo metais ainda não está consagrada ou desenvolvida como nos cristais líquidos comuns. A utilização prática dos metalomesógenos e suas potencialidades encontra-se ainda em seu início. A incorporação de cores, paramagnetismo e ferroeletricidade, pelo uso adequado de metais e ligantes, são apenas alguns exemplos da versatilidade destes novos materiais.

O arranjo organizado de certos metalomesógenos, como tetracarboxilatos dimetálicos, ftalocianinas e derivados de porfirinas sugerem que, quando corretamente manipulados, podem resultar em estruturas eletricamente condutoras.

Bloqueadores de radiação infra-vermelha, para uso em lasers, registradores térmicos, bem como sensores químicos, já são propostas concretamente estabelecidas. Na síntese química cita-se o possível emprego de mesofases e metalomesógenos na promoção de estereoseletividade em reações organometálicas e processos metal-catalisados. Os complexos de paládio têm encontrado aplicação bastante difundida em síntese orgânica. Compostos de coordenação do tipo  $PdL_4$  ou  $PdL_2Cl_2$  são usados em muitos processos catalíticos, particularmente no campo de catálise assimétrica<sup>14</sup>.

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

## 1.2 - Síntese de Derivados do *D*-Manitol

### - *D*-Manitol

O *D*-Manitol foi usado como material de partida neste trabalho. É um composto polihidroxilado (hexitol) de origem natural, de fácil acesso e barato.

A história dos hexitóis iniciou com o descobrimento do *D*-Manitol por Proust<sup>15</sup> em 1806. Eles podem ser considerados como produtos de redução de hexoses e são preparados, quase sempre, reduzindo ou hidrogenando as hexoses, por exemplo, a hidrogenação da glucose e frutose a manitol e sorbitol.

O *D*-Manitol é o mais largamente distribuído dos hexitóis ocorrendo naturalmente e é encontrado entre os seguintes grupos: manás, algas marinhas pardas ou castanhas, frutas,

vegetais, ervas, flores de ervas e árvores, líquens e fungos. Também é encontrado na cana-de-açúcar, de *p. f.* = 167-170 °C,  $[\alpha]_D = -0,21^\circ$ .

Os hexitóis são sólidos cristalinos incolores de sabor agradável e variada solubilidade em água. Em geral, podem ser recristalizados em soluções de álcoois com cadeias carbônicas menores, mas são insolúveis na maioria de outros solventes orgânicos comuns. A atividade ótica dos hexitóis é baixa, podendo ser aumentada pela adição de vários sais, por exemplo, bórax e molibdato de amônio.

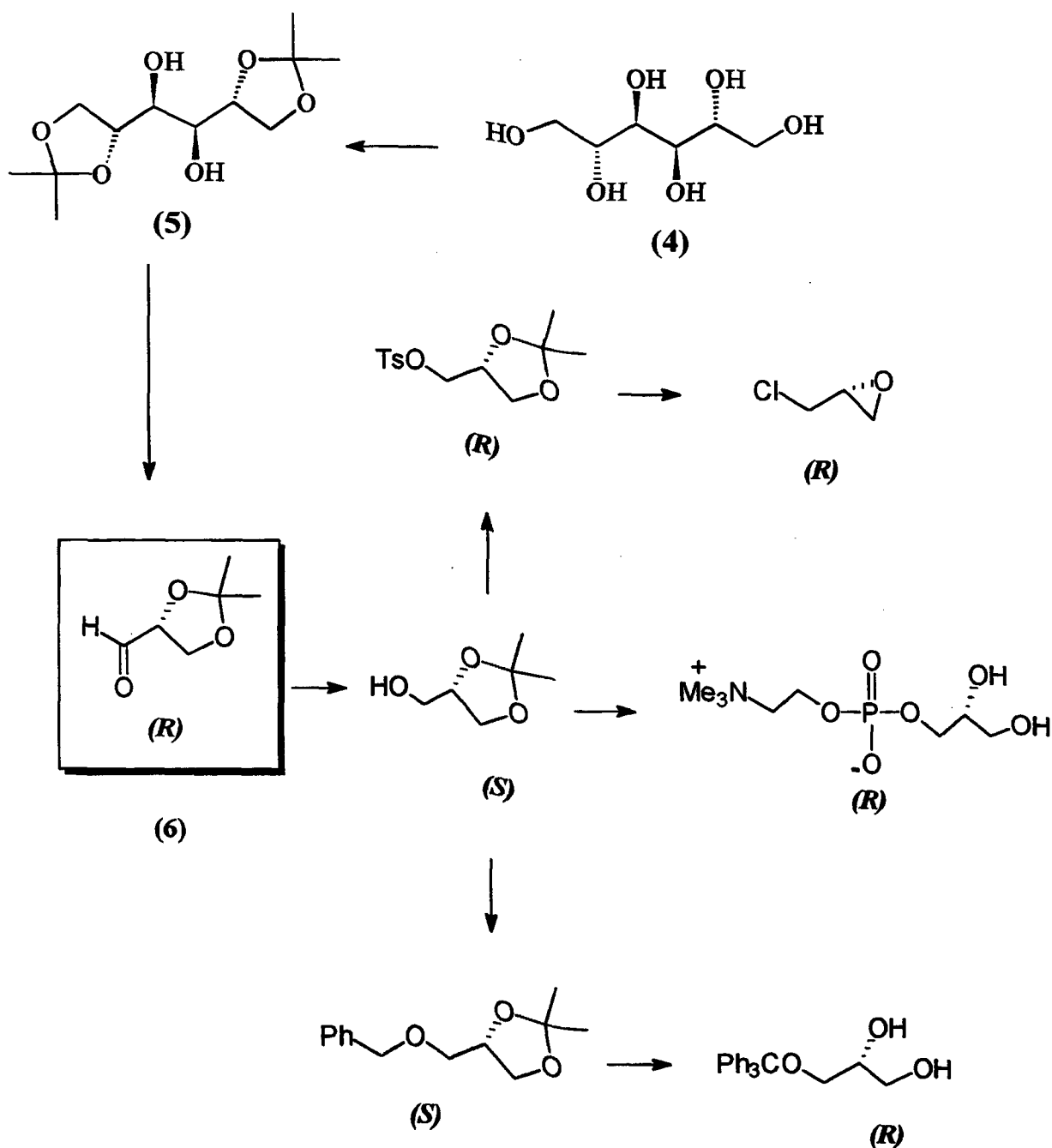
A química dos hexitóis está regida pelos grupos funcionais hidroxilas, são bastante estáveis a ácidos, álcalis e calor. Formam os derivados típicos de álcoois e glicóis: ésteres, éteres, acetais e cetais, e complexos metálicos. Assim, por exemplo, o *D*-manitol pode ser completamente metilado com sulfato de dimetila e hidróxido de sódio em tetracloreto de carbono.

A síntese de compostos orgânicos opticamente ativos é um dos temas de investigação mais importantes da química contemporânea<sup>16</sup>. Assim, o interesse comercial e a síntese de enantiômeros puros tem crescido notavelmente nos últimos anos, especialmente no campo de produtos farmacêuticos. A síntese assimétrica tem contribuído significativamente na obtenção de compostos com novos centros quirais, os quais são formados com uma alta estereoseletividade, contudo, ainda existem dificuldades na reprodução sintética de muitos compostos de origem natural, principalmente pelo elevado número de centros quirais que apresentam.

A preparação de compostos quirais tem sido baseada em diferentes metodologias sintéticas que envolvem diversas estratégias, sendo que uma das mais usadas e importantes é a utilização de um material inicial quiral, geralmente de origem natural. Esta estratégia é muito vantajosa, pela ampla diversidade e disponibilidade de compostos quirais opticamente puros que a natureza fornece. De modo geral, um material inicial quiral será vantajoso na preparação de compostos quirais opticamente puros, quando ele for disponível nas duas formas enantioméricas e com elevada pureza ótica e, ao mesmo tempo, fácil de comprar e barato.

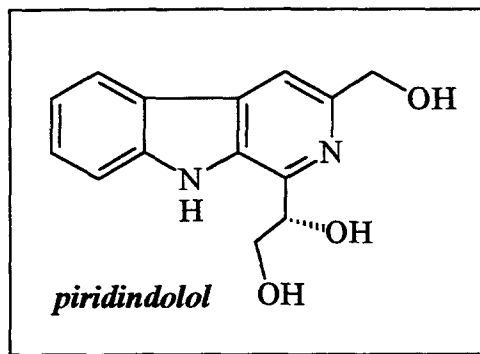
Muitos monossacarídeos e seus derivados têm sido usados na preparação de diversos compostos quirais de elevada pureza ótica. Estes substratos são facilmente disponíveis e versáteis para a síntese de moléculas opticamente ativas.

Durante as últimas décadas, cresceu o interesse na síntese de pequenos fragmentos quirais (denominados blocos de construção), que podem ser transformados ou incorporados em outras moléculas com a finalidade de obter-se produtos de origem natural opticamente ativos, de importância sintética ou biológica. Exemplos de tais blocos de construção são os derivados obtidos do *D*-manitol, que têm sido amplamente utilizados na síntese de diversos produtos sintéticos quirais e de origem natural. Assim, o *D*-manitol (4) é um reagente que cumpre com as características mais desejáveis de um material inicial quiral. Este pode ser transformado no derivado acetal (6) (esquema I), o qual representa um “synthon” versátil e largamente empregado na síntese de diversos compostos, tais como: prostaglandinas<sup>17</sup>, leucotrieno<sup>18</sup>, fungicidas<sup>19</sup>, antibióticos<sup>20</sup> e feromônios<sup>21</sup>.



Esquema I

Além disso, na literatura<sup>22</sup> encontra-se uma gama de reações usando estes precursores quirais, como adições nucleofílicas, condensações aldólicas e cicloadições, reações que podem conduzir à obtenção de produtos com estruturas moleculares complexas, de origem natural. Os (*R*)- e (*S*)-2,3-*O*-isopropilidenogliceraldeídos são os materiais de partida de numerosos compostos biologicamente ativos, como por exemplo, a síntese do  $\beta$ -bloqueador *pirindolol*<sup>23</sup>, composto (7).



(7)

Durante os últimos anos, várias modificações do método de Baer e Fischer<sup>24</sup> para a obtenção do acetal (6) (esquema I, utilizando cloreto de zinco e acetona na primeira etapa e tetraacetato de chumbo na segunda) foram relatadas. Em referência ao primeiro estágio da preparação do composto (5) a partir do (4), modificações de Chittenden<sup>25</sup>, Debost e colaboradores<sup>26</sup> e Kierstead e colaboradores<sup>27</sup> são notáveis. A primeira modificação envolve o uso do 2,2-dimetoxipropano (ao invés de acetona) em 1,2-dimetoxietano, na presença de cloreto de estanho (II). A segunda refere-se ao uso do 2-metoxipropeno em *N,N*-dimetiformamida (DMF) anidra na presença de quantidade catalítica de ácido *p*-toluenosulfônico. A última modificação consiste da ação do 2,2-dimetoxipropano sobre o *D*-manitol (4) na presença de ácido *p*-toluenosulfônico em dimetilsulfóxido (DMSO) seco como solvente.

Recentemente, Kuszmann e colaboradores<sup>28</sup> estudaram em detalhes e compararam, usando técnicas de cromatografia líquido-gás, três métodos de preparação do (5); o método de Baer e Fischer<sup>24</sup>, e aqueles propostos por Chittenden<sup>25</sup> e Debost e colaboradores<sup>26</sup>. Em cada reação, diacetais isoméricos foram formados, mas o método de Baer e Fischer<sup>24</sup> ainda fornece o 1,2:5,6-di-*O*-isopropilideno-*D*-manitol (5) em maiores rendimentos (63%)<sup>28</sup>.

Em relação às modificações da segunda etapa, que trata da ruptura do grupo vicinal-diol no (5), elas envolvem a substituição do tetraacetato de chumbo por periodato de sódio<sup>29</sup>.

O 2,3-*O*-isopropilidengliceraldeído (6) pode ser fácil e eficientemente obtido, mesmo sob grande escala preparativa, mas sua estabilidade é limitada devido à tendência para polimerização, portanto, deve ser usado imediatamente após a preparação. Contudo, quando desejado, pode ser estocado como solução em benzeno gelado; neste caso, destilação antes do uso é recomendada<sup>30</sup>. O composto (6) é caracterizado pela fácil disponibilidade de ambos os enantiômeros a partir de fontes naturais, e por pronunciada versatilidade devido a presença da funcionalidade aldeído e diol protegido na molécula. É um importante composto de partida para a preparação de muitos “synthons”-C<sub>3</sub> que são largamente aplicados em síntese orgânica como blocos de construção quirais (“building blocks”).

### 1.3 - O Heterociclo Tetrazol

O primeiro derivado do tetrazol foi relatado a quase um século atrás, mas esta classe de compostos heterocíclicos tem recebido pouca importância, com exceção de alguns progressos no que se refere às suas aplicações nos campos de explosivos, fotografia e agricultura<sup>31</sup>. O subsequente descobrimento de propriedades farmacológicas e bioquímicas de derivados do tetrazol, juntamente com a exploração do anel tetrazólico na preparação de compostos com propriedades de cristais líquidos, resultou, nos últimos anos, em um grande estímulo para a preparação de diversos derivados do tetrazol.

O anel tetrazólico é um sistema do tipo 6 $\pi$ -azapirrol com duas formas tautoméricas I e II, Figura 9. Ele representa o grupo funcional para uma série completa de ácidos carbazólicos (RCN<sub>4</sub>H), isto é, análogos nitrogenados de ácidos carboxílicos (RCO<sub>2</sub>H) incorporado, igualmente, do comportamento ácido característico.



Figura 9 - Formas tautoméricas do anel tetrazólico

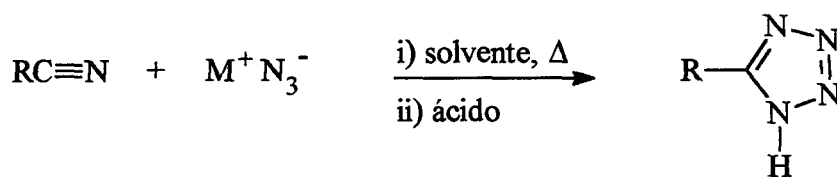
Em geral, 5-ariltetrazóis são ácidos sensivelmente mais fortes do que os ácidos benzóicos relacionados, isto devido ao incremento na estabilização de ressonância do ânion tetrazolato e a uma maior solvatação deste em relação ao íon carboxilato (Tabela 1).

**Tabela 1** - Acidez comparativa de ácidos 5-ariltetrazólicos ( $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CN}_4\text{H}$ ) e ácidos benzóicos ( $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ ) em  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  50%.

Substituinte X	Ácido tetrazólico $K_a \times 10^5$	Ácido benzóico $K_a \times 10^5$
H	1,05	0,178
<i>p</i> -Me	0,67	0,115
<i>p</i> -OMe	0,56	0,085
<i>p</i> -Br	2,06	0,447
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	20,20	2,95

Os calores de formação do pirazol (39,4eV), imidazol (39,8eV) e 1,2,4-triazol (34,4eV) são um pouco maiores do que para o tetrazol (28,1eV), sugerindo que o anel tetrazólico é um sistema aromático, porém, menos estável que os azóis similares.

A adição do ânion azida ( $\text{N}_3^-$ ) à nitrilas constitui-se na rota mais extensamente utilizada para a preparação de tetrazóis 5-substituídos. Altamente sensível à natureza do cátion ( $\text{M}^+$ ), a reação desenvolve-se mais satisfatoriamente em solventes polares apróticos (*N,N*-Dimetilformamida) e com grupos (-R) elétron-retiradores. Esta reação é representada no esquema II.

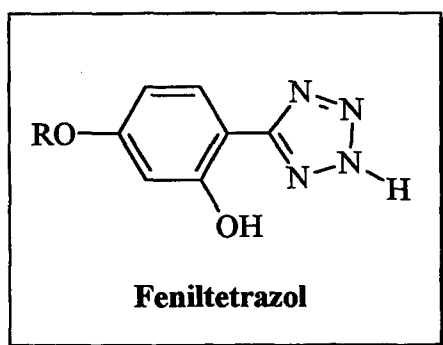


**Esquema II**

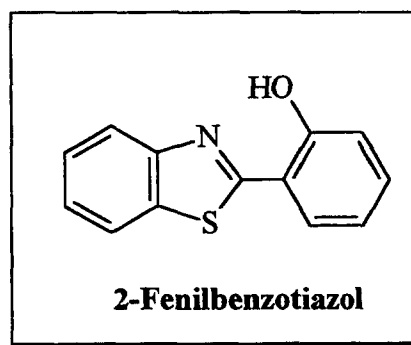


O mecanismo, proposto por Finnegan e colaboradores<sup>32</sup>, fundamenta-se no ataque nucleofílico do íon azida sobre o carbono do grupamento nitrila, seguido da ciclização da iminoazida para a formação do anel tetrazólico (cicloadição 1,3-dipolar). Aparentemente, o estabelecimento de uma carga residual,  $\delta^+$ , sobre o átomo de carbono faz-se necessária, tendo em vista a observação de que o incremento de tal carga resulta em sensível aumento na velocidade reacional.

O anel tetrazólico tem sido estudado como parte de novas estruturas mesogênicas, visando a sua preparação e o entendimento do comportamento mesomórfico. Também têm sido usado em estudos de complexação com metais de transição, na obtenção de compostos com propriedades metalomesogênicas<sup>33</sup>. Estes estudos incluem, além do tetrazol, outros anéis heterocíclicos pentagonais, como por exemplo, estruturas derivadas dos heterociclos substituídos feniltetrazol e 2-fenilbenzotiazol, compostos (8) e (9), respectivamente.



(8)



(9)

#### 1.4 - Compostos Metalomesogênicos

Metalomesógenos, complexos metálicos de ligantes orgânicos que exibem caráter líquido cristalino (mesomórfico), combinam a variedade de geometrias da química de coordenação baseada em metal com as extraordinárias propriedades físicas exibidas pelos cristais líquidos. Embora os metalomesógenos sejam conhecidos há mais de oitenta anos, somente agora esta área está crescendo em notoriedade<sup>7</sup>. Efeitos importantes surgem a partir da grande e polarizável densidade de elétrons, que é uma característica de todo átomo metálico.

A polarizabilidade é um dos atributos mais importantes de moléculas que formam cristais líquidos e, qualquer aumento terá efeitos muito profundos sobre as características físicas, e desde que muitos íons metálicos dos elementos dos blocos d e f têm elétrons desemparelhados e são coloridos, suas inclusões abre-nos possibilidades de incorporação de novas propriedades físicas dentro dos cristais líquidos<sup>34</sup>.

Cristais líquidos recebem considerável atenção devido às suas numerosas aplicações. Em grande extensão, a maioria dos cristais líquidos estudados são de natureza orgânica, enquanto pouco é conhecido sobre espécies organometálicas.

Interesse em novos materiais tem sido, recentemente, focalizado sobre cristais líquidos contendo metais. Dentro deste campo, complexos *orto*-paladados termotrópicos são comumente estudados<sup>35,36</sup>.

Recentemente, foi relatado que complexos de paládio (II) com ligantes azobenzenos mesogênicos, ligados através de uma ligação  $\sigma$  metal-carbono e tendo uma ponte cloreto metal-metal mostram mesofases ordenadas. Nessa nova classe de compostos organometálicos, a coordenação aumenta a temperatura de transição de fase por, aproximadamente, 100 °C<sup>37</sup>.

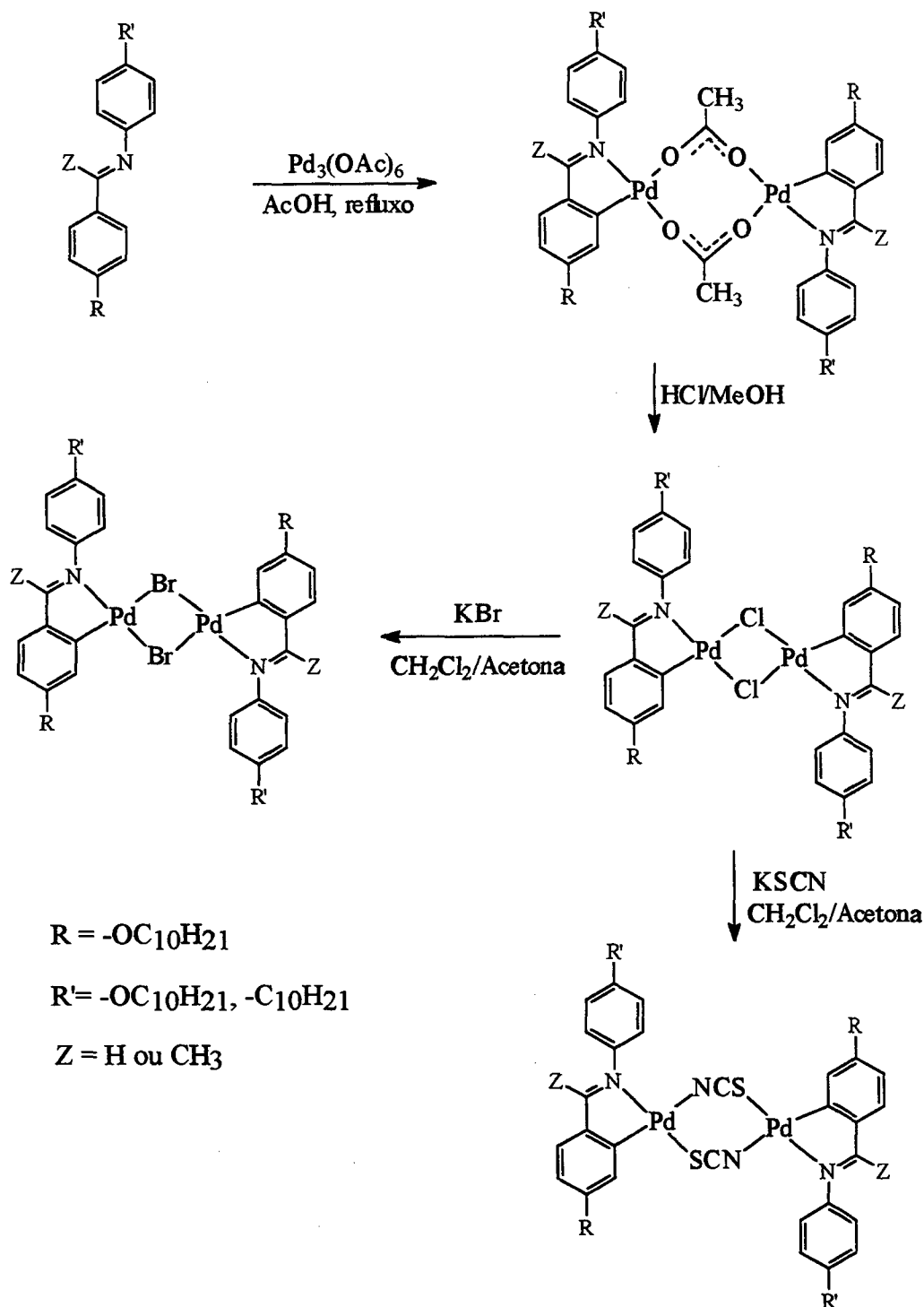
Os primeiros complexos mesogênicos *orto*-paladados foram relatados por Ghedini e colaboradores<sup>37,38,39</sup>. Os ligantes orgânicos destes compostos eram derivados de azobenzeno. Recentemente, J. L. Serrano e colaboradores<sup>40</sup> descreveram as propriedades mesogênicas de doze compostos similares derivados de bases de Schiff. Estes compostos produzem uma base para estudar a influência (a) das cadeias terminais, (b) substituição sobre o carbono da imina e (c) a natureza das pontes entre os centros metálicos, sobre as propriedades mesogênicas. Este estudo mostra que tanto a ponte central quanto o ligante determinam o comportamento mesomórfico destes compostos<sup>41</sup>.

Complexos dinucleares de Pd(II) podem ser obtidos usando iminas como ligantes<sup>6</sup>. A possibilidade de isomerismo nos complexos tem de ser considerada. Para os complexos com grupos ponte simétricos, a única possibilidade de estereoisomerismo resulta a partir de

duas possibilidades de coordenação dos ligantes *orto*-metalados, que levam a dois isômeros *cis* e *trans*. Em moléculas não planares, cada isômero consistirá de uma mistura 1:1 de dois enantiômeros, que são indistinguíveis no espectro de RMN  $^1\text{H}$ . O esquema III ilustra a síntese de vários derivados com diferentes ligantes ponte. As mesofases observadas para estes complexos organometálicos mostram uma maior viscosidade do que os complexos mesogênicos orgânicos similares<sup>42</sup>.

O mesomorfismo exibido por esses mesógenos de paládio mostra que a incorporação do núcleo  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2$  entre dois ligantes mesogênicos orgânicos causa um aumento nas temperaturas de transição e a ocorrência de mesofases mais ordenadas.

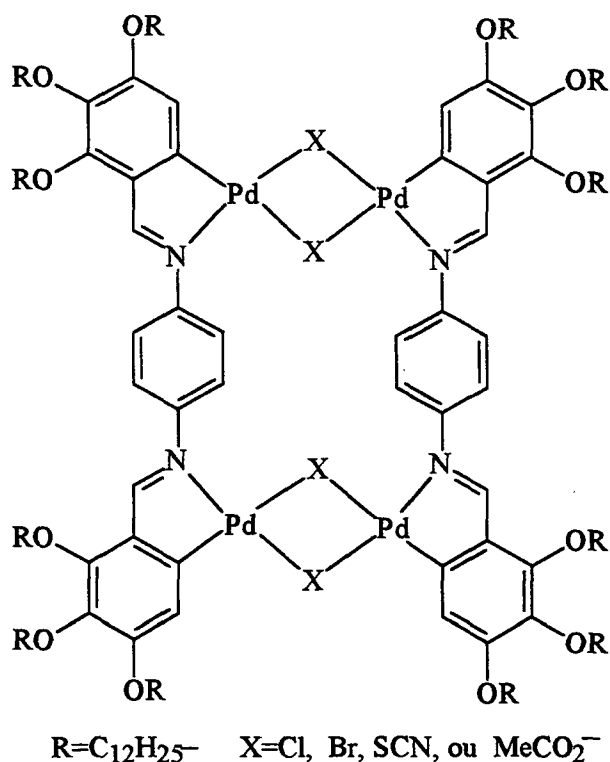
Nessas espécies binucleares<sup>35</sup>, três partes diferentes podem ser identificadas: (a) um núcleo rígido e quase planar (os dois anéis aromáticos ligados ao paládio e o grupo  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ ); (b) uma região com baixa mobilidade (os dois anéis aromáticos restantes); (c) caudas com alta mobilidade e flexibilidade (as quatro cadeias alifáticas).



Esquema III

Praefcke e colaboradores<sup>34,43,44</sup> fizeram os complexos diméricos tetrapaládio, composto (10). Esses complexos exibem mesomorfismo enantiotrópico, contudo, são discóticos ( $D_h$ ), em contraste a todos os outros complexos *orto*-paladados, que são calamíticos.

Recentemente, propriedades nemáticas liotrópicas foram observadas em sistemas compostos de organopaládio deste tipo e pentadecano<sup>45,46</sup>.



(10)

Na literatura existem muitos complexos de paládio com ligantes dos mais variados com geometria de coordenação quadrado planar e número de coordenação quatro, sendo mononucleares ou polinucleares, mas até o momento não se tem conhecimento de relatos com respeito a complexos de paládio com ligantes tetrazóis e, como grupo ponte, cloretos.

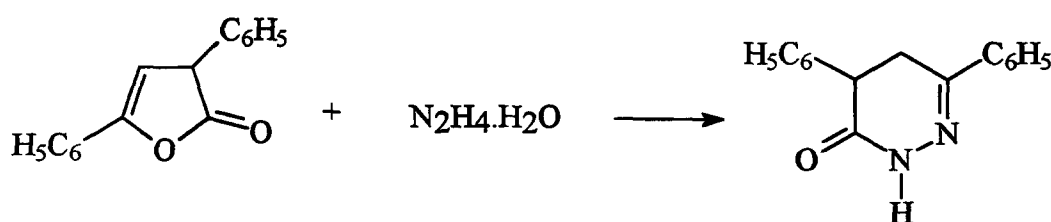
### 1.5 - Di-hidropiridazinonas

Piridazinonas são sintetizadas em excelentes rendimentos a partir de ácidos ou ésteres  $\gamma$ -carbonila e hidrazina ou seus derivados<sup>47</sup>, conforme mostrado no esquema IV.



Esquema IV

Lactonas insaturadas derivadas de ácidos  $\gamma$ -oxo também dão piridazinonas, por exemplo, esquema V.



Esquema V

6-Aril-4,5-di-hidropiridazin-3(2H)-onas<sup>48</sup> são facilmente obtidas tratando ácidos 4-aryl-4-oxocarboxílicos com hidrazina, e desde que os ácidos necessários são facilmente acessíveis ( a partir de reações de Friedel-Crafts com anidridos succínicos) muitos compostos 6-aryl têm sido preparados. Interesse farmacológico nesses produtos foi estimulado pela observação que alguns deles possuem considerável e duradoura atividade anti-hipertensiva. Subsequentemente, foi encontrado que a introdução de um grupo 3-alkuilamino-2-hidroxi-propóxi no anel fenila fornece compostos que retém a atividade anti-hipertensiva e funcionam também como agentes bloqueadores do receptor  $\beta$ -adrenérgico, como por exemplo na síntese do  $\beta$ -bloqueador e vasodilatador anti-hipertensivo *prizidilol*<sup>49</sup>, composto (11). Estes compostos também têm sido usados na preparação de herbicidas.



### 1.6 - Objetivos Gerais

Cristais líquidos têm encontrado numerosas aplicações tecnológicas em várias áreas da ciência. Ao mesmo tempo, existe um contínuo interesse em pesquisas básicas, principalmente as que envolvem a elucidação de questões fundamentais para o entendimento da relação entre a estrutura molecular e o comportamento mesomórfico. Neste contexto, nossos objetivos gerais visam:

- Explorar as potencialidades do *D*-Manitol na síntese de intermediários ou precursores quirais para obtenção de cristais líquidos ferroelétricos.
- Sintetizar e caracterizar novos cristais líquidos calamíticos, com ênfase na síntese de cristais líquidos que apresentem mesofases inclinadas (Sc).
- Caracterizar as propriedades mesomórficas através de suas temperaturas de transição e texturas das mesofases por observações microscópicas de luz polarizada.

### 1.7 - Objetivo Específico:

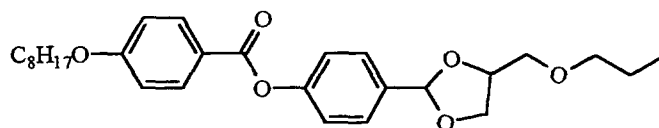
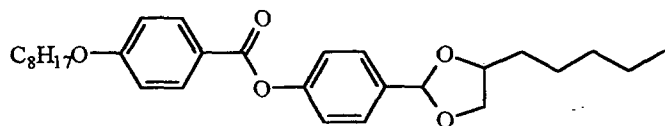
◇ Síntese de novos cristais líquidos com anéis heterocíclicos

- Derivados do *D*-manitol
- Derivados do tetrazol
- Derivados da di-hidropiridazinona

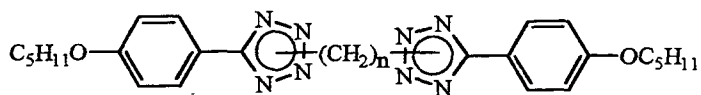
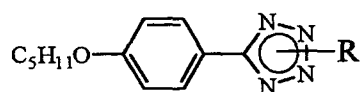
As estruturas gerais destes compostos a serem sintetizados estão representadas no esquema a seguir.

- Derivados do *D*-Manitol

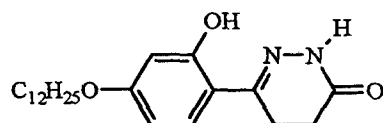




• Derivados do Tetrazol



• Derivados da Di-hidropiridazinona



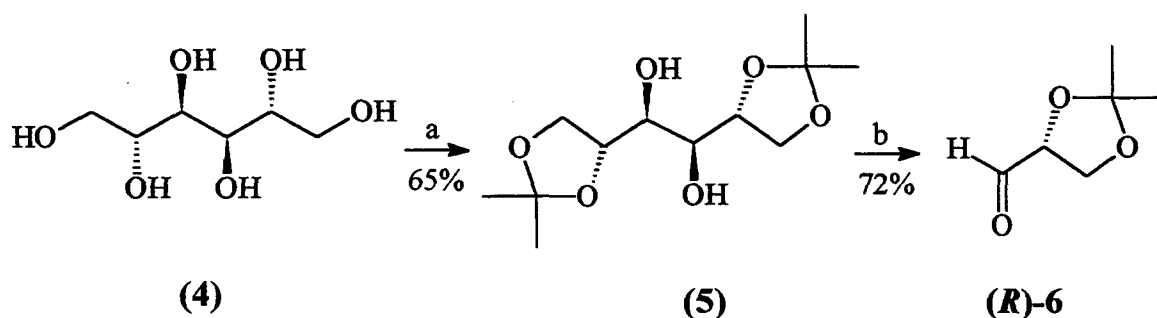
## CAPÍTULO II

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 2.0 - Métodos de Síntese Utilizados e Caracterização

2.1 - Síntese de Precursores Quirais a Partir do *D*-Manitol

O Esquema VI mostra o caminho sintético seguido para a preparação do composto (6), precursor quiral adequado para a obtenção de cristais líquidos. Este composto foi escolhido por ser um intermediário importante em síntese orgânica, devido a presença de dois grupos funcionais em sua estrutura, aldeído e acetal, além da função latente do grupo acetal. Estes grupos funcionais fornecem uma diversidade de reações que podem ser realizadas, possibilitando a interconversão destes em outros grupos funcionais.



**Esquema VI.** Reagentes: (a)  $\text{Me}_2\text{CO}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ; (b)  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Partindo-se do *D*-manitol (4), preparou-se o 1,2:5,6-di-*O*-isopropilideno-*D*-manitol (5) na presença de cloreto de zinco e acetona. O sólido obtido nesta etapa foi recristalizado em tetracloreto de carbono, fornecendo o composto desejado, com um rendimento de 65%. Sua caracterização foi feita através de dados espectroscópicos de RMN  $^1\text{H}$ . Seguindo o esquema de síntese, a etapa (b) representa a obtenção do (*R*)-2,3-*O*-isopropilidenogliceraldeído (6)<sup>22</sup> pelo tratamento do diol (5) com periodato de sódio em diclorometano. O produto obtido nesta etapa de síntese foi purificado por destilação à

vácuo, obtendo-se um rendimento de 72%. A caracterização foi feita através de dados de espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e IV.

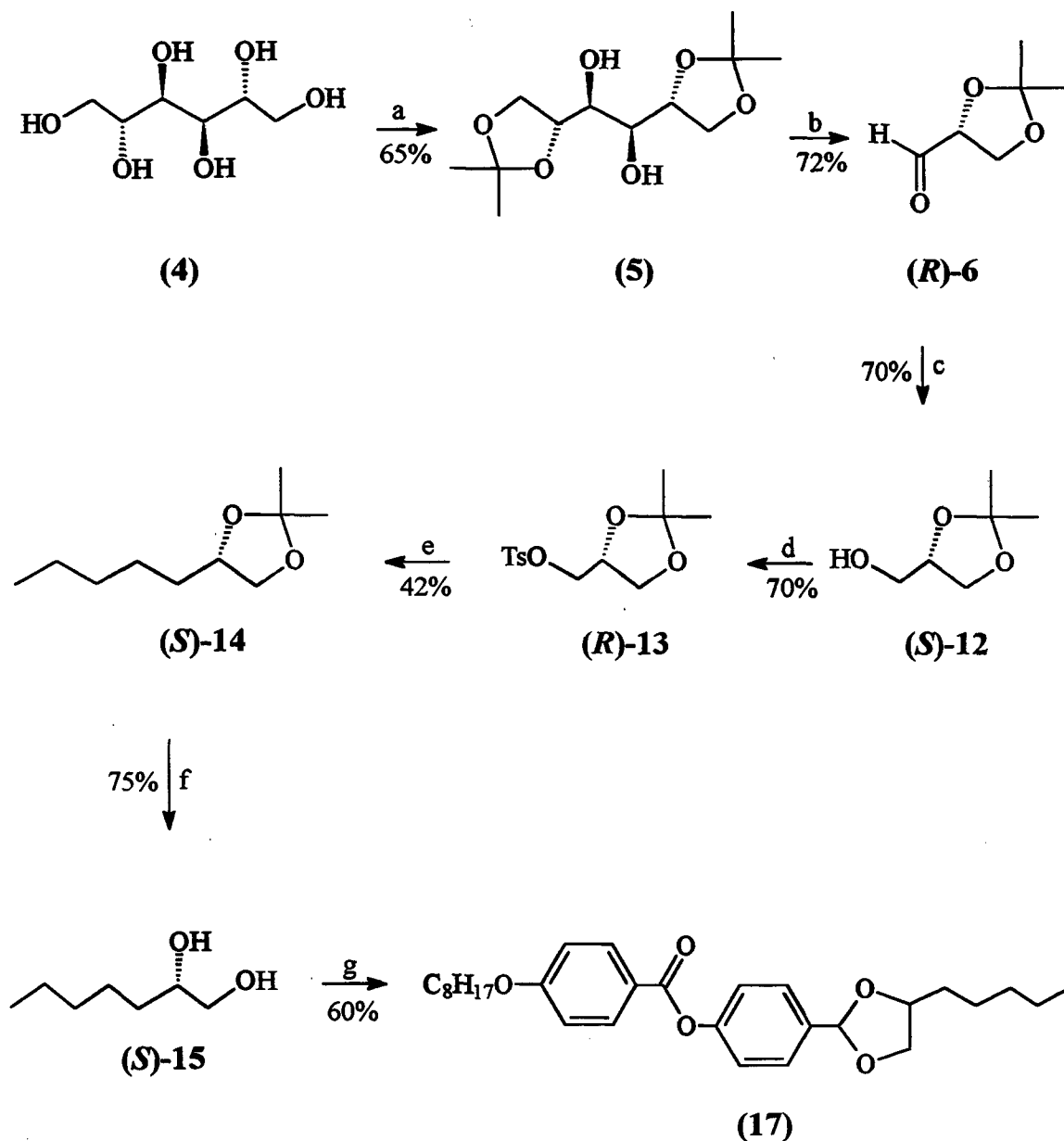
A estratégia usada na preparação do composto (5) foi o método de Baer e Fischer<sup>24</sup>, tendo em vista o reportado por Kuzmann e colaboradores<sup>28</sup>, que o mesmo leva a um maior rendimento. Na segunda etapa, para a obtenção do aldeído (6), optou-se pela substituição do agente oxidante tetraacetato de chumbo por periodato de sódio. Esta mudança levou a rendimentos levemente maiores do que o informado na literatura<sup>50</sup>.

## 2.2 - Síntese de Novos Cristais Líquidos com Anéis Heterocíclicos

### 2.2.1 - Derivados do *D*-Manitol

O Esquema VII apresenta a estratégia sintética utilizada para a preparação de novos compostos derivados do *D*-manitol. Assim, o composto (*R*)-6 foi reduzido ao (*S*)-2,3-*O*-isopropilidenglicerol (12) usando boro-hidreto de sódio em diclorometano. Uma vez caracterizado o composto (6) por métodos espectroscópicos de RMN  $^1\text{H}$  e IV, a reação é realizada sem o isolamento do mesmo, obtendo-se diretamente o álcool (12), em uma única etapa, com rendimento de 70% e  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  (exp.) = + 15,0° (sem solvente), concordando com dados da literatura<sup>71</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  = + 15,14° ( $l = 0,1$ ; sem solvente).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do álcool (12), em  $\text{CDCl}_3$  como solvente, mostra na região de 4,27 ppm a 4,13 ppm, um multiplete de integração um próton, relativo ao hidrogênio do grupo metínico (-CH-) do anel 1,3-dioxolano; em 4,03 ppm, um duplo dublete de integração um próton, referente ao hidrogênio ( $\text{H}_\text{B}$ ) do anel 1,3-dioxolano; em 3,87 ppm, aparece um singlete largo de integração um próton, atribuído ao hidrogênio do grupo -OH; em 3,74 ppm, um duplo dublete de integração um próton, que foi atribuído ao hidrogênio ( $\text{H}_\text{A}$ ) do anel 1,3-dioxolano; em 3,60 ppm, um triplete integrando dois prótons, relativo aos hidrogênios do grupo metileno (-CH<sub>2</sub>-) ligado ao grupo hidroxila (-OH); em 1,42 ppm e 1,35 ppm, dois singletes de integração três prótons cada singlete, que correspondem aos hidrogênios dos grupos metila.



**Esquema VII.** (a)  $Me_2CO$ ,  $ZnCl_2$ ; (b)  $NaIO_4$ ,  $NaHCO_3$ ,  $CH_2Cl_2$

(c)  $NaBH_4$ ,  $CH_2Cl_2$ ; (d)  $TsCl$ , piridina; (e)  $n-BuLi$ ,  $CuI$ , éter

(f)  $HCl$  conc.,  $MeOH$ ; (g)  $TsOH$ , Benzeno,  $C_8H_{17}OArCO_2ArCHO$

(16)

A caracterização através do espectro de RMN  $^{13}C$  desacoplado (Figura 10), confirma a estrutura do composto (12) por apresentar seis sinais na região de 109,32 a 25,29 ppm, que correspondem a seis átomos de carbono diferentes presentes na molécula. Em 109,32 ppm tem-se um sinal referente ao carbono quaternário do anel 1,3-dioxolano;

em 76,42 ppm um sinal relativo ao carbono do grupo metino, -CH; em 66,08 ppm e 63,02 ppm dois sinais que correspondem aos carbonos dos grupos metilenos, -CH<sub>2</sub> e em 26,70 ppm e 25,29 ppm dois sinais referentes aos carbonos dos grupos metila, CH<sub>3</sub>.

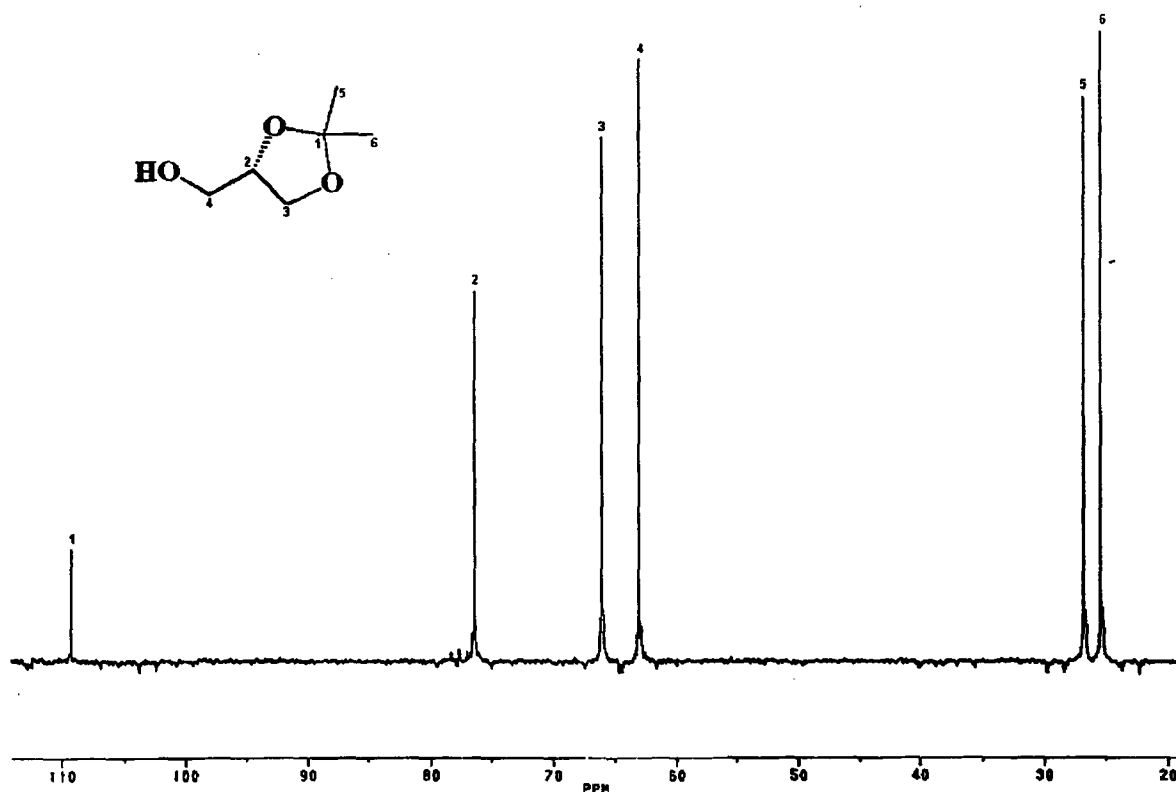


Figura 10 - Espectro de RMN <sup>13</sup>C desacoplado (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do composto 2,3-O-isopropilidenglicerol (12)

O tosilato (*R*)-13 foi obtido pelo procedimento de tosilção de Sowden e Fischer<sup>43</sup> (cloreto de *p*-toluenosulfonila em piridina), com rendimento de 70%. O mesmo reagente mediante uma reação de substituição nucleofílica com *n*-BuLi para formar o dioxolano (14). A purificação deste composto foi realizada por destilação sob pressão reduzida, com um rendimento de 42%.

A identificação do produto (14) foi feita através de dados espectroscópicos na região do infravermelho, apresentando as seguintes bandas características para o estiramento simétrico e assimétrico, ( $\nu_{s, C-H}$  -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>) em 2932 cm<sup>-1</sup> e ( $\nu_{as, C-H}$ , -CH<sub>3</sub>,

$-\text{CH}_2$ ) em  $2864\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Também observam-se as bandas em:  $1374\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{s, C-H CH}_3}$ ),  $1218\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as, C-O-C}}$ ), e  $1062\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s, C-O-C}}$ ).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto (14), 200 MHz, em  $\text{CDCl}_3$  como solvente, confirmou a estrutura deste composto por mostrar na região de 3,95 ppm a 4,10 ppm, um multiplete integrando dois prótons, relativo aos hidrogênios do grupo metileno ( $-\text{CH}_2$ ) do anel 1,3-dioxolano; entre 3,55 ppm a 3,43 ppm, um multiplete de integração um próton, correspondente ao hidrogênio do grupo metínico ( $-\text{CH}$ ) do anel 1,3-dioxolano; na região de 1,72 ppm a 1,16 ppm, um multiplete integrando 14 prótons, sendo 8 hidrogênios da cadeia alifática e 6 hidrogênios das duas metilas do anel 1,3-dioxolano e em 0,87 ppm, um triplete de integração três prótons, relativo aos hidrogênios do grupo metila da cadeia alifática.

A seqüência do esquema de síntese é a obtenção do 1,2-heptanodiol (15), obtido mediante a hidrólise em HCl concentrado e metanol (passo f, Esquema VII). As condições desta reação são bastante brandas, porém a mistura reacional deve ficar por 24 horas sob agitação para obter-se melhores rendimentos. Este composto foi usado na etapa seguinte sem outra purificação.

Finalmente, para a obtenção do composto (17), faz-se uma reação de acetalização, na qual o diol (15) condensa-se com o aldeído (16) na presença de benzeno e ácido *p*-toluenosulfônico como catalisador.

A reação de acetalização formou dois produtos diastereoméricos que foram caracterizados por RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz). No mesmo, observam-se dois singletes em 5,81 ppm e 5,96 ppm de intensidade relativa 2:1, atribuídos aos hidrogênios ligados no C-2, e estes dois sinais indicam a presença dos isômeros *cis* e *trans* do anel 1,3-dioxolano. Nesta etapa, não foi possível isolar estes isômeros. Várias tentativas de recristalização e separação cromatográfica em coluna foram feitas, mas sem sucesso. A atribuição desses sinais foi feita de acordo com os dados da literatura e usar-se-á a representação da Figura 11 para assinalar os isômeros *cis* e *trans*.

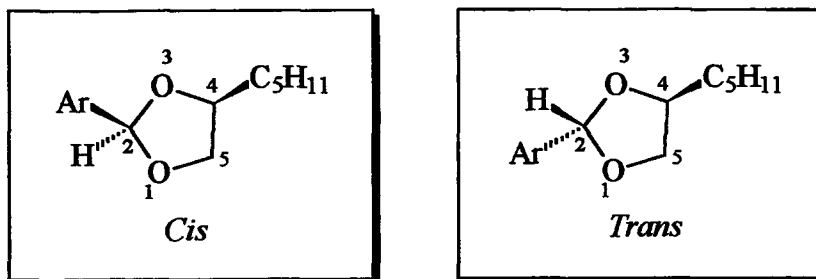


Figura 11 - Isômeros *cis* e *trans* do anel 1,3-dioxolano

De acordo com Eliel e colaboradores<sup>52</sup>, o isômero *cis* mostra um deslocamento químico a campo alto para o hidrogênio no átomo de C-2 (em comparação com o isômero *trans*), isto permite a atribuição dos sinais para os isômeros *cis* e *trans* dos 1,3-dioxolanos preparados.

No espectro de RMN <sup>1</sup>H descrito anteriormente, não foi possível calcular as constantes de acoplamento,  $J_{4-cis-5}$  e  $J_{4-trans-5}$ , e compará-las com a literatura<sup>53,54</sup>, por apresentar um conjunto de sinais superpostos referentes aos H<sub>4</sub> e H<sub>5</sub>, na região de 3,50 ppm a 4,30 ppm, pertencentes aos dois isômeros presentes. No entanto, os singletes de intensidade relativa 2:1 observados em 5,81 ppm e 5,96 ppm, foram atribuídos aos hidrogênios H-2 do anel 1,3-dioxolano. O primeiro sinal corresponde a forma *cis*, enquanto o segundo a forma *trans*<sup>52</sup>.

Esta mistura de diastereoisômeros exibiu propriedades de cristal líquido, apresentando comportamento esmetogênico (S<sub>A</sub>), com as seguintes temperaturas de transição de fase: K 30,4 S<sub>A</sub> 61 I. A mesofase esmétrica (S<sub>A</sub>) foi caracterizada por sua textura observada no microscópio ótico de luz polarizada, exibindo textura *fan* focal cônica. A mesofase apresenta os típicos "bastonetes" no resfriamento do líquido isotrópico, os quais coalescem a temperaturas menores à textura *fan* focal cônica.

A Figura 12 representa a estereoquímica e conformação para os isômeros *cis-trans* de 1,3-dioxolanos-2,4-dissubstituídos.

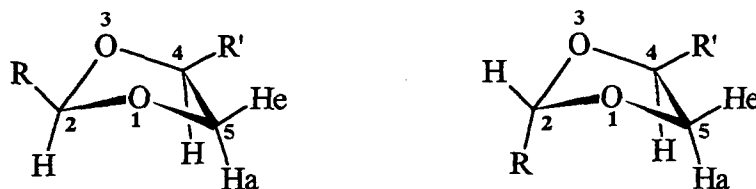


Figura 12 - Estereoquímica e conformação para os isômeros *cis-trans* de 1,3-dioxolanos-2,4-dissubstituídos

Um dos requisitos para a presença de mesomorfismo calamítico é a linearidade molecular. Portanto, em sistemas contendo anéis heterocíclicos pentagonais, o comportamento mesomórfico depende, fundamentalmente, do tipo de isomerismo configuracional adotado pelo sistema anelar. A conformação mais estável do anel dependerá das interações estéricas entre os substituintes nas posições C-2, C-4 e C-5.

O isômero *trans*, apesar de mostrar interações estéricas 1,3-pseudoaxiais mais intensas, deve ser a forma responsável pelo mesomorfismo apresentado pelo composto (17), em virtude da maior linearidade dos grupos substituintes em C-2 e C-4, quando comparado com o isômero *cis*, como representado na Figura 13.

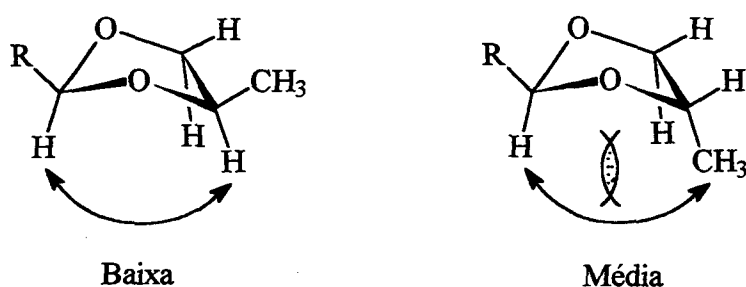
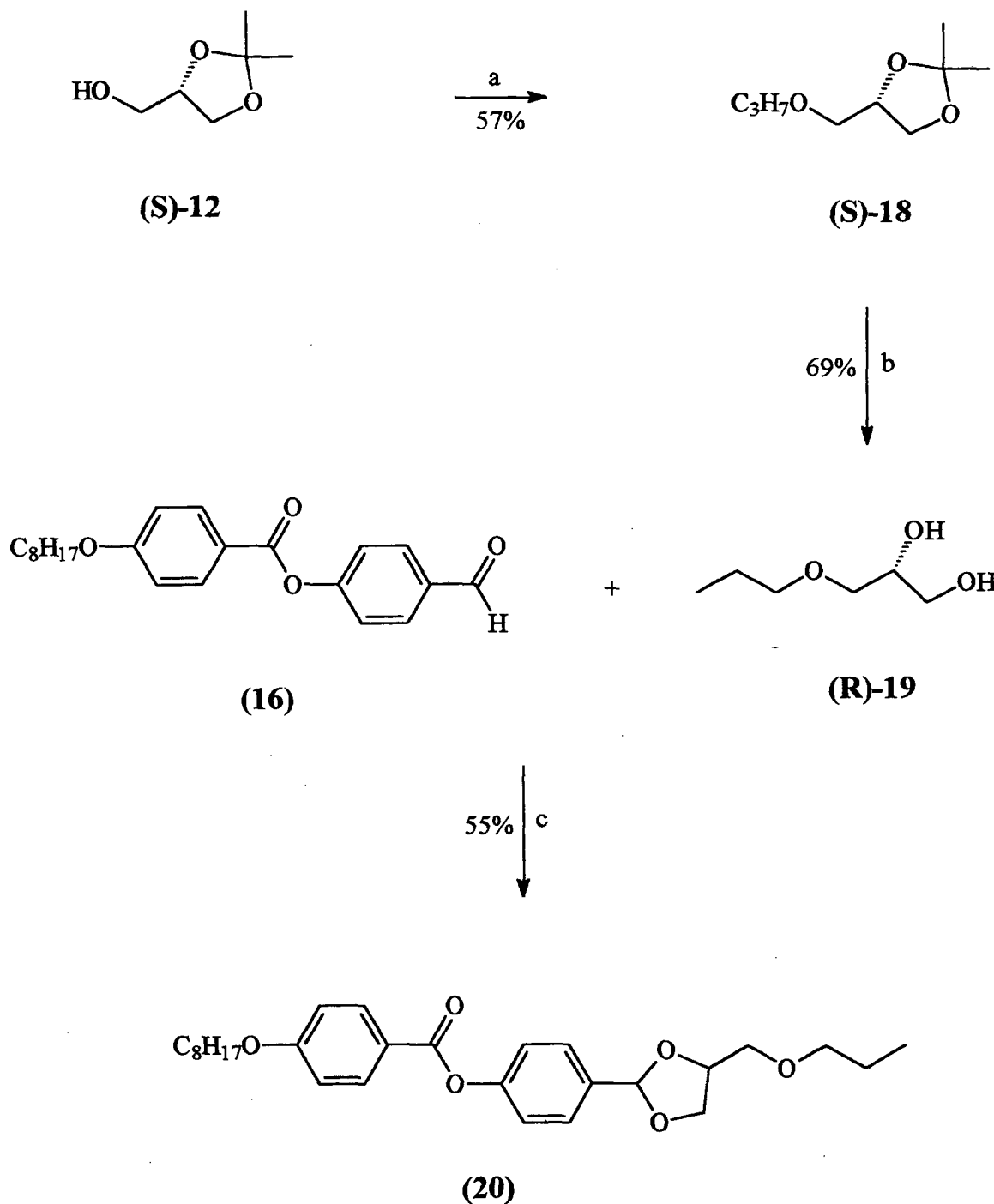


Figura 13 - Interações 1,3-pseudoaxiais em anéis 1,3-dioxolanos

Com a finalidade de verificar a influência da introdução de um heteroátomo de maior polaridade nas propriedades mesomórficas, sintetizou-se o composto (20), Esquema VIII.





**Esquema VIII.** Reagentes: (a)  $C_3H_7I$ , NaOH, TBACl,  $CH_2Cl_2$ ;

(b) HCl diluído, Acetona; (c) TsOH, Benzeno

Partindo-se do álcool (*S*)-(12) fez-se a reação de eterificação com iodeto de propila em meio básico (hidróxido de sódio), e na presença de um catalisador de transferência de fase, cloreto de tetrabutilamônio (TBACl), obtendo-se o composto (18), com um

rendimento de 57% após destilação sob pressão reduzida. Seguindo o esquema de síntese, com a hidrólise do acetal, isola-se o composto (19), o qual sem purificação posterior é usado na reação de condensação com o aldeído (16), fornecendo o produto (20). Este composto também apresentou propriedades líquido cristalinas, exibindo comportamento nematogênico (N), com as seguintes temperaturas de transição de fase: **K 45,2 N 112,2 I**.

Ao compararem-se os compostos com diferentes substituinte na posição 4 do heterociclo 1,3-dioxolano, temos: *n*-pentila (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) (17) e metilenilpropilóxi (-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) (20). O composto (17) somente apresentou mesomorfismo esmetogênico (S<sub>A</sub>), e o composto (20) mesomorfismo nematogênico (N).

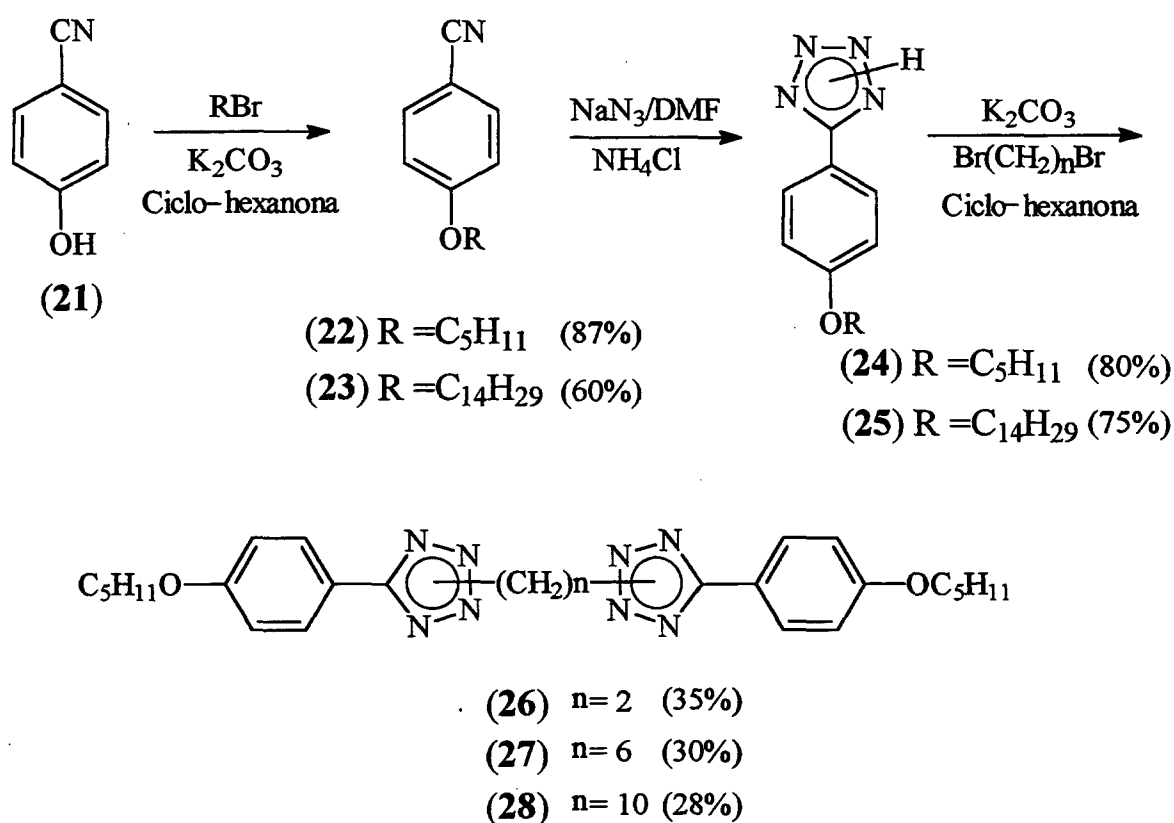
Com o substituinte *n*-pentila (composto 17), a estabilidade da mesofase é menor quando comparada com o substituinte -CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (composto 20), onde o intervalo da mesofase nemática tem uma variação de 67 °C, enquanto para o composto (17) o intervalo da mesofase esmética-A é de 30,6 °C. Merlo e colaboradores<sup>55</sup> sintetizaram o mesmo composto com substituinte metila na posição 4 do anel 1,3-dioxolano, e este apresentou um mesomorfismo esmetogênico, S<sub>A</sub>, com as temperaturas de transição de fase sendo: **K 49 S<sub>A</sub> 61,5 I**, e um intervalo da mesofase esmética-A de 12,5 °C.

Observou-se que com o aumento da cadeia carbônica no substituinte (metila para *n*-pentila), obteve-se a mesma mesofase (S<sub>A</sub>), porém, com maior estabilidade devido ao aumento da anisotropia geométrica do sistema. Com a introdução de um heteroátomo no substituinte (-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), obteve-se a mesofase nemática com uma estabilidade bem maior. Uma mudança deste tipo é de se esperar devido a introdução de um heteroátomo mais eletronegativo que o átomo de carbono, levando a um aumento da polarizabilidade da molécula. Portanto, deve haver uma mudança na estabilidade e no tipo de mesomorfismo. A ausência do mesomorfismo Sc\* nestes compostos levou a uma mudança nos objetivos deste trabalho, direcionando-o para a síntese de compostos heterocíclicos do tetrazol.

## 2.2.2 - Derivados do Tetrazol

### 2.2.2.1 - Bistetrazóis

Os resultados promissores encontrados na literatura<sup>33</sup> incentivaram o uso da unidade heterocíclica do tetrazol, visando um melhor entendimento do mesomorfismo de anéis pentagonais e da influência do espaçador flexível. Portanto, foram sintetizados alguns compostos contendo um grupo rígido feniltetrazol como unidade mesogênica e grupos metilenos como espaçador. O Esquema IX mostra a rota sintética utilizada para a preparação dos compostos bistetrazóis.



Esquema IX

Partindo-se do 4-cianofenol (21), disponível comercialmente e, atuando como reagente nucleofílico na substituição do íon haleto pelo íon fenóxido (síntese de Williamson)<sup>56</sup>, obtiveram-se as 4-alcóxibenzonitrilas (22), com rendimento de 87%, e (23),

com rendimento de 60%. Estes compostos foram tratados em refluxo com azida de sódio, cloreto de amônio e como solvente, *N,N*-dimetilformamida (DMF), levando à formação dos tetrazóis (24) e (25). A purificação dos mesmos foi realizada por recristalização em etanol/água, com um rendimento de 80% para o composto (24) e 75% para o composto (25).

Algumas evidências sobre a alquilação do 4-cianofenol são confirmadas pela ausência da banda de estiramento,  $\nu_{\text{OH}}$ , na região de 3550-3200  $\text{cm}^{-1}$  no espectro no infravermelho e o aparecimento da banda de estiramento assimétrico e simétrico em 2943  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as, C-H}}$  -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-) e 2875  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s, C-H}}$  -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-), indicando a presença da cadeia alifática. Além destas bandas é possível atribuir a banda de estiramento,  $\nu_{\text{C-O-C}}$ , de éter em 1262  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro no infravermelho (KBr) do composto (24) confirma a presença do grupo tetrazol e apresenta as bandas características em 1614  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1502  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) e em 1296  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CN}_4}$ ), além das bandas da cadeia alifática.

O tetrazol (24) foi alquilado com  $\alpha,\omega$ -dibrometos alifáticos adequados, formando os correspondentes compostos bistetrazóis (26), (27) e (28), os quais foram caracterizados por espectroscopia no IV, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C e análise elementar. O rendimento destes compostos, após recristalização em etanol, foi de 28-35% (ver Esquema IX).

A alquilação com os  $\alpha,\omega$ -dibrometos alifáticos acontece regioseletivamente sobre o nitrogênio do anel tetrazólico. Em todos os casos, foi obtido e caracterizado um único tipo de composto. Assim, algumas evidências espectroscópicas serão analisadas a seguir.

O espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 14) para o bistetrazol (27), 200 MHz, em CDCl<sub>3</sub> como solvente e TMS como referência interna, apresenta em 8,03 ppm e 6,97 ppm, dois duplos dubletes integrando 4 prótons cada dublete e constantes de acoplamento igual a 8,7 Hz, relativos aos hidrogênios dos sistemas aromáticos; em 4,60 ppm, um triplete de integração 4 prótons e constante de acoplamento 6,9 Hz, referente aos hidrogênios do grupo -NCH<sub>2</sub>; em 3,99 ppm, um triplete integrando 4 prótons e com uma constante de

acoplamento de 6,5 Hz, correspondente aos hidrogênios do grupo  $-OCH_2$ ; em 2,04 ppm, um quinteto de integração 4 prótons, referente aos hidrogênios do grupo  $CH_2$  ligado a  $-NCH_2$ ; em 1,80 ppm, um multiplete integrando 4 prótons, relativo aos hidrogênios do grupo  $CH_2$  ligado a  $-OCH_2$ ; na região de 1,48 ppm a 1,40 ppm, um multiplete integrando 12 prótons, que se refere aos hidrogênios das cadeias alifáticas e em 0,92 ppm, um triplete de integração 6 prótons e constante de acoplamento de 6,9 Hz, relativo aos hidrogênios das metilas terminais.

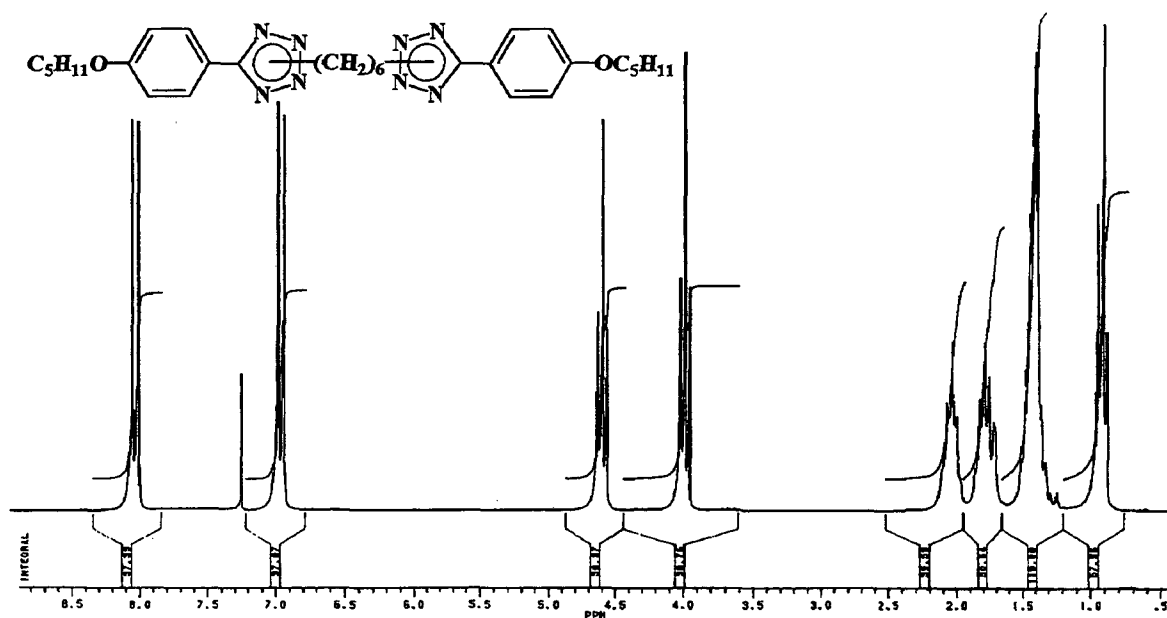


Figura 14 - Espectro de RMN  $^1H$  (200 MHz,  $CDCl_3$ , TMS) do composto 1,6-Bis-[5-(4-pentiloxifenil)-2-hexanotetrazol] (27)

O espectro de RMN  $^{13}C$  desacoplado (Figura 15) para o composto (27) apresenta em 165,70 ppm, um sinal referente ao carbono quaternário do anel tetrazólico; em 161,47 ppm e 120,44 ppm, dois sinais relativos aos carbonos quaternários do anel benzênico; em 128,91 ppm e 115,44 ppm, dois sinais que se referem aos carbonos  $sp^2$  aromáticos; em 68,76 ppm, um sinal correspondente aos carbonos dos dois grupos  $-OCH_2$ ; em 53,43 ppm, um sinal que se refere aos carbonos dos dois grupos  $-NCH_2$  e na região de 29,72 ppm a 14,68 ppm, seis sinais referentes aos 6 carbonos da cadeia alifática.

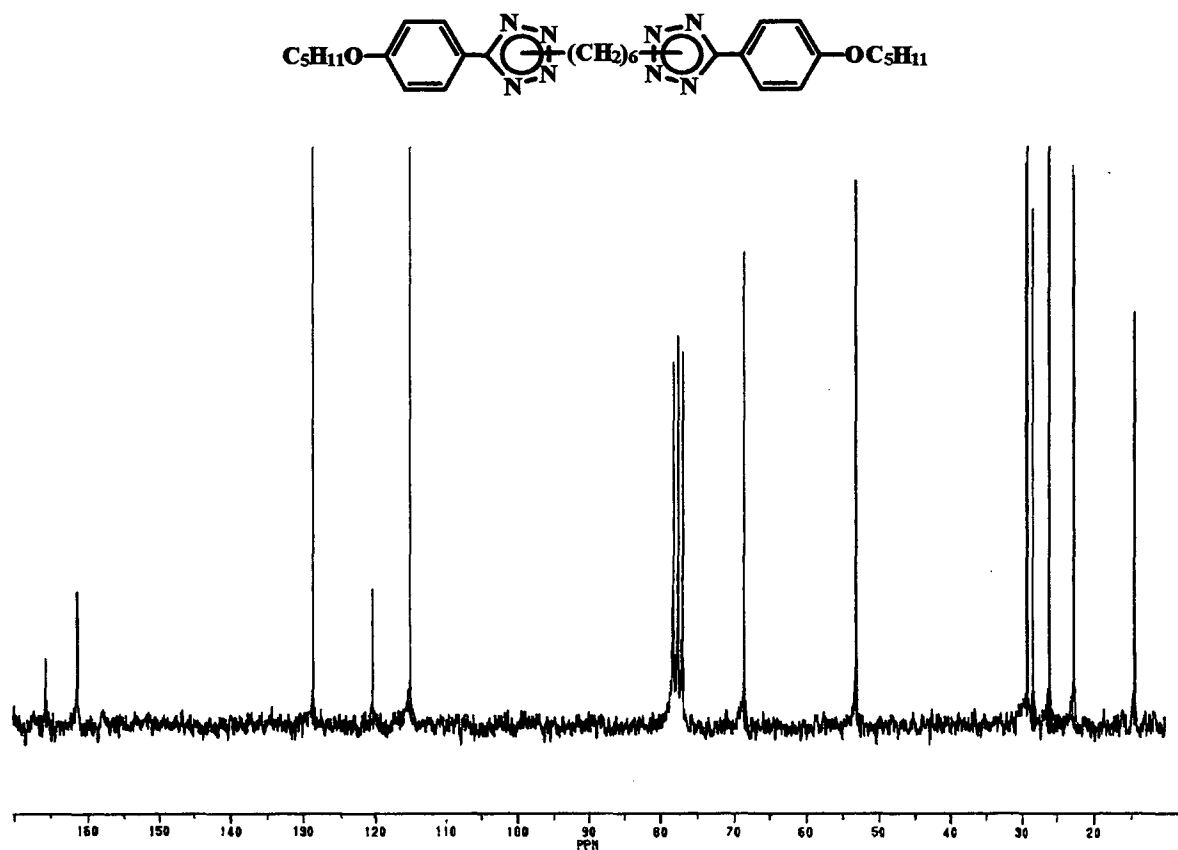


Figura 15 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  desacoplado (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do composto 1,6-Bis-[5-(4-pentiloxifenil)-2-hexanotetrazol] (27)

Da análise destes espectros conclui-se a presença de um único composto, e ainda é possível obter-se evidências espectroscópicas de RMN  $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$  com respeito à posição da *N*-alquilação no anel tetrazol.

Tetrazóis isoméricos com substituintes alquila nas posições 1- e 2- podem ser distinguidos pelos deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do grupo *N*-alquila<sup>31</sup>. Grupos alquila ligados a *N*-1 (I) são mais blindados por, aproximadamente, 0,15 ppm a 0,35 ppm no espectro de  $^1\text{H}$ , e por, aproximadamente, 2 ppm a 6 ppm no espectro de  $^{13}\text{C}$ , relativos aos seus correspondentes isômeros *N*-2 (II). Isto pode ser exemplificado para os *N*-metiltetrazóis isoméricos (I) e (II), Figura 16, onde o deslocamento químico de RMN  $^1\text{H}$  em TMS como referência interna, quando  $\text{R} = \text{H}$  é 4,27 ppm e 4,46 ppm, e quando  $\text{R} = \text{Ph}$  é 4,16 ppm e 4,25 ppm para I e II, respectivamente.

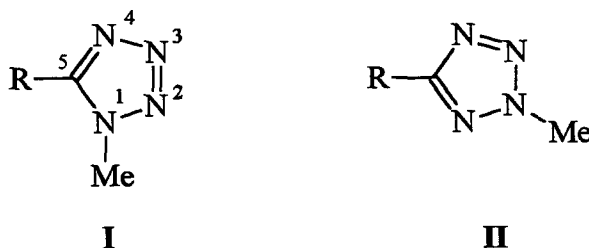
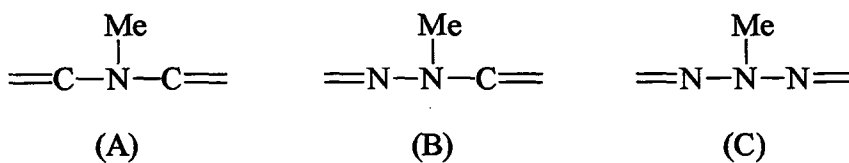


Figura 16 - Representação estrutural de *N*-Metiltetrazóis isoméricos

Esta diferença nos deslocamentos químicos baseia-se em correlações de blindagem para os grupos *N*-metil, que mostram blindagem aumentada para as unidades estruturais (A)>(B)>(C) abaixo, em sistemas azóis. Esta correlação é devida a influências na densidade eletrônica, que surgem da eletronegatividade dos átomos de nitrogênio adjacentes, conforme Butler e colaboradores<sup>31</sup>.



As estruturas 1-alkil e 2-alkiltetrazóis representam as unidades (B) e (C), respectivamente.

Com relação ao composto (27), o deslocamento químico para o sinal de multiplicidade três, atribuído aos hidrogênios do grupamento  $-\text{CH}_2-\text{N}_{\text{anel tetrazol}}$  encontra-se em 4,60 ppm. Esse valor é muito próximo ao informado por Butler e colaboradores<sup>5</sup> para os *N*-Metiltetrazóis substituídos em *N*-2. Esta evidência também pode ser encontrada nos espectros de  $^{13}\text{C}$ , onde os deslocamentos químicos do átomo de carbono C5 do anel tetrazólico diferenciam-se perfeitamente para as duas formas isoméricas por apresentarem deslocamentos bastante diferenciados, conforme Butler e Garvin<sup>57</sup> (Figura 17). O valor do deslocamento químico encontrado para o átomo de carbono, C5, no composto (27) foi de 165,70 ppm, valor bastante próximo ao informado na literatura.

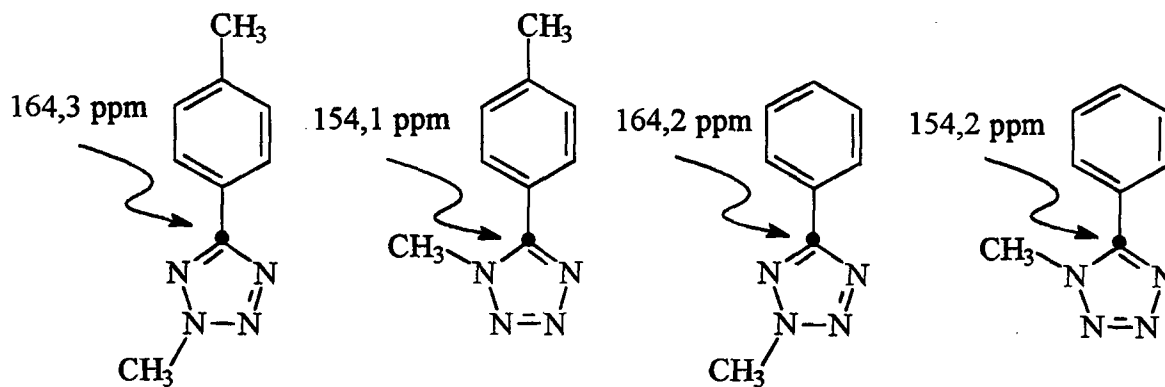


Figura 17 - Deslocamento químico de RMN <sup>13</sup>C para o C5 em sistemas tetrazólicos isoméricos.

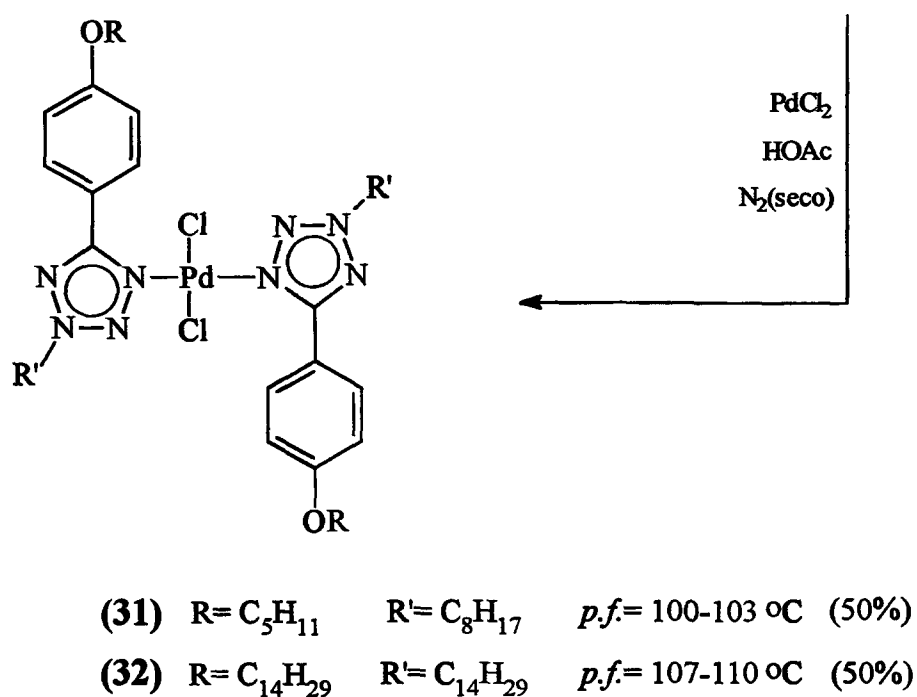
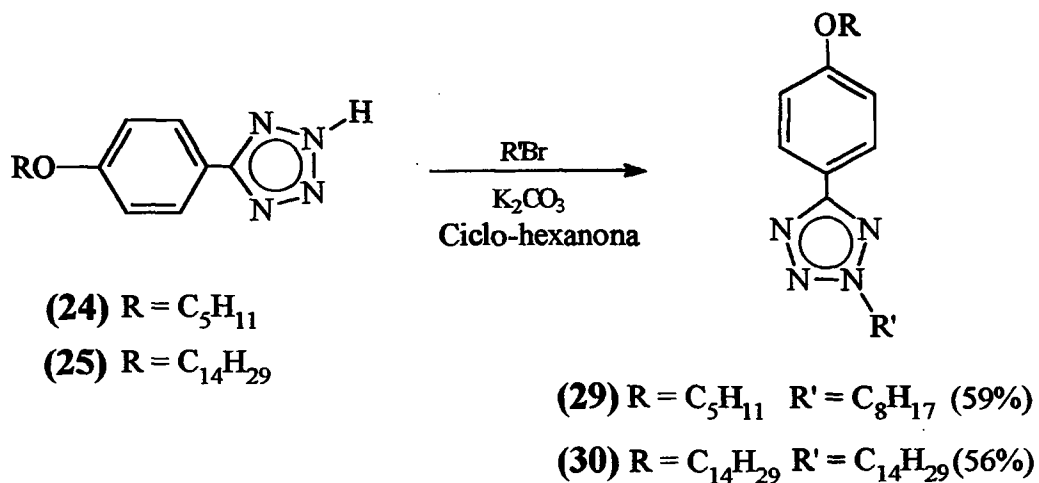
Portanto, fica confirmada, indiscutivelmente, a posição da *N*-alquilação sobre o *N*-2 do anel tetrazólico. O principal fator da regioseletividade desta reação está relacionado a requerimentos estéricos, tanto do agente alquilante quanto do substituinte do anel aromático.

Estes compostos não apresentaram comportamento líquido cristalino, provavelmente, devido ao grupo espaçador presente, uma cadeia alifática flexível entre os anéis tetrazólicos, rompendo assim, a rigidez e linearidade da molécula, condições necessárias para a formação de mesofases. No entanto, os mesmos apresentam átomos doadores de elétrons que podem ser complexados com metais, de forma a aumentar a rigidez molecular, podendo exibir o mesomorfismo dos metalomesógenos reportados por Praefcke.

### 2.2.3 - Preparação de Complexos de Paládio Mononucleares

O Esquema X mostra a estratégia sintética utilizada para a obtenção dos complexos de paládio mononucleares (31) e (32). O mesmo apresenta reações de alquilação do 5-(4-alcoxifenil)tetrazol, seguida da reação de complexação com cloreto de paládio em ácido acético glacial.





### Esquema X

A alquilação do anel tetrazólico foi feita em carbonato de potássio e refluxo por 56 horas, e formou os produtos (29), com rendimento de 59%, e (30), com rendimento de 56%, após duas recristalizações dos produtos finais em etanol/água. A preparação dos complexos de paládio foi realizada sob nitrogênio seco e refluxo em ácido acético glacial por 24 horas. Após purificação dos produtos (31) e (32) por recristalização em etanol, o rendimento obtido foi de 50%.

A regioalquilação diferenciada no anel tetrazólico pode ser confirmada novamente por dados espectroscópicos de RMN  $^1\text{H}$  do composto (29), que apresenta em 4,56 ppm um único triplete integrando dois prótons, relativo aos hidrogênios do grupo metileno ligado ao átomo de nitrogênio do anel tetrazol, além dos outros sinais correspondentes aos hidrogênios presentes na molécula. A regioalquilação sobre o *N*-2 ficou confirmada pelos dados espectroscópicos e evidências obtidas com a síntese do composto (45), que apresentou propriedades líquido cristalinas, indicando que o mesmo só poderia ser cristal líquido se a alquilação fosse no *N*-2. Esta substituição confere a geometria adequada para a formação de um cristal líquido. Além destas evidências, existe outra inquestionável, a obtenção do complexo de paládio II (31) e sua resolução cristalina por difração de raios-X, comentada mais adiante.

Com base na literatura<sup>26,58</sup>, esperava-se que os complexos de Pd (II) formados fossem dinucleares e que apresentassem mesofases líquido cristalinas. No entanto, os mesmos apresentam-se como cristais amarelos, brilhantes, de pontos de fusão bem definidos, não apresentando comportamento mesogênico.

Existem poucos exemplos na literatura no que se refere ao modo de coordenação e estrutura dos complexos de feniltetrazóis. Em analogia aos complexos de metais de transição com derivados de azobenzenos<sup>59</sup>, os complexos de feniltetrazóis também devem possuir uma grande variedade de modos de coordenação, Figura 18.

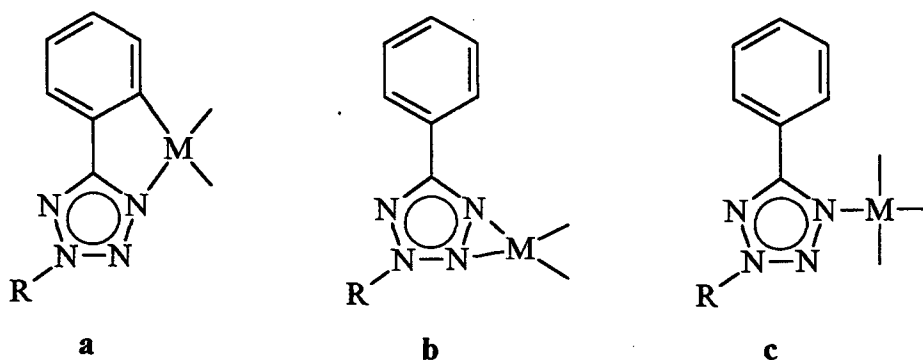


Figura 18 - Representação de modos de coordenação para complexos de feniltetrazóis

Em azobenzenos<sup>59,60</sup> a *orto*-metalação é a mais comumente encontrada, modo a. Existem algumas publicações limitadas com relação a complexos com coordenação do modo b e pouco encontra-se na literatura sobre o metal estar ligado por ligação  $\sigma$  N: $\rightarrow$  M, modo c. No caso do feniltetrazol (31), determinou-se o modo de coordenação com a elucidação da estrutura cristalina mediante difração de raios-X, ficando clara a coordenação do modo c, preferencialmente à *orto*-paladação. O mesmo também foi caracterizado por espectroscopia de RMN  $^1$ H.

Analisando o espectro de RMN  $^1$ H do composto (31) (Figura 19), 200 MHz, em  $\text{CDCl}_3$  como solvente, observam-se em 8,83 ppm e 7,11 ppm, dois dubletes de integração 4 prótons indicando a presença de 4 hidrogênios no sistema aromático, com constantes de acoplamento 8,6 Hz; em 4,67 ppm, um triplete de integração 4 prótons e constante de acoplamento de 7,0 Hz, que se refere aos hidrogênios do grupo  $-\text{NCH}_2$ ; em 4,09 ppm, um triplete integrando 4 prótons, com uma constante de acoplamento de 6,5 Hz, relativo aos hidrogênios do grupo  $-\text{OCH}_2$ ; em 2,10 ppm e 1,87 ppm, dois quintetos de integração 4

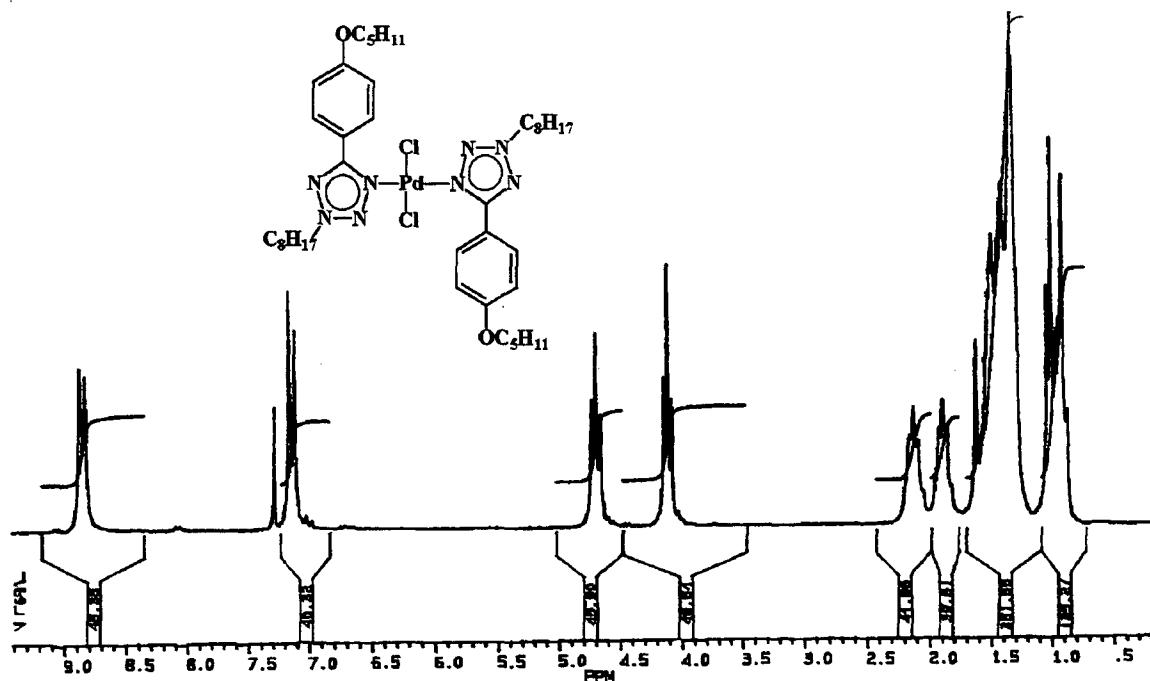


Figura 19 - Espectro de RMN  $^1$ H (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do complexo diclorobis [5-(4-pentiloxifenil)-2-octiltetrazol] Pd(II) (31)

prótons cada quinteto, correspondentes aos hidrogênios do CH<sub>2</sub> ligado aos grupos -NCH<sub>2</sub> e -OCH<sub>2</sub>, respectivamente. Na região de 1,60 ppm a 1,30 ppm, um multiplete integrando 28 prótons, relativo aos hidrogênios das cadeias alifáticas e entre 1,01 ppm a 0,86 ppm, um multiplete de integração 12 prótons, que se refere aos hidrogênios dos grupos metila das cadeias alifáticas.

No espectro de RMN <sup>13</sup>C acoplado do composto (31) (Figura 20), tem-se em 165,62 ppm, um singlete correspondente ao carbono quaternário do anel tetrazol; em 162,50 ppm e 117,24 ppm, dois singletes referentes aos dois carbonos quaternários do anel benzênico; em 131,33 ppm e 115,63 ppm, dois dubletes relativos aos carbonos sp<sup>2</sup> aromáticos; em 68,83 ppm e 55,86 ppm, dois tripletes que se referem aos carbonos dos dois grupos -OCH<sub>2</sub> e -NCH<sub>2</sub>, respectivamente. Na região de 32,33 ppm a 14,81 ppm são observados os carbonos das cadeias alifáticas.

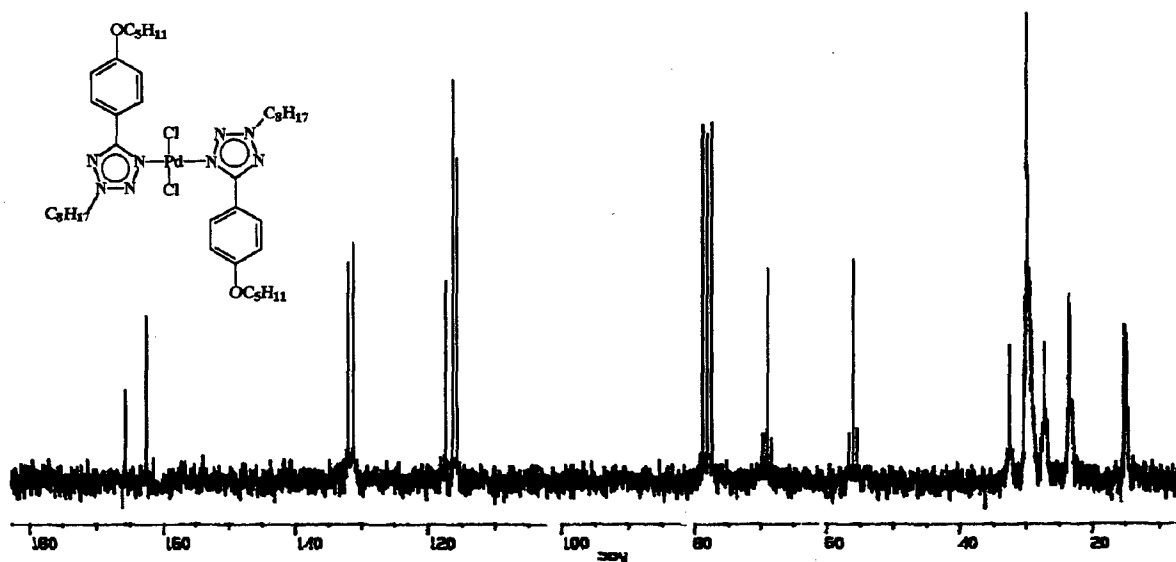


Figura 20 - Espectro de RMN <sup>13</sup>C acoplado (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do complexo diclorobis [5-(4-pentiloxifenil)-2-octiltetrazol] Pd(II) (31)

### Resolução Estrutural por Raios-X:

Cristais apropriados do composto (31) foram obtidos por lenta evaporação de uma solução de acetonitrila.

A estrutura cristalina, representada na Figura 21, consiste de moléculas monoméricas de  $[\text{Pd}(\text{feniltetrazol})_2\text{Cl}_2]$ , na qual o íon  $\text{Pd}(\text{II})$  está envolvido em um ambiente essencialmente quadrado planar, acompanhado por dois íons cloreto relacionados por simetria e duas moléculas de feniltetrazol com o ângulo de ligação  $\text{Cl-Pd-N}$  de  $90.16(6)^\circ$ . A geometria do cromóforo  $\text{PdN}_2\text{Cl}_2$  é planar, relacionada por um centro de inversão no átomo de paládio. Cada feniltetrazol está ligado ao íon metálico de modo monodentado via uma ligação- $\sigma$ ,  $\text{N} \rightarrow \text{Pd}$ ,  $2.0082(19) \text{ \AA}$ , a distância  $\text{Cl-Pd}$  é  $2.2919(9) \text{ \AA}$ . Os anéis fenil e tetrazol são essencialmente coplanares.

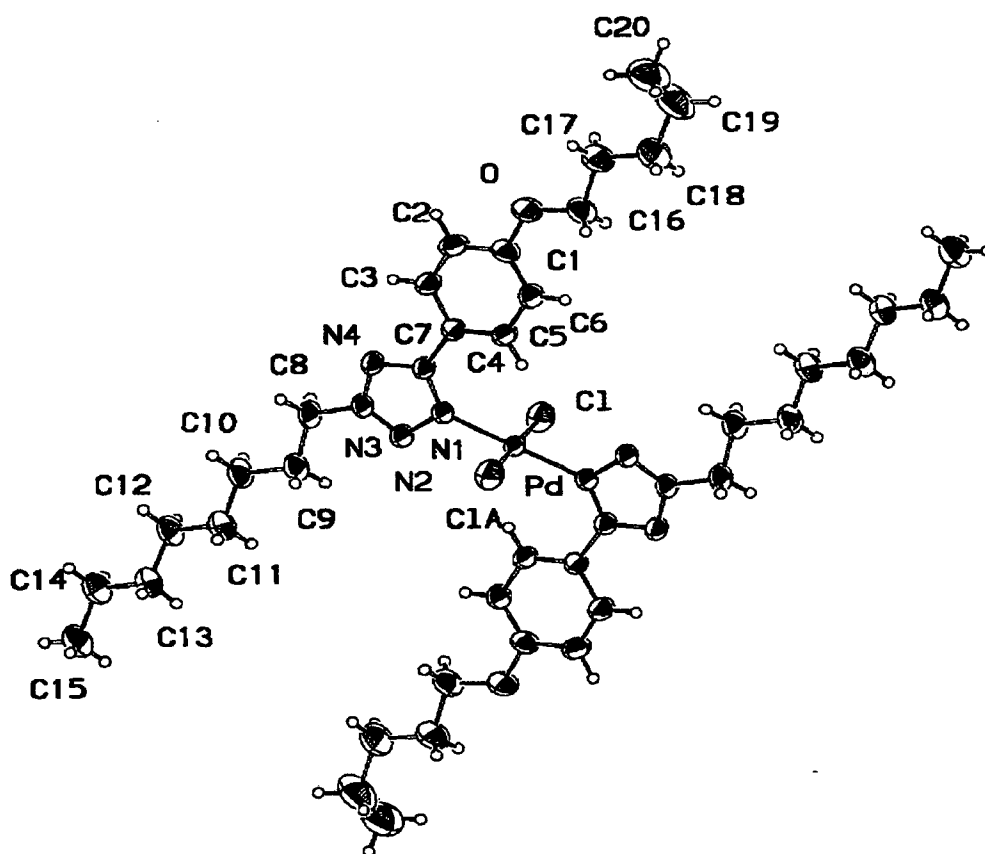


Figura 21 - Representação ORTEP para o complexo diclorobis [5-(4-pentiloxifenil)-2-octiltetrazol]  $\text{Pd}(\text{II})$  (31)

**Tabela 2.** Dados cristalográficos e refinamento da estrutura para o complexo de paládio (31)

Fórmula empírica	C <sub>40</sub> H <sub>64</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Pd
Peso molecular	866.29
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1 [nr. 2]
Dimensões da cela unitária	a = 7.053(1) Å    alfa = 86.15(3) deg. b = 12.244(2) Å    beta = 84.61(3) deg. c = 13.013(3) Å    gama = 78.40(3) deg.
Volume	1094.6(3) Å <sup>3</sup>
Z, Densidade calculada	1, 1.314 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorção	0.588 mm <sup>-1</sup>
Tamanho do cristal	0.10 x 0.20 x 0.50 mm
Faixa do ângulo theta para coleta de dados	2.26 para 24.96 graus
Faixas de índices	-8 ≤ h ≤ 0, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15
Reflexões coletadas / únicas	4190 / 3845 [R(int) = 0.0155]
Método de refinamento	Matriz completa em F <sup>2</sup>
Dados / parâmetros	3845 / 241
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0738
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0778
Picos da Fourier diferença final	0.327 e -0.352 e. Å <sup>-3</sup>

Tabela 3. Comprimentos de ligação [Å] para o complexo de paládio (31)

Pd-N(1)#1	2.0082(19)	C(3)-C(4)	1.401(3)
Pd-N(1)	2.0082(19)	C(4)-C(5)	1.383(3)
Pd-Cl	2.2919(9)	C(4)-C(7)	1.464(3)
Pd-Cl#1	2.2919(9)	C(5)-C(6)	1.387(3)
N(1)-N(2)	1.331(3)	C(8)-C(9)	1.492(4)
N(1)-C(7)	1.350(3)	C(9)-C(10)	1.531(3)
N(2)-N(3)	1.301(3)	C(10)-C(11)	1.504(4)
N(3)-N(4)	1.324(3)	C(11)-C(12)	1.523(4)
N(3)-C(8)	1.478(3)	C(12)-C(13)	1.509(4)
N(4)-C(7)	1.333(3)	C(13)-C(14)	1.514(4)
O-C(1)	1.359(3)	C(14)-C(15)	1.513(4)
O-C(16)	1.420(3)	C(16)-C(17)	1.523(4)
C(1)-C(6)	1.385(3)	C(17)-C(18)	1.490(5)
C(1)-C(2)	1.391(4)	C(18)-C(19)	1.544(5)
C(2)-C(3)	1.368(4)	C(19)-C(20)	1.421(6)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x, -y, -z

Tabela 4. Ângulos de ligação [graus] para o complexo de paládio (31)

N(1)#1-Pd-N(1)	180.0	C(5)-C(4)-C(3)	118.0(2)
N(1)#1-Pd-Cl	89.84(6)	C(5)-C(4)-C(7)	124.4(2)
N(1)-Pd-Cl	90.16(6)	C(3)-C(4)-C(7)	117.6(2)
N(1)#1-Pd-Cl#1	90.16(6)	C(4)-C(5)-C(6)	121.6(2)
N(1)-Pd-Cl#1	89.84(6)	C(1)-C(6)-C(5)	119.3(2)
Cl-Pd-Cl#1	180.0	N(4)-C(7)-N(1)	109.78(19)
N(2)-N(1)-C(7)	108.03(18)	N(4)-C(7)-C(4)	122.1(2)
N(2)-N(1)-Pd	118.58(14)	N(1)-C(7)-C(4)	128.1(2)
C(7)-N(1)-Pd	133.35(15)	N(3)-C(8)-C(9)	114.0(2)
N(3)-N(2)-N(1)	104.53(18)	C(8)-C(9)-C(10)	110.0(2)
N(2)-N(3)-N(4)	114.91(18)	C(11)-C(10)-C(9)	113.8(2)
N(2)-N(3)-C(8)	124.2(2)	C(10)-C(11)-C(12)	113.8(3)
N(4)-N(3)-C(8)	120.79(19)	C(13)-C(12)-C(11)	114.3(3)
N(3)-N(4)-C(7)	102.75(18)	C(12)-C(13)-C(14)	114.3(3)
C(1)-O-C(16)	119.1(2)	C(15)-C(14)-C(13)	113.4(3)
O-C(1)-C(6)	124.8(2)	O-C(16)-C(17)	106.7(2)
O-C(1)-C(2)	115.4(2)	C(18)-C(17)-C(16)	111.7(3)
C(6)-C(1)-C(2)	119.8(2)	C(17)-C(18)-C(19)	112.8(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.2(2)	C(20)-C(19)-C(18)	113.5(4)
C(2)-C(3)-C(4)	121.0(2)		

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x, -y, -z

### Espectro de Absorção UV-Vis

O espectro eletrônico do complexo de paládio (II) (31), apresentado na Figura 22, foi obtido em clorofórmio, com  $[Pd^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} M$ . O espectro mostra banda com máximo a 404 nm. A absorção do complexo pode ser assinalada com referência à análise espectral do  $[Pd(MeOazbH)_2Cl_2]$ , desde que os dois compostos são isoeletrônicos<sup>59</sup>. A banda a 404 nm pode ser atribuída a uma transferência de carga metal-ligante (interação MLCT).

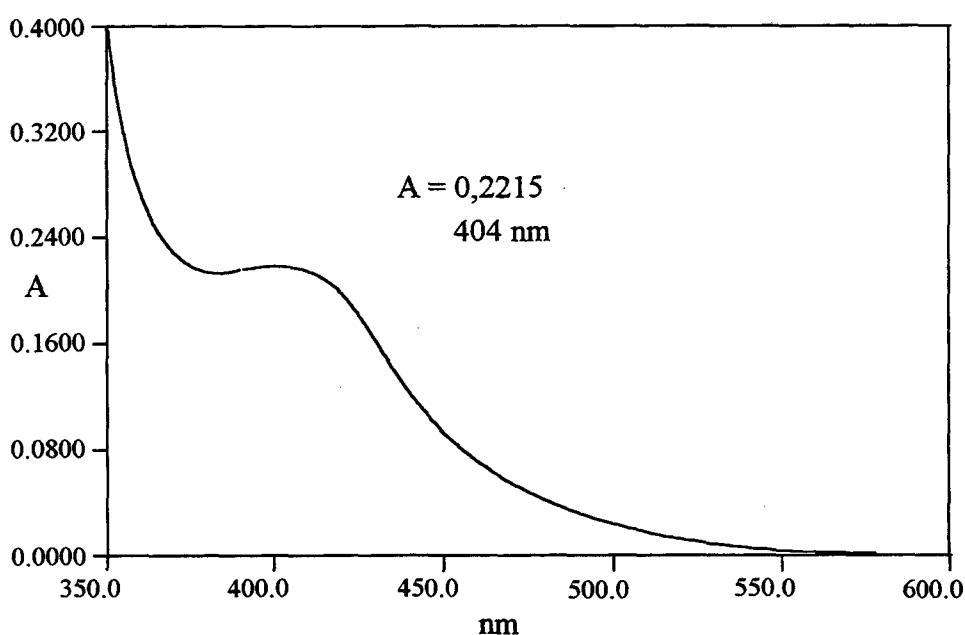


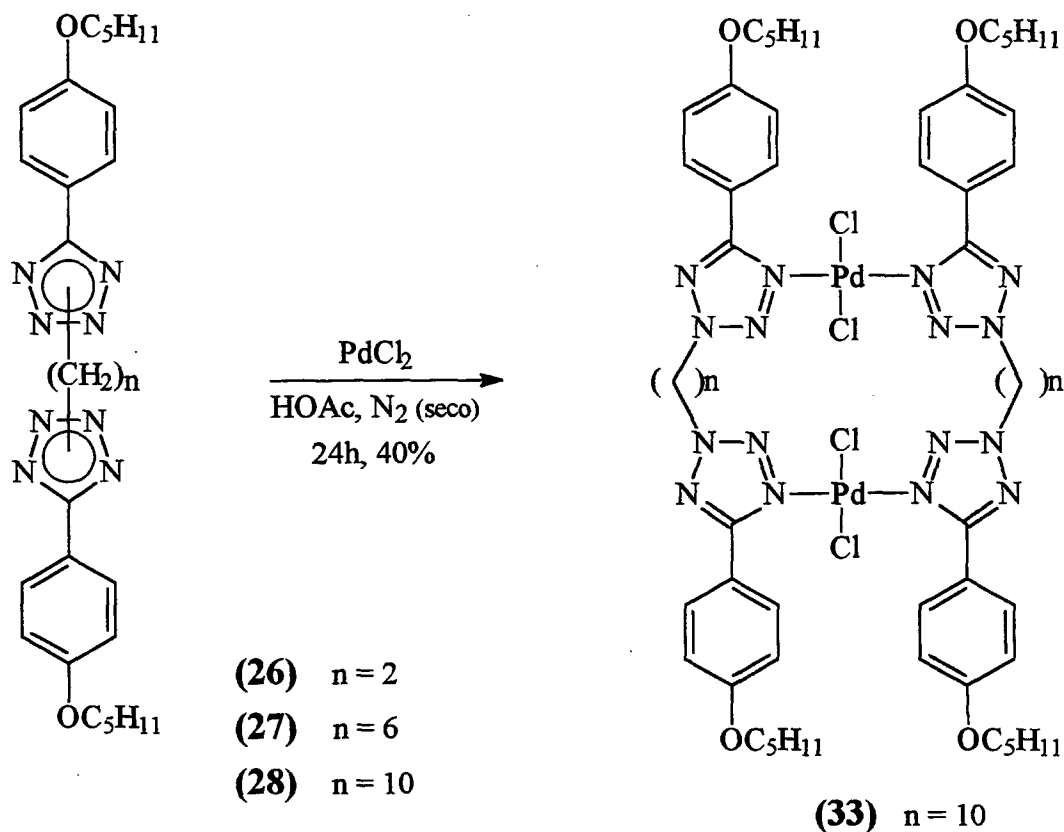
Figura 22 - Espectro UV-Vis do complexo de paládio (31) em clorofórmio,

$$[Pd^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} M; \epsilon = 221,5 L.mol^{-1}.cm^{-1}$$

#### 2.2.4 - Preparação de Complexos de Paládio Dinucleares

Com o objetivo de aumentar a rigidez da molécula nos bistetrações estudados (Esquema IX), a fim de obter-se cristais líquidos, utilizaram-se os mesmos como ligantes na síntese de complexos de paládio. Estes foram sintetizados usando cloreto de paládio em ácido acético glacial e refluxo por 24 horas, sob nitrogênio seco<sup>61</sup>, de acordo com o Esquema XI.





### Esquema XI

Quando  $n = 2$  e  $n = 6$  átomos de carbono, não ocorreu a complexação. Presume-se que a cadeia metilênica como espaçador entre os grupos rígidos (feniltetrazóis) é muito curta para a formação do complexo. Quando  $n = 10$  átomos de carbono, houve a formação do complexo; um sólido amarelo de ponto de fusão 164-167 °C, não apresentando propriedades mesogênicas.

A estrutura possível para este complexo deveria ser similar à de Praefcke e colaboradores<sup>62,43,44</sup> (composto 10), ou um complexo com uma ligação semelhante ou idêntica à descrita anteriormente para complexos monopaladados e caracterizada mediante difração de raios-X. A ausência de mesomorfismo descarta a estrutura de Praefcke e colaboradores.

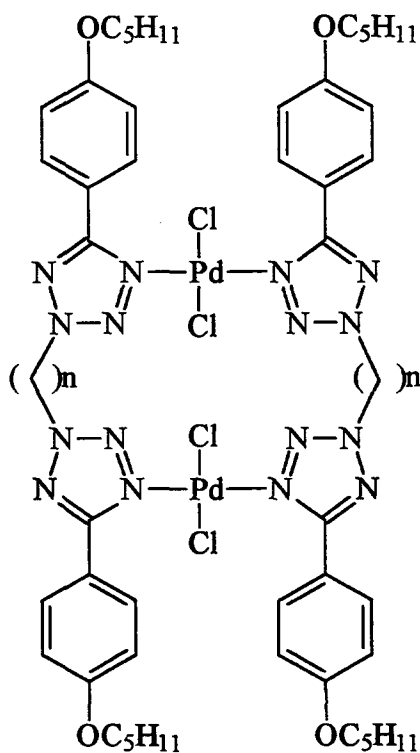
A caracterização estrutural do composto **(33)** foi feita através de IV, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C e análise elementar. O espectro de RMN <sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub> como solvente, 200 MHz,

e utilizando TMS como referência interna apresenta em 8,83 ppm e 7,12 ppm, dois dubletes de integração 8 prótons, relativos aos hidrogênios dos sistemas aromáticos; em 4,68 ppm, um triplete integrando 8 prótons, que se refere aos hidrogênios do grupo  $-NCH_2$ ; em 4,10 ppm, um triplete de integração 8 prótons e constante de acoplamento 6,4 Hz, correspondente aos hidrogênios do grupo  $-OCH_2$ ; em 2,10 ppm e 1,87 ppm, dois quintetos integrando 8 prótons cada quinteto, relativos aos hidrogênios dos grupos  $CH_2$  ligados a  $-NCH_2$  e  $-OCH_2$ , respectivamente. Na região de 1,47 ppm a 1,37 ppm, um multiplete de integração 40 prótons, referente aos hidrogênios das cadeias alifáticas e em 0,98 ppm, um triplete de integração 12 prótons, com uma constante de acoplamento de 6,4 Hz, o qual se refere aos hidrogênios dos quatro grupos metila.

O espectro de RMN  $^{13}C$  em  $CDCl_3$  como solvente, 200 MHz, mostra sinais para carbonos quaternários em 165,60 ppm, carbono quaternário do anel tetrazol; em 162,49 ppm e 117,24 ppm, carbonos quaternários do anel benzênico; em 131,35 ppm e 115,63 ppm, sinais que se referem aos carbonos  $sp^2$  aromáticos; em 68,86 ppm e 55,86 ppm, dois sinais que correspondem aos carbonos dos grupos  $-OCH_2$  e  $-NCH_2$ , respectivamente. Na região de 30,35 ppm a 14,70 ppm, aparecem 8 sinais referentes aos carbonos das cadeias alifáticas.

Ambos os espectros analisados indicam a presença de um único composto. O espectro de RMN  $^1H$  fornece uma evidência significativa com relação à complexação com paládio, quando comparados os espectros do complexo e do ligante livre. Observa-se que são essencialmente idênticos em seus deslocamentos químicos. Porém, existe um único sinal com variação significativa em seu deslocamento químico, correspondente ao sinal relativo ao hidrogênio do carbono  $sp^2$  do anel benzênico em posição *orto* ao substituinte tetrazol. Assim, em 8,83 ppm, aparece um dublete de integração 8 prótons no complexo de paládio e em 8,00 ppm o mesmo dublete de integração 4 prótons para o ligante livre. Esta diferença no deslocamento químico indica uma forte influência do metal (Pd) no ambiente químico dos hidrogênios *orto*, confirmando que houve a complexação do metal com o anel tetrazólico. A mesma variação nos deslocamentos químicos é observada nos espectros de RMN  $^1H$  para o complexo mononuclear de paládio e o ligante livre. Todas estas evidências são confirmadas ainda pelos dados de análise elementar.

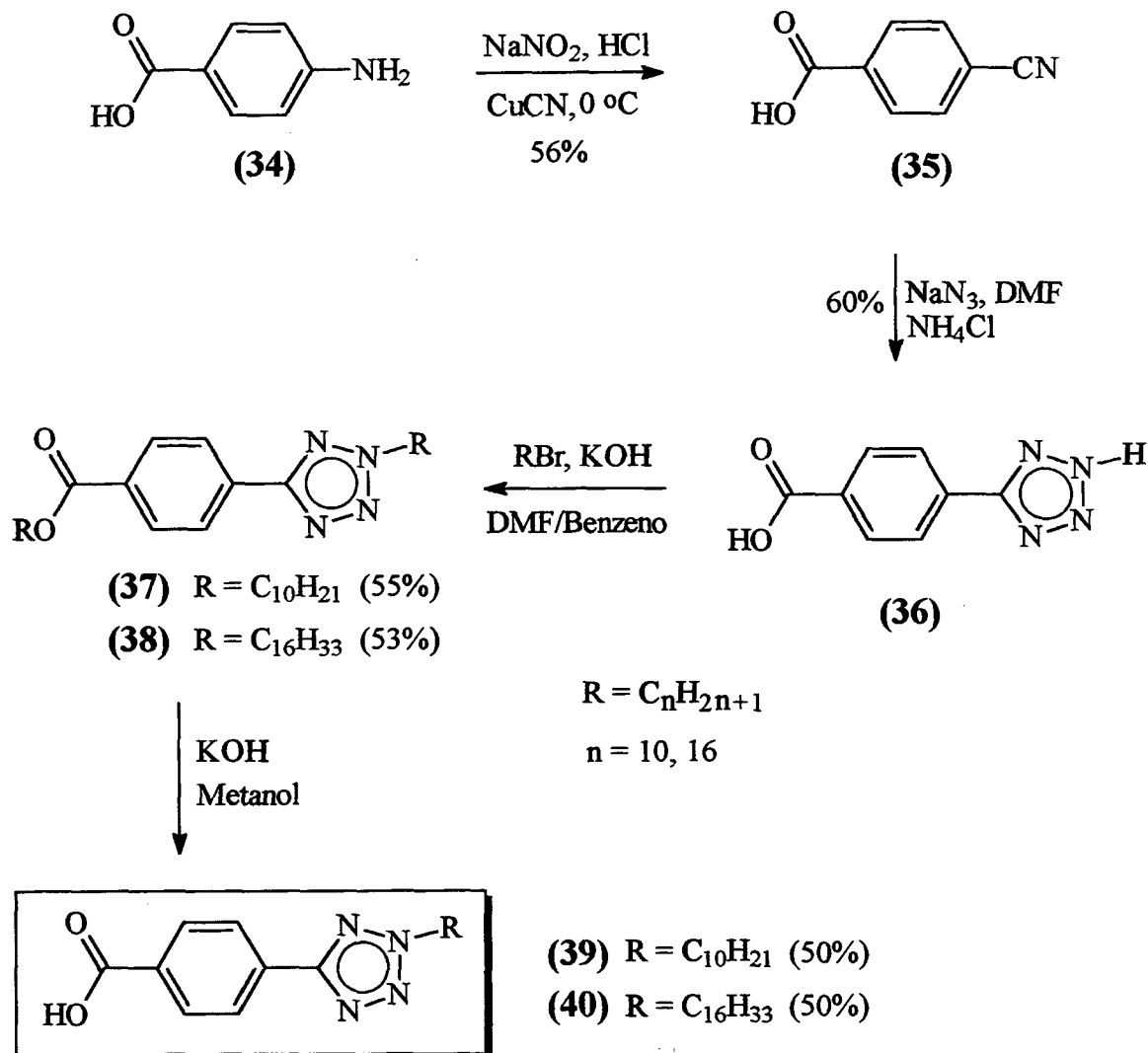
Portanto, com esses dados é possível propor uma estrutura para o composto **(33)** isolado, como um complexo binuclear com a mesma geometria de coordenação evidenciada por estudos de difração de raios-X do complexo **(31)**.



Rendimento: 40%

## 2.2.5 - Preparação de Ésteres Tetrazólicos

Na tentativa de se obter compostos mesogênicos, procurou-se aumentar a rigidez e polaridade molecular, sintetizando-se vários ésteres contendo o heterociclo tetrazol, Esquemas XII e XIII.



Esquema XII

Inicialmente, sintetizou-se o ácido 4-cianobenzóico (35) por método relatado na literatura<sup>63</sup> (via sal de diazônio do ácido 4-aminobenzóico). Este é tratado com azida sódica e cloreto de amônio para a obtenção do tetrazol (36). Em seguida, alquilou-se o anel

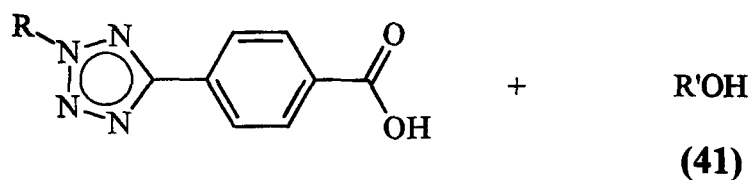
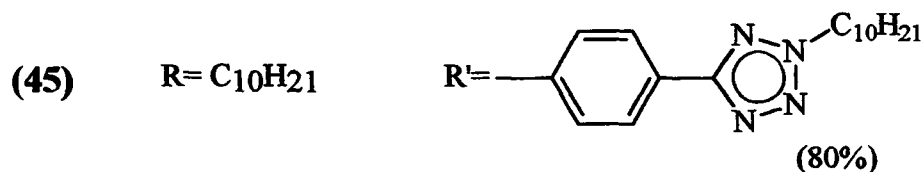
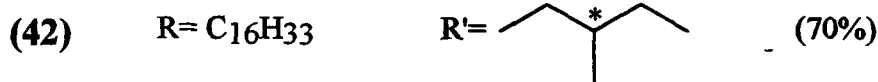
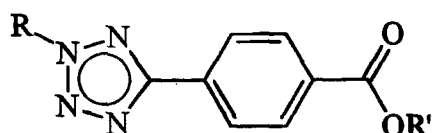
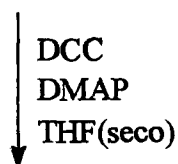
tetrazólico, usando-se brometos de alquila, KOH, DMF e benzeno como solventes, em refluxo por 20 horas. Os produtos isolados foram identificados como os produtos de alquilação no anel tetrazólico e no ácido carboxílico, (37) e (38). A relação estequiométrica usada previa a formação do composto dialquilado. Esta relação garante o bom rendimento e evita etapas de separação de misturas de compostos monoalquilados e dialquilados, facilitando sua purificação. Os compostos (37) e (38) foram caracterizados por espectroscopia no IV e RMN  $^1\text{H}$ .

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto (37), em  $\text{CDCl}_3$  como solvente, mostra em 8,21 ppm, um multiplete integrando quatro prótons, relativo ao sistema aromático; em 4,66 ppm, um triplete de integração dois prótons e constante de acoplamento de 7,0 Hz, correspondente aos hidrogênios do grupo  $-\text{NCH}_2$ ; em 4,35 ppm, um triplete integrando dois prótons, com uma constante de acoplamento de 6,5 Hz, referente aos hidrogênios do grupo  $-\text{OCH}_2$ ; em 2,07 ppm, um quinteto de integração dois prótons, relativo aos hidrogênios do  $-\text{CH}_2$  ligado ao grupo  $-\text{NCH}_2$ ; em 1,79 ppm, um quinteto com integração de dois prótons, que se refere aos hidrogênios do  $-\text{CH}_2$  ligado ao grupo  $-\text{OCH}_2$ ; em 1,27 ppm, um multiplete integrando 28 prótons, correspondente aos hidrogênios das cadeias alifáticas; em 0,88 ppm, um multiplete de integração seis prótons, relativo aos hidrogênios dos grupos metila.

A seguir, os ésteres (37) e (38) sofrem hidrólise em KOH e metanol ou NaOH e etanol/água, para fornecerem os 5-(4-carboxifenil)-2-alkiltetrazóis (39) e (40) em 50% de rendimento.

O espectro no infravermelho do composto (39) (KBr) mostra uma banda larga na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento  $\nu_{\text{OH}}$  de ácidos carboxílicos, e a banda de estiramento  $\nu_{\text{C=O}}$  em  $1686\text{ cm}^{-1}$ .

No Esquema XIII mostra-se o caminho sintético utilizado para a formação dos ésteres tetrazólicos, os quais apresentam desenho molecular adequado para formação de cristais líquidos. O mesmo apresenta reações de esterificação (utilizando DCC, DMAP e THF seco como solvente) entre os ácidos (39) e (40), variando-se a cadeia alifática nos mesmos, e diferentes substituintes  $\text{R}'$  no álcool ou fenol (41).

(39) R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>(40) R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>

## Esquema XIII

Um dos métodos de esterificação de um ácido carboxílico é tratá-lo com um álcool na presença de um agente desidratante<sup>64</sup>. Um desses agentes desidratantes é a diciclohexilcarbodiimida (DCC) que, no processo, é convertida a diciclo-hexiluréia (DHU). O mecanismo tem muito em comum com o da catálise nucleofílica; o ácido é convertido em um composto com um melhor grupo de saída. Contudo, a conversão não é por um mecanismo via intermediário tetraédrico (como na catálise nucleofílica), desde que a ligação C-O permanece intacta durante esta etapa<sup>64</sup>.

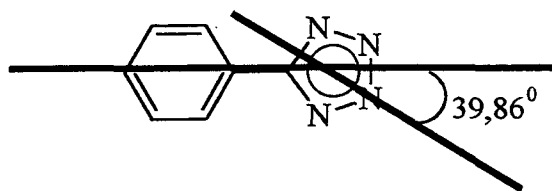
No entanto, existem limitações ao uso de DCC; os rendimentos são variáveis e *N*-aciluréias são produtos laterais<sup>64</sup>.

Com a finalidade de obter-se compostos com propriedades ferroelétricas preparou-se o composto (42), mas o mesmo não apresentou propriedades mesomórficas e tem ponto de fusão de 66-68 °C. A proximidade do centro quiral ao núcleo central poderia ser uma das razões da perda do mesomorfismo<sup>65</sup>.

Tentando-se obter comportamento mesomórfico, sintetizaram-se os compostos (43) e (44), onde R' é uma cadeia linear e maior. Mesmo assim, estes compostos não exibiram mesofases, apresentando pontos de fusão de 88-90 °C e 95,5-96,7 °C, respectivamente. O composto (45), onde R' é uma unidade feniltetrazol, também não apresentou mesomorfismo e tem ponto de fusão de 102-104 °C.

Nenhum dos compostos obtidos apresentaram propriedades líquido cristalinas. O fato destes compostos não apresentarem mesomorfismo deve-se, exclusivamente, à presença do grupo alquiltetrazol como grupo terminal. Os grupos R' introduzidos visaram: i) um aumento do comprimento da molécula e, conseqüentemente, um aumento da linearidade; ii) introduzir a unidade mesogênica benzoato de fenila dissustituída, a qual é bastante comum na maioria dos cristais líquidos<sup>66</sup>.

Os compostos (43), (44) e (45) apresentam o anel benzênico, o que confere à molécula a referida unidade mesogênica do benzoato de fenila dissustituído. O fato destes compostos não apresentarem comportamento líquido cristalino deve-se, exclusivamente, ao substituinte na posição *para* do anel benzoato, o alquiltetrazol, que é um substituinte terminal pentagonal. A geometria pentagonal dissustituída causa um desvio da linearidade. Para o caso dos derivados do tetrazol foi possível estimar o desvio da linearidade a partir dos dados de raios-X do complexo de paládio (31), obtendo-se um valor de 39,86 graus do desvio da linearidade, valor elevado para um sistema ideal com substituintes colineares. O mesmo argumento justifica a inibição do mesomorfismo no composto (45).



Todos esses compostos foram caracterizados por métodos espectroscópicos. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 23) do composto (45), em  $\text{CDCl}_3$  como solvente, confirma a estrutura do composto por apresentar em 8,33 ppm, um singlete integrando quatro prótons, relativo aos hidrogênios do sistema aromático ligado ao carbono do grupo carboxilato; em 8,24 ppm e 7,39 ppm, dois dubletes de integração dois prótons cada dublete e constantes de acoplamento de 8,6 Hz, que se referem aos hidrogênios do sistema aromático ligado ao oxigênio do grupo carboxilato; entre 4,68 ppm e 4,65 ppm, um multiplete (dois tripletes sobrepostos) integrando quatro prótons, correspondente aos hidrogênios dos grupos  $-\text{NCH}_2$ ; em 2,08 ppm aparece um quinteto de integração quatro prótons, relativo aos hidrogênios dos  $-\text{CH}_2$  ligados aos grupos  $-\text{NCH}_2$ ; na região de 1,36 ppm a 1,26 ppm, um multiplete integrando 28 prótons, referente aos hidrogênios das cadeias alifáticas, e em 0,87 ppm, um triplete de integração seis prótons e constante de acoplamento 6,3 Hz, que

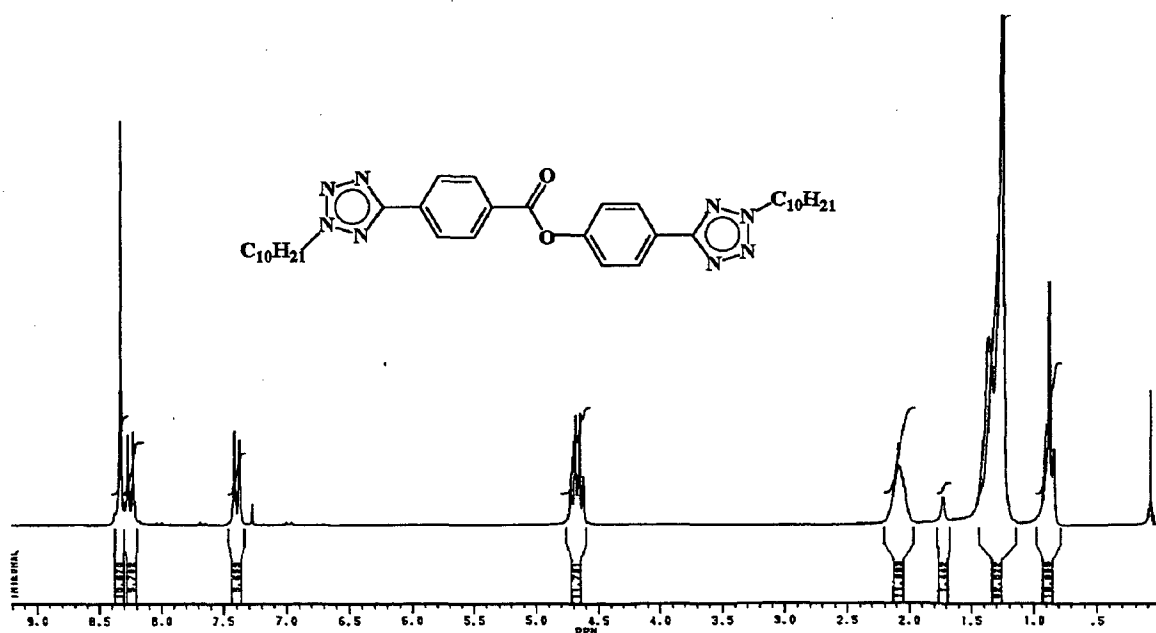


Figura 23 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) do éster 4-[5-(2-deciltetrazolil)]fenil-4'-[5-(2-deciltetrazolil)]benzoato (45)



corresponde aos hidrogênios dos grupos metila das cadeias alifáticas.

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  desacoplado (Figura 24), em  $\text{CDCl}_3$  como solvente,

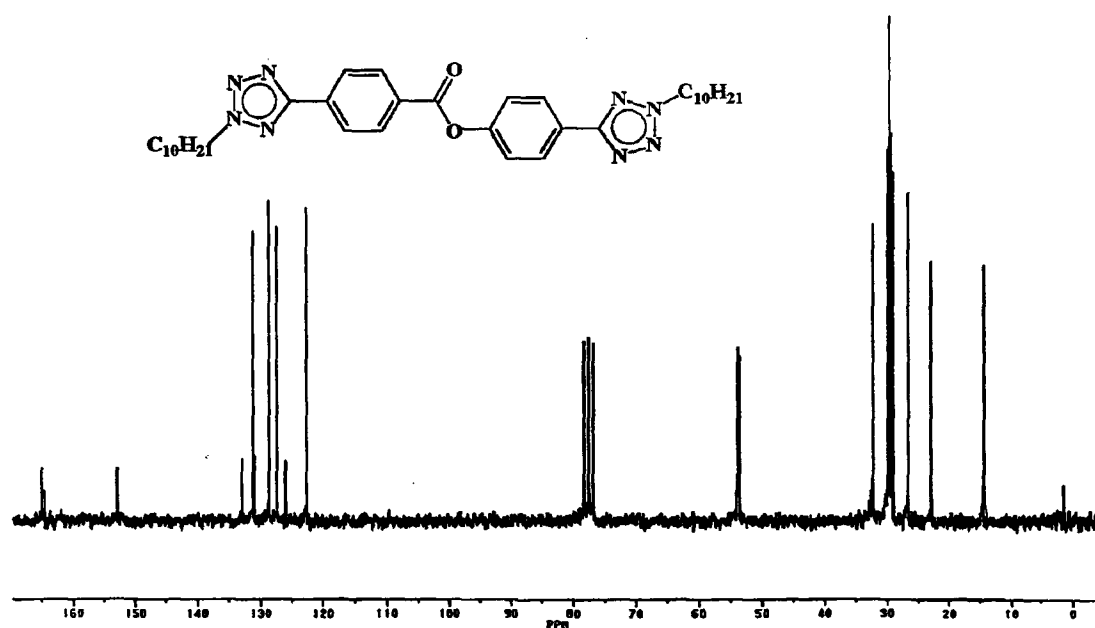
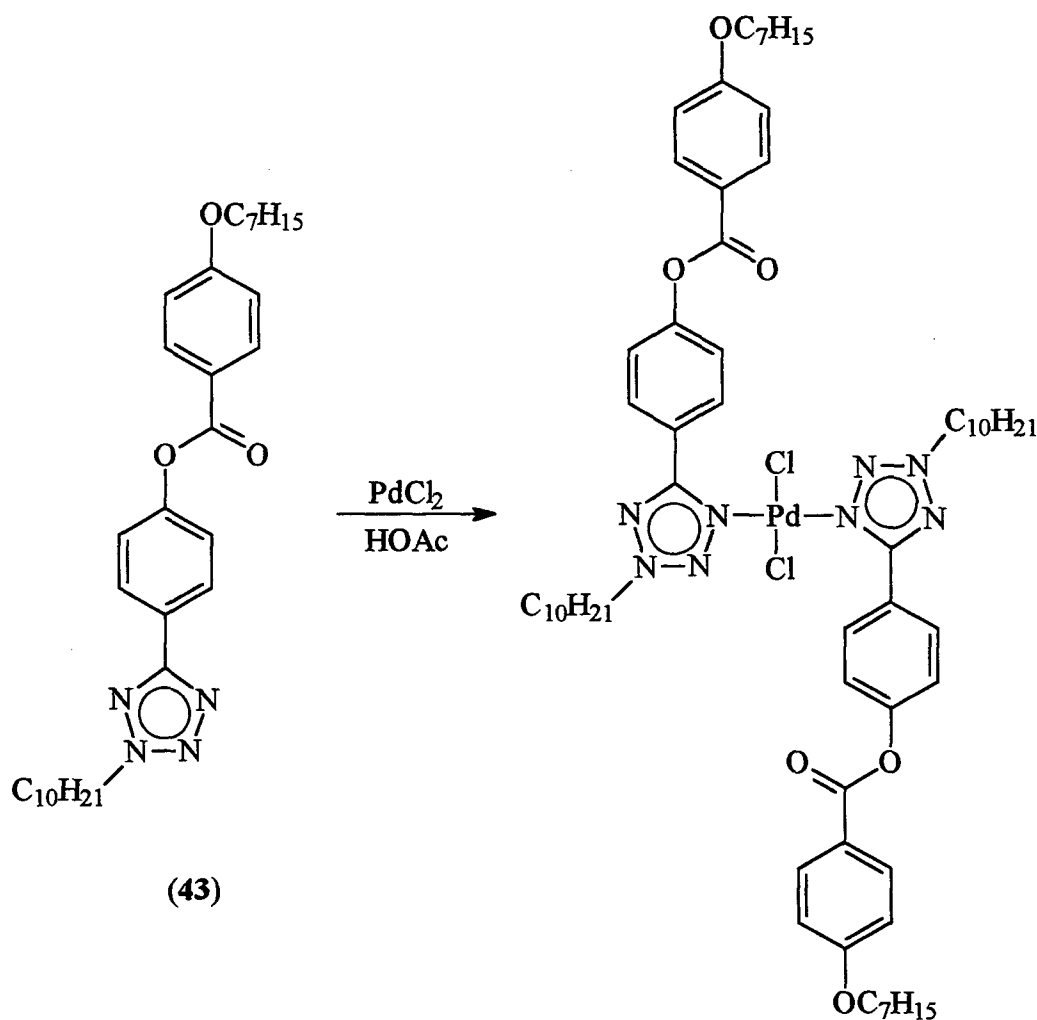


Figura 24 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  desacoplado (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) do éster 4-[5-(2-deciltetrazolil)]fenil-4'-[5-(2-deciltetrazolil)]benzoato (45)

aparece em 165,02 ppm, um sinal referente ao carbono quaternário do anel tetrazol; em 164,66 ppm, um sinal correspondente ao carbono do grupo carbonila; em 153,00 ppm, 133,10 ppm, 131,31 ppm e 126,14 ppm, quatro sinais relativos aos carbonos quaternários dos anéis benzênicos; em 131,45 ppm, 128,82 ppm, 127,60 ppm e 122,90 ppm, quatro sinais que se referem aos carbonos  $\text{sp}^2$  dos anéis benzênicos; em 54,10 ppm e 53,93 ppm, dois sinais que correspondem aos carbonos dos dois grupos  $-\text{NCH}_2$ , e na região de 32,51 ppm a 1,68 ppm, aparecem nove sinais que referem-se aos carbonos da cadeia alifática.

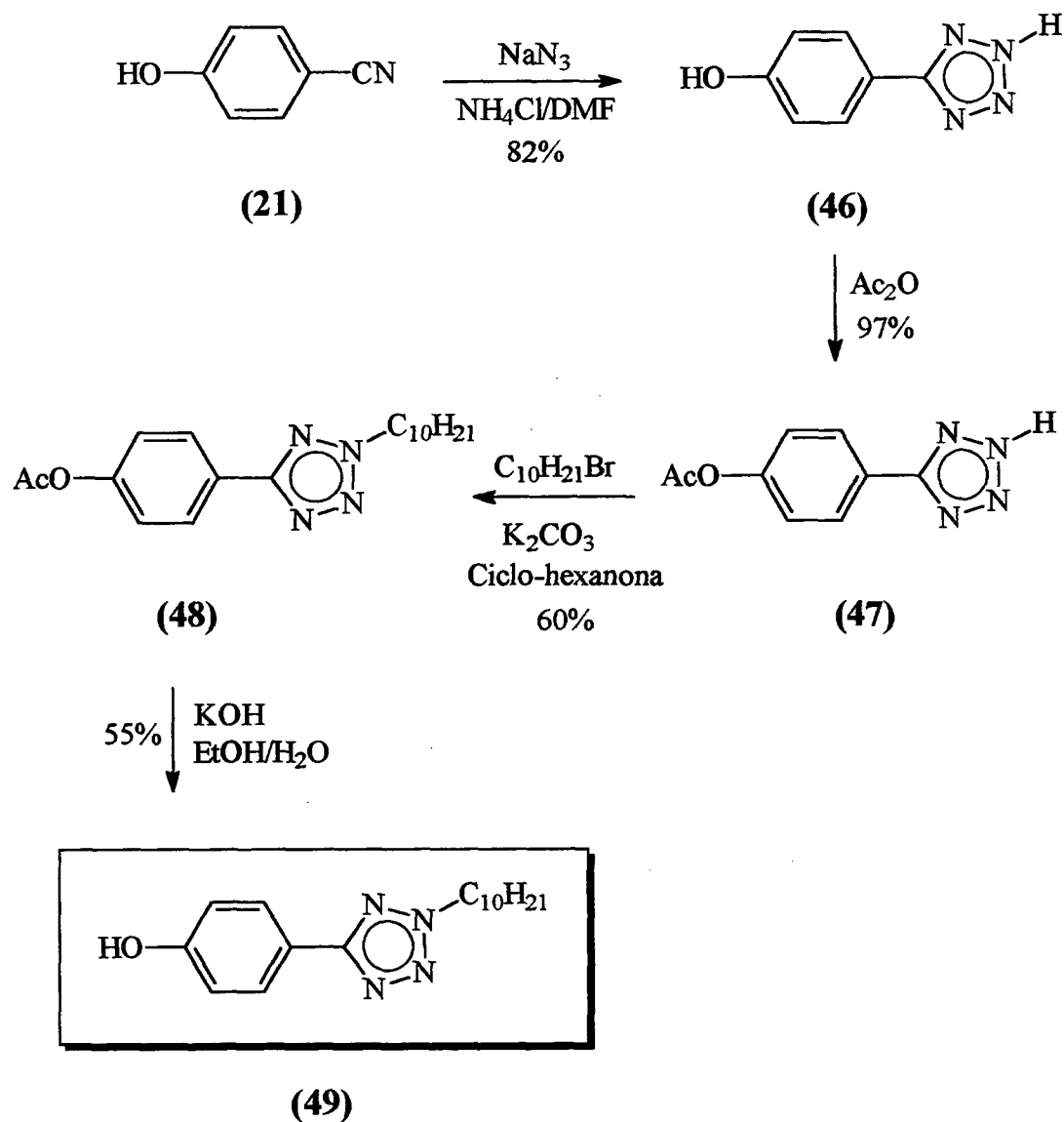
Como nenhum dos ésteres tetrazólicos obtidos no esquema XIII apresentaram comportamento mesomórfico, tentou-se obter o complexo de paládio do ligante (43), com cloreto de paládio em ácido acético glacial e refluxo por 48 horas. No entanto, não foi possível purificar o complexo isolado, um sólido amarelo pálido. Tentativas de purificação

por recristalização não tiveram o sucesso desejado, provavelmente, pela baixa estabilidade do complexo. Indicações de que o mesmo formou-se foram observadas pela coloração amarela do produto isolado e sua decomposição em solução de etanol quando tentou-se purificar por recristalização, onde precipitou um sólido preto correspondente ao cloreto de Pd(II).



#### Esquema XIV

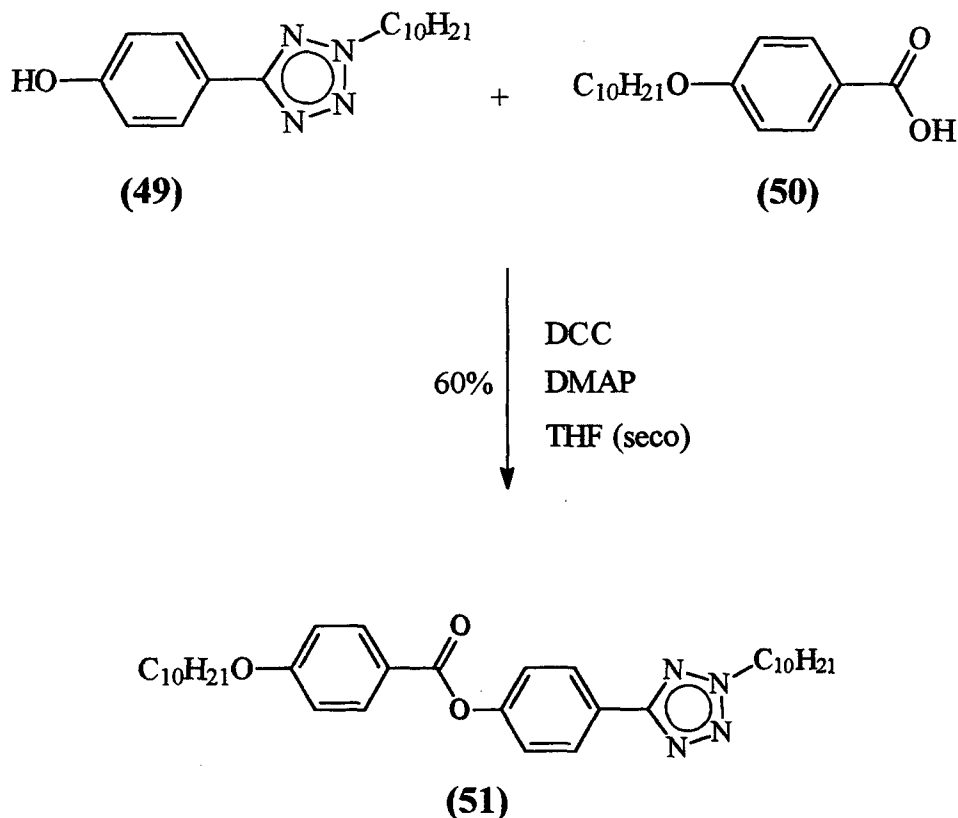
Tendo em vista que os compostos sintetizados no Esquema XIII não mostraram mesomorfismo, no Esquema XV apresenta-se uma nova estratégia de síntese utilizada para a preparação de um intermediário adequado para a obtenção de ésteres derivados do tetrazol, o 5-(4-hidroxifenil)-2-deciltetrazol (49). Com esta alteração, espera-se mudar o sentido da polarização na molécula, o qual poderá favorecer o mesomorfismo.



## Esquema XV

Iniciando-se com o 4-cianofenol, prepara-se o 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46) e, em seguida, protege-se o grupo hidroxila com anidrido acético e dois equivalentes de hidróxido de sódio. Após a proteção, o tetrazol foi alquilado com brometo de decila, carbonato de potássio e ciclo-hexanona como solvente. O composto alquilado sofre hidrólise quando aquecido em meio alcalino, fornecendo o 5-(4-hidroxifenil)-2-deciltetrazol (49), que através de uma reação de esterificação com o ácido 4-deciloibenzóico em 1,3-diciclo-

hexilcarbodiimida (DCC), 4-dimetilaminopiridina (DMAP) e tetra-hidrofurano (THF) seco, fornece o éster desejado, (51) (Esquema XVI).

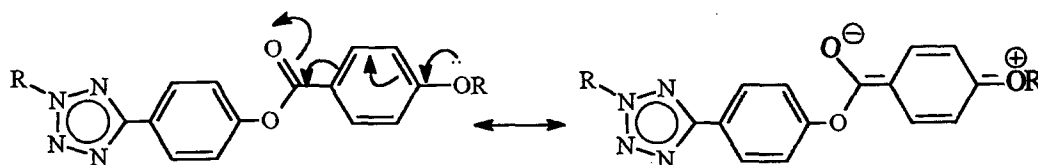


**Esquema XVI**

No Esquema XVI mostra-se um caminho alternativo àquele mostrado no Esquema XIII para a preparação de ésteres derivados do tetrazol. Agora, o grupo alquiltetrazol está ligado em posição *para* ao anel fenila e não ao anel benzoato, como no Esquema XIII, o que nos possibilita analisar o comportamento mesogênico apresentado pelos respectivos ésteres.

O composto (51), tendo a direção da ligação éster inversa quando comparado com os compostos (42) a (45) (Esquema XIII), exhibe comportamento líquido cristalino, apresentando as mesofases nemática enantiotrópica e esméctica-C monotrópica, com as seguintes temperaturas de transição de fases: K (69,8) S<sub>c</sub> 74 N 80 I.

O aspecto estrutural químico nestes compostos é que o grupo alcóxi (-OR) conjuga com o grupo fenilcarbonila. A conjugação deste grupo, via anel aromático, conduz a uma polarização de cargas, conforme mostrado abaixo:



Em função disso, esta estrutura química tem um forte momento dipolar, aumentando a polarizabilidade molecular, sobrepondo-se ao momento de dipolo devido a conjugação interanular no sistema 5-aritetrazol, que envolve uma fraca ressonância e doação de elétrons pelo anel tetrazólico, e isto deve ser um fator importante para a desestabilização da mesofase.

As temperaturas de transição de fases foram determinadas por observações óticas usando um microscópio de luz polarizada, ao qual se acopla uma platina de temperatura controlável. A mesofase nemática é observada tanto no aquecimento quanto no resfriamento e a mesofase  $S_C$  somente no resfriamento do líquido isotrópico (monotrópica). A caracterização das mesofases foi feita comparando-se suas texturas com as já existentes na literatura<sup>67</sup>. Para a mesofase nemática observou-se a formação de “drops” (gotas) com textura do tipo *schlieren*, com forte tendência a formar textura homeotrópica, e para a mesofase  $S_C$  observou-se, na transição, a formação característica de “*finger-print*” com a textura final focal cônica.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto (51) (Figura 25), em  $\text{CDCl}_3$  como solvente em 200 MHz, mostra na região de 8,15 ppm a 8,04 ppm, dois dubletes integrando quatro prótons e constante de acoplamento de 8,4 Hz, relativos aos hidrogênios do sistema aromático; em 7,25 ppm e 6,89 ppm, dois dubletes de integração dois prótons cada dublete constantes de acoplamento de 8,7 Hz, referentes aos hidrogênios do sistema aromático; em 4,55 ppm, um triplete integrando dois prótons, correspondente aos hidrogênios do grupo - $\text{NCH}_2$ ; em 3,95 ppm, um triplete de integração dois prótons, que refere-se aos hidrogênios

do grupo  $-OCH_2$ ; em 1,97 ppm e 1,74 ppm, dois quintetos integrando dois prótons cada quinteto, relativos aos hidrogênios dos  $-CH_2$  ligados aos grupos  $-NCH_2$  e  $-OCH_2$ , respectivamente; entre 1,27 ppm e 1,17 ppm, um multiplete de integração 28 prótons, os quais correspondem aos hidrogênios da cadeia alifática; na região de 0,82 ppm a 0,75 ppm, um multiplete integrando seis prótons, referente aos hidrogênios dos grupos metila.

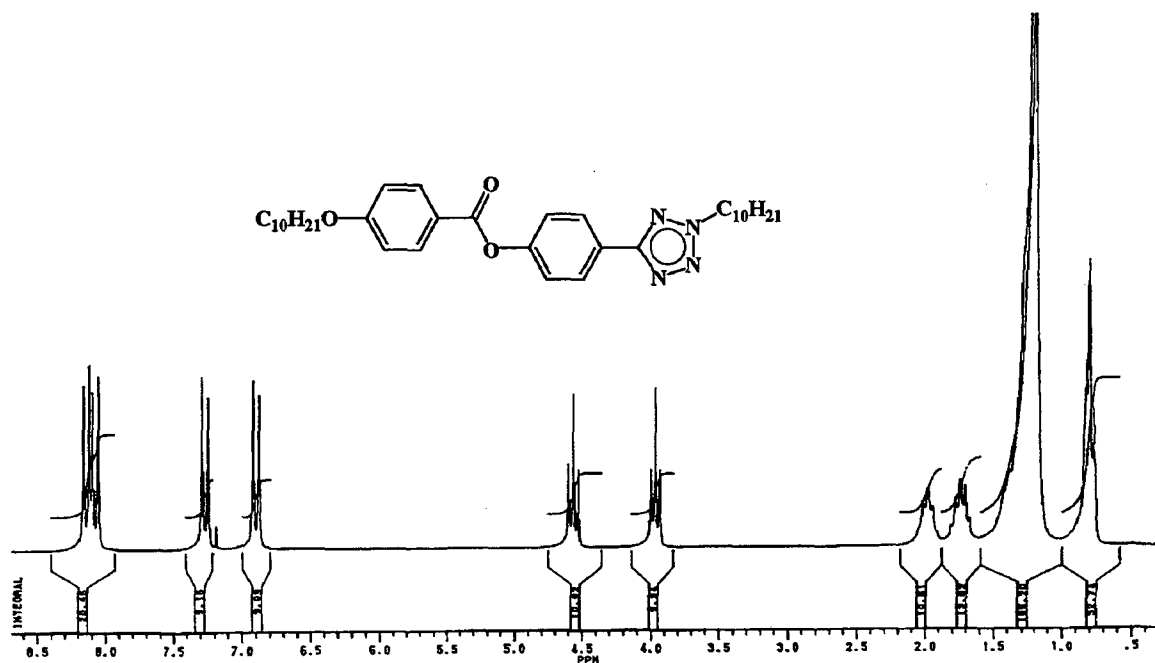


Figura 25 - Espectro de RMN  $^1H$  (200 MHz,  $CDCl_3$ ) do éster 4-[5-(2-deciltetrazolil)]fenil-4'-deciloxi benzoato (51)

A estrutura é também confirmada pela análise do espectro de RMN  $^{13}C$ , que apresenta em 165,30 ppm, um sinal referente ao carbono quaternário do anel tetrazol; em 165,06 ppm, um sinal relativo ao carbono do grupo carbonila; em 164,32 ppm, 153,26 ppm, 125,75 ppm e 121,89 ppm, quatro sinais correspondentes aos carbonos quaternários dos anéis benzênicos; em 132,98 ppm, 128,69 ppm, 123,01 ppm e 115,00 ppm, quatro sinais referentes aos carbonos  $sp^2$  dos anéis benzênicos; em 68,99 ppm, um sinal relativo ao carbono do grupo  $-NCH_2$ ; em 53,88 ppm, um sinal que corresponde ao carbono do grupo  $-OCH_2$ ; na região de 32,52 ppm a 14,75 ppm encontram-se os sinais referentes aos carbonos da cadeia alifática.

**5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46): Resolução Estrutural**<sup>68</sup>

Tentativas de elucidar a questão da regioalquilação sobre o anel tetrazólico levou à resolução da estrutura cristalina do 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46). Este composto foi preparado de acordo com o Esquema de síntese XV, e os monocristais para estudos de difração de raios-X foram obtidos por recristalização em uma mistura 1:1 de benzeno e etanol.

As distâncias e ângulos de ligação na molécula são similares aos valores encontrados em outro feniltetrazol<sup>69</sup>. No anel tetrazólico, a distância N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub> de 1.286(2) Å é claramente uma dupla ligação, significativamente mais curta do que as ligações simples N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> e N<sub>3</sub>-N<sub>4</sub>, de 1.360(2) e 1.344(2) Å, respectivamente (Tabela 5). Estes valores são consistentes com aqueles previamente observados para o anel tetrazólico.

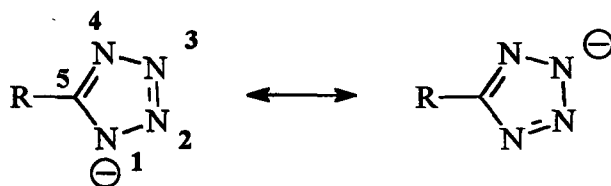
**Tabela 5.** Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (graus) para o 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46)

O1-C4	1.358(2)	N3-N4	1.344(2)
N1-C7	1.325(2)	N4-C7	1.338(2)
N1-N2	1.360(2)	C1-C7	1.459(2)
N2-N3	1.286(2)		
C7-N1-N2	106.3(1)	O1-C4-C5	122.4(1)
N3-N2-N1	110.7(1)	O1-C4-C3	117.6(1)
N2-N3-N4	106.4(1)	N1-C7-N4	107.4(1)
C7-N4-N3	109.3(1)	N1-C7-C1	127.0(1)
C2-C1-C7	121.1(1)	N4-C7-C1	125.6(1)
C6-C1-C7	120.2(1)		

A estrutura consiste de moléculas quase planares unidas por ligação de hidrogênio a moléculas de água, resultando em camadas se estendendo ao longo da face *bc* da cela unitária (Tabela 6 e Figura 26).

A geometria da ligação de hidrogênio ao redor da molécula de água OW2 é quase planar e as ligações de hidrogênio para a molécula de água OW1 estão em uma configuração aproximadamente tetraédrica, Figura 26.

A representação ORTEP para o composto 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46) mostra claramente a localização do átomo de hidrogênio sobre *N*-4 ou *N*-1 do anel tetrazólico, indicando que qualquer reação de alquilação sobre esta molécula deveria acontecer no átomo de *N*-1. Sabe-se que o anel tetrazólico em solução sofre tautomerismo prototrópico, isto é, existe uma mudança constante da posição do átomo de hidrogênio de *N*-1 para *N*-2. Este tautomerismo observado será responsável pela regioquímica do anel tetrazólico. O mesmo acontece em nossas reações de alquilação, existe a presença de duas espécies canônicas que contribuem na estabilização do ânion tetrazolato.



Estas espécies presentes em solução serão responsáveis pela regioquímica exibida pelas reações de alquilação, e seus produtos geralmente serão misturas de isômeros, *N*-1 e *N*-2, de proporção relativa dependente das condições reacionais e da influência de fatores estéricos.



Tabela 6. Geometria das ligações de hidrogênio (Å, °) para o 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
<b>O1-HO1...N1<sup>i</sup></b>	0.85(2)	1.91(2)	2.743(2)	166(2)
<b>N4-HN4...OW2<sup>ii</sup></b>	0.96(2)	1.75(2)	2.706(2)	178(2)
<b>OW1-H1W1...O1<sup>iii</sup></b>	0.88(2)	1.94(2)	2.805(1)	167(2)
<b>OW2-H1W2...N2<sup>iv</sup></b>	0.79(2)	2.18(2)	2.962(2)	172(2)
<b>OW2-H2W2...Ow1</b>	0.85(2)	1.92(2)	2.764(2)	169(2)

Códigos de simetria: (i)  $x, -y, \frac{1}{2} + z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $1-x, y, \frac{3}{2}-z$ ; (iv)  $1-x, y, \frac{1}{2}-z$ .

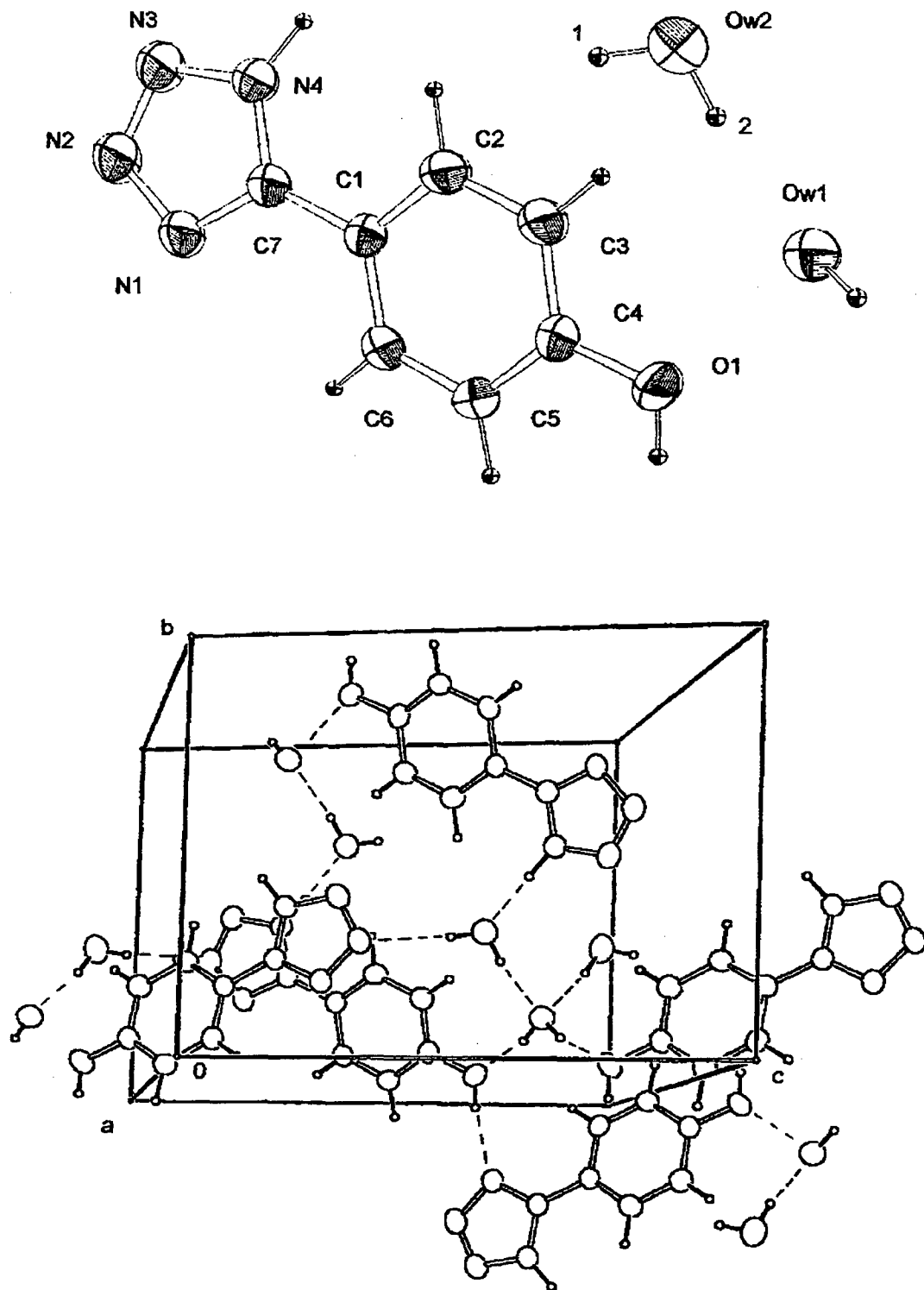


Figura 26 - Representação ORTEP para o composto 5-(4-hidroxifenil) tetrazol (46) e empacotamento molecular com linhas tracejadas indicando ligações de hidrogênio

**Dados Cristalográficos** $C_7H_6N_4O \cdot 1.5H_2O$  $M_r = 189,18$ 

Monoclínico

 $C2/c$  $a = 14,852(1) \text{ \AA}$  $b = 9,910(1) \text{ \AA}$  $c = 13,036(2) \text{ \AA}$  $\beta = 113,749(8)^\circ$  $V = 1756,2(3) \text{ \AA}^3$  $Z = 8$  $D_x = 1,431 \text{ Mg m}^{-3}$  $D_m = 1,42(2) \text{ Mg m}^{-3}$  $D_m$  medido por flotação em  $CCl_4$ /benzenoRadiação  $Mo K\alpha$  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ 

Parâmetros de célula de 25 reflexões

 $\theta = 8,59-13,92^\circ$  $\mu = 0,112 \text{ mm}^{-1}$  $T = 293(2) \text{ K}$ 

Prismático

0,60 x 0,60 x 0,25 mm

Incolor

**Coleção de dados**

Difratômetro Nonius CAD-4

 $R_{int} = 0,0123$  $\theta_{max} = 25^\circ$  $\omega/2\theta$  varreduras $h = -17 \rightarrow 16$ 

Correção de absorção: nenhuma

 $k = 0 \rightarrow 11$ 

1625 reflexões medidas

 $l = 0 \rightarrow 15$ 

1552 reflexões independentes

3 reflexões padrão

1334 reflexões observadas

frequência: 60 min

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

intensidade de decaimento: - 1,5%

**Refinamento**Refinamento em  $F^2$  $\Delta\rho_{max} = 0,169 \text{ e \AA}^{-3}$  $R(F) = 0,0335$  $\Delta\rho_{min} = -0,178 \text{ e \AA}^{-3}$  $wR(F^2) = 0,0916$ Correção de extinção: *SHELXL93* $S = 1,031$ 

(Sheldrick, 1993)

1551 reflexões

152 parâmetros	Coefficiente de extinção: 0,038(3)
Todos os átomos de H refinados	
$w = 1/[\sigma^2(F^2_o) + (0,0542P)^2 + 0,9685P]$	Fatores de difração atômicos a partir de
onde $P = (F^2_o + 2F^2_c)/3$	<i>International Tables for Crystallography</i>
$(\Delta/\sigma)_{\max} = -0,034$	(1992, Vol. C)

Coleta de dados: *CAD-4-Express* (Enraf-Nonius, 1992)

Programa usado para resolver a estrutura: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985).

Programa usado para refinar a estrutura: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993).

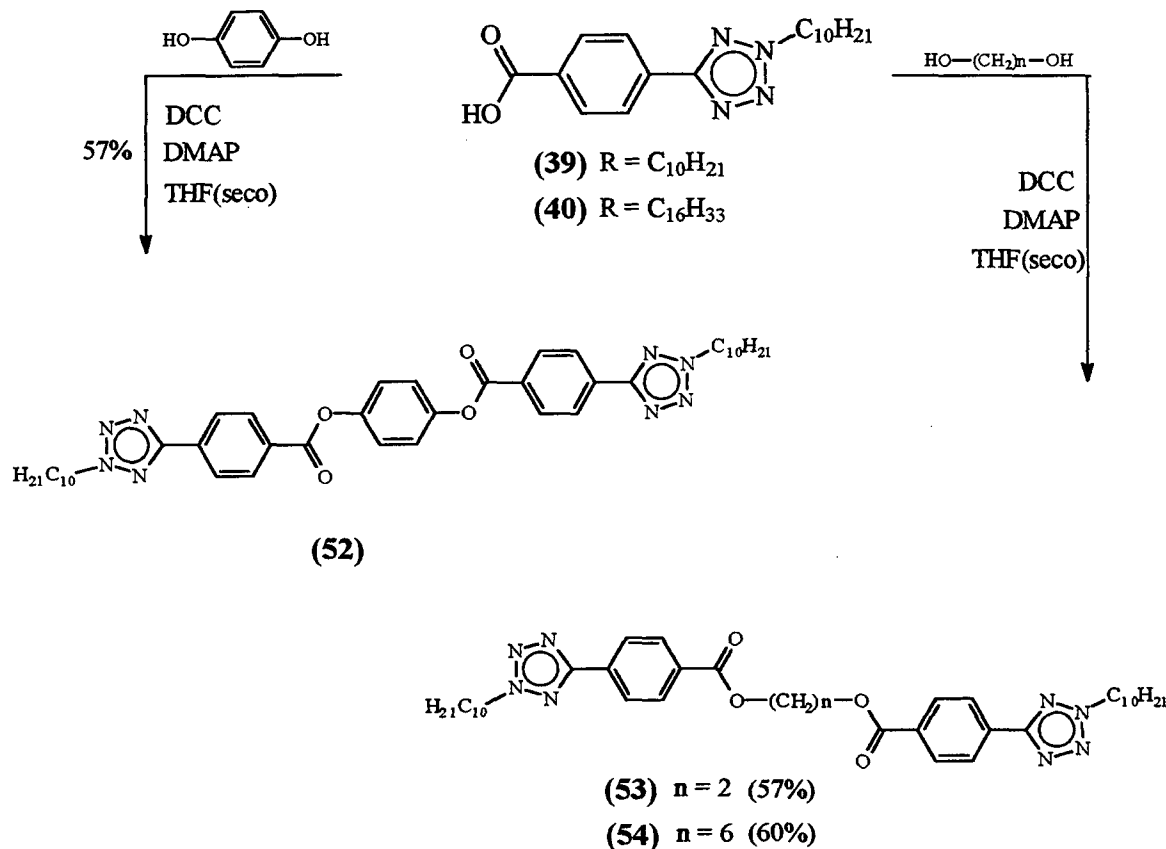
Os cálculos foram realizados em um DEC 3000 AXP e um computador PC/486.

A caracterização estrutural do composto também foi feita por espectroscopia de IV, RMN  $^1\text{H}$  e análise elementar.

### 2.2.6 - Ésteres Bistetrazólicos

Em conexão com o estudo dos bistetrazóis (Esquema IX), procurou-se aumentar a rigidez, linearidade e polaridade do núcleo mesogênico, introduzindo-se o grupo carboxilato, com o intuito de se conseguir mesofases líquido cristalinas. Para isso, sintetizaram-se os compostos mostrados no Esquema XVII.

O diéster (**52**) obtido com a hidroquinona (1,4-Bis-{4-[5-(2-deciltetrazolil)] benzoiloxi}benzeno) apresentou propriedades mesogênicas do tipo nemático, com as temperaturas de transição de fase sendo: **K 166,5 N 184 I**. Já os diésteres (**53**) e (**54**) ( $\alpha,\omega$ -Bis-[4-(2-deciltetrazolil-5-benzoiloxi)]-alcanos) não apresentaram caráter líquido cristalino, com um ponto de fusão de 139-142,5 °C para o composto (**53**) e 119-125 °C para o composto (**54**). Isto é explicado devido à maior flexibilidade da cadeia alifática que atua como espaçador, diminuindo a rigidez e linearidade da molécula. Além disso, o núcleo mesogênico do composto (**52**), com três anéis aromáticos unidos por grupos carboxilatos, apresenta anisotropia geométrica e polarizabilidade molecular adequadas, sendo uma unidade altamente promissora à geração de mesomorfismo<sup>66</sup>.



Esquema XVII

A caracterização da mesofase nemática do diéster **(52)** foi feita através de microscopia ótica de luz polarizada, comparando-se sua textura com as da literatura<sup>67</sup>. A mesma é observada tanto no aquecimento como no resfriamento do líquido isotrópico, apresentando no resfriamento a formação de “drops” (gotas) com textura do tipo *schlieren* ou *mármore*.

Analisando o espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **(52)** (Figura 27), observa-se em 8,34 ppm, um singlete integrando oito prótons, relativo aos hidrogênios dos sistemas aromáticos laterais; em 7,34 ppm, um singlete de integração quatro prótons, referente aos hidrogênios do sistema aromático central; em 4,69 ppm, um triplete integrando quatro prótons, correspondente aos hidrogênios dos grupos -NCH<sub>2</sub>; em 2,10 ppm, um triplete de integração quatro prótons, que refere-se aos hidrogênios dos -CH<sub>2</sub> ligados aos grupos -NCH<sub>2</sub>; na região de 1,39 ppm a 1,28 ppm, um multiplete integrando 28 prótons, que

corresponde aos hidrogênios das cadeias alifáticas e, em 0,89 ppm, um triplete de integração seis prótons, o qual refere-se aos hidrogênios dos grupos metila.

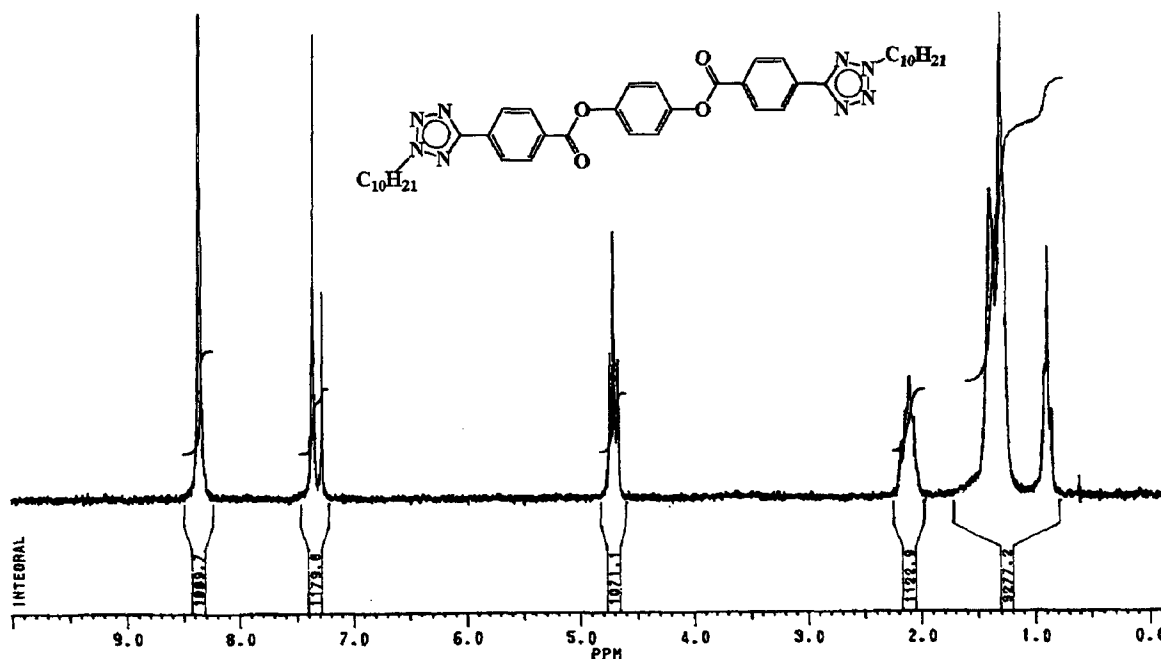


Figura 27 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) do composto 1,4-Bis-{ 4-[ 5-(2-deciltetrazolil)] benzoiloxi} benzeno (52)

Dos ésteres tetrazólicos preparados, apenas dois deles (compostos 51 e 52) apresentaram comportamento líquido cristalino; nemático enantiotrópico e esmétrico C monotrópico para o composto (51) e somente nemático enantiotrópico para o composto (52).

A ausência do mesomorfismo nos compostos (42) a (45) deve-se, principalmente, à geometria pentagonal dissubstituída do anel tetrazol, que causa um desvio da linearidade de 39,86 graus, assim desestabilizando o mesomorfismo. Já para os compostos (53) e (54), que possuem uma cadeia alifática flexível como grupo espaçador entre as duas unidades mesogênicas, a ausência de mesomorfismo deve-se à perda da rigidez e linearidade moleculares necessárias para a formação de mesofases, causadas pela presença das cadeias alifáticas pontes.

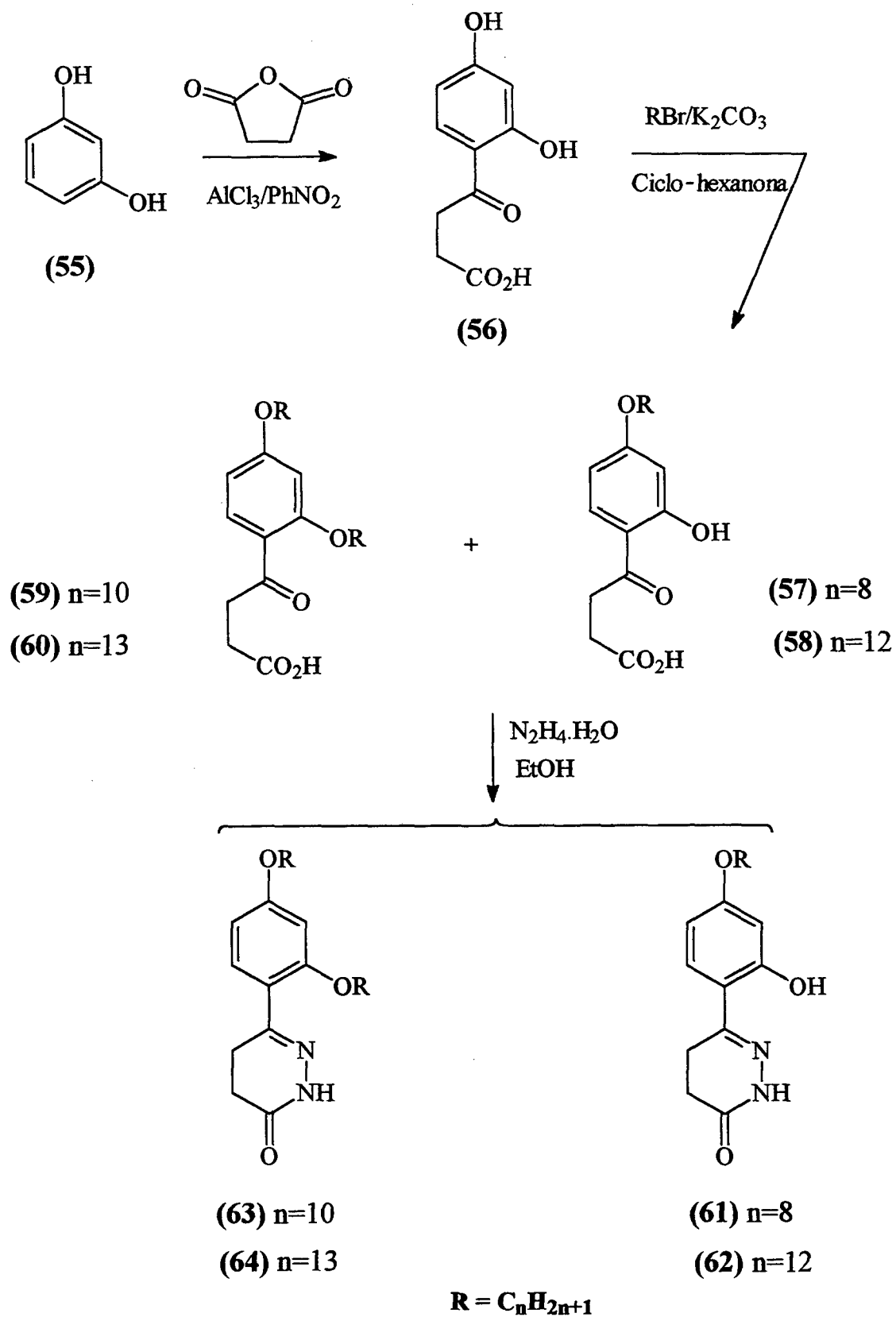
### 2.2.7 - Derivados da Di-hidropiridazinona

Da mesma forma que os bistetrazóis estudados, as di-hidropiridazinonas também possuem átomos doadores de elétrons. Isto permite ter, novamente, um sistema ligante potencial para a formação de metalomesógenos. Este ligante é isoeletrônico com ligantes derivados de bases de Schiff contendo resíduos fenólicos, que são amplamente utilizados no preparo de complexos modelos para metaloenzimas de vanádio e cristais líquidos metalomesogênicos contendo o grupamento vanadila (V=O) ou metais de transição com geometria de coordenação quadrado planar.

Em conexão com o trabalho sobre metalomesógenos utilizando como ligantes os bistetrazóis e, com o intuito de obter-se moléculas com propriedades líquido cristalinas, sintetizaram-se os compostos (61) a (64), como mostrado no Esquema XVIII.

Partindo-se do resorcinol (55) e anidrido succínico, através da reação de acilação de Friedel-Crafts, obtém-se o ácido (56), em um rendimento de 46%, o qual sofre uma reação de alquilação com brometos de alquila adequados, levando à formação de uma mistura de compostos mono- e dialquilados (57-60). Nesta etapa, o rendimento cai para 20%. Na separação destes compostos por recristalização em etanol obteve-se o produto monoalquilado para os compostos (57) e (58), enquanto para os compostos (59) e (60) os produtos isolados foram dialquilados.

Estes compostos quando tratados com hidrazina e refluxo em etanol sofrem ciclização, formando as di-hidropiridazinonas (61-64), com um rendimento de 77%. O composto (62) com  $n=12$  apresentou comportamento mesogênico ( $S_C$  e  $S_A$ ), com as seguintes temperaturas de transição de fases:  $K$  134,7  $S_C$  151,7  $S_A$  159,1  $I$ . Para  $n=8$  átomos de carbono, o composto não apresentou propriedades líquido cristalinas. Para  $n=10$  e 13 átomos de carbono, os compostos isolados foram os produtos de dialquilação (59, 60). Várias tentativas para isolar os produtos de monoalquilação foram feitas, no entanto, isto não foi possível devido aos baixos rendimentos. A dialquilação não favorece a formação de mesofases, por tornar a anisotropia geométrica da molécula não adequada.



Esquema XVIII



A caracterização mesomórfica do composto (62) foi feita determinando-se as temperaturas de transição de fases por observações óticas usando um microscópio de luz polarizada, ao qual se acopla uma platina de temperatura controlável. A mesofase  $S_A$  exibe textura fan focal-cônica ou homeotrópica, e a mesofase  $S_C$  exibe textura focal-cônica. As mesofases são observadas tanto no aquecimento quanto no resfriamento da substância, e a sua caracterização foi feita no resfriamento, comparando suas texturas com as já existentes na literatura<sup>67</sup>. Para a mesofase  $S_A$  observa-se a formação de *bastonetes*, e estes, coalescem para formar a textura fan focal-cônica. Para a mesofase  $S_C$  observou-se, na transição, a formação característica de “*finger-print*” com a textura final focal-cônica.

A caracterização destes compostos foi feita por espectroscopia no IV e RMN  $^1\text{H}$ . O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 28) do composto monoalquilado (61),  $n=8$ , 200 MHz, em  $\text{CDCl}_3$  como solvente e usando TMS como referência interna, apresenta em 11,67 ppm, um singlete integrando um próton, referente ao hidrogênio do grupo  $-\text{OH}$ ; em 9,06 ppm, um singlete de integração um próton, relativo ao hidrogênio do grupo  $-\text{NH}$ ; em 7,20 ppm, um dublete integrando um próton e com uma constante de acoplamento de 8,2 Hz, que

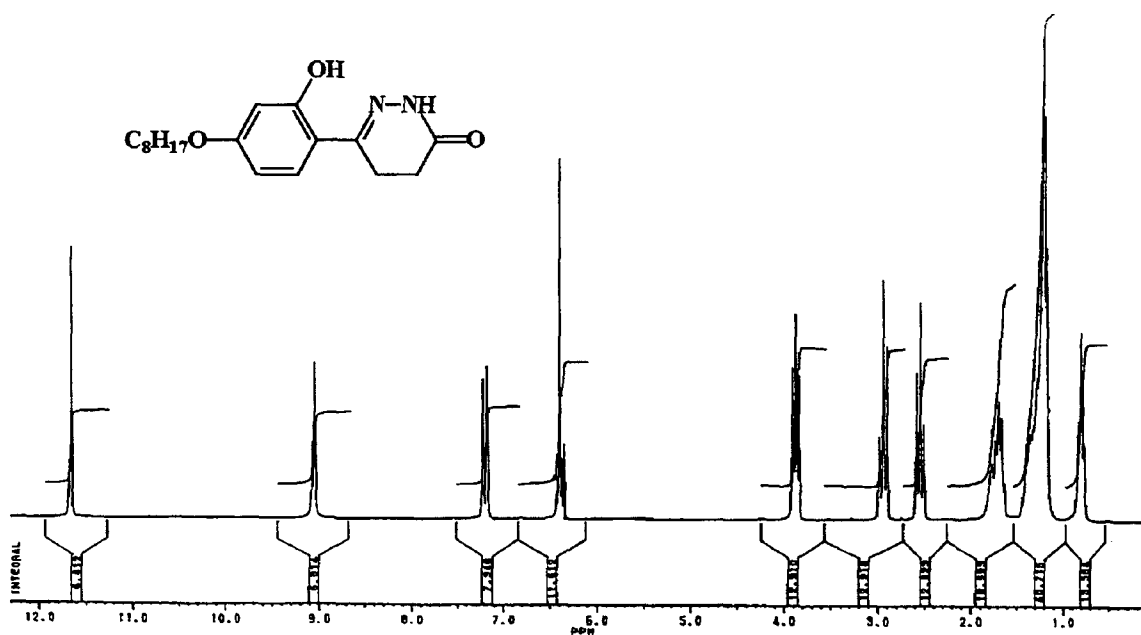


Figura 28 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  ) do composto 4,5-Di-hidro-6-( 2-hidroxi-4-octiloxifenil)-3-(2H)-piridazinona (61)

corresponde a um hidrogênio do sistema aromático; em 6,36 ppm, um dublete e um singleto de integração dois prótons e constante de acoplamento 8,4 Hz, que se referem aos hidrogênios do sistema aromático; em 3,88 ppm, um tripleto integrando dois prótons e constante de acoplamento de 6,3 Hz, referente aos hidrogênios do grupo  $-OCH_2$ ; em 2,95 ppm e 2,55 ppm, dois tripletes integrando dois prótons cada tripleto e constantes de acoplamento 7,8 Hz, relativos aos hidrogênios dos dois grupos  $-CH_2$  do anel di-hidropiridazinona; na região de 1,77 ppm a 1,66 ppm, um multiplete de integração 2 prótons, correspondente aos hidrogênios do  $-CH_2$  ligado ao grupo  $-OCH_2$ ; entre 1,35 ppm a 1,18 ppm, um multiplete integrando dez prótons, correspondente aos hidrogênios da cadeia alifática, e em 0,81 ppm, um tripleto integrando três prótons, referente aos hidrogênios do grupo metila.

## CONCLUSÕES

No presente trabalho exploraram-se as potencialidades do *D*-Manitol, visando a síntese de precursores quirais de cristais líquidos ferroelétricos.

Alguns precursores quirais derivados do *D*-Manitol foram sintetizados e usados como compostos de partida para a preparação de novos materiais com características de cristais líquidos. Dois novos cristais líquidos derivados do *D*-Manitol foram obtidos (compostos **I7** e **20**), apresentando mesofases do tipo  $S_A$  e  $N$ , com as seguintes temperaturas de transição: **K 30,4**  $S_A$  **61 I** e **K 45,2**  $N$  **112,2 I**, respectivamente.

Novos cristais líquidos contendo a unidade mesogênica feniltetrazol foram sintetizados e caracterizados; os bisfeniltetrazóis não apresentaram comportamento líquido cristalino, provavelmente, devido às cadeias alifáticas flexíveis como grupos pontes entre os anéis tetrazólicos, rompendo a rigidez e linearidade moleculares, condições essas, necessárias para a formação de mesofases.

Estabeleceu-se de forma inequívoca a regioalquilação do anel tetrazólico no nitrogênio *N*-2, por evidências espectroscópicas e por elucidação da estrutura de raios-X

Vários ésteres de feniltetrazol também foram preparados, e seu comportamento mesomórfico estudado. Destes, somente dois deles mostraram mesomorfismo: o éster 4-[5-(2-deciltetrazolil)]fenil-4'-deciloxibenzoato (**51**) apresentou mesofases  $S_C$  monotrópica e  $N$  enantiotrópica, com as temperaturas de transição sendo: **K (69,8)**  $S_C$  **74 N 80 I**. O diéster derivado da hidroquinona (**52**) apresentou comportamento nematogênico ( $N$ ) com as seguintes temperaturas de transição: **K 166,5 N 184 I**.

A ausência de mesomorfismo nos compostos (**42**) a (**45**), que possuem a unidade mesogênica benzoato de fenila deve-se, principalmente, à geometria pentagonal dissustituída do anel tetrazólico, que causa um desvio da linearidade de 39,86 graus, desestabilizando o mesomorfismo. Já para os derivados do etilenoglicol (**53**) e (**54**), que possuem uma cadeia alifática flexível como grupo ponte entre as duas unidades

mesogênicas, a ausência de mesomorfismo deve-se à perda da rigidez e linearidade moleculares necessárias para a formação de mesofases, causada pela presença dos espaçadores metilênicos entre as unidades mesogênicas.

Complexos metálicos de paládio (II) foram sintetizados e caracterizados usando-se como ligantes os compostos feniltetrazóis e bisfeniltetrazóis. Os mesmos não apresentaram comportamento mesomórfico. Ao mesmo tempo, elucidou-se a estrutura cristalina da unidade mesogênica feniltetrazol, através de estudos de difração de raios-X, de dois compostos; 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46) e do complexo de paládio diclorobis [5-(4-pentiloxifenil)-2-octiltetrazol]paládio(II), (31).

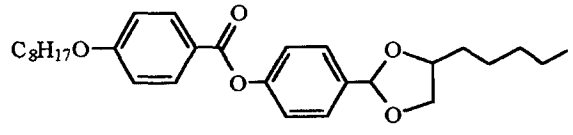
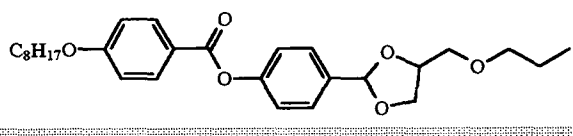
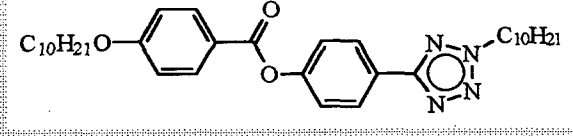
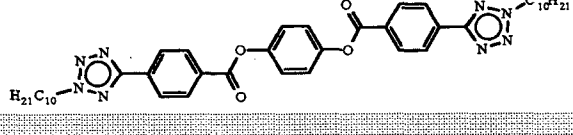
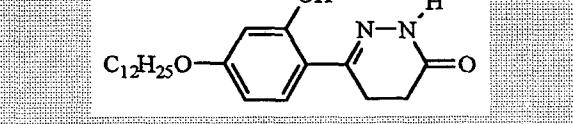
Derivados do heterociclo di-hidropiridazinona também foram obtidos, onde somente um homólogo (62) exibiu comportamento líquido cristalino, apresentando as seguintes temperaturas de transição: **K 134,7 S<sub>C</sub> 151,7 S<sub>A</sub> 159,1 I.**

Em vista dos resultados obtidos, constatou-se uma forte dependência do mesomorfismo com fatores estruturais, bem como eletrônicos, e que a linearidade e rigidez moleculares são fatores determinantes no surgimento do mesomorfismo.

Todos os compostos finais e intermediários foram caracterizados por métodos espectroscópicos de IV, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, análise elementar e rotação ótica.

Para uma melhor visualização, os compostos sintetizados e que apresentaram comportamento mesomórfico são mostrados esquematicamente na Tabela 7, com suas respectivas temperaturas de transição de fases.

**Tabela 7.** Compostos sintetizados e que apresentaram comportamento mesomórfico, com suas respectivas temperaturas de transição de fases (°C)

Composto	Temperaturas de transição (°C)
	K 30,4 S <sub>A</sub> 61 I
	K 45,2 N 112,2 I
	K (69,8) S <sub>C</sub> 74 N 80 I
	K 166,5 N 184 I
	K 134,7 S <sub>C</sub> 151,7 S <sub>A</sub> 159,1 I

## CAPÍTULO III

### 3.0 - Parte Experimental

#### 3.1 - Instrumentação

As temperaturas de transição, os pontos de fusão e propriedades mesogênicas dos compostos sintetizados foram determinadas utilizando-se um microscópio de luz polarizada Leitz Ortholux acoplado a uma platina de temperatura controlável (Mettler FP-52).

Os espectros de infravermelho foram feitos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 781.

As análises espectroscópicas de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  foram realizadas em espectrômetros de 200 (Brücker AC) e 60 MHz. Todos os deslocamentos químicos são dados em partes por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna.

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

As medidas de rotação ótica foram feitas em um polarímetro Polartronic - E (Schmidt + Haensch).

As medidas de difração de raios-X foram realizadas à temperatura ambiente usando um difratômetro Nonius CAD-4.

#### 3.2 - Reagentes

Os reagentes utilizados são de pureza analítica e de procedência Merck, Aldrich Chemical Company, Reagen, Vetec - Química Fina Ltda, Labsynth - Produtos para Laboratórios Ltda, Nuclear e Grupo Química.

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

O tetra-hidrofurano (THF) foi seco sendo aquecido em refluxo com sódio metálico e após, destilado.

Os reagentes básicos de partida, *D*-manitol e 4-cianofenol foram adquiridos da Aldrich Chemical Company, enquanto o resorcinol foi adquirido da Vetec - Química Fina Ltda.

O aldeído (**16**) foi obtido de acordo com método reportado na literatura<sup>51</sup>, e cedido gentilmente pelo Dr. A. A. Merlo.

### 3.3 - Sínteses de Precursores Quirais a Partir do *D*-Manitol

**3.3.1 - Preparação do 1,2:5,6-Di-*O*-Isopropilidenomanitol (**5**)<sup>60</sup>:** cloreto de zinco anidro (76g; 0,55 moles) foi dissolvido, com agitação, em acetona seca (300 mL). A solução levemente turva foi resfriada a 20 °C e *D*-Manitol seco (47,8g; 0,26 moles) foi adicionado. Agitação foi continuada até dissolução completa do *D*-Manitol (20-22 h); então, a mistura da reação foi vertida em outro balão com agitação vigorosa, contendo uma suspensão de carbonato de potássio (75,9g) em água (80 mL), e extensivamente resfriada. Os sais precipitados foram filtrados e lavados separadamente com clorofórmio. O filtrado acetônico foi basificado com hidróxido de amônio concentrado e o solvente evaporado, dando um resíduo semisólido; esse foi dissolvido em clorofórmio e a camada aquosa descartada. A solução orgânica foi lavada com água fria (100 mL), seca com sulfato de sódio anidro e evaporada. O resíduo sólido foi recristalizado em tetracloreto de carbono. *p.f.* = 115,5-119,5 °C; *p.f.* (lit.)<sup>61</sup> = 119-122 °C. Rendimento: 65 %.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm):** 4,24-4,07 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>); 4,07-3,93 (m, 2H, -CH); 3,75 (t, 2H, -CH); 2,96 (banda larga, 2H, -OH); 1,42 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>); 1,36 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**3.3.2 - Preparação do 2,3-O-Isopropilidenogliceraldeído (6)<sup>50</sup>** : a um frasco equipado com agitador e termômetro, foi adicionado o diacetonide (5) (10g; 0,038 moles) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (125 mL). Uma solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> (5 mL) foi, então, adicionada ao frasco, mantendo-se a temperatura abaixo de 25 °C. NaIO<sub>4</sub> (22,6g; 0,10 moles) sólido foi adicionado em um período de 20 minutos com agitação vigorosa e a reação procedeu por 2 horas, enquanto a temperatura foi mantida abaixo de 30 °C. Os sólidos foram removidos por filtração e o filtrado foi destilado à pressão atmosférica a uma temperatura de 55 °C. O óleo residual foi destilado sob vácuo e 3,5g (71,5%) do 3 foi obtido: *p.e.* = 60-62 °C (trompa d'água); *p.e.* (lit)<sup>50</sup> = 72-74 °C (30 mmHg);  $[\alpha]_D = + 80,1^\circ$  ( $c=1,534$ ; benzeno)<sup>50</sup>.

**IV (Filme, cm<sup>-1</sup>):** 2996 (ν<sub>as, C-H</sub> CH<sub>3</sub>); 2874 (ν<sub>s, C-H</sub> CH<sub>3</sub>); 2754 (ν<sub>C-H</sub> -CHO); 1728 (ν<sub>C=O</sub>); 1385 (δ<sub>s, C-H</sub> CH<sub>3</sub>); 1103 (ν<sub>as, C-O-C</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz, δ ppm):** 9,50 (s, 1H, -CHO); 4,45 (m, 1H, -CH); 4,10-3,60 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>); 1,25 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1,20 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>).

**3.3.3 - Preparação do 2,3-O-Isopropilidenoglicerol (12)<sup>70</sup>**: a uma solução resfriada em banho de gelo de 1,5g (0,011 moles) de 2,3-O-isopropilidenogliceraldeído (6) em 16,5 mL de metanol, são adicionadas 0,33g (0,009 moles) de NaBH<sub>4</sub> em pequenas porções, mantendo-se a temperatura do meio reacional inferior a 30 °C. Após a adição, deixa-se reagir à temperatura ambiente durante 2,5 horas. Adicionam-se 0,55 mL de acetona e após 15 minutos, 0,55 mL de água. Os solventes são, então, evaporados a 40 °C no evaporador rotatório. Juntam-se 2,2 mL de solução saturada de NaCl e 0,55g de NaCl sólido ao resíduo e extrai-se com CHCl<sub>3</sub>. Após secagem da fase orgânica (MgSO<sub>4</sub>), purifica-se por destilação à pressão reduzida (trompa d'água), *p.e.* = 96-98 °C. Obtém-se um líquido incolor com um rendimento de 67%.  $[\alpha]_D^{25} = + 15,0^\circ$  (sem solvente);  $[\alpha]_D^{20}$  (lit.)<sup>71</sup> = + 15,14° ( $l = 0,1$ ; sem solvente).

**Método Utilizado (“Uma Etapa”)**: a um balão equipado com agitador e termômetro foi adicionado o diacetal (5) (15g; 0,057 moles) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (130 mL). Uma solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> (5,2 mL) foi, então, adicionada ao frasco, mantendo-se a temperatura abaixo de 25 °C. NaIO<sub>4</sub> (23,4g; 0,10 moles) sólido foi adicionado em um período de 20 minutos



com agitação vigorosa. A reação procedeu por 2 horas, enquanto a temperatura foi mantida abaixo de 30 °C. Os sólidos foram removidos por filtração e o filtrado é colocado em outro balão resfriado em banho de gelo. Adiciona-se, com agitação, o NaBH<sub>4</sub> (1,2g; 0,03 moles) em pequenas porções, formando um sólido branco e fino. Agita-se à temperatura ambiente por 24 horas, adiciona-se água para solubilizar o sal formado e separam-se as fases, secando-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro. O solvente é concentrado no evaporador rotatório e o resíduo destilado à pressão reduzida (trompa d'água), *p.e.* = 96-98 °C.  $[\alpha]_D^{25} = +15,0^\circ$  (sem solvente). Rendimento: 70 %.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm):** 4,27-4,13 (m, 1H, -CH); 4,03 (dd, 1H, -CH<sub>2</sub> do anel 1,3-dioxolano); 3,87 (singlete largo, 1H, -OH); 3,74 (dd, 1H, -CH<sub>2</sub> do anel 1,3-dioxolano); 3,60 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>); 1,42 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1,35 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz, δ ppm):** 109,32 (carbono quaternário); 76,42 (-CH); 66,08 e 63,02 (-CH<sub>2</sub>); 26,70 e 25,29 (-CH<sub>3</sub>).

**3.3.4 - Preparação do 2,3-O-Isopropilidenotoluenosulfonato (13)<sup>72</sup>:** 2,3-O-Isopropilidenglicerol (12) (4,6g; 0,034 moles) foi adicionado em piridina seca (30 mL) e a solução resfriada a 0 °C. Em seguida, adicionou-se cloreto de *p*-toluenosulfonila (7,0g; 0,037 moles) em pequenas porções por um período de 15 minutos sob agitação. A solução amarelada resultante permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por 8 horas e, então, foi vertida em gelo e água (100g) e extraída com clorofórmio (3 x 100 mL). Os extratos orgânicos combinados foram lavados com água (2 x 100 mL), solução saturada de cloreto de sódio (100 mL) e novamente com água (100 mL). A fase orgânica foi, então, seca com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado. O produto foi usado sem outra purificação. Rendimento: 70%.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm):** 7,78 (d, 2H, J = 8,0 Hz, sistema aromático); 7,35 (d, 2H, J = 8,0 Hz, sistema aromático); 4,37-4,20 (dd, 1H, -CH<sub>2</sub> do anel 1,3-dioxolano); 4,10-3,92 (m, 3H, -CH e -CH<sub>2</sub>); 3,82-3,68 (dd, 1H, -CH<sub>2</sub> do anel 1,3-dioxolano); 2,43 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1,32 (d, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz,  $\delta$  ppm):** 145,13 e 132,68 (carbonos quaternários do anel benzênico); 129,99 e 127,95 (carbonos  $\text{sp}^2$  do anel benzênico); 109,94 (carbono quaternário do anel dioxolano); 72,98 (-CH); 69,74 (-CH<sub>2</sub> do anel dioxolano); 65,98 (-CH<sub>2</sub>OTs); 26,61, 25,15 e 21,57 (-CH<sub>3</sub>).

**3.3.5 - Preparação do Derivado Pentil do 2,3-O-Isopropilidenoglicerol (14)<sup>72</sup>:** em uma suspensão de iodeto cuproso (4,6g; 0,024 moles) em éter etílico (35 mL) a -40 °C, adicionou-se lentamente butillítio (20 mL; 0,048 moles) por um período de 30 minutos e, então, a -30 °C gotejou-se uma solução etérea do composto tosilado (7,0g; 0,024 moles) por meia hora. A mistura foi agitada a -20 °C por 2 horas e aquecida a 0 °C. Em seguida, verteu-se a mistura reacional em uma solução saturada de cloreto de amônio (250 mL) e extraiu-se com éter etílico (3 x 100 mL). Os extratos orgânicos foram lavados com água (2 x 100 mL), solução de cloreto de sódio saturada (100 mL) e secos com sulfato de sódio anidro. Após a remoção do solvente, destilou-se sob pressão reduzida. *p.e.* = 35-37 °C / 0,6 mmHg; Rendimento: 42 %.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  ppm):** 4,10-3,94 (m, 2H, -CH<sub>2</sub> do anel dioxolano); 3,56-3,42 (m, 1H, -CH); 1,72-1,17 (m, 14H, -CH<sub>3</sub> do anel dioxolano e -CH<sub>2</sub> da cadeia alifática); 0,90 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

**3.3.6 - Preparação do 1,2-Heptanodiol (15):** dissolvem-se 1,5g (0,008 moles) do acetal (14) em 15 mL de metanol e adicionam-se 5 gotas de HCl concentrado, agitando-se por 24 horas à temperatura ambiente. A seguir, neutraliza-se com NaHCO<sub>3</sub> sólido, filtra-se e evapora-se o solvente. O sólido formado é solubilizado em éter etílico e novamente filtrado. Após concentrar o éter, obtém-se um líquido viscoso e amarelado, que é usado sem outra purificação.

**3.3.7 - Preparação do 2,3-O-Isopropilideno-1-O-propilglicerol (18)<sup>73</sup>:** em um balão de fundo redondo de três bocas, adaptado com condensador de refluxo, funil de adição e um agitador, colocam-se 8,0g (0,06 moles) do 2,3-O-isopropilidenoglicerol (12), 16mg (1 mol %) de cloreto de tetrabutilamônio hidrato, 24 mL de diclorometano, uma solução aquosa 50% em peso de NaOH ( 6,2g de NaOH e 6,2g de água), e agita-se vigorosamente por 30

minutos. Resfria-se o frasco em um banho de água e gelo e, a partir do funil adicionam-se, gota-à-gota, num período de 1 hora 12,2g (0,072 moles) de 1-iodopropano. Agita-se a mistura vigorosamente à temperatura ambiente até análise c.c.f. revelar que a reação está completa (aproximadamente 3 horas). Verete-se a mistura da reação em água, adicionam-se 65 mL de diclorometano, separa-se a camada orgânica e lava-se com água até a água de lavagem ficar neutra. Seca-se sob sulfato de sódio e evapora-se o solvente em um evaporador rotatório. Destila-se o resíduo sob pressão reduzida (trompa d'água) obtendo-se 6,0g (57 %) do produto. *p.e.* = 92-94 °C.

*IV (Filme, cm<sup>-1</sup>):* 2978 ( $\nu_{\text{as, C-H CH}_3}$ ); 2936 ( $\nu_{\text{as, C-H CH}_2}$ ); 2872 ( $\nu_{\text{s, C-H CH}_2}$ ); 1374 ( $\delta_{\text{s, C-H CH}_3}$ ); 1252 e 1216 ( $\nu_{\text{s, C-O-C}}$ ); 1114 ( $\nu_{\text{as, C-O-C}}$ ).

**3.3.8 - Preparação do 1,2-dihidroxi-3-propiloxipropano (19)<sup>22</sup>:** 2,3-*O*-Isopropilideno-1-*O*-propilglicerol (18) (5,0g; 0,028 moles) foi aquecido a 40 °C com 10 mL de HCl 1N e 15 mL de acetona por 5 horas. Após, retira-se o aquecimento e continua-se a agitação por mais 48 horas. Concentra-se o solvente e solubiliza-se o resíduo em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Seca-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e evapora-se o diclorometano, restando um líquido escuro que foi usado sem outra purificação. Rendimento: 69%.

*IV (Filme, cm<sup>-1</sup>):* 3432 ( $\nu_{\text{OH}}$ ); 2970 ( $\nu_{\text{as, C-H CH}_3}$ ); 1370 ( $\delta_{\text{OH}}$  no plano); 1108 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ).

### 3.4 - Síntese de Novos Cristais Líquidos Derivados do *D*-Manitol

**3.4.1 - Preparação do (R)-4-octiloxibenzoato de 4'-[4-(pentil)-1,3-dioxolano-2-il] fenila (17)<sup>72</sup>:** 1,2-heptanodiol (15) (0,4g; 3,0 mmoles), 4'-(4-octiloxibenzoiloxi)benzaldeído 12 (0,85g; 2,0 mmoles) e ácido *p*-toluenosulfônico mono-hidratado (0,0125g; 1% em peso) foram dissolvidos em benzeno e refluxados por 12 horas usando Dean-Stark para remoção da água. Após resfriar o sistema, adicionou-se bicarbonato de sódio sólido e agitou-se por 20 minutos à temperatura ambiente. O material sólido foi filtrado e o solvente evaporado. O resíduo foi, então, recristalizado em etanol e purificado em coluna cromatográfica eluída com uma mistura de hexano / acetato de etila 4:1, para fornecer o composto (17) como uma mistura de isômeros. Rendimento: 60%.

*Temperaturas de transição: K 30,4 S<sub>A</sub> 61 I.*

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm):* 6,90-8,20 (sistema aromático); 5,96 (s, H-2 do anel 1,3-dioxolano, isômero *trans*); 5,81 (s, H-2 do anel 1,3-dioxolano, isômero *cis*); 4,30-3,50 (superposição de sinais referentes aos H<sub>4</sub> e H<sub>5</sub> do anel 1,3-dioxolano); 0,88-1,99 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, CH<sub>3</sub>).

### **3.4.2 - Preparação do 4-octiloxibenzoato de 4'-[4-(propiloximetil)-1,3-dioxolano-2-il]fenila (20):**

Segue-se o procedimento descrito no item 3.4.1, substituindo-se o 1,2-heptanodiol pelo composto (19). Rendimento: 55%.

*Temperaturas de transição: K 45,2 N 112,2 I.*

## **3.5 - Síntese de Novos Cristais Líquidos Derivados do Tetrazol**

### **3.5.1 - Preparação das 4-alcóxibenzonitrilas<sup>74</sup>:**

*4-pentiloxibenzonitrila (22):* em um balão de fundo redondo de 125 mL, equipado com condensador de refluxo, adicionam-se 10g (0,08 moles) de 4-cianofenol, 13,6g (0,09 moles) de 1-bromopentano, 11,6g (0,08 moles) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 50 mL de ciclo-hexanona. A mistura é refluxada por 24 horas e o sólido resultante é filtrado. O solvente é evaporado e o resíduo é destilado à pressão reduzida. *p. e.* = 130 °C / 0,6 mmHg. *p. e. (lit.)<sup>74</sup>* = 132 °C / 0,6 mmHg. Rendimento: 87 %.

*IV (Filme, cm<sup>-1</sup>):* 2930 (ν<sub>as, C-H</sub> CH<sub>3</sub>); 2850 (ν<sub>s, C-H</sub> CH<sub>2</sub>); 2210 (ν<sub>CN</sub>); 1600 e 1500 (ν<sub>C=C</sub>); 1250 (ν<sub>as, C-O-C</sub>); 1160 (ν<sub>s, C-O-C</sub>); 830 (Ar. 1,4 di).

*4-tetradeciloxibenzonitrila (23):* este composto foi preparado de acordo com o método descrito para a nitrila (22). *p.f.* = 67 °C. Rendimento: 60%

*IV (Filme, cm<sup>-1</sup>):* 2928 (ν<sub>as, C-H</sub> CH<sub>3</sub>); 2852 (ν<sub>s, C-H</sub> CH<sub>2</sub>); 2212 (ν<sub>CN</sub>); 1600 e 1500 (ν<sub>C=C</sub>); 1248 (ν<sub>as, C-O-C</sub>); 1164 (ν<sub>s, C-O-C</sub>); 828 (Ar. 1,4 di).

### 3.5.2 - Preparação dos 5-(4-alcóxifenil)tetrazóis: Método Geral<sup>75</sup>

5-(4-pentiloxifenil)tetrazol (24): solubilizam-se 0,15 moles da 4-pentiloxibenzonitrila (22), 39g (0,60 moles) de azida sódica e 33g (0,60 moles) de NH<sub>4</sub>Cl em 100 mL de DMF. A mistura é refluxada por 6 horas, resfriada à temperatura ambiente e vertida sobre água e gelo precipitando um sólido. O composto é filtrado a vácuo e recristalizado em etanol/água. *p.f.* = 178-180 °C. Rendimento: 80%.

*IV (KBr, cm<sup>-1</sup>):* 2942 (ν<sub>as, C-H</sub> CH<sub>3</sub>); 2870 (ν<sub>s, C-H</sub> CH<sub>2</sub>); 1614 (ν<sub>C=N</sub>); 1502 (ν<sub>C=C</sub>); 1296 (ν<sub>N-N=N</sub>); 1262 (ν<sub>as, C-O-C</sub>).

5-(4-tetradeciloxifenil)tetrazol (25): este composto foi preparado pelo mesmo método descrito para o 5-(4-pentiloxifenil)tetrazol (24).

*p. f.* = 221-224 °C. Rendimento: 75%.

*IV (KBr, cm<sup>-1</sup>):* 2940 (ν<sub>as, C-H</sub> CH<sub>3</sub>); 2868 (ν<sub>s, C-H</sub> CH<sub>2</sub>); 1612 (ν<sub>C=N</sub>); 1500 (ν<sub>C=C</sub>); 1298 (ν<sub>N-N=N</sub>); 1264 (ν<sub>as, C-O-C</sub>).

### 3.5.3 - Preparação dos α, ω-Bis-[5-(4-pentiloxifenil)-2-alcantetrazóis]:

1,2-Bis-[5-(4-pentiloxifenil)-2-etantetrazol] (26): em um balão de fundo redondo de 50 mL, equipado com condensador de refluxo, adicionam-se 1,0g (4,3 mmoles) do 5-(4-pentiloxifenil)tetrazol (24), 0,64g (2,15 mmoles) do 1,2-dibromoetano, 0,59g (4,3 mmoles) de carbonato de potássio e 15 mL de ciclo-hexanona. A mistura é refluxada por 56 horas. Após, a mesma é deixada esfriar, filtrada e o solvente é concentrado no evaporador rotatório. O sólido resultante é recristalizado em etanol. Rendimento: 35%. *p.f.* = 165-168 °C.

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm):* 7,94 (dd, 4H, J = 8,7 Hz, sistema aromático); 6,90 (dd, 4H, J = 8,7 Hz, sistema aromático); 5,22 (s, 4H, -NCH<sub>2</sub>); 3,94 (t, 4H, J = 6,5 Hz, OCH<sub>2</sub>); 1,78-1,18 (m, 12H, -CH<sub>2</sub> da cadeia alifática); 0,87 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz,  $\delta$  ppm):** 165,72 (carbono quaternário do anel tetrazol); 161,68 e 119,92 (carbonos quaternários do anel benzênico); 129,11 e 115,51 (carbonos  $\text{sp}^2$  do anel benzênico); 68,82 (-NCH<sub>2</sub>); 51,74 (-OCH<sub>2</sub>); 30,39-14,70 (carbonos da cadeia alifática).

Análise elementar (C, H, N)  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_2$ , calculada: C, 63,67%; H, 6,93%; N, 22,85%, encontrada: C, 63,57%; H, 7,06%; N, 22,65%.

**1,6-Bis-[5-(4-pentiloxifenil)-2-hexanotetrazol] (27):** este composto segue o mesmo método de preparação do composto (26).

*p.f.* = 123-125 °C. Rendimento: 30%.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  ppm):** 8,03 (dd, 4H, J = 8,7 Hz, sistema aromático); 6,97 (dd, 4H, J = 8,7 Hz, sistema aromático); 4,60 (t, 4H, J = 6,9 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 3,99 (t, 4H, J = 6,5 Hz, OCH<sub>2</sub>); 2,04 (quint., 4H, CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,80 (quint., 4H, CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,48-1,40 (m, 12H, cadeias alifáticas); 0,92 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz,  $\delta$  ppm):** 165,72 (carbono quaternário do anel tetrazol); 161,47 e 120,44 (carbonos quaternários do anel benzênico); 128,91 e 115,44 (carbonos  $\text{sp}^2$  do anel benzênico); 68,76 (-NCH<sub>2</sub>); 53,43 (-OCH<sub>2</sub>); 29,72-14,68 (6 carbonos da cadeia alifática).

Análise elementar (C, H, N)  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_2$ , calculada: C, 65,93%; H, 7,69%; N, 20,51%, encontrada: C, 65,57%; H, 7,81%; N, 21,00%.

**1,10-Bis-[5-(4-pentiloxifenil)-2-decanotetrazol] (28):** este composto segue o mesmo método de preparação do composto (26).

*p.f.* = 112-114 °C. Rendimento: 28%.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  ppm):** 7,99 (dd, 4H, J = 8,7 Hz, sistema aromático); 6,93 (dd, 4H, J = 8,7 Hz, sistema aromático); 4,53 (t, 4H, J = 6,9 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 3,94 (t, 4H, J = 6,5 Hz, -OCH<sub>2</sub>); 1,96 (quint., 4H, CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,74 (quint., 4H, CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,47-1,18 (m, 23H, cadeias alifáticas); 0,87 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz,  $\delta$  ppm):** 165,61 (carbono quaternário do anel tetrazol); 161,44 e 120,53 (carbonos quaternários do anel benzênico); 130,81 e 115,85 (carbonos  $\text{sp}^2$  do anel benzênico); 68,76 (-NCH<sub>2</sub>); 53,71 (-OCH<sub>2</sub>); 30,35-14,68 (carbonos da cadeia alifática).

Análise elementar (C, H, N)  $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_2$ , calculada: C, 67,77%; H, 8,30%; N, 18,60%, encontrada: C, 68,99%; H, 8,68%; N, 17,12%.

#### 3.5.4 - Preparação dos 5-(4-alcoxifenil)-2-alkiltetrazóis:

**5-(4-pentiloxifenil)-2-octiltetrazol (29):** 8,0 mmoles do 5-(4-pentiloxifenil)tetrazol, 8,0 mmoles de brometo de octila e 1,18g (8,0 mmoles) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  foram refluxados em ciclohexanona por 56 horas. O sólido formado foi filtrado, o solvente concentrado e o resíduo recristalizado duas vezes em etanol / água. *p.f.* = 36,5-38,1 °C. Rendimento: 59 %.

**IV ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2918 ( $\nu_{\text{as, C-H}}$  CH<sub>3</sub>); 2852 ( $\nu_{\text{s, C-H}}$  CH<sub>2</sub>); 1616 ( $\nu_{\text{C=N}}$  cíclica); 1462 ( $\nu_{\text{C=C}}$  Ar.); 1254 ( $\nu_{\text{as, C-O-C}}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  ppm):** 8,00 (d, 2H,  $J = 8,4$  Hz, sistema aromático); 6,93 (d, 2H,  $J = 8,4$  Hz, sistema aromático); 4,56 (t, 2H,  $J = 7,0$  Hz, -NCH<sub>2</sub>); 3,95 (t, 2H,  $J = 6,6$  Hz, -OCH<sub>2</sub>); 1,98 (quint., 2H, -CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,76 (quint., 2H, -CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,40-1,20 (m, 14H, cadeias alifáticas); 0,92-0,78 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**5-(4-tetradeciloxifenil)-2-tetradeciltetrazol (30):** este composto foi preparado pelo método descrito para o composto (29).

*p.f.* = 74-76 °C; Rendimento: 56%

**IV ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2918 ( $\nu_{\text{as, C-H}}$  CH<sub>3</sub>); 2848 ( $\nu_{\text{s, C-H}}$  CH<sub>2</sub>); 1618 ( $\nu_{\text{C=N}}$  cíclica); 1464 ( $\nu_{\text{C=C}}$  Ar.); 1256 ( $\nu_{\text{as, C-O-C}}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  ppm):** 8,00 (d, 2H,  $J = 8,4$  Hz, sistema aromático); 6,93 (d, 2H,  $J = 8,4$  Hz, sistema aromático); 4,56 (t, 2H,  $J = 7,0$  Hz, -NCH<sub>2</sub>); 3,95 (t, 2H,  $J = 6,6$  Hz, -OCH<sub>2</sub>); 1,98 (quint., 2H, -CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,76 (quint., 2H, -CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,40-1,20 (m, 46H, cadeias alifáticas); 0,92-0,78 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>).

### 3.5.5 - Preparação dos Complexos de Paládio Mononucleares<sup>61</sup>:

*diclorobis [5-(4-pentiloxifenil)-2-octiltetrazol]paládio(II) (31)*: uma mistura do 5-(4-pentiloxifenil)-2-octiltetrazol (**29**) (0,55g; 0,0016 moles) e de PdCl<sub>2</sub> (0,28g; 0,0016 moles) em ácido acético glacial (37 mL) é refluxada sob nitrogênio seco por 24 horas. Após resfriar a mistura à temperatura ambiente, o precipitado é filtrado e recristalizado em etanol. Rendimento: 50 %. *p.f.* = 100-103 °C.

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm)*: 8,83 (d, 4H, J = 8,6 Hz, sistema aromático); 7,11 (d, 4H, J = 8,6 Hz, sistema aromático); 4,67 (t, 4H, J = 7,0 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 4,09 (t, 4H, J = 6,5 Hz, -OCH<sub>2</sub>); 2,10 (quint., 4H, CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,87 (quint., 4H, CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,60-1,30 (m, 28H, -CH<sub>2</sub> das cadeias alifáticas); 1,01-0,86 (m, 12H, -CH<sub>3</sub>).

*RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz, δ ppm)*: 165,62 (carbono quaternário do anel tetrazol); 162,50 e 117,24 (carbonos quaternários do anel benzênico); 131,33 e 115,63 (carbonos sp<sup>2</sup> do anel benzênico); 68,83 (-NCH<sub>2</sub>); 55,86 (-OCH<sub>2</sub>); 32,33-14,81 (carbonos da cadeia alifática).

Análise elementar (C, H, N) para C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>, calculada: C, 55,46%; H, 7,40%; N, 12,94%, encontrada: C, 56,00%; H, 7,63%; N, 12,98%.

*diclorobis [5-(4-tetradeciloxifenil)-2-tetradeciltetrazol]paládio(II) (32)*: este composto foi preparado de acordo com o método usado para o composto (**31**).

Rendimento: 50%; *p.f.* = 107-110 °C.

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm)*: 8,85 (d, 4H, J = 8,6 Hz, sistema aromático); 7,10 (d, 4H, J = 8,6 Hz, sistema aromático); 4,66 (t, 4H, J = 7,0 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 4,08 (t, 4H, J = 6,5 Hz, -OCH<sub>2</sub>); 2,15 (quint., 4H, CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,85 (quint., 4H, CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,65-1,26 (m, 88H, -CH<sub>2</sub> das cadeias alifáticas); 0,90-0,84 (m, 12H, -CH<sub>3</sub>).

*RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz, δ ppm)*: 165,61 (carbono quaternário do anel tetrazol); 162,48 e 117,24 (carbonos quaternários do anel benzênico); 131,60 e 115,37 (carbonos sp<sup>2</sup> do anel benzênico); 68,85 (-NCH<sub>2</sub>); 55,86 (-OCH<sub>2</sub>); 32,58-14,73 (carbonos da cadeia alifática).



Análise elementar (C, H, N) para  $C_{70}H_{124}N_8O_2PdCl_2$ , calculada: C, 65,35%; H, 9,65%; N, 8,71%, encontrada: C, 67,18%; H, 10,17%; N, 8,97%.

**3.5.6 - Preparação do Complexo de Paládio Dinuclear (33)**<sup>61</sup>: uma mistura do 1,10-Bis-[5-(4-pentiloxifenil)-2-decanotetrazol] (28) (0,29g; 0,48 mmoles) e de  $PdCl_2$  (0,18g; 1,03 mmoles) em ácido acético glacial (12 mL) é refluxada sob nitrogênio seco por 48 horas. Após resfriar a mistura à temperatura ambiente, forma-se um precipitado que é filtrado e recristalizado em etanol. Rendimento: 40%; *p.f.* = 164-167 °C.

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 200 MHz,  $\delta$  ppm)**: 8,83 (d, 8H, sistemas aromáticos); 7,19 (d, 8H, sistemas aromáticos); 4,68 (t, 8H,  $-NCH_2$ ); 4,10 (t, 8H,  $-OCH_2$ ); 2,10 (quint., 8H,  $CH_2$  ligado a  $-NCH_2$ ); 1,87 (quint., 8H,  $CH_2$  ligado a  $-OCH_2$ ); 1,47-1,37 (m, 40H, cadeia alifática); 0,98 (t, 12H,  $-CH_3$ ).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 50 MHz,  $\delta$  ppm)**: 165,60 (carbono quaternário do anel tetrazol); 162,49 e 117,24 (carbonos quaternários do anel benzênico); 131,35 e 115,63 (carbonos  $sp^2$  do anel benzênico); 68,86 ( $-NCH_2$ ); 55,86 ( $-OCH_2$ ); 30,35-14,70 (carbonos das cadeias alifáticas).

Análise elementar (C, H, N) para  $C_{68}H_{100}N_{16}O_4Pd_2Cl_4$  (n=10), calculada: C, 52,35%; H, 6,41%; N, 14,37%, encontrada: C, 52,26%; H, 6,61%; N, 14,36%.

**3.5.7 - Preparação do Ácido 4-cianobenzóico (35)**: o mesmo foi sintetizado de acordo com método informado na literatura<sup>63</sup>, via sal de diazônio do ácido 4-aminobenzóico. *p.f.* = 215-220 °C; *p.f.* (lit.)<sup>63</sup> = 215-225 °C. Rendimento: 56 %.

**IV ( $KBr$ ,  $cm^{-1}$ )**: 2996 ( $\nu_{OH}$ ); 2230 ( $\nu_{CN}$ ); 1700 ( $\nu_{C=O}$ ); 1564 ( $\nu_{C-H}$  Ar.); 1428 ( $\delta_{OH}$  no plano); 1288 ( $\nu_{C-O}$  de dímero).

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 200 MHz,  $\delta$  ppm)**: 13,62 (singlete largo, 1H,  $-OH$ ); 8,26-8,05 (m, 4H, sistema aromático).

**3.5.8 - Preparação do 5-(4-carboxifenil)tetrazol (36)<sup>75</sup>:** em um balão de fundo redondo de 125 mL, solubilizam-se 3,0g (0,020 moles) de ácido 4-cianobenzóico, 5,3g (0,082 moles) de azida sódica e 4,36g (0,082 moles) de cloreto de amônio em 30 mL de DMF. A mistura reacional é refluxada por 6 horas e deixada esfriar. O sólido resultante é filtrado, solubilizado em água e acidificado com HCl, onde precipita o composto. O mesmo é filtrado por sucção e recristalizado em etanol / água. *p.f.* = 295 °C (dec.). Rendimento: 60%.

**IV (KBr,  $cm^{-1}$ ):** 3488-2500 ( $\nu_{N-H}$   $CN_4H$  e  $\nu_{OH}$ ); 1684 ( $\nu_{C=O}$ ); 1576 ( $\nu_{C=N}$  cíclica); 1436 ( $\nu_{C-C}$ ); 1284 ( $\nu_{N-N=N}$ ).

**RMN  $^1H$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz,  $\delta$  ppm):** 8,18 (m, 4H, sistema aromático); 4,20 (singleto largo, 1H, -NH).

**RMN  $^{13}C$  (DMSO- $d_6$ , 50 MHz,  $\delta$  ppm):** 166,64 (carbono quaternário do anel tetrazol); 155,39 (C=O); 132,97 e 128,20 (carbonos quaternários do anel benzênico); 130,31 e 127,19 (carbonos  $sp^2$  do anel benzênico).

### **3.5.9 - Preparação dos ésteres 2-alkil-5-feniltetrazolatos de alkila:**

**2-decil-5-feniltetrazolato de decila (37):** 5-(4-carboxifenil)tetrazol (36) (1,0g; 0,005 moles) foi adicionado em uma mistura de benzeno e DMF 1:1 (30 mL), em um balão de 125 mL contendo 0,58g (0,010 moles) de hidróxido de potássio. Após 15 minutos de aquecimento a 50 °C, adicionou-se 0,010 moles de 1-bromodecano. A mistura foi, então, refluxada por 20 horas. O sólido formado foi filtrado e o solvente concentrado a pressão reduzida. O resíduo obtido foi dissolvido em éter etílico e lavado com solução de bicarbonato de sódio a 5 % (2 x 100 mL). Após evaporação do solvente, obteve-se um material sólido que corresponde ao éster alquilado (37). O mesmo foi hidrolisado sem outra purificação. Rendimento: 55%.

**RMN  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz,  $\delta$  ppm):** 8,21 (q, 4H, sistema aromático); 4,66 (t, 2H, J = 7,0 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 4,35 (t, 2H, J = 6,5 Hz, -OCH<sub>2</sub>); 2,07 (quint., 2H, CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,79 (quint., 2H, CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,27 (m, 28H, cadeia alifática); 0,88 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>).

*2-hexadecil-5-feniltetrazolato de hexadecila (38)*: este composto foi preparado seguindo o método descrito para o composto (37). Rendimento: 53%.

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm)*: 8,22 (q, 4H, sistema aromático); 4,64 (t, 2H, J = 7,0 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 4,36 (t, 2H, J = 6,5 Hz, -OCH<sub>2</sub>); 2,08 (quint., 2H, CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,78 (quint., 2H, CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,26 (m, 52H, cadeia alifática); 0,89 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>).

### *3.5.10 - Preparação dos 5-(4-carboxifenil)-2-alkiltetrazóis:*

*5-(4-carboxifenil)-2-deciltetrazol (39)*: em um balão de 50 mL, colocou-se o éster (37) (0,01 moles) em 20 mL de etanol e uma solução de hidróxido de sódio (0,01 moles de NaOH em 10 mL de água). Refluxou-se por 1,5 horas e após, o solvente foi evaporado e a mistura vertida em água e acidificada com HCl. O sólido branco formado foi filtrado a vácuo e recristalizado em etanol. *p.f.* = 112-115 °C; Rendimento: 50 %.

*IV (KBr, cm<sup>-1</sup>)*: 3300-2500 (ν<sub>OH</sub>); 1686 (ν<sub>C=O</sub>); 1620 (ν<sub>C=N</sub> cíclica); 1468, 1434 e 1422 (ν<sub>C=C</sub>); 1280 (ν<sub>N=N=N</sub>).

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm)*: 8,26 (s, 4H, sistema aromático); 4,67 (t, 2H, J = 6,8 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 2,07 (quint., 2H, CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,55-1,25 (m, 14H, CH<sub>2</sub> da cadeia alifática); 0,86 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

*5-(4-carboxifenil)-2-hexadeciltetrazol (40)*: em um balão de 50 mL, colocou-se o éster (38) (0,01 moles) em 20 mL de metanol e uma solução de hidróxido de potássio (0,01 moles de KOH em 10 mL de água). Refluxou-se por 24 horas e após, o solvente foi evaporado e a mistura adicionada em água e acidificada com HCl. O sólido branco formado foi filtrado por sucção e recristalizado em etanol. *p.f.* = 155-160 °C. Rendimento: 50 %.

*IV (KBr, cm<sup>-1</sup>)*: 3300-2500 (ν<sub>OH</sub>); 1684 (ν<sub>C=O</sub>); 1622 (ν<sub>C=N</sub> cíclica); 1466, 1435 e 1420 (ν<sub>C=C</sub>); 1278 (ν<sub>N=N=N</sub>).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  ppm):** 8,26 (s, 4H, sistema aromático); 4,65 (t, 2H,  $J = 6,8$  Hz,  $-\text{NCH}_2$ ); 2,06 (quint., 2H,  $-\text{CH}_2$  ligado a  $-\text{NCH}_2$ ); 1,54-1,26 (m, 28H,  $-\text{CH}_2$  da cadeia alifática); 0,87 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).

### 3.5.11 - Preparação dos Ésteres Tetrazólicos: Método Geral<sup>76</sup>

**éster 4-heptiloxifenil-4-[5-(2-deciltetrazolil)]benzoato (43):** uma mistura de 0,36g (1,74 mmoles) do 4-heptiloxifenol, 0,61g (1,86 mmoles) de 5-(4-carboxifenil)-2-deciltetrazol (39), 0,38g (1,86 mmoles) de diciclo-hexilcarbodiimida (DCC) e 0,023g de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) em THF seco (20 mL) foi agitada por 15 horas. A mistura foi, então, filtrada e o solvente removido sob vácuo, obtendo-se um sólido branco. Purificação do mesmo por recristalização em etanol fornece o éster (43).

Os compostos (42), (44) e (45) foram preparados de acordo com este método.

**Tabela 8 - Temperaturas de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ ) e rendimentos (%) para os ésteres tetrazólicos**

Composto	R	R'	p.f. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rendimento (%)
42	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	(S)-(-)-2-metil-1-butanol	66-68	70
43	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_7\text{H}_{15}$	88-90	60
44	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_7\text{H}_{15}$	95,5-96,7	75
45	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	5-(4-Aril)-2-deciltetrazol	102-104	80

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  ppm)** para o composto (42): 8,12 (dd, 4H,  $J = 7,7$  Hz, sistema aromático); 4,59 (t, 2H,  $-\text{NCH}_2$ ); 4,10 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ); 2,00 (quint., 2H,  $\text{CH}_2$  ligado a  $-\text{NCH}_2$ ); 1,73 (m, 1H,  $-\text{CH}$ ); 1,53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  ligado a  $-\text{CH}$  e a  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 1,27-1,18 (m, 24H,  $\text{CH}_2$  cadeia alifática); 0,96 (d, 3H,  $-\text{CH}_3$  ligado a  $-\text{CH}$ ); 0,90 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$  cadeia alifática quiral); 0,80 (t, 3H,  $\text{CH}_3$  cadeia alifática do anel tetrazol).

Análise elementar (C, H, N) para  $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_2$  (composto 42), calculada: C, 71,90%; H, 9,91%; N, 11,57%, encontrada: C, 71,28%; H, 9,95%; N, 11,38%.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz,  $\delta$  ppm)** para o composto (43): 8,30 (s, 4H, sistema aromático); 7,14 (d, 2H,  $J = 8,9$  Hz, sistema aromático); 6,94 (d, 2H,  $J = 8,9$  Hz, sistema aromático); 4,67 (t, 2H,  $J = 7,1$  Hz,  $-\text{NCH}_2$ ); 3,96 (t, 2H,  $J = 6,5$  Hz,  $-\text{OCH}_2$ ); 2,08 (quint.,

2H, CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,77 (quint., 2H, CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,31-1,25 (m, 20H, CH<sub>2</sub> da cadeia alifática); 0,87 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz, δ ppm)** para o composto (43): 165,03 (carbono quaternário do anel tetrazol); 164,09 (C=O); 157,02, 144,16, 132,17 e 131,08 (carbonos quaternários dos anéis benzênicos); 130,71, 126,87, 122,34 e 115,16 (carbonos sp<sup>2</sup> dos anéis benzênicos); 68,46 (-NCH<sub>2</sub>); 53,43 (-OCH<sub>2</sub>); 31,82-14,16 (carbonos da cadeia alifática).

Análise elementar (C, H, N) para C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (composto 43), calculada: C, 71,53%; H, 8,46%; N, 10,77%, encontrada: C, 72,14%; H, 8,71%; N, 11,14%.

Análise elementar (C, H, N) para C<sub>37</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (composto 44), calculada: C, 73,50%; H, 9,27%; N, 9,27%, encontrada: C, 73,09%; H, 9,22%; N, 9,16%.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm)** para o composto (45): 8,33 (s, 4H, sistema aromático); 8,24 (d, 2H, J = 8,6 Hz, sistema aromático); 7,39 (d, 2H, J = 8,6 Hz, sistema aromático); 4,68 (t, 2H, -NCH<sub>2</sub>); 4,65 (t, 2H, -NCH<sub>2</sub>); 2,08 (quint., 4H, CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,36-1,26 (m, 28H, CH<sub>2</sub> cadeia alifática); 0,87 (t, 6H, J = 6,3 Hz, -CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz, δ ppm)** para o composto (45): 165,02 (carbono quaternário do anel tetrazol); 164,66 (C=O); 153,00, 133,10, 131,31 e 126,14 (carbonos quaternários dos anéis benzênicos); 131,45, 128,82, 127,60 e 122,90 (carbonos sp<sup>2</sup> dos anéis benzênicos); 54,10 e 53,93 (-NCH<sub>2</sub>); 32,51-1,68 (carbonos da cadeia alifática).

**3.5.12 - Preparação do 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46):** para a preparação deste composto foi utilizado o procedimento descrito no item 3.5.2. O composto foi recristalizado em benzeno/etanol, *p.f.* = 239,5-241 °C (dec.). Rendimento: 82%.

**IV (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3428 (ν<sub>OH</sub>); 3020 (ν<sub>C-H</sub> Ar.); 1614 (ν<sub>C=N</sub>); 1514, 1470 e 1414 (ν<sub>C=C</sub>); 1280 (ν<sub>N=N=N</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 200 MHz, δ ppm):** 10,30 (singlete largo, 1H, -OH); 7,95 (d, 2H, J = 8,4 Hz, sistema aromático); 7,05 (d, 2H, J = 8,4 Hz, sistema aromático); 4,65 (singlete largo, 1H, -NH);

**3.5.13 - Preparação do 5-(4-acetoxifenil)tetrazol (47)<sup>73</sup>:** dissolvem-se 10,0g (0,06 moles) do 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (46) em 30 mL de solução de hidróxido de sódio 3 M, adicionam-se 60-70g de gelo moído, seguido por 9,0g de anidrido acético. Agita-se a mistura vigorosamente por alguns minutos. O acetato separa-se em condições praticamente puras após acidificação com ácido clorídrico. O derivado acetil é coletado e recristalizado em água quente ou etanol diluído. *p.f.* = 180,5-182,0 °C. Rendimento: 97 %.

**IV (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 2714 (ν<sub>N-H</sub> CN<sub>4</sub>H); 1754 (ν<sub>C=O</sub>); 1614 (ν<sub>C=N</sub> cíclica); 1504 (ν<sub>C=C</sub>); 1440 (δ<sub>as, C-H</sub> CH<sub>3</sub>); 1364 (δ<sub>s, C-H</sub> CH<sub>3</sub>); 1216 (ν<sub>as</sub> C-O-C).

**3.5.14 - Preparação do 5-(4-acetoxifenil)-2-deciltetrazol (48):** segue-se o procedimento descrito no item 3.5.4, substituindo-se o 5-(4-alcoxifenil)tetrazol pelo derivado acetil tetrazol (47). *p.f.* = 53-54 °C. Rendimento: 60%.

**IV (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 2920 (ν<sub>as, C-H</sub> CH<sub>3</sub>); 2850 (ν<sub>s, C-H</sub> CH<sub>2</sub>); 1754 (ν<sub>C=O</sub>); 1464 (ν<sub>C=C</sub>); 1230 (ν<sub>as, C-O-C</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm):** 8,18 (d, 2H, J = 8,7 Hz, sistema aromático); 7,22 (d, 2H, J = 8,7 Hz, sistema aromático); 4,64 (t, 2H, J = 7,1 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 2,33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,05 (t, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,63 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>); 1,30 (d, 12H, -CH<sub>2</sub>); 0,88 (t, 3H, J = 6,3 Hz, -CH<sub>3</sub>).

**3.5.15 - Preparação do 5-(4-hidroxifenil)-2-deciltetrazol (49):** para a preparação deste composto segue-se o procedimento descrito no item 3.5.10. *p.f.* = 56-57 °C. Rendimento: 55%.

**IV (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3450 (ν<sub>OH</sub>); 2920 (ν<sub>as, C-H</sub> CH<sub>3</sub>); 2850 (ν<sub>s, C-H</sub> CH<sub>2</sub>); 1618 (ν<sub>C=N</sub>); 1454 (ν<sub>C=C</sub>); 1260 (ν<sub>N-N=N</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm):** 7,95 (d, 2H, J = 8,6 Hz, sistema aromático); 6,87 (d, 2H, J = 8,6 Hz, sistema aromático); 4,54 (t, 2H, J = 7,1 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 1,97 (quint., 2H, CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,27-1,18 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>); 0,79 (t, 3H, J = 6,2 Hz, -CH<sub>3</sub>).

### 3.5.16 - Preparação do éster 4-[5-(2-deciltetrazolil)]fenil-4'-deciloxibenzoato (51):

Uma mistura do ácido 4-deciloxibenzóico (50) (0,92g; 3,0 mmoles), 5-(4-hidroxifenil)-2-deciltetrazol (49) (1,0g; 3,0 mmoles), dicitlo-hexilcarbodiimida (0,68g; 3,0 mmoles) e 4-dimetilaminopiridina (0,041g) em THF seco (30 mL) foi agitada por 6 dias à temperatura ambiente. A mistura foi, então, filtrada e o solvente evaporado, obtendo-se um sólido. Purificação do mesmo por recristalização em etanol, fornece o produto desejado (51). Rendimento: 60 %.

*Temperaturas de transição:* K 69,8 (S<sub>c</sub>) 74 N 80 I.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm):** 8,15-8,04 (dd, 4H, J = 8,4 Hz, sistema aromático); 7,25 (d, 2H, J = 8,7 Hz, sistema aromático); 6,89 (d, 2H, J = 8,7 Hz, sistema aromático); 4,55 (t, 2H, J = 7,1 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 3,95 (t, 2H, J = 6,5 Hz, -OCH<sub>2</sub>); 1,97 (quint., 2H, CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,74 (quint., 2H, CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,27-1,17 (m, 28H, CH<sub>2</sub> da cadeia alifática); 0,82-0,75 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz, δ ppm):** 165,30 (carbono quaternário do anel tetrazol); 165,06 (C=O); 164,32, 153,26, 125,75 e 121,89 (carbonos quaternários dos anéis benzênicos); 132,98, 128,69, 123,01 e 115,00 (carbonos sp<sup>2</sup> dos anéis benzênicos); 68,99 (-NCH<sub>2</sub>); 53,88 (-OCH<sub>2</sub>); 32,52-14,75 (carbonos da cadeia alifática).

Análise elementar (C, H, N) para C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, calculada: C, 72,59%; H, 8,89%; N, 9,96%, encontrada: C, 72,85%; H, 9,16%; N, 10,04%.

### 3.5.17 - Preparação do diéster 1,4-Bis-{4-[5-(2-deciltetrazolil)]benzoiloxi} benzeno (52):

Uma mistura de 0,8g (2,42 mmoles) de 5-(4-carboxifenil)-2-deciltetrazol (39), 0,13g (1,21 mmoles) de hidroquinona, 0,5g (2,42 moles) de dicitlo-hexilcarbodiimida e 0,0302g de 4-dimetilaminopiridina em THF seco (25 mL) foi agitada por 24 horas. A mistura foi

filtrada e o solvente evaporado no evaporador rotatório, formando um produto sólido. O mesmo foi purificado por recristalização em etanol. Rendimento: 57%.

*Temperaturas de transição: K 166,5 N 184 I*

*IV (KBr,  $cm^{-1}$ ):* 2918 ( $\nu_{as, C-H}$  CH<sub>3</sub>); 2850 ( $\nu_s, C-H$  CH<sub>2</sub>); 1736 ( $\nu_{C=O}$ ); 1510 ( $\nu_{C=C}$ ); 1278 ( $\nu_{N=N}$ ).

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz,  $\delta$  ppm):* 8,34 (s, 8H, sistema aromático); 7,34 (s, 4H, sistema aromático); 4,69 (t, 4H, J = 7,0 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 2,10 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>); 1,39-1,28 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>); 0,89 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>).

Análise elementar (C, H, N) para C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, calculada: C, 68,66%; H, 7,35%; N, 15,25%, encontrada: C, 68,51%; H, 7,93%; N, 15,21%.

**3.5.18 - Preparação dos diésteres  $\alpha, \omega$ -Bis-[4-(2-deciltetrazolil-5-benzoiloxi)]-alcanos:**  
*diéster 1,2-Bis-[4-(2-deciltetrazolil-5-benzoiloxi)]-etano (53):* uma mistura de 0,8g (2,42 mmoles) de 5-(4-carboxifenil)-2-deciltetrazol (39), 0,075g (1,21 mmoles) de etilenoglicol, 0,5g (2,42 moles) de diciclo-hexilcarbodiimida e 0,0302g de 4-dimetilaminopiridina em THF seco (25 mL) foi agitada por 24 horas. A mistura foi filtrada e o solvente evaporado no evaporador rotatório, formando um produto sólido. O mesmo foi purificado por recristalização em etanol. *p.f.* = 139-142,5 °C. Rendimento: 57%.

*IV (KBr,  $cm^{-1}$ ):* 2920 ( $\nu_{as, C-H}$  CH<sub>3</sub>); 2850 ( $\nu_s, C-H$  CH<sub>2</sub>); 1716 ( $\nu_{C=O}$ ); 1466 ( $\nu_{C=C}$ ); 1272 ( $\nu_{N=N}$ ).

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz,  $\delta$  ppm):* 8,14 (dd, 8H, J = 8,4 Hz, sistema aromático); 4,65 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>); 4,59 (t, 4H, J = 7,1 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 1,99 (quint., 4H, -CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,29-1,18 (m, 28H, CH<sub>2</sub>); 0,79 (t, 6H, J = 6,3 Hz, -CH<sub>3</sub>).

Análise elementar (C, H, N) para C<sub>38</sub>H<sub>54</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, calculada: C, 66,47%; H, 7,87%; N, 16,32%, encontrada: C, 66,58%; H, 8,39%; N, 15,59%.



*diéster 1,6-Bis-[4-(2-deciltetrazolil-5-benzoiloxi)]-hexano (54)*: para a preparação deste composto, seguiu-se o método usado para a síntese do diéster (53).

*p. f.* = 119-125 °C. Rendimento: 60 %.

*IV (KBr, cm<sup>-1</sup>)*: 2918 ( $\nu_{\text{as, C-H CH}_3}$ ); 2852 ( $\nu_{\text{s, C-H CH}_2}$ ); 1718 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1464 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1270 ( $\nu_{\text{N=N}}$ ).

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz,  $\delta$  ppm)*: 8,13 (dd, 8H, J = 8,4 Hz, sistema aromático); 4,66 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>); 4,57 (t, 4H, J = 7,1 Hz, -NCH<sub>2</sub>); 1,99 (quint., 4H, -CH<sub>2</sub> ligado a -NCH<sub>2</sub>); 1,28-1,17 (m, 38H, CH<sub>2</sub>); 0,78 (t, 6H, J = 6,3 Hz, -CH<sub>3</sub>).

### 3.6 - Síntese de Novos Cristais Líquidos Derivados da Di-hidropiridazinona

**3.6.1 - Preparação do Ácido 4-(2,4-di-hidroxifenil)-4-oxobutanóico (56)<sup>77</sup>**: anidrido succínico (20g; 0,2 moles) foi lentamente adicionado a 22g (0,2 moles) de resorcinol (55) e 54g (0,4 moles) de AlCl<sub>3</sub> anidro em 300 mL de nitrobenzeno, e a mistura foi aquecida em um banho de água por 6 horas e após, deixada em repouso por 48 horas à temperatura ambiente. A mistura foi vertida em gelo e HCl, formando um sólido esverdeado, que foi filtrado e lavado com hexano a quente, para remoção do nitrobenzeno. O produto foi purificado por recristalização em água, onde formaram-se cristais marrom escuros e brilhantes, de *p. f.* = 199,5-201,5 °C. Rendimento: 46 %.

*RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 60 MHz,  $\delta$  ppm)*: 7,90 (d, 1H, sistema aromático); 6,50 (d, 2H, sistema aromático); 3,38 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>); 2,70 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>).

#### 3.6.2 - Preparação dos Ácidos 4-(2-hidroxi-4-alcoxifenil)-4-oxobutanóicos:

**Ácido 4-(2-hidroxi-4-dodeciloifenil)-4-oxobutanóico (58)**: uma mistura de 12g (0,057 moles) do ácido (56), 15,8g (0,114 moles) de carbonato de potássio e 14,2g (0,057 moles) de brometo de dodecila em ciclo-hexanona (100 mL) foi refluxada por 56 horas. Após, a mesma foi filtrada e o solvente concentrado no evaporador rotatório, formando um sólido. Destilou-se a vácuo para retirar o excesso de brometo de dodecila e deixou-se o resíduo em

etanol, onde formou-se um sólido que foi filtrado por sucção, apresentando um rendimento de 20 %. *p.f.* = 66,6-68,6 °C.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm):** 7,79 (d, 1H, sistema aromático); 6,49-6,37 (m, 2H, sistema aromático); 3,97 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>); 3,23 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 2,61 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 1,75 (quint. 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) 1,51-1,13 (m, 18H, -CH<sub>2</sub> da cadeia alifática); 0,82 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

**Ácido 4-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4-oxobutanóico (57):** para a preparação deste composto foi utilizado-se o método descrito para o composto (58).

*P. f.* = 52,1-55,0 °C. Rendimento: 30%.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm):** 11,67(s,1H, -OH), 7,79 (d, 1H, sistema aromático); 6,35 (m, 2H, sistema aromático); 4,00 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>); 3,25 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 2,62 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 1,79 (quint. 2H, -CH<sub>2</sub>-); 1,55-1,13 (m, 12H, -CH<sub>2</sub> da cadeia alifática); 0,80 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

### 3.6.3 - Preparação dos Ácidos 4-(2,4-dialcoxifenil)-4-oxobutanóicos:

**Ácido 4-(2,4-dideciloxifenil)-4-oxobutanóico (59):** para a preparação deste composto foi utilizado-se o método descrito para o composto (58).

*p. f.* = 38,7-44,0 °C. Rendimento: 20%.

**RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz, δ ppm):** 7,77 (d, 1H, sistema aromático); 6,35 (m, 2H, sistema aromático); 3,99 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>); 3,23 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 2,61 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 1,79-1,13 (m, 44H, -CH<sub>2</sub> da cadeia alifática); 0,80 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**Ácido 4-(2,4-ditrideciloxifenil)-4-oxobutanóico (60):** para a preparação deste composto foi utilizado-se o método descrito para o composto (58).

*p. f.* = 52,8-54,8 °C. Rendimento: 18%.

*RMN <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz, δ ppm):* 7,79 (d, 1H, sistema aromático); 6,37 (m, 2H, sistema aromático); 3,97 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>); 3,21 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 2,62 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 1,77-1,12 (m, 32H, -CH<sub>2</sub> da cadeia alifática); 0,82 (t, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**3.6.4 - Preparação das 4,5-Dihidro-6-(2-hidroxi-4-alcoxifenil)-3(2H)-piridazinonas<sup>49</sup>:**  
*4,5-Dihidro-6-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-3(2H)-piridazinona (62):* 1,0g (2,6 mmoles) do ácido monoalquilado (58), 0,13g (2,6 mmoles) de hidrato de hidrazina e 30 mL de etanol foram refluxados com agitação por 5 horas. Obteve-se uma solução escura, que após esfriar à temperatura ambiente, formou cristais. Os mesmos foram filtrados por sucção e recristalizados em etanol. Rendimento: 77 %.

*Temperaturas de transição:* K 134,7 S<sub>C</sub> 151,7 S<sub>A</sub> 159,1 I.

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm):* 11,69 (s, 1H, -OH); 9,06 (s, 1H, -NH); 7,22 (d, 1H, sistema aromático); 6,33 (m, 2H, sistema aromático); 3,87 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>); 2,97 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 2,53 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 1,69 (quint., 2H, -CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,34-1,17 (m, 20H, -CH<sub>2</sub> da cadeia alifática); 0,79 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

*4,5-Dihidro-6-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-3(2H)-piridazinona (61):* para a preparação deste composto foi seguido o método descrito para o composto (62).

*p. f.* = 157-160 °C. Rendimento: 67%.

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm):* 11,67 (s, 1H, -OH); 9,06 (s, 1H, -NH); 7,20 (d, 1H, J = 8,2 Hz, sistema aromático); 6,36 (m, 2H, J = 8,4 Hz, sistema aromático); 3,88 (t, 2H, J = 6,3 Hz, -OCH<sub>2</sub>); 2,95 (t, 2H, J = 7,8 Hz, -CH<sub>2</sub>); 2,55 (t, 2H, J = 7,8 Hz, -CH<sub>2</sub>); 1,77-1,66 (m, 2H, CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,35-1,18 (m, 8H, cadeia alifática); 0,81 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

**3.6.5 - Preparação das 4,5-Dihidro-6-(2,4-dialcoxifenil)-3(2H)-piridazinonas:**

*4,5-Dihidro-6-(2,4-dideciloxifenil)-3(2H)-piridazinona (63):* para a preparação deste composto foi seguido o método descrito para o composto (62).

*p. f.* = 115,8-118,8 °C. Rendimento: 65%.

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm)*: 8,80 (s, 1H, -NH); 7,39 (d, 1H, J = 8,2 Hz, sistema aromático); 6,47 (m, 2H, J = 8,4 Hz, sistema aromático); 3,96 (t, 4H, J = 6,3 Hz, -OCH<sub>2</sub>); 2,95 (t, 2H, J = 7,8 Hz, -CH<sub>2</sub>); 2,51 (t, 2H, J = 7,8 Hz, -CH<sub>2</sub>); 1,90-1,71 (m, 4H, -CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,41-1,27 (m, 31H, cadeia alifática); 0,88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

*4,5-Dihidro-6-(2,4-ditrideciloifenil)-3(2H)-piridazinona (64)*: para a preparação deste composto foi seguido o método descrito para o composto (62).

*p. f.* = 121-123 °C. Rendimento: 63%.

*RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, δ ppm)*: 8,71 (s, 1H, -NH); 7,38 (d, 1H, J = 8,2 Hz, sistema aromático); 6,48 (m, 2H, J = 8,4 Hz, sistema aromático); 3,94 (t, 4H, J = 6,3 Hz, -OCH<sub>2</sub>); 2,93 (t, 2H, J = 7,8 Hz, -CH<sub>2</sub>); 2,52 (t, 2H, J = 7,8 Hz, -CH<sub>2</sub>); 1,85-1,65 (m, 4H, -CH<sub>2</sub> ligado a -OCH<sub>2</sub>); 1,39-1,25 (m, 43H, cadeia alifática); 0,86 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. LUCKHURST, G. R.; GRAY, G. M. *The Molecular Physics of Liquid Crystals. Academic Press, 1979*
2. PRIESTLEY, E. B. *Introduction to Liquid Crystal. Plenum, New York, 1979.*
3. KELKER, H. Survey of the Early History of Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**,1-43,1988.
4. DE GENNES, P. G.; PROST, J. *The Physics of Liquid Crystals. Oxford University Press, 1993.*
5. CHANDRASEKHAR, S. *Liquid Crystals. Cambridge University Press, 1992.*
6. ESPINET, P. et al. Transition metal liquid crystals: advanced materials within the reach of the coordination chemist. *Coord. Chem. Rev.*, **117**, 215-274, 1992.
7. GIROUD-GODQUIN, A-M.; MAITLIS, P. M. Metallomesogens: metal complexes in organized fluid phases. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 375-402, 1991.
8. KLÉMAN, M. *Points, Lines and Walls In Liquid Crystals, Magnetic Systems and Various Ordered Media. John Wiley & Sons, 1983.*
9. KHOO, I-C. *Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena. John Wiley & Sons, Inc., 1995.*
10. MEYER, R. B.; LIÉBERT, L.; STRZELECKI, L.; KELLER, J. Ferroelectric Liquid Crystals. *J. Phys. Lett.*, **36**, L-69, 1975.
11. BRUCE, D. W.; O'HARE, D. *Inorganic Materials. John Wiley & Sons, 1992.*

12. HARAMOTO, Y.; KAMOGAWA, H. New ferroelectric liquid-crystal compounds: (+)-4-(5-alkyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl 4-(2-methylbutoxy)benzoate. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, **5**, 4, 117-122, 1988.
13. HARAMOTO, Y.; KAMOGAWA, H. Optical properties of new ferroelectric liquid crystal materials: (+)-4-(2-methylbutyloxycarbonyl)4-(5-alkyl-1,3-dioxan-2-yl) benzoate. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **173**, 89-93, 1989.
14. FREIESLEBEN, D. et al. Metal complexes of biologically important ligands, LXXVIII. Synthesis of palladium complexes of ferrocenylsubstituted amino acid derivatives. *Can. J. Chem.*, **73**, 1164-1174, 1995.
15. BEYER, H.; WALTER, W. Handbook of Organic Chemistry. *Prentice Hall*, 1996.
16. JURCZAK, J.; GOLEBIOWSKI, A. Optically active N-protected  $\alpha$ -amino aldehydes in organic synthesis. *Chem. Rev.*, **89**, 149-164, 1989.
17. STORK, G.; TAKAHASHI, T. Chiral synthesis of prostaglandins (PGE<sub>1</sub>) from D-glyceraldehyde. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1275-1276, 1977.
18. ROKACH, J. et al. Synthesis of leukotrienes - new synthesis of natural leukotriene A<sub>4</sub>. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 979-982, 1981.
19. KONOSU, T.; OIDA, S. Enantiocontrolled synthesis of the antifungal  $\beta$ -lactama (2R, 5S)-2-(hydroxymethyl)clavam. *Chem. Pharm. Bull.*, **39**, 9, 2212-2215, 1991.
20. BOECKMAN, Jr., R. K.; NAPIER, J. J.; THOMAS, E. W.; SATO, R. I. Stereocontrol in the intramolecular Diels-Alder reaction. 5. Preparation of a tetracyclic intermediate for ikarugamycin. *J. Org. Chem.*, **48**, 4152-4154, 1983.

21. PAOLUCCI, C.; MAZZINI, C.; FAVA, A. Dihydro- and Tetrahydrofuran building blocks from 1,4:3,6-dianhydrohexitols. 2. Synthesis of acetal, alcohol, diol, epoxide, hydrocarbon, and lactone pheromones. *J. Org. Chem.*, **60**, 169-175, 1995.
22. JURCZAK, J.; PIKUL, S.; BAUER, T. (*R*)- and (*S*)-2,3-*O*-isopropylidenglyceraldehyde in stereoselective organic synthesis. *Tetrahedron*, **42**, 2, 447-488, 1986.
23. SOERENS, D. et al. Study of the Pictet-Spengler reaction in aprotic media: synthesis of the  $\beta$ -galactosidase inhibitor, pyridindolol. *J. Org. Chem.*, **44**, 535-545, 1979.
24. BAER, E.; FISCHER, H. O. L. Studies on acetone-glyceraldehyde IV. Preparation of *d*(+)-acetone glycerol. *J. Biol. Chem.*, **128**, 463-473, 1939.
25. CHITTENDEN, G. J. F. Isopropylideneation of *D*-mannitol under neutral conditions. *Carbohydr. Res.*, **87**, 219-226, 1980.
26. DEBOST, J-L.; GELAS, J.; HORTON, D. Selective preparation of mono- and diacetals of *D*-mannitol. *J. Org. Chem.*, **48**, 1381-1382, 1983.
27. KIERSTEAD, R. W. et al.  $\beta_1$ -Selective adrenoceptor antagonists. 1. Synthesis and  $\beta$ -adrenergic blocking activity of a series of binary (aryloxy) propanolamines. *J. Med. Chem.*, **26**, 1561-1569, 1983.
28. KUSZMANN, J.; TOMORI, E.; MEERWALD, I. The synthesis of 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene-*D*-mannitol: a comparative study. *Carbohydr. Res.*, **128**, 87-99, 1984.
29. GOLDING, B. T.; IOANNOU, P. V. Rapid syntheses of 3-*O*-benzyl-*sn*-glycerol and 2-*O*-benzylglycerol. *Synthesis*, 423-424, 1977.

30. APARICIO, F. J. L.; CUBERO, I. I.; OLEA, M. D. P. Configurational reassignment of some derivatives of 2-C-methylpent-2-enonic acids. *Carbohydr. Res.*, **115**, 250-253, 1983.
31. BUTLER, R. N. Tetrazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, **5**, 4A, 791-838, 1984.
32. FINNEGAN, W. G.; HENRY, R. A.; LOFQUIST, R. An improved synthesis of 5-substituted tetrazoles. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3908-3911, 1958.
33. MEYER, E. Metalomesógenos: síntese e comportamento. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.
34. HUDSON, S. A.; MAITLIS, P. M. Calamitic metallomesogens: metal-containing liquid crystals with rodlike shapes. *Chem. Rev.*, **93**, 861-885, 1993.
35. LEVELUT, A. M. et al. X-ray investigations on a homologous series of mesogenic azo compounds complexed with palladium (II). *Liq. Cryst.*, **19**, 2, 241-249, 1995.
36. GHEDINI, M. et al. New liquid crystalline compounds containing transition metals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **151**, 75-91, 1987.
37. GHEDINI, M.; LICOCCHIA, S.; ARMENTANO, S.; BARTOLINO, R. Transition metal complexes with ordered mesophases: cyclopalladated compounds of (*p*-ethoxyphenylazo)-*p*-phenyl heptanoate. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **108**, 269-275, 1984.
38. GHEDINI, M.; LONGERI, M.; BARTOLINO, R. Transition metals complexed to ordered mesophases: palladium-azo complexes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **84**, 207-211, 1982.



39. VERSACE, C. C. et al. Textural and calorimetric investigations on a homologous series of mesogenic azocompounds complexed with palladium (II). *Liq. Cryst.*, **8**, 4, 481-497, 1990.
40. MARCOS, M.; ROS, M.B.; SERRANO, J. L. Mesogenic behaviour of two series of orthopalladated polar imine derivatives and their organic ligands (II). *Liq. Cryst.*, **3**, 8, 1129-1136, 1988.
41. CIRIANO, M. A. et al. Structural studies of mesogenic orthopalladated imine derivatives. *Journal of Molecular Structure*, **196**, 327-341, 1989.
42. BARBERÁ, J. et al. New organometallic liquid crystals I. Orthopalladated imine derivatives. *Liq. Cryst.*, **2**, 6, 833-842, 1987.
43. PRAEFCKE, K.; SINGER, D.; GÜNDOGAN, B. Multi-nuclear palladium organyls-novel structures and properties of disc-like metallomesogens. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **223**, 181-195, 1992.
44. PRAEFCKE, K. et al. On the molecular and mesophases structures of disc-like tetrapalladium liquid crystals. *Liq. Cryst.*, **18**, 6, 857-865, 1995.
45. USOL'TSEVA, N. et al. On the nematic-nematic phase transition in mixtures composed of sheet-shaped palladium organyls and apolar organic solvents. *Liq. Cryst.*, **20**, 6, 731-739, 1996.
46. USOL'TSEVA, N.; PRAEFCKE, K.; SINGER, D.; GÜNDOGAN, B. Lyotropic phase behaviour of disc-shaped tetra-palladium organyls in apolar organic solvents. *Liq. Cryst.*, **16**, 4, 601-616, 1994.
47. JACOBS, T. L. Pyridazines. *Heterocyclic Compounds*, **6**, 101-135, 1957.

48. BREUKELMAN, S. P.; MEAKINS, G. D.; ROE, A. M. Preparation and some reactions of 4- and 5-aryl-4,5-dihydropyridazin-3(2H)-ones. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1627-1635, 1985.
49. COATES, W. J.; MCKILLOP, A. One-pot preparation of 6-substituted 3(2H)-pyridazinones from ketones. *Synthesis*, 334-342, 1993.
50. SCHMID, C. R. et al. Synthesis of 2,3-O-isopropylidene-D-glyceraldehyde in high chemical and optical purity: observations on the development of a practical bulk process. *J. Org. Chem.*, **56**, 4056-4058, 1991.
51. GALLARDO, H.; SILVA, F. C. A study of the effect of a lateral methoxy group on the transition temperature of the liquid crystalline phases of 4'-(4-n-heptyloxybenzoyloxy)benzilidene-4-n-alkoxyanilines series. *J. Chem. Soc. Perkins Trans II*, 319, 1987.
52. WILLY, W. E.; BINSCH, G.; ELIEL, E. L. Conformational analysis. XXIII. 1,3-Dioxolanes. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5394-5402, 1970.
53. a) ANTEUNIS, M.; ALDERWEIRELDT, F. (N.M.R. experiments on ketals). III. P.M.R. spectrum and conformations of the glycolketal of 1,2-propanediol with acetone and acetaldehyde. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **73**, 889-897, 1964. b) ANTEUNIS, M.; ALDERWEIRELDT, F. (N.M.R. experiments on ketals). IV. P.M.R. spectra and conformations of the dioxolanes of 2,3-butanediol and acetophenone. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **73**, 903-909, 1964. c) ALDERWEIRELDT, F.; ANTEUNIS, M. (N.M.R. experiments on ketals). V. The conformation of 2-substituted 1,3-dioxolanes. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **74**, 488-505, 1965.
54. ALTONA, C.; VAN DER VEEK, A. P. M. (Conformation of non-aromatic ring compounds-XLIV). NMR spectra and dipole moments of some 2-substituted 1,3-dioxolanes. *Tetrahedron*, **24**, 4377-4391, 1968.

55. GALLARDO, H.; MERLO, A. A.; TAYLOR, T. R. New chiral liquid crystal compounds: (*S*)-(+)-4-[4-(methyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-phenyl-4-*n*-alkoxybenzoates and 4-*n*-alkoxycinnamates. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **281**, 73-78, 1996.
56. MORRISON, R.; BOYD, R. Química Orgânica. *Fundação Calouste Gulbenkian*, 12<sup>a</sup> Ed., 1995. MORRISON, R.; BOYD, R. Química Orgânica. *Fundação Calouste Gulbenkian*, 12<sup>a</sup> Ed., 1995.
57. BUTLER, R. N.; GARVIN, V. C. A study of annular tautomerism, interannular conjugation, and methylation reactions of *ortho*-substituted-5-aryltetrazoles using carbon-13 and hydrogen-1 NMR spectroscopy. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 390-393, 1981.
58. GHEDINI, M.; MORRONE, S.; NEVE, F.; PUCCI, D. Cyclopalladated azo- and azoxybenzene mononuclear complexes. *Gazzeta Chimica Italiana*, **126**, 511-515, 1996.
59. WU, L. P. et al. Syntheses, structures and properties of palladium (II) complexes with photochromic 4-methoxyazobenzene. *Inorganica Chimica Acta*, **248**, 147-152, 1996.
60. CRISPINI, A. et al. Mesomorphic behaviour, single crystal and low angle variable temperature x-ray diffraction studies of the chloro-bridged cyclopalladated dimer obtained from 4,4'-hexyloxyazobenzene. *Liq. Cryst.*, **20**, 1, 67-76, 1996.
61. VILA, J. M. et al. Cyclometallated complexes of bis(*N*-benzylidene)-1,4-phenylenediamines. Synthesis and crystal structure of [1,4-{Pd[2,3,4-(MeO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>HC(H)=N](Br)}<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: a novel tetranuclear cyclometallated palladium(II) complex. *J. Organomet. Chem.*, **426**, 267-277, 1992.
62. PRAEFCKE, K.; ECKERT, A.; BLUNK, D. Core-halogenated, helical-chiral triphenylene-based columnar liquid crystals. *Liq. Cryst.*, **22**, 2, 113-120, 1997.

63. MILLER, R. H.; GISVOLD, O. An improved procedure for the preparation of *p*-cyanobenzoic acids. *J. Am. Pharm. Assoc.*, **42**, 367-369, 1953.
64. MARCH, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. John Wiley & Sons, 4<sup>a</sup> Ed., 1992.
65. MARCOS, M.; SERRANO, J. L.; SIERRA, T.; GIMÉNEZ, M. J. Ferroelectric metallomesogenic palladium (II) complexes derived from bidentate Schiff bases. *Chem. Mater.*, **5**, 1332-1337, 1993.
66. DEMUS, D.; ZASCHKE, H. Flüssige Kristalle in Tabellen II. *Verlag*, 1984.
67. GRAY, G. W.; GOODBY, J. W. *Smetic Liquid Crystals - Textures and Structures*. Heyden and Son, Inc., 1984.
68. GALLARDO, H.; BEGNINI, I. M.; VENCATO, I. 5-(4-Hydroxyphenyl)tetrazole-Water (2/3). *Acta Cryst.*, **C53**, 143-144, 1997.
69. GALLARDO, H.; MEYER, E.; VENCATO, I. 5-(2,4-Dihydroxyphenyl)tetrazole sesquihydrate. *Acta Cryst.*, **C51**, 2430-2432, 1995.
70. BALDWIN, J. J. et al. Synthesis of (*R*)- and (*S*)-epichlorohydrin. *J. Org. Chem.*, **43**, 25, 4876-4878, 1978.
71. HIRTH, G.; WALTHER, W. 194. Synthèse des (*R*)- et (*S*)-*O*-isopropylidène-1,2-glycérols. Détermination de la pureté optique. *Helv. Chim. Acta.*, **68**, 1863-1871, 1985.
72. MERLO, A. A. Síntese de cristais líquidos ferroelétricos e precursores quirais derivados do (*S*)-(-)-lactato de etila. Tese, Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.
73. VOGEL'S. *Textbook of Practical Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 5<sup>a</sup> Ed., 1989.

- 
74. VOGEL, A. I. Química Orgânica, *Ao Livro Técnico S. A.*, 1971.
75. DOS PASSOS, G. E. Síntese de derivados de 2,5-dissubstituídos 1,3,4-oxadiazóis como unidade mesogênica. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.
76. HALL, A. W. et al. Synthesis and evaluation of a series of novel 2-substituted poly(allyl alcohol) side chain liquid crystalline oligomers exhibiting ferroelectricity. *Liq. Cryst.*, **20**, 4, 437-447, 1996.
77. DESAI, R. D.; FIGUEREDO, F. The Friedel-Crafts reaction. VII. The action of phthalic and succinic anhydrides on resorcinol derivatives. *C. A.*, **36**, 4812<sup>6</sup>, 1942.