

## INTRODUÇÃO

Substâncias orgânicas que apresentam em sua estrutura heterociclos isoxazóis ou isoxazolininas (Figura 1) têm grande aplicação em produtos biológicos tais como bactericidas e fungicidas<sup>1</sup> ou na área tecnológica, como semicondutores, e tem sido reportado como indutores de mesofases<sup>2</sup>.

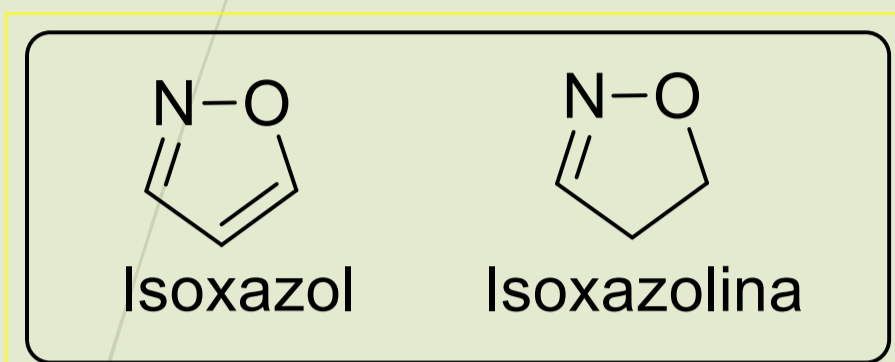


Figura 1: Estrutura dos anéis Isoxazol e Isoxazolinina.

Dentre as diversas metodologias descritas na literatura para obtenção do núcleo isoxazol, destacam-se a reação entre  $\beta$ -dicetonas e excesso de hidroxilamina e a oxidação de anéis isoxazolinínicos obtidos pela reação de ciclo-adição [3+2] 1,3-dipolar entre óxidos de nitrila e alcenos. Porém, esses métodos acabam sendo restritos a poucos substratos ou exigindo muitos passos reacionais. Como alternativa a esses métodos, outra rota utilizada para a síntese de isoxazóis é a cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre cloretos de oximoíla com alcinos, gerando diretamente o anel isoxazol. Nessa reação o iodeto de cobre pode ser utilizado como catalisador, gerando como produto preferencial o regioisomêro 3,5-dissubstituído<sup>3</sup>.

Neste trabalho é proposta a síntese de novas moléculas derivadas do 3-aryl isoxazol, contendo os substituintes nas posições *meta* e *para* do anel benzênico (Figura 2), que podem apresentar propriedades mesomórficas. Visando a diminuição das etapas reacio-nais para a obtenção de derivados de isoxazol, será apresentado o método de obtenção de isoxazóis através da cicloadição catalisada de cloretos de oximoíla com alcinos utilizando como catalisador CuI.

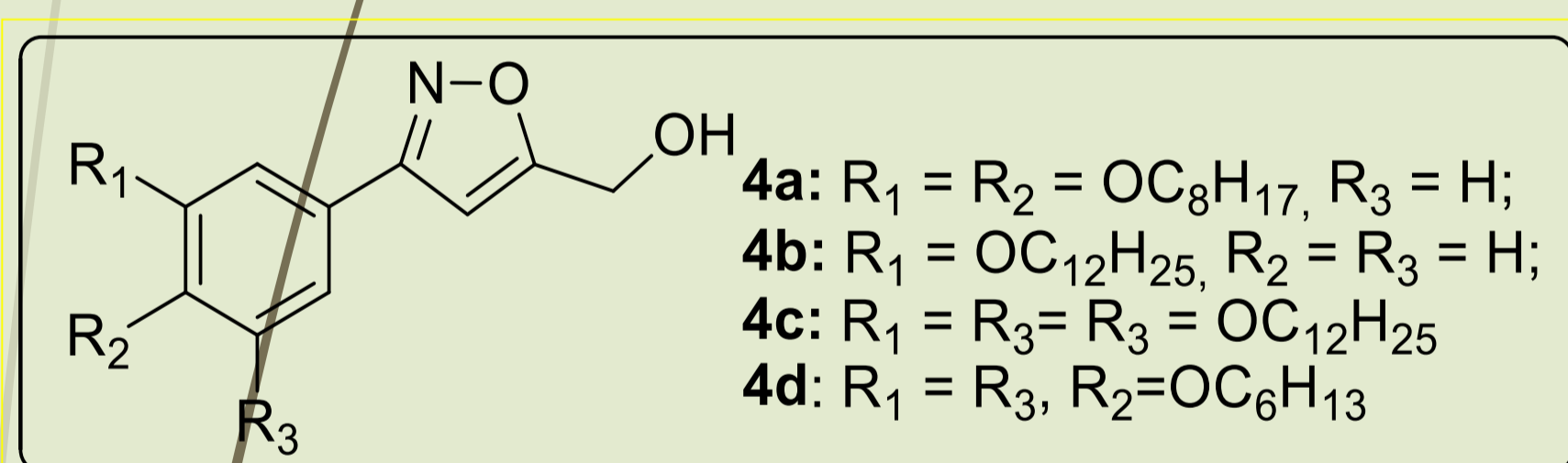
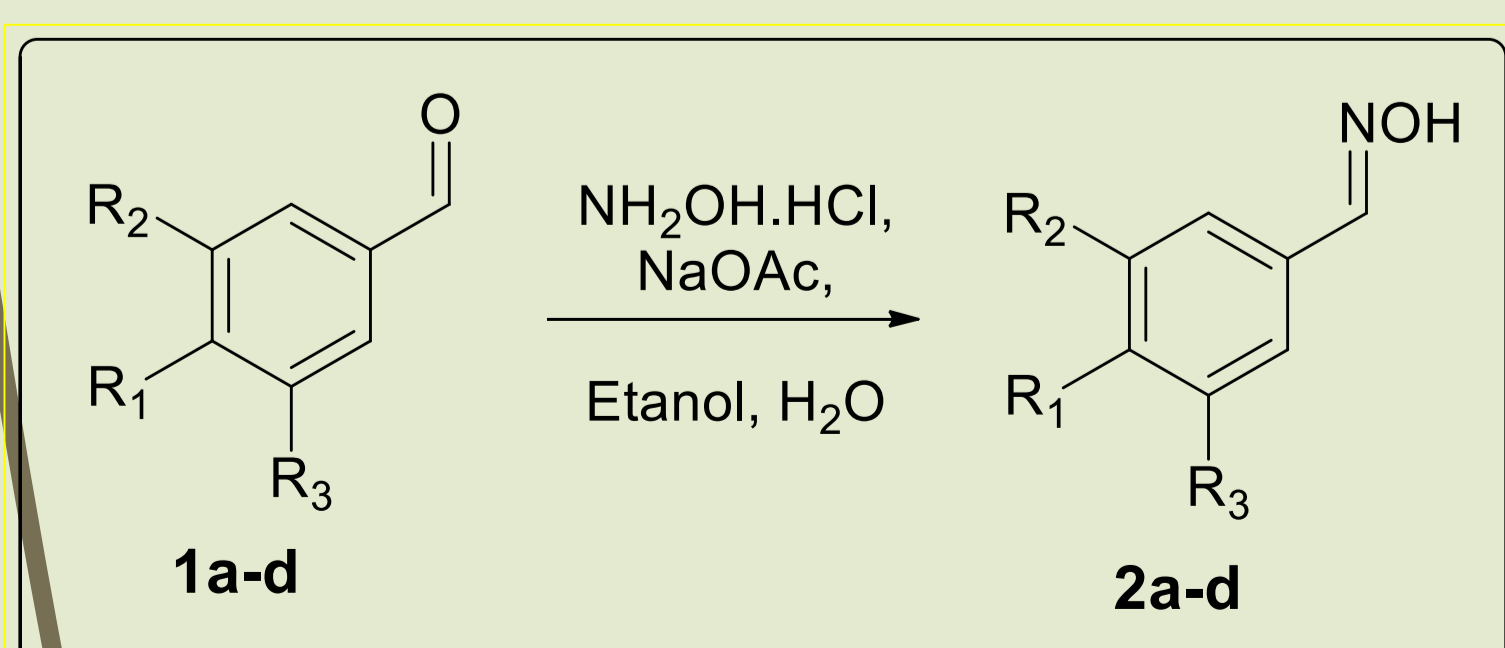


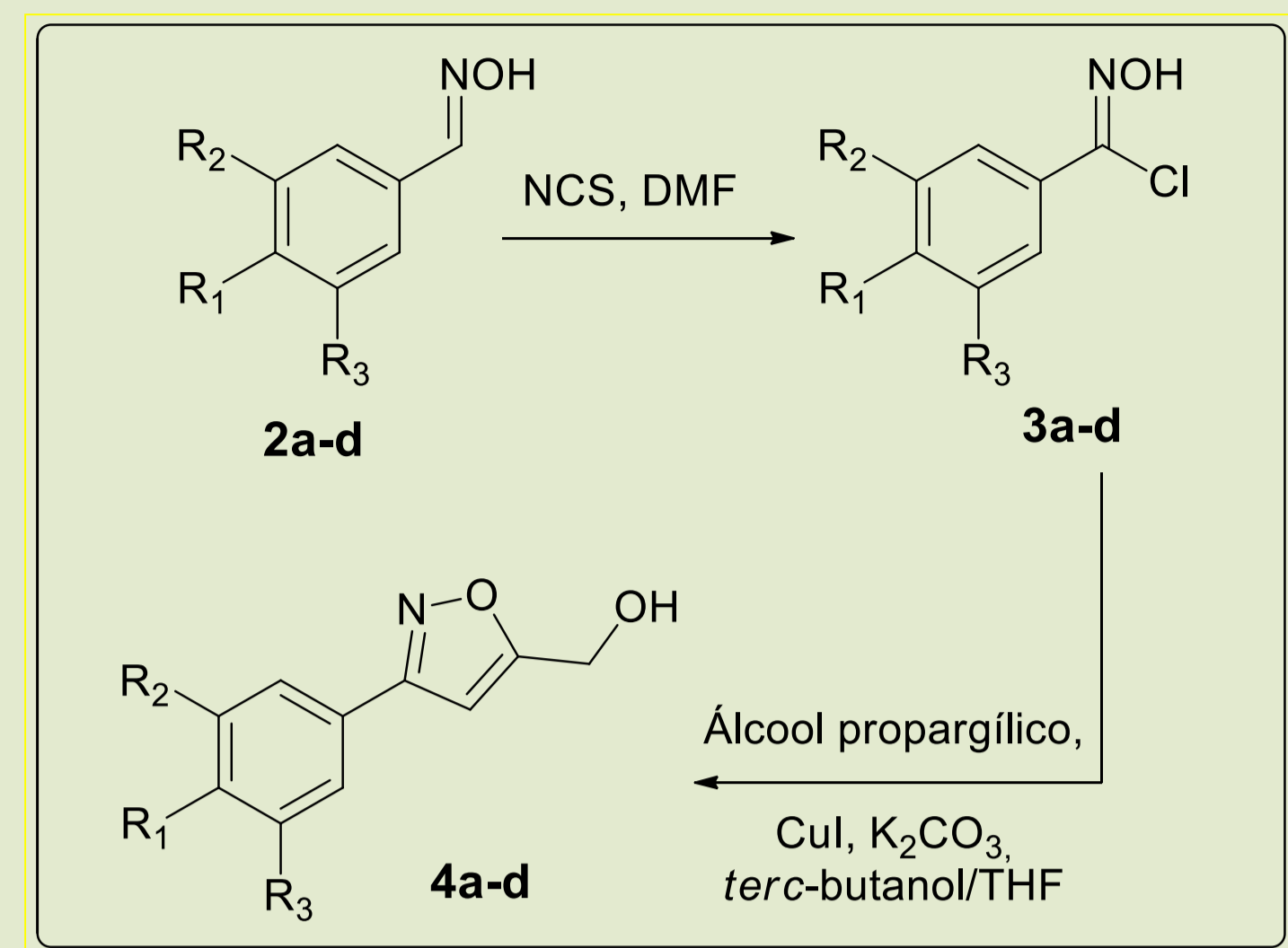
Figura 2: Morfologia das moléculas alvo.

## Resultados e Discussão

O processo utilizado para obtenção dos isoxazóis, inicia-se com a preparação das oximas (**2a-d**) a partir dos aldeídos (**1a-d**), Esquema 1. Em seguida, é realizada uma cloração onde há a troca do hidrogênio imínico por um átomo de cloro que apresenta uma reatividade considerável e que deixa a molécula propícia para ocorrer a formação do anel isoxazol. O cloreto de oxima (**3a-c**) adquirido no processo anterior foi usado para se obter o núcleo isoxazol através do procedimento de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar catalisada por CuI que promove a formação dos isoxazóis 3,5-dissubstituídos (**4a-d**), conforme o Esquema 2. (37)



Esquema 1: Síntese das oximas 2a-d.



Esquema 2: Rota sintética para obtenção do Isoxazol.

Os compostos **4a-d** apresentaram comportamento mesomórfico e foram analisadas por DSC e MOLP. A Tabela 1 exibe o comportamento térmico dos isoxazóis **4a-d**, nela observa-se que a mesofase depende do número de cadeias alquílicas e do seu tamanho. Através da avaliação das texturas obtidas por MOLP observa-se que a presença de dois grupos alquílicos como substituintes no anel benzênico leva ao surgimento de mesofases colunares (Figura 3a e b), enquanto uma cadeia leva ao surgimento de mesofases esméicas (Figura 3c e d).

Tabela 1: Dados térmicos dos produtos 4a-d.

CL	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Rend.	Comportamento Térmico (°C)
4a	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	54%	K 50 Col <sub>h</sub> 59-62 I
4b	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	50%	K 87-90 SmC 98-99 I
4c	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	60%	N 37-39 I
4d	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	54%	SmA 54-60 I

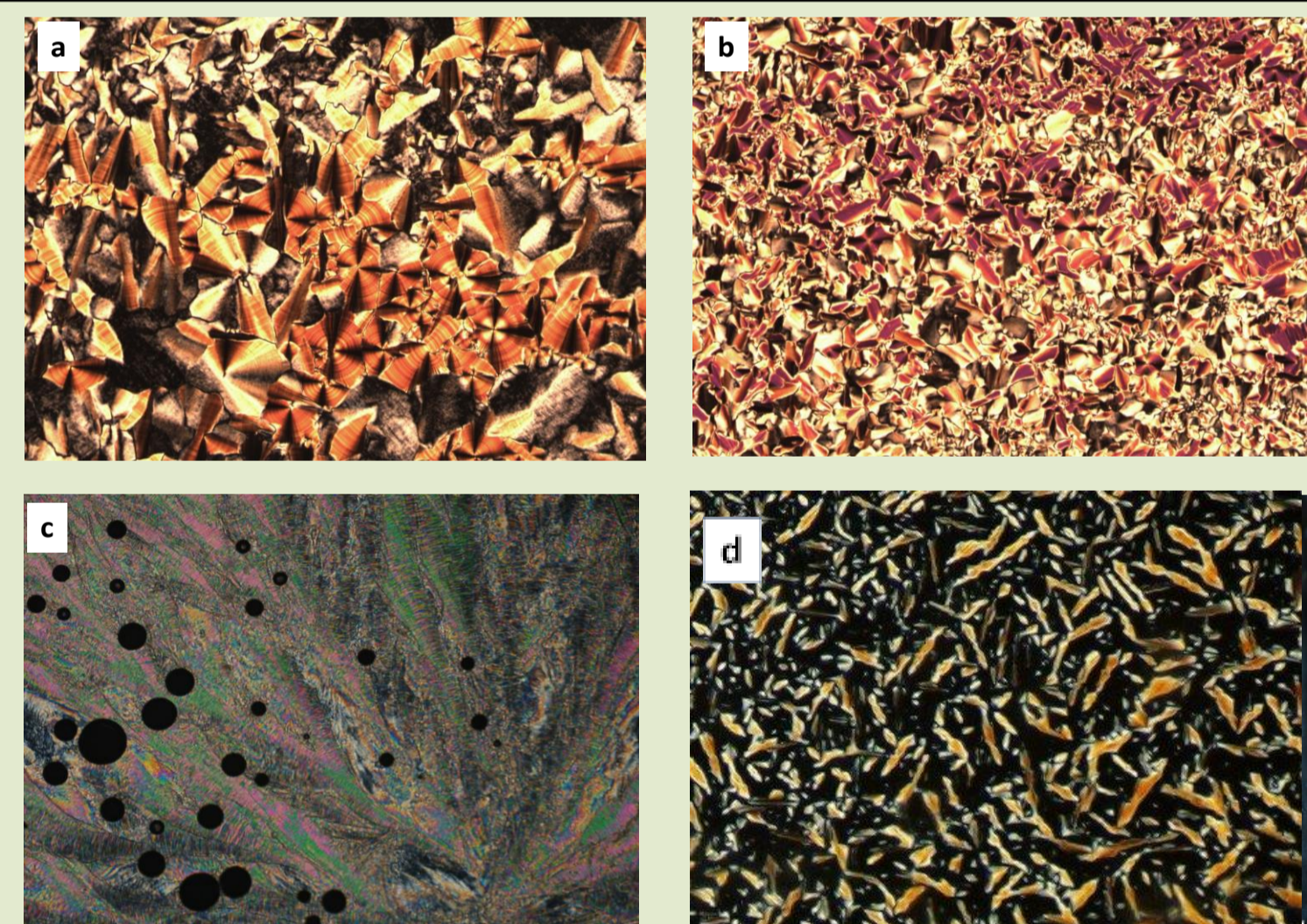


Figura 3: Texturas do (a e b) composto 4a a temperatura ambiente em duas regiões diferentes, (c) composto 4b a 98 °C e (d) composto 4d a 56 °C.

## Conclusões

A síntese de isoxazóis pelo processo selecionado foi bem sucedida, tendo os produtos obtidos apresentado comportamento líquido-cristalino. A perspectiva que fica neste trabalho é o seu acoplamento com a perileno bisimida para ter agregados do tipo J ou H através da reação de Mitsunobu.

## Agradecimentos



## Referências

- <sup>1</sup>(a) Cannon, J. G.; Mohan, P.; Bojarski, J.; Long, J. P.; Bhatnagar, R. K.; Leonard, P. A.; Flynn, J. R.; Chatterjee, T. K. *Med. Chem. Res.* **1988**, 8, 313; (b) Gaonkar, S. L.; Rai, K. M. L.; Prabhushwamy, B. *Med. Chem. Res.* **2007**, 15, 407.  
<sup>2</sup>ROSA, R. R. **Núcleo isoxazol na síntese e caracterização de cristais líquidos curvos.** 2013. 149 f. Dissertação (Mestrado) – PPG-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.<sup>3</sup>  
 Heaney, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3043