



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

**AValiação Térmica e Estrutural de Novos Cristais
Líquidos Derivados do Anel Isoxazol**

Dissertação de Mestrado

Caroline Sabrina Batista Weber

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo
Orientador

Porto Alegre
2020



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

**AValiação Térmica e Estrutural de Novos Cristais
Líquidos Derivados do Anel Isoxazol**

Caroline Sabrina Batista Weber

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

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo
Orientador

Porto Alegre
2020

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2018 e novembro de 2020, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob Orientação do Professor Doutor Aloir Antonio Merlo. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dra. Olga Maria Schmidt
Ritter

Prof. Dr. Douglas Gamba

Prof. Dr. Marco Antonio Ceschi

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

*The important thing in science is not so much to obtain new facts
as to discover new ways of thinking about them.*

William Lawrence Bragg

AGRADECIMENTOS

Ao longo desses pouco mais de vinte e quatro meses percebi o quanto se constrói ciência através da soma de ideias. Este trabalho é a contribuição do coletivo, pessoas que me apoiaram direta ou indiretamente na construção das páginas que aqui se seguem. Gostaria de agradecer ao meu orientador Aloir, por ter me acolhido logo no segundo semestre de graduação quando escolhi iniciar minha carreira científica sem ainda conhecer o mundo dos cristais líquidos. Obrigado por toda dedicação e paciência. Na mesma oportunidade, ter sido IC da Rafa me trouxe uma bagagem de ensinamentos. Agradeço especialmente a ela por ter construído comigo esta dissertação, por ter despertado em mim o desejo de ser cientista, por toda sua orientação e amizade. Aos meus colegas de laboratório por tornarem meus dias melhores e mais leves, pessoas incríveis e apaixonadas pelo que fazem: Eric, Gabriel, Itamar, Luana, Luma, Léo e minha IC Fernanda, por toda sua dedicação e por ter me ajudado enormemente na obtenção de resultados. Aos meus amigos do K2 por deixarem meus dias mais leves, em especial ao Renan, por estar comigo desde o início do mestrado, por nossa amizade, nossas longas conversas e por todo seu apoio. À minha mãe por ter possibilitado minha vinda e permanência em Porto Alegre, por acreditar tanto em minhas escolhas. Aos meus amigos de longa data, Gui e Nicole, que sempre estão presentes em todas as minhas decisões e à minha *roommate*, amiga e colega da química, Jú. Ao Júlio, pelas análises de DSC, aos técnicos do DQO, pela ajuda com o infravermelho, à Gabriela e à Joyce, pelo treinamento em RMN. Ao Bruno, pelos cálculos teóricos e por toda ajuda na discussão dos subprodutos. Ao Ivan, do Instituto de Física da UFSC, pelas análises de difração de raios X e ao Rayshan, da Universidade do Colorado em Boulder, pelos resultados de SAXS e WAXS. E um obrigado especial às professoras e aos professores do Instituto de Química da UFRGS que somaram ao longo desses anos e contribuíram enormemente para minha formação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE ESQUEMAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUÇÃO	15
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
Cristais líquidos.....	17
Cristais líquidos de arquitetura convencional: mesógenos calamíticos e discóticos	18
Cristais líquidos de arquitetura não convencional.....	19
Técnicas de caracterização.....	23
Anel isoxazol na síntese de cristais líquidos	25
OBJETIVOS.....	28
Objetivos gerais.....	28
Objetivos específicos.....	28
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
Estratégia de síntese das aminas contendo o anel 3,5-difenilisoazol e isoxazolina	29
Reação de alquilação e preparação das oximas	29
Reação de Wittig.....	31
Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar	32
Reação de oxidação das isoxazolininas	41
Reação de redução do grupo nitro.....	43
Síntese das iminas finais contendo o anel 3,5-difenilisoazol e isoxazolina.....	44
Núcleo benzeno.....	45
Núcleo furano	47
Núcleo tiofeno.....	48
Caracterização térmica e estrutural.....	50
Análise dos intermediários.....	50
Análise dos produtos derivados do anel furoxano e 1,2,4-oxadiazol.....	54
Análise das iminas finais contendo o anel benzeno como núcleo central.....	56
Análise das iminas finais contendo os anéis furano e tiofeno como núcleos centrais.....	61
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	64
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	66
Síntese dos aldeídos.....	67
Síntese das oximas.....	68
Síntese do estireno	69

Síntese das isoxazolinás.....	69
Síntese dos isoxazóis.....	70
Síntese das aminas	71
Síntese das iminas com núcleo benzeno.....	73
Síntese das iminas com núcleo furano	76
Síntese das iminas com núcleo tiofeno.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXOS.....	84

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Estrutura do surfactante SDS e representação estrutural de uma molécula anfífila, formada por uma porção polar (frequentemente iônica) e outra apolar (frequentemente constituída por longas cadeias alquílicas). Essas estruturas podem formar diferentes tipos de mesofase dependendo da concentração e temperatura do meio solvente.....17
- Figura 2. Mesofases nemática (N), esmética A (SmA) e esmética C (SmC). Na imagem, o vetor n diretor representa a orientação molecular, enquanto o vetor z contido na representação das fases eméticas, descreve o vetor normal ao plano da camada. Nesse caso, na estrutura da mesofase SmC, um ângulo θ é formado pela inclinação molecular em relação ao eixo normal....18
- Figura 3. Estrutura molecular do primeiro cristal líquido sem centro quiral com propriedades ferroelétricas sintetizado (α representa o ângulo de curvatura molecular). A textura da esquerda foi obtida via microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) na fase S_1 , que corresponde a fase com comportamento ferroelétrico. Na direita, a resposta ferroelétrica do composto obtida pela técnica de voltagem triangular ($\pm 8,9$ V/ μm , 1 Hz, 150 °C). A polarização espontânea corresponde ao valor de 50 nC/cm².....20
- Figura 4. Representação dos estados ferro e antiferroelétrico. No estado ferroelétrico o vetor polarização resultante aponta para o mesmo sentido em diferentes camadas, enquanto no estado antiferroelétrico os vetores apresentam sentidos opostos.....20
- Figura 5. Mesógenos com fase SmC polares. A estrutura da direita é a imagem especular da estrutura da esquerda.....21
- Figura 6. Macroestruturas formadas por mesofases do tipo SmCP. Nesse caso, “x” significa que o eixo polar está “entrando no plano”, enquanto “.” significa que o eixo polar está saindo do plano.....22
- Figura 7. Texturas obtidas via microscopia óptica de luz polarizada. Da esquerda para direita e de cima para baixo: mesofase colunar exibida por pequenos fragmentos de DNA; gotículas observadas na transição do estado líquido isotrópico para mesofase nemática; textura do tipo “Van Gogh” de uma mesofase SmC* com comportamento ferro e antiferroelétrico; mesofase SmA torcida; transição do estado líquido isotrópico para mesofase nemática e transição da mesofase colunar para fase cristalina.....23
- Figura 8. Representação do comportamento ferro e antiferroelétrico a partir da aplicação de um campo elétrico externo. Na esquerda, resposta antiferroelétrica obtida através da técnica de voltagem triangular. Na direita, resposta ferroelétrica observada a partir da visualização de um único sinal de polarização.....24
- Figura 9. Interações dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO do dipolo (óxido de nitrila) e dipolarófilo (alceno monossustituído), onde Z representa um grupo retirador de elétrons. A formação do anel 3,5-dissustituído é favorecida em relação a formação do anel 3,4.....27
- Figura 10. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **2b**.....31
- Figura 11. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **3**.....32
- Figura 12. Deslocamentos químicos (ppm) dos regioisômeros 3,5 (esquerda) e 3,4-dissustituídos (direita), onde R é um grupo fenila.....33
- Figura 13. Expansão do espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do composto **4e**.....34

Figura 14. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da primeira fração isolada por cromatografia em coluna, onde os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos foram expandidos para evidenciar o padrão de simetria correspondente.....	35
Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) da primeira fração isolada por cromatografia em coluna. Produto gerado a partir da reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre a oxima 2e e o alceno 3	36
Figura 16. Espectro de massas expandido obtido via análise MALDI-TOF do composto contendo o núcleo 1,2,4-oxadiazol.....	37
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da segunda fração isolada por cromatografia em coluna.....	38
Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) da segunda fração isolada por cromatografia em coluna. Produto gerado a partir da reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre a oxima 2e e o alceno 3	39
Figura 19. Espectro de massas expandido obtido via análise MALDI-TOF do composto contendo o núcleo 2-óxido-1,2,5-oxadiazol.....	40
Figura 20. Espectro de massas obtido via análise MALDI-TOF do composto contendo o núcleo 2-óxido-1,2,4-oxadiazol	40
Figura 21. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 5e . O sinal assinalado se refere ao hidrogênio em C4 pertencente ao núcleo isoxazol.....	43
Figura 22. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 5e (acima) e 7e (abaixo).44	
Figura 23. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 8a . Os sinais referentes aos hidrogênios do núcleo central foram expandidos para evidenciar suas multiplicidades correspondentes	46
Figura 24. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 10	48
Figura 25. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da monoimina obtida através da reação entre o composto 6e e o 2,5-tiofenodicarbaldeído. Os dubletos referentes aos hidrogênios do anel tiofeno foram expandidos e seus deslocamentos químicos foram destacados.....	49
Figura 26. Quadrupolos elétricos gerados a partir da incompatibilidade química entre as terminações polar e apolar de estruturas com mesofases ortogonais. Na imagem, <i>d</i> representa a espessura da camada.....	50
Figura 27. Texturas observadas por MOLP do composto 5e (cela de alinhamento planar, taxa de resfriamento 10 °C/min). (a) Mesofase SmA em 194 °C. (b) Mesofase CrE em 120 °C.....	51
Figura 28. Termograma de DSC do composto 5e (terceiro e quarto ciclos de aquecimento e resfriamento, respectivamente).....	51
Figura 29. Difrátogramas do composto 5e obtidos durante o resfriamento da amostra. Representação da estrutura SmA interdigitada extraída da referência 77.....	53
Figura 30. Difrátograma do composto 7e obtido durante o resfriamento da amostra. Representação da estrutura SmA em bicamada extraída da referência 77.....	54
Figura 31. Texturas observadas por MOLP do composto derivado do anel furoxano (taxa de aquecimento 10 °C/min). (a) Mesofase nemática em 139 °C. (b) Transição N-I em 142 °C.....	54
Figura 32. Texturas observadas por MOLP do composto derivado do anel 1,2,4-oxadiazol (taxa de aquecimento e resfriamento 10 °C/min). (a) Transição N-I durante o aquecimento da amostra em 97 °C. (b) Mesofase nemática em 95 °C durante o resfriamento da amostra.....	55
Figura 33. Termograma de DSC do composto derivado do furoxano (primeiro e segundo ciclos de aquecimento e resfriamento, respectivamente)	56
Figura 34. Termograma de DSC do composto derivado do 1,2,4-oxadiazol (terceiro e quarto ciclos de aquecimento e resfriamento, respectivamente).....	56

Figura 35. Texturas observadas por MOLP do composto 9d (taxa de resfriamento 2 °C/min). (a) Transição I-B7 em 245 °C. (b), (c) e (d) Mesofase B7 em 242, 239 e 238 °C, respectivamente	57
Figura 36. Termograma de DSC do composto 9e (primeiro e segundo ciclos de aquecimento e resfriamento, respectivamente)	58
Figura 37. Texturas observadas por MOLP do composto 9e . (a) Transição I-B7 em 225 °C. (b) Mesofase B7 em 200 °C. (c) Próximo a transição B7-Cr. (d) Fase cristalina em 170 °C.....	59
Figura 38. Padrões 2D obtidos pela técnica de raios X na região de baixo e alto ângulo para o composto 9e . As temperaturas de aquisição correspondem ao arranjo B7 e sua fase cristalina...	60
Figura 39. Caracterização por FFTEM da mesofase B7 e representação das camadas esmélicas onduladas.....	61
Figura 40. Texturas observadas por MOLP da monoimina contendo o núcleo tiofeno (taxa de resfriamento 10 °C/min). (a) Mesofase SmX em 243 °C. (b) Fase cristalina em 160 °C	62
Figura 41. Energias de interação em função do momento de dipolo de diferentes heterociclos com o anel benzeno, calculadas com o funcional ω B97XD, $\mu = -0,37 \cdot 10^{-30}$ C·m, $R^2 = 0,78$	62

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema I. Reação de condensação de β -dicetonas a partir da adição nucleofílica de hidroxilamina. A ciclização do intermediário leva a obtenção do anel isoxazol.....	26
Esquema II. Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar para formação do anel isoxazol, onde X = Br ou OC ₁₀ H ₂₁ e Ar = diferentes grupos arila. Reagentes: (a) NH ₂ OH.HCl, KOH, EtOH/H ₂ O. (b) DMF, NCS. (c) CuI, KHCO ₃ , <i>t</i> -butanol/THF.....	26
Esquema III. Síntese das aminas 3,5-difenilisoxazol e isoxazolina, onde n = 1, 4, 6, 7 e 8.....	29
Esquema IV. Reação de alquilação e preparação das oximas.....	30
Esquema V. Mecanismo de formação de oximas. (a) Formação de ácido acético. (b) Etapas mecanísticas para obtenção da oxima C. (c) Projeções de Newman que explicam a formação dos isômeros <i>E-Z</i>	30
Esquema VI. Reação de Wittig para formação do 4-nitroestireno 3	31
Esquema VII. Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar. (a) Estabelecimento de equilíbrio entre o sal e o ácido hipocloroso. (b) Formação do óxido de nitrila. (c) Mecanismo da reação de cicloadição.....	33
Esquema VIII. Possibilidades de dimerização do óxido de nitrila.....	34
Esquema IX. Núcleos furoxano e 1,2,4-oxadiazol obtidos como subprodutos da reação de cicloadição, onde R = fenila.....	35
Esquema X. Formação do anel 1,2,4-oxadiazol a partir da reação entre o produto de decomposição da cloroxima e o óxido de nitrila.....	36
Esquema XI. Híbridos de ressonância do anel furoxano.....	39
Esquema XII. Mecanismo de dimerização do óxido de nitrila via carbeno.....	41
Esquema XIII. Mecanismo de oxidação das isoxazolininas para obtenção do anel isoxazol. Na síntese dos compostos 5a-e , R' = PhNO ₂ em todos os casos.....	42
Esquema XIV. Redução do grupo nitro para obtenção dos compostos 6a-e e 7a-e derivados do anel isoxazolina e isoxazol, respectivamente.....	43
Esquema XV. Síntese das iminas finais contendo o núcleo benzeno como centro rígido de tais estruturas. Os anéis isoxazolina e isoxazol são utilizados como grupos conectores para formação dos compostos 8a-e e 9a-e , respectivamente.....	45
Esquema XVI. Mecanismo de hidrólise de bases de Schiff via UV-vis.....	46
Esquema XVII. Síntese das iminas finais contendo o núcleo furano como centro rígido de tais estruturas. Os anéis isoxazolina e isoxazol são utilizados como grupos conectores para formação dos compostos 10 e 11 , respectivamente.....	47
Esquema XVIII. Síntese das iminas finais contendo o núcleo tiofeno como centro rígido de tais estruturas. Os anéis isoxazolina e isoxazol são utilizados como grupos conectores para formação dos compostos 12 e 13 , respectivamente.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Taxas de dimerização de diferentes óxidos de nitrila na temperatura de 18 °C.....	27
Tabela 2. Simulações realizadas através da utilização do modelo PCM (<i>Polarizable Continuum Model</i>). A otimização geométrica das estruturas e os deslocamentos químicos foram gerados a partir da utilização do funcional híbrido wB97XD e conjunto de bases 6-31+G(d,p) e 6-311+G(2d,p), respectivamente. Os núcleos Ha e Hc pertencem ao anel fenila da esquerda, enquanto os núcleos Hb e Hd pertencem ao anel fenila da direita. Ha e Hb são os hidrogênios mais próximos ao anel central. O apóstrofo é utilizado para referenciar o núcleo de mesma posição no anel, porém em diferente ambiente químico	38
Tabela 3. Temperaturas de transição em °C obtidas por MOLP durante o resfriamento dos compostos	50
Tabela 4. Temperaturas e entalpias de transição dos compostos 5e e 7e . Dados obtidos por DSC, referentes ao quarto ciclo de resfriamento dos compostos.....	52
Tabela 5. Temperaturas e entalpias de transição. Dados obtidos por DSC, referentes ao primeiro e terceiro ciclos de aquecimento dos anéis furoxano e 1,2,4-oxadiazol, respectivamente.....	56
Tabela 6. Temperaturas de transição em °C obtidas por MOLP durante o resfriamento dos compostos	57

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e a caracterização de três séries de moléculas na forma banana contendo os anéis isoxazolina e isoxazol. Foram avaliados parâmetros estruturais como o tamanho da cauda e o tipo de núcleo curvo. Metodologias clássicas de síntese foram empregadas na preparação dos compostos finais, sendo a reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar a etapa chave da rota sintética. A caracterização térmica e estrutural dos compostos foi realizada por MOLP, DSC, DRX e voltagem triangular. Os resultados mostraram que o aumento da cauda nos compostos contendo o anel benzeno como núcleo central e derivados do isoxazol promove a formação de mesofases polares. A mudança do núcleo benzeno para os heterociclos furano e tiofeno em derivados contendo cadeia alquílica composta de oito carbonos não se mostrou uma alternativa promissora, devido à insolubilidade desses compostos e suas altas temperaturas de transição. Todos os intermediários contendo o grupo nitro e o grupo amino derivados do anel isoxazol apresentaram comportamento líquido cristalino, com exceção das estruturas contendo cadeia alquílica composta de apenas um carbono. Os compostos **5e** e **7e** foram analisados por DRX, permitindo a caracterização da mesofase SmA. A presença do grupo nitro polar promove a formação de fases esmécticas interdigitadas, enquanto a presença do grupo amino promove a formação de fases monotrópicas com arranjo em bicamada.

Palavras-chave: mesofases polares, anel isoxazol, cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis and characterization of three series of banana shaped molecules containing isoxazoline and isoxazole rings. It was evaluated structural parameters such as the tail size and bent core type. Classical synthetic methodologies were employed in the preparation of the target compounds. The [3+2] 1,3-dipolar cycloaddition was a key step of the synthetic route. Thermal and structural characterization of the compounds was carried out by POM, DSC, XRD and triangular voltage. The results showed that the increase of the tail in the compounds containing the benzene ring as a central core and isoxazole derivatives promotes the formation of the polar mesophases. The change of the benzene core to furan and thiophene heterocycles in derivatives containing alkyl chains of eight carbons did not demonstrated to be a promising alternative, due to the insolubility of these compounds and their high transition temperatures. All intermediates containing nitro and amine groups derived from the isoxazole ring displayed liquid crystalline behavior, except the structures containing alkyl chains with one carbon. The compounds **5e** and **7e** were analyzed by DRX, enabling the characterization of the SmA mesophase. The presence of the polar nitro group furthers the formation of the interdigitated smetic phases, while the presence amine group furthers the formation of the monotropic phases with bilayer arrangement.

Keywords: polar mesophases, isoxazole ring, [3+2] 1,3-dipolar cycloaddition.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o estudo e o desenvolvimento de novos materiais líquido cristalinos têm contribuído para o avanço científico e tecnológico de diversos campos da ciência. Cristais líquidos são materiais funcionais que apresentam ordem e mobilidade em termos moleculares e macroscópicos⁽¹⁾. Nesse sentido, tais estruturas são extremamente sensíveis a estímulos externos, como campos elétricos e magnéticos e efeitos de superfície, fatores que compõem a base da informação para aplicação desses materiais como mostradores⁽²⁾.

A versátil aplicabilidade de um cristal líquido tem origem na sua constituição química. Devido sua estrutura molecular, esses materiais podem apresentar diferentes tipos de ordenamento, classificados como mesofases, uma vez que representam um estado intermediário entre os estados sólido e líquido da matéria⁽³⁾. A obtenção de diferentes mesofases tem origem na natureza molecular que compõe a base da auto-organização de estruturas mais complexas. Nesse sentido, a química orgânica sintética cumpre um papel crucial para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades líquido cristalinas.

Um cristal líquido é denominado polar quando apresenta resposta ferro ou antiferroelétrica frente a aplicação de um campo elétrico externo. Algumas estruturas líquido cristalinas são conhecidas por apresentarem resposta polar, como os chamados cristais líquidos banana. A obtenção de materiais polares representa uma importante área no campo da ciência de cristais líquidos, devido a rápida resposta eletro-óptica que tais estruturas apresentam, característica importante do ponto de vista da aplicabilidade dessas moléculas em dispositivos eletro-ópticos⁽⁴⁾.

Diferentes mesofases do tipo banana são conhecidas, sendo essas classificadas como B1, B2, B3, assim por diante, até a mesofase B8. Cada um desses arranjos contém suas próprias singularidades e são frequentemente estudados individualmente devido a complexidade que apresentam em termos estruturais e organizacionais⁽⁵⁾.

Moléculas de núcleo curvo são geralmente arquitetadas através da ligação covalente de grupos funcionais nas posições 1,3 do benzeno ou 2,7 do naftaleno^(6,7), embora outros núcleos também possam ser utilizados para obtenção desses mesógenos. A incorporação de heterociclos como núcleos centrais ou como braços mesogênicos em tais estruturas altera significativamente as propriedades físicas desses compostos. Alguns heterociclos, como o furano e o 1,3,4-oxadiazol, por exemplo, são largamente utilizados como precursores de novos materiais líquido cristalinos⁽⁸⁾. Até então, o anel isoxazol foi ainda pouco explorado pela literatura de cristais líquidos. Nesse sentido, o presente trabalho busca investigar tal sistema

heterocíclico em todos os compostos finais em decorrência de sua excelente anisotropia de forma para geração de mesofases nemáticas, esméticas e esméticas polares, principalmente para estudar os efeitos de sua incorporação na obtenção de cristais líquidos com propriedades ferro e antiferroelétricas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Cristais líquidos

Materiais líquido cristalinos ou mesomórficos são assim chamados por apresentarem estado de agregação intermediário entre o estado sólido e o estado líquido da matéria. Por disporem tal tipo de organização, tais estruturas possuem características comuns aos seus extremos e, por esse motivo, suas propriedades são amplamente estudadas, fazendo com que se apresentem como uma interessante classe dos materiais funcionais⁽⁹⁾. Um cristal líquido pode ser definido como um fluido elástico anisotrópico^(a) que possui seus próprios parâmetros de simetria, viscosidade e elasticidade, características intrínsecas, portanto, da mesofase⁽¹⁰⁾. De forma geral, esses materiais podem ser subdivididos em dois grandes grupos: os chamados cristais líquidos liotrópicos (CLLs) e os cristais líquidos termotrópicos (CLTs). Basicamente, CLLs são constituídos por moléculas anfifílicas capazes de formar diferentes tipos de arranjos líquido cristalinos dependendo de suas interações com o meio solvente. Nesse sentido, o processo de automontagem desses materiais é fundamental para indução de mesofase, sendo a concentração e a temperatura fatores que influenciam tal comportamento. Em química supramolecular, esse processo é a peça-chave para obtenção de materiais altamente organizados^(11,12). Na Figura 1 são apresentados dois diferentes tipos de arranjo estrutural que moléculas anfifílicas podem exibir dependendo do meio solvente. O surfactante lauril ou dodecil sulfato de sódio (SDS) representado na Figura 1, por exemplo, apresenta comportamento micelar em meio aquoso, porém comportamento lamelar em presença do solvente etileno glicol.

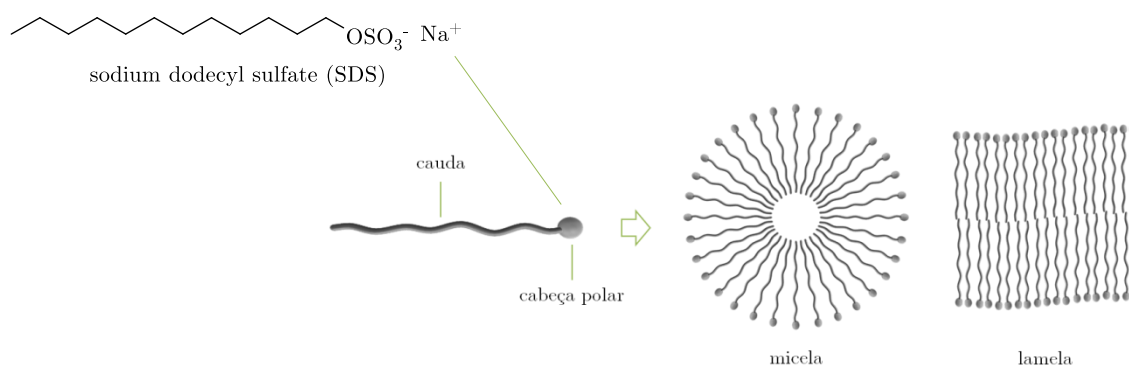


Figura 1. Estrutura do surfactante SDS e representação estrutural de uma molécula anfifílica, formada por uma porção polar (frequentemente iônica) e outra apolar (frequentemente constituída por longas cadeias alquílicas). Essas estruturas podem formar diferentes tipos de mesofase dependendo da concentração e temperatura do meio solvente⁽¹³⁾.

^(a) Anisotropia é uma propriedade da matéria que é dependente da direção com que é tomada ou medida. Essa característica é importante para a compreensão de diversos fenômenos, como por exemplo, a birrefringência óptica, que é uma medida da diferença dos índices de refração que um material apresenta quando analisado em determinadas direções. Quando não há orientação preferencial, a birrefringência óptica é a mesma em qualquer direção de análise. Nesse caso, o material é denominado isotrópico.

Os cristais líquidos termotrópicos apresentam mesofase induzida exclusivamente através da variação de temperatura. Para melhor compreender os conceitos envolvidos na formação dessas mesofases, as próximas seções irão discutir a classe dos CLTs em termos de sua constituição molecular.

2.1.1 Cristais líquidos de arquitetura convencional: mesógenos calamíticos e discóticos

As formas moleculares clássicas de bastão ou disco são responsáveis por formar diferentes tipos de mesofases termotrópicas. As moléculas de cristais líquidos discóticos são geralmente compostas de um núcleo aromático policíclico rodeado por cadeias alquílicas^(14,15). Através do empilhamento dessas estruturas em forma de disco, tais moléculas são capazes de formar mesofases chamadas de colunares. De forma geral, esse tipo de organização é favorecido por interações do tipo π -stacking entre os núcleos rígidos dessas moléculas. A distância entre discos em uma mesma coluna é da ordem de 3,5 Å, favorecendo a sobreposição orbitalar entre os núcleos⁽¹⁶⁾. Por esse motivo, essas estruturas são frequentemente empregadas na construção de dispositivos em eletrônica molecular, uma vez que o empilhamento dessas moléculas promove eficiente transporte de carga ao longo das colunas, fazendo com que tais estruturas se comportem como verdadeiros fios moleculares em termos de condutividade^(14,17).

As principais mesofases formadas por cristais líquidos calamíticos, estruturas que apresentam forma de bastão, são as fases esmétricas (Sm) e a fase nemática (N). Em termos organizacionais, a mesofase nemática é a que mais se aproxima do estado líquido isotrópico. Nesse sentido, as moléculas que a constituem estão orientadas, em média, segundo um vetor n diretor (Figura 3). Embora esse texto mencione a formação de mesofase tipo N por moléculas calamíticas, moléculas discóticas também podem apresentar fase nemática⁽³⁾, porém poucos exemplos são reportados pela literatura⁽¹⁸⁾. Desde o desenvolvimento dos displays TND (*twisted nematic display*), esse tipo de arranjo líquido cristalino tem sido largamente empregado na construção de mostradores, uma vez que esses materiais se comportam como fluidos anisotrópicos flexíveis e extremamente sensíveis a estímulos externos⁽¹⁹⁾.

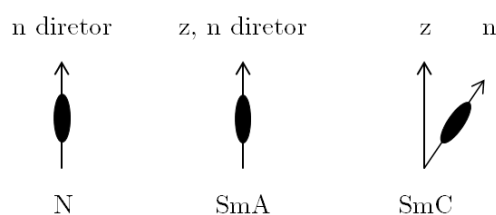


Figura 2. Mesofases nemática (N), esmétrica A (SmA) e esmétrica C (SmC). Na imagem, o vetor n diretor representa a orientação molecular, enquanto o vetor z contido na representação das fases eméticas, descreve

o vetor normal ao plano da camada. Nesse caso, na estrutura da mesofase SmC, um ângulo θ é formado pela inclinação molecular em relação ao eixo normal.

As mesofases SmA e SmC são as principais fases esmélicas formadas por moléculas calamíticas. Nos dois casos, o arranjo estrutural é caracterizado pela formação de camadas. Essas estruturas apresentam ordem posicional e suas designações (A e C), estão de acordo com a orientação molecular em relação ao vetor z , normal ao plano das camadas. Assim como nos discóticos, mesógenos calamíticos apresentam uma estrutura molecular básica. Nesse caso, a composição estrutural é frequentemente formada pela união de um centro rígido conectado a porções flexíveis, como por exemplo, cadeias alquílicas⁽²⁰⁾. Espaçadores ou grupos laterais não são requisitos fundamentais para obtenção de mesógenos calamíticos, embora o incremento desses segmentos seja capaz de modular a faixa de temperatura da mesofase. A incorporação de um centro quiral em mesofases tipo N ou SmC, dá origem as mesofases N* (também conhecida como colestérica) e SmC*, respectivamente. A mesofase SmC* será particularmente discutida na seção posterior.

2.1.2 Cristais líquidos de arquitetura não convencional

Quando a estrutura do cristal líquido termotrópico desvia das clássicas formas de bastão ou de disco, dizemos que esse mesógeno apresenta arquitetura não convencional. Dos diversos tipos de geometria molecular que podem pertencer a essa classe, os cristais líquidos de núcleo curvo^(b) são as estruturas de maior interesse científico e tecnológico estudadas.

Em 1975, Meyer e colaboradores postularam os princípios básicos de simetria para obtenção de estruturas ferroelétricas^(c) a partir de compostos que continham mesofase SmC⁽²¹⁾. O pressuposto central consistia em diminuir a simetria de fase para se obter materiais com polarização espontânea, considerando os critérios de simetria^(d) para síntese de estruturas ferroelétricas. Devido à inclinação das moléculas em relação ao plano da camada, estruturas contendo mesofase SmC pertencem ao grupo pontual C_{2h} . Dessa forma, os autores realizaram a inserção de um centro quiral em uma molécula contendo mesofase SmC, a fim de remover seu plano de simetria e seu centro de inversão, fazendo com que assumissem configuração do tipo C_2 . A polarização espontânea gerada a partir desse material contendo mesofase SmC* comprovou a teoria de Meyer para obtenção de materiais

^(b) Mesógenos de núcleo curvo são também conhecidos como cristais líquidos banana, devido a forma molecular que apresentam.

^(c) Os materiais ferroelétricos são aqueles que apresentam polarização elétrica espontânea invertida na presença de um campo elétrico externo. O fenômeno foi descoberto em 1921 no sal duplo de tartarato de sódio e potássio, conhecido como sal de Rochelle⁽⁸⁵⁾.

^(d) A ferroeletricidade só deve existir em compostos que pertencem a grupos pontuais que não apresentam centro de inversão.

líquido cristalinos com propriedades ferroelétricas. Em 1996, Niori e colaboradores revolucionaram o campo da ciência dos materiais ao publicarem seus estudos que incluíam a síntese e a caracterização do primeiro cristal líquido ferroelétrico derivado de uma molécula sem centro quiral, conforme apresentado na Figura 3⁽²²⁾.

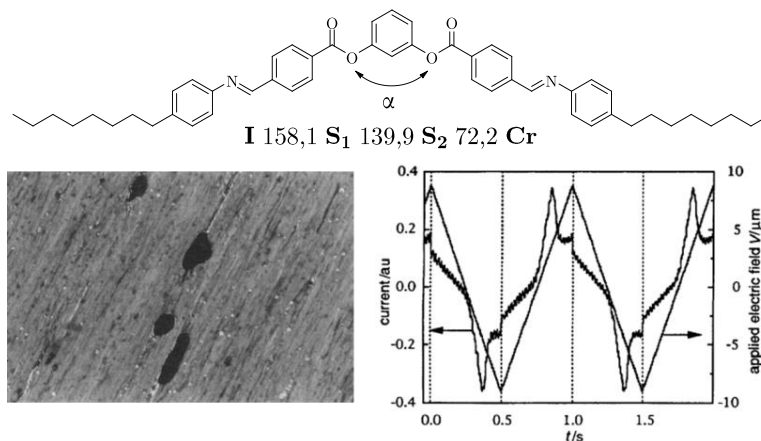


Figura 3. Estrutura molecular do primeiro cristal líquido sem centro quiral com propriedades ferroelétricas sintetizado (α representa o ângulo de curvatura molecular). A textura da esquerda foi obtida via microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) na fase S_1 , que corresponde a fase com comportamento ferroelétrico. Na direita, a resposta ferroelétrica do composto obtida pela técnica de voltagem triangular ($\pm 8,9$ V/ μ m, 1 Hz, 150 °C). A polarização espontânea corresponde ao valor de 50 nC/cm².

Moléculas do tipo banana pertencem ao grupo pontual C_{2v} , devido a forma que tais estruturas apresentam. Nesse sentido, a polarização espontânea que tais compostos exibem deriva da organização macroscópica de suas mesofases. A rotação restringida da molécula, devido sua estrutura molecular, promove um alinhamento dos mesógenos de modo a gerar uma polarização espontânea paralela ao plano da camada⁽²³⁾. Desse modo, dependendo da orientação das moléculas nas camadas, o vetor resultante pode ser responsável por gerar propriedades ferro ou antiferroelétricas (Figura 4).

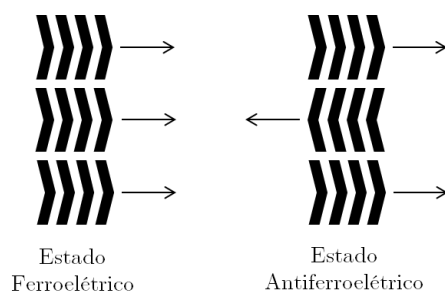


Figura 4. Representação dos estados ferro e antiferroelétrico. No estado ferroelétrico o vetor polarização resultante aponta para o mesmo sentido em diferentes camadas, enquanto no estado antiferroelétrico os vetores apresentam sentidos opostos.

O estado antiferroelétrico é mais estável na maioria dos casos, devido a interposição do vetor polarização⁽²⁴⁾. No entanto, a aplicação de um campo elétrico pode converter o material no estado ferroelétrico. A remoção do campo faz com que a estrutura geralmente relaxe e retorne ao seu estado inicial. Como esse processo

ocorre de forma bastante rápida, esses materiais se tornam interessantes candidatos na construção de dispositivos eletro-ópticos^(23,25).

As fases SmC que apresentam polarização espontânea são denominadas mesofases polares e, por esse motivo, a abreviatura SmCP é frequentemente utilizada. Para diferenciar os estados ferro e antiferroelétrico, tais abreviaturas se tornam SmCP_F e SmCP_A, respectivamente. Além disso, cristais líquidos banana com fase SmCP podem apresentar quiralidade macroscópica como resultado de sua forma e de sua organização em diferentes camadas^(26,27,28). Nesse sentido, a regra da mão direita é utilizada para determinar o sinal da quiralidade (positivo ou negativo), utilizando-se como base os vetores de referência que compõem a estrutura curva (Figura 5). Quando a relação entre os eixos segue a regra da mão direita, dizemos que a quiralidade é positiva, caso contrário, a quiralidade é dita negativa.

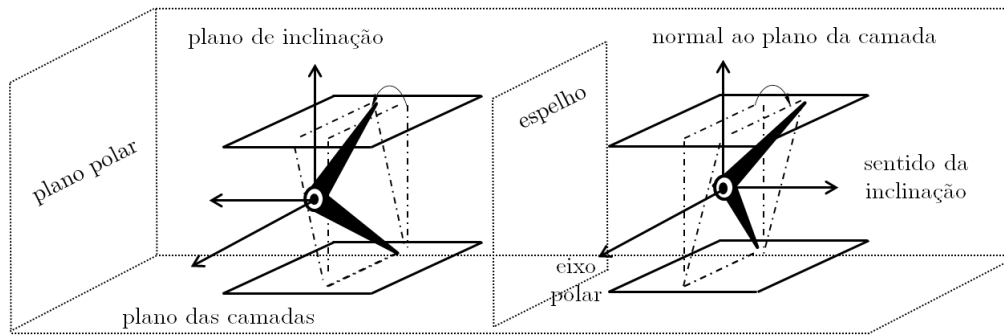


Figura 5. Mesógenos com fase SmC polares. A estrutura da direita é a imagem especular da esquerda⁽²⁹⁾.

A possibilidade de formação de macroestruturas quirais reflete na obtenção de diferentes tipos de mesofases banana. Nesse caso, podemos ter a formação de quatro diferentes tipos de arranjos líquido cristalinos: SmC_sP_A, SmC_aP_A, SmC_sP_F e SmC_aP_F (Figura 6). Os índices minúsculos se referem aos termos sinclínico (s) e anticlínico (a), que significam mesma ou diferente inclinação com relação às camadas adjacentes.

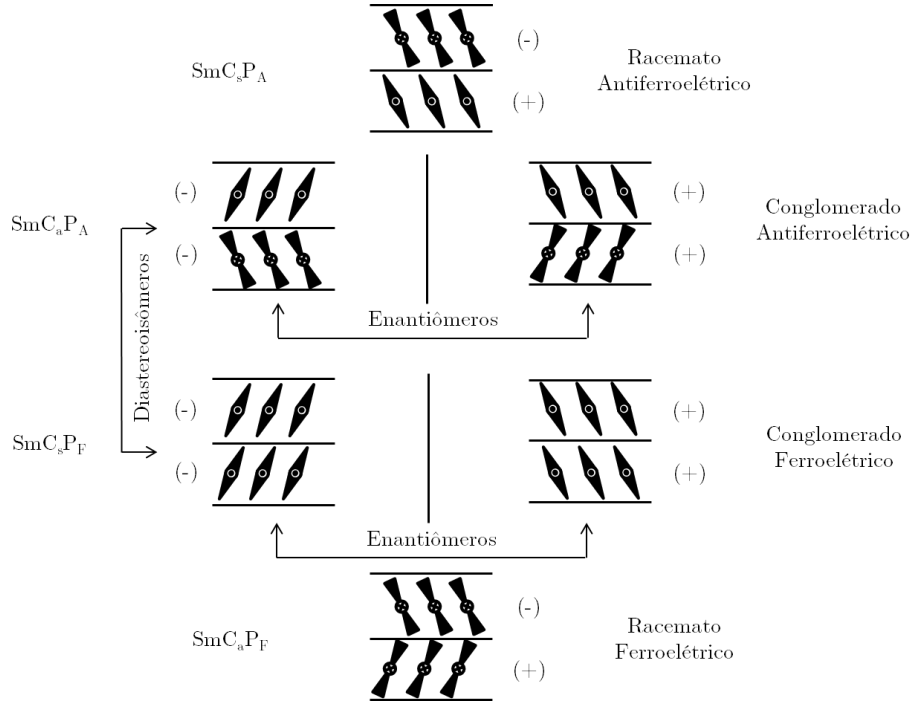


Figura 6. Macroestruturas formadas por mesofases do tipo SmCP⁽²⁹⁾. Nesse caso, “x” significa que o eixo polar está “entrando no plano”, enquanto “.” significa que o eixo polar está saindo do plano.

Mesofases polares do tipo SmA também podem ser observadas⁽³⁰⁾. Nesse caso, como o mesógeno não apresenta inclinação em relação ao plano da camada, não há formação de arranjos sinclínicos ou anticlínicos. Essas estruturas são classificadas, portanto, somente em relação ao comportamento ferro ou antiferroelétrico que apresentam (SmAP_F e SmAP_A). Moléculas banana também podem apresentar mesofase tipo N^(31,32,33,34), embora o fenômeno da ferroeletricidade até então não havia sido observado em fases nemáticas. Em 2020, Chen e colaboradores demonstraram experimentalmente tal fenômeno em um cristal líquido calamítico com mesofase tipo N⁽³⁵⁾. Apesar da previsão teórica de Debye e Born sobre a existência da ferroeletricidade nesse tipo de mesofase, apenas cem anos após suas previsões, o fenômeno foi detectado, representando um grande avanço no campo da ciência dos cristais líquidos⁽³⁵⁾.

É importante destacar que nem todo mesógeno banana irá apresentar propriedades polares, uma vez que, dependendo da organização da macroestrutura formada, a polarização espontânea pode ser igual a zero. Conforme diferentes tipos de mesofases derivadas de moléculas com núcleo curvo foram sendo descobertas, tais mesofases passaram a ser chamadas de B1, B2, B3, assim por diante, até a mesofase B8. As singularidades contidas em cada uma dessas fases englobam diferentes aspectos estruturais e, por esse motivo, não serão aqui abordadas de forma individual. Em termos gerais, assim como nos mesógenos calamíticos e discóticos, a arquitetura molecular de tais estruturas é a peça fundamental para obtenção de cristais líquidos curvos. Estima-se que a inserção de um ângulo de

curvatura (α) de aproximadamente 120° seja um dos requisitos para síntese desses compostos⁽³⁶⁾. De forma geral, o desenho de tais estruturas se assemelha com o de mesógenos calamíticos. Nesse sentido, a química orgânica sintética é uma importante ferramenta para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades líquido cristalinas polares.

2.1.3 Técnicas de caracterização

O primeiro passo para caracterização de materiais termotrópicos, é via análise térmica, por MOLP. Nessa técnica, a amostra é depositada entre placas de vidro e analisada em microscópio óptico através de sua interação com a luz polarizada. A textura apresentada pelo material nos permite atribuir determinado tipo de fase, embora nem sempre a análise por MOLP seja definitiva em termos de identificação do arranjo líquido cristalino. Frequentemente, a atribuição da mesofase é realizada através da comparação observacional direta com outras texturas da literatura (Figura 7).

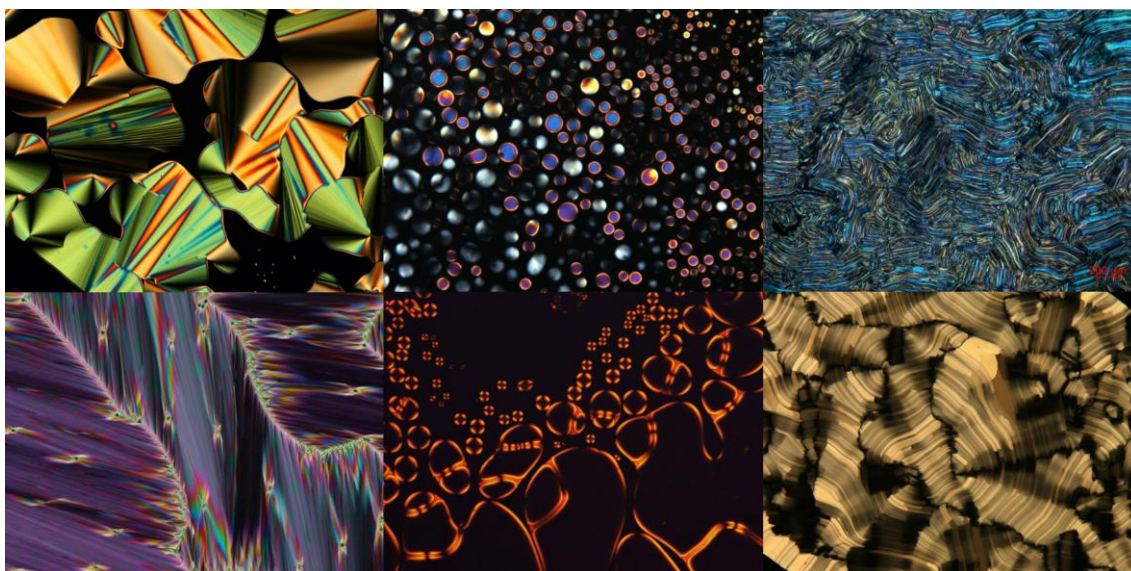


Figura 7. Texturas obtidas via microscopia óptica de luz polarizada^(e). Da esquerda para direita e de cima para baixo: mesofase colunar exibida por pequenos fragmentos de DNA; gotículas observadas na transição do estado líquido isotrópico para mesofase nemática; textura do tipo “Van Gogh” de uma mesofase SmC* com comportamento ferro e antiferroelétrico; mesofase SmA torcida; transição do estado líquido isotrópico para mesofase nemática e transição da mesofase colunar para fase cristalina.

É interessante destacar que diversos fatores estão relacionados com a obtenção de diferentes tipos de texturas. Compostos com porções polares em seus extremos, por exemplo, podem interagir com as hidroxilas presentes na interface do vidro, formando texturas homeotrópicas devido o alinhamento espontâneo dessas moléculas em relação à passagem de luz polarizada⁽³⁷⁾. Nesse caso, não existe birrefringência e a textura do material aparenta ser isotrópica. Caso determinada

^(e) As texturas foram extraídas da galeria de imagens contida no site ILCS – *The International Liquid Crystal Society*, disponível em <https://www.ilcsoc.org/art-contest/gallery/>.

estrutura presente uma transição para fase SmC, a inclinação das moléculas em relação ao plano da camada faz com que uma textura característica possa ser observada através da microscopia.

Outra técnica utilizada para caracterização de materiais mesomórficos é a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Nesse tipo de análise, tal comportamento é avaliado frente a variação do fluxo de calor em função da temperatura. Nesse sentido, cada pico do termograma de DSC representa uma transição de fase, onde a quantidade de entalpia e entropia envolvidas na transição podem ser calculadas. Ainda assim, frequentemente, a determinação específica do arranjo líquido cristalino é realizada somente a partir da análise por difração de raios X. Nesse caso, diferentes padrões de difratogramas podem ser obtidos, dependendo da organização estrutural da mesofase. Além disso, dados como a espessura da camada (d) podem ser extraídos e comparados com valores de comprimento molecular (l), fornecendo valiosas informações com respeito a inclinação ou interdigitação dos mesógenos em relação a camada, por exemplo.

Análises mais específicas também podem ser utilizadas para caracterização de propriedades polares, tais como, a resposta ferro ou antiferroelétrica e a polarização espontânea do material. Nesse caso, a técnica de voltagem triangular é amplamente empregada. Nesse tipo de análise, a amostra é colocada em uma cela contendo eletrodos de ITO (óxido de índio e estanho – *indium tin oxide*) e é aquecida até a temperatura de mesofase, onde seu comportamento é avaliado frente a aplicação de um campo elétrico externo. A distinção dos estados ferro e antiferroelétrico ocorre através da observação de um ou dois picos a cada meia onda, conforme ilustrado na Figura 8⁽³⁸⁾.

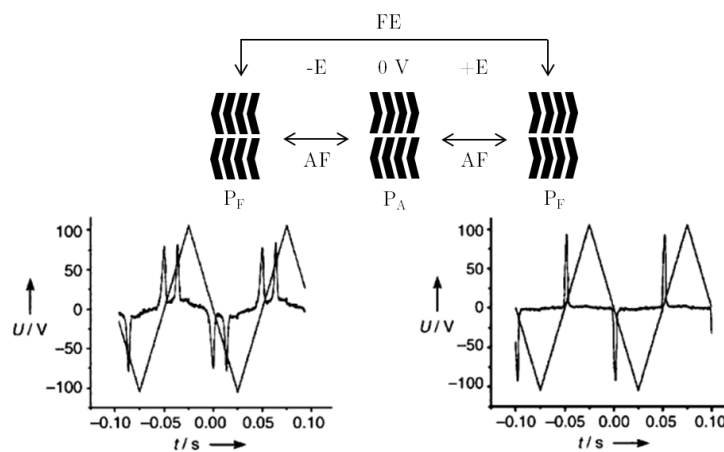


Figura 8. Representação do comportamento ferro e antiferroelétrico a partir da aplicação de um campo elétrico externo. Na esquerda, resposta antiferroelétrica obtida através da técnica de voltagem triangular. Na direita, resposta ferroelétrica observada a partir da visualização de um único sinal de polarização.

A orientação das moléculas a partir da aplicação de um campo elétrico externo gera apenas um sinal de polarização no estado ferroelétrico. Já no estado

antiferroelétrico, dois sinais de polarização são observados, uma vez que a remoção do campo faz com que o material retorne ao seu estado inicial de orientação, gerando um segundo sinal de polarização nesse caso^(39,40). Além disso, a análise fornece o valor de polarização espontânea associado a mesofase, o que está diretamente relacionado com o tempo de resposta do material frente sua aplicação em dispositivos eletro-ópticos.

2.1.4 Anel isoxazol na síntese de cristais líquidos

Diversos materiais mesomórficos têm sido sintetizados e caracterizados ao longo dos anos com o intuito de se conhecer suas propriedades e potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos de natureza diversa. A inserção de heterociclos na estrutura molecular de cristais líquidos representa uma importante variação nas propriedades físicas desses materiais. Nesse sentido, é de particular interesse a presença de heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre em sistemas aromáticos, uma vez que esses átomos influenciam na natureza eletrônica molecular, porém não modificam profundamente aspectos estruturais de seus análogos carbonílicos^(41,42). Alguns heterociclos como o anel 1,3,4-oxadiazol são frequentemente utilizados na síntese de materiais mesomórficos. Essas estruturas são conhecidas por apresentarem elevada estabilidade térmica e altos rendimentos quânticos de fotoluminescência⁽⁸⁾.

Em um trabalho de revisão publicado por Ghosh e Lehmann em 2017, os autores abordaram a utilização de diversos heterociclos de cinco e seis membros na síntese de materiais líquido cristalinos com interessantes propriedades físicas. Além do mencionado 1,3,4-oxadiazol, os autores dedicaram uma seção do artigo para descrição do núcleo isoxazol, precursor de comportamento mesomórfico em sistemas calamíticos⁽⁸⁾.

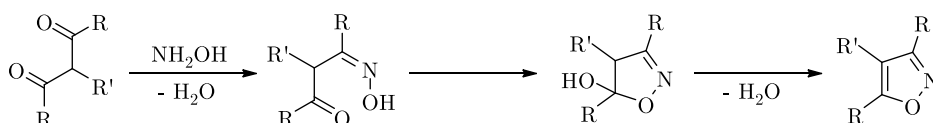
A utilização desse anel como núcleo central em derivados do 3,5-difenilisoxazol, leva frequentemente a obtenção de mesofases enantiotrópicas^(f). A inserção de grupos polares e cadeias alcóxi em tais estruturas, promove a formação de mesofases do tipo N e SmA⁽⁴³⁾. Quando cadeias alcóxi são conectadas em ambos os lados da estrutura derivada do anel 3,5-difenilisoxazol, a formação de mesofase do tipo SmC é observada à medida que cadeias alquílicas contendo dez carbonos ou mais são incorporadas em tais compostos⁽⁴⁴⁾.

Nos últimos anos diversos derivados do núcleo isoxazol têm sido empregados como emissores em dispositivos ópticos e como transportadores de carga em sistemas OLEDs⁽⁸⁾. Características químicas como aromaticidade, planaridade e

^(f) Materiais que apresentam mesofase durante os ciclos de aquecimento e resfriamento.

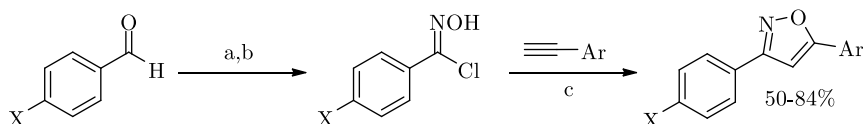
polarizabilidade têm sido alguns dos fatores que fazem do anel isoxazol um interessante candidato na síntese de cristais líquidos.

Moléculas contendo esse núcleo podem ser obtidas através de diversas metodologias sintéticas, onde as principais são as do tipo [3+2]. O somatório entre colchetes indica o número de átomos envolvidos na construção do heterociclo. Exemplos dessa ordem envolvem as reações de condensação entre compostos 1,3-dicarbonílicos e hidroxilamina⁽⁴⁵⁾. O primeiro procedimento de síntese para obtenção do anel isoxazol foi descrito por Claisen em 1888, através da utilização de β-dicetonas, conforme representado no Esquema I⁽⁴⁶⁾.



Esquema I. Reação de condensação de β-dicetonas a partir da adição nucleofílica de hidroxilamina. A ciclização do intermediário leva a obtenção do anel isoxazol.

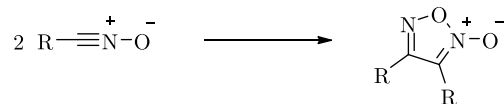
O principal exemplo do tipo [3+2] consiste na reação de cicloadição 1,3-dipolar entre óxidos de nitrila e compostos insaturados, método largamente empregado na construção de heterociclos de cinco membros. Vieira e colaboradores relataram a síntese de diversos materiais líquido cristalinos contendo o heterociclo isoxazol a partir da reação entre óxidos de nitrila e alcinos terminais (Esquema II). Nesse caso, catalisador de cobre é empregado na etapa de cicloadição para evitar a obtenção de uma mistura de regioisômeros⁽⁴⁷⁾, formando preferencialmente o núcleo 3,5-dissubstituído.



Esquema II. Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar para formação do anel isoxazol, onde X = Br ou OC₁₀H₂₁ e Ar = diferentes grupos arila. Reagentes: (a) NH₂OH.HCl, KOH, EtOH/H₂O. (b) DMF, NCS. (c) CuI, KHCO₃, *t*-butanol/THF.

A reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar quando realizada entre óxidos de nitrila e alcenos, gera o anel isoxazolina. Nesse caso, para obtenção do anel isoxazol, uma etapa posterior de oxidação deve ser realizada. O mecanismo de cicloadição ocorre de forma concertada. Nesse sentido, a espécie 1,3-dipolar (óxido de nitrila) pode ser gerada a partir da cloroxima e então reagir com o dipolarófilo (composto insaturado). Os óxidos de nitrila são gerados *in situ* devido a possibilidade de dimerização desses compostos, formando frequentemente o anel 2-óxido-1,2,5-oxadiazol, mais conhecido como furoxano⁽⁴⁸⁾. As taxas de dimerização dos óxidos de nitrila dependem da natureza do substituinte, uma vez que efeitos estéricos e eletrônicos governam a estabilidade de tais compostos (Tabela 1).

Tabela 1. Taxas de dimerização de diferentes óxidos de nitrila na temperatura de 18 °C⁽⁴⁹⁾.



R	Dimerização	R	Dimerização
metil	<1 min	<i>p</i> -clorofenil	10 dias
<i>t</i> -butil	2-3 dias	<i>p</i> -nitrofenil	muito lenta
fenil	30-60 min	2,4,6-trimetilfenil	difícil ocorrer

Nas reações de cicloadição 1,3-dipolar, os orbitais de fronteira HOMO e LUMO dos substratos governam o estado de transição da reação⁽⁵⁰⁾. Nesse caso, as interações entre a espécie 1,3-dipolar e o dipolarófilo dependem das energias relativas dos orbitais de fronteira e da magnitude dos coeficientes de Fukui. Em virtude da baixa energia do LUMO da espécie 1,3-dipolar (óxido de nitrila), devido a deficiência eletrônica do átomo de nitrogênio, frequentemente essas reações ocorrem entre o HOMO do dipolarófilo e o LUMO da espécie 1,3-dipolar, uma vez que tal combinação representa a interação de menor energia⁽⁵¹⁾. A Figura 9 ilustra a formação do anel isoxazolina 3,5 e 3,4-dissubstituído, com base na interação dos orbitais HOMO e LUMO dos substratos envolvidos.

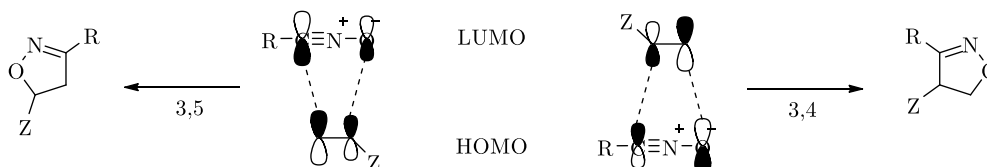


Figura 9. Interações dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO do dipolo (óxido de nitrila) e dipolarófilo (alceno monossustituído), onde *Z* representa um grupo retirador de elétrons. A formação do anel 3,5-dissubstituído é favorecida em relação a formação do anel 3,4.

A formação do anel 3,5-dissubstituído é preferencial devido a interação de menor energia entre os orbitais de fronteira HOMO do dipolarófilo e LUMO da espécie 1,3-dipolar, como mencionado anteriormente. É interessante destacar que, nesse caso, a configuração *anti* dos substituintes também favorece a aproximação dos compostos no estado de transição.

Ainda, cabe ressaltar que tais reações são estereoespecíficas, uma vez que a configuração do alceno é sempre conservada no produto de cicloadição. Dessa forma, alcenos *Z* levam a formação de isoxazolinas *cis*, enquanto alcenos *E* levam a formação de isoxazolinas *trans*⁽⁵²⁾.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Sintetizar e caracterizar materiais líquido cristalinos de núcleo curvo a partir da utilização dos anéis isoxazolina e isoxazol como braços mesogênicos de tais estruturas.

3.2 Objetivos específicos

Sintetizar as isoxazolininas através da reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar para posterior obtenção do núcleo isoxazol a partir da oxidação de tais estruturas;

Reduzir os nitro intermediários para obtenção das aminas 3,5-dissubstituídas;

Obter diferentes bases de Schiff contendo como núcleo central o anel benzeno e como grupos conectores as aminas derivadas do anel isoxazolina e isoxazol previamente obtidas;

Estudar a influência da variação do número de carbonos nas cadeias alquílicas dos compostos contendo o anel benzeno como núcleo central para formação de fases polares;

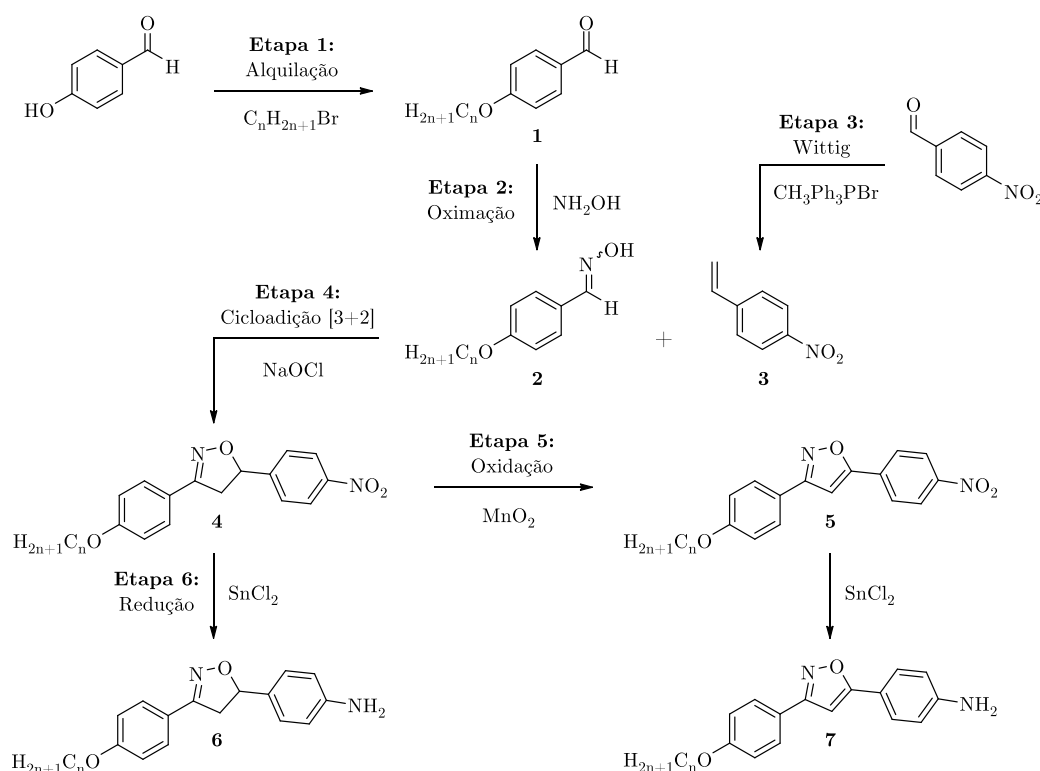
Estudar a influência da variação do núcleo central nas iminas contendo cadeias alquílicas compostas por oito carbonos;

Avaliar o comportamento térmico e estrutural dos compostos líquido cristalinos obtidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estratégia de síntese das amins contendo o anel 3,5-difenilisoaxazol e isoxazolina

Os intermediários aqui preparados seguiram metodologias clássicas de síntese orgânica, embora outros protocolos tenham sido, anteriormente, testados^(53,54,55). A etapa chave da rota sintética é a reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar para formação do anel isoxazolina. Posteriormente, esse produto é transformado no núcleo isoxazol através da utilização do agente oxidante dióxido de manganês. Para a síntese das amins 3,5-difenilisoaxazol e isoxazolina, os nitro compostos são por fim reduzidos para obtenção das estruturas **6** e **7**, precursoras na preparação das iminas finais (Esquema III).



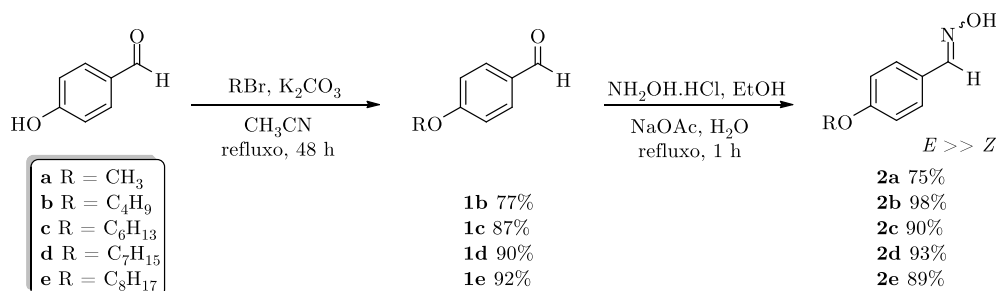
Esquema III. Síntese das amins 3,5-difenilisoaxazol e isoxazolina, onde $n = 1, 4, 6, 7$ e 8 .

Após a visão geral de síntese adotada para preparação dos intermediários, os próximos tópicos dessa seção irão abordar de forma individual as etapas mencionadas no Esquema III.

4.1.1 Reação de alquilação e preparação das oximas

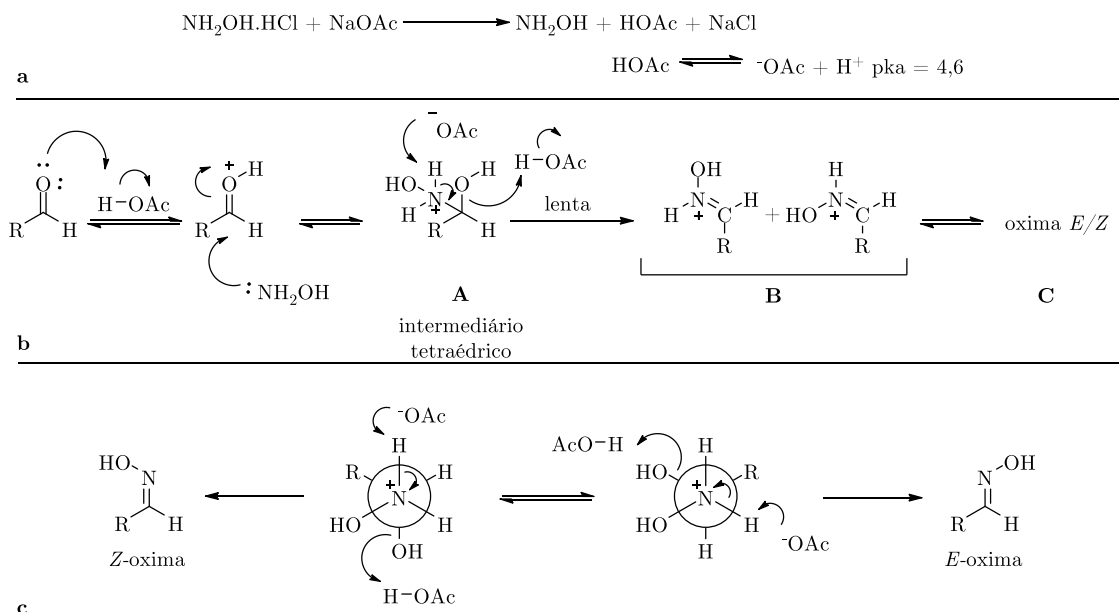
A primeira etapa da rota sintética consiste na preparação dos aldeídos alquilados (Esquema IV). A reação de alquilação ocorre via substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), através da utilização de carbonato de potássio como base e

acetonitrila como solvente. Todos os aldeídos foram sintetizados a partir do 4-hidroxibenzaldeído, com exceção do composto **1a** obtido comercialmente.



Esquema IV. Reação de alquilação e preparação das oximas.

A segunda etapa de síntese consiste na formação das oximas. Com respeito à obtenção desses compostos, uma proposta mecanística é apresentada no Esquema V⁽⁵⁶⁾. A formação de ácido acético no meio reacional possibilita a ativação da carbonila, promovendo a síntese do intermediário tetraédrico **A** após o ataque nucleofílico do nitrogênio. Sucessivas trocas protônicas levam a obtenção do produto de oximação **C**. A etapa lenta sugerida é a eliminação de água assistida pela remoção do cátion de hidrogênio do sal de amônio. Essa etapa é acelerada pela base geral e pelo ácido geral que auxiliam na remoção de água do intermediário **A**.



Esquema V. Mecanismo de formação de oximas. (a) Formação de ácido acético. (b) Etapas mecanísticas para obtenção da oxima **C**. (c) Projeções de Newman que explicam a formação dos isômeros *E-Z*⁽⁵⁶⁾.

O intermediário **A** se analisado através das projeções de Newman representadas no Esquema acima explica a formação dos isômeros *E-Z*. Nesse caso, onde R é um grupo fenila, a formação do isômero *E* é preferencial, uma vez que o grupo hidroxila ligado ao nitrogênio se encontra antiperiplanar ao grupo volumoso R. A análise do produto obtido pode ser realizada através do espectro de RMN de ¹H da estrutura. O efeito de blindagem exercido pelo par de elétrons do nitrogênio

no isômero *Z* faz com que o sinal referente ao hidrogênio da oxima apareça mais blindado em relação ao mesmo sinal referente ao isômero *E*, o que pode ser visualizado através do espectro de RMN do composto **2b** na Figura 10.

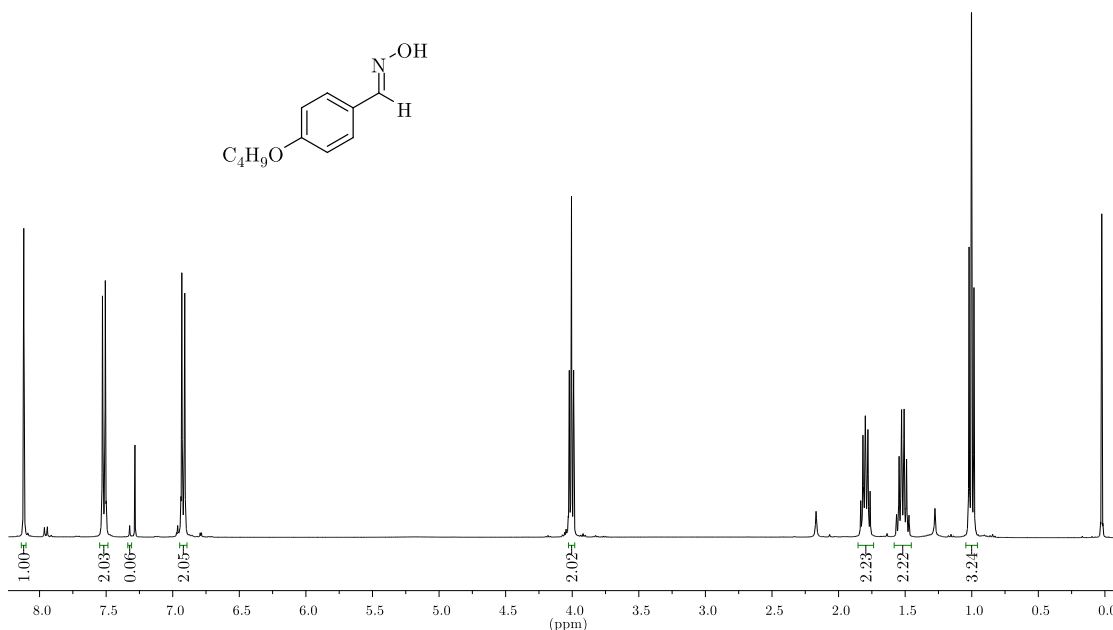
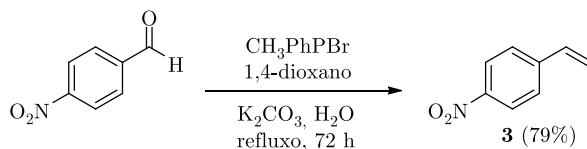


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **2b**.

Nesse caso, a integral relativa igual a 1,00 foi atribuída para o hidrogênio da oxima *E*, em contraste com o valor de 0,06 referente ao mesmo hidrogênio do produto *Z*. A obtenção de pequenas quantidades desse isômero não influencia na etapa de cicloadição, uma vez que tais oximas são convertidas em seus respectivos óxidos de nitrila, estes que, por sua vez, apresentam estrutura planar.

4.1.2 Reação de Wittig

A reação de formação do estireno configura a terceira etapa da rota sintética. O protocolo de Wittig é utilizado para preparação do produto, onde brometo de metiltripenilfosfônio é empregado para promover a formação do 4-nitroestireno com bons rendimentos reacionais⁽⁵⁷⁾.



Esquema VI. Reação de Wittig para formação do 4-nitroestireno **3**.

O mecanismo de obtenção do alceno promove além da formação do produto, a formação do óxido de metiltripenilfosfina, que precisa ser removido através de purificação por cromatografia em coluna. O espectro de RMN de ^1H da estrutura comprova a obtenção do produto de Wittig.

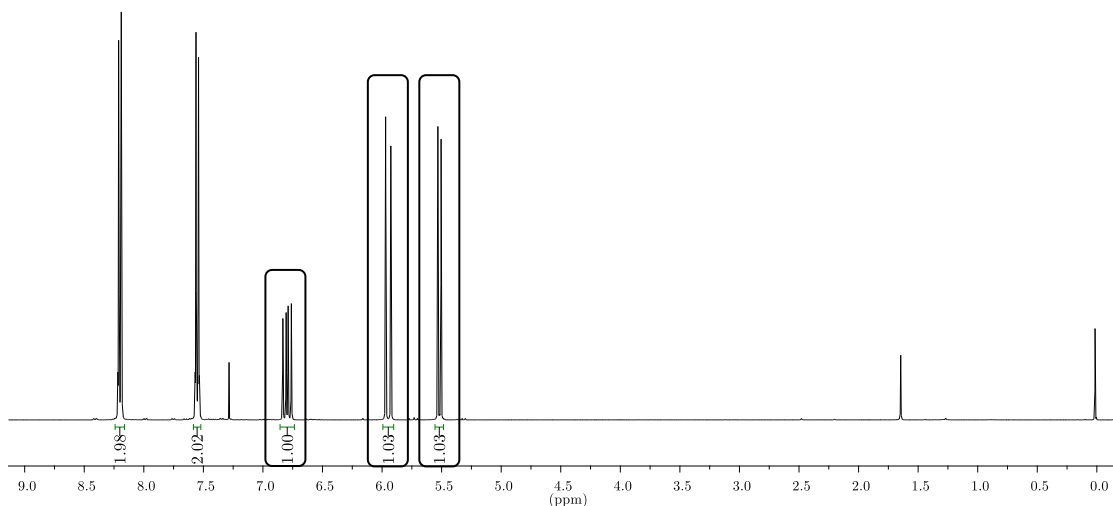
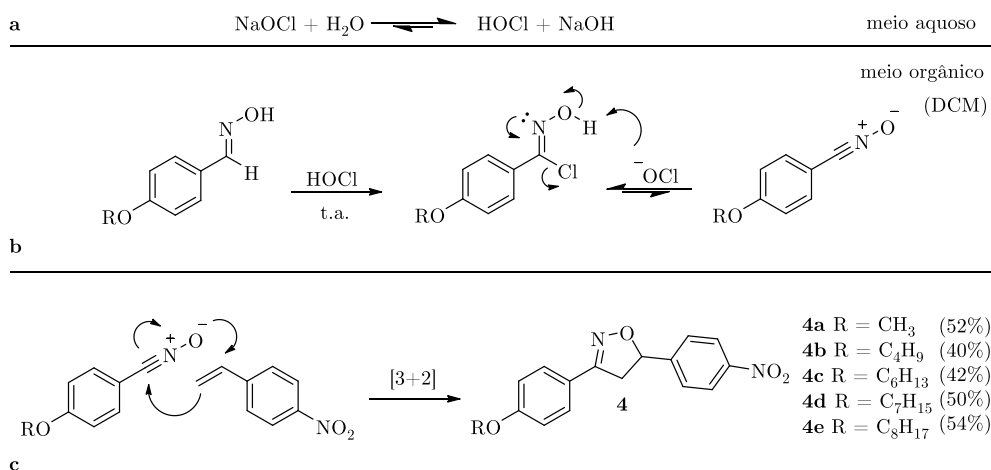


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **3**.

Na Figura 11, o duplo dubleto relativo ao hidrogênio olefínico aparece próximo a 7,0 ppm e seus valores de acoplamento J podem ser utilizados para identificar sua relação *cis* ou *trans* com os hidrogênios geminais. Em sistemas olefínicos, maiores valores de J indicam relação *trans* vicinal⁽⁵⁸⁾. Nesse sentido, o dubleto próximo a 6,0 ppm possui tal relação com o hidrogênio olefínico, uma vez que apresenta valor de acoplamento J igual a 17,5 Hz, em contraste com o valor de 10,9 Hz, referente ao hidrogênio *cis* vicinal, próximo a 5,5 ppm.

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

Como discutido anteriormente, para que a reação de cicloadição ocorra é necessário que esteja disponível no meio reacional uma espécie 1,3-dipolar e um dipolarófilo. Nesse sentido, hipoclorito de sódio foi utilizado para promover a formação da cloroxima, espécie geradora do óxido de nitrila, conforme apresentado no Esquema VII. A reação ocorre em meio bifásico, fazendo com que ácido hipocloroso promova a cloração da oxima quando deslocado para o meio orgânico. O mecanismo de cloração é ainda discutido na literatura. A obtenção do núcleo isoxazolina é observada a partir da formação *in situ* do óxido de nitrila que irá reagir com o estireno de forma concertada, gerando o anel 3,5-dissubstituído na maioria dos casos.



Esquema VII. Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar⁽⁵⁹⁾. **(a)** Estabelecimento de equilíbrio entre o sal e o ácido hipocloroso. **(b)** Formação do óxido de nitrila. **(c)** Mecanismo da reação de cicloadição.

Como mencionado, anteriormente, embora nesses casos exista obtenção exclusiva do anel 3,5-dissubstituído, a formação do regioisômero 3,4 também pode ser observada. Nesse sentido, através da análise por espectroscopia de RMN de ¹H podemos identificar o regioisômero formado via reação de cicloadição. No caso do anel 3,5-dissubstituído, os hidrogênios diastereotópicos Hb e Hc apresentam deslocamento químico de aproximadamente 3,5 ppm, enquanto para o anel 3,4-dissubstituído o valor de 5,1 ppm é observado para o mesmo conjunto de sinais (Figura 12).

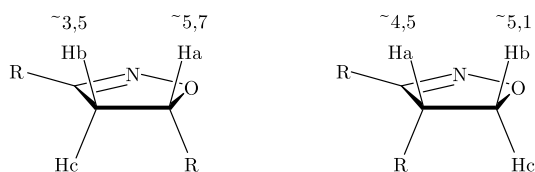


Figura 12. Deslocamentos químicos (ppm) dos regioisômeros 3,5 (esquerda) e 3,4-dissubstituídos (direita), onde R é um grupo fenila⁽⁶⁰⁾.

Os sinais referentes aos hidrogênios destacados na Figura 12 aparecem como duplos dubletos no espectro de RMN expandido da Figura 13. Eles foram assinalados de forma a comprovar a obtenção exclusiva do anel 3,5-dissubstituído através dos deslocamentos químicos correspondentes.

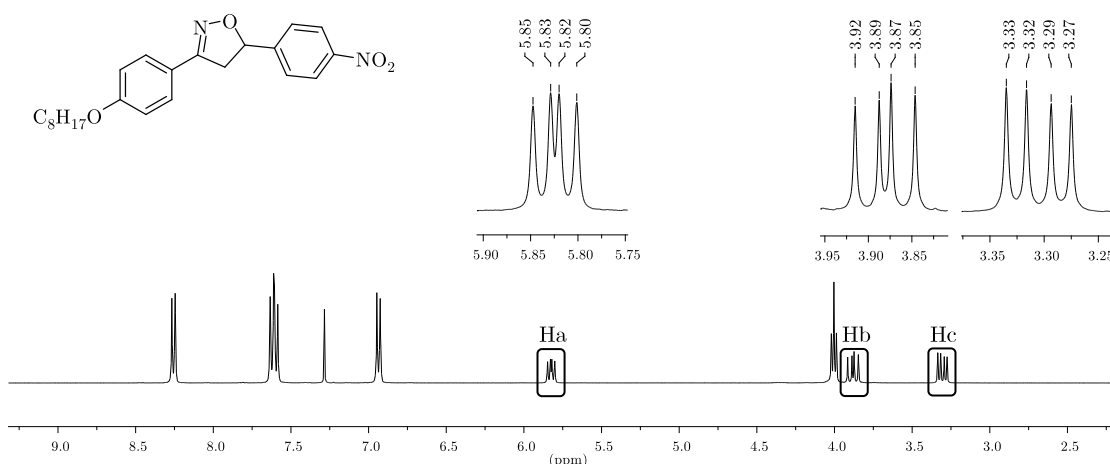
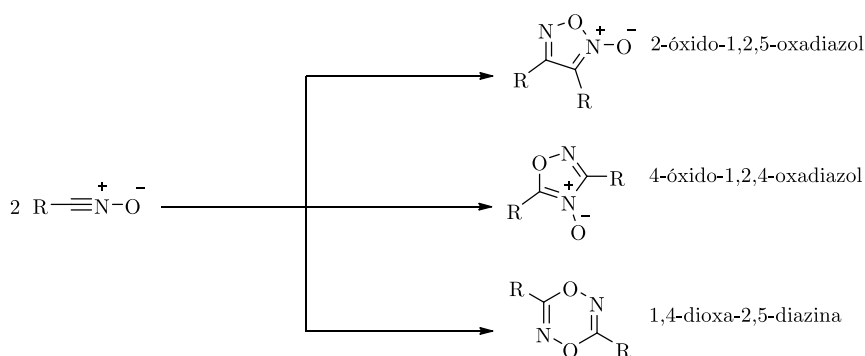


Figura 13. Expansão do espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **4e**.

Em consequência da diferente interação do núcleo Ha com os hidrogênios geminais e a relação *cis-trans* dos núcleos Hb e Hc com o hidrogênio vizinho, todos os sinais assinalados podem ser devidamente atribuídos através do cálculo da constante de acoplamento J , uma vez que $^2J_{\text{gem}} > ^3J_{\text{cis}} > ^3J_{\text{trans}}$ para sistemas isoxazolínicos⁽⁶¹⁾. No espectro da Figura 13 do composto **4e** esses valores são de 16,5 Hz, 11,1 Hz e 7,5 Hz para Ha, Hb e Hc, respectivamente.

Como os rendimentos reacionais para formação do anel isoxazolina não são satisfatórios (Esquema VII), reações para obtenção da mesma estrutura foram repetidas inúmeras vezes para dar continuidade à rota sintética. No caso específico do composto **4e**, uma dessas reações não levou a obtenção do anel isoxazolina como esperado. O espectro de RMN de ^1H do produto recristalizado em etanol revelou um padrão de simetria na região de sinais dos hidrogênios aromáticos. O produto obtido a partir da reação de cicloadição parecia ser resultante da dimerização do óxido de nitrila (Esquema VIII).



Esquema VIII. Possibilidades de dimerização do óxido de nitrila⁽⁴⁸⁾.

Como discutido na Seção 2.1.4, a dimerização do óxido de nitrila leva tipicamente a obtenção do anel 2-óxido-1,2,5-oxadiazol (furoxano). Sob condições

especiais, a dimerização de tal composto pode levar a formação do 4-óxido-1,2,4-oxadiazol ou da 1,4-dioxa-2,5-diazina.

A cromatografia em camada delgada (CCD) revelou a presença de dois diferentes produtos que foram isolados a partir de cromatografia em coluna. Utilizando-se solução 5% acetato de etila/hexano a primeira fração foi isolada, enquanto o outro produto foi separado com solução 20% do mesmo eluente. O espectro de RMN de ^1H da primeira fração é apresentado na Figura 14.

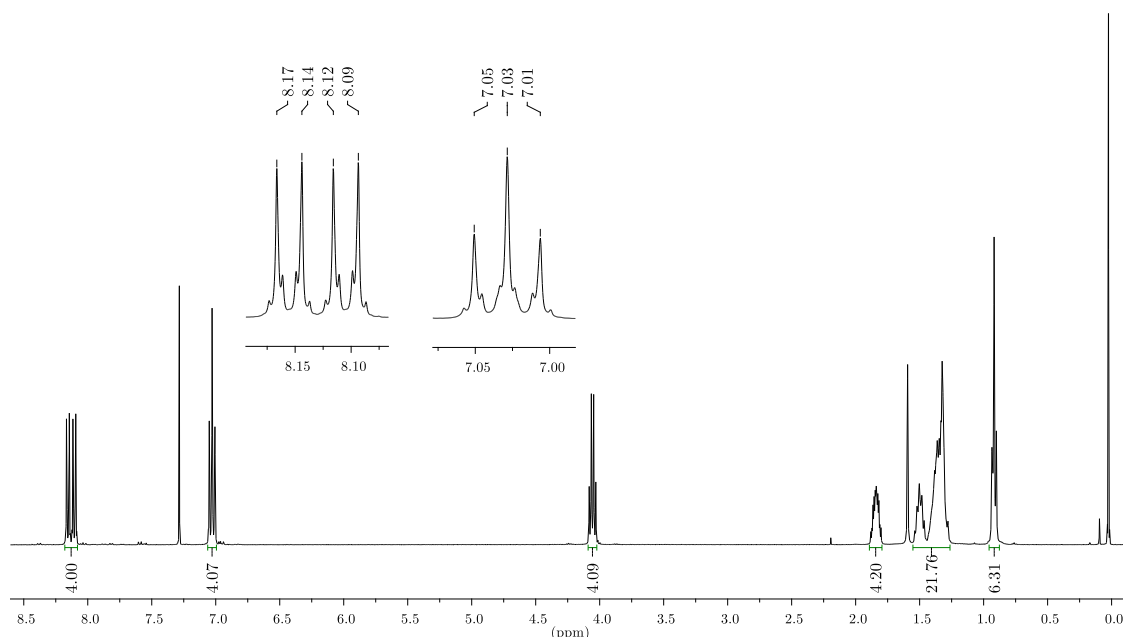
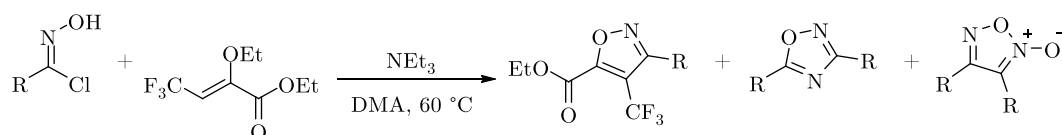


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da primeira fração isolada por cromatografia em coluna, onde os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos foram expandidos para evidenciar o padrão de simetria correspondente.

Devido o desdobramento dos sinais relativos aos hidrogênios aromáticos é possível perceber que não se trata da obtenção de um composto contendo um heterociclo simétrico em sua estrutura molecular.

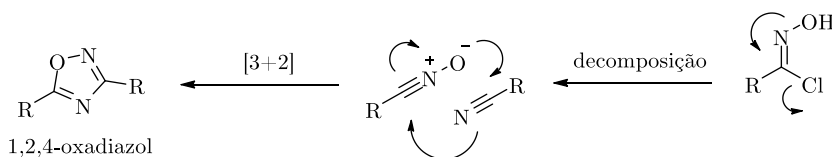
Schmidt e colaboradores relataram a obtenção do núcleo furoxano e 1,2,4-oxadiazol como subprodutos da reação de cicloadição entre dois equivalentes de cloroxima e o enol éter apresentados abaixo (Esquema IX), além da obtenção do núcleo isoxazol como produto principal, com 79% de rendimento.



Esquema IX. Núcleos furoxano e 1,2,4-oxadiazol obtidos como subprodutos da reação de cicloadição, onde R = fenila⁽⁶²⁾.

Os autores relatam obtenção significativa dos dois subprodutos através da utilização de excesso de cloroxima. Para minimizar os efeitos da dimerização do óxido de nitrila, a cloroxima é adicionada lentamente, porém o produto reacional é

obtido com 70% de rendimento. Nesse caso, o núcleo 1,2,4-oxadiazol não é subproduto da dimerização do óxido de nitrila, mas sim da reação entre esse óxido e o produto de decomposição da cloroxima (Esquema X).



Esquema X. Formação do anel 1,2,4-oxadiazol a partir da reação entre o produto de decomposição da cloroxima e o óxido de nitrila.

A comparação dos deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C com dados da literatura, indica que a primeira fração isolada se trata do composto contendo o núcleo 1,2,4-oxadiazol. Na Figura 15, os sinais mais desblindados do espectro foram destacados e correspondem aos carbonos pertencentes ao heterociclo. Os valores de deslocamento químico estão de acordo com dados da literatura para C3, 168,54 ppm e C5, 175,35 ppm^(49,63).

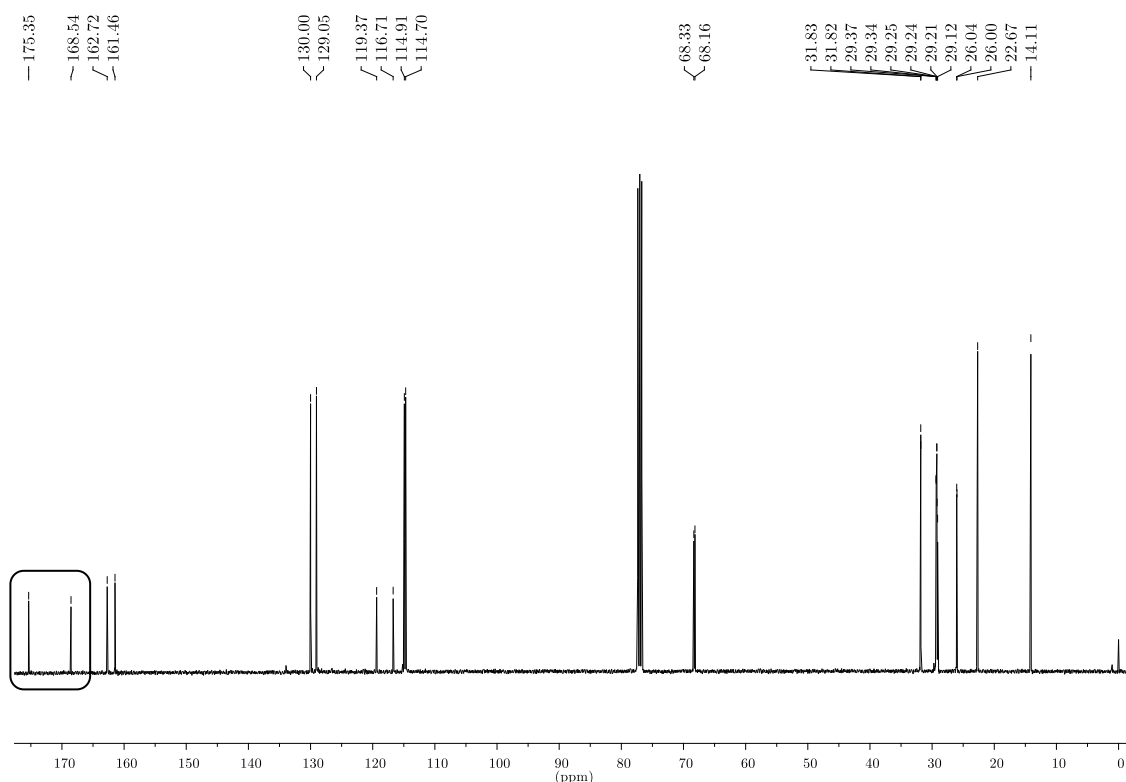


Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) da primeira fração isolada por cromatografia em coluna. Produto gerado a partir da reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre a oxima **2e** e o alceno **3**.

Para comprovar a obtenção do produto derivado do anel 1,2,4-oxadiazol, uma análise de espectrometria de massas também foi realizada (Figura 16). O pico do íon molecular em aproximadamente 482, aproxima-se da massa molecular do derivado oxadiazol (479). Além disso, a quantidade relativa de carbono obtida via análise elementar revelou um percentual de 75,79% em contraste com o valor

teórico calculado de 75,28%^(g). A diferença se encontra dentro da faixa de erro permitida para análise de CHN, comprovando a obtenção do anel 1,2,4-oxadiazol.

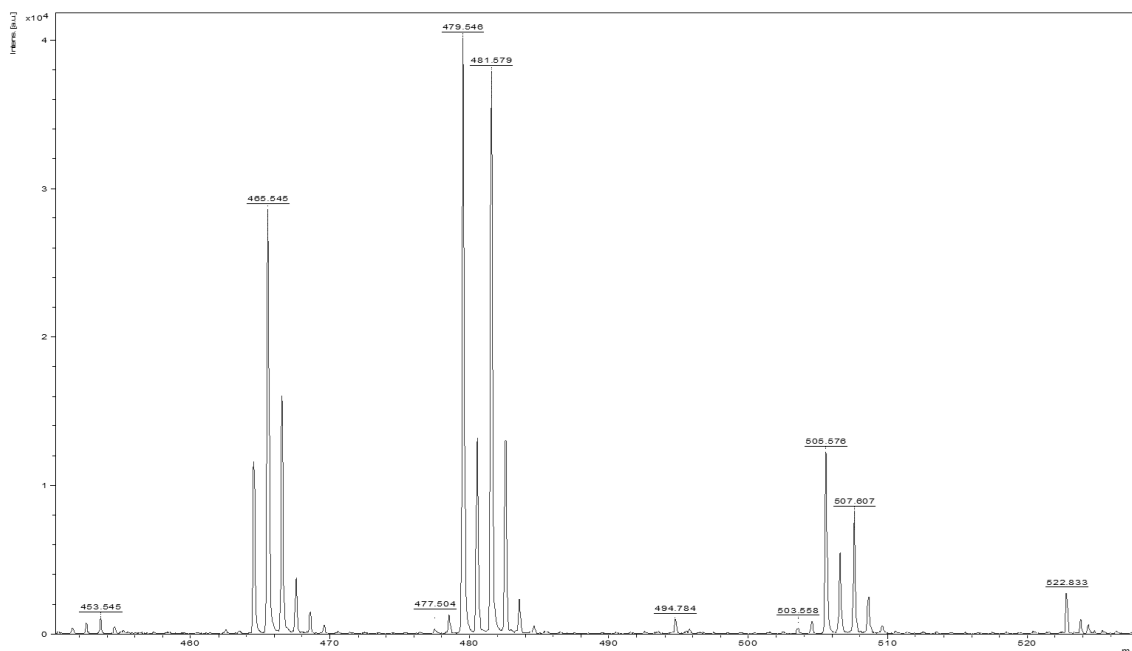


Figura 16. Espectro de massas expandido obtido via análise MALDI-TOF do composto contendo o núcleo 1,2,4-oxadiazol.

A segunda fração isolada poderia se tratar tanto do composto derivado do furoxano como do anel 4-óxido-1,2,4-oxadiazol, devido o desdobramento dos sinais relativos aos hidrogênios aromáticos (Figura 17). Além disso, esses sinais encontram-se mais desblindados em comparação ao mesmo conjunto da primeira fração isolada, derivada do anel 1,2,4-oxadiazol. A comparação com dados da literatura de deslocamento químico para esses núcleos sugerem a obtenção do anel derivado do furoxano^(49,64,65,66).

^g Análise elemental calculado para C₃₀H₄₂N₂O₃; C, 75,28; H, 8,84; N, 5,85; O, 10,03; encontrado: C, 75,79; H, 8,86; N, 5,84; O, 9,51.

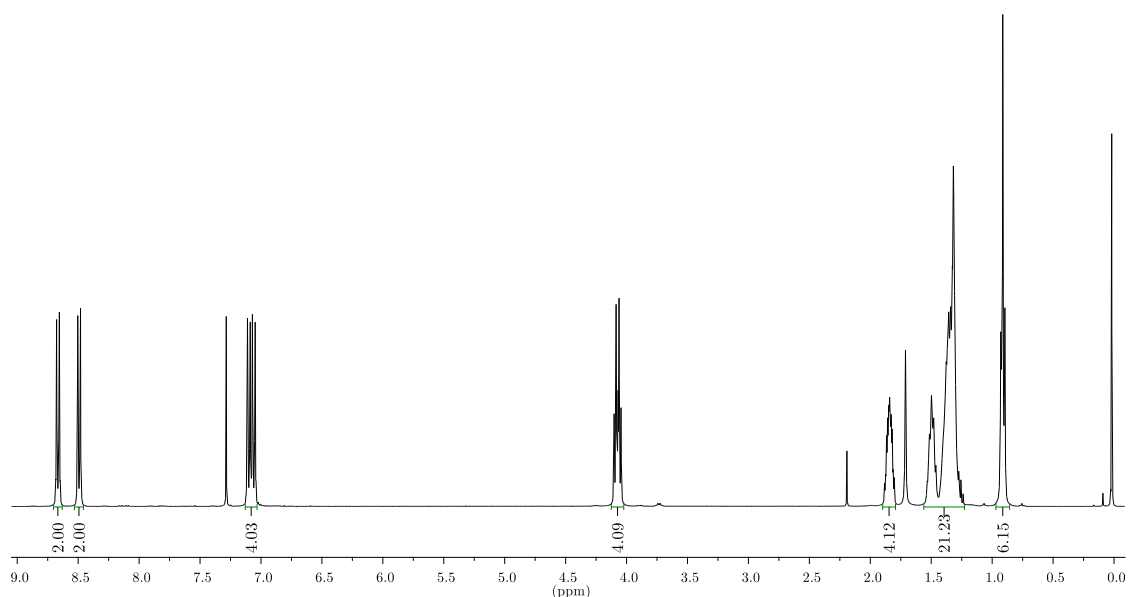


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da segunda fração isolada por cromatografia em coluna.

Os espectros teóricos de RMN de ^1H de três diferentes estruturas contendo os núcleos derivados do oxadiazol foram obtidos para fins de comparação com os dados experimentais (Tabela 2). Nesse caso, os espectros foram simulados para estruturas contendo cadeias alquílicas de apenas um carbono. Para o anel 4-óxido-1,2,4-oxadiazol, os núcleos Ha' e Hb' alcançaram valores de deslocamento químico superiores ao observado para o produto em questão (Figura 17). Apesar do anel 1,2,4-oxadiazol apresentar valores de deslocamento químico superiores ao anel furoxano, é possível notar que apenas no segundo caso existe separação dos sinais relativos aos hidrogênios aromáticos mais desblindados, como observado para segunda fração isolada.

Tabela 2. Simulações realizadas através da utilização do modelo PCM (*Polarizable Continuum Model*). A otimização geométrica das estruturas e os deslocamentos químicos foram gerados a partir da utilização do funcional híbrido wB97XD e conjunto de bases 6-31+G(d,p) e 6-311+G(2d,p), respectivamente. Os núcleos Ha e Hc pertencem ao anel fenila da esquerda, enquanto os núcleos Hb e Hd pertencem ao anel fenila da direita. Ha e Hb são os hidrogênios mais próximos ao anel central. O apóstrofo é utilizado para referenciar o núcleo de mesma posição no anel, porém em diferente ambiente químico.

Deslocamentos Químicos em CDCl_3 (ppm)

	2,93 Debye		2,94 Debye		6,95 Debye		
	Teórico	Experimental	Teórico	Teórico	Teórico	Experimental	
Ha/Ha'	8,42/8,76	8,09/8,17	Ha/Ha'	8,48/10,30	Ha/Ha'	8,31/7,32	8,65/8,50
Hb/Hb'	8,62/8,53	8,14/8,12	Hb/Hb'	8,68/10,39	Hb/Hb'	8,44/7,20	8,68/8,48
Hc/Hc'	7,34/7,23	7,05/7,03	Hc/Hc'	7,50/7,39	Hc/Hc'	7,35/7,19	7,09/7,07
Hd/Hd'	7,17/7,31	7,01/7,05	Hd/Hd'	7,42/7,31	Hd/Hd'	7,37/7,16	7,11/7,05

Em relação ao espectro de RMN de ^{13}C dessa fração, é possível observar um efeito de blindagem em relação aos deslocamentos químicos do anel 1,2,4-oxadiazol (Figura 18).

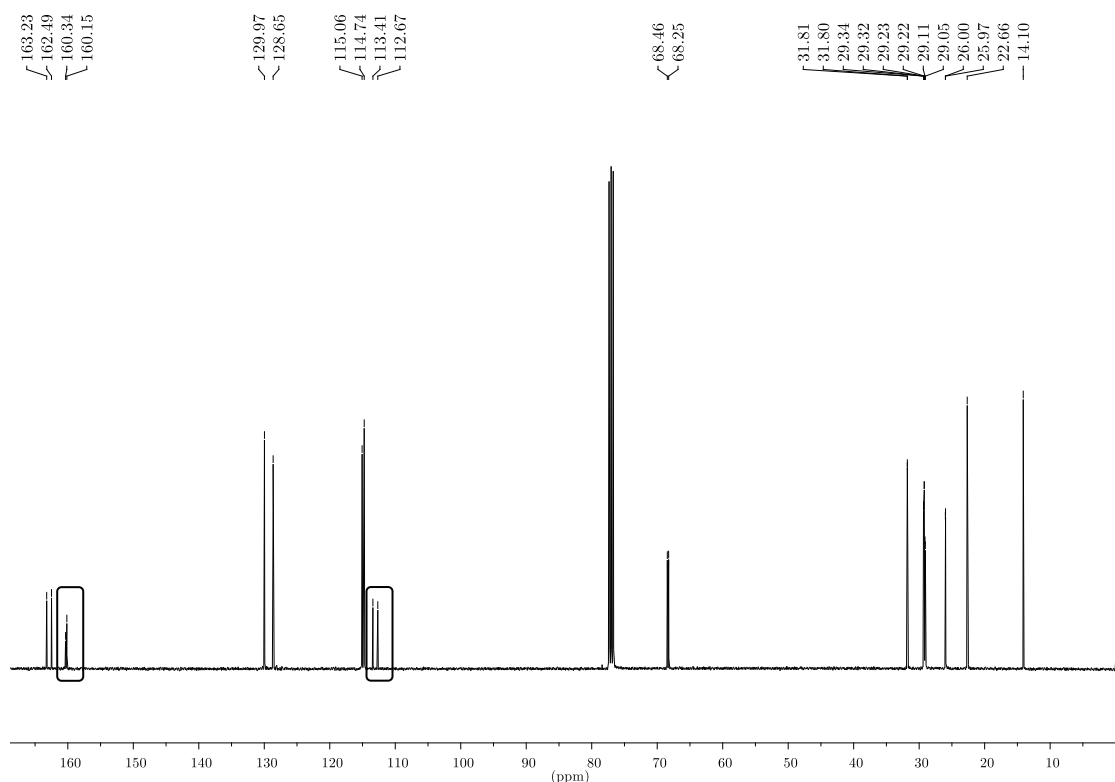
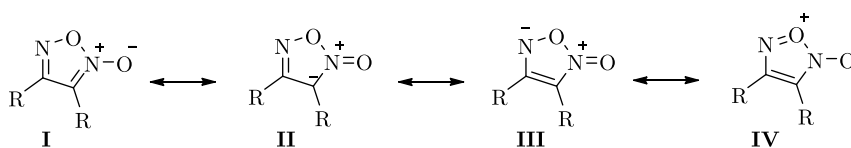


Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) da segunda fração isolada por cromatografia em coluna. Produto gerado a partir da reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre a oxima **2e** e o alceno **3**.

Através da análise dos deslocamentos químicos do RMN de ^{13}C , torna-se razoável inferir que a segunda fração realmente deriva do anel furoxano. Nesse sentido, o efeito de blindagem observado através do espectro pode ser explicado pelos híbridos de ressonância desse anel (Esquema XI). Nesse caso, a carga negativa no carbono da estrutura **II** contribui para C3 apresentar deslocamentos químicos menores em relação a C4. Para o anel furoxano contendo hidrogênios como substituintes, esses valores são da ordem de 105,2 ppm e 146,8 ppm para C3 e C4, respectivamente^(49,65). Para o anel contendo substituintes fenila com grupos ativadores em *para*, por exemplo, esses valores podem ser da ordem de 114,8 ppm e 155,1 ppm⁽⁶⁷⁾. De forma geral, os deslocamentos químicos para C3 são da ordem de 100-123 ppm e para C4 são da ordem de 140-160 ppm⁽⁴⁹⁾.



Esquema XI. Híbridos de ressonância do anel furoxano⁽⁴⁹⁾.

O primeiro conjunto de sinais assinalados no espectro da Figura 18, fazem referência a C4 e o carbono do anel aromático diretamente conectado a esse núcleo.

Da mesma forma, o segundo conjunto de sinais se refere a C3 e o carbono do anel aromático diretamente conectado a C3.

Na Figura 19 o espectro de massas expandido da fração derivada do anel furoxano é apresentado.

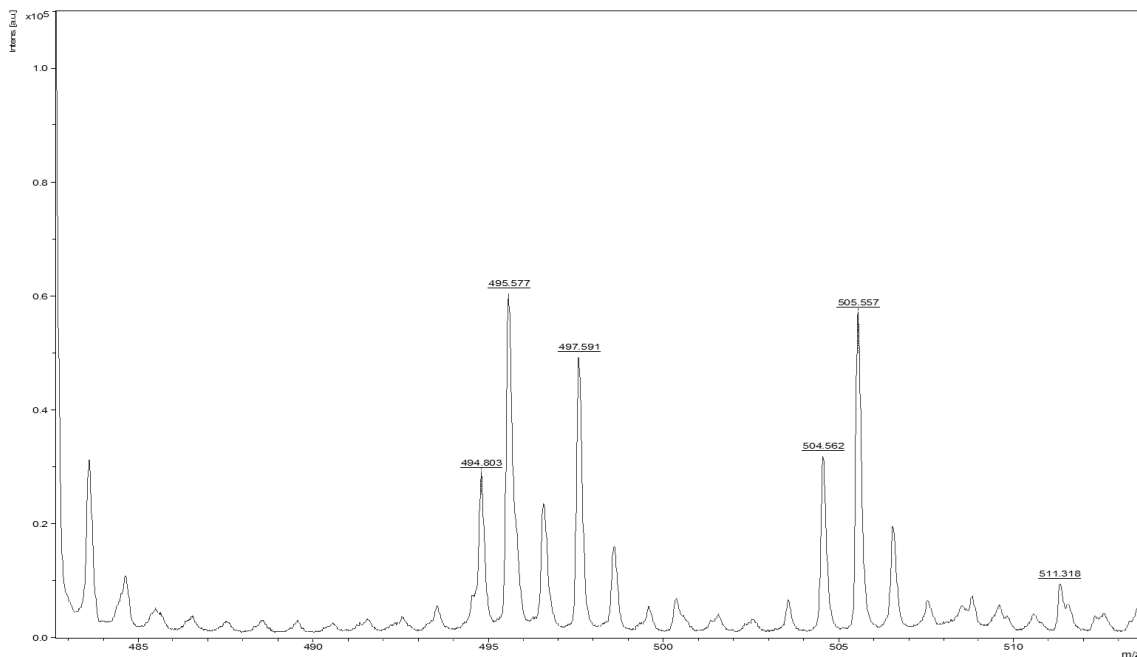


Figura 19. Espectro de massas expandido obtido via análise MALDI-TOF do composto contendo o núcleo 2-óxido-1,2,5-oxadiazol.

Nesse caso, é possível observar através do espectro apresentado na Figura 19, que valores de m/z próximos ao valor da massa molecular do furoxano (495) puderam ser detectados. A Figura 20 contém o espectro de massas completo. O pico base pode ser observado em 482. Como a fragmentação mais provável é relativa a perda de oxigênio pela molécula, outras análises serão realizadas para comprovação da obtenção do anel 2-óxido-1,2,5-oxadiazol, já que a diferença entre m/z e o pico base não corresponde a massa de oxigênio.

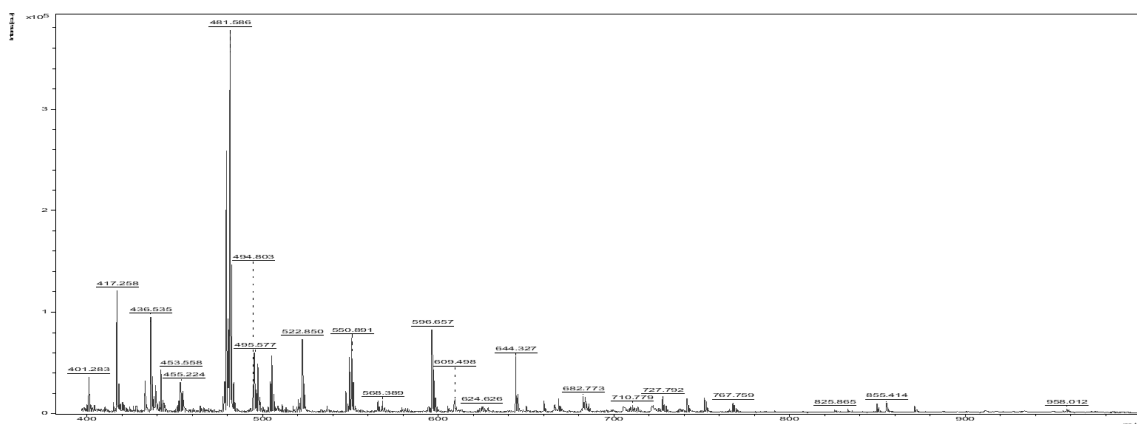
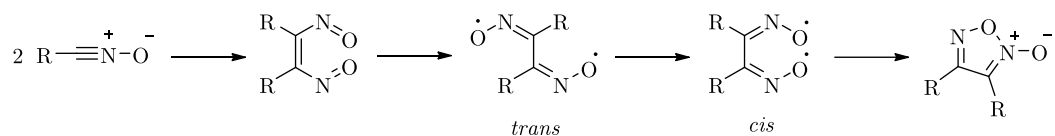


Figura 20. Espectro de massas obtido via análise MALDI-TOF do composto contendo o núcleo 2-óxido-1,2,5-oxadiazol.

Os anéis furoxano e 1,2,4-oxadiazol podem ser gerados através de um mecanismo concertado, via reação de cicloadição. No entanto, no caso específico do anel furoxano, um segundo processo, tipicamente denominado mecanismo via carbeno, também pode gerar o anel 2-óxido-1,2,5-oxadiazol (Esquema XII). Nesse caso, o alceno dinitroso é formado em uma primeira etapa para, posteriormente, transformar-se na espécie radicalar *trans*, que é convertida em sua forma *cis* para possibilitar o fechamento do anel.



Esquema XII. Mecanismo de dimerização do óxido de nitrila via carbeno⁽⁴⁸⁾.

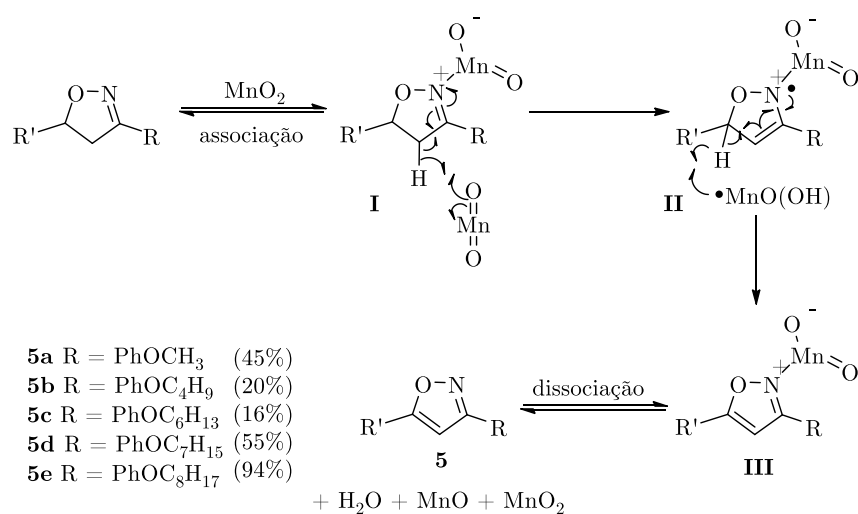
Através de estudos teóricos do mecanismo da reação, os autores relatam que a formação do anel furoxano por mecanismo via carbeno pode ocorrer com óxidos de nitrila alifáticos e aromáticos, embora esse processo ocorra com menor facilidade para os aromáticos, devido à estabilidade de conjugação desses óxidos. Além disso, de forma geral, os processos de dimerização em solução são mais lentos do que em fase gasosa e solventes polares retardam as taxas de reação, sendo a formação do núcleo furoxano favorecida cineticamente em relação ao núcleo 4-óxido-1,2,4-oxadiazol.

É importante ressaltar que a formação do anel furoxano e 1,2,4-oxadiazol foi observada uma única vez através da reação de cicloadição entre a oxima **2e** e o alceno **3** nas diversas ocasiões que tal reação foi realizada. Posteriormente, os dados referentes à análise térmica desses dois produtos serão discutidos, uma vez que ambos apresentaram comportamento líquido cristalino. Os momentos de dipolo apresentados por essas estruturas (Tabela 2), colaboram com o fato da primeira fração ter sido isolada com solução 5%, enquanto a segunda fração foi isolada com solução 20% de acetato de etila/hexano.

4.1.4 Reação de oxidação das isoxazolinás

A obtenção do núcleo isoxazol ocorre através da remoção de dois átomos de hidrogênio do anel isoxazolina, promovendo a formação de uma nova ligação dupla entre os carbonos C4 e C5 do novo ciclo. Como mencionado, anteriormente, a formação do núcleo isoxazol promove importantes mudanças nas propriedades físicas dos sistemas nos quais ele é inserido, sendo largamente utilizado na síntese de cristais líquidos de arquitetura convencional e não convencional^(29,68,69,70,71). Uma proposta mecanística para obtenção do núcleo isoxazol a partir das 3,5-isoxazolinás é apresentada no Esquema XIII. A etapa inicial do processo consiste na adsorção do anel reagente na superfície do agente oxidante, através da coordenação entre nitrogênio e dióxido de manganês, levando a formação do complexo **I**.

Posteriormente, a clivagem da ligação C-H promove a formação do intermediário **II**. Alguns estudos da literatura demonstraram que na oxidação de álcoois benzílicos com dióxido de manganês, essa é a etapa determinante do processo, quando ocorre a clivagem da ligação α -CH⁽⁷²⁾. A abstração do hidrogênio radicalar no intermediário **II** promove a formação do complexo **III** que sofre dissociação gerando o núcleo isoxazol. A extração de água do meio reacional desloca o equilíbrio no sentido de formação do produto. Nesse sentido, Dean-Stark é adaptado ao sistema para promover a remoção da mistura azeotrópica formada por água e tolueno. Ao término da reação, as espécies inorgânicas monóxido e dióxido de manganês precisam ser removidas a partir da filtração do produto com celite.



Esquema XIII. Mecanismo de oxidação das isoxazolininas para obtenção do anel isoxazol⁽⁶⁹⁾. Na síntese dos compostos **5a-e**, R' = PhNO₂ em todos os casos.

A obtenção do produto é confirmada através do espectro de RMN de ¹H da estrutura. Os três duplos dubletos referentes aos hidrogênios do anel isoxazolinina dão origem a um único singlete próximo a 7,0 ppm, referente ao hidrogênio em C4 no anel isoxazol (Figura 21).

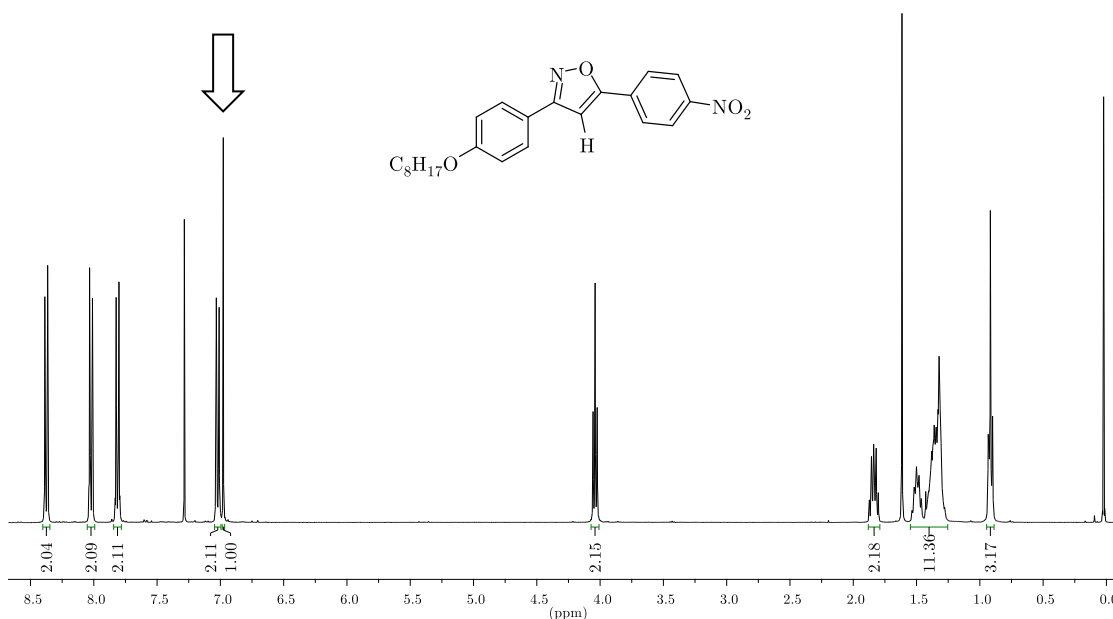
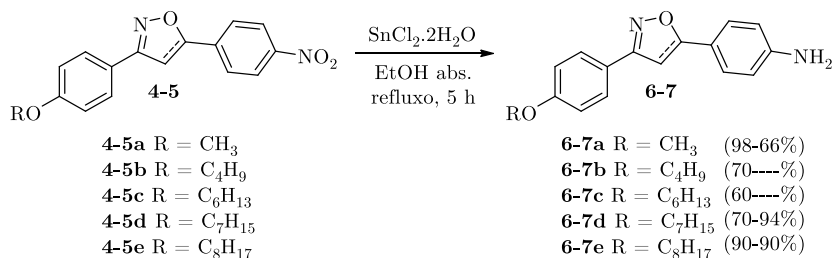


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **5e**. O sinal assinalado se refere ao hidrogênio em C4 pertencente ao núcleo isoxazol.

No caso específico da formação dos intermediários **5b** e **5c**, as reações de oxidação foram realizadas com 96 horas de refluxo para formação de cada produto, uma vez que material de partida foi identificado como contaminante de ambos os compostos. Ainda assim, a isoxazolina correspondente só foi removida após a recristalização dos compostos em etanol, explicando os baixos rendimentos reacionais obtidos (Esquema XIII).

4.1.5 Reação de redução do grupo nitro

Os nitro intermediários **4a-e** e **5a-e** foram reduzidos para obtenção das respectivas aminas, através da utilização de cloreto de estanho II em meio alcoólico (Esquema XIV). Esses compostos são reduzidos com o objetivo de gerar as aminas precursoras da reação de obtenção das bases de Schiff na próxima etapa sintética. A reação de redução do grupo nitro segue um mecanismo de transferência de elétrons, onde a anilina de interesse é obtida através de sucessivas protonações dos átomos de nitrogênio e oxigênio⁽⁷³⁾.



Esquema XIV. Redução do grupo nitro para obtenção dos compostos **6a-e** e **7a-e** derivados do anel isoxazolina e isoxazol, respectivamente.

As aminas derivadas dos núcleos isoxazolina e isoxazol foram obtidas com bons rendimentos, embora as estruturas **7b** e **7c** não puderam ser sintetizadas devido aos baixos rendimentos das reações de oxidação dos compostos **6b** e **6c**, derivados do núcleo isoxazol^(h). O espectro de RMN de ¹H das estruturas comprova a formação de tais produtos, uma vez que os sinais que correspondem aos hidrogênios aromáticos aparecem com deslocamentos químicos menores em relação ao material de partida, devido ao efeito de blindagem do grupo amino doador (Figura 22).

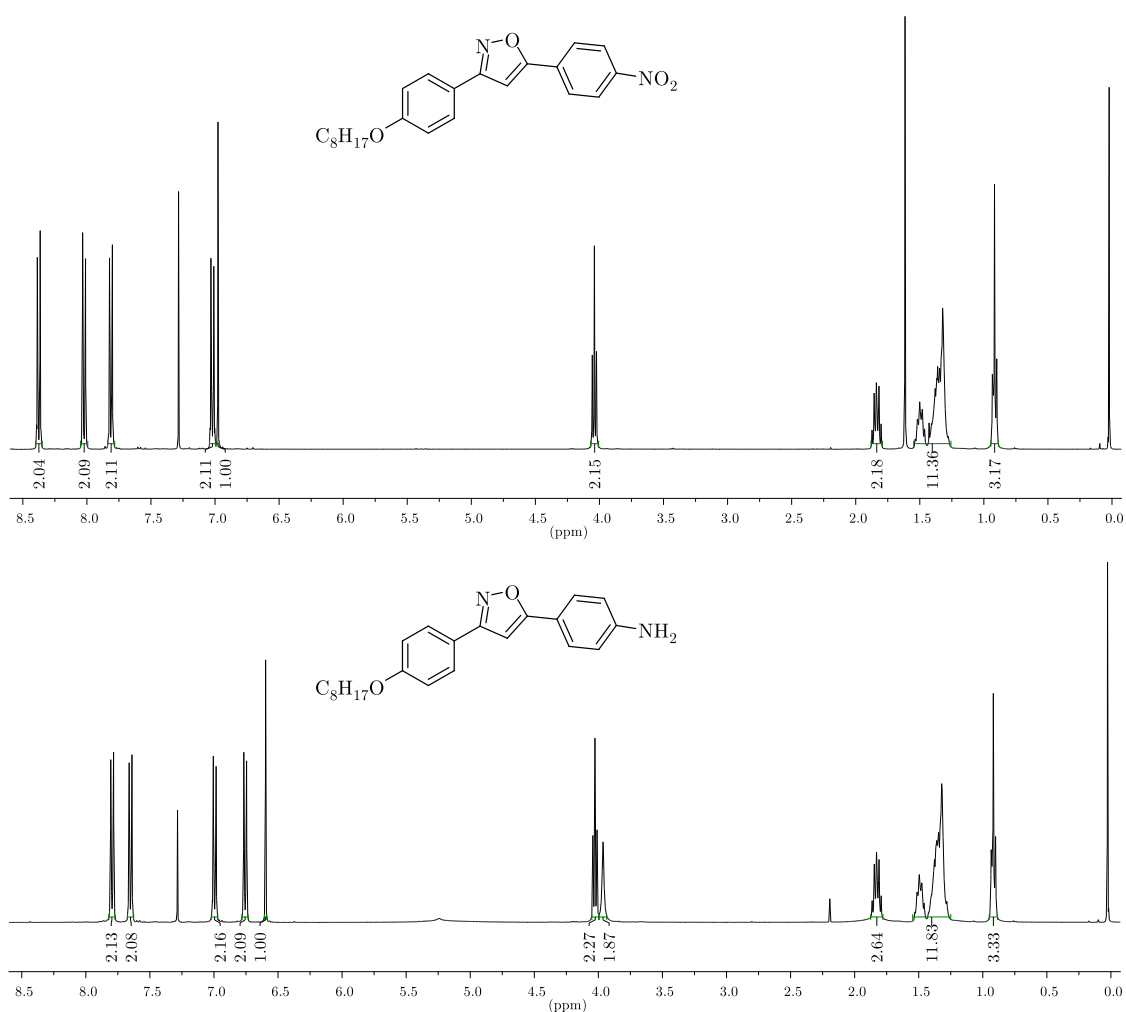


Figura 22. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) dos compostos **5e** (acima) e **7e** (abaixo).

4.2 Síntese das iminas finais contendo o anel 3,5-difenilisoaxazol e isoxazolina

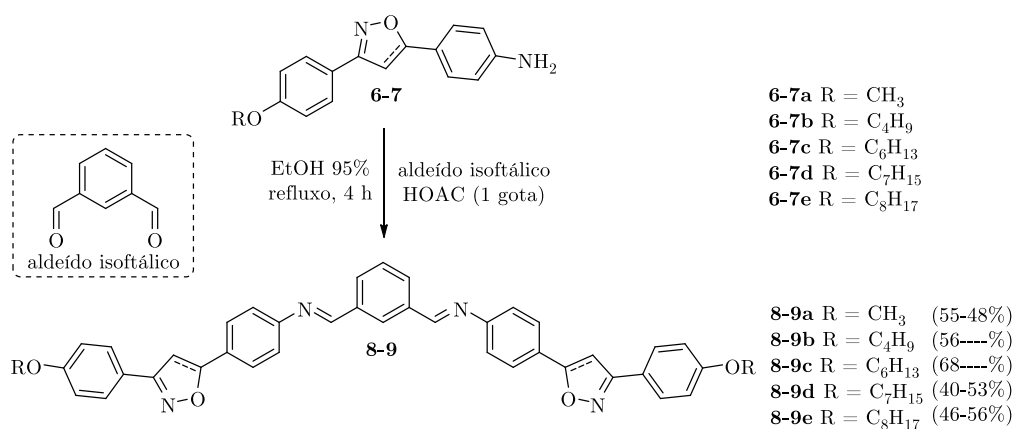
A última etapa da rota sintética consiste na obtenção das bases de Schiff. O objetivo dessa etapa é formar estruturas que apresentem mesofases polares através

^(h) Em decorrência da pandemia ocasionada pelo vírus SARS-CoV-2, alguns compostos da série não foram obtidos, embora exista um planejamento para finalização deste trabalho assim que as condições sanitárias adequadas forem restabelecidas.

da introdução de um ângulo de curvatura. Para uma melhor compreensão a respeito da síntese desses compostos, a presente seção foi dividida em três diferentes tópicos, de acordo com o núcleo curvo da imina final.

4.2.1 Núcleo benzeno

As iminas contendo o núcleo benzeno foram sintetizadas em meio alcoólico a partir da reação dos compostos **6a-e** e **7a-e** com aldeído isoftálico (Esquema XV). Ácido acético glacial é utilizado em proporções catalíticas para promover a ativação da carbonila. Nesse caso, excesso de amina é colocado no meio reacional para promover a síntese dos compostos **8a-e** e **9a-e**, não possibilitando a formação das monoiminas correspondentes.



Esquema XV. Síntese das iminas finais contendo o núcleo benzeno como centro rígido de tais estruturas. Os anéis isoxazolina e isoxazol são utilizados como grupos conectores para formação dos compostos **8a-e** e **9a-e**, respectivamente.

Os rendimentos reacionais referentes à síntese dos compostos **9b** e **9c** não foram indicados no Esquema XV, uma vez que as aminas precursoras não foram sintetizadas, como citado anteriormente. Um estudo da variação do número de carbonos da cadeia alquílica dos compostos contendo como núcleo curvo benzeno foi realizado com o objetivo de verificar a quantidade de carbonos necessária para obtenção de cristais líquidos polares. O espectro de RMN de ¹H confirma a obtenção de tais estruturas através do surgimento de um singlete próximo a 8,5 ppm referente aos hidrogênios imínicos (Figura 23).

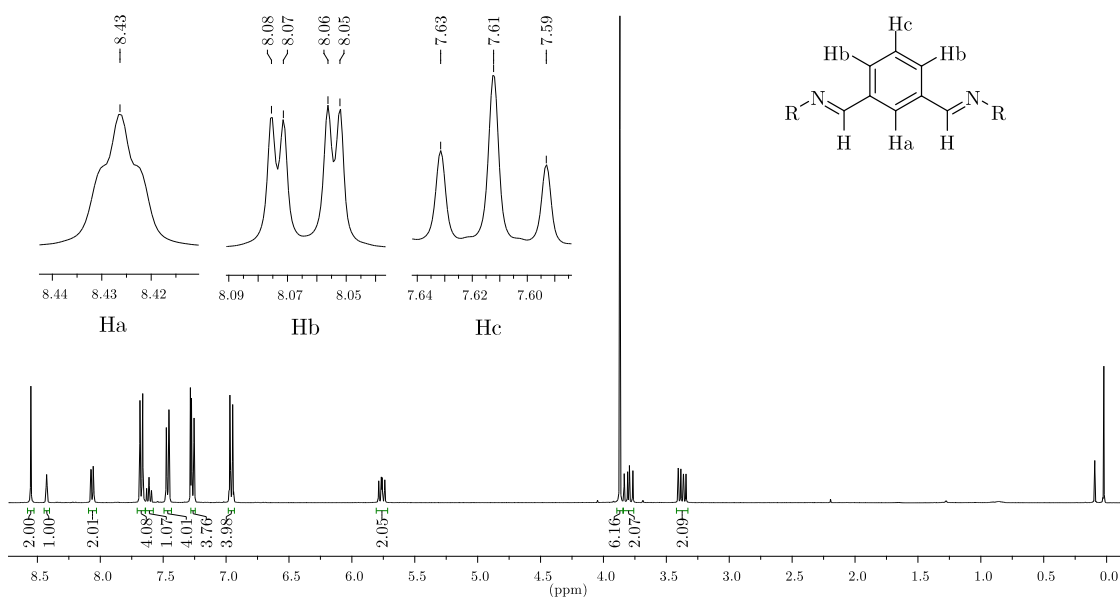
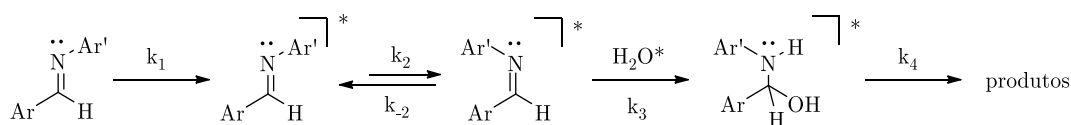


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **8a**. Os sinais referentes aos hidrogênios do núcleo central foram expandidos para evidenciar suas multiplicidades correspondentes.

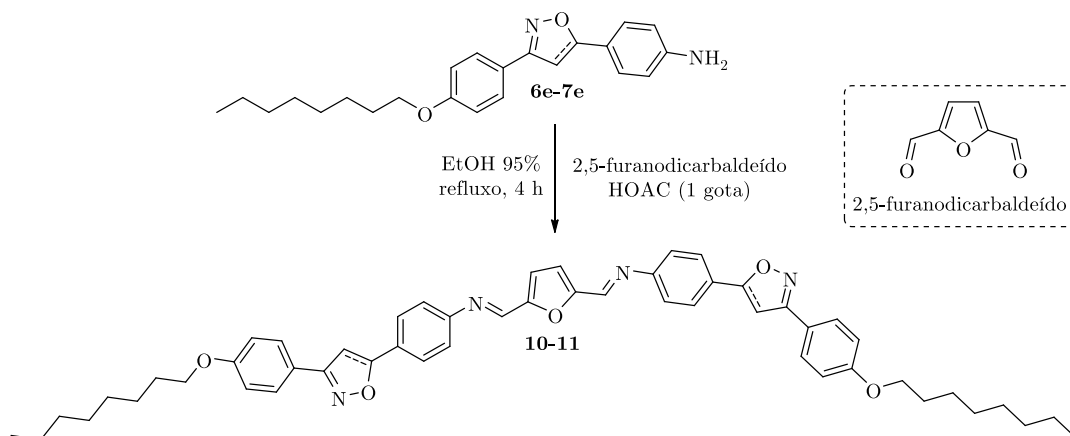
No canto superior direito da Figura 23, os hidrogênios referentes ao núcleo central foram destacados na estrutura. Nesse caso, o sinal referente ao núcleo Ha foi descrito como um multipeto devido a impossibilidade do cálculo da constante de acoplamento J . A instabilidade do grupo imina é um ponto importante a ser aqui destacado, uma vez que afeta diretamente os espectros de RMN de tais estruturas que não são rapidamente processados. Nesse sentido, reações de hidrólise podem ser observadas através do surgimento de um singlete referente ao aldeído de partida nos espectros de RMN de ^1H , o que pode dificultar a caracterização dessas moléculas⁽⁷³⁾. Um estudo cinético do mecanismo de hidrólise de diferentes bases de Schiff via UV-vis foi realizado por Fritsch e colaboradores, cuja proposta mecanística é apresentada no Esquema XVI. Os autores observaram que primeiramente as iminas são convertidas do isômero *E* para o isômero *Z* no estado excitado, para posteriormente formarem um intermediário tetraédrico que dará origem a amina e ao aldeído de partida. O tratamento matemático dos dados experimentais permitiu aos autores atribuírem cinética de segunda ordem para primeira etapa do processo, enquanto a formação dos produtos de hidrólise segue cinética de primeira ordem. Contudo, é importante destacar que no caso das iminas, embora exista possibilidade de isomerismo *E-Z*, a conformação *E* é sempre mais estável, uma vez que mantém os substituintes mais afastados⁽⁷³⁾.



Esquema XVI. Mecanismo de hidrólise de bases de Schiff via UV-vis⁽⁷⁴⁾.

4.2.2 Núcleo furano

A síntese das estruturas **10** e **11** foi planejada a partir da obtenção do composto **9e**, derivado do núcleo benzeno. O comportamento polar antiferroelétrico de tal estrutura viabilizou a arquitetura de moléculas semelhantes que pudessem diminuir a faixa de mesofase polar. Nesse sentido, as aminas derivadas do anel isoxazolina e isoxazol contendo cadeia alquílica com oito carbonos foram reagidas com o dicarbaldeído derivado do furano para dar origem as iminas **10** e **11**, respectivamente (Esquema XVII).



Esquema XVII. Síntese das iminas finais contendo o núcleo furano como centro rígido de tais estruturas. Os anéis isoxazolina e isoxazol são utilizados como grupos conectores para formação dos compostos **10** e **11**, respectivamente.

A confirmação da obtenção dos produtos é realizada através da espectroscopia de RMN. Na Figura 24, o espectro de RMN de ^1H do composto **10** apresenta um singlete próximo a 8,5 ppm referente aos dois hidrogênios imínicos, comprovando a obtenção da estrutura **10**, derivada do anel isoxazolina. Além disso, a presença de um singlete caracteriza os dois hidrogênios pertencentes ao núcleo central, que pode ser visualizado próximo a 7,2 ppm.

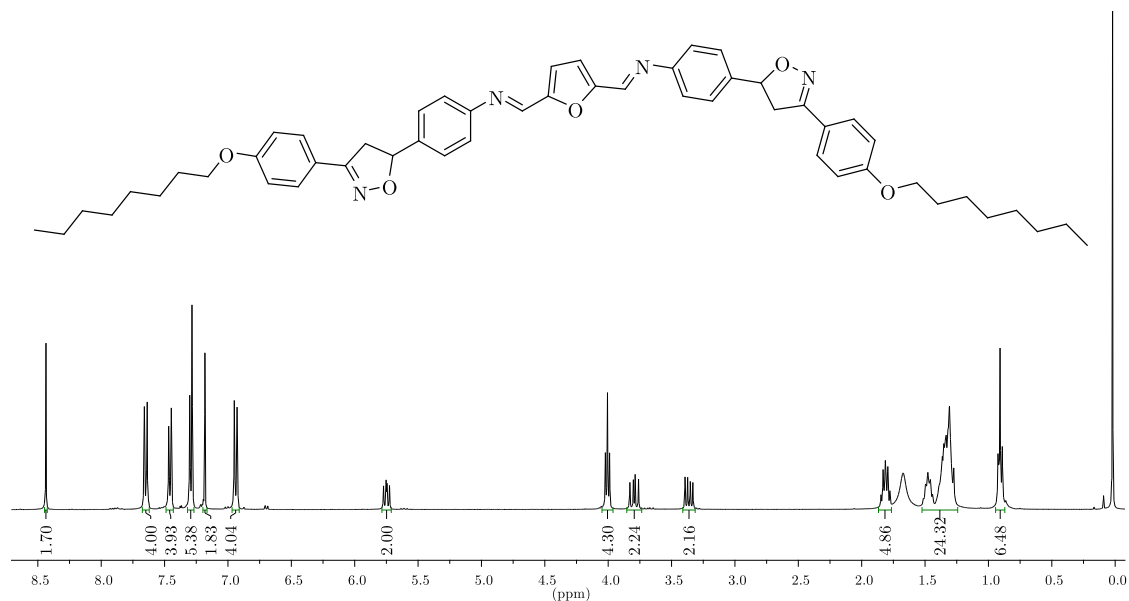
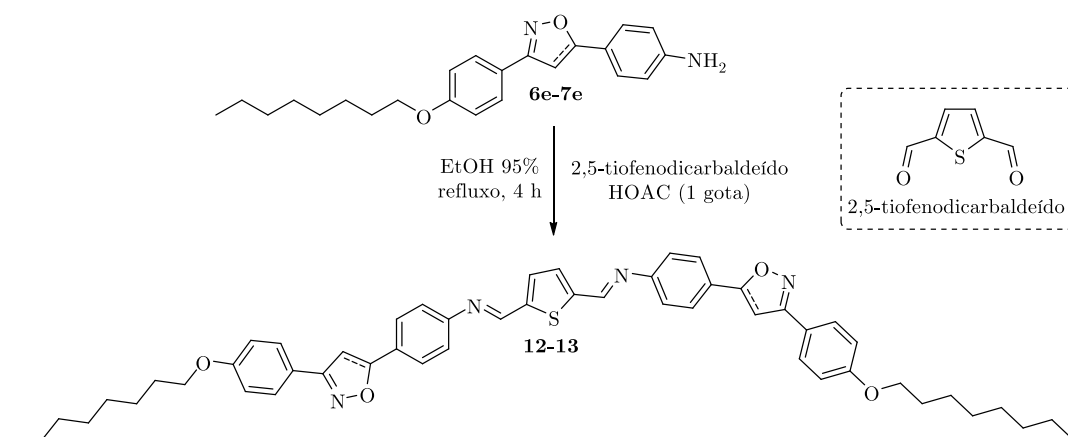


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **10**.

Apesar da baixa solubilidade do composto **10** em clorofórmio deuterado, ambos os espectros, de ^1H e de ^{13}C , foram obtidos. No caso da estrutura **11**, os espectros de RMN não foram processados devido à insolubilidade do composto em clorofórmio, acetona e DMSO deuterados, mesmo quando a amostra era aquecida em meio solvente. Outras tentativas de aquisição do espectro de RMN foram realizadas, como a execução do experimento a 50 °C em CDCl_3 e através da utilização de um padrão externo. Nesse último caso, a tentativa de solubilização da amostra ocorreu em diferentes solventes P.A., como acetonitrila e diclorometano, embora em todos os casos a amostra tenha permanecido insolúvel.

4.2.3 Núcleo tiofeno

De forma análoga a anterior, as iminas **12** e **13** foram arquitetadas com o objetivo de modular a faixa de mesofase de tais estruturas, a partir da variação do núcleo central dessas moléculas. Nesse sentido, as aminas **6e** e **7e** foram reagidas com o dicarbaldeído derivado do tiofeno, para dar origem as bases de Schiff **12** e **13**, derivadas do anel isoxazolina e isoxazol, respectivamente (Esquema XVIII).



Esquema XVIII. Síntese das iminas finais contendo o núcleo tiofeno como centro rígido de tais estruturas. Os anéis isoxazolina e isoxazol são utilizados como grupos conectores para formação dos compostos **12** e **13**, respectivamente.

Nesse caso, a estrutura derivada do anel isoxazolina foi pouco solúvel em clorofórmio deuterado e a análise de RMN foi realizada a 50 °C. Ainda assim, apenas através de um aumento significativo da intensidade espectral foi possível visualizar os sinais referentes aos hidrogênios da molécula, confirmando a obtenção do produto **12**. A reação entre a amina **6e** e o 2,5-tiofenodicarbaldeído não levou à obtenção do produto **13** conforme esperado, mas levou à formação da monoimina correspondente, produto que foi caracterizado através da espectroscopia de RMN (Figura 25).

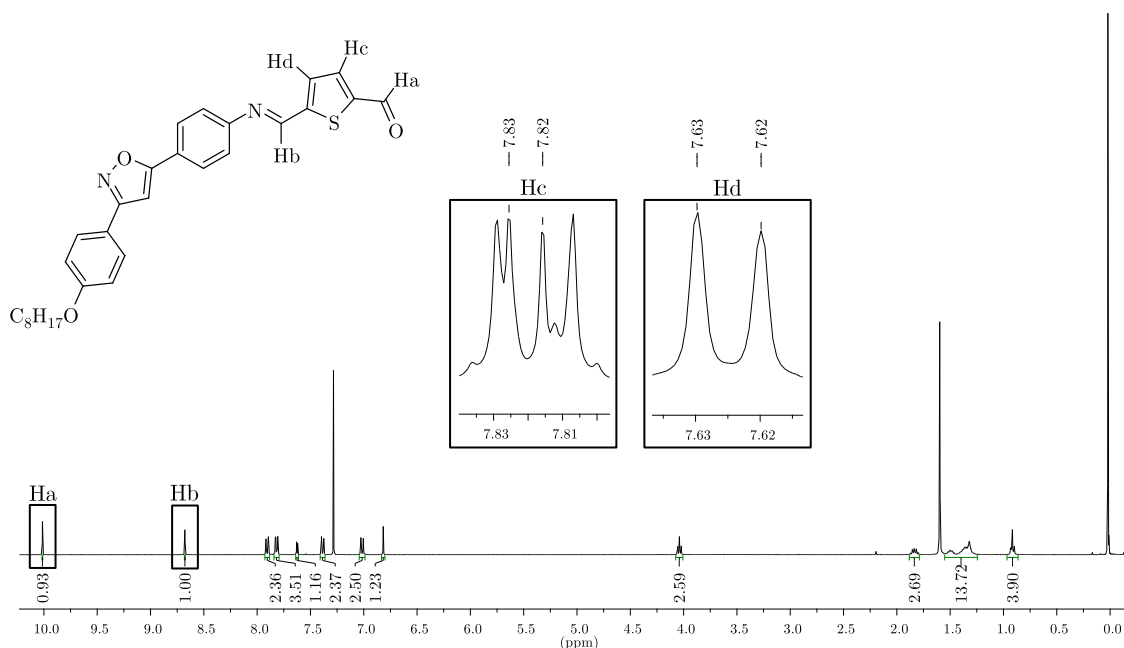


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da monoimina obtida através da reação entre o composto **6e** e o 2,5-tiofenodicarbaldeído. Os dubletos referentes aos hidrogênios do anel tiofeno foram expandidos e seus deslocamentos químicos foram destacados.

Os sinais referentes aos hidrogênios do aldeído e da imina foram destacados no espectro da Figura 25 (núcleos Ha e Hb, respectivamente), comprovando a obtenção de tal estrutura. Os dubletos referentes aos hidrogênios Hc e Hd

pertencentes ao anel tiofeno também foram destacados, com valores de acoplamento J de 3,9 Hz e 4,0 Hz, respectivamente. Nesse caso, a monoimina isolada foi solúvel em clorofórmio deuterado, possibilitando a aquisição do espectro de RMN de ^1H em temperatura ambiente.

4.3 Caracterização Térmica e Estrutural

A presente seção destina-se à discussão do comportamento térmico e estrutural das compostos líquido cristalinos, através da análise dos dados obtidos por MOLP, DSC e raios X.

4.3.1 Análise dos intermediários

Todos os nitro intermediários derivados do anel isoxazol, a partir do composto **5a** (onde a cadeia alquílica é composta de somente um carbono), apresentaram comportamento líquido cristalino. A caracterização térmica das estruturas **5a-e** foi realizada via microscopia óptica de luz polarizada e os dados referentes às temperaturas de transição são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Temperaturas de transição em $^{\circ}\text{C}$ obtidas por MOLP durante o resfriamento dos compostos.

Composto	R	I	T ₄	N	T ₃	SmA	T ₂	CrE	T ₁	Cr
5a	OCH ₃	•	-	-	-	-	-	-	187	•
5b	OC ₄ H ₉	•	160	•	-	-	-	-	121	•
5c	OC ₆ H ₁₃	•	-	-	188,5	•	-	-	124	•
5d ⁱ	OC ₇ H ₁₅	•	-	-	195	•	133	•	100	•
5e ⁱⁱ	OC ₈ H ₁₇	•	-	-	202	•	124	•	-	-

ⁱ Temperaturas obtidas durante o aquecimento da amostra.

ⁱⁱ Temperaturas obtidas via DSC durante o quarto ciclo de resfriamento (T_{onset}).

A partir desses dados é possível inferir que o incremento do número de carbonos na cadeia alquílica dos compostos faz com que mesofases de maior grau organizacional sejam observadas. Isso pode ser explicado através do modelo de incompatibilidade e nanossegregação proposto por Tschierske^(38,75,76). Nesse caso, a incompatibilidade química entre o grupo nitro polar e a cadeia alquílica aumenta com o incremento do tamanho da cauda, fazendo com que estruturas mais complexas se organizem em virtude da segregação causada por essa incompatibilidade química (Figura 26).

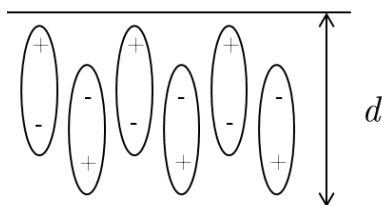


Figura 26. Quadrupolos elétricos gerados a partir da incompatibilidade química entre as terminações polar e apolar de estruturas com mesofases ortogonais. Na imagem, d representa a espessura da camada.

Essa diferença organizacional entre duas mesofases distintas presentes em uma mesma amostra, pode ser observada por microscopia, embora em alguns casos seja difícil observar a mudança de textura. No caso da transição SmA para CrE⁽ⁱ⁾, a textura focal cônica é característica de ambas as fases, embora a transição possa ser acompanhada por MOLP, uma vez que ocorre com mudança de birrefringência (Figura 27).

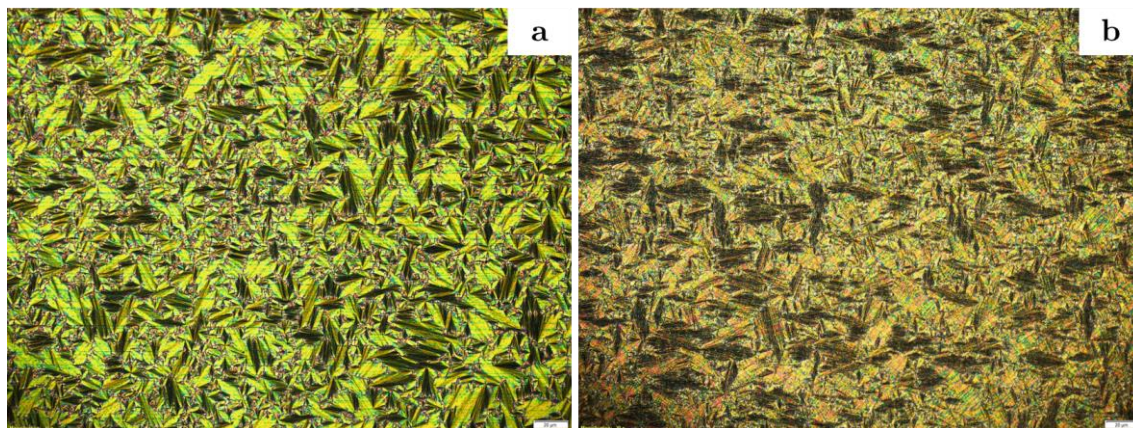


Figura 27. Texturas observadas por MOLP do composto **5e** (cela de alinhamento planar⁽ⁱ⁾, taxa de resfriamento 10 °C/min). (a) Mesofase SmA em 194 °C. (b) Mesofase CrE em 120 °C.

A textura observada na Figura 26-b não sofreu alterações ao longo do resfriamento da amostra. Para verificar a existência da mesofase CrE a baixas temperaturas, uma análise de DSC do composto **5e** foi realizada compreendendo temperaturas menores do que zero (Figura 28).

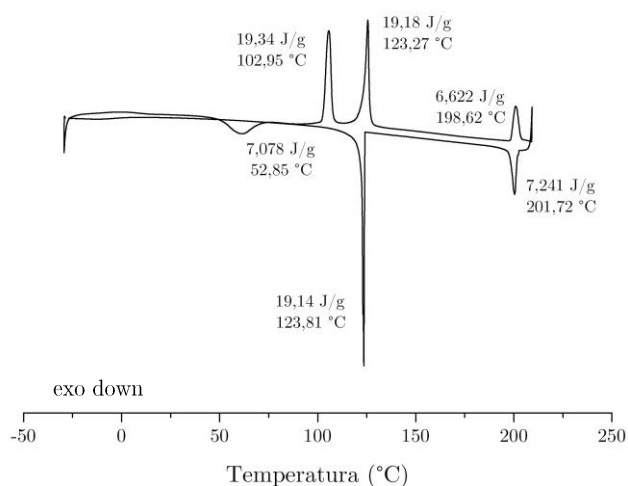


Figura 28. Termograma de DSC do composto **5e** (terceiro e quarto ciclos de aquecimento e resfriamento, respectivamente).

⁽ⁱ⁾ Na mesofase CrE as moléculas se encontram ortogonais em relação ao plano da camada. Seu arranjo organizacional apresenta maior ordem em relação à mesofase SmA.

⁽ⁱⁱ⁾ A amostra foi colocada em uma cela de 3 µm de gap revestida internamente com poliimida. Nesse caso, as moléculas assumem posição perpendicular à passagem de luz polarizada, atingindo seu máximo de birrefringência.

Cada pico do termograma de DSC representa uma transição de fase. Nesse sentido, no quarto ciclo de resfriamento do composto, dois picos exotérmicos podem ser observados, em 201,72 °C, referente a transição do estado isotrópico para mesofase SmA e em 123,81 °C, referente a transição SmA para CrE. A partir dessa temperatura, outras transições não puderam ser observadas durante o resfriamento do composto **5e**, validando a hipótese da existência de mesofase na temperatura ambiente, característica importante do ponto de vista da aplicabilidade desses materiais. No caso das aminas, somente as estruturas **7d** e **7e** apresentaram comportamento mesomórfico. É importante novamente destacar que as aminas contendo cadeia alquílica composta por quatro e seis carbonos, derivadas do anel isoxazol, não foram sintetizadas. Tanto a amina **7d**, como a amina **7e**, apresentaram transições monotrópicas, ou seja, a mesofase somente foi observada no resfriamento. Ainda, embora os dois compostos sejam estruturalmente muito semelhantes, a amina **7d** apresentou mesofase nemática, enquanto a amina **7e** apresentou arranjo do tipo SmA. Para comparar as energias envolvidas no processo de transição de fase dos compostos contendo o grupo nitro e o grupo amina, os dados de DSC das estruturas **5e** e **7e** são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Temperaturas e entalpias de transição dos compostos **5e** e **7e**. Dados obtidos por DSC, referentes ao quarto ciclo de resfriamento dos compostos.

Composto	R	Temperaturas (T_{onset} , °C) [Entalpias (kcal/mol)]
5e	OC ₈ H ₁₇	I 200 [0,68] SmA 124 [1,80] CrE
7e	OC ₈ H ₁₇	I (112) ⁱ [0,35] SmA 92 [3,79] Cr ₁ 88 [0,17] Cr

ⁱ Transição monotrópica.

Nesse caso, as ligações de hidrogênio cumprem um papel importante no empacotamento das fases cristalinas. Nesse sentido, a presença do grupo amino terminal faz com que transições monotrópicas sejam observadas, assim como maiores valores de entalpia para transição de fase do tipo SmA-Cr.

O comprimento molecular do composto **5e** foi calculado^(k) a partir da minimização de energia da molécula pelo método MM2, fornecendo o valor l de 23,7 Å, que pode ser comparado com os dados de espessura da camada obtidos através da análise dos difratogramas do composto **5e** (Figura 29). O primeiro indicativo da obtenção de fases ortogonais é a repetição padrão das distâncias entre os picos, conforme pode ser observado através da Figura 29. O alinhamento ortogonal das moléculas em relação ao plano da camada faz com que a distância entre essas camadas seja aproximadamente constante.

As fases do tipo SmA podem apresentar diferentes tipos de arranjo estrutural, em mono ou bicamada, denominadas de SmA₁ e SmA₂, respectivamente. Quando o comprimento molecular é aproximadamente a espessura da camada, a

^(k) Programa Chem3D Pro.

estrutura é classificada como sendo do tipo SmA_1 . Porém, quando a espessura d é aproximadamente o dobro do comprimento molecular l , o arranjo estrutural ocorre em bicamada. Um terceiro tipo de organização ainda pode ser observado, denominado de SmA_d , quando as moléculas se encontram interdigitadas na camada. Nesse caso, o comprimento molecular l é ligeiramente menor do que a espessura d ⁽⁷⁷⁾. Estruturas do tipo cianobifenil, contendo cadeias alquílicas em uma de suas extremidades, apresentam arranjos estruturais do tipo SmA_d , devido a presença do grupo ciano polar, responsável pela segregação molecular em tais estruturas⁽⁷⁸⁾.

A visualização de um pico intenso na região de baixo ângulo no difratograma da fase SmA em 200 °C (Figura 29), indica que o valor da espessura da camada é de 29,3 Å para o composto **5e**. Quando esse valor é comparado com o comprimento molecular l , nos fornece a informação de que a mesofase apresenta arranjo estrutural do tipo SmA_d . Nesse sentido, a inserção do grupo nitro polar faz com que as moléculas na camada se organizem de forma intercalada para minimizar os efeitos de repulsão. Ainda, a relação entre a espessura da camada e o comprimento molecular nos fornece o valor de interdigitação ($29,3/23,7 = 1,24$). O aumento de picos de reflexão logo após a transição SmA-CrE em 124 °C, reflete o incremento organizacional do sistema representado por essa mesofase, o que pode ser observado através dos difratogramas obtidos nas temperaturas de 120 e 22 °C.

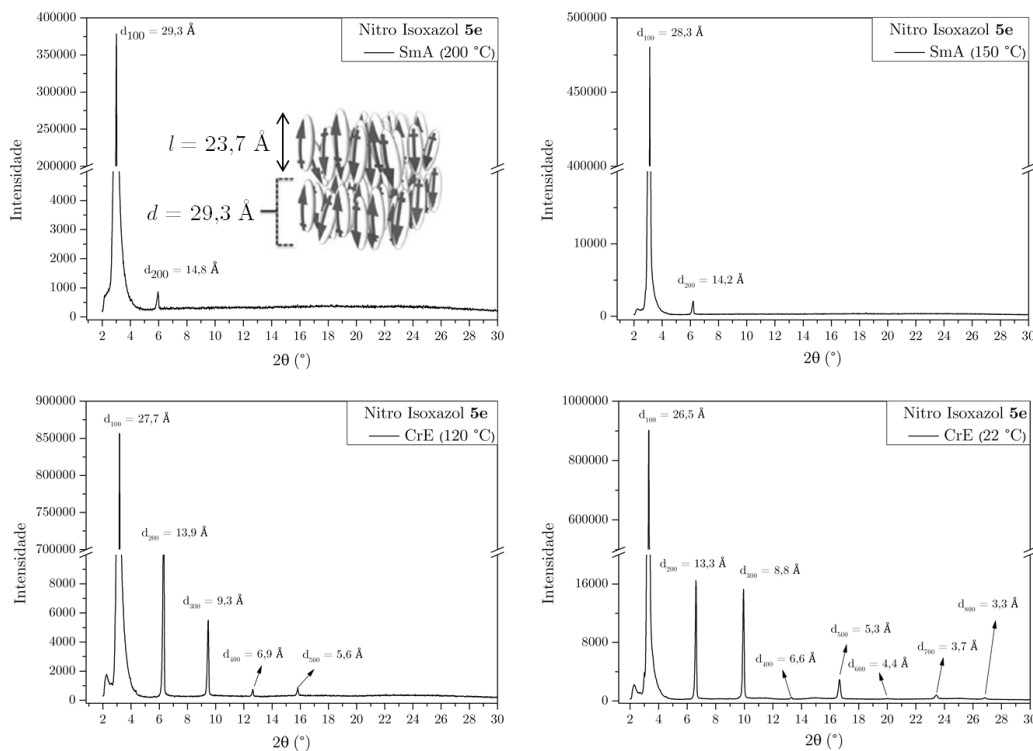


Figura 29. Difratogramas do composto **5e** obtidos durante o resfriamento da amostra. Representação da estrutura SmA interdigitada extraída da referência 77.

O difratograma da amina **7e** é apresentado na Figura 30, onde um pico intenso na região de baixo ângulo pode ser observado e corresponde ao valor de 42,3 Å. Como anteriormente, o comprimento molecular do composto foi calculado e corresponde ao valor de 22,1 Å. Nesse caso, a mesofase obtida é do tipo SmA₂, uma vez que a espessura da camada é aproximadamente o dobro do valor de l . Esse tipo de arranjo estrutural é tipicamente observado em compostos contendo o grupo amino terminal, uma vez que as ligações de hidrogênio favorecem a interação entre as moléculas que se auto-organizam para formação de bicamadas. O valor de 4,4 Å na região de alto ângulo é referente ao espaçamento intermolecular na bicamada.

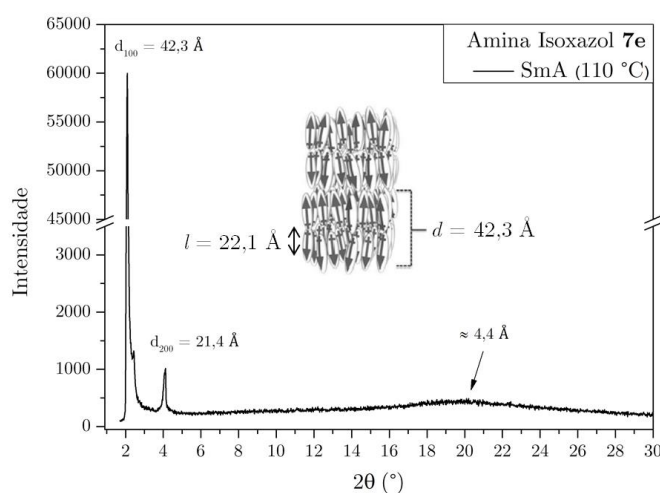


Figura 30. Difratograma do composto **7e** obtido durante o resfriamento da amostra. Representação da estrutura SmA em bicamada extraída da referência 77.

4.3.2 Análise dos produtos derivados do anel furoxano e 1,2,4-oxadiazol

Ambos os produtos isolados através da reação de cicloadição foram caracterizados por MOLP e DSC. O composto derivado do anel furoxano apresentou mesofase nemática a partir de 112 °C (Figura 31).

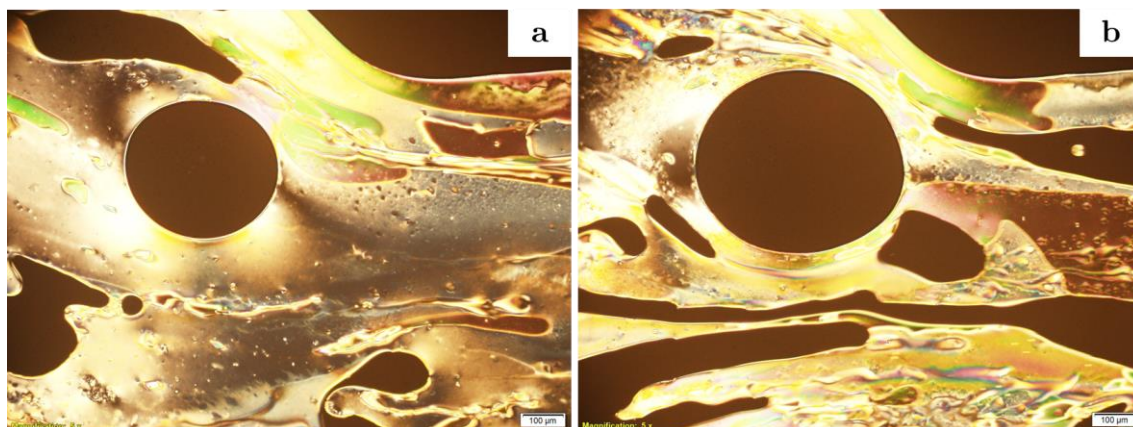


Figura 31. Texturas observadas por MOLP do composto derivado do anel furoxano (taxa de aquecimento 10 °C/min). (a) Mesofase nemática em 139 °C. (b) Transição N-I em 142 °C.

Em um trabalho publicado em 2004 na *Liquid Crystals*, Bezborodov e colaboradores relataram a síntese e a caracterização de uma série de moléculas contendo o anel furoxano com mesofase nemática⁽⁶⁷⁾. Os compostos apresentados nessa série são estruturalmente parecidos com o derivado furoxano aqui isolado, embora uma porção éster tenha sido inserida na posição quatro do anel aromático para conectar mais uma porção fenila contendo cadeias alquílicas de três, oito ou nove carbonos. O fato de tais estruturas serem compostas por quatro porções fenilas faz com que as transições para o líquido isotrópico sejam superiores (306 °C para estrutura contendo três carbonos). Quando uma cadeia alquílica com essa mesma quantidade de carbonos é conectada diretamente à porção éster, a temperatura de clareamento⁽¹⁾ cai para 126 °C, faixa semelhante ao encontrado para o composto aqui isolado. A estrutura derivada do anel 1,2,4-oxadiazol também apresentou mesofase nemática (Figura 32), embora em temperaturas menores do que para o anel furoxano.

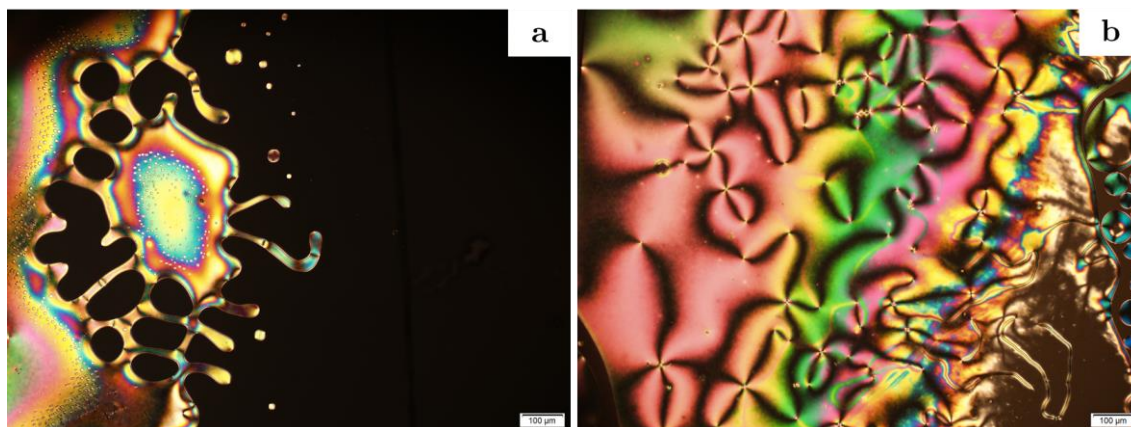


Figura 32. Texturas observadas por MOLP do composto derivado do anel 1,2,4-oxadiazol (taxa de aquecimento e resfriamento 10 °C/min). (a) Transição N-I durante o aquecimento da amostra em 97 °C. (b) Mesofase nemática em 95 °C durante o resfriamento da amostra.

Na Tabela 5 são apresentados os dados de DSC de ambas as estruturas. As entalpias de fusão dos compostos refletem a pequena ordem organizacional dos arranjos tipo N. Um pequeno valor de entalpia de transição da fase nemática para o líquido isotrópico pode ser observado para o anel 1,2,4-oxadiazol, o que dificulta a visualização do pico dessa transição no termograma de DSC do composto. No caso do anel furoxano, os dados utilizados são referentes ao primeiro ciclo de aquecimento da amostra, uma vez que tal produto sofreu decomposição em 154 °C, liberando 23 kcal/mol de calor. Os termogramas dos dois produtos são apresentados abaixo (Figura 33 e Figura 34).

⁽¹⁾ Temperatura referente a transição de uma mesofase para o estado líquido isotrópico.

Tabela 5. Temperaturas e entalpias de transição. Dados obtidos por DSC, referentes ao primeiro e terceiro ciclos de aquecimento dos anéis furoxano e 1,2,4-oxadiazol, respectivamente.

Composto	Temperaturas (T_{onset} , °C) [Entalpias (kcal/mol)]
furoxano	Cr 112 [5,28] N 135 [0,38] I
1,2,4-oxadiazol	Cr 93 [4,19] N 103 [0,06] I

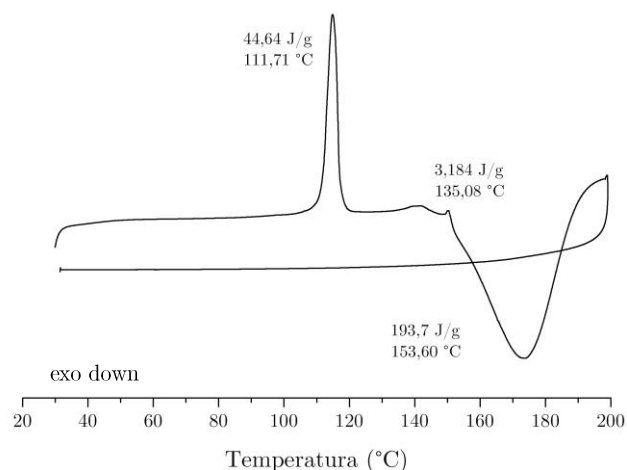


Figura 33. Termograma de DSC do composto derivado do furoxano (primeiro e segundo ciclos de aquecimento e resfriamento, respectivamente).

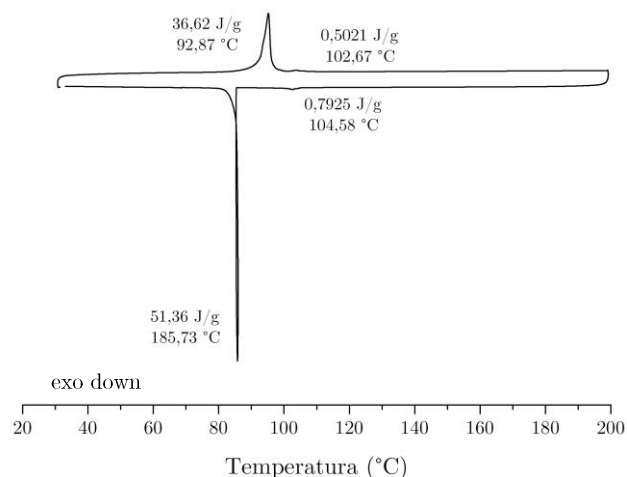


Figura 34. Termograma de DSC do composto derivado do 1,2,4-oxadiazol (terceiro e quarto ciclos de aquecimento e resfriamento, respectivamente).

4.3.3 Análise das iminas finais contendo o anel benzeno como núcleo central

Todas as iminas contendo o anel benzeno como núcleo central e derivadas do isoxazol apresentaram comportamento líquido cristalino. As estruturas compostas por cadeias alquílicas contendo quatro e seis carbonos não foram sintetizadas pelos motivos citados anteriormente. Dessa forma, os compostos **9a**, **9d** e **9e** foram caracterizados. A Tabela 6 mostra as temperaturas de transição dos três compostos

e suas respectivas mesofases, que foram observadas por microscopia óptica de luz polarizada.

Tabela 6. Temperaturas de transição em °C obtidas por MOLP durante o resfriamento dos compostos.

Composto	R	I	T ₃	SmA	T ₂	B7	T ₁	Cr
9a	OCH ₃	•	244,5	•	-	-	(230) ⁱ	•
9d	OC ₇ H ₁₅	•	-	-	245	•	167	•
9eⁱⁱ	OC ₈ H ₁₇	•	-	-	244	•	194	•

ⁱ Transição monotrópica.

ⁱⁱ Temperaturas obtidas via DSC durante o segundo ciclo de resfriamento (T_{onset}).

A imina **9a** apresentou mesofase monotrópica do tipo SmA, enquanto os compostos contendo cadeias alquílicas com sete e oito carbonos apresentaram arranjo do tipo B7. A mesofase B7, ao lado dos arranjos B2, B5 e B8 compõem um conjunto de mesofases conhecidas por apresentarem resposta polar.

Na Figura 35 são apresentadas as texturas de microscopia do composto **9d**, onde as imagens foram obtidas a partir da aplicação de uma taxa de resfriamento de 2 °C/min na amostra.

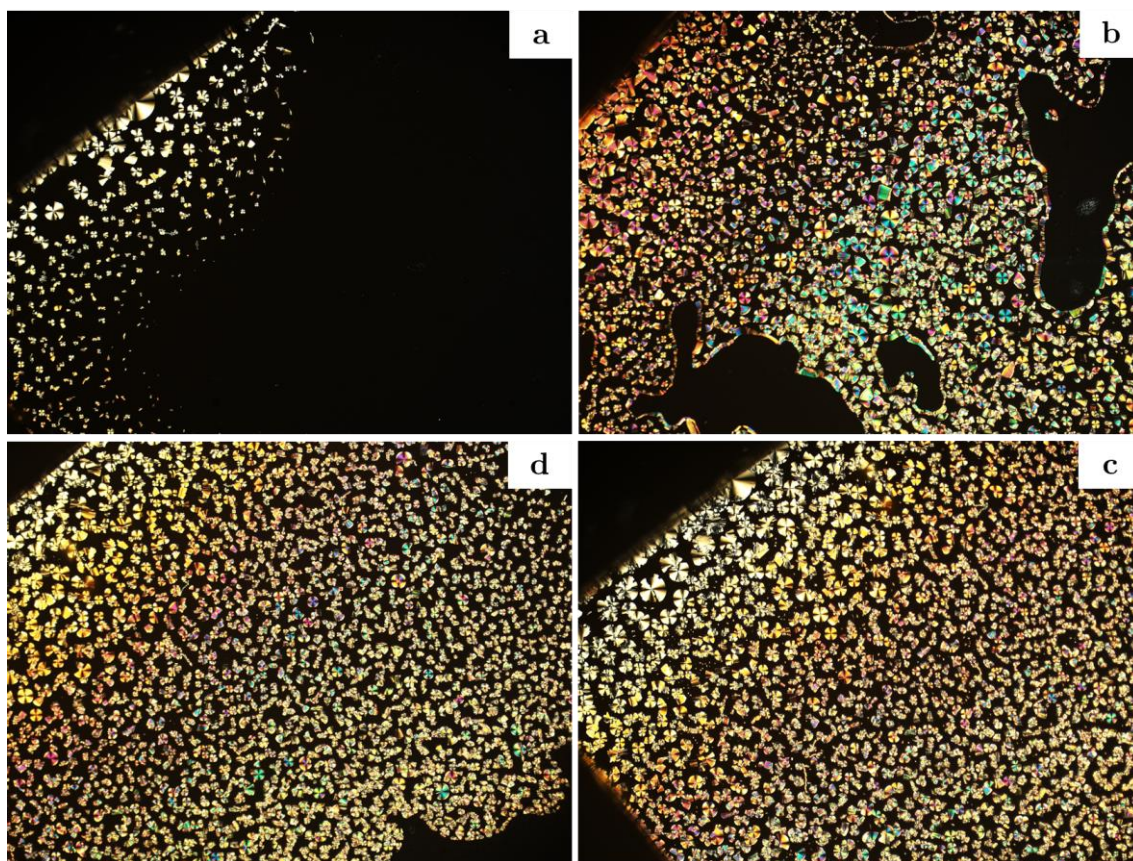


Figura 35. Texturas observadas por MOLP do composto **9d** (taxa de resfriamento 2 °C/min). (a) Transição I-B7 em 245 °C. (b), (c) e (d) Mesofase B7 em 242, 239 e 238 °C, respectivamente.

As mesofases do tipo B7 são também conhecidas por apresentarem texturas com diferentes domínios morfológicos, tipicamente observados durante o resfriamento da amostra a partir do líquido isotrópico. Alguns exemplos desses

domínios são as texturas do tipo *banana leaf* e os chamados filamentos espirais ou helicoidais torcidos^{79,80,81,82}.

O arranjo B7 do composto **9e** foi caracterizado por MOLP, DSC, SAXS, WAXS e voltagem triangular. Todas essas técnicas foram realizadas na Universidade do Colorado, em Boulder, através de uma colaboração promovida pelo Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) e parte dos resultados obtidos foram publicados na referência 22. O termograma de DSC desse composto é apresentado na Figura 36.

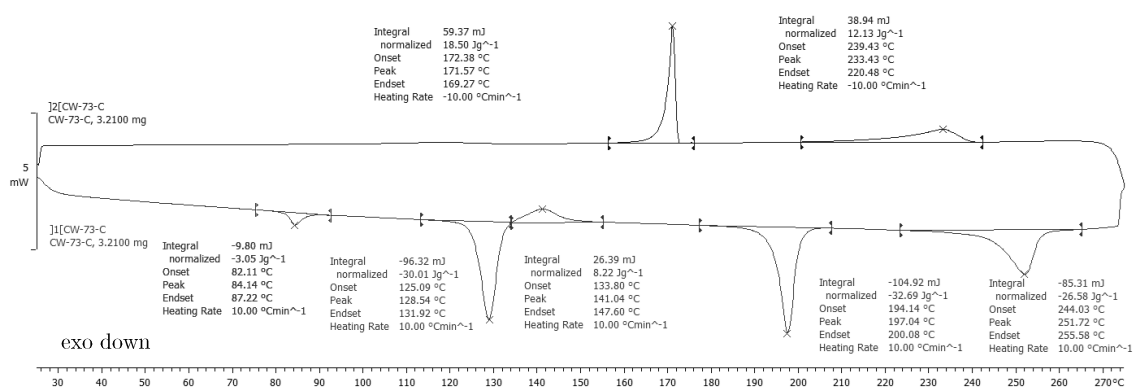


Figura 36. Termograma de DSC do composto **9e** (primeiro e segundo ciclos de aquecimento e resfriamento, respectivamente).

Nesse caso, a energia de transição do líquido isotrópico para mesofase B7 é relativamente menor em comparação com as outras transições observadas através do termograma da Figura 36, apresentando valor de entalpia da ordem de 5 kcal/mol. As texturas obtidas por MOLP do composto **9e** são apresentadas na Figura 37. A partir do resfriamento lento da amostra alguns domínios morfológicos característicos do arranjo B7 puderam ser observados e foram destacados na Figura 37-a.

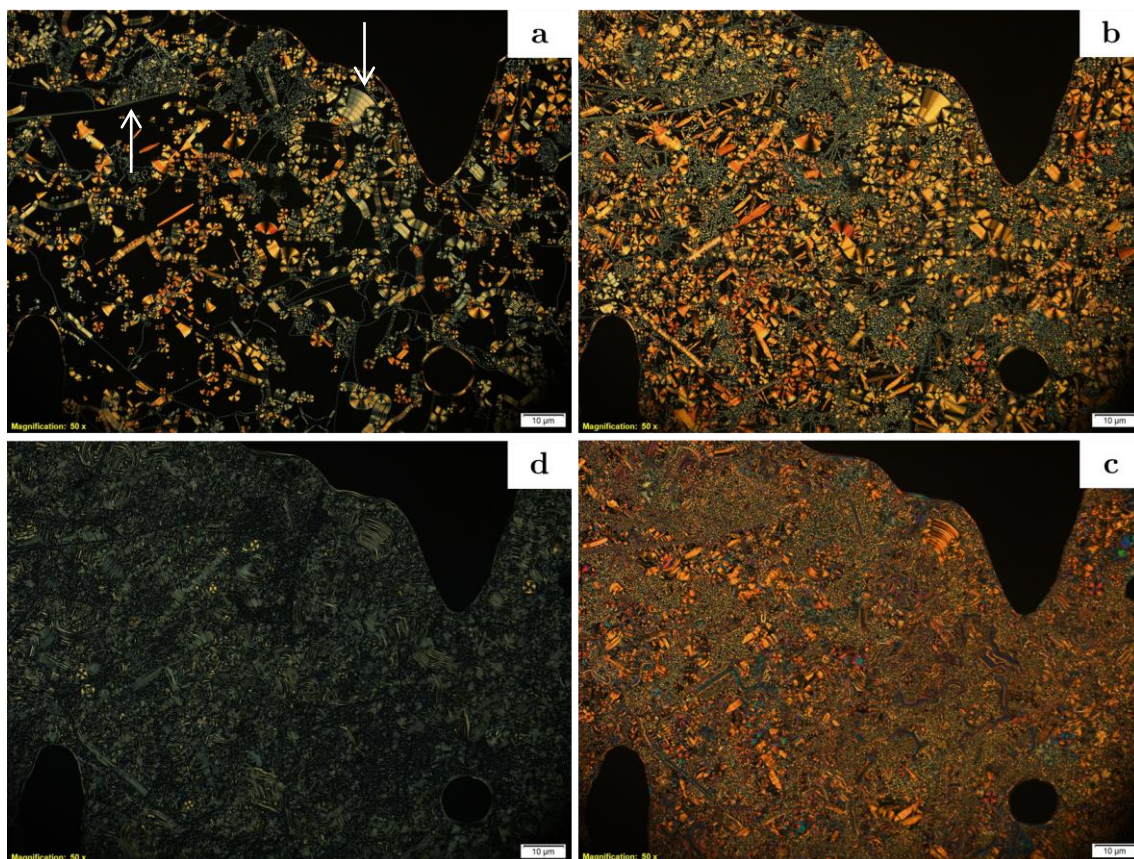


Figura 37. Texturas observadas por MOLP do composto **9e**. (a) Transição I-B7 em 225 °C. (b) Mesofase B7 em 200 °C. (c) Próximo a transição B7-Cr. (d) Fase cristalina em 170 °C.

Os resultados de SAXS e WAXS do composto **9e** são apresentados em função de q (\AA^{-1}), através da Figura 38. Nesse caso, a distância no estado recíproco (q) é definida pela Equação (1), onde é possível perceber a relação inversa entre q e d , que representa a distância no espaço real.

$$q = 2\pi/d \quad (1)$$

Nesse sentido, os padrões de SAXS (região de baixo ângulo) contêm informações com respeito às camadas da mesofase, enquanto padrões de WAXS (região de alto ângulo), contêm informações com respeito às moléculas contidas na camada. Os padrões de SAXS da Figura 38 evidenciam as diferenças entre a mesofase B7 e a fase cristalina na região de baixo ângulo. Nesse caso, em 200 °C, apenas um pico em SAXS pode ser observado para mesofase B7.

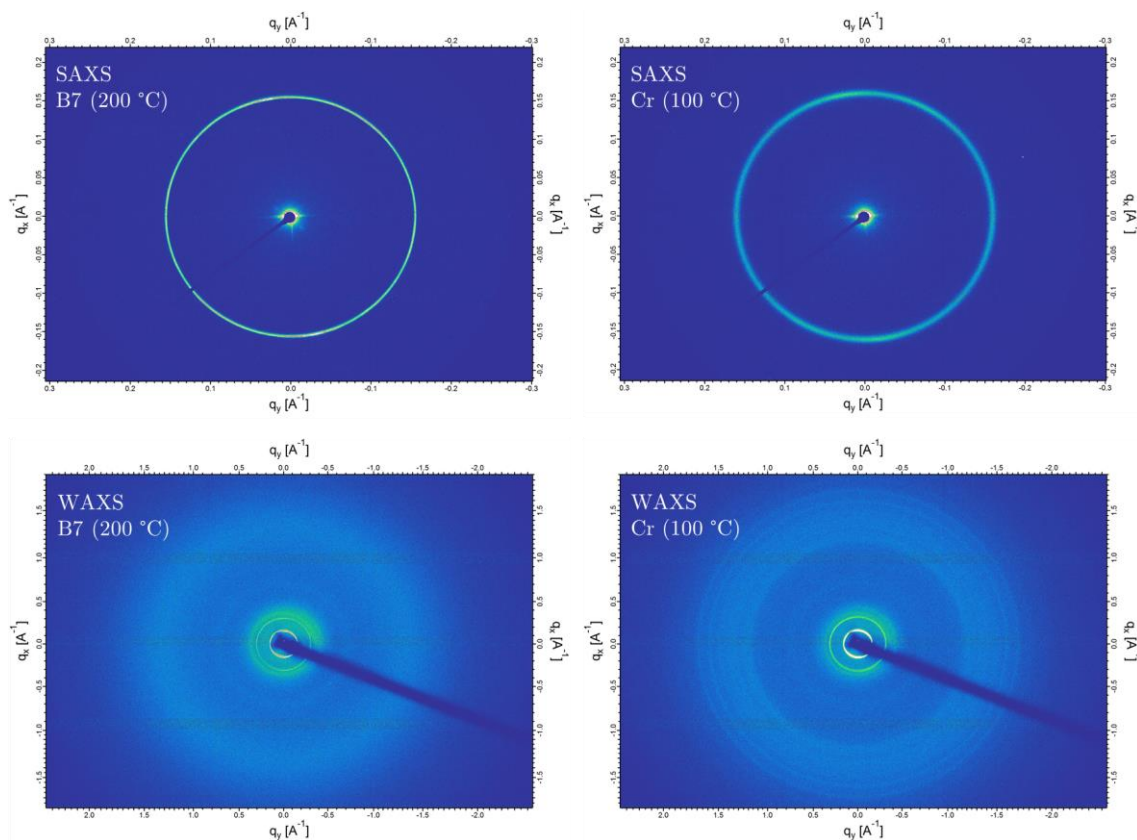


Figura 38. Padrões 2D obtidos pela técnica de raios X na região de baixo e alto ângulo para o composto **9e**. As temperaturas de aquisição correspondem ao arranjo B7 e sua fase cristalina.

Com base em resultados obtidos por raios X e FFTEM (*Freeze Fracture Transmission Electron Microscopy*), Coleman e colaboradores publicaram um trabalho na revista *Science* propondo uma estrutura modulada para mesofase B7 (Figura 39). A modulação se refere ao ordenamento molecular gerado a partir das diferentes distribuições do vetor polarização. Devido essa modulação, tais estruturas apresentam picos difusos na região de alto ângulo, resultado da desordem molecular no interior da camada. No padrão WAXS da estrutura **9e**, esse pico pode ser visualizado em 200 °C, enquanto o aumento da ordem na estrutura cristalina é indicado pelo maior número de reflexões na região de alto ângulo em 100 °C (Figura 38).

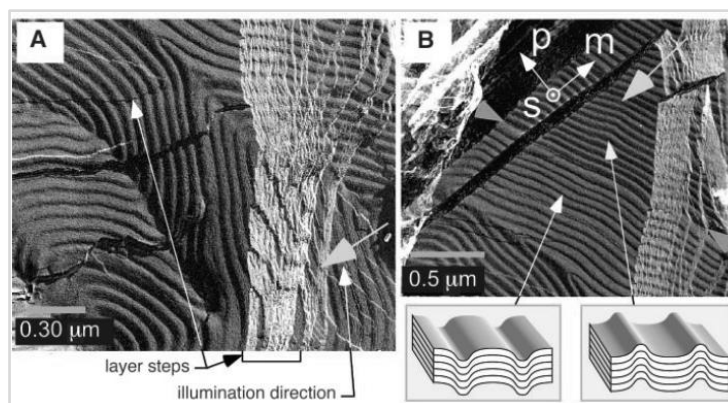


Figura 39. Caracterização por FFTEM da mesofase B7 e representação das camadas esmécticas onduladas⁽⁸²⁾.

As medidas eletro-ópticas foram realizadas durante o resfriamento da amostra **9e** contida em uma cela de 3 μm de gap. A resposta antiferroelétrica do composto foi observada em 75 V de tensão a partir da aplicação de uma onda triangular de 500 Hz de frequência⁽⁸³⁾. A estrutura apresentou polarização espontânea da ordem de 126 nC/cm², embora tais medidas serão novamente realizadas para confirmação dos resultados.

Embora não todas as moléculas da série tenham sido obtidas, oito bases de Schiff foram sintetizadas e apenas aquelas derivadas do núcleo isoxazol demonstraram comportamento líquido cristalino. Através da análise de tal comportamento é razoável inferir que os compostos **9b** e **9c** também irão apresentar comportamento mesomórfico, possivelmente com resposta polar, tornando a síntese de tais estruturas importante para avaliação térmica e estrutural dessa série de compostos.

4.3.4 Análise das iminas finais contendo os anéis furano e tiofeno como núcleos centrais

Uma série de inconvenientes impossibilitou a síntese e a caracterização das estruturas contendo os anéis furano e tiofeno como núcleos centrais. Nesse sentido, apenas o ponto de fusão da estrutura **10** foi determinado por MOLP, que apresentou valores na faixa de 210 – 220 °C. A estrutura **11** contendo núcleo furano e derivada do isoxazol, não foi caracterizada por RMN, embora seu comportamento térmico tenha sido avaliado por microscopia. Nesse caso, o ponto de fusão não foi observado mesmo após o aquecimento da amostra até 250 °C. O comportamento térmico da estrutura **12** foi equivalente ao do composto **11**. O produto **13** não foi obtido, uma vez que a reação levou a formação da monoimina correspondente, que teve sua mesofase caracterizada por microscopia (Figura 40).

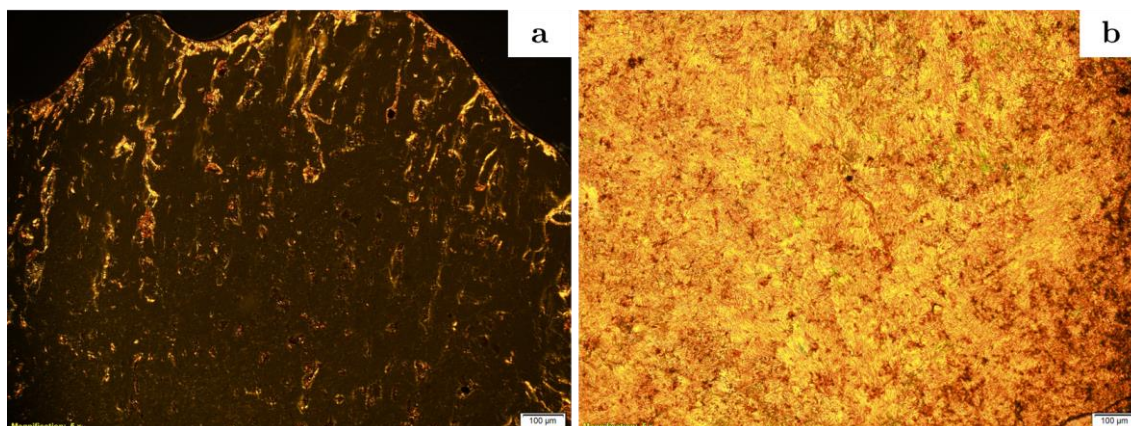


Figura 40. Texturas observadas por MOLP da monoimina contendo o núcleo tiofeno (taxa de resfriamento 10 °C/min). (a) Mesofase SmX em 243 °C. (b) Fase cristalina em 160 °C.

O aquecimento da amostra até 275 °C causou a decomposição do produto. Acima de 240 °C foi possível observar uma mesofase do tipo SmX que não foi identificada devido o alinhamento homeotrópico da amostra, o que dificulta a visualização da textura por MOLP.

Nesse sentido, o efeito de hiperconjugação gerado a partir da mudança do núcleo central em tais estruturas é um fator decisivo para o incremento das temperaturas de fusão, fazendo com que esses materiais sofram decomposição antes de atingirem suas temperaturas de clareamento.

Em um trabalho publicado em 2014 por Huber e colaboradores, os autores utilizaram a teoria do funcional de densidade com correção empírica de dispersão para demonstrar a dependência das energias de interação do tipo π -stacking em função do momento de dipolo das estruturas envolvidas, considerando a interação de diferentes heterociclos com o anel benzeno (Figura 41).

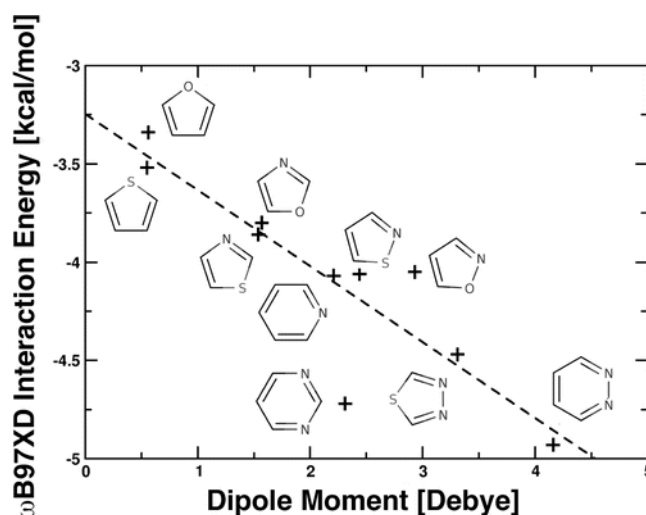


Figura 41. Energias de interação em função do momento de dipolo de diferentes heterociclos com o anel benzeno, calculadas com o funcional ω B97XD, $\mu = -0,37 * IE - 3,25$, $R^2 = 0,78^{(84)}$.

A Figura 41 demonstra que o incremento do momento de dipolo do anel produz uma energia de interação mais favorável. Ainda, os autores afirmam que

aproximadamente 80% da variação na energia de interação pode ser explicada apenas pela magnitude do momento de dipolo.

A partir do exposto, é considerável presumir que as interações do tipo π -stacking contribuem para o empacotamento das estruturas derivadas do núcleo furano e tiofeno aqui sintetizadas. Nesse sentido, tais interações, assim como os efeitos de hiperconjugação, explicam a insolubilidade desses compostos e suas altas temperaturas de transição, inviabilizando a aplicabilidade de tais estruturas.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho descreveu a síntese e a caracterização de diferentes bases de Schiff contendo os anéis isoxazolina e isoxazol como braços mesogênicos de tais estruturas. Alguns intermediários da série também apresentaram comportamento mesomórfico. Todos os nitro isoxazóis, com exceção do intermediário **5a**, com cadeia alquílica composta de somente um carbono, apresentaram comportamento líquido cristalino. O aumento da cauda desses compostos levou a formação de mesofases com maior grau organizacional, devido a repulsão intermolecular ocasionada entre o grupo nitro polar e as cadeias alquílicas desses compostos, o que contribui para formação de fases SmA interdigitadas. A caracterização do composto **5e** por DSC comprovou a existência da mesofase CrE em baixas temperaturas. A análise desse composto por difração de raios X permitiu a caracterização do arranjo estrutural da fase SmA, que apresentou 1,24 Å de interdigitação. As aminas **7d** e **7e** derivadas do anel isoxazol apresentaram mesofases monotrópicas do tipo N e SmA, respectivamente. A caracterização da estrutura **7e** por difração de raios X comprovou a existência de um arranjo bicamada, favorecido através do estabelecimento de ligações de hidrogênio. Essas ligações também contribuem para formação de fases monotrópicas devido à dificuldade que o átomo de nitrogênio tetragonal apresenta para estabilização da mesofase.

Dois produtos que foram isolados a partir da reação de cicloadição entre a oxima **2e** e o nitro estireno **3** foram também caracterizados. As análises realizadas permitiram identificar os anéis furoxano e 1,2,4-oxadiazol como núcleos das estruturas isoladas. A obtenção do anel furoxano será ainda confirmada. Os percentuais de carbono desse composto não ficaram dentro da faixa de erro permitida e a análise de CHN será novamente realizada. Ambos os compostos apresentaram comportamento líquido cristalino que foram caracterizados por MOLP e DSC. Tanto o anel 1,2,4-oxadiazol como o anel furoxano apresentaram arranjo líquido cristalino tipo N, com estreitas faixas de mesofase, 10 e 23 °C, respectivamente.

Em relação às iminas finais, diferentes estudos estruturais foram realizados para avaliação do comportamento mesomórfico desses compostos. As estruturas contendo o anel benzeno como núcleo central foram avaliadas quanto ao tamanho da cauda. Apenas as bases de Schiff derivadas do anel isoxazol apresentaram comportamento mesomórfico. A formação de mesofases polares foi observada para os compostos contendo sete e oito carbonos, enquanto a mesofase do tipo SmA foi observada para a imina composta de somente um carbono. O incremento do número

de carbonos em tais compostos contribui para flexibilidade do sistema e para conseqüente formação de arranjos fluídos do tipo B7. A estrutura **9e** com oito carbonos foi caracterizada por MOLP, SAXS e WAXS, permitindo a confirmação do arranjo líquido cristalino B7, que apresentou comportamento antiferroelétrico com 126 nC/cm^2 de polarização espontânea. A obtenção dos compostos **9b** e **9c** são perspectivas para conclusão final dessa série de compostos.

A variação do núcleo central nas iminas finais através da inserção dos anéis furano e tiofeno não se mostrou uma alternativa viável para obtenção de estruturas líquido cristalinas. A insolubilidade desses compostos foi o primeiro fator que influenciou a caracterização inadequada de tais estruturas. Aliado à insolubilidade, os altos pontos de fusão fazem com que a amostra sofra decomposição antes mesmo de atingir sua temperatura de clareamento. Esses interferentes poderiam ser possivelmente suavizados através da diminuição do número de anéis fenila na estrutura desses compostos. Notavelmente, efeitos de hiperconjugação e interações do tipo π -stacking governam a solubilidade e o comportamento térmico de tais estruturas.

De forma geral, a presença do anel isoxazol induz comportamento líquido cristalino. Algumas características citadas anteriormente, como aromaticidade, planaridade e polarizabilidade são responsáveis por fazerem com que esse anel seja crucial na formação de mesofases. O anel isoxazolina é um importante intermediário na síntese do anel isoxazol, embora não seja indutor de comportamento mesomórfico com relação às estruturas aqui sintetizadas.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os protocolos de síntese que serão aqui descritos foram realizados no LaSOMI – Laboratório de Síntese Orgânica e Materiais Inteligentes, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As reações foram acompanhadas por análise cromatográfica em camada delgada (CCD) Merck com 0,2 mm de sílica gel 60 F₂₅₄.

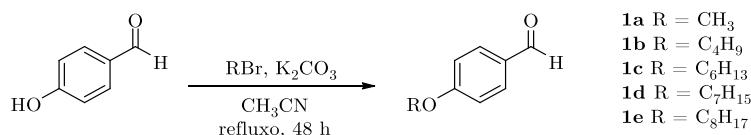
As análises de RMN de ¹H e de ¹³C foram feitas nos espectrômetros Varian Inova 300, Varian VNMRs 300, Varian VNMRs 500 ou Bruker Avance 400 (Instituto de Química – UFRGS). Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno para os espectros de RMN de ¹H e em relação ao CDCl₃ para os espectros de RMN de ¹³C. Entre parênteses encontra-se a multiplicidade do sinal (s = singlete, d = dubleto, dd = duplo dubleto, t = tripleto, m = multipletos), seguido pelo número de hidrogênios deduzidos através da integral relativa e, quando houver, a constante de acoplamento (*J*) expressa em Hertz (Hz). Os espectros de massas MALDI-TOF foram fornecidos pelo Laboratório de Técnicas Cromatográficas Acopladas a Espectrometria de Massas de Alta Resolução (Instituto de Química – UFRGS), método refletor positivo e matriz HCCA.

O comportamento térmico dos produtos foi avaliado em um microscópio óptico modelo Olympus BX 41 acoplado a uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP-90 F 982 T. As análises de DSC foram realizadas em um DSC Q20 da marca TA Instruments (LAMAT – UFRGS) e um DSC 823e da marca Mettler Toledo (Soft Materials Research Center – CU Boulder), utilizando-se gás nitrogênio ultrapuro com vazão de 50 mL/min e 40 mL/min, respectivamente, com emprego de uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sem isotermas.

As análises de difração de raios X foram realizadas de forma contínua de 2 a 30° com um difratômetro X’Pert-PRO da marca PANalytical com feixe monocromático K_{α1} de Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e detector X’Celerator (Instituto de Física – UFSC). As amostras foram aquecidas até a temperatura do líquido isotrópico e os dados coletados a partir do resfriamento. Os padrões 2D foram obtidos com uma fonte de raios X Forvis Technologies wide-angle X-ray scattering (WAXS) 30 W Xenocs Genix 3D de Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e detector Dectris Eiger R 1 M (Soft Materials Research Center – CU Boulder). Os dados foram coletados a uma distância amostra-detector de 113 mm. A amostra não alinhada foi colocada em tubo capilar e exposta aos raios X por 30 minutos em cada temperatura com fluxo de 4×10^7 raios X/s. Os padrões foram analisados e plotados usando a intensidade *versus* vetor de espalhamento com o software Igor Pro.

A análise eletro-óptica foi realizada qualitativamente, utilizando-se setup formado por microscópio equipado com luz polarizada e uma placa de aquecimento controlado (Instec); gerador de funções (3310 A, HP); osciloscópio (Tektronix 2213 60 MHz) e amplificador de sinais. Foram utilizadas celas comerciais da marca Instec de 3 μm de gap e 0,5 cm^2 de área recobertas externamente com ITO e internamente com poliimida (Soft Materials Research Center – CU Boulder).

6.1 Síntese dos aldeídos



Síntese dos compostos **1b-e**: Em um balão monotubulado foram adicionados o 4-hidroxibenzaldeído (1 mmol), o carbonato de potássio (K_2CO_3 , 2 mmol) e a acetonitrila (CH_3CN , 4 mL). A mistura foi aquecida até tornar-se homogênea (aproximadamente 90 °C). Após, o brometo de alquila (RBr, 1,05 mmol) foi adicionado lentamente. A reação foi deixada sob refluxo por aproximadamente 48 horas. Ao término, o solvente foi evaporado e adicionou-se diclorometano na solução restante (CH_2Cl_2 , 10 mL). A solução foi lavada com H_2O (2 x 5 mL), NaHCO_3 (2 x 5 mL) e NaCl (2 x 5 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 e o produto concentrado.

4-(*n*-Butoxi)benzaldeído (1b): Rendimento 77%. Líquido amarelo. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,88 (s, 1H); 7,85 – 7,81 (m, 2H); 7,02 – 6,97 (m, 2H); 4,05 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H); 1,85 – 1,76 (m, 2H); 1,57 – 1,46 (m, 2H); 0,99 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 190,87; 164,29; 131,99; 129,69; 114,74; 68,09; 31,06; 19,16; 13,80.

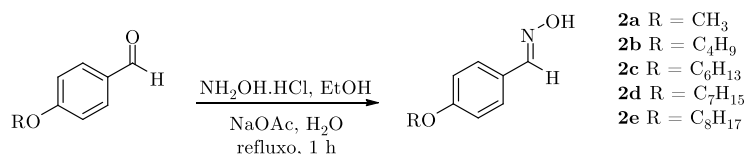
4-(*n*-Hexiloxi)benzaldeído (1c): Rendimento 87%. Líquido vermelho. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,87 (s, 1H); 7,86 – 7,77 (m, 2H); 7,09 – 6,95 (m, 2H); 4,03 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 1,85 – 1,77 (m, 2H); 1,52 – 1,30 (m, 6H); 0,95 – 0,88 (m, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 190,82; 164,28; 131,98; 129,70; 114,73; 68,40; 31,51; 29,00; 25,62; 22,56; 14,00.

4-(*n*-Heptiloxi)benzaldeído (1d): Rendimento 90%. Líquido laranja. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,87 (s, 1H); 7,85 – 7,80 (m, 2H); 7,01 – 6,96 (m, 2H); 4,03 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 1,87 – 1,76 (m, 2H); 1,52 – 1,25 (m, 8H); 0,95 – 0,85 (m, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 190,82; 164,28; 131,97; 129,67; 114,73; 68,40; 31,74; 29,04; 29,00; 25,91; 22,59; 14,07.

4-(*n*-Octiloxi)benzaldeído (1e): Rendimento 92%. Líquido marrom. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,88 (s, 1H); 7,87 – 7,79 (m, 2H); 7,04 – 6,96 (m, 2H); 4,04 (t,

$J = 6,6$ Hz, 2H); 1,87 – 1,77 (m, 2H); 1,52 – 1,24 (m, 10H); 0,95 – 0,84 (m, 3H).
 RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 190,85; 164,30; 132,00; 129,71; 114,75; 68,43; 31,79;
 29,30; 29,21; 29,05; 25,96; 22,65; 14,09.

6.2 Síntese das oximas



Síntese dos compostos **2a-e**: Em um balão monotubulado foram adicionados o aldeído **1a-e** (1 mmol), o cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$, 2,5 mmol), o etanol (7,5 mL) e o acetato de sódio (AcONa , 4 mmol) dissolvido em água (4 mL). A reação foi deixada em refluxo por 1 hora. O produto precipitado foi filtrado, lavado com etanol e seco em bomba de vácuo.

(E)-4-(Metoxi)benzaldoxima (2a): Rendimento 75%. Óleo amarelo. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,18 (s, 1H); 7,58 – 7,48 (m, 2H); 6,92 – 6,86 (m, 2H); 3,77 (s, 3H); RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 161,08; 149,95; 128,57; 124,59; 114,29; 55,36.

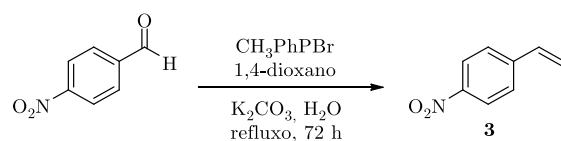
(E)-4-(n-Butoxi)benzaldoxima (2b): Rendimento 98%. Sólido branco. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,12 (s, 1H); 7,55 – 7,49 (m, 2H); 6,95 – 6,90 (m, 2H); 4,01 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H); 1,84 – 1,75 (m, 2H); 1,58 – 1,45 (m, 2H); 1,00 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 160,70; 150,01; 128,50; 124,34; 114,77; 67,81; 31,22; 19,22; 13,84.

(E)-4-(n-Hexiloxi)benzaldoxima (2c): Rendimento 90%. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,12 (s, 1H); 7,54 – 7,49 (m, 2H); 6,95 – 6,89 (m, 2H); 4,00 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 1,86 – 1,76 (m, 2H); 1,54 – 1,30 (m, 6H); 0,97 – 0,89 (m, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 160,72; 149,94; 128,53; 124,31; 114,79; 68,14; 31,58; 29,15; 25,70; 22,61; 14,05.

(E)-4-(n-Heptiloxi)benzaldoxima (2d): Rendimento 93%. Sólido branco. PF 54 – 56 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,12 (s, 1H); 7,55 – 7,49 (m, 2H); 6,94 – 6,89 (m, 2H); 4,00 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 1,86 – 1,76 (m, 2H); 1,54 – 1,27 (m, 8H); 0,96 – 0,87 (m, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 160,69; 150,03; 128,49; 124,35; 114,76; 68,13; 31,79; 29,19; 29,07; 25,99; 22,63; 14,11.

(E)-4-(n-Octiloxi)benzaldoxima (2e): Rendimento 89%. Sólido bege. PF 64 – 66 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,12 (s, 1H); 7,55 – 7,50 (m, 2H); 6,94 – 6,89 (m, 2H); 4,00 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 1,86 – 1,75 (m, 2H); 1,54 – 1,25 (m, 10H); 0,96 – 0,86 (m, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 160,71; 149,97; 128,52; 124,34; 114,79; 68,15; 31,83; 29,36; 29,25; 29,19; 26,03; 22,67; 14,12.

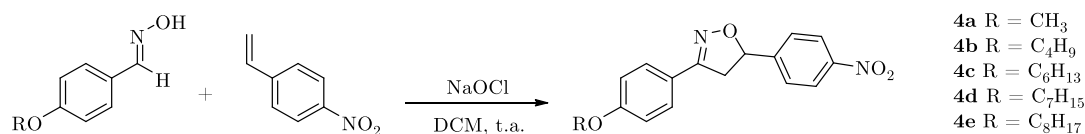
6.3 Síntese do estireno



Síntese do composto **3**: Em um balão monotubulado dissolveu-se em 12 mL de 1,4-dioxano, o 4-nitrobenzaldeído (1 mmol), o carbonato de potássio (K_2CO_3 , 3 mmol), o brometo de metiltrifenilfosfônio ($MePh_3PBr$, 3 mmol) e água (1 mL). A mistura foi refluxada por 72 horas. Logo após o término da reação, evaporou-se o dioxano e o restante da mistura foi extraída com diclorometano (3 x 15 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 e concentrada. O produto foi purificado por cromatografia em coluna com 2% (v/v) de acetato de etila/hexano.

4-Nitroestireno (3): Rendimento 79%. Óleo amarelo. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8,23 – 8,16 (m, 2H); 7,58 – 7,52 (m, 2H); 6,80 (dd, $J = 17,6$ Hz, $J = 10,9$, 1H); 5,95 (d, $J = 17,5$ Hz, 1H); 5,52 (d, $J = 10,9$, 1H). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): δ 147,19; 143,83; 134,98; 126,82; 123,95; 118,60.

6.4 Síntese das isoxazolininas



Síntese dos compostos **4a-e**: Em um balão monotubulado foram adicionados a oxima **2a-e** (1 mmol), o alceno **3** (1 mmol) e o diclorometano (4 mL). A seguir, hipoclorito de sódio ($NaOCl$, 2 mmol) foi adicionado lentamente (funil de adição). Deixou-se agitando a temperatura ambiente por trinta minutos após o término da adição do hipoclorito. Água foi adicionada à mistura (10 mL) e extraiu-se com diclorometano (4 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 , filtrada e concentrada. O produto foi recristalizado em etanol.

3-(4-Metoxifenil)-5-(4-nitrofenil)isoxazolinina (4a): Rendimento 52%. Sólido amarelo. PF 113 – 115 °C. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8,28 – 8,23 (m, 2H); 7,67 – 7,56 (m, 4H); 6,98 – 6,92 (m, 2H); 5,83 (dd, $J = 11,1$ Hz, $J = 7,5$ Hz, 1H); 3,89 – 3,83 (m, 4H); 3,31 (dd, $J = 16,5$, $J = 7,5$ Hz, 1H). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): δ 161,40; 155,58; 148,53; 147,69; 128,40; 126,63; 124,05; 121,31; 114,28; 80,89; 55,41; 43,67.

3-(4-*n*-Butoxifenil)-5-(4-nitrofenil)isoxazolinina (4b): Rendimento 40%. Sólido marrom. PF 107 – 110 °C. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8,28 – 8,22 (m, 2H); 7,65 – 7,56 (m, 4H); 6,96 – 6,91 (m, 2H); 5,82 (dd, $J = 11,1$ Hz, $J = 7,4$ Hz, 1H); 4,01 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H); 3,88 (dd, $J = 16,5$ Hz, $J = 11,1$ Hz, 1H); 3,30 (dd, $J = 16,5$, J

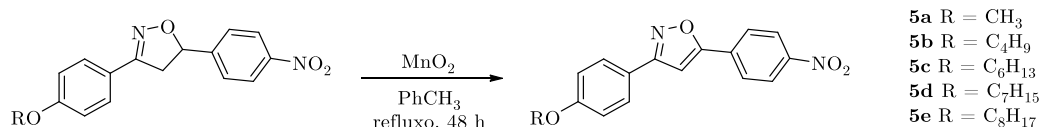
= 7,4 Hz, 1H); 1,85 – 1,74 (m, 2H); 1,58 – 1,45 (m, 2H); 1,00 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 161,02; 155,61; 148,57; 147,69; 128,38; 126,62; 124,04; 121,03; 114,78; 80,85; 67,87; 43,70; 31,17; 19,20; 13,83.

3-(4-*n*-Hexiloxifenil)-5-(4-nitrofenil)isoxazolina (4c): Rendimento 42%. Sólido marrom. PF 104 – 105 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,29 – 8,22 (m, 2H); 7,66 – 7,57 (m, 4H); 6,97 – 6,90 (m, 2H); 5,83 (dd, $J = 11,0$ Hz, $J = 7,4$ Hz, 1H); 4,01 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 3,88 (dd, $J = 16,5$ Hz, $J = 11,1$ Hz, 1H); 3,31 (dd, $J = 16,5$, $J = 7,4$ Hz, 1H); 1,86 – 1,75 (m, 2H); 1,55 – 1,30 (m, 6H); 0,96 – 0,89 (m, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 161,02; 155,61; 148,57; 147,69; 128,38; 126,62; 124,05; 121,02; 114,78; 80,85; 68,20; 43,70; 31,55; 29,10; 25,67; 22,59; 14,04.

3-(4-*n*-Heptiloxifenil)-5-(4-nitrofenil)isoxazolina (4d): Rendimento 50%. Sólido amarelo PF 112 – 116 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,29 – 8,23 (m, 2H); 7,66 – 7,56 (m, 4H); 6,97 – 6,89 (m, 2H); 5,83 (dd, $J = 11,1$ Hz, $J = 7,4$ Hz, 1H); 4,00 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 3,88 (dd, $J = 16,5$ Hz, $J = 11,1$ Hz, 1H); 3,31 (dd, $J = 16,5$, $J = 7,4$ Hz, 1H); 1,88 – 1,74 (m, 2H); 1,55 – 1,26 (m, 8H); 0,97 – 0,85 (m, 3H).

3-(4-*n*-Octiloxifenil)-5-(4-nitrofenil)isoxazolina (4e): Rendimento 54%. Sólido amarelo. PF 69 – 71 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,29 – 8,22 (m, 2H); 7,65 – 7,56 (m, 4H); 6,97 – 6,90 (m, 2H); 5,83 (dd, $J = 11,0$ Hz, $J = 7,4$ Hz, 1H); 4,00 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 3,88 (dd, $J = 16,5$ Hz, $J = 11,1$ Hz, 1H); 3,31 (dd, $J = 16,5$, $J = 7,4$ Hz, 1H); 1,87 – 1,74 (m, 2H); 1,56 – 1,22 (m, 10H); 0,95 – 0,87 (m, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 161,03; 155,63; 148,57; 147,69; 128,38; 126,63; 124,04; 121,03; 114,79; 80,86; 68,21; 43,69; 31,81; 29,34; 29,23; 29,14; 26,00; 22,66; 14,11.

6.5 Síntese dos isoxazóis



Síntese dos compostos **5a-e**: Em um balão monotubulado adaptado com Dean-Stark e condensador foram adicionados a isoxazolina **4a-e** (1 mmol), o dióxido de manganês (MnO_2 , 11,5 mmol) e o tolueno (40 mL). A mistura foi deixada sob refluxo por aproximadamente 48 horas. O produto foi filtrado em celite, lavado com acetato de etila e concentrado.

3-(4-Metoxifenil)-5-(4-nitrofenil)isoxazol (5a): Rendimento 45%. Sólido amarelo. PF 187 – 194 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,43 – 8,34 (m, 2H); 8,07 – 7,98 (m, 2H); 7,88 – 7,78 (m, 2H); 7,08 – 7,00 (m, 2H); 6,98 (s, 1H); 3,90 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 167,55; 162,95; 161,33; 148,44; 132,93; 128,27; 126,56; 124,43; 120,89; 114,48; 99,93; 55,42.

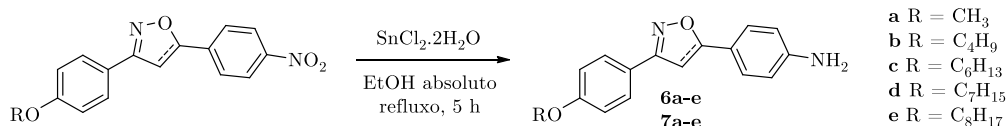
3-(4-*n*-Butoxifenil)-5-(4-nitrofenil)isoxazol (5b): Rendimento 20%. Sólido amarelo. **I** 160 **N** 121 **Cr**. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,41 – 8,34 (m, 2H); 8,05 – 7,99 (m, 2H); 7,85 – 7,77 (m, 2H); 7,04 – 7,00 (m, 2H); 6,98 (s, 1H); 4,05 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H); 1,87 – 1,78 (m, 2H); 1,60 – 1,48 (m, 2H); 1,02 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (APT, 100 MHz, CDCl_3): δ 167,50; 163,01; 160,96; 148,49; 132,96; 128,23; 126,55; 124,43; 120,70; 114,99; 99,94; 67,89; 31,18; 19,30; 13,89.

3-(4-*n*-Hexiloxifenil)-5-(4-nitrofenil)isoxazol (5c): Rendimento 16%. Sólido marrom. **I** 188,5 **SmA** 124 **Cr**. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,42 – 8,34 (m, 2H); 8,06 – 7,98 (m, 2H); 7,85 – 7,77 (m, 2H); 7,05 – 6,99 (m, 2H); 6,98 (s, 1H); 4,04 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 1,90 – 1,78 (m, 2H); 1,55 – 1,33 (m, 6H); 0,99 – 0,89 (m, 3H). RMN ^{13}C (APT, 100 MHz, CDCl_3): δ 167,50; 163,00; 160,96; 148,42; 132,95; 128,22; 126,61; 124,35; 120,61; 114,98; 99,93; 68,21; 31,58; 29,16; 25,71; 22,61; 14,05.

3-(4-*n*-Heptiloxifenil)-5-(4-nitrofenil)isoxazol (5d): Rendimento 55%. Sólido branco. **Cr** 100 **CrE**^(m) 133 **SmA** 195 **I**. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,38 – 8,32 (m, 2H); 8,03 – 7,97 (m, 2H); 7,82 – 7,76 (m, 2H); 7,03 – 6,98 (m, 2H); 6,96 (s, 1H); 4,02 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 1,89 – 1,77 (m, 2H); 1,55 – 1,23 (m, 8H); 0,98 – 0,83 (m, 3H). RMN ^{13}C (APT, 100 MHz, CDCl_3): δ 167,49; 162,99; 160,95; 148,40; 132,93; 128,31; 126,53; 124,41; 120,60; 114,97; 99,92; 68,21; 31,79; 29,20; 29,07; 26,00; 22,63; 14,10.

3-(4-*n*-Octiloxifenil)-5-(4-nitrofenil)isoxazol (5e): Rendimento 94%. Sólido amarelo. **I** 202 **SmA** 124 **CrE**. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,41 – 8,33 (m, 2H); 8,06 – 7,98 (m, 2H); 7,84 – 7,79 (m, 2H); 7,05 – 6,99 (m, 2H); 6,98 (s, 1H); 4,04 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 1,90 – 1,77 (m, 2H); 1,56 – 1,25 (m, 10H); 0,95 – 0,88 (m, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 167,50; 163,01; 160,96; 148,43; 132,96; 128,23; 126,55; 124,43; 120,62; 114,99; 99,93; 68,22; 31,82; 29,36; 29,25; 29,20; 26,04; 22,67; 14,12.

6.6 Síntese das aminas



Síntese dos compostos **6a-e**, derivado do anel isoxazolina e **7a-e**, derivado do anel isoxazol: Em um balão monotubulado foram adicionados o composto nitro

^(m) A mesofase mencionada será corretamente atribuída após a análise por difração de raios X da molécula. As texturas obtidas por MOLP revelaram que a estrutura pode ser CrE ou SmB.

(1 mmol), o cloreto de estanho dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5 mmol) e etanol absoluto (45 mL). A mistura foi deixada sob refluxo por aproximadamente 5 horas. A solução foi diluída em água e adicionou-se NaHCO_3 até pH 7-8, deixando-se sob agitação por mais 30 minutos. Ao término, a mistura foi extraída com clorofórmio (3 x 25 mL), a fase orgânica seca com Na_2SO_4 e o produto concentrado.

4-(3-(4-Metoxifenil)isoxazolin-5-il)anilina (6a): Rendimento 98%. Sólido amarelo. PF 141 – 146 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7,68 – 7,63 (m, 2H); 7,23 – 7,18 (m, 2H); 6,97 – 6,92 (m, 2H); 6,72 – 6,67 (m, 2H); 5,61 (dd, $J = 10,7$ Hz, $J = 8,9$ Hz, 1H); 3,86 (s, 3H); 3,68 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 10,7$ Hz, 1H); 3,32 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 8,8$ Hz, 1H). RMN ^{13}C (APT, 100 MHz, CDCl_3): δ 161,01; 155,91; 146,56; 130,53; 128,23; 127,46; 122,32; 115,14; 114,14; 82,63; 55,38; 42,96.

4-(3-(4-*n*-Butoxifenil)isoxazolin-5-il)anilina (6b): Rendimento 70%. Sólido amarelo. PF 132 – 138 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7,68 – 7,60 (m, 2H); 7,23 – 7,18 (m, 2H); 6,98 – 6,89 (m, 2H); 6,74 – 6,66 (m, 2H); 5,61 (dd, $J = 10,6$ Hz, $J = 8,9$ Hz, 1H); 4,02 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H); 3,68 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 10,7$ Hz, 1H); 3,31 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 8,8$ Hz, 1H); 1,85 – 1,74 (m, 2H); 1,59 – 1,46 (m, 2H); 1,00 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 160,63; 156,09; 146,79; 130,26; 128,23; 127,50; 122,05; 115,12; 114,68; 82,70; 67,84; 42,89; 31,24; 19,26; 13,92.

4-(3-(4-*n*-Hexiloxifenil)isoxazolin-5-il)anilina (6c): Rendimento 60%. Sólido bege. PF 158 – 160 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7,66 – 7,61 (m, 2H); 7,23 – 7,18 (m, 2H); 6,97 – 6,90 (m, 2H); 6,73 – 6,66 (m, 2H); 5,61 (dd, $J = 10,6$ Hz, $J = 8,9$ Hz, 1H); 4,01 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 3,68 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 10,7$ Hz, 1H); 3,31 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 8,8$ Hz, 1H); 1,86 – 1,75 (m, 2H); 1,53 – 1,33 (m, 6H); 1,00 – 0,88 (m, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 160,62; 155,96; 146,54; 130,55; 128,20; 127,46; 122,04; 115,13; 114,65; 82,59; 68,15; 42,97; 31,57; 29,14; 25,69; 22,60; 14,05.

4-(3-(4-*n*-Heptiloxifenil)isoxazolin-5-il)anilina (6d): Rendimento 70%. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7,69 – 7,59 (m, 2H); 7,25 – 7,16 (m, 2H); 6,99 – 6,87 (m, 2H); 6,74 – 6,55 (m, 2H); 5,61 (dd, $J = 10,5$ Hz, $J = 9,0$ Hz, 1H); 4,00 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 3,67 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 10,7$ Hz, 1H); 3,31 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 8,8$ Hz, 1H); 1,89 – 1,73 (m, 2H); 1,58 – 1,20 (m, 8H); 1,00 – 0,85 (m, 3H).

4-(3-(4-*n*-Octiloxifenil)isoxazolin-5-il)anilina (6e): Rendimento 90%. Sólido marrom. PF 106 – 111 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7,66 – 7,61 (m, 2H); 7,23 – 7,18 (m, 2H); 6,96 – 6,90 (m, 2H); 6,72 – 6,66 (m, 2H); 5,61 (dd, $J = 10,7$ Hz, $J = 8,8$ Hz, 1H); 4,01 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H); 3,68 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 10,7$ Hz, 1H); 3,31 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 8,8$ Hz, 1H); 1,88 – 1,75 (m, 2H); 1,54 – 1,25 (m, 10H); 0,96 – 0,88 (m, 3H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 160,63; 155,99; 146,60; 130,50;

128,21; 127,47; 122,05; 115,14; 114,67; 82,62; 68,16; 42,96; 31,83; 29,36; 29,25; 29,19; 26,03; 22,68; 14,13.

4-(3-(4-Metoxifenil)isoxazol-5-il)anilina (7a): Rendimento 66%. Sólido amarelo. PF 189 – 192 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7,84 – 7,79 (m, 2H); 7,69 – 7,63 (m, 2H); 7,05 – 6,98 (m, 2H); 6,80 – 6,73 (m, 2H); 6,60 (s, 1H); 3,97 (s, 2H); 3,89 (s, 3H).

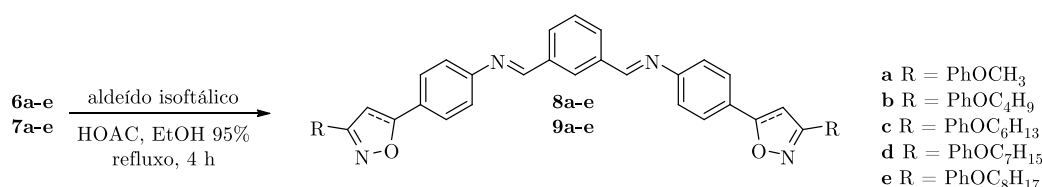
4-(3-(4-*n*-Butoxifenil)isoxazol-5-il)anilina (7b): Composto não obtido.

4-(3-(4-*n*-Hexiloxifenil)isoxazol-5-il)anilina (7c): Composto não obtido.

4-(3-(4-*n*-Heptiloxifenil)isoxazol-5-il)anilina (7d): Rendimento 94%. Sólido amarelo. I (95) N 82 Cr. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7,82 – 7,77 (m, 2H); 7,67 – 7,63 (m, 2H); 7,01 – 6,97 (m, 2H); 6,79 – 6,73 (m, 2H); 6,60 (s, 1H); 4,03 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 3,96 (s, 2H); 1,93 – 1,73 (m, 2H); 1,53 – 1,30 (m, 8H); 0,96 – 0,80 (m, 3H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 170,65; 162,51; 160,49; 148,30; 128,12; 127,35; 121,73; 117,99; 114,85; 114,79; 94,92; 68,13; 31,79; 29,23; 29,07; 26,00; 22,62; 14,10.

4-(3-(4-*n*-Octiloxifenil)isoxazol-5-il)anilina (7e): Rendimento 90%. Sólido amarelo. I (112) SmA 92 Cr₁ 88 Cr. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7,82 – 7,77 (m, 2H); 7,68 – 7,62 (m, 2H); 7,02 – 6,97 (m, 2H); 6,79 – 6,73 (m, 2H); 6,60 (s, 1H); 4,03 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 3,96 (s, 2H); 1,88 – 1,78 (m, 2H); 1,55 – 1,25 (m, 10H); 0,96 – 0,87 (m, 3H).

6.7 Síntese das iminas com núcleo benzeno



Síntese dos compostos **8a-e**, derivado do anel isoxazolina, e **9a-e**, derivado do anel isoxazol: Em um balão monotubulado foram adicionados a amina (1mmol), o aldeído isoftálico (0,48 mmol), o etanol 95% (36 mL) e uma gota de ácido acético glacial. A mistura foi deixada sob refluxo por aproximadamente quatro horas. O precipitado isolado foi mantido sob agitação com acetona, sendo posteriormente filtrado⁽ⁿ⁾.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-Fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-(4-metoxifenil)isoxazolin-5-il)anilina) (8a): Rendimento 55%. Sólido branco. PF 213 – 218 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8,55 (s, 2H); 8,43 (m, 1H); 8,06 (dd, *J* = 7,7 Hz, *J* = 1,6 Hz, 2H); 7,70 – 7,65 (m, 4H); 7,61 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H); 7,49 –

⁽ⁿ⁾ Os produtos **8e**, **9a** e **9d** foram recristalizados em etanol e filtrados a quente.

7,44 (m, 4H); 7,28 – 7,24 (m, 4H); 6,99 – 6,93 (m, 4H); 5,76 (dd, $J = 10,8$ Hz, $J = 8,3$ Hz, 2H); 3,87 (s, 6H); 3,80 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 10,9$ Hz, 2H); 3,37 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 8,3$ Hz, 2H). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 161,15; 159,72; 155,69; 151,66; 138,96; 136,76; 131,40; 129,40; 129,30; 128,32; 126,96; 122,02; 121,26; 82,09; 55,39; 43,42. Análise elementar calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 75,69; H, 5,60; N, 8,83; O, 10,08; encontrado: C, 74,83; H, 5,71; N, 8,61; O, 10,85.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-Fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-butoxifenil)isoxazolin-5-il)anilina) (8b): Rendimento 56%. Sólido bege. PF 205 – 210 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,55 (s, 2H); 8,43 (m, 1H); 8,06 (dd, $J = 7,7$ Hz, $J = 1,5$ Hz, 2H); 7,68 – 7,63 (m, 4H); 7,61 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H); 7,50 – 7,43 (m, 4H); 7,31 – 7,23 (m, 4H); 6,98 – 6,91 (m, 4H); 5,75 (dd, $J = 10,8$ Hz, $J = 8,3$ Hz, 2H); 4,02 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H); 3,79 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 10,9$ Hz, 2H); 3,37 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 8,3$ Hz, 2H); 1,86 – 1,75 (m, 4H); 1,59 – 1,46 (m, 4H); 1,01 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H). Análise elementar calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 76,85; H, 6,45; N, 7,79; O, 8,90; encontrado: C, 76,57; H, 6,26; N, 7,86; O, 9,31.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-Fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-hexiloxifenil)isoxazolin-5-il)anilina) (8c): Rendimento: 68%. Sólido amarelo. PF 193 – 200 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,55 (s, 2H); 8,43 (m, 1H); 8,07 (dd, $J = 7,7$ Hz, $J = 1,5$ Hz, 2H); 7,68 – 7,61 (m, 5H); 7,49 – 7,44 (m, 4H); 7,28 – 7,24 (m, 4H); 6,97 – 6,92 (m, 4H); 5,76 (dd, $J = 10,7$ Hz, $J = 8,4$ Hz, 2H); 4,01 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H); 3,80 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 10,9$ Hz, 2H); 3,37 (dd, $J = 16,5$ Hz, $J = 8,2$ Hz, 2H); 1,88 – 1,74 (m, 4H); 1,53 – 1,32 (m, 12H); 0,96 – 0,89 (m, 6H). RMN ^{13}C (APT, 100 MHz, CDCl_3): δ 160,76; 159,73; 155,83; 151,65; 139,01; 136,76; 131,41; 129,41; 129,32; 128,29; 126,96; 121,74; 121,26; 114,71; 82,06; 68,17; 43,46; 31,57; 29,14; 25,69; 22,60; 14,04.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-Fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-heptiloxifenil)isoxazolin-5-il)anilina) (8d): Rendimento 40%. Sólido branco. PF 127 – 128 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,55 (s, 2H); 8,43 (m, 1H); 8,07 (dd, $J = 7,7$ Hz, $J = 1,5$ Hz, 2H); 7,69 – 7,59 (m, 5H); 7,49 – 7,43 (m, 4H); 7,28 – 7,24 (m, 4H); 6,97 – 6,92 (m, 4H); 5,76 (dd, $J = 10,8$ Hz, $J = 8,3$ Hz, 2H); 4,01 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H); 3,80 (dd, $J = 16,5$ Hz, $J = 10,9$ Hz, 2H); 3,37 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 8,2$ Hz, 2H); 1,87 – 1,77 (m, 4H); 1,53 – 1,28 (m, 16H); 0,95 – 0,88 (m, 6H). RMN ^{13}C (APT, 100 MHz, CDCl_3): δ 160,76; 159,76; 155,84; 151,65; 139,00; 136,74; 131,42; 129,42; 129,33; 128,30; 126,97; 121,71; 121,26; 114,70; 82,06; 68,17; 43,47; 31,79; 29,18; 29,06; 25,98; 22,63; 14,11. Análise elementar calculado para $\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 77,77; H, 7,28; N, 6,98; O, 7,97; encontrado: C, 77,76; H, 7,45; N, 7,02; O, 7,77.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-Fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-octiloxifenil)isoxazol-5-il)anilina) (8e): Rendimento 46%. Sólido branco. PF 177 – 179 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8,55 (s, 2H); 8,43 (m, 1H); 8,06 (dd, *J* = 7,7 Hz, *J* = 1,4 Hz, 2H); 7,71 – 7,57 (m, 5H); 7,51 – 7,41 (m, 4H); 7,28 – 7,24 (m, 4H); 6,99 – 6,90 (m, 4H); 5,75 (dd, *J* = 10,7 Hz, *J* = 8,3 Hz, 2H); 4,01 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H); 3,79 (dd, *J* = 16,5 Hz, *J* = 10,9 Hz, 2H); 3,37 (dd, *J* = 16,5 Hz, *J* = 8,3 Hz, 2H); 1,88 – 1,75 (m, 4H); 1,57 – 1,24 (m, 20H); 0,97 – 0,85 (m, 6H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 160,76; 159,71; 155,83; 151,65; 139,01; 136,76; 131,40; 129,41; 129,31; 128,29; 126,97; 121,74; 121,26; 114,71; 82,06; 68,18; 43,45; 31,82; 29,35; 29,24; 29,18; 26,02; 22,67, 14,12. Análise elementar calculado para C₅₄H₆₂N₄O₄: C, 78,04; H, 7,52; N, 6,74; O, 7,70; encontrado: C, 77,19; H, 7,48; N, 6,70; O, 8,63.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-Fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-metoxifenil)isoxazol-5-il)anilina) (9a): Rendimento 48%. Sólido amarelo. I 244,5 SmA (230) Cr. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8,62 (s, 2H); 8,51 (m, 1H); 8,12 (dd, *J* = 7,7 Hz, *J* = 1,2 Hz, 2H); 7,95 – 7,89 (m, 4H); 7,88 – 7,82 (m, 4H); 7,67 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H); 7,41 – 7,33 (m, 4H); 7,07 – 7,01 (m, 4H); 6,82 (s, 2H); 3,90 (s, 6H). Análise elementar calculado para C₄₀H₃₀N₄O₄: C, 76,17; H, 4,79; N, 8,88; O, 10,15; encontrado: C, 75,27; H, 4,93; N, 8,69; O, 11,11.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-Fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-butoxifenil)isoxazol-5-il)anilina) (9b): Composto não obtido.

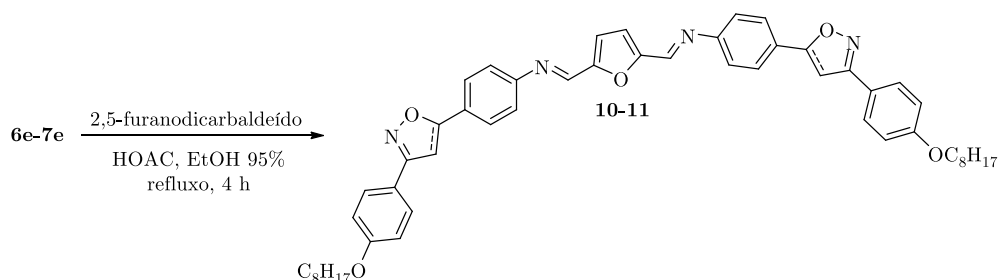
(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-Fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-hexiloxifenil)isoxazol-5-il)anilina) (9c): Composto não obtido.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-Fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-heptiloxifenil)isoxazol-5-il)anilina) (9d): Rendimento 53%. Sólido amarelo. I 245 B7 167 Cr. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8,62 (s, 2H); 8,50 (m, 1H); 8,12 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H); 7,96 – 7,88 (m, 4H); 7,87 – 7,79 (m, 4H); 7,66 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H); 7,43 – 7,32 (m, 4H); 7,09 – 6,95 (m, 4H); 6,81 (s, 2H); 4,04 (t, *J* = 6,2 Hz, 4H); 1,91 – 1,76 (m, 4H); 1,55 – 1,30 (m, 16H); 0,99 – 0,86 (m, 6H). Análise elementar calculado para C₅₂H₅₄N₄O₄: C, 78,17; H, 6,81; N, 7,01; O, 8,01; encontrado: C, 77,41; H, 6,55; N, 6,98 ; O, 9,06.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(1,3-Fenilenobis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-octiloxifenil)isoxazol-5-il)anilina) (9e): Rendimento 56%. Sólido amarelo. I 244 B7 194 Cr₂ 125 Cr₁ 82 Cr. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 8,62 (s, 2H); 8,50 (m, 1H); 8,12 (dd, *J* = 7,7 Hz, *J* = 1,6 Hz, 2H); 7,95 – 7,89 (m, 4H); 7,86 – 7,79 (m, 4H); 7,66 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H); 7,40 – 7,34 (m, 4H); 7,05 – 6,99 (m, 4H); 6,81 (s, 2H); 4,04 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H); 1,93 – 1,72 (m, 4H); 1,55 – 1,27 (m, 20H); 0,95 – 0,88

(m, 6H). Análise elementar calculado para C₅₄H₅₈N₄O₄: C, 78,42; H, 7,07; N, 6,77; O, 7,74; encontrado: C, 78,68; H, 6,86; N, 6,83; O, 7,63.

6.8 Síntese das iminas com núcleo furano

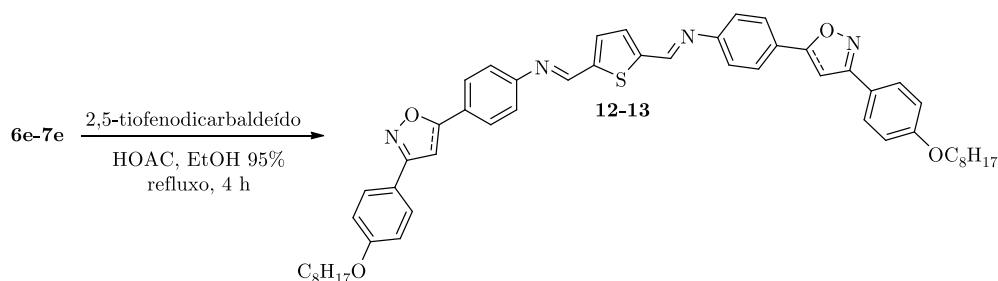


A preparação dos compostos **10**, derivado do anel isoxazolina, e **11**, derivado do anel isoxazol, segue o mesmo protocolo de síntese das iminas com núcleo benzeno (Seção 6.7), com as respectivas proporções de reagentes.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(Furano-2,5-diilbis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-octiloxifenil)isoxazolin-5-il)anilina) (10): Rendimento 56%. Sólido amarelo. PF 210 – 220 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8,44 (s, 2H); 7,68 – 7,62 (m, 4H); 7,49 – 7,43 (m, 4H); 7,32 – 7,27 (m, 4H); 7,19 (s, 2H); 6,97 – 6,91 (m, 4H); 5,75 (dd, *J* = 10,8 Hz, *J* = 8,2 Hz, 2H); 4,01 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H); 3,79 (dd, *J* = 16,6 Hz, *J* = 10,9 Hz, 2H); 3,36 (dd, *J* = 16,6 Hz, *J* = 8,2 Hz, 2H); 1,87 – 1,76 (m, 4H); 1,53 – 1,23 (m, 20H); 0,95 – 0,86 (m, 6H). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 160,77; 155,82; 154,23; 150,86; 147,85; 139,69; 128,30; 127,02; 121,66; 121,46; 116,66; 114,70; 81,96; 68,17; 43,45; 31,82; 29,35; 29,24; 29,17; 26,02; 22,67; 14,13.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(Furano-2,5-diilbis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-octiloxifenil)isoxazol-5-il)anilina) (11): Rendimento 50%. Sólido amarelo. PF > 250 °C. Espectros de RMN não obtidos.

6.9 Síntese das iminas com núcleo tiofeno



A preparação dos compostos **12**, derivado do anel isoxazolina, e **13**, derivado do anel isoxazol, segue o mesmo protocolo de síntese das iminas com núcleo benzeno (Seção 6.7), com as respectivas proporções de reagentes.

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(Tiofeno-2,5-diilbis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-octiloxifenil)isoxazolin-5-il)anilina) (12): Rendimento 15%. Sólido amarelo. PF > 250 °C. RMN ¹H (50 °C, 400 MHz, CDCl₃): δ 8,58 (s, 2H); 7,68 – 7,62 (m, 4H); 7,51 (s, 2H); 7,48 – 7,42 (m, 4H); 6,97 – 6,91 (m, 4H); 5,74 (dd, *J* = 10,8 Hz, *J* = 8,3 Hz, 2H); 4,02 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H); 3,78 (dd, *J* = 16,5 Hz, *J* = 10,8 Hz, 2H); 3,35 (dd, *J* = 16,5 Hz, *J* = 8,3 Hz, 2H); 1,87 – 1,77 (m, 4H); 1,42 – 1,20 (m, 20H); 0,96 – 0,86 (m, 6H)^(o).

(*N,N'E,N,N'E*)-*N,N'*-(Tiofeno-2,5-diilbis(metanililideno))bis(4-(3-(4-*n*-octiloxifenil)isoxazol-5-il)anilina) (13): Composto não obtido.

^(o) Devido sua sobreposição com o sinal do solvente, um sinal de hidrogênios aromáticos não foi descrito.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Kato, T.; Mizoshita, N.; Kishimoto, K. Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *45* (1), 38–68.
- (2) Bisoyi, H. K.; Kumar, S. Liquid-Crystal Nanoscience: An Emerging Avenue of Soft Self-Assembly. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (1), 306–319.
- (3) Bisoyi, H. K.; Kumar, S. Discotic Nematic Liquid Crystals: Science and Technology. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 264–285.
- (4) Merlo, A. A.; Gallardo, H.; Taylor, T. R. Cristais Líquidos Ferroelétricos - CLF. Uma Abordagem Sintética. *Quim. Nova* **2001**, *24* (3), 354–362.
- (5) Bedel, J. P.; Rouillon, J. C.; Marcerou, J. P.; Laguerre, M.; Nguyen, H. T.; Achard, M. F. New Switchable Smectic Phases in Banana-Shaped Compounds. *Liq. Cryst.* **2001**, *28* (9), 1285–1292.
- (6) Mathews, M.; Zola, R. S.; Yang, D.; Li, Q. Thermally, Photochemically and Electrically Switchable Reflection Colors from Self-Organized Chiral Bent-Core Liquid Crystals. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (7), 2098–2103.
- (7) Amaranatha Reddy, R.; Sadashiva, B. K. New Phase Sequences in Banana-Shaped Mesogens: Influence of Fluorine Substituent in Compounds Derived from 2,7-Dihydroxynaphthalene. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (13), 1936–1947.
- (8) Ghosh, T.; Lehmann, M. Recent Advances in Heterocycle-Based Metal-Free Calamitics. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (47), 12308–12337.
- (9) Kato, T.; Uchida, J.; Ichikawa, T.; Sakamoto, T. Functional Liquid Crystals towards the Next Generation of Materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57* (16), 4355–4371.
- (10) Goodby, J. W.; Saez, I. M.; Cowling, S. J.; Görtz, V.; Draper, M.; Hall, A. W.; Sia, S.; Cosquer, G.; Lee, S. E.; Raynes, E. P. Transmission and Amplification of Information and Properties in Nanostructured Liquid Crystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (15), 2754–2787.
- (11) Takashi, K. Self-Assembly of Phase-Segregated Liquid Crystal Structures. *Science (80-.)*. **2002**, *295* (5564), 2414–2418.
- (12) Elemans, J. A. A. W.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. Mastering Molecular Matter. Supramolecular Architectures by Hierarchical Self-Assembly. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (11), 2661–2670.
- (13) Auvray, X.; Perche, T.; Anthore, R.; Petipas, C.; Rico, I.; Lattes, A. Structure of Lyotropic Phases Formed by Sodium Dodecyl Sulfate in Polar Solvents. *Langmuir* **1991**, *7* (10), 2385–2393.
- (14) Sergeev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. Discotic Liquid Crystals: A New Generation of Organic Semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (12), 1902–1929.
- (15) Nolte, R. J. M. Liquid-Crystalline Phthalocyanines Revisited. *Liq. Cryst.* **2006**, *33* (11–12), 1373–1387.

- (16) Murthy, N. S.; Dantas, S. O.; Iqbal, Z.; Baughman, R. H. X-Ray Diffraction Evidence for the Formation of a Discotic Phase during Graphitization. *Carbon N. Y.* **2001**, *39* (6), 809–813.
- (17) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science (80-.)*. **2001**, *293* (5532), 1119–1122.
- (18) Binnemans, K. Ionic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (11), 4148–4204.
- (19) Schadt, M. Liquid Crystal Materials and Liquid Crystal Displays. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27* (1), 305–379.
- (20) Collings, P. J.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, 1st ed.; Taylor & Francis Ltd: London, 1997.
- (21) Meyer, R. B.; Liebert, L.; Strzelecki, L.; Keller, P. Ferroelectric Liquid Crystals. *J. Phys. Lettres* **1975**, *36* (3), 69–71.
- (22) Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, T.; Takezoe, H. Distinct Ferroelectric Smectic Liquid Crystals Consisting of Banana Shaped Achiral Molecules. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6* (7), 1231.
- (23) Westphal, E. Síntese de Cristais Líquidos Funcionalizados Contendo o Heterociclo 1,3,4-Oxadiazol. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, **2013**.
- (24) Tschierske, C.; Photinos, D. J. Biaxial Nematic Phases. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (21), 4263–4294.
- (25) Keith, C.; Reddy, R. A.; Hauser, A.; Baumeister, U.; Tschierske, C. Silicon-Containing Polyphilic Bent-Core Molecules: The Importance of Nanosegregation for the Development of Chirality and Polar Order in Liquid Crystalline Phases Formed by Achiral Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (9), 3051–3066.
- (26) Walba, D. M.; Körblova, E.; Shao, R.; MacLennan, J. E.; Link, D. R.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. A Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerate Composed of Racemic Molecules. *Science (80-.)*. **2000**, *288* (5474), 2181–2184.
- (27) Reddy, R. A.; Tschierske, C. Bent-Core Liquid Crystals: Polar Order, Superstructural Chirality and Spontaneous Desymmetrisation in Soft Matter Systems. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (10), 907–961.
- (28) Keith, C.; Reddy, R. A.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Kresse, H.; Chao, J. L.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, G. Layer Frustration, Polar Order and Chirality in Liquid Crystalline Phases of Silyl-Terminated Achiral Bent-Core Molecules. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13* (9), 2556–2577.
- (29) da Rosa, R. R. Isoxazolinás e Isoxazóis Como Reais Candidatos Na Preparação de Cristais Líquidos Polares. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2018**.
- (30) Eremin, A.; Jákli, A. Polar Bent-Shape Liquid Crystals - From Molecular Bend to Layer Splay and Chirality. *Soft Matter* **2013**, *9* (3), 615–637.
- (31) Keith, C.; Lehmann, A.; Baumeister, U.; Prehm, M.; Tschierske, C. Nematic Phases of Bent-Core Mesogens. *Soft Matter* **2010**, *6* (8), 1704–1721.

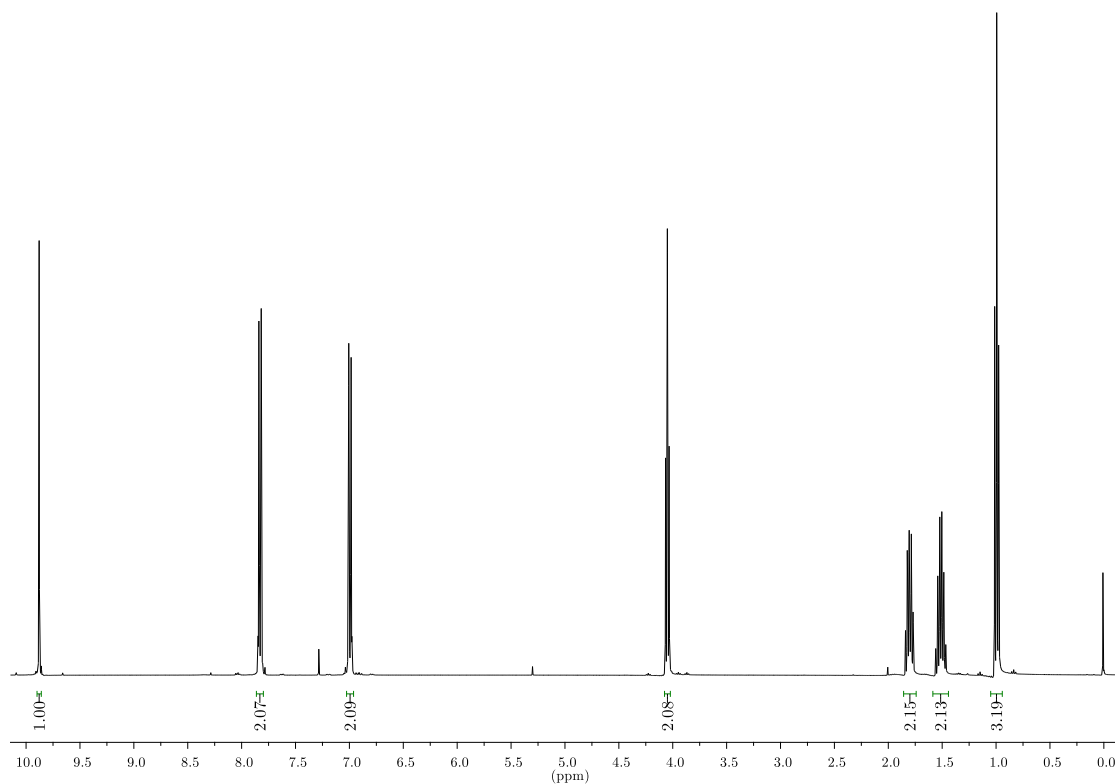
- (32) Kaur, S.; Tian, L.; Liu, H.; Greco, C.; Ferrarini, A.; Selmann, J.; Lehmann, M.; Gleeson, H. F. The Elastic and Optical Properties of a Bent-Core Thiadiazole Nematic Liquid Crystal: The Role of the Bend Angle. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (13), 2416–2425.
- (33) Kaur, S.; Liu, H.; Addis, J.; Greco, C.; Ferrarini, A.; Görtz, V.; Goodby, J. W.; Gleeson, H. F. The Influence of Structure on the Elastic, Optical and Dielectric Properties of Nematic Phases Formed from Bent-Core Molecules. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (40), 6667–6676.
- (34) Srigengan, S.; Nagaraj, M.; Ferrarini, A.; Mandle, R.; Cowling, S. J.; Osipov, M. A.; Pajak, G.; Goodby, J. W.; Gleeson, H. F. Anomalous Low Twist and Bend Elastic Constants in an Oxadiazole-Based Bent-Core Nematic Liquid Crystal and Its Mixtures; Contributions of Spontaneous Chirality and Polarity. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (5), 980–988.
- (35) Chen, X.; Korblova, E.; Korblova, E.; Dong, D.; Dong, D.; Wei, X.; Wei, X.; Shao, R.; Shao, R.; Radzihovsky, L.; et al. First-Principles Experimental Demonstration of Ferroelectricity in a Thermotropic Nematic Liquid Crystal: Polar Domains and Striking Electro-Optics. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2020**, *117* (25), 14021–14031.
- (36) Pelzl, G.; Tamba, M. G.; Findeisen-Tandel, S.; Schröder, M. W.; Baumeister, U.; Diele, S.; Weissflog, W. New Bent-Core Mesogens with Carbon-Carbon Multiple Linkages in the Terminal Chains. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (25), 3017–3031.
- (37) Sales, E. S.; dos Santos, G. M.; Mandle, R. J.; Costa, W. C.; Bechtold, I. H.; Gonçalves, I. L.; Eifler-Lima, V. L.; Merlo, A. A. Insight into Out-of-Layer Fluctuations in the Smectic A Stability of 3,5-Diarylisoxazole Liquid Crystals. *ChemPhysChem* **2020**, *21* (13), 1408–1419.
- (38) Tschierske, C. Development of Structural Complexity by Liquid-Crystal Self-Assembly. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (34), 8828–8878.
- (39) Dantlgraber, G.; Baumeister, U.; Diele, S.; Kresse, H.; Lüthmann, B.; Lang, H.; Tschierske, C. Evidence for a New Ferroelectric Switching Liquid Crystalline Phase Formed by a Carbosilane Based Dendrimer with Banana-Shaped Mesogenic Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (50), 14852–14853.
- (40) Ros, M. B.; Serrano, J. L.; de la Fuente, M. R.; Folcia, C. L. Banana-Shaped Liquid Crystals: A New Field to Explore. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (48), 5093.
- (41) Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S. High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (11), 3378–3379.
- (42) Reineke, S.; Thomschke, M.; Lüssem, B.; Leo, K. White Organic Light-Emitting Diodes: Status and Perspective. *Rev. Mod. Phys.* **2013**, *85* (3), 1245–1293.
- (43) Tanaka, M.; Haino, T.; Ideta, K.; Kubo, K.; Mori, A.; Fukazawa, Y. Combinatorial Synthesis of Isoxazole Library and Their Liquid Crystalline Properties. *Tetrahedron* **2007**, *63* (3), 652–665.
- (44) Kuo, H. M.; Tsai, S. L.; Lee, G. H.; Sheu, H. S.; Lai, C. K. Heterocyclic 3,5-

- Disubstituted Phenylpyrazoles and Isoxazoles: Synthesis and Mesomorphic Behavior. *Tetrahedron* **2013**, *69* (2), 618–626.
- (45) Bandiera, T.; Grünanger, P.; Albini, F. M. On the Oximation of Diaryl- β -diketones. *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29* (6), 1423–1428.
- (46) Claisen, L.; Lowman, O. Zur Kenntniss Des Benzoylaceton. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1888**, *21* (1), 1149–1157.
- (47) Vieira, A. A.; Bryk, F. R.; Conte, G.; Bortoluzzi, A. J.; Gallardo, H. 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction Applied to Synthesis of New Unsymmetric Liquid Crystal Compounds-Based Isoxazole. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (8), 905–908.
- (48) Yu, Z. X.; Caramella, P.; Houk, K. N. Dimerizations of Nitrile Oxides to Furoxans Are Stepwise via Dinitrosoalkene Diradicals: A Density Functional Theory Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (50), 15420–15425.
- (49) Alvarez-builla, J.; Vaquero, J. J.; Barluenga, J. *Modern Heterocyclic Chemistry*, 1st ed.; Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim, 2011.
- (50) Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (2), 863–909.
- (51) Jeddeloh, M. R.; Holden, J. B.; Nouri, D. H.; Kurth, M. J. A Library of 3-Aryl-4,5-Dihydroisoxazole-5-Carboxamides. *J. Comb. Chem.* **2007**, *9* (6), 1041–1045.
- (52) Kiss, L.; Nonn, M.; Fülöp, F. Syntheses of Isoxazoline-Based Amino Acids by Cycloaddition of Nitrile Oxides and Their Conversion into Highly Functionalized Bioactive Amino Acid Derivatives. *Synth.* **2012**, *44* (13), 1951–1963.
- (53) Tavares, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A. 3,5-Disubstituted Isoxazolines As Potential Molecular Kits for Liquid-Crystalline Materials. *European J. Org. Chem.* **2009**, No. 6, 889–897.
- (54) Lopes, L. D.; Merlo, A. A. Synthesis and Liquid Crystal Properties of New Fluorinated Isoxazoles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2015**, *612* (1), 149–157.
- (55) Rosa, R. R.; Tariq, M.; Weber, C. S. B.; Hameed, S.; Silva, S.; Merlo, A. A.; Rafaela, R.; Tariq, M.; Weber, C. S. B. Hybrid Liquid Crystals Tetrazolyl and Isoxazolyl Cinnamates. **2016**, *43* (11), 1659–1670.
- (56) Sales, E. S. Efeitos Interfaciais Na Mesofase SmA Em Cristais Líquidos Isoxazóis via Difração de Raio-X. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2020**.
- (57) Passo, J. A.; Vilela, G. D.; Schneider, P. H.; Ritter, O. M. S.; Merlo, A. A. Disubstituted 3,5-Isoxazolines. An Easy Route to Polymer Liquid Crystal Materials. *Liq. Cryst.* **2008**, *35* (7), 833–840.
- (58) Vollhardt, P.; Schore, N. *Organic Chemistry Structure and Function*, 6th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 2009.
- (59) Roy, B.; De, R. N. Enhanced Rate of Intramolecular Nitrile Oxide Cycloaddition and Rapid Synthesis of Isoxazoles and Isoxazolines. *Monatshefte für Chemie* **2010**, *141* (7), 763–771.

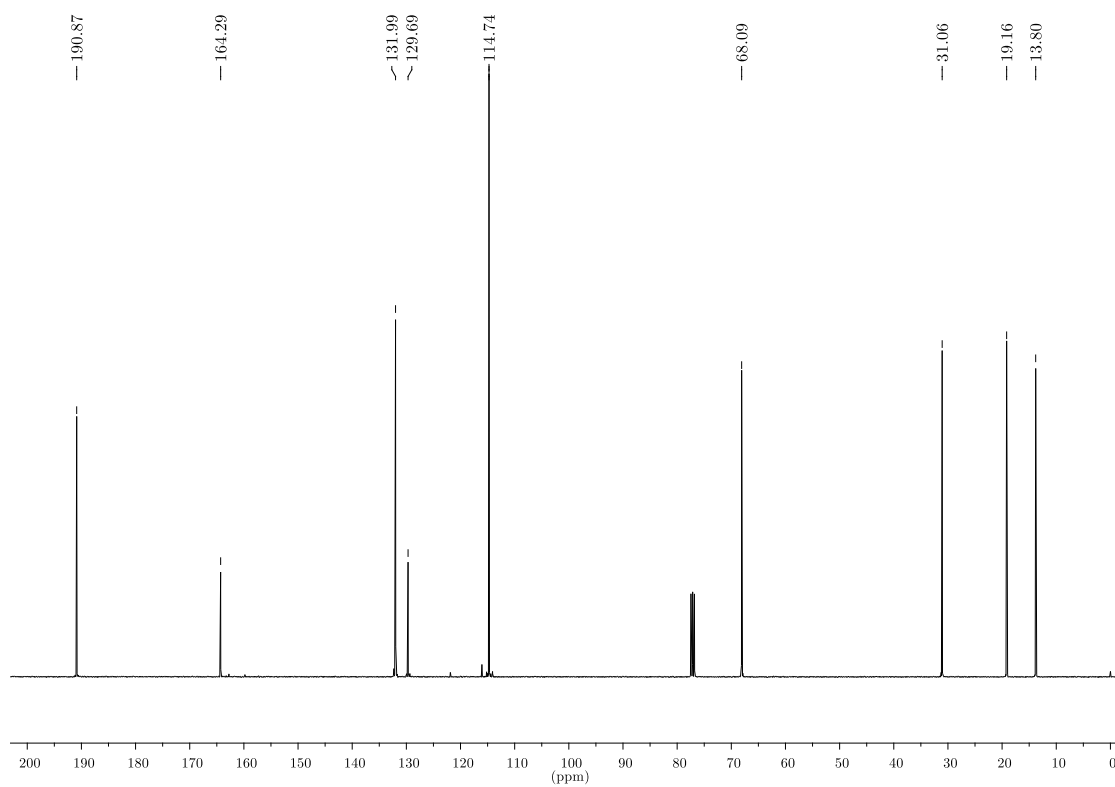
- (60) Martin, W. B.; Kateley, L. J.; Wiser, D. C.; Brummond, C. A. Microscale Synthesis of a Diphenylisoxazoline by a 1,3-Dipolar Cycloaddition. *J. Chem. Educ.* **2002**, *79* (2), 225–226.
- (61) Tavares, A.; Ritter, O. M. S.; Vasconcelos, U. B.; Arruda, B. C.; Schrader, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A. Synthesis of Liquid-Crystalline 3,5-Diarylisoxazolines. *Liq. Cryst.* **2010**, *37* (2), 159–169.
- (62) Schmidt, M. A.; Katipally, K.; Ramirez, A.; Soltani, O.; Hou, X.; Zhang, H.; Chen, B. C.; Qian, X.; Deshpande, R. P. Synthesis of Ethyl 3-Phenyl-4-(Trifluoromethyl)isoxazole-5-Carboxylate via Regioselective Dipolar Cycloaddition. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53* (31), 3994–3997.
- (63) Li, S.; Wan, P.; Ai, J.; Sheng, R.; Hu, Y.; Hu, Y. Palladium-Catalyzed, Silver-Assisted Direct C-5-H Arylation of 3-Substituted 1,2,4-Oxadiazoles under Microwave Irradiation. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359* (5), 772–778.
- (64) Calvino, R.; Gasco, A.; Serafino, A.; Viterbo, D. Unsymmetrically Substituted Furoxans. Part 6. 3-Nitro-4-Phenylfuroxan: Reaction with Sodium Methoxide and X-Ray Structural Analysis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, No. 9, 1240–1242.
- (65) Pasinszki, T.; Havasi, B.; Hajgat6, B.; Westwood, N. P. C. Synthesis, Spectroscopy and Structure of the Parent Furoxan (HCNO)₂. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (1), 170–176.
- (66) Fershtat, L. L.; Epishina, M. A.; Ovchinnikov, I. V.; Struchkova, M. I.; Romanova, A. A.; Ananyev, I. V.; Makhova, N. N. Side-Chain Prototropic Tautomerism of 4-Hydroxyfuroxans in Methylation Reactions. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57* (50), 5685–5689.
- (67) Bezborodov, V. S.; Kauhanka, M. M.; Lapanik, V. I. New Liquid Crystalline 3,4-Disubstituted Furoxanes. *Liq. Cryst.* **2004**, *31* (2), 295–297.
- (68) Iglesias, R.; Serrano, J. L.; Sierra, T. FLCs with a Five-Membered Ring in the Mesogenic Core. *Liq. Cryst.* **1997**, *22* (1), 37–46.
- (69) Vilela, G. D.; Da Rosa, R. R.; Schneider, P. H.; Bechtold, I. H.; Eccher, J.; Merlo, A. A. Expedient Preparation of Isoxazoles from Δ^2 -Isoxazolines as Advanced Intermediates for Functional Materials. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52* (49), 6569–6572.
- (70) Lu, L. Y.; Kuo, H. M.; Sheu, H. S.; Lee, G. H.; Lai, C. K. Polarization Effects in Mesogenic Isoxazoles and 1,3,4-Oxadiazoles. *Tetrahedron* **2014**, *70* (35), 5999–6011.
- (71) Fritsch, L.; Merlo, A. A. An Old Dog with New Tricks: Schiff Bases for Liquid Crystals Materials Based on Isoxazolines and Isoxazoles. *ChemistrySelect* **2016**, *1* (1), 23–30.
- (72) Goldman, I. M. Activation of Manganese Dioxide by Azeotropic Removal of Water. *J. Org. Chem.* **1969**, *34* (6), 1979–1981.
- (73) Fritsch, L. Síntese de Novos Cristais Líquidos Derivados de Bases de Schiff Com Núcleo Isoxazolina/Isoxazol. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2015**.
- (74) Fritsch, L.; Lavayen, V.; Merlo, A. A. Photochemical Behaviour of Schiff

- Base Liquid Crystals Based on Isoxazole and Isoxazoline Ring. A Kinetic Approach. *Liq. Cryst.* **2018**, *45* (12), 1802–1812.
- (75) Tschierske, C. Liquid Crystalline Materials with Complex Mesophase Morphologies. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7* (1–2), 69–80.
- (76) Tschierske, C. Microsegregation: From Basic Concepts to Complexity in Liquid Crystal Self-Assembly. *Isr. J. Chem.* **2012**, *52* (10), 935–959.
- (77) Mandle, R. J.; Davis, E. J.; Voll, C. C. A.; Lewis, D. J.; Cowling, S. J.; Goodby, J. W. Self-Organisation through Size-Exclusion in Soft Materials. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (10), 2380–2388.
- (78) Leadbetter, A. J.; Frost, J. C.; Gaughan, J. P.; Gray, G. W.; Mosley, A.; Leadbetter, A. J.; Frost, J. C.; Gaughan, J. P.; Gray, G. W.; The, A. M. The Structure of Smectic A Phases of Compounds with Cyano End Groups To Cite This Version: HAL Id: Jpa-00209118. *J. Phys.* **1979**, *40* (4), 375–380.
- (79) Lee, C.; Chien, L. First Observation of Double-Twisted Helical Structure in a Banana-Shaped Achiral Molecule. *Liq. Cryst.* **1999**, *26* (4), 609–612.
- (80) Pelzl, G. Preliminary Communication Helical Superstructures in a Novel Smectic Mesophase Formed by Achiral Banana-Shaped Molecules. *Liq. Cryst.* **1999**, *26* (1), 135–139.
- (81) Kli, A. J.; Lischka, C.; Weissflog, W.; Pelzl, G.; Saupe, A. Helical Filamentary Growth in Liquid Crystals Consisting of Banana-Shaped Molecules. *Liq. Cryst.* **2000**, *27* (11), 1405–1409.
- (82) Coleman, D. A.; Fernsler, J.; Chattham, N.; Nakata, M.; Takanishi, Y.; Korblova, E.; Link, D. R.; Shao, R. F.; Jang, W. G.; MacLennan, J. E.; et al. Polarization-Modulated Smectic Liquid Crystal Phases. *Science (80-.)*. **2003**, *301* (5637), 1204–1211.
- (83) da Rosa, R. R.; Weber, C. S. B.; Merlo, A. A.; Korblova, E.; Walba, D. M.; Visvanathan, R.; Clark, N. A. B1 and B7 Phases Formation in Bent-Core Liquid Crystals Driven by Isoxazoles' Dipole Moment Direction. In *27th International Liquid Crystal Conference*; Kyoto, 2018.
- (84) Huber, R. G.; Margreiter, M. A.; Fuchs, J. E.; Von Grafenstein, S.; Tautermann, C. S.; Liedl, K. R.; Fox, T. Heteroaromatic π -Stacking Energy Landscapes. *J. Chem. Inf. Model.* **2014**, *54* (5), 1371–1379.
- (85) Valasek, J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Phys. Rev.* **1921**, *17* (4), 475–481.

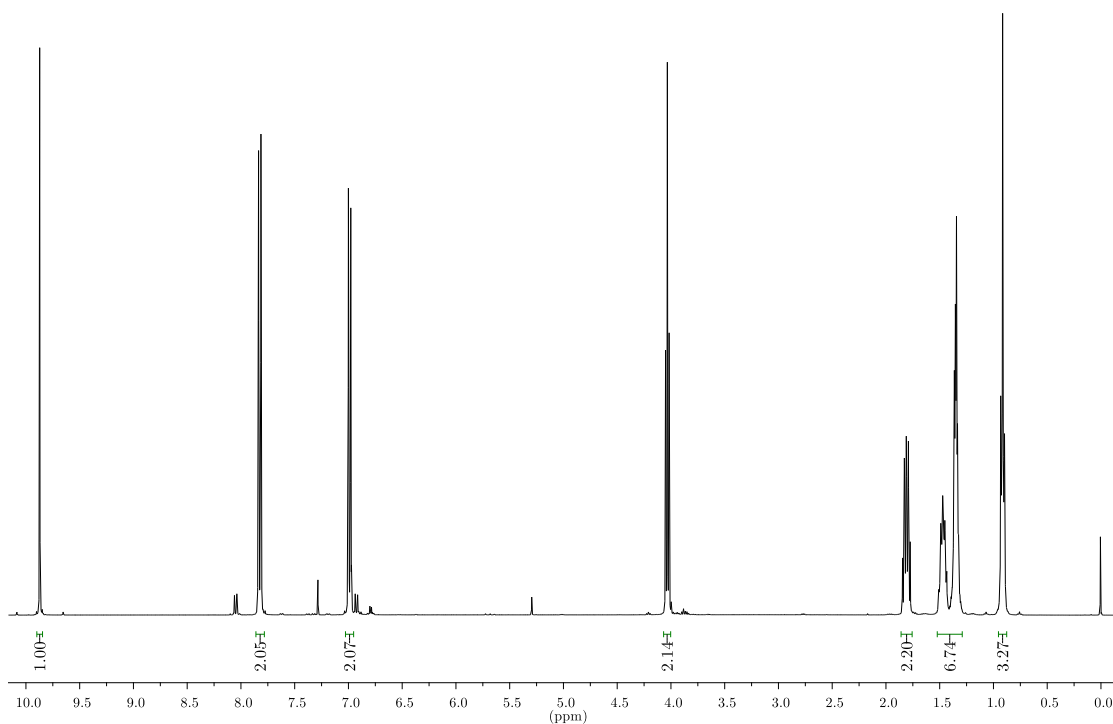
8. ANEXOS



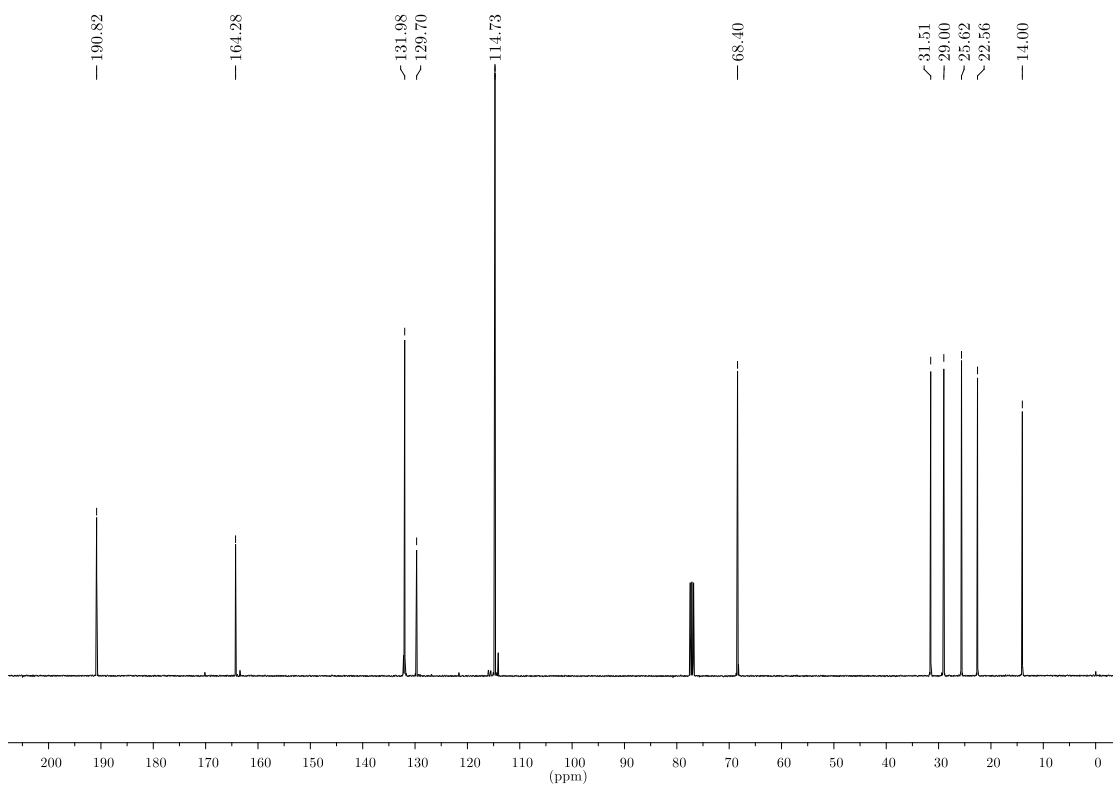
Anexo 1. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **1b**.



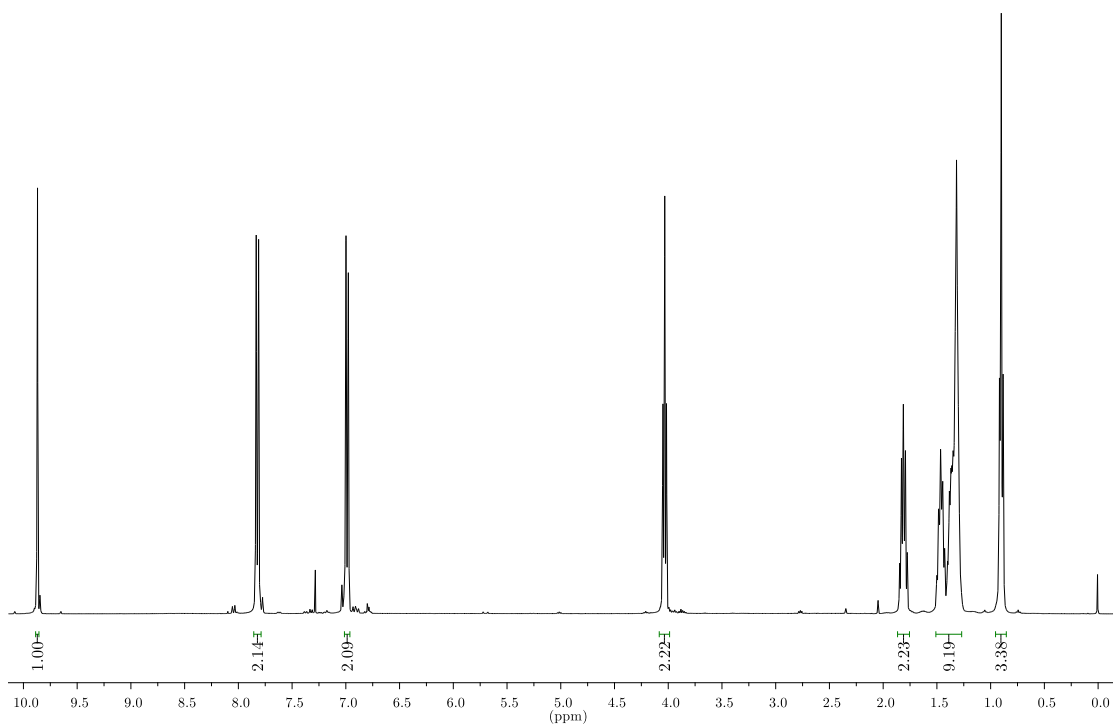
Anexo 2. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **1b**.



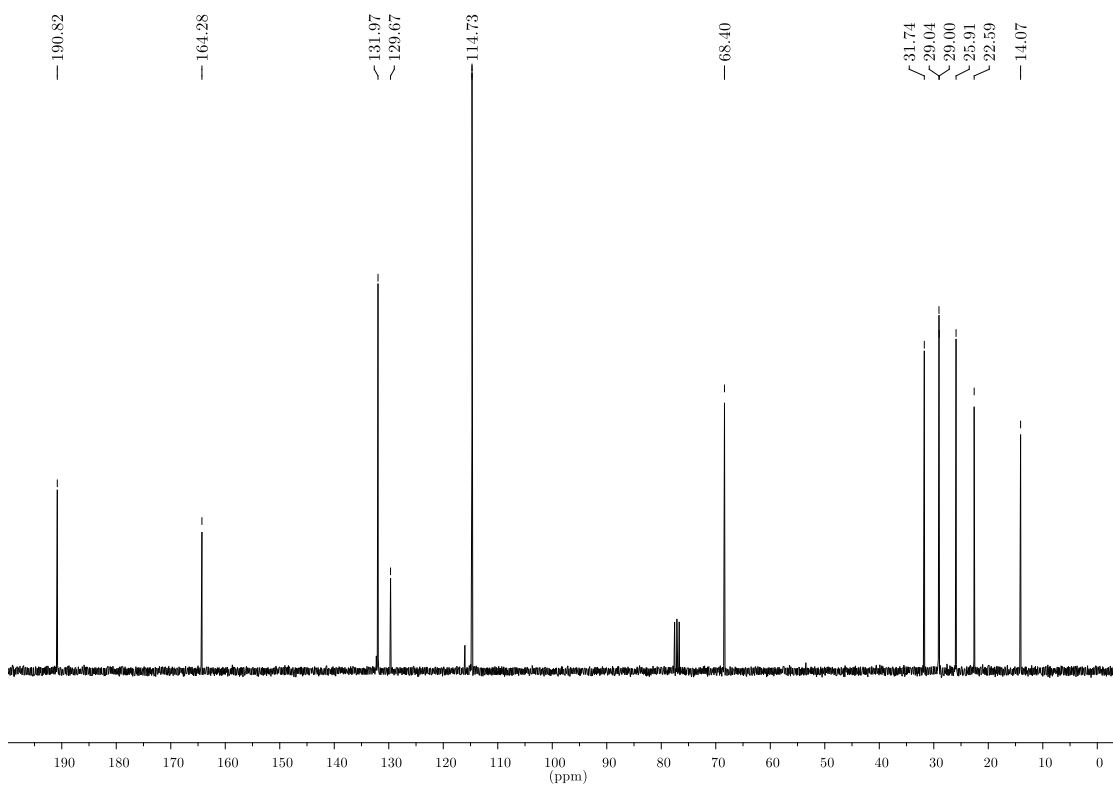
Anexo 3. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **1c**.



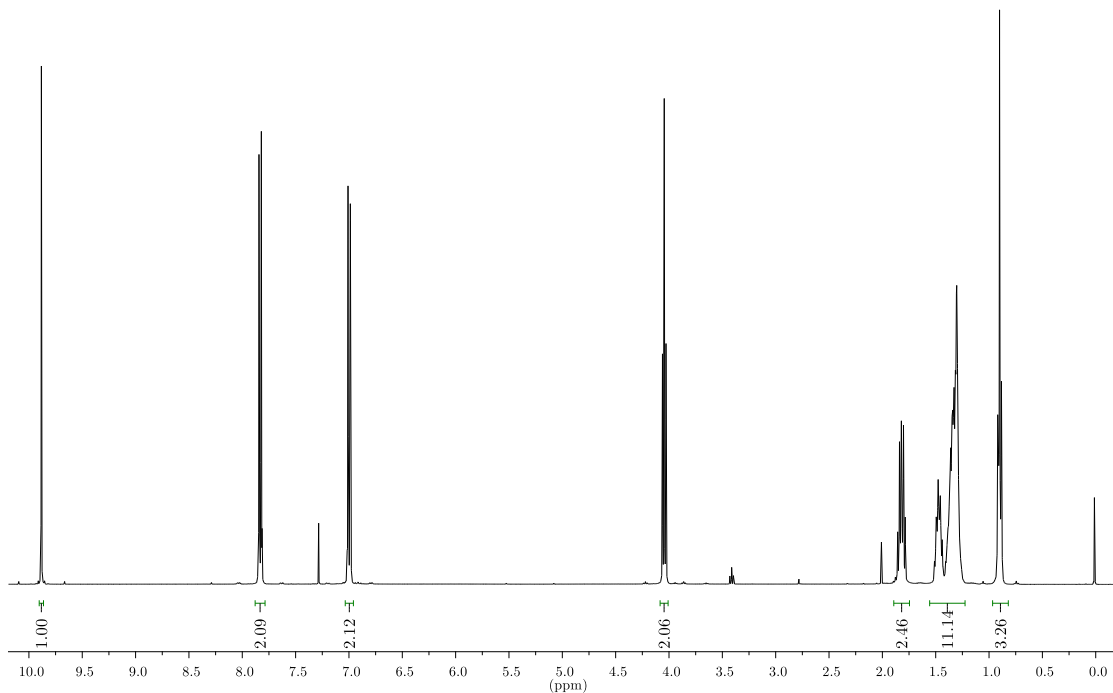
Anexo 4. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **1c**.



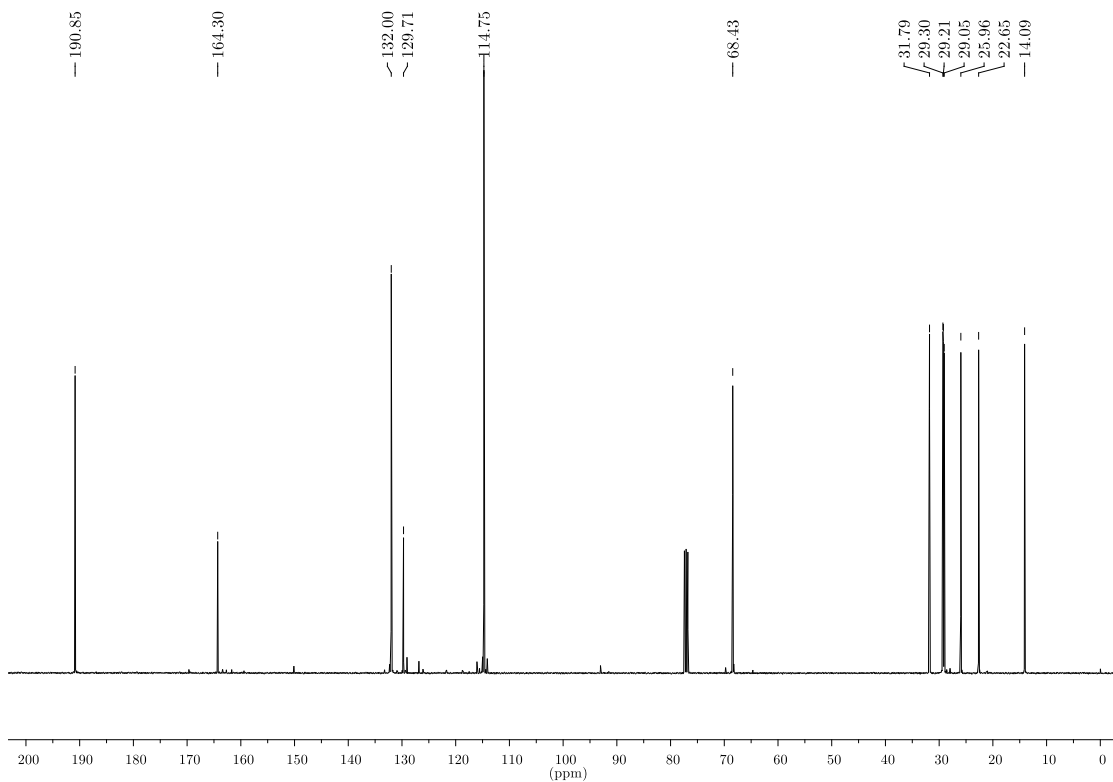
Anexo 5. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **1d**.



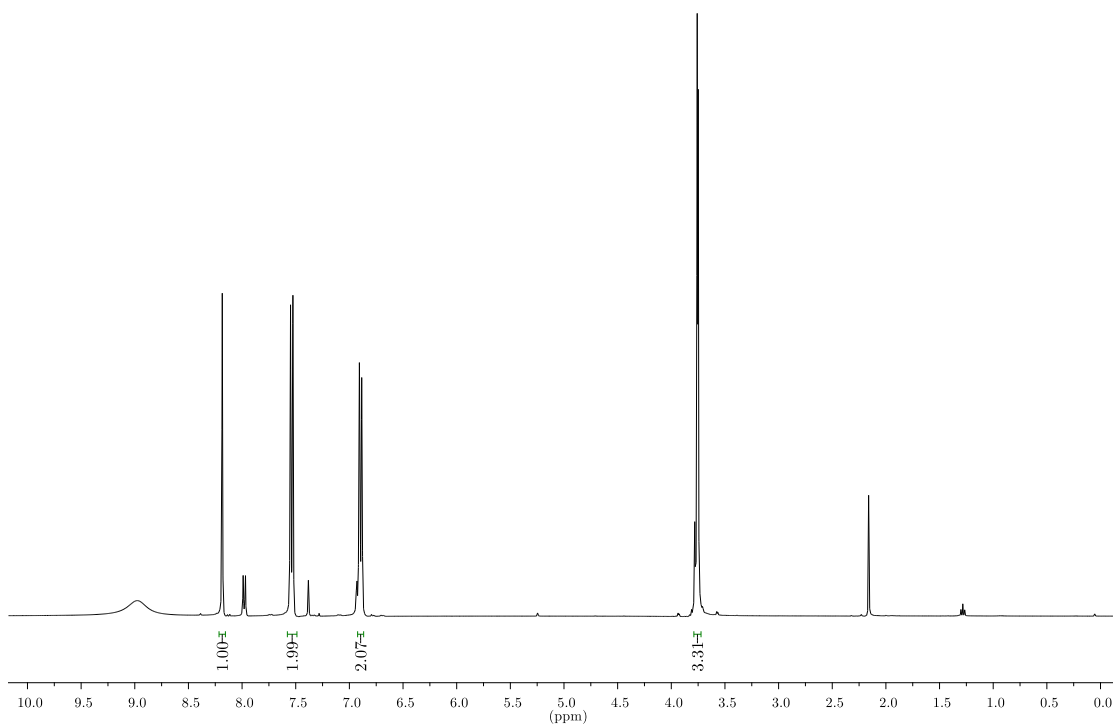
Anexo 6. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **1d**.



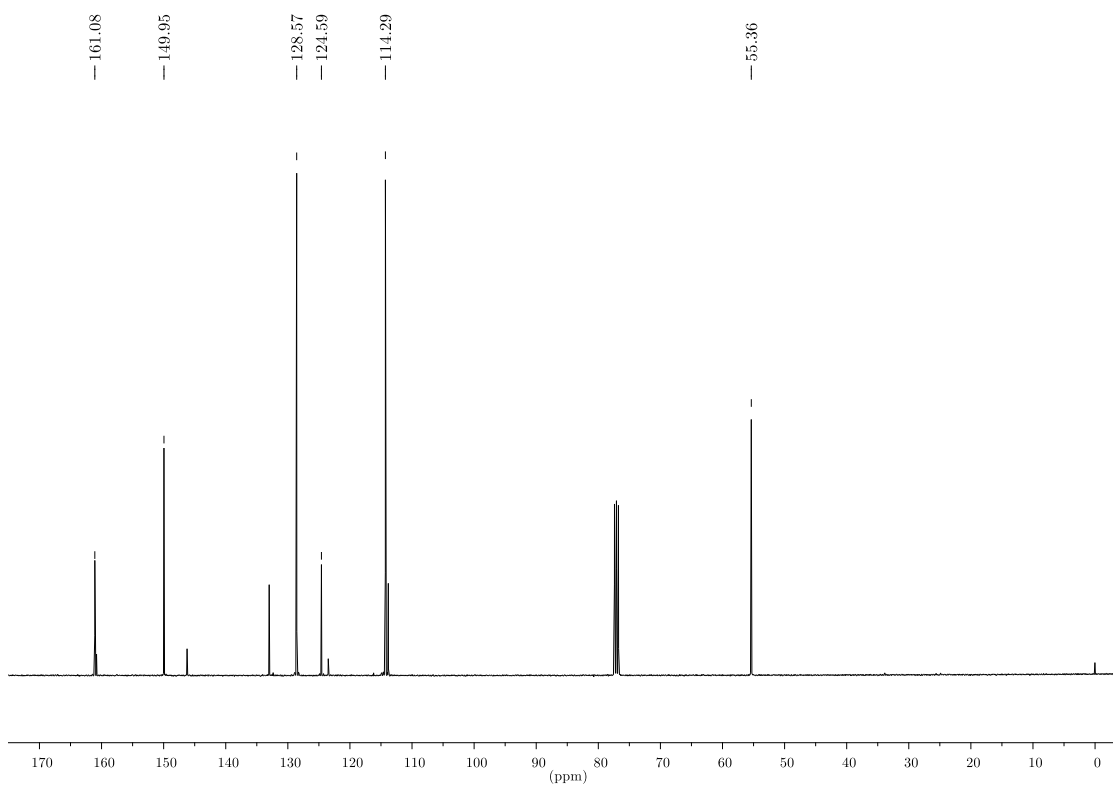
Anexo 7. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **1e**.



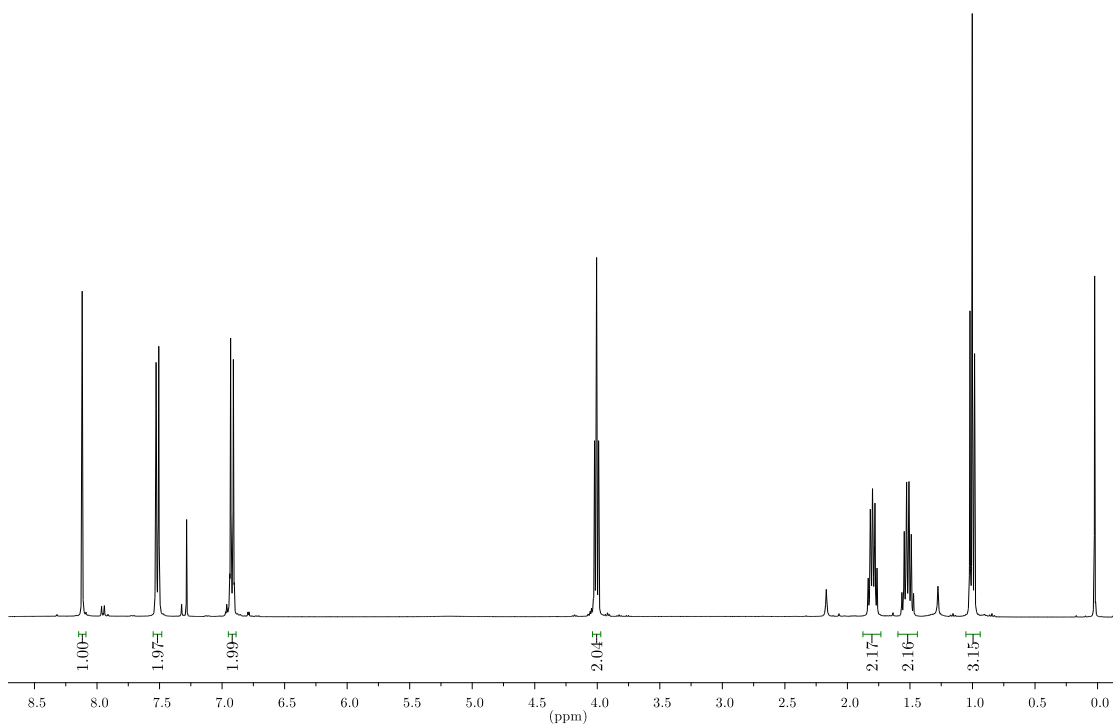
Anexo 8. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **1e**.



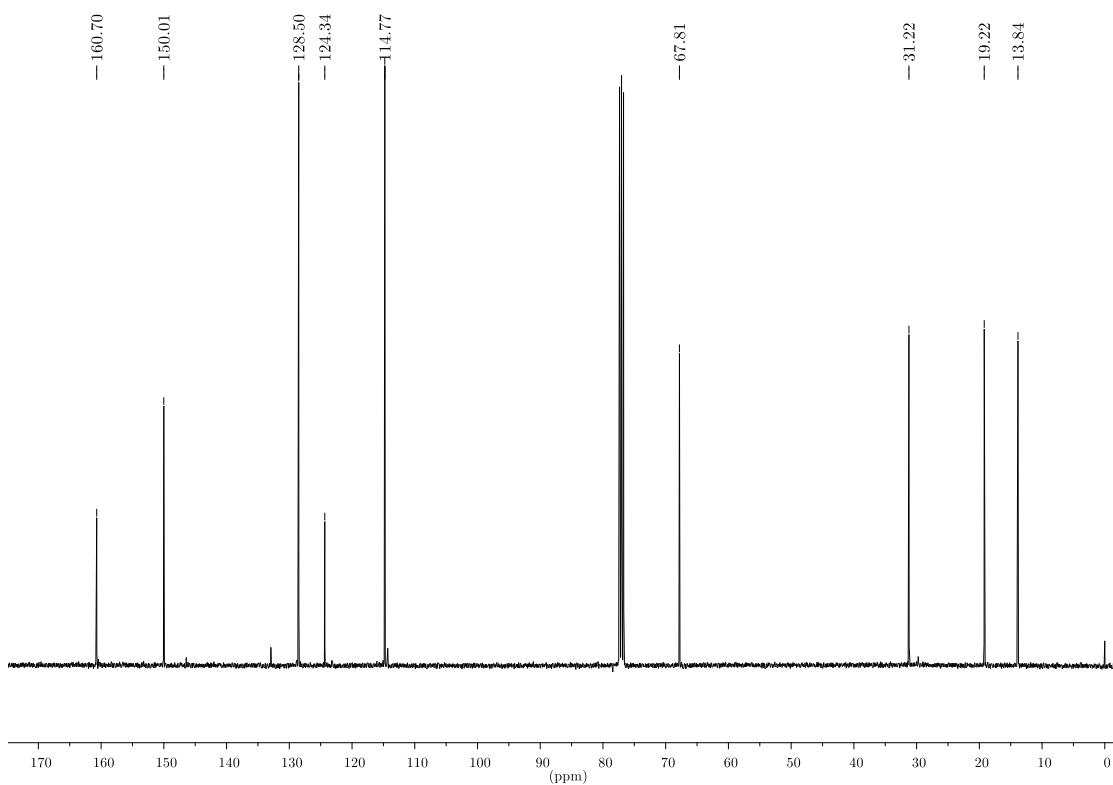
Anexo 9. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **2a**.



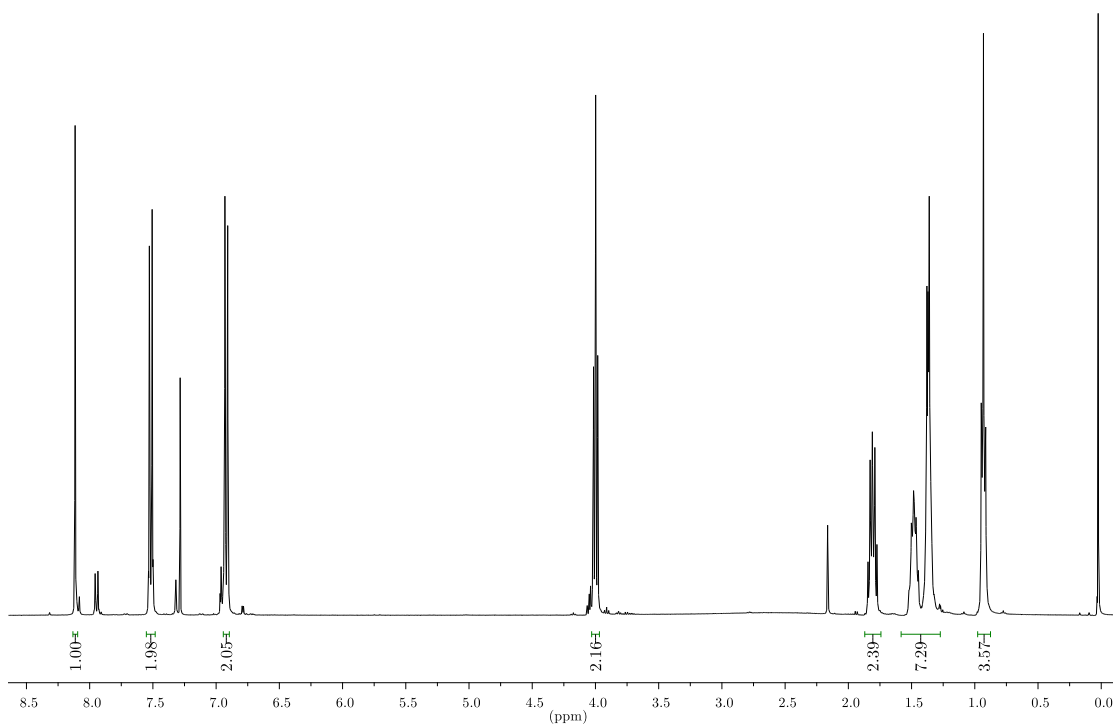
Anexo 10. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **2a**.



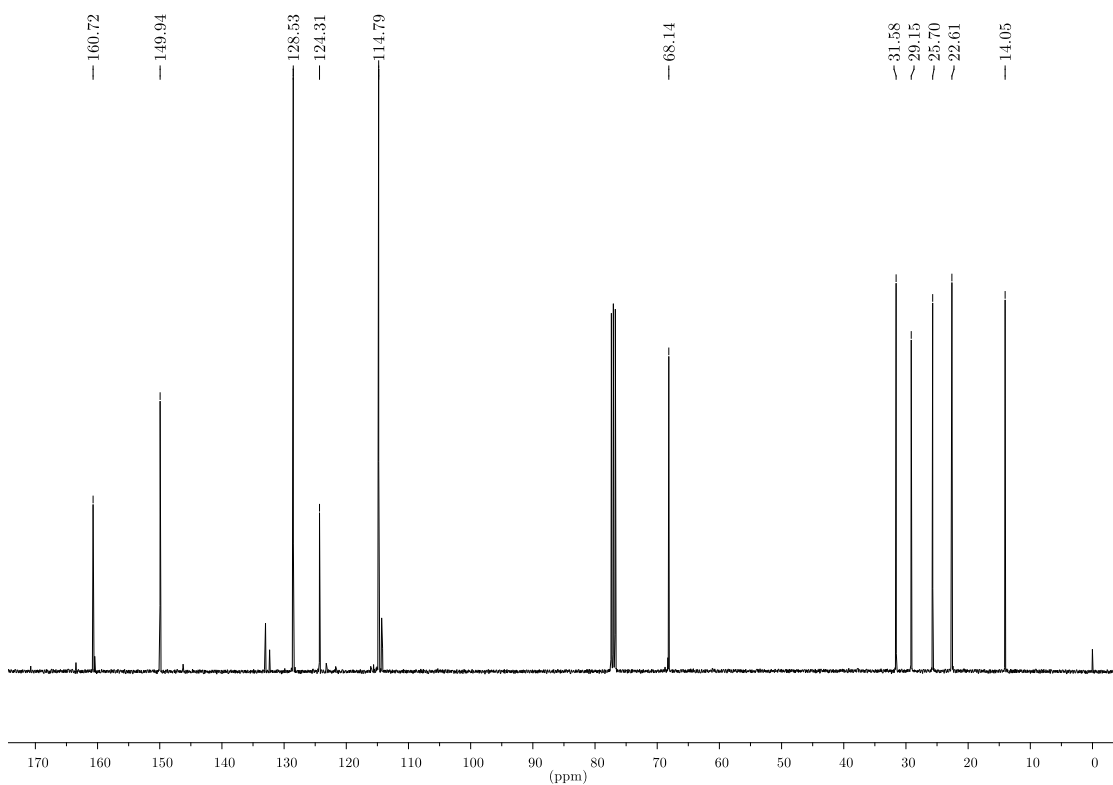
Anexo 11. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **2b**.



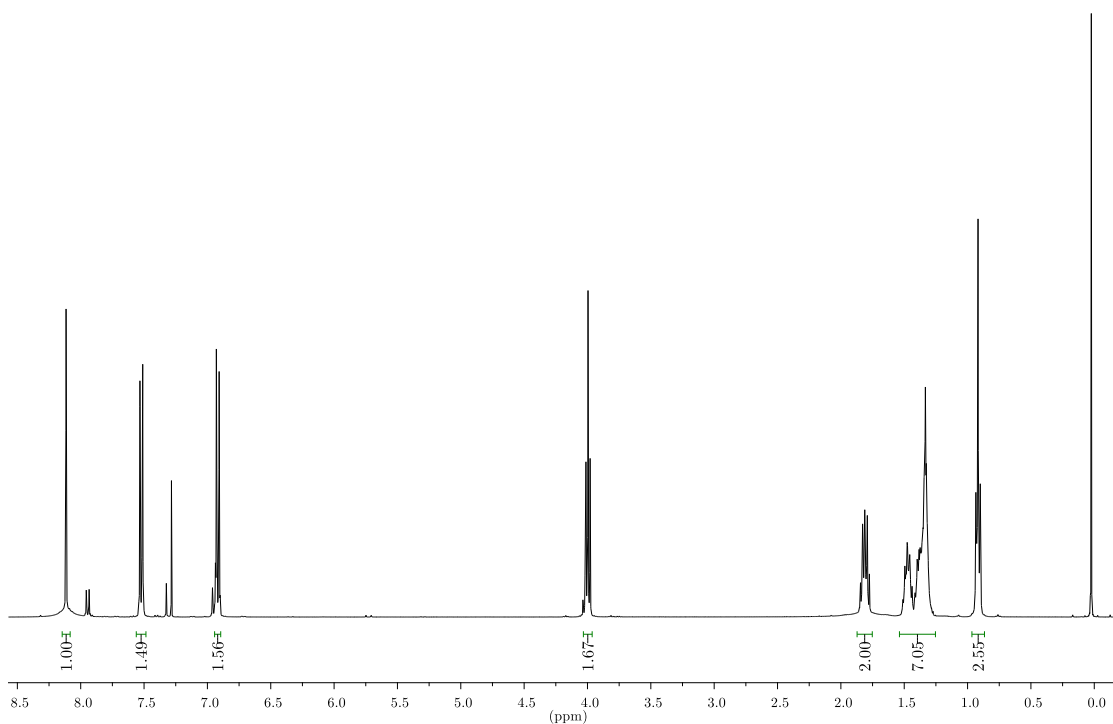
Anexo 12. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **2b**.



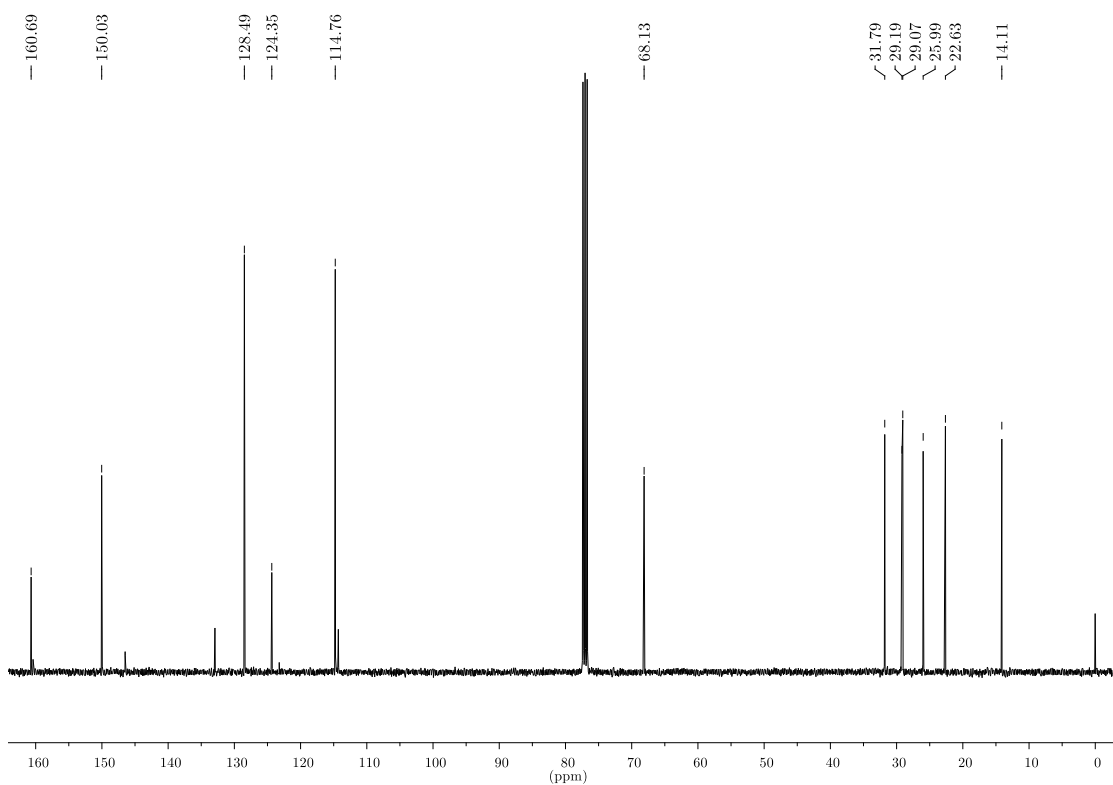
Anexo 13. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **2c**.



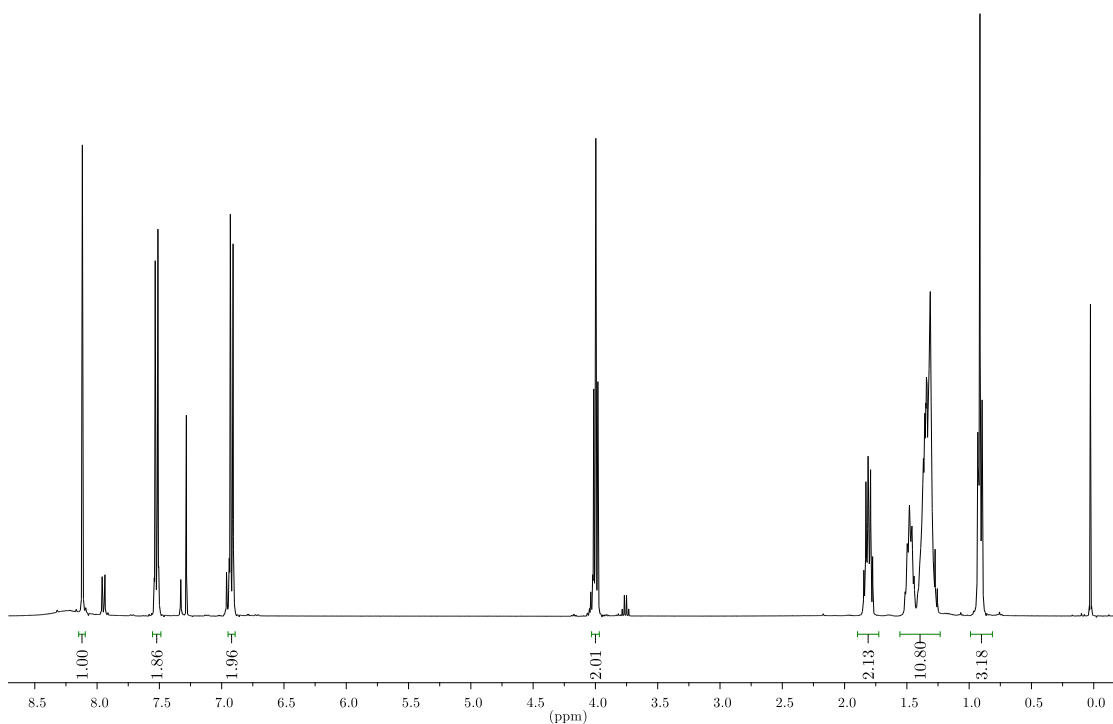
Anexo 14. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **2c**.



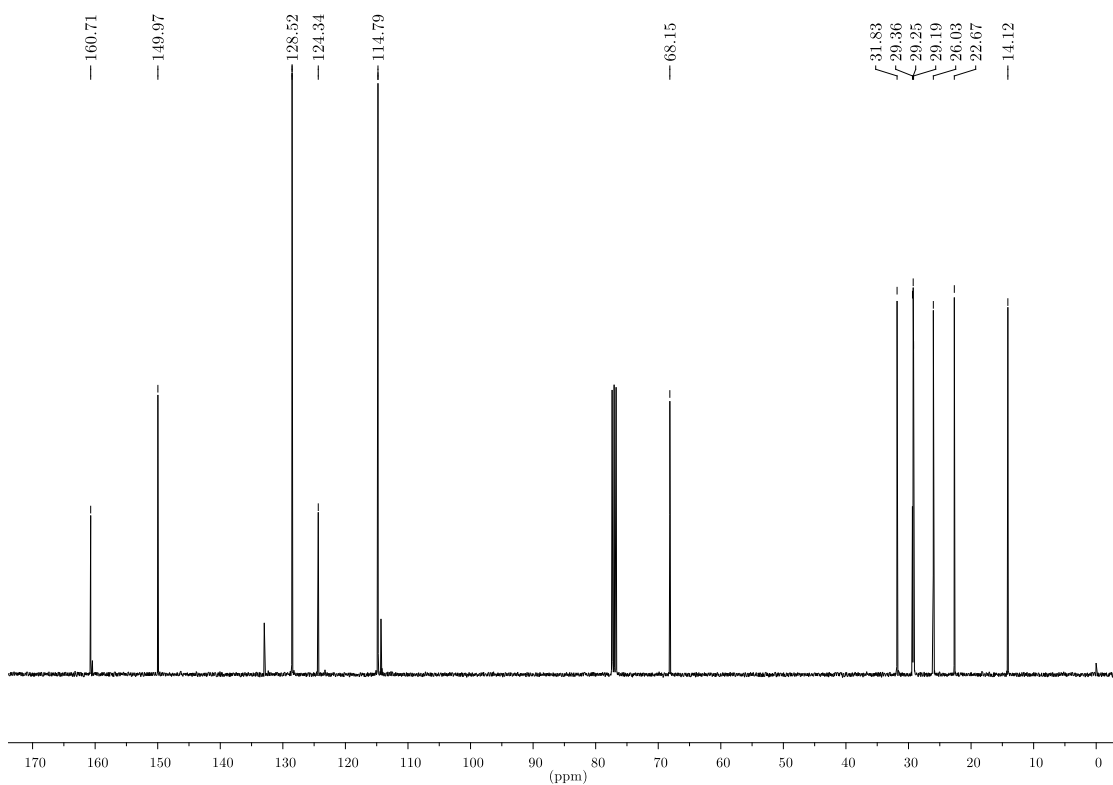
Anexo 15. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **2d**.



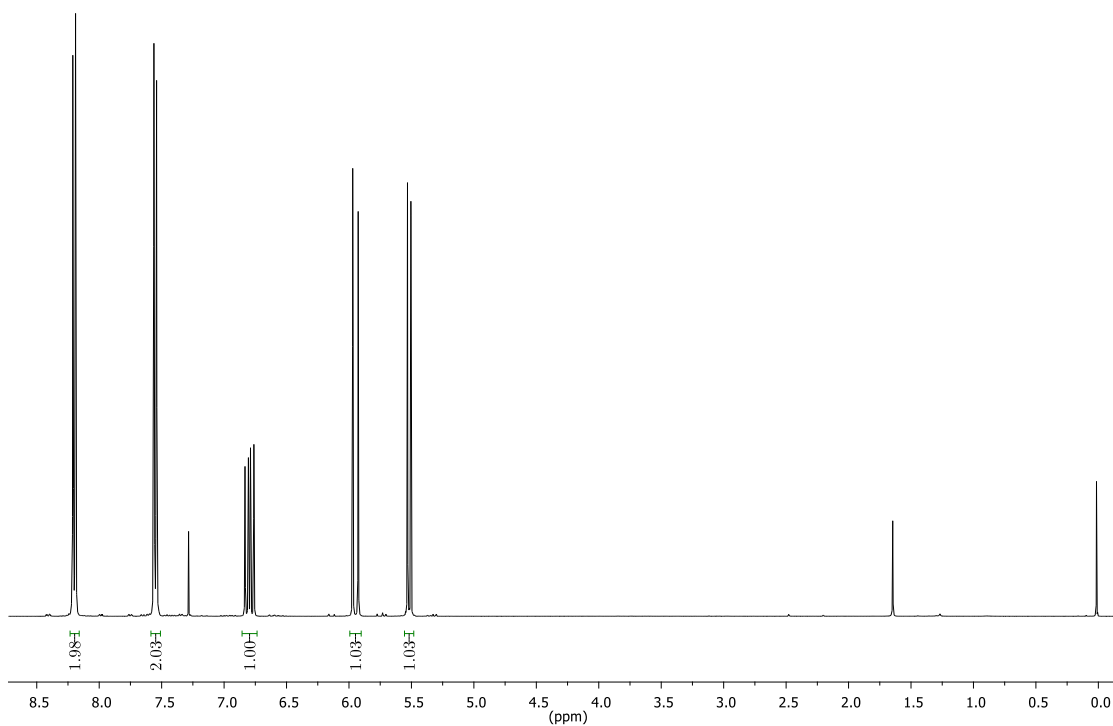
Anexo 16. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **2d**.



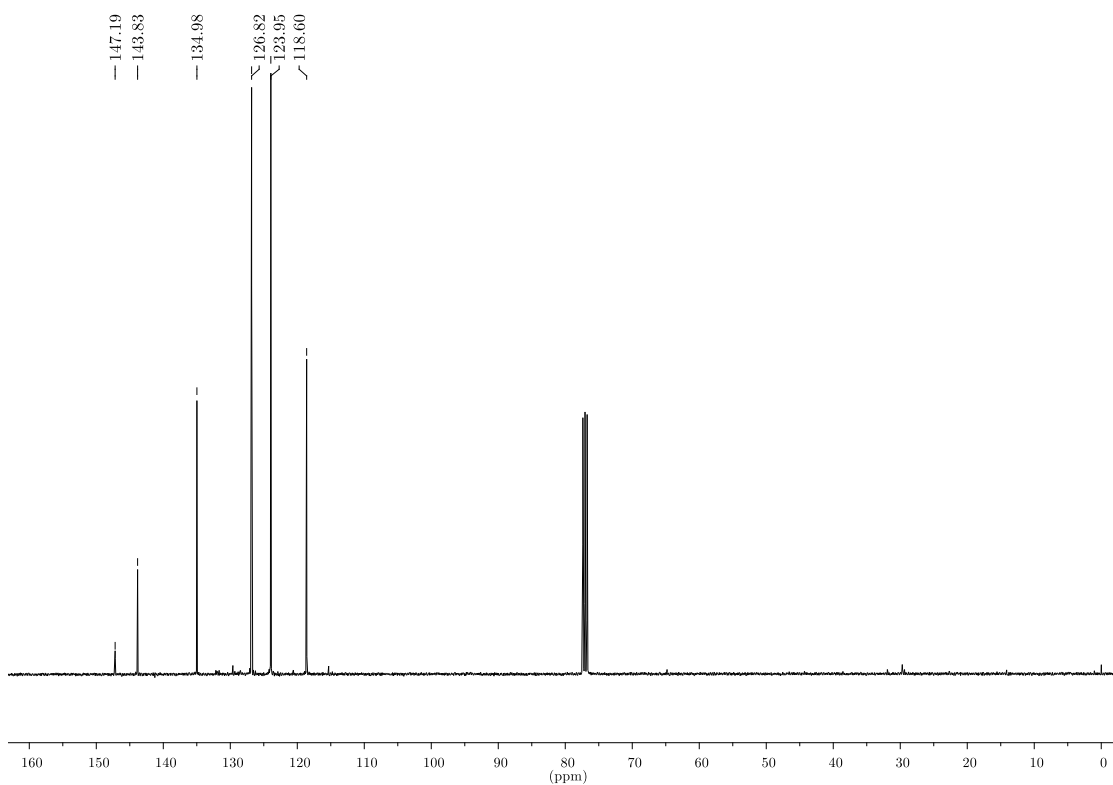
Anexo 17. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **2e**.



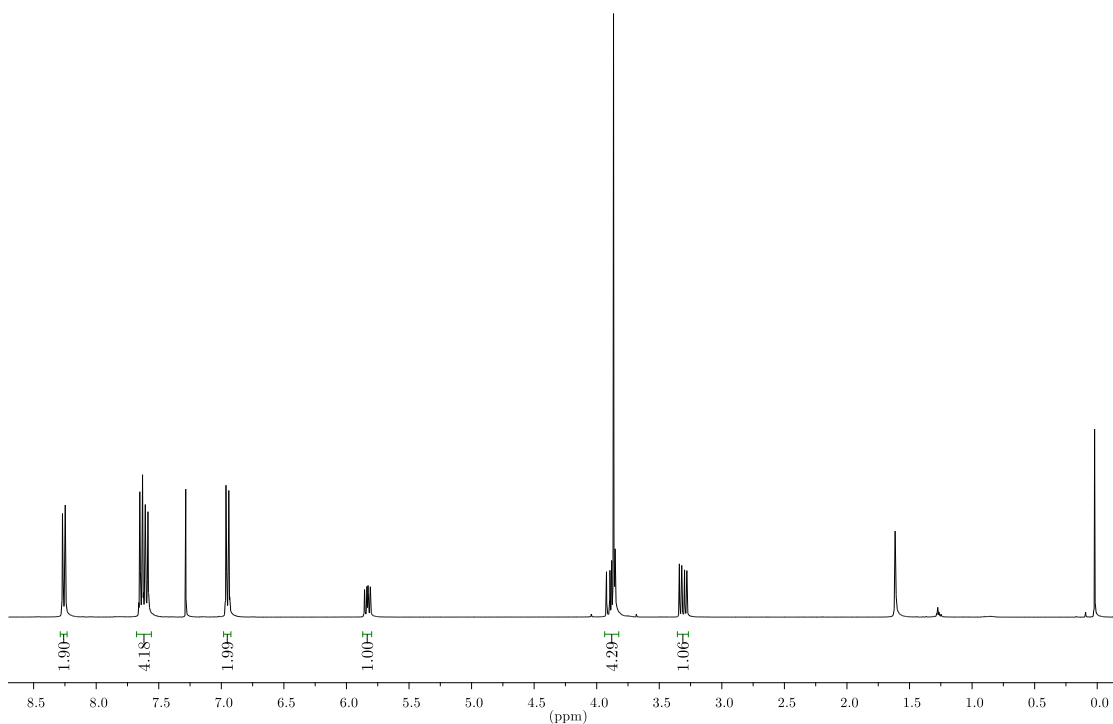
Anexo 18. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **2e**.



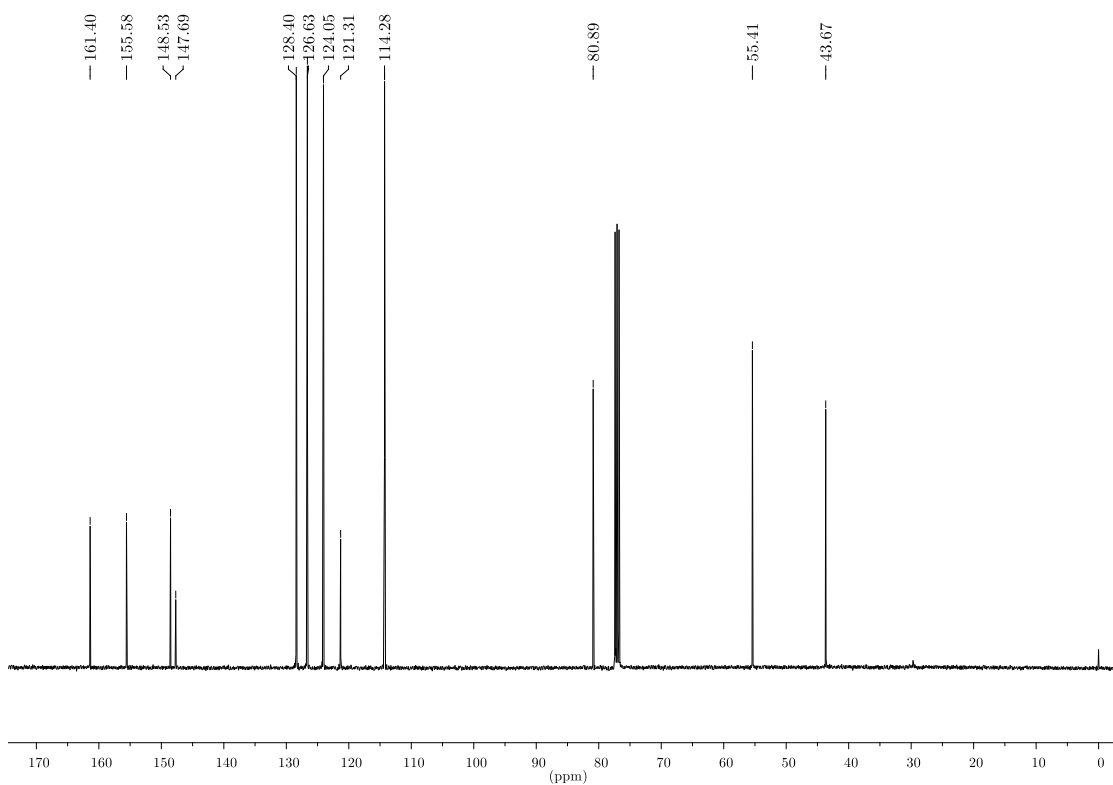
Anexo 19. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **3**.



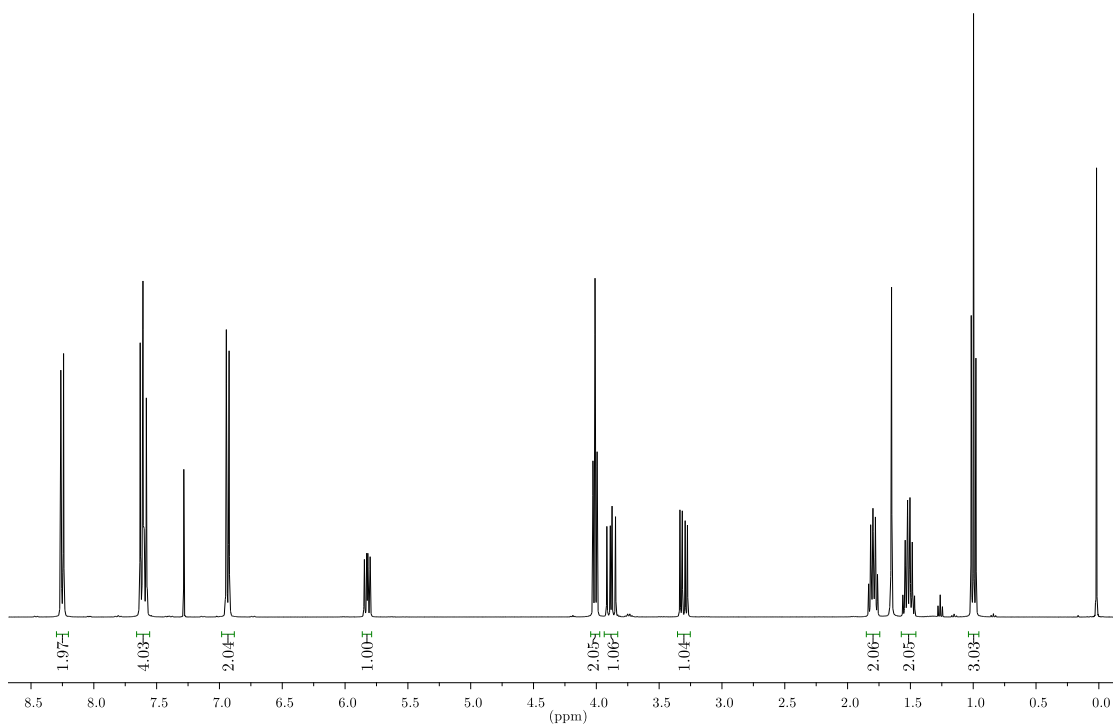
Anexo 20. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **3**.



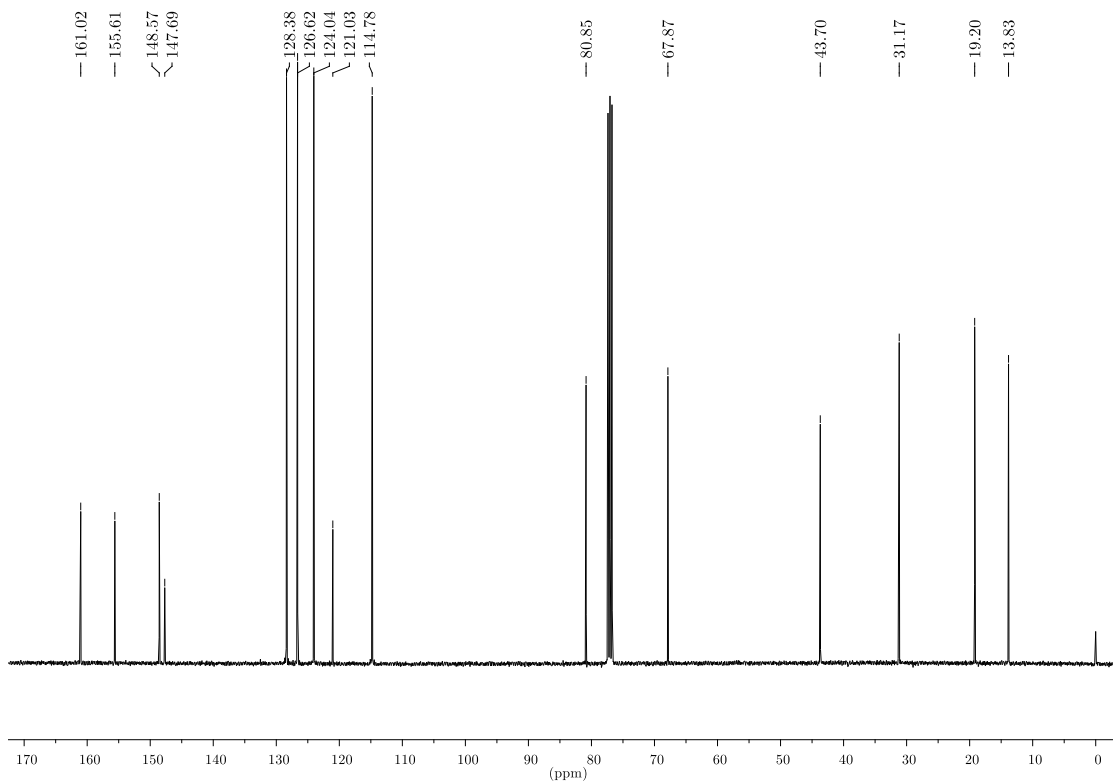
Anexo 21. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **4a**.



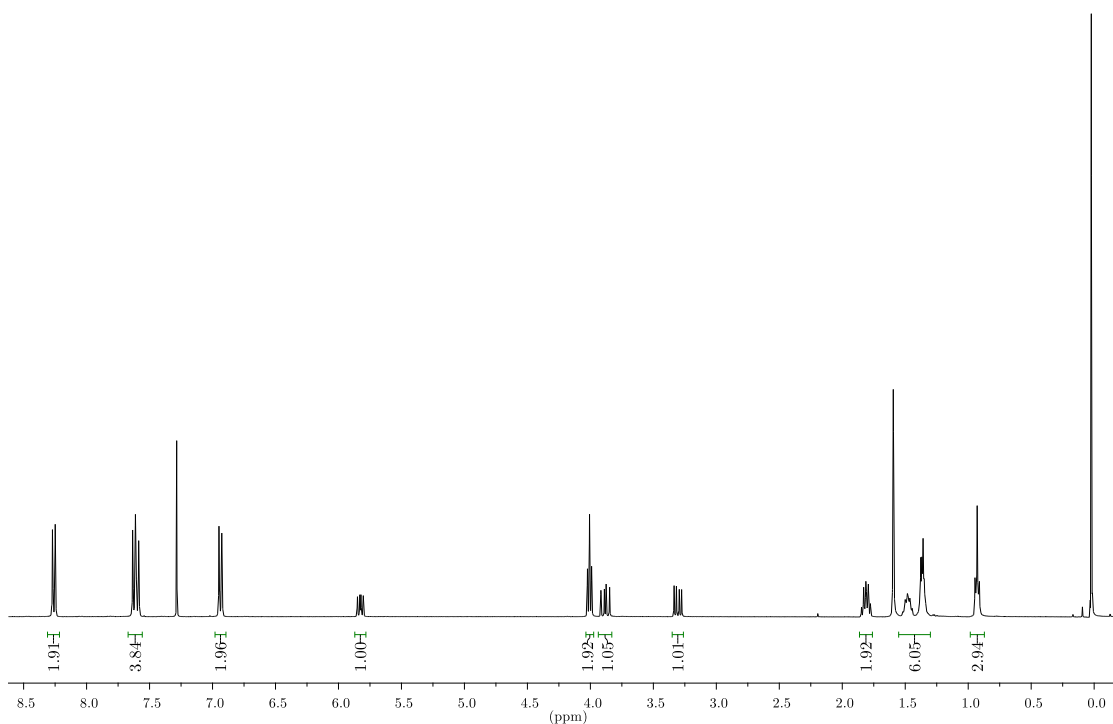
Anexo 22. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **4a**.



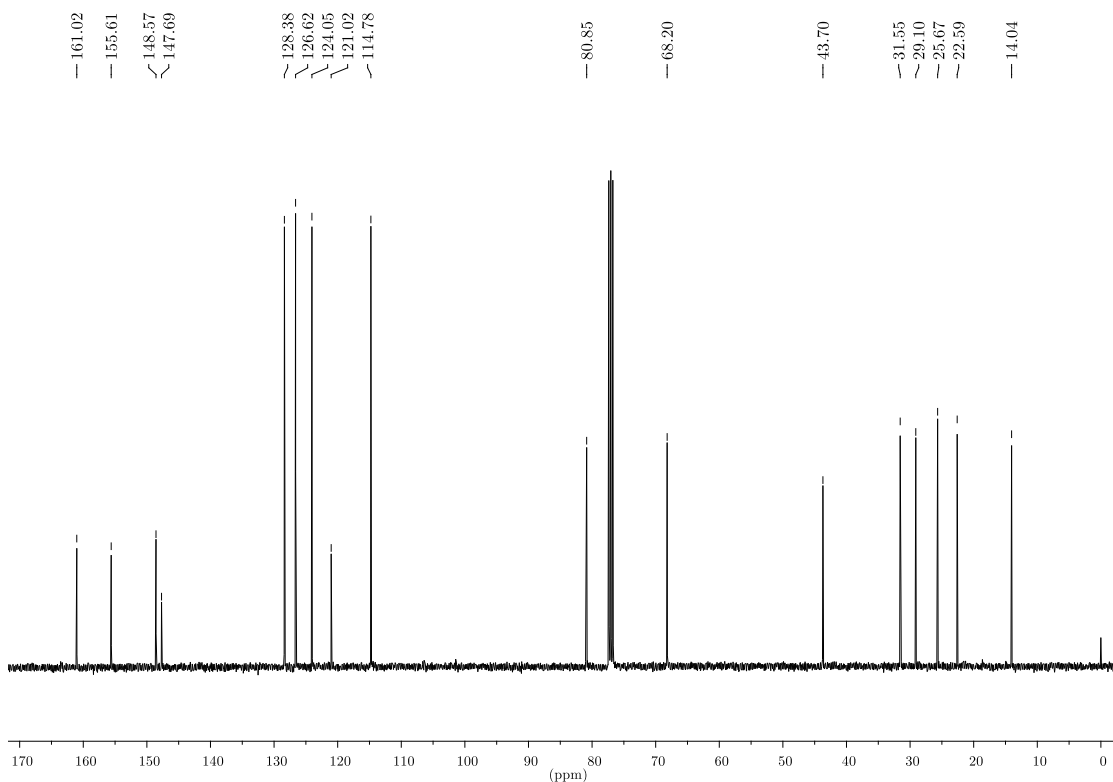
Anexo 23. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 4b.



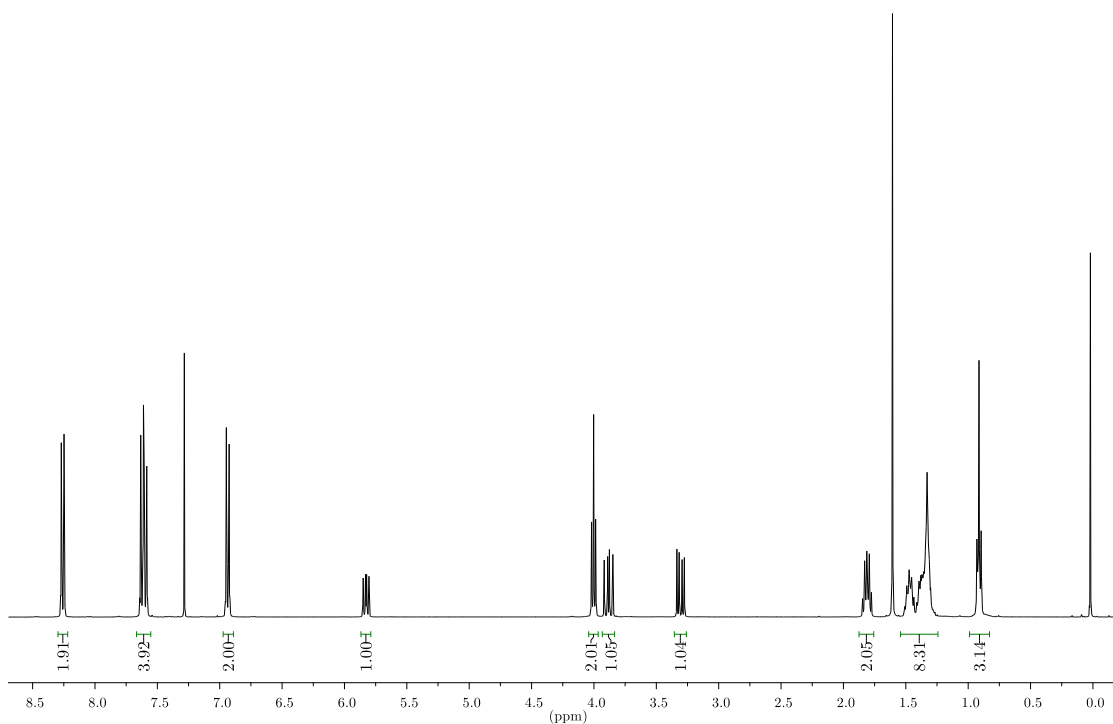
Anexo 24. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 4b.



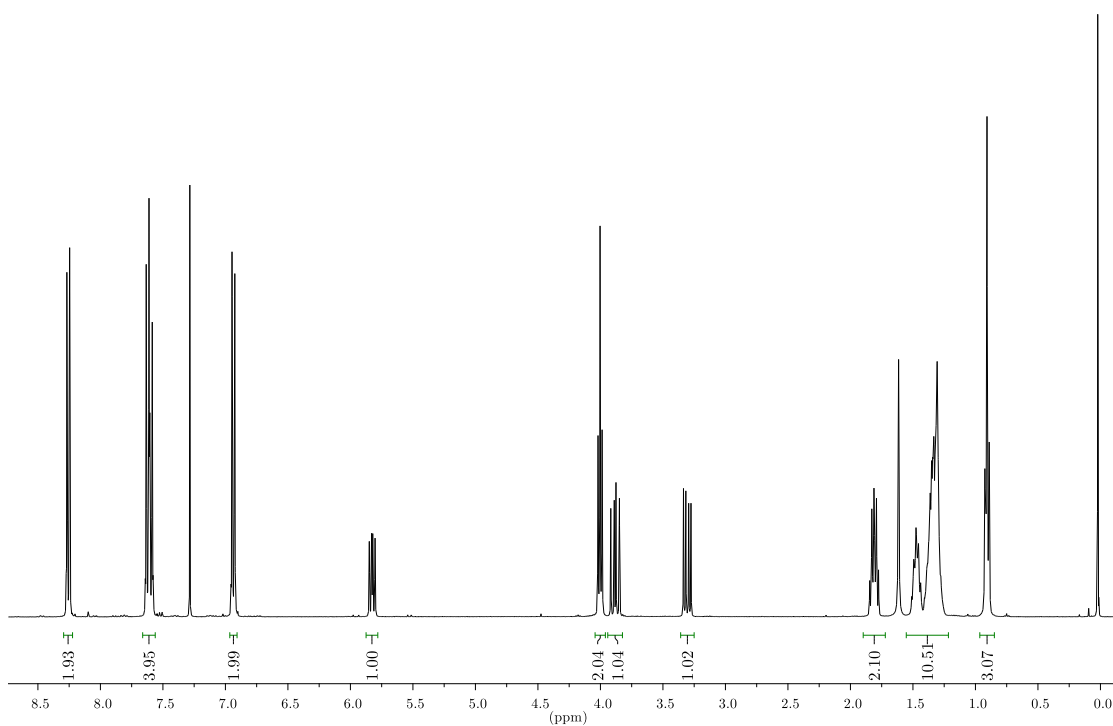
Anexo 25. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **4c**.



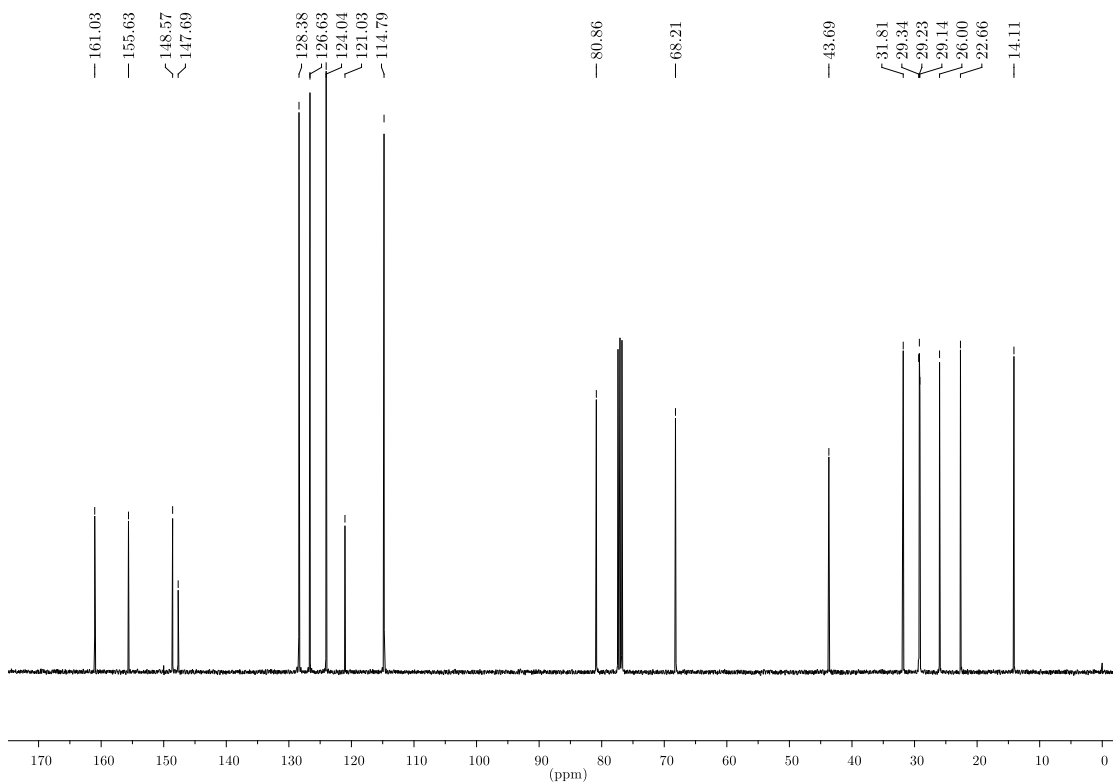
Anexo 26. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **4c**.



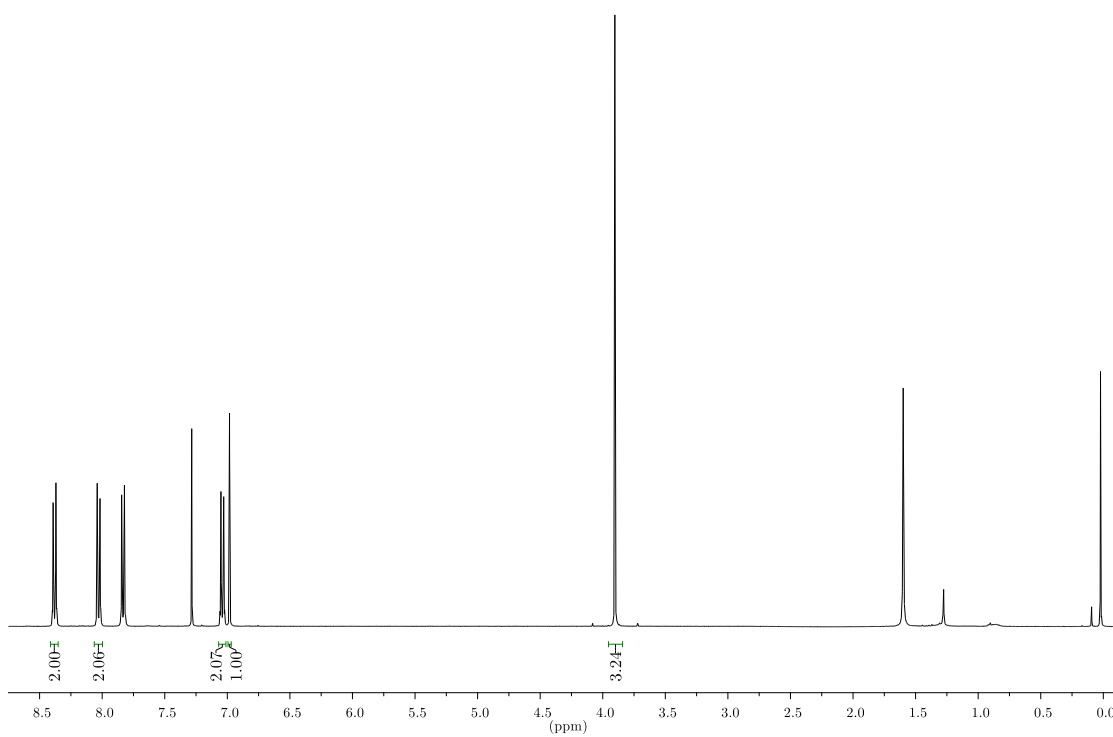
Anexo 27. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **4d**.



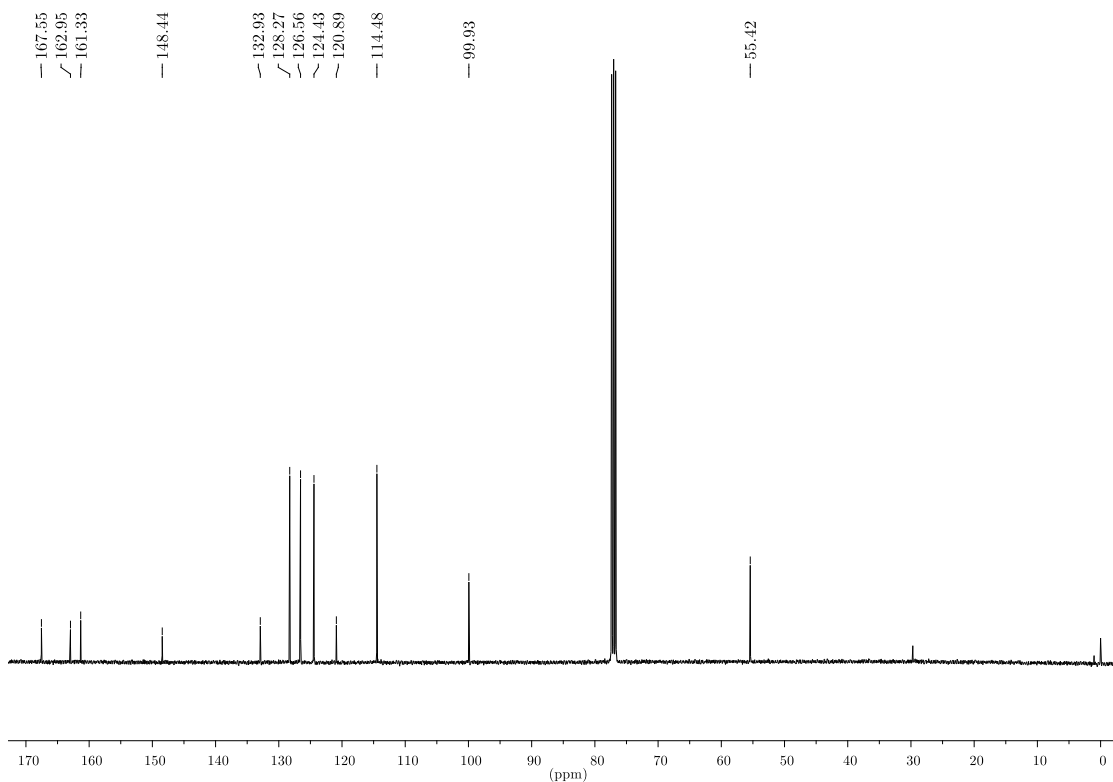
Anexo 28. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **4e**.



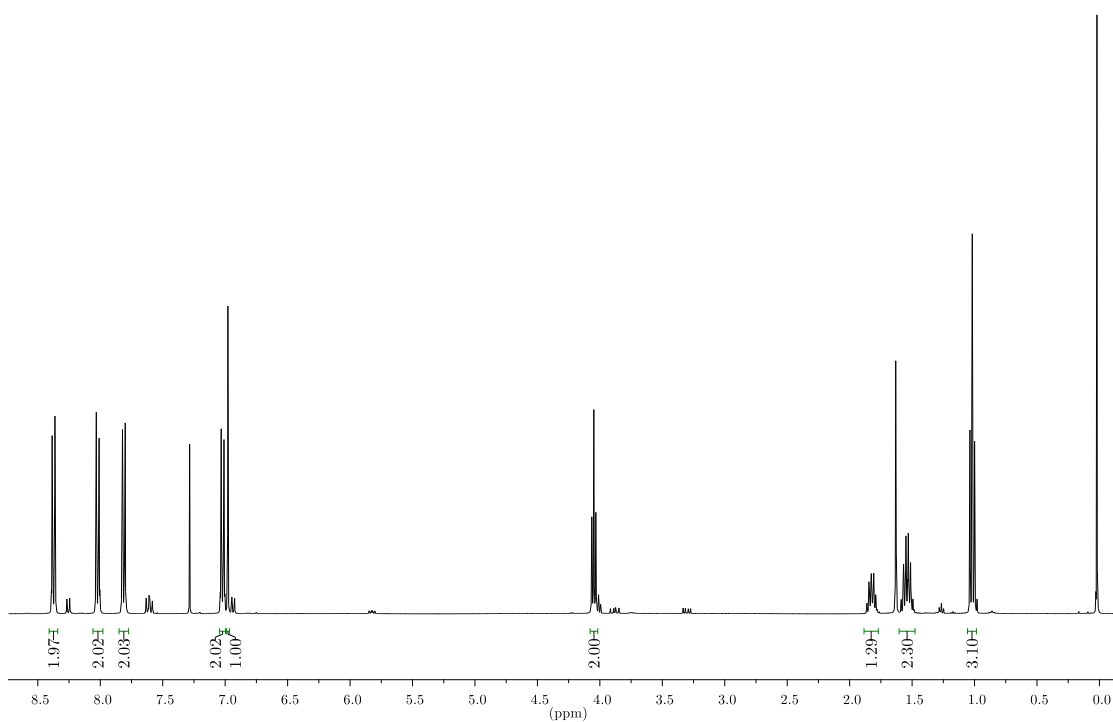
Anexo 29. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **4e**.



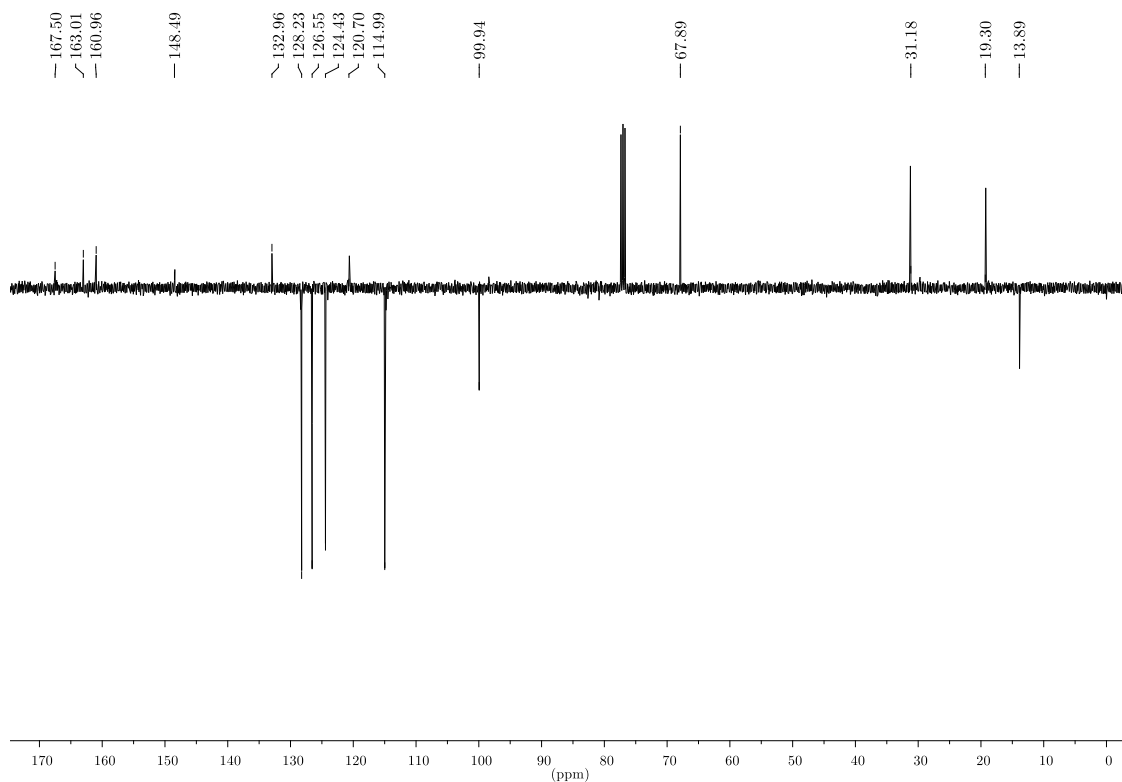
Anexo 30. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **5a**.



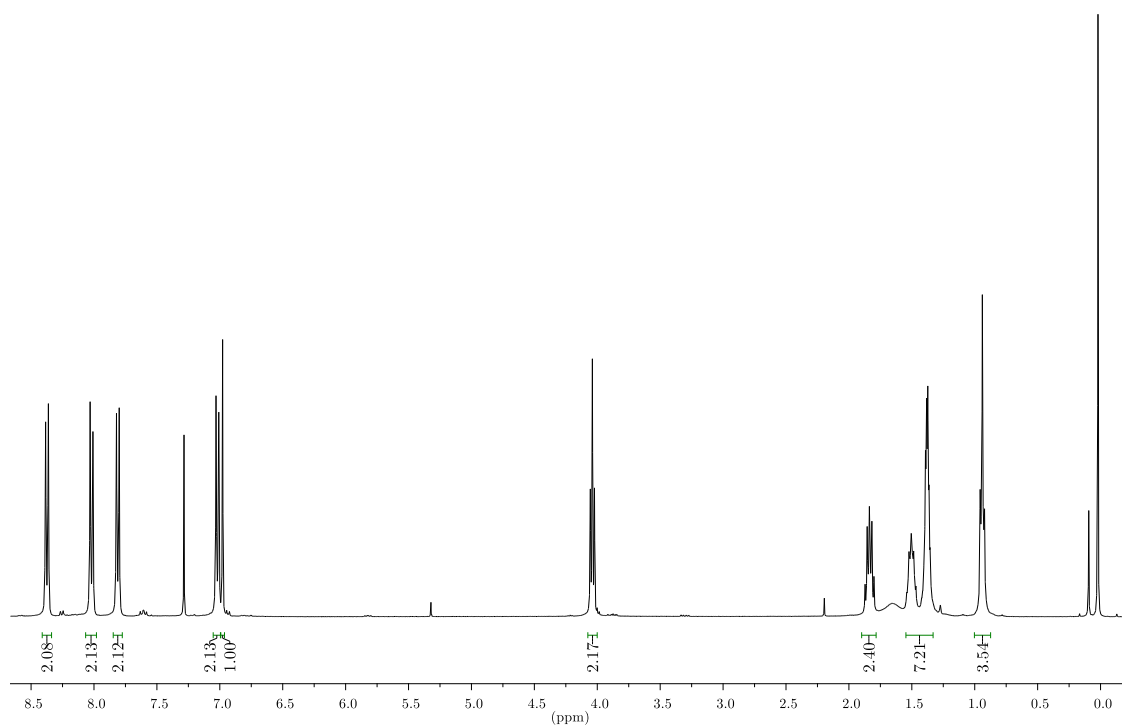
Anexo 31. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **5a**.



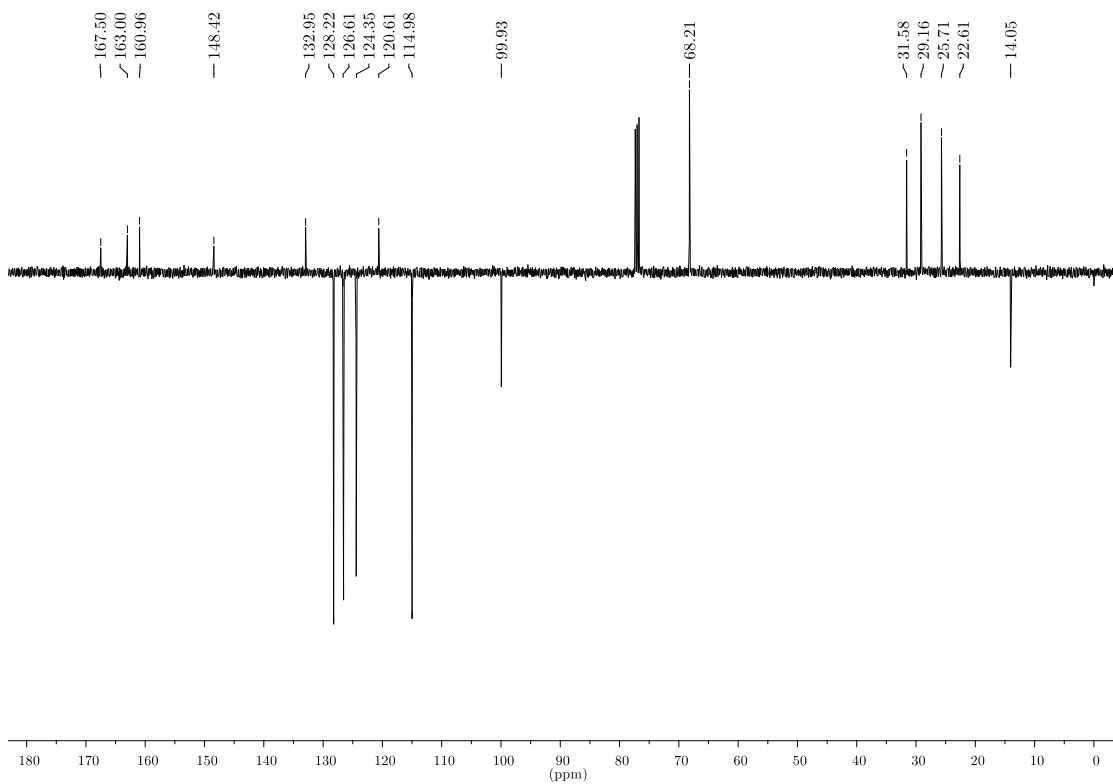
Anexo 32. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **5b**.



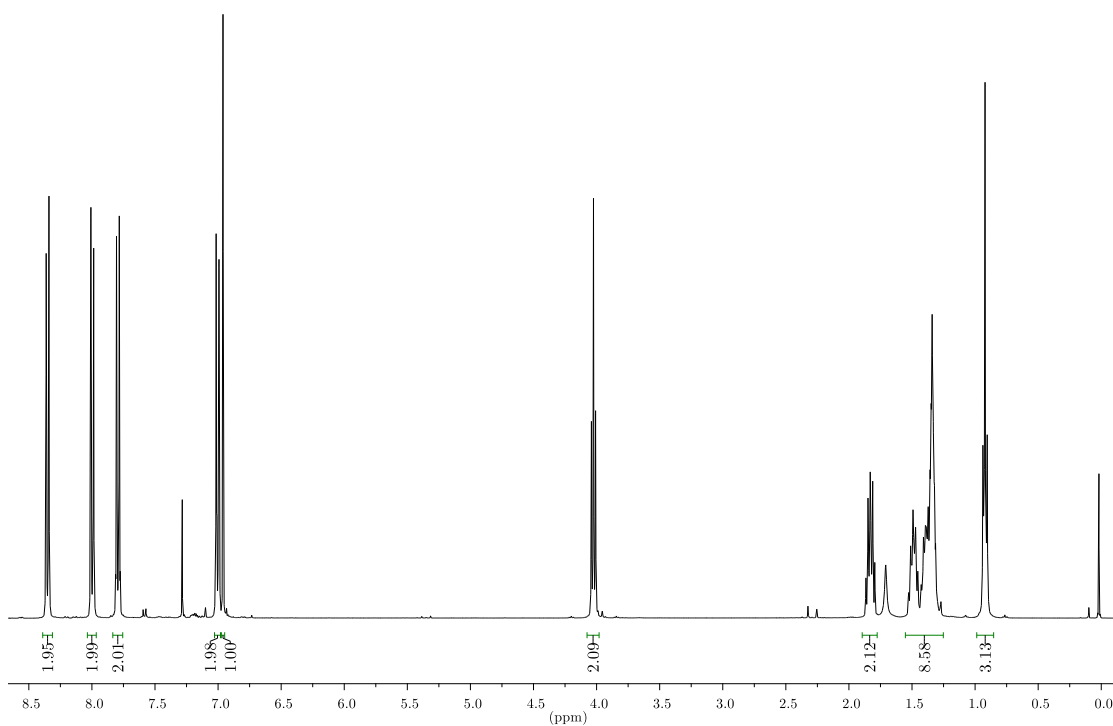
Anexo 33. Espectro de RMN de ^{13}C (APT, 100 MHz, CDCl_3) do composto **5b**.



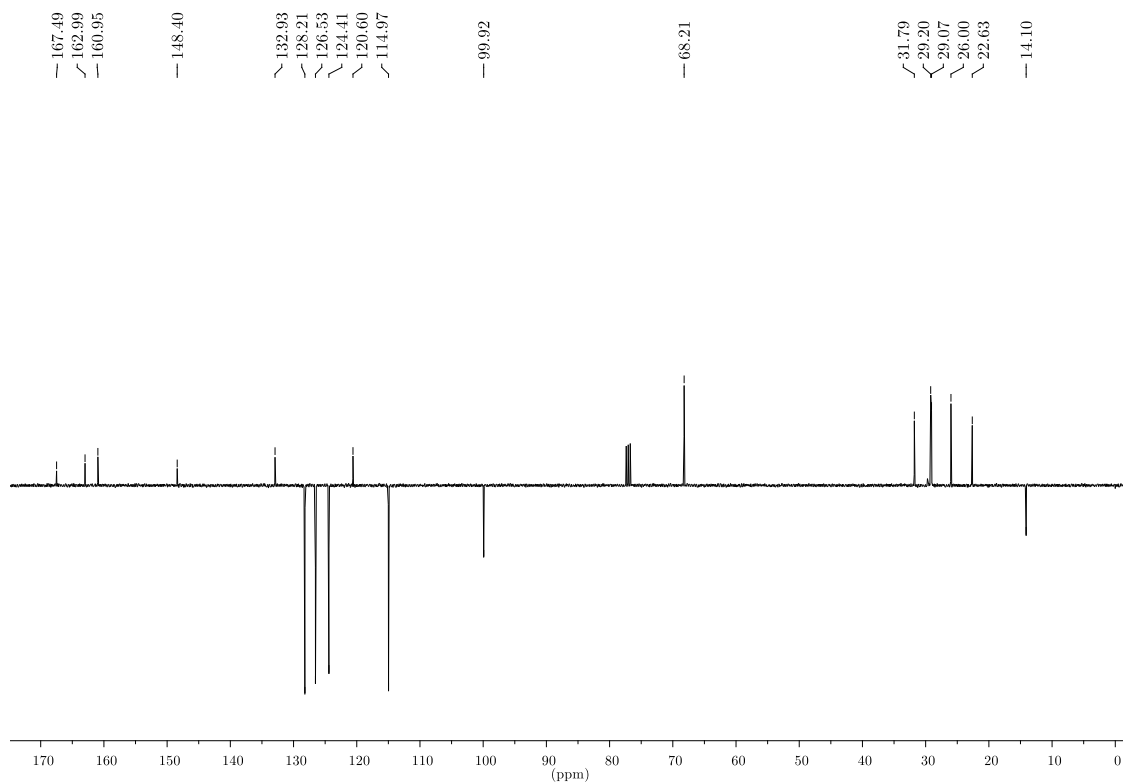
Anexo 34. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **5c**.



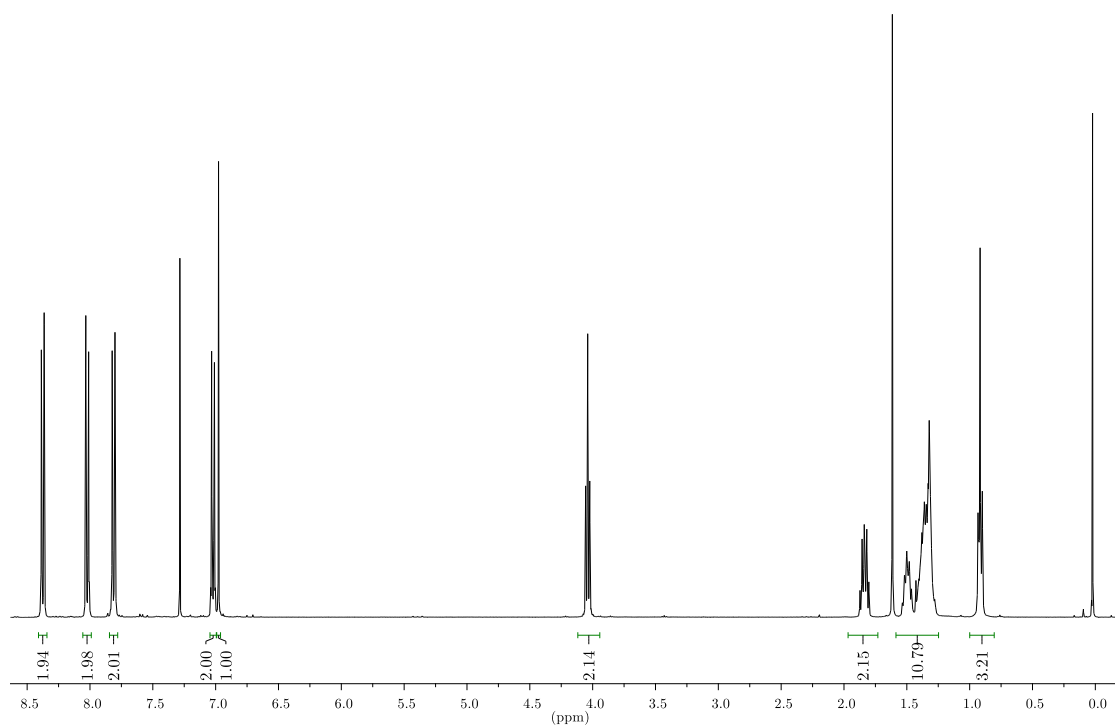
Anexo 35. Espectro de RMN de ^{13}C (APT, 100 MHz, CDCl_3) do composto **5c**.



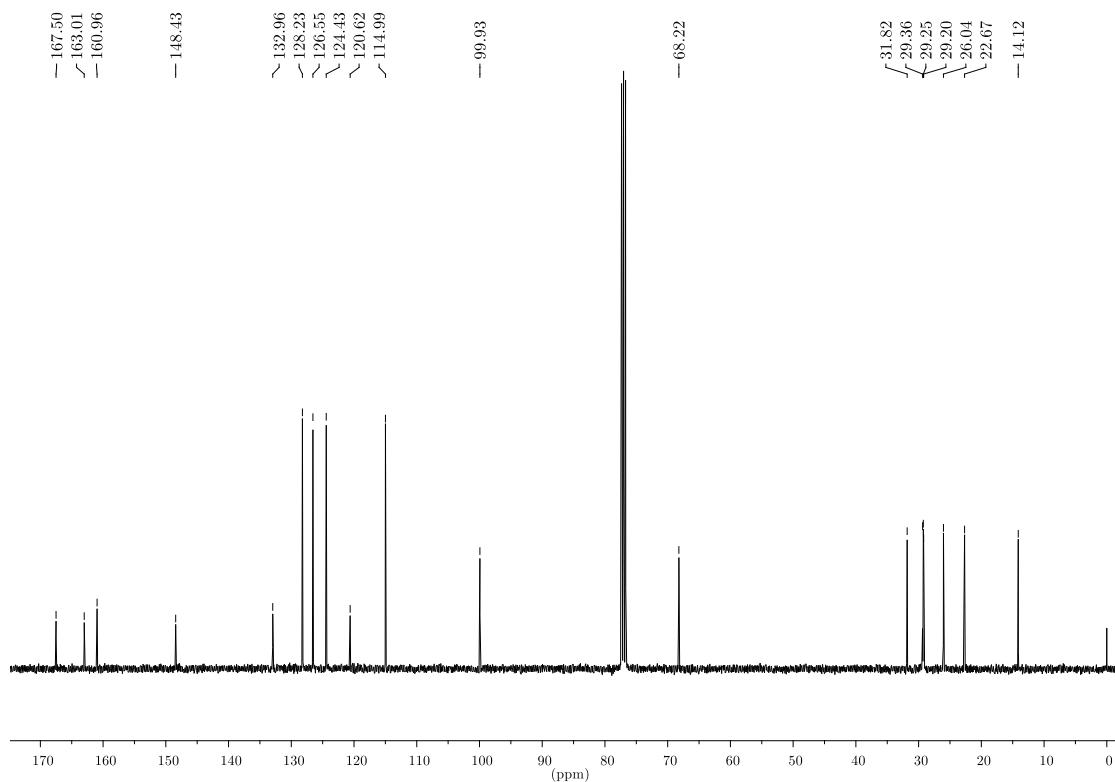
Anexo 36. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **5d**.



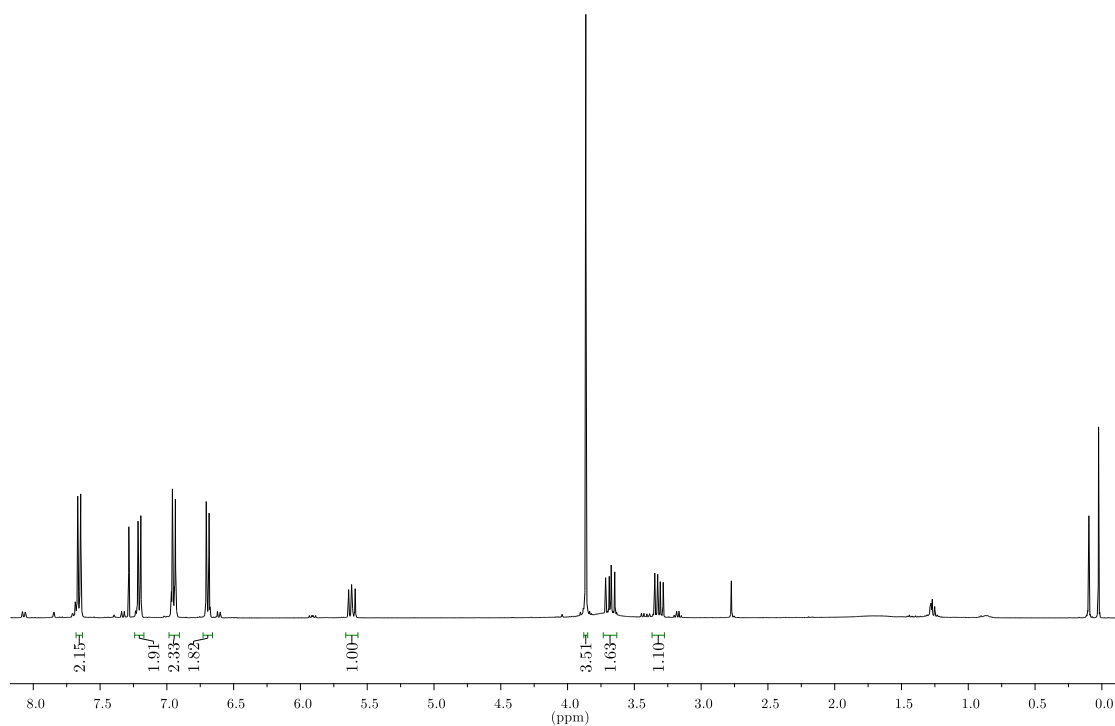
Anexo 37. Espectro de RMN de ^{13}C (APT, 100 MHz, CDCl_3) do composto **5d**.



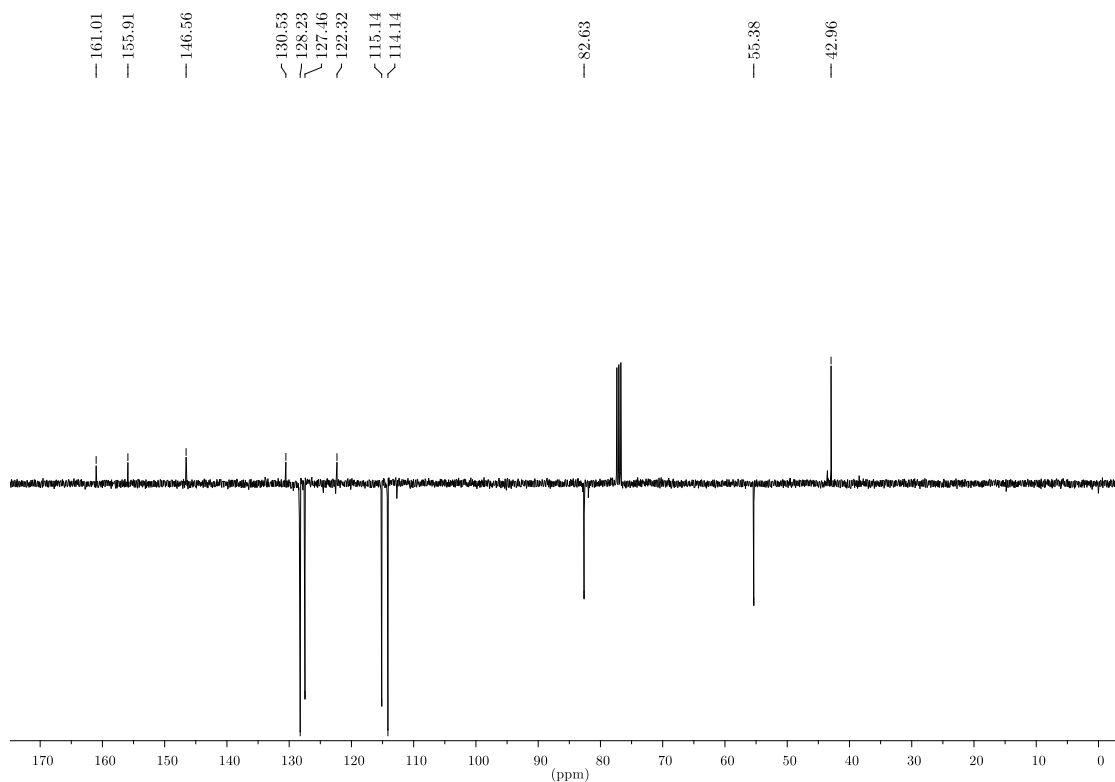
Anexo 38. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **5e**.



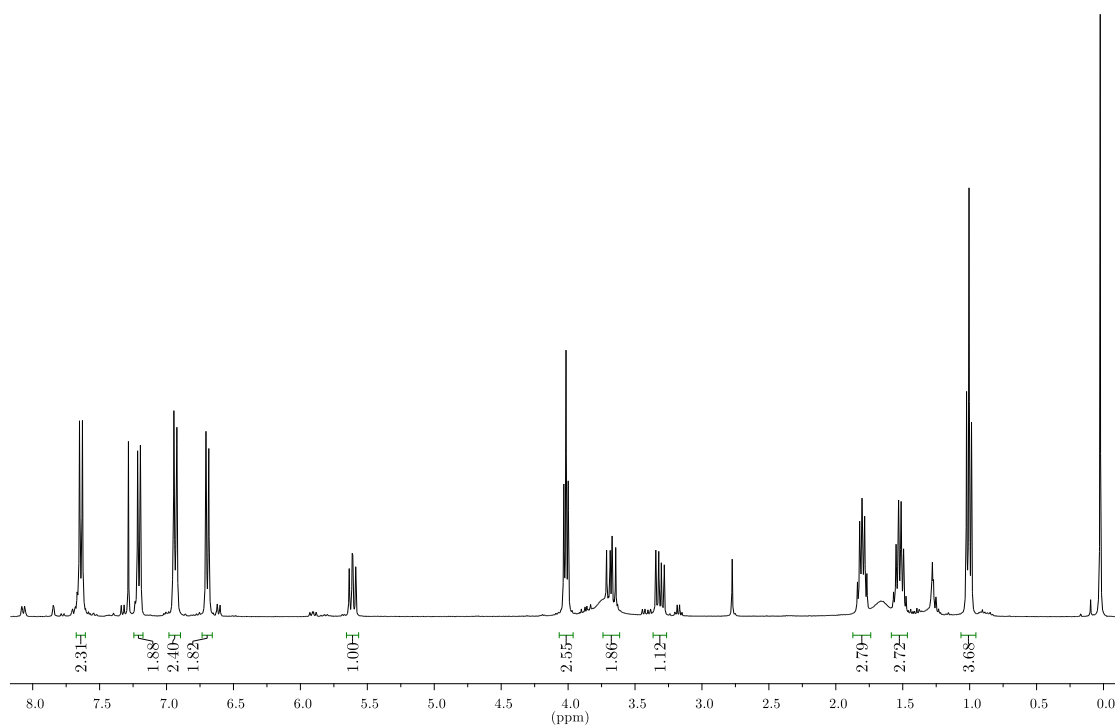
Anexo 39. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **5e**.



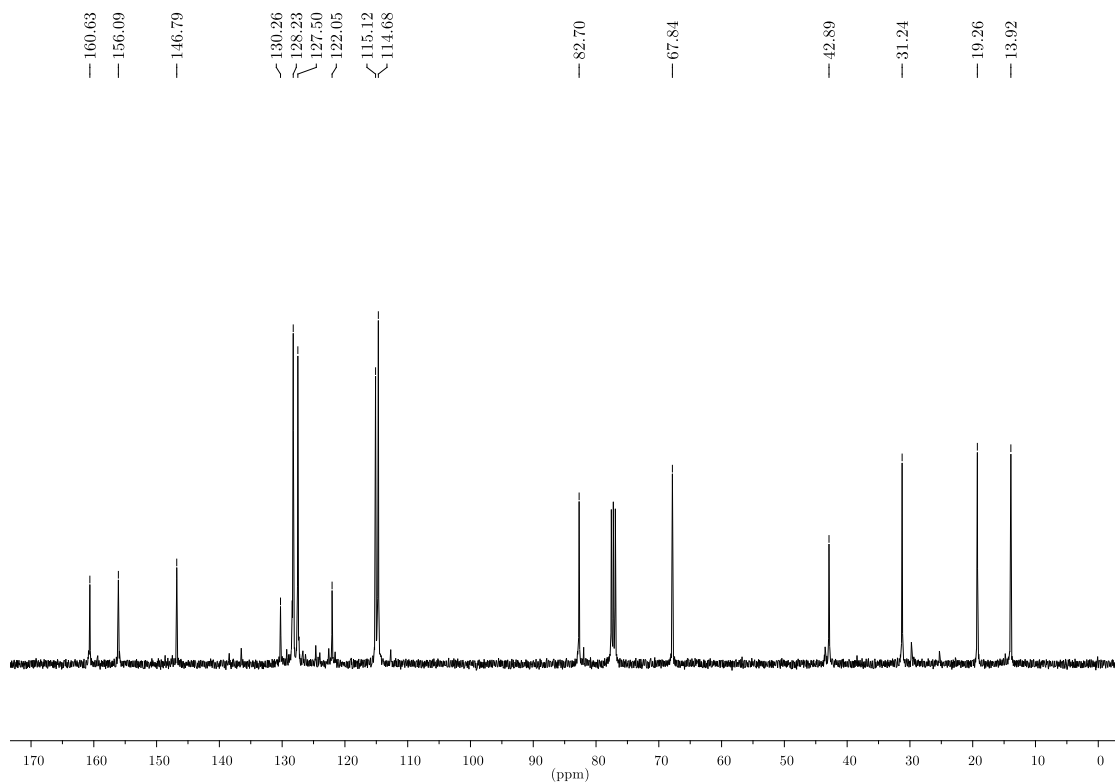
Anexo 40. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **6a**.



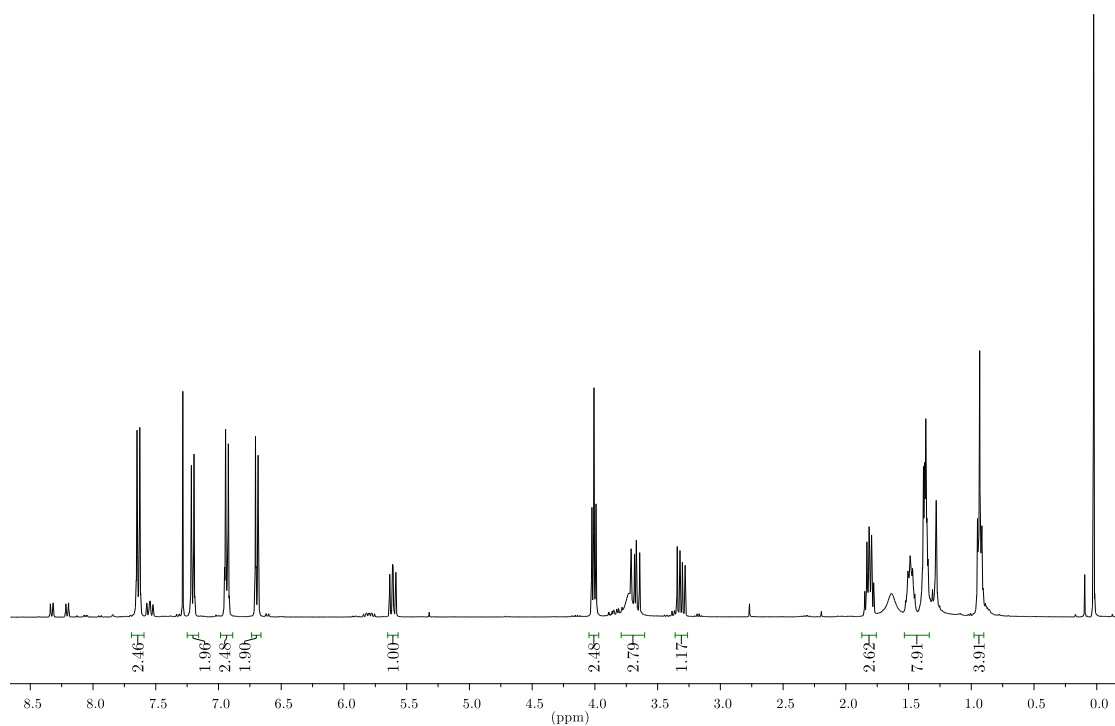
Anexo 41. Espectro de RMN de ^{13}C (APT, 100 MHz, CDCl_3) do composto **6a**.



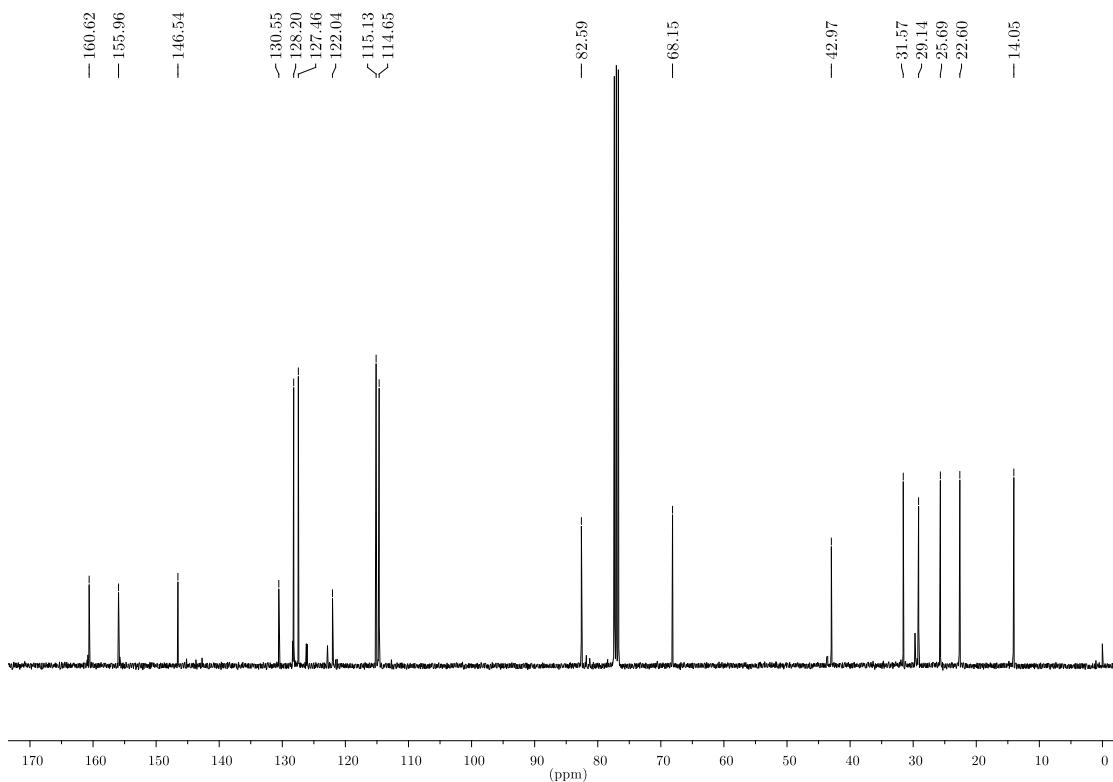
Anexo 42. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **6b**.



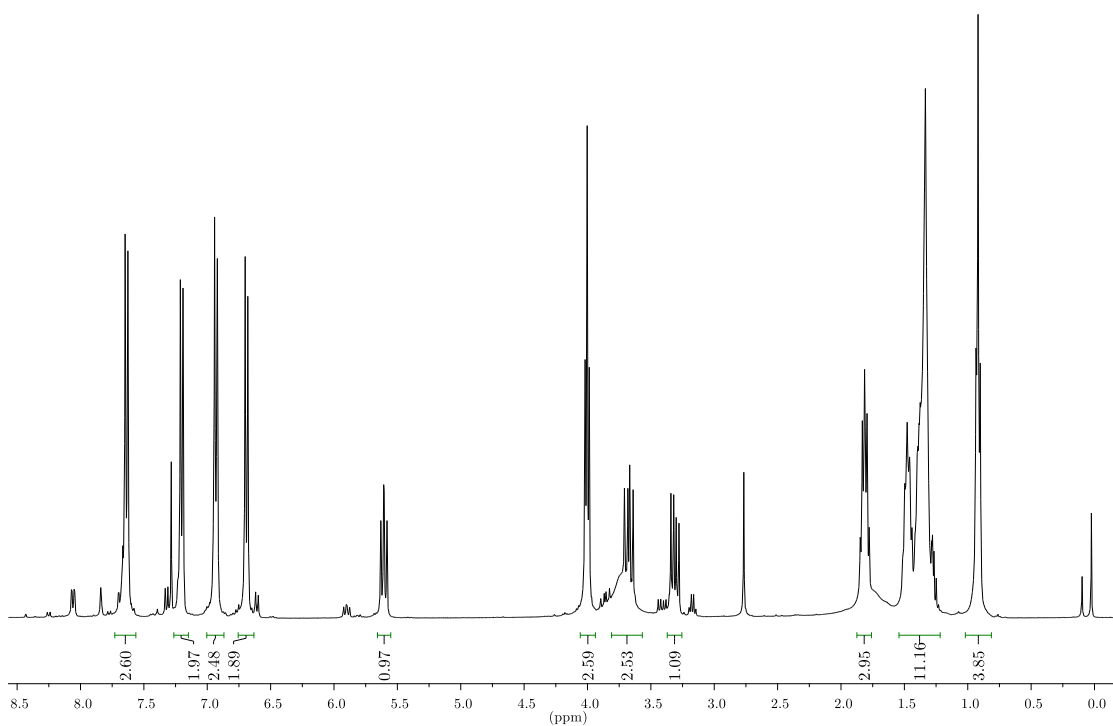
Anexo 43. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **6b**.



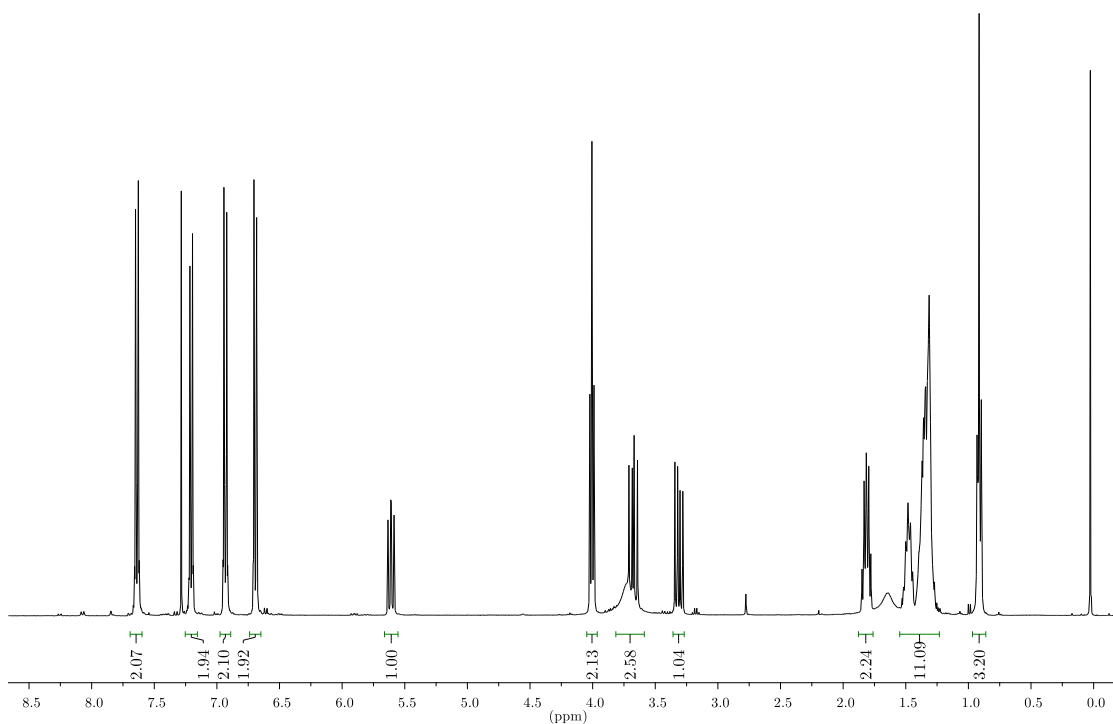
Anexo 44. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **6c**.



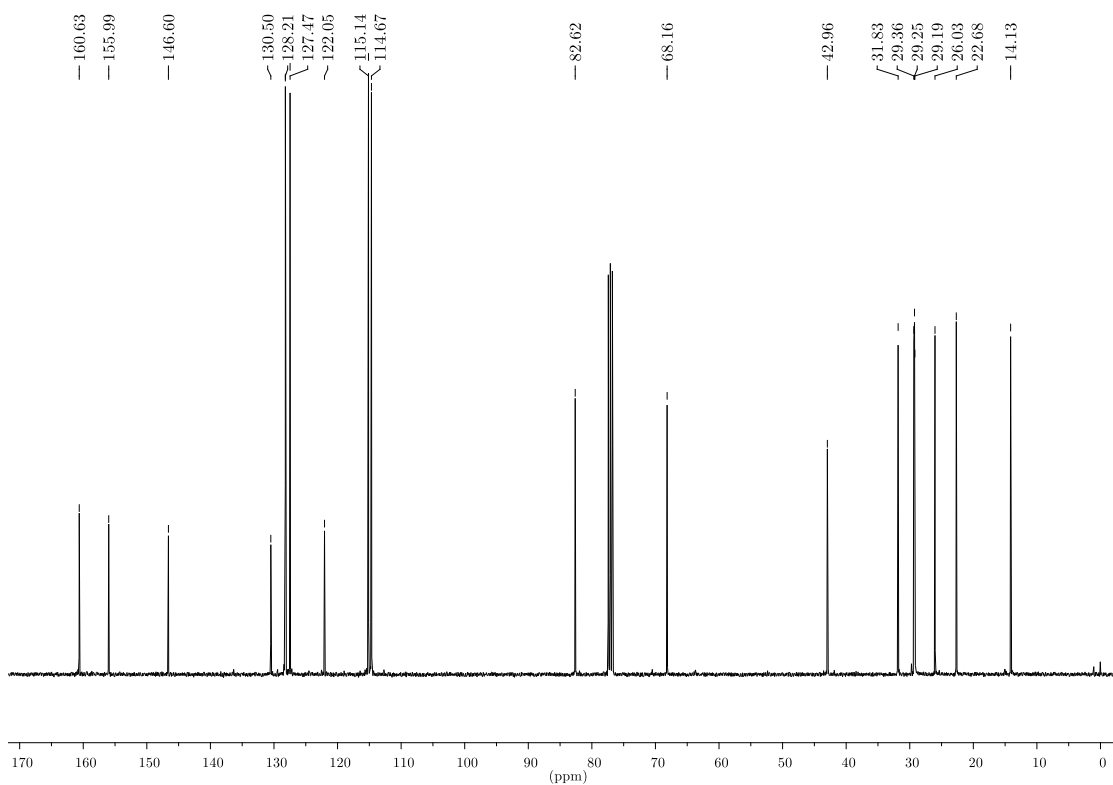
Anexo 45. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **6c**.



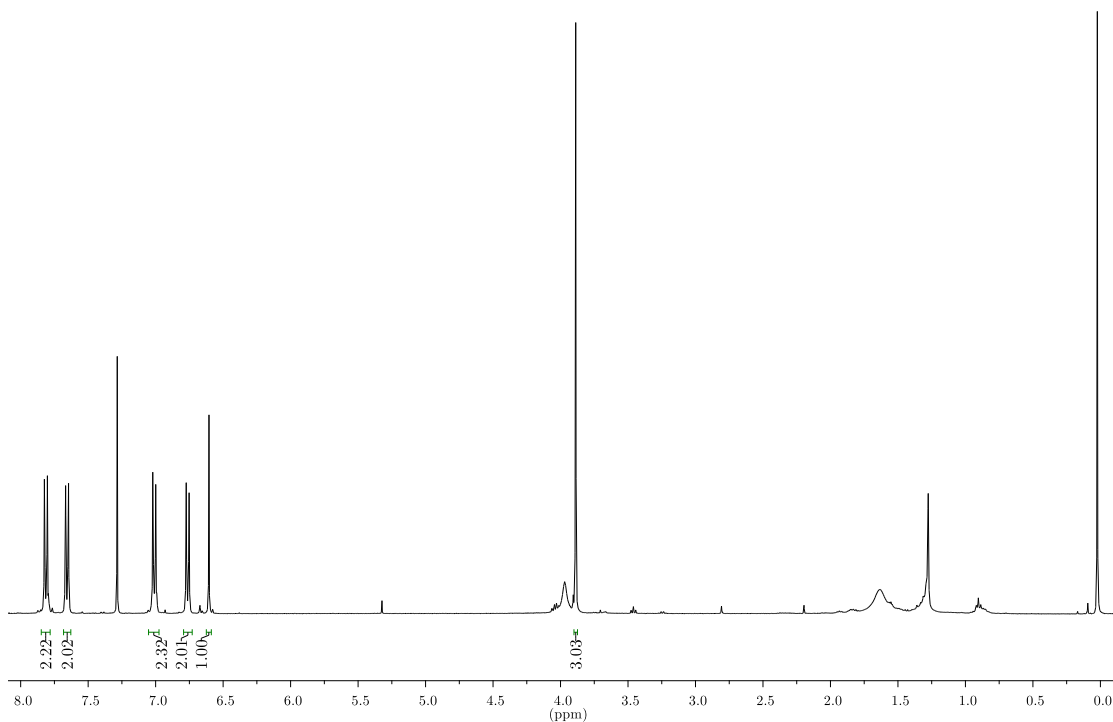
Anexo 46. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **6d**.



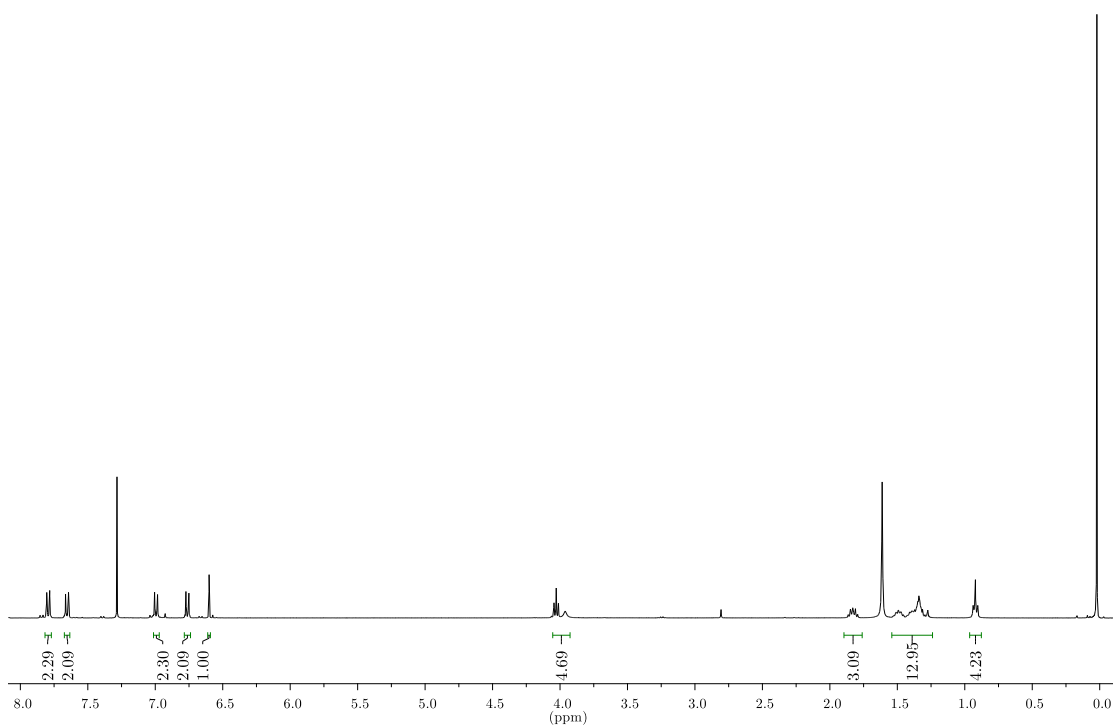
Anexo 47. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **6e**.



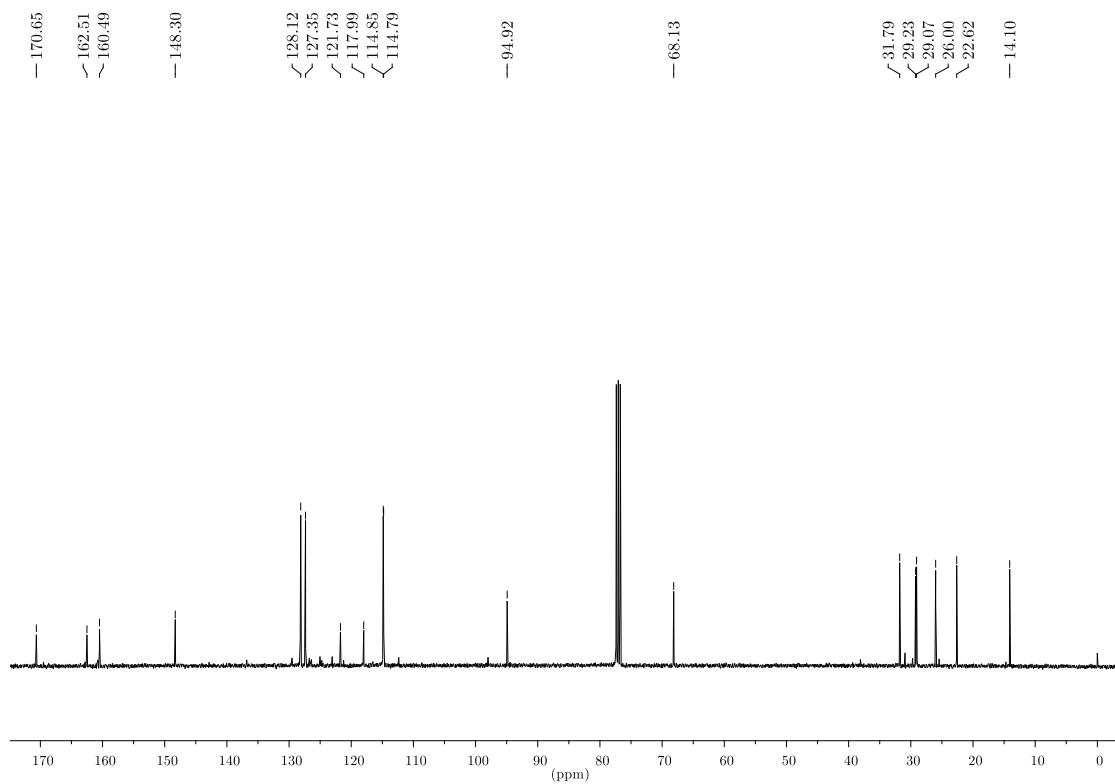
Anexo 48. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **6e**.



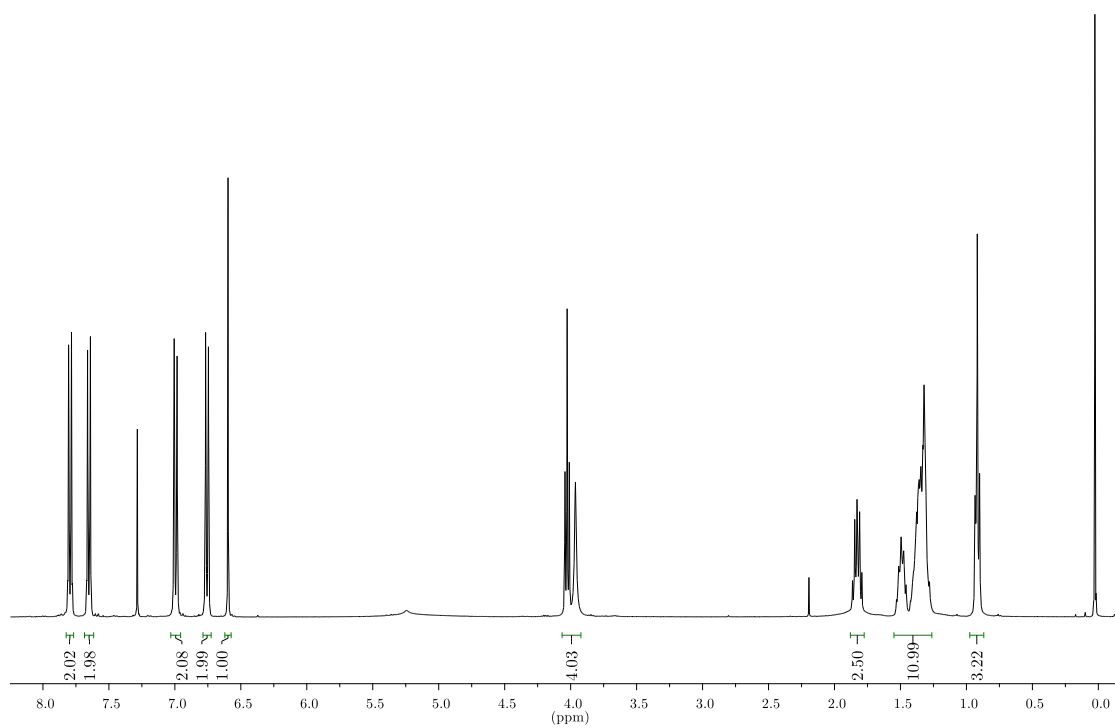
Anexo 49. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 7a.



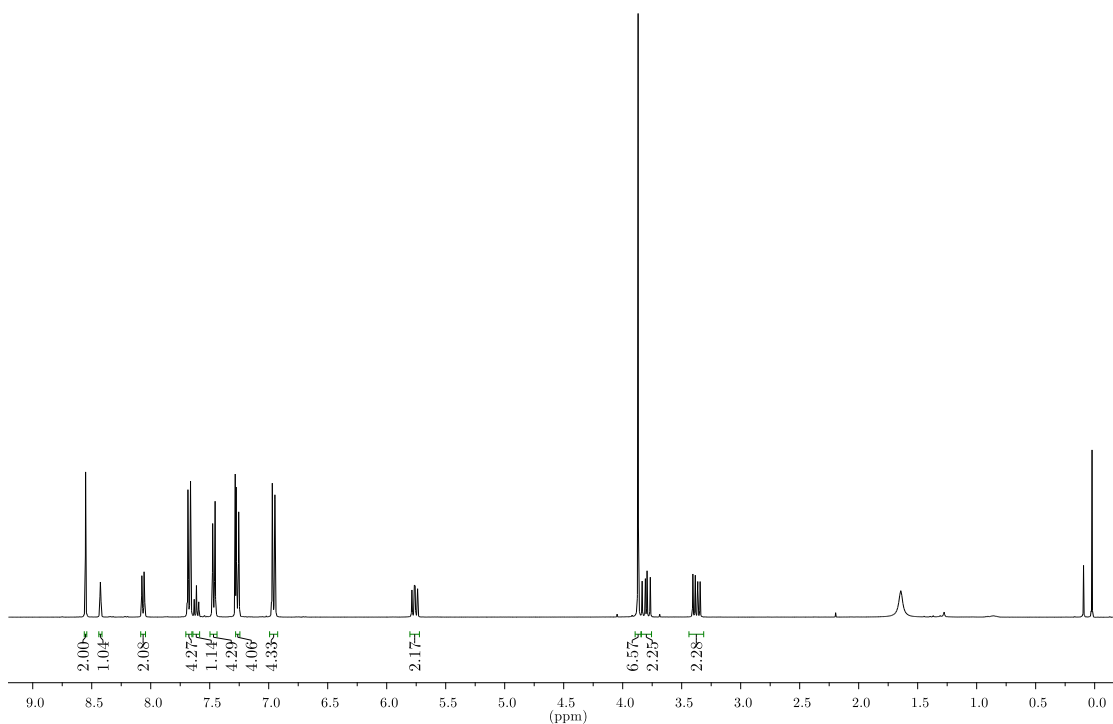
Anexo 50. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 7d.



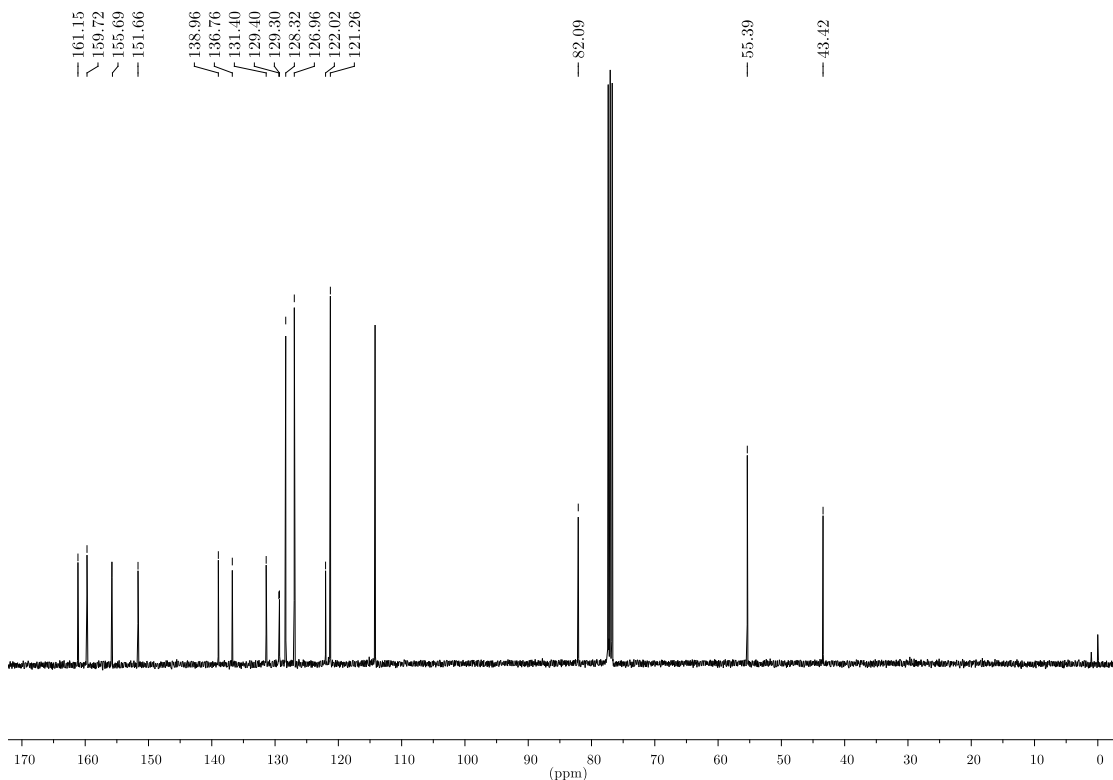
Anexo 51. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **7d**.



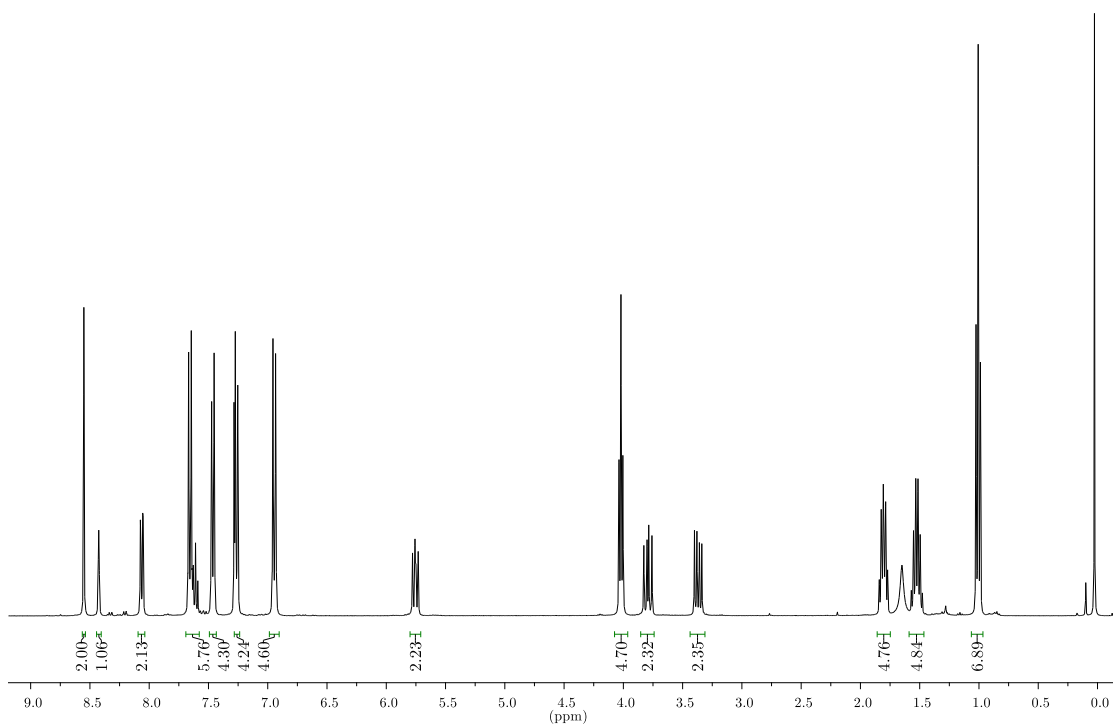
Anexo 52. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **7e**.



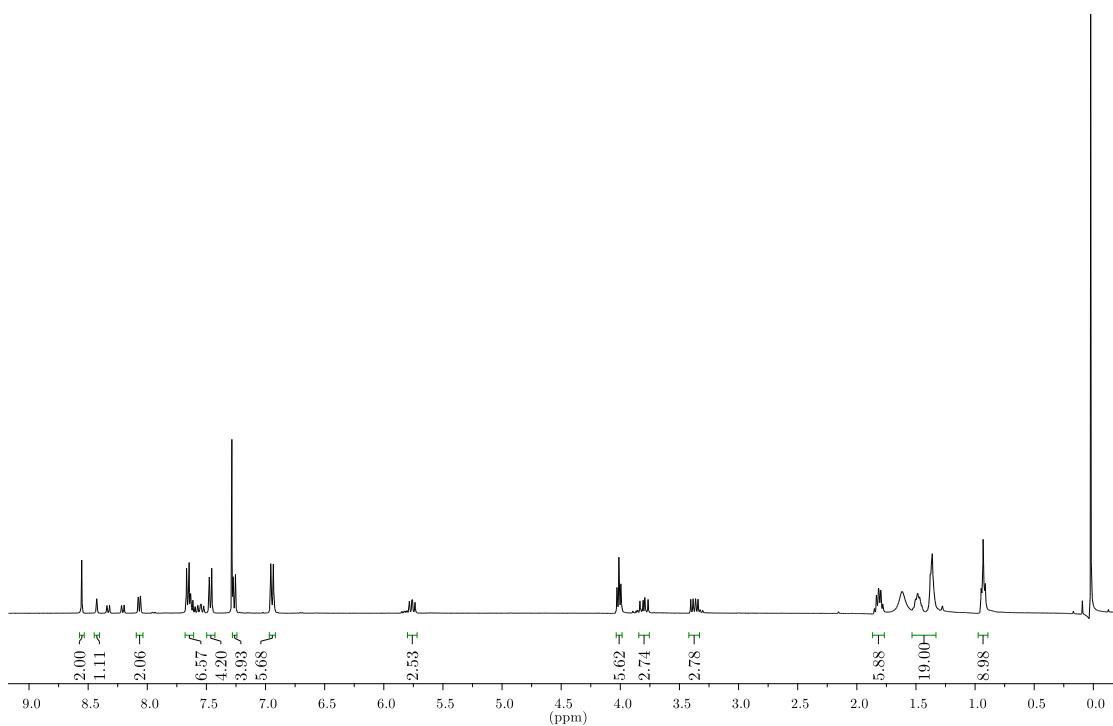
Anexo 53. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **8a**.



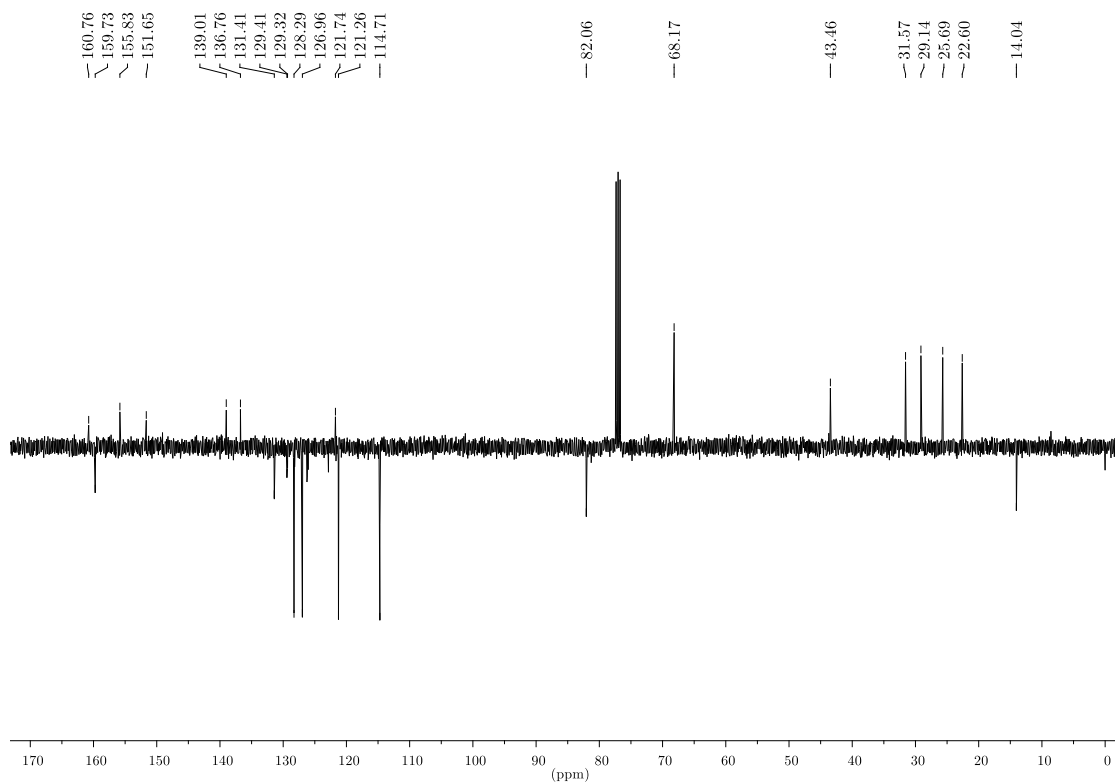
Anexo 54. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **8a**.



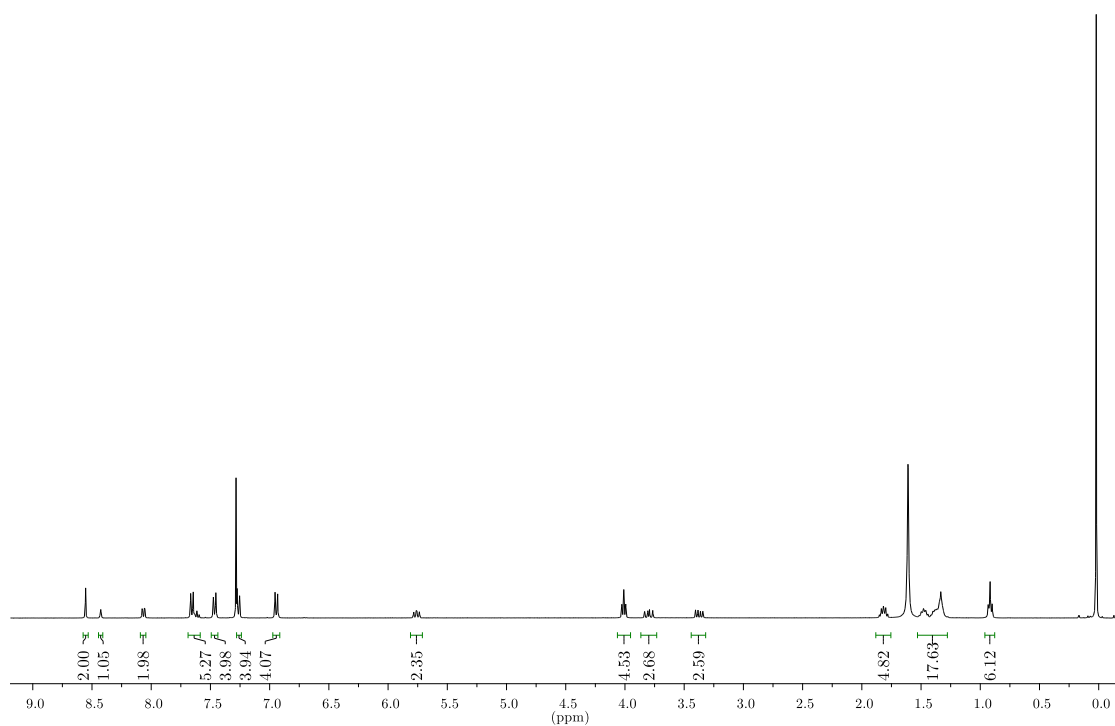
Anexo 55. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **8b**.



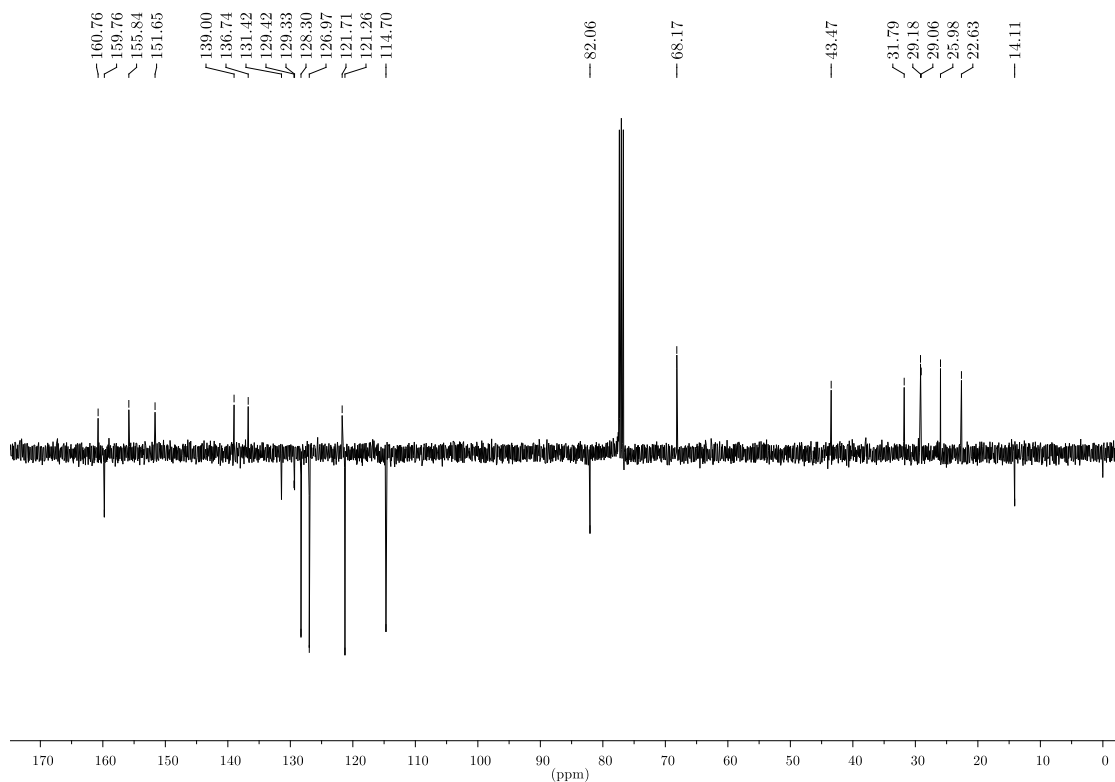
Anexo 56. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **8c**.



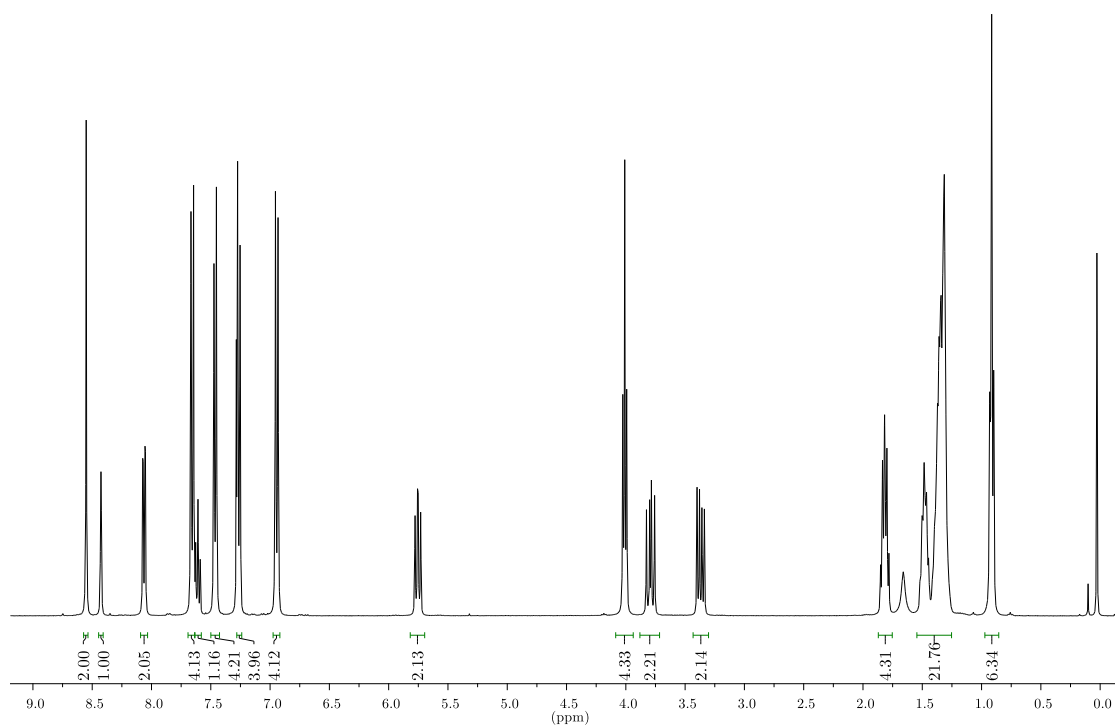
Anexo 57. Espectro de RMN de ^{13}C (APT, 100 MHz, CDCl_3) do composto **8c**.



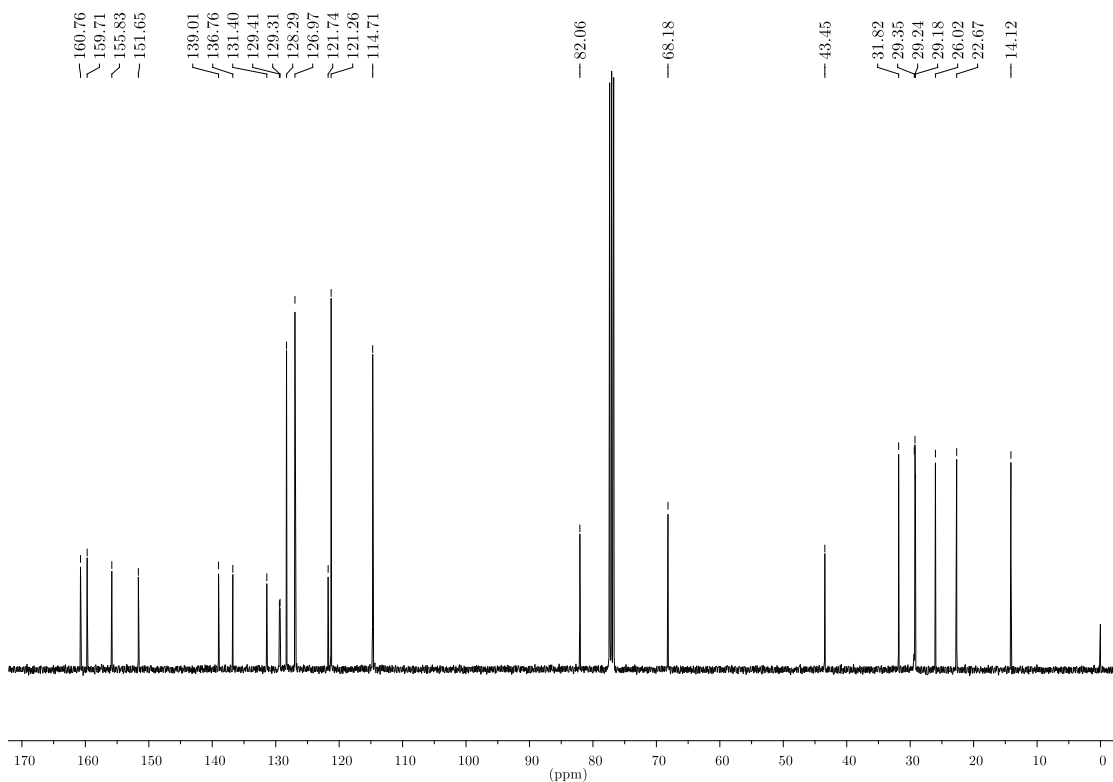
Anexo 58. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **8d**.



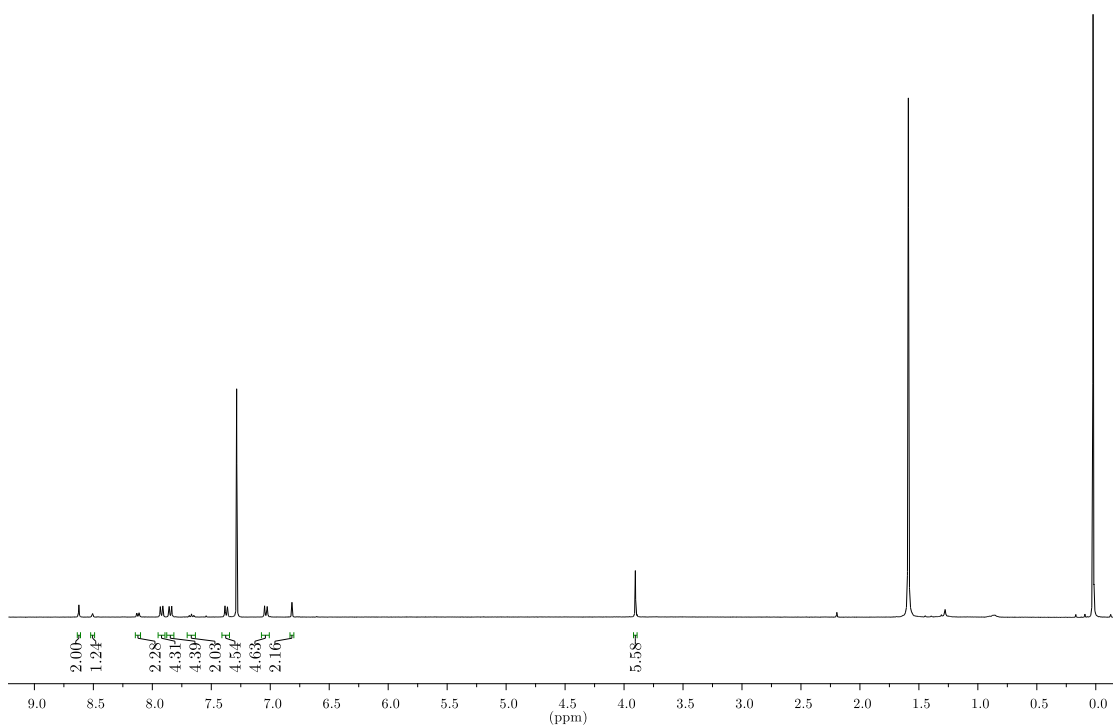
Anexo 59. Espectro de RMN de ^{13}C (APT, 100 MHz, CDCl_3) do composto **8d**.



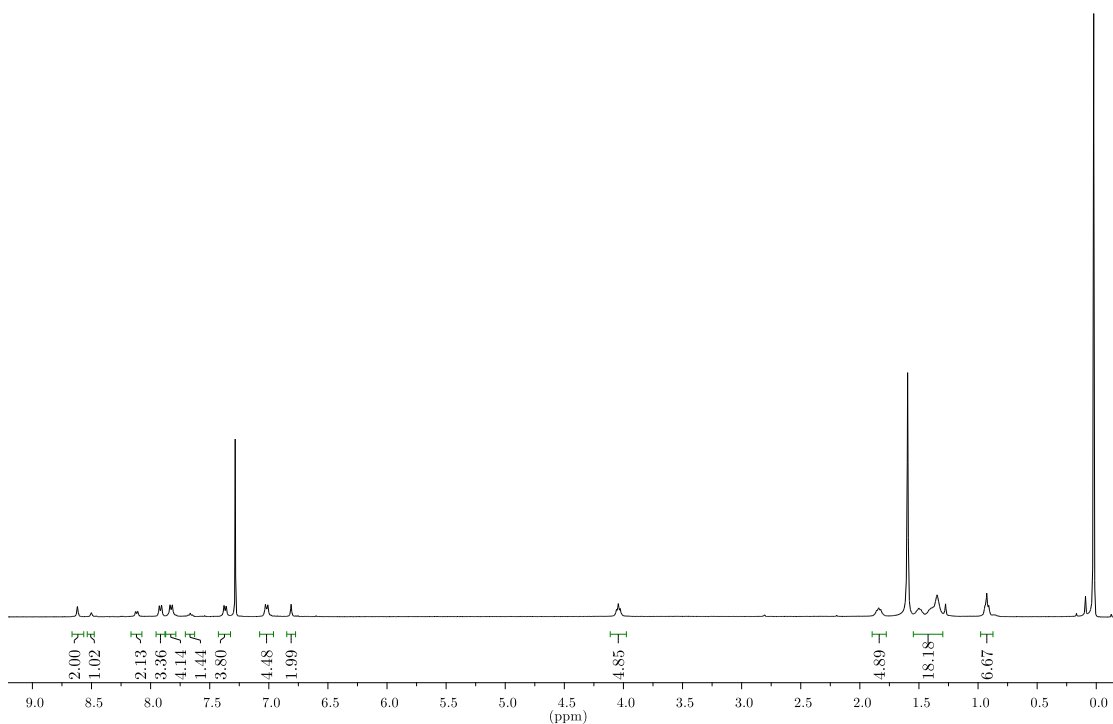
Anexo 60. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **8e**.



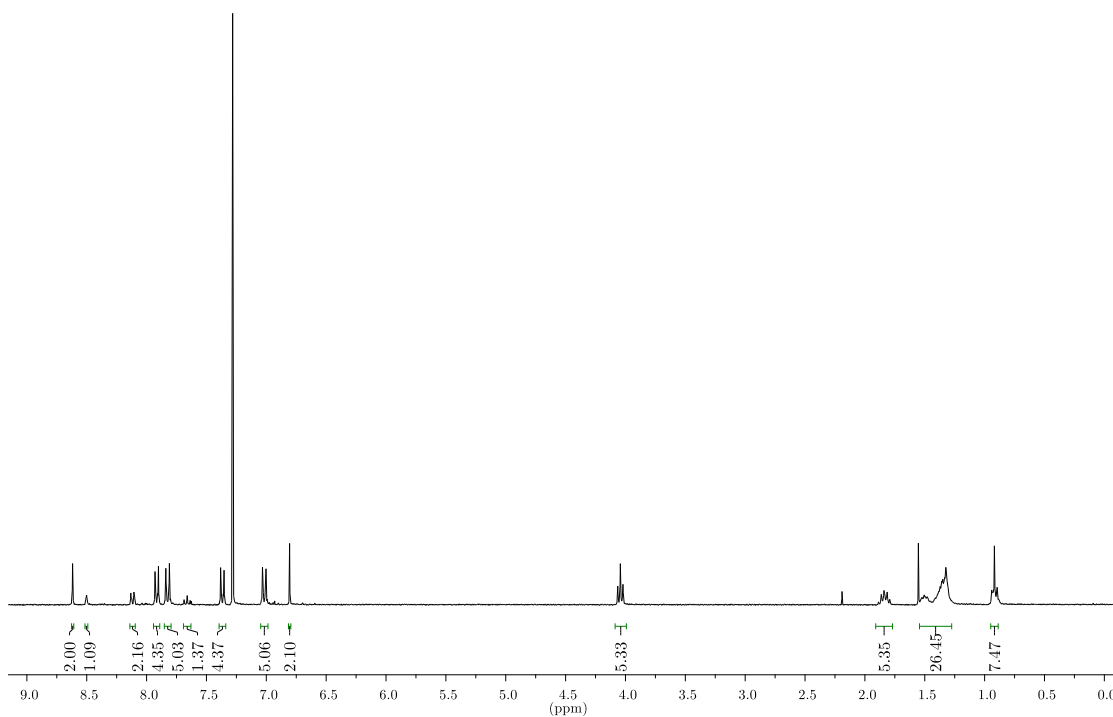
Anexo 61. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto **8e**.



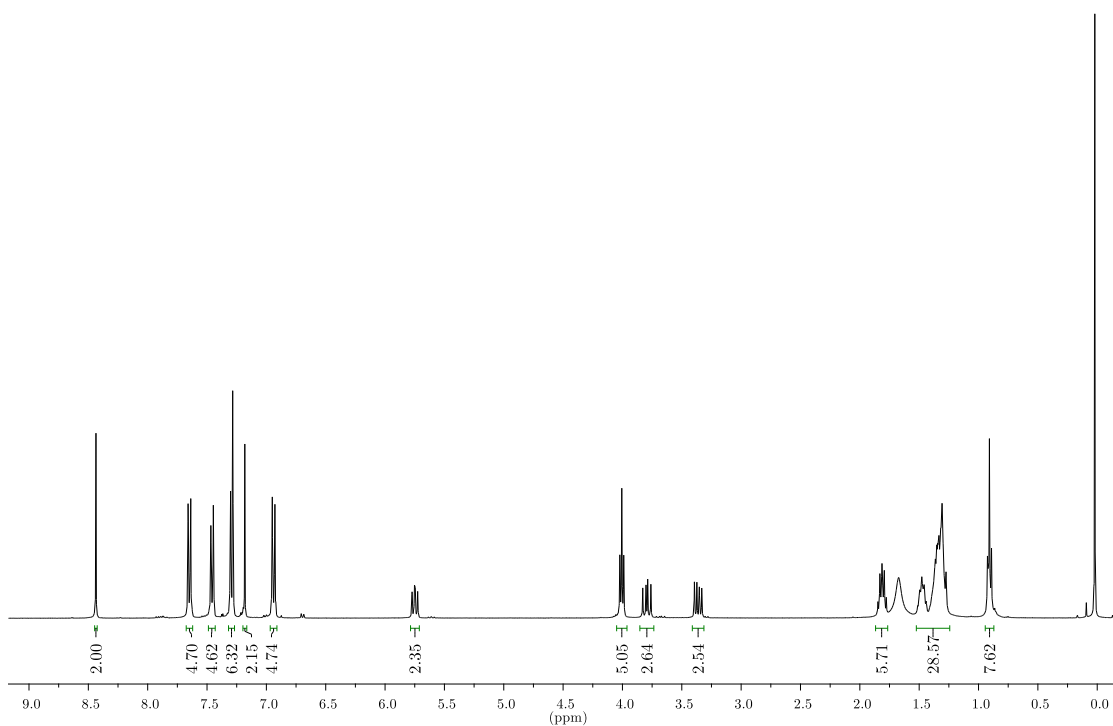
Anexo 62. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **9a**.



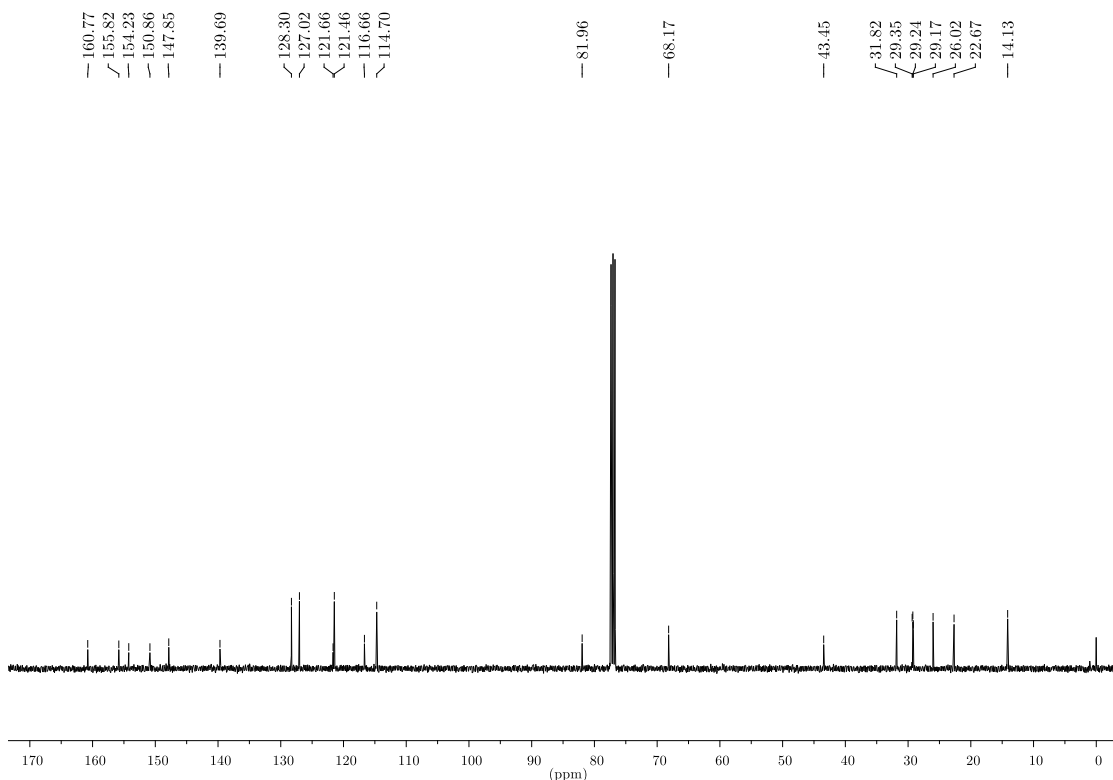
Anexo 63. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 9d.



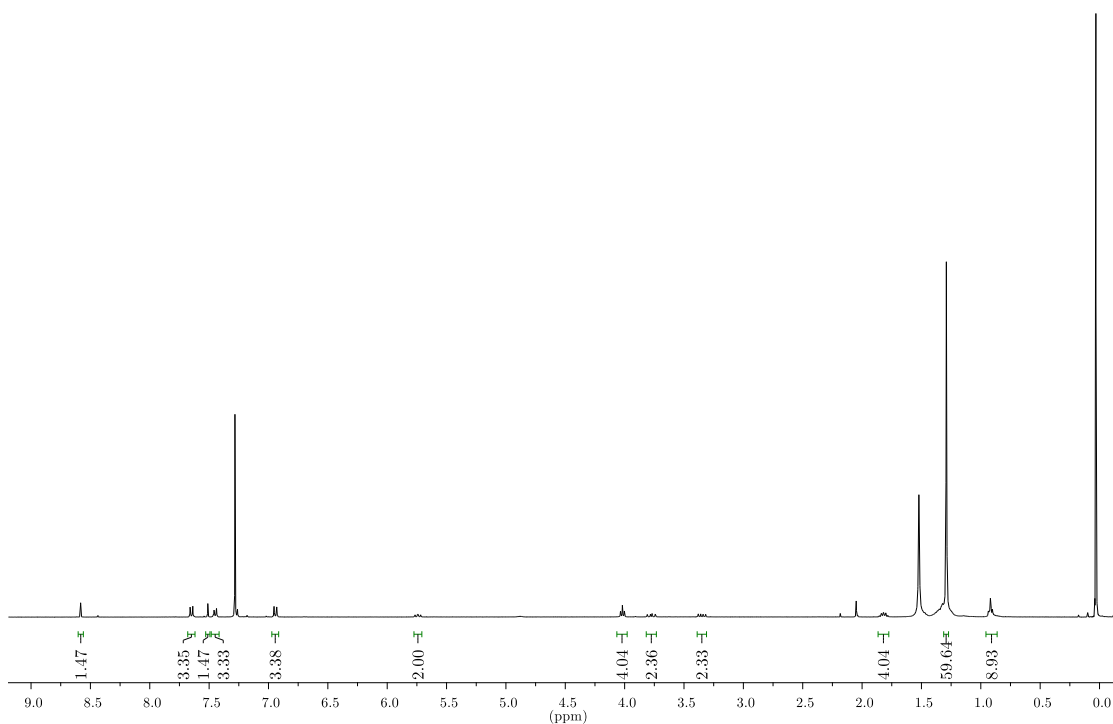
Anexo 64. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do composto 9e.



Anexo 65. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto 10.



Anexo 66. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do composto 10.



Anexo 67. Espectro de RMN de ^1H (50 °C, 400 MHz, CDCl_3) do composto **12**.