

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO INTERINSTITUCIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA (UFSC-UEPG)

**SÍNTESE DE BISMESÓGENOS DERIVADOS DO
ISOXAZOL**

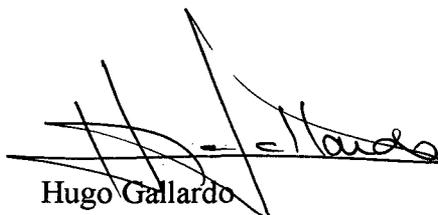
Dissertação submetida à Universidade Federal de
Santa Catarina para obtenção do grau de mestre em química

JÚLIO CÉSAR STIRMER

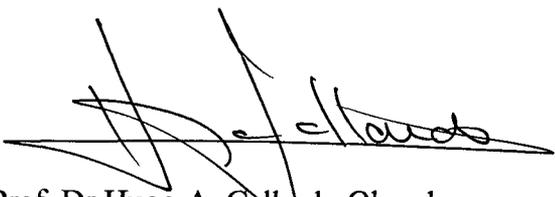
Florianópolis - SC
Dezembro 2000

“SÍNTESE DE BISMESÓGENOS DERIVADOS DO ISOXAZOL”

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma original pelo orientador e membros da banca examinadora.



Hugo Gallardo
Orientador



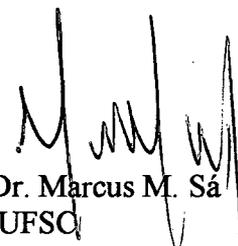
Prof. Dr Hugo A. Gallardo Olmedo
UFSC



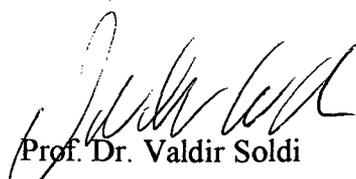
Prof. Dr. Carlos C. Stadler
UEPG



Prof. Dr. Juan J. Eduardo Humeres
UFSC



Prof. Dr. Marcus M. Sá
UFSC



Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador do Curso de PG. em Química

DEUS

Te agradeço pela inteligência, por mostrar que o caminho da sabedoria, que com humildade procurei entender um pouco de tudo que fizeste neste mundo.

Te agradeço pela companhia nas viagens, nos lugares e nas pessoas que conheci durante a realização deste trabalho.

Júlio César Stürmer

Aos meus filhos,
Guilherme e Camila,
os quais serviram de motivação
para a realização deste trabalho.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Leonilda, minha esposa, companheira dedicada, a qual devo muito e, com certeza, me ajudou a chegar até aqui.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Ao Prof. Dr. HUGO GALLARDO, pela orientação segura, no qual encontrei uma pessoa extremamente justa e criteriosa nas suas decisões, profissionalmente competente, deixando aqui, o meu reconhecimento pela sua pessoa e tendo certeza que conquistou mais um “amigo”.

Aos colegas de laboratório FERNANDO ELY, LUCIANO DA SILVA e RACHEL F. MAGNAGO, os quais quero deixar aqui, os meus agradecimentos e destacar a importância deles na realização deste trabalho. Quero deixar aqui, o meu muito obrigado MESMO!

AGRADEÇO...

A meus pais, DARCI e GEMA, pelas horas de amor e dedicação durante toda minha vida, por me proporcionarem educação, muitas vezes com sacrifício e que tornaram possível a realização de muitos dos meus sonhos, todo carinho.

Aos meus AVÓS, com minhas saudades, sou grato pelas orações, palavras sábias, conselhos e carinho com que sempre me acolheram, meu carinho eterno.

A toda minha família, cunhados, cunhadas, sobrinhos e sobrinhas, por terem sido partes fundamentais para minha caminhada até aqui.

Ao amigo, Prof. Dr. CARLOS CESAR STADLER, pelo incentivo, amizade, comprometimento, coragem e determinação na condução deste Curso.

Aos amigos Adriane, Amauri, Ana Márcia, Dionezine, Luciane, Lurdes, Marcela, Rosi, Salete, Vanessa, pelo convívio, colaboração e amizade.

Aos professores, Bruno, Eduardo Stadler, Obdúlio, Paulo Borba e Vitoldo, pelo apoio cultural e moral prestados.

À UFSC, pela acolhida que nos proporcionou.

À UEPG, CEFET-PR, CNPq, pelo apoio financeiro proporcionado.

A todos que de uma forma ou outra colaboraram para que este trabalho fosse realizado

...

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE ESQUEMAS.....	XI
LISTA DE TABELAS.....	XII
REAÇÕES.....	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV

CAPÍTULO I

1.1	INTRODUÇÃO.....	1
1.2	CRISTAIS LÍQUIDOS.....	1
1.3	OBJETIVOS.....	21

CAPÍTULO II

2.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
2.1	Síntese de 4-decanoxiacetofenona, precursor de Cristais Líquidos (2).....	23
2.2	Síntese da 1-(4-decanoxifenil)-3-etilcarboxipropano-1,3-diona, precursor de Cristais Líquidos (4).....	24
2.3	Síntese e caracterização do 3-etilcarboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol (5).....	26
2.4	Síntese e caracterização do α,ω -bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]alcano (7 a, b, c, d e 8).....	29
2.5	Propriedades Mesomórficas.....	37

CAPÍTULO III –

3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	47
3.1	Instrumentação.....	47
3.2	Reagentes.....	47
3.3	Síntese.....	47
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 01.	Ésteres de colesterila líquido-cristalinos de Reinitzer.....	2
Figura 02.	Representação esquemática de uma molécula calamítica.....	3
Figura 03.	Representação de uma molécula no formato de disco.....	4
Figura 04.	Representação da mesofase nemática.....	5
Figura 05.	Representação da mesofase nemática quiral N*.....	6
Figura 06.	Representação da mesofase esméctica A (S _A).....	7
Figura 07.	Estrutura da fase S _B mostrando o ordenamento hexagonal dentro das camadas e a sua natureza ortogonal.....	7
Figura 08.	Estrutura da fase S _C mostrando o ordenamento inclinado das moléculas em relação ao plano das camadas.....	8
Figura 09.	Representação esquemática de variações estruturais das fases discóticas.....	9
Figura 10.	Anel isoxazol.....	10
Figura 11.	Formas ressonantes do anel isoxazol.....	11
Figura 12.	Ligação de hidrogênio no anel isoxazol.....	11
Figura 13.	Molécula com geometria tipo banana.....	14
Figura 14.	Representação do empacotamento interdigitado das moléculas.....	18
Figura 15.	Desvio na linearidade de β-dicetona, anel pirazol e anel isoxazol.....	19
Figura 16.	Dímero α,ω-bis(4-n-alquilanilinabenzilidina-4'-oxi)alcanos.....	20
Figura 17.	Monômero N-(4-n-alcoxibenzilidina)-4'-n-alquilanilina.....	20
Figura 18.	Dependência das temperaturas de transição para a série 10.OnO.10.....	21
Figura 19.	Espectro de ¹ H RMN para o composto 1-(4-decanoxifenil)-3-etilcarboxipropano-1,3-diona (4).....	25
Figura 20.	Espectro de ¹³ C RMN para o composto 1-(4-decanoxifenil)-3-etilcarboxipropano-1,3-diona (4).....	26
Figura 21.	Espectro de ¹ H RMN e ¹³ C RMN do composto 3-etilcarboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol (5).....	28
Figura 22.	Espectro de ¹³ C RMN do 1,2-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]etano (7 a).....	32

Figura 23 a	Espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) do 1,2-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]etano (7 a).....	34
Figura 23 b	Espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) do 1,4-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]butano (7b)	34
Figura 23 c	Espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) do 1,6-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]hexano (7c)	35
Figura 23 d	Espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) do 1,8-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]octano (7d).....	35
Figura 24.	Espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) do 1,4-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]benzeno (8).....	36
Figura 25.	Geometria molecular do 3-etilcarboxi-5-(decanoxifenil)isoxazol (5).....	38
Figura 26.	Arranjos estruturais para o ácido 3-carboxi-5-(decanoxifenil)isoxazol (6).....	39
Figura 27.	Estrutura molecular dos compostos bismesógenos	40
Figura 28.	Varição da temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$) dos bismesógenos em função do número de átomos de carbono do espaçador flexível (n).....	41
Figura 29	Representação esquemática dos arranjos moleculares normal e Interdigitada da mesofase esméctica C	43
Figura 30.	Representação esquemática da mesofase nemática.....	44
Figura 31.	Fotomicrografia 1 – textura Schlierem da mesofase nemática do composto (7b) $T=179,2^{\circ}\text{C}$ (66x).....	46
Figura 32.	Fotomicrografia 2 – textura Schlierem da mesofase esméctica C do composto (7b) $T=145,4^{\circ}\text{C}$ (66x)	46

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Formação do anel isoxazol	12
Esquema 2: Exemplos de sistemas mesomórficos de simetria banana	15
Esquema 3: Representação esquemática dos compostos derivados do 4-hidroxiacetofenona a serem preparados.....	22
Esquema 4: Rota sintética para os compostos α,ω -bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil) isoxazol]alcanos (7 a, b, c, d) e α,ω -bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil) isoxazol]benzeno (8).....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Comprimento da ligação	12
Tabela 2:	Ângulo de ligação (graus) para o anel isoxazol.....	13
Tabela 3:	Comportamento mesomórfico em relação ao Grupo X para derivados β-dicetonas (1), pirazóis (2) e isoxazóis (3).....	16
Tabela 4:	Propriedades térmicas dos compostos bimesógenos (7 a, b, c, d)	40
Tabela 5:	Propriedades térmicas do composto 1,4-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil) isoxazol]benzeno (8).....	45

REAÇÕES

Reação 1: Preparação da 4-decanoxiacetofenona	23
Reação 2: Preparação do 1-(4-decanoxifenil)-3-etilcarboxipropano-1,3-diona (4).....	24
Reação 3: Método de obtenção do anel isoxazol.....	26

RESUMO

Neste trabalho descrevemos a síntese de Cristais Líquidos Calamíticos não lineares. Os compostos estudados constituem sistemas chamados bimesógenos, pois são constituídos por dois centros rígidos conectados por uma cadeia flexível. O centro rígido é formado por um anel isoxazol 3,5-dissubstituído. Os intermediários sintéticos não apresentaram comportamento mesomórfico. A justificativa para este comportamento é o grande desvio da linearidade imposto ao sistema pela conexão central β -dicetona. Molécula contendo uma unidade de conexão central isoxazol, apresenta a formação de mesofase num intervalo de temperatura bastante pequeno. Fatores estereoquímicos são estudados como estrutura molecular e desvio na linearidade da conexão central, responsáveis pela baixa estabilidade observada nas mesofases. Da série dos compostos bimesógenos, somente o homólogo com oito grupos metilênicos no espaçador, apresentou mesomorfismo nemático e esmétrico C. O composto bimesógeno com duas unidades mesogênica rígidas, unidas por um anel benzênico 1,4-dissubstituído, também apresentou mesomorfismo nemático e esmétrico C. Os compostos preparados foram analisados considerando fatores como comprimento da cadeia terminal, flexibilidade e linearidade para auxiliar o entendimento do mesomorfismo observado nestes compostos. Todos os compostos preparados foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de IV e H^1 RMN.

ABSTRACT

In this work we describe the non-linear Calamitic Liquid Crystals synthesis. The studied compounds constitute systems called bismesógeno, because they are formed by two strict centers linked by a flexible chain. The rigid center is formed by a 3,5-dissubstituted isoxazolering. The intermediary sintetic haven't show mesomorphic behaviour. The reason for this behavior is the great deviation of the linearity imposed on the system by the central β -dicetona connection. The molecule containing a unit of central linking isoxazole connection shows the formation of mesophases in a quite small temperature interval. Stereochemic factors are studied, as molecular structure and deviation on the linearity of the central connection responsible for the low stability of the mesophases. Of the bismesogenos compounds series, only the homologo with eight methyl groups in the spacer has shown mesomorphism nematic and smectic C. The bismesogeno compound with two rigid mesogenic units, linked by a 1,4-dissubstituido benzenic ring, also has shown mesomorphism nematic and smectic C. The prepared compounds were analyzed considering factors like length of the terminal chain, flexibility and linearity in order to help the comprehension of the mesomorphism observed in these compounds. All the compounds prepared were characterized by spectroscopic technique of IV and H^1 RMN.

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

Em nossos dias, a química orgânica é a ciência que se renova rapidamente e sua extraordinária atividade é comprovada pelos inúmeros trabalhos de pesquisa, encontrados em revistas de renome e em novas publicações. Este trabalho, realizado no Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Federal de Santa Catarina, teve como objetivo sintetizar moléculas que possuam propriedades mesomórficas. A sua principal característica é apresentar o estado intermediário entre o sólido e o líquido, o estado líquido cristalino.

Esta apresentação está dividida em três etapas, uma etapa inicial de introdução em Cristais Líquidos, uma segunda etapa na qual apresentaremos os resultados e as discussões, e uma terceira etapa, na qual faremos a apresentação de seção experimental.

1.2 Cristais Líquidos

Em 1888, o botânico austríaco Friedrich Reinitzer¹, em uma carta endereçada ao físico Otto Lehmann, descreve resultados de seus trabalhos experimentais com compostos derivados do colesterol. Reinitzer observou que o benzoato de colesterila (figura 01) mostrava dois pontos de fusão bem distintos.

Sobre este, diz:

“A substância exhibe dois pontos de fusão. A 145,5°C ele funde para o turvo, mas absolutamente fluido, líquido, o qual torna-se repentinamente transparente, cores azul e violeta surgem, as quais rapidamente

desaparecem tornando a amostra nublada, mas fluida. Seguindo-se o resfriamento as cores reaparecem, mas prontamente a solução solidifica-se, formando uma massa branca cristalina.”

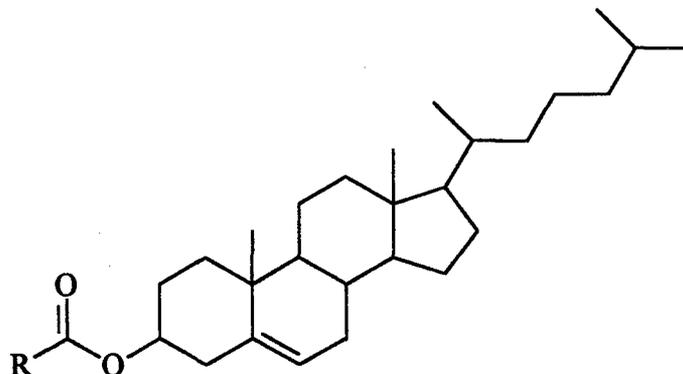


Figura 01. Ésteres de colesterila líquido-cristalinos de Reinitzer

Por ser esta a primeira descrição de que se tem conhecimento, é conferido ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer, o título de descobridor do estado líquido cristalino.

Cristais líquidos são compostos orgânicos que exibem um estado físico intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, ou seja, não apresentam a ordem existente em um cristal, mas também não apresentam desordem existente em um líquido isotrópico. A palavra escolhida para representar este “dualismo” de estados físicos foi a mesofase (do grego, *mesos morphe*, forma entre dois estados). Composto mesomórfico é o nome dado a substâncias capazes de gerar mesofase.

É importante lembrar que no estado sólido as partículas que o constituem possuem ordem orientacional e posicional de longo alcance nas três dimensões². No líquido isotrópico, as partículas estão distribuídas ao acaso, não existindo ordem de longo alcance em qualquer direção. Nos cristais líquidos, as partículas apresentam ordem orientacional e ordem posicional em uma e no máximo duas dimensões.

Os cristais líquidos podem ser classificados por vários critérios³:

De acordo com o parâmetro indutor da mesofase os cristais líquidos podem ser classificados em cristais líquidos liotrópicos e cristais líquidos termotrópicos. Os cristais líquidos liotrópicos (C.L.L.) são formados pela mistura de dois ou mais componentes, onde o parâmetro indutor do mesomorfismo pode ser a temperatura ou

concentração dos constituintes. Trata-se de moléculas anfífilas ou surfactantes que podem gerar mesofases em solução através da formação de micelas. As transições das mesofases podem ser induzidas pela adição de solventes ou pela mudança de temperatura.

Nos cristais líquidos termotrópicos (C.L.T.) a unidade responsável pelo mesomorfismo é a molécula e o parâmetro indutor para gerar o mesofase é a temperatura. É possível que uma mesma substância apresente, quando na forma pura termomorfismo e quando em solução, apresente lisomorfismo.

De acordo com a estabilidade termodinâmica, as mesofases podem ser classificadas em monotrópicas ou enantiotrópicas.

Mesofases enantiotrópicas são mesofases observadas tanto no processo de aquecimento quanto no processo de resfriamento da amostra. Mesofases monotrópicas são mesofases observadas somente no processo de resfriamento da amostra.

De acordo com a geometria molecular dos cristais líquidos termotrópicos, as estruturas possíveis de gerar mesomorfismo são bastante limitadas. Somente moléculas na forma de bastão (cristais líquidos calamíticos) e moléculas na forma de disco (cristais líquidos discóticos) são capazes de gerar mesomorfismo. Algumas moléculas com geometria diferente do convencional também são capazes de gerar mesomorfismo.

Para apresentar o mesomorfismo calamítico, as moléculas devem apresentar alguns requisitos estruturais essenciais. A estrutura geral desses sistemas pode ser representada da seguinte forma:



Figura 02. Representação esquemática de uma molécula calamítica

Esta representação pode ser interpretada da seguinte forma:

- a) X e Z são grupos terminais que podem ser iguais ou diferentes, geralmente: RO ou R, entretanto um deles pode ser um grupo polar tipo OCH₃, CN, NO₂, etc. Estes grupos são responsáveis pela estabilidade do sistema, alterando a mobilidade e polaridade da molécula.

- b) **Y** é conexão central rígida responsável pela polaridade e linearidade do sistema. Geralmente ocupam esta função grupos tipo $-\text{HC}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $\text{HC}\equiv\text{N}-$, $-\text{CO}_2-$, entre outros.
- c) **A** e **B** são grupos polarizáveis, geralmente anéis aromáticos 1,4-dissubstituídos, que tem a função de manter a estabilidade e linearidade do sistema.

Conhecendo assim as características de um homólogo estrutural, pode-se fazer modificações estruturais que possam melhorar a estabilidade de uma mesofase. Para apresentar mesomorfismo discótico, as moléculas também devem apresentar alguns requisitos estruturais, geralmente estruturas na forma de disco, como na representação seguinte:

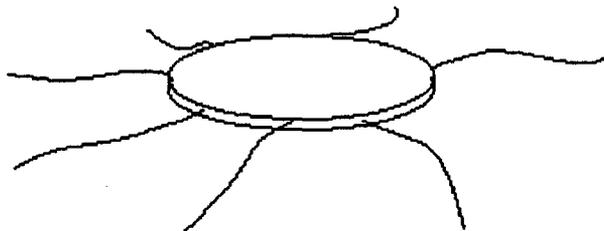


Figura 03 Representação de uma molécula no formato de disco

O disco central geralmente é formado por sistemas aromáticos, condensados ou não, aos quais estão ligados cadeias alquílicas por conexões tipo éter ou éster.

Com relação ao tipo de mesofase dos cristais líquidos calamíticos, estas são classificadas de acordo com a ordem molecular dentro da mesofase. Entre o estado sólido e o líquido isotrópico, pode existir mais de um tipo de mesofase. A isto chamamos de polimorfismo. Cada mesofase corresponde a um determinado arranjo molecular e pode ser observada visualmente através de suas texturas características em um microscópio óptico de luz polarizada.

A mesofase mais simples e, talvez, a mais comum, é a mesofase nemática (N). Nesta mesofase, as moléculas apresentam apenas ordem orientacional de longo alcance em uma direção. Uma representação esquemática desta mesofase é dada na figura 04.

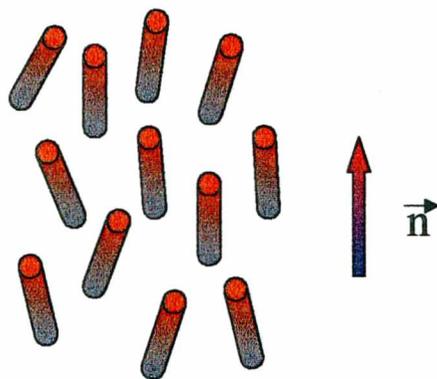


Figura 04. Representação da mesofase nemática, N

O centro de gravidade molecular na fase nemática, é desordenada como em um líquido, mas as moléculas encontram-se orientadas em uma mesma direção, esta direção preferencial é representada por um vetor n chamado de diretor da fase. A fase nemática caracteriza-se pela ordem orientacional de suas moléculas na ausência de correlação posicional.

Quando uma mesofase nemática é obtida a partir de um derivado do colesterol, esta é denominada mesofase colestérica. Quando uma molécula opticamente ativa forma uma mesofase nemática, esta é identificada por mesofase nemática quiral (N^*). Neste arranjo, a direção dos eixos moleculares não será constante e uniforme por toda a amostra. Devido aos centros estereoquímico, as moléculas estarão levemente torcidas, umas em relação às outras, para que se ajustem espacialmente. O resultado é a precessão do diretor (n) através da fase, descrevendo o movimento espiral em hélice de torção dependente, tanto no sentido da quiralidade, quanto de sua posição na molécula. O passo da hélice (H) (figura 05) é definido como sendo a distância longitudinal, na qual o diretor n realiza uma revolução de 360° . Este arranjo helicoidal das moléculas é responsável por propriedades óticas, muito especiais, provoca variação do índice de refração da mesofase. Como a dispersão da onda depende da temperatura, a cor do cristal líquido muda rapidamente num pequeno intervalo de tempo.

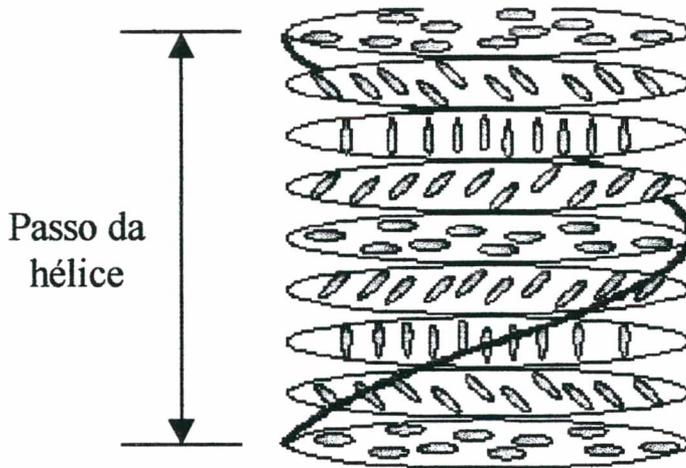


Figura 05. Representação da mesofase nemática quiral, N^*

Quando as moléculas em uma mesofase encontram-se, formando camadas, ocorre a mesofase esmética (S). As fases esméticas possuem maior grau de ordem do que as fases nemáticas, porque estão associadas umas às outras, em forma de camadas. Dependendo da disposição das moléculas dentro das camadas e da inclinação de uma camada em relação às outras, existe uma grande possibilidade de arranjos moleculares, resultando em um grande número de polimorfismo esmético (S_A , S_B , S_C , S_D , S_E , S_F , S_H).

Na mesofase esmética – A (S_A) as moléculas estão arranjadas com seus eixos moleculares orientados na mesma direção e associados em camadas perpendiculares ao vetor diretor (n). Não existe ordem entre as camadas. Uma representação esquemática da mesofase S_A é feita na figura 06. Neste tipo de mesofase são observadas duas texturas características, a homeotrópica e a focal cônica. Na textura homeotrópica as moléculas estão alinhadas perpendicularmente ao feixe de luz, impedindo desta maneira a passagem do mesmo; o que é caracterizado por uma textura preta, quando observado em um microscópio de luz polarizada. A textura focal cônica é consequência do arranjo particular de cada camada de elipse e hipérbole⁴.

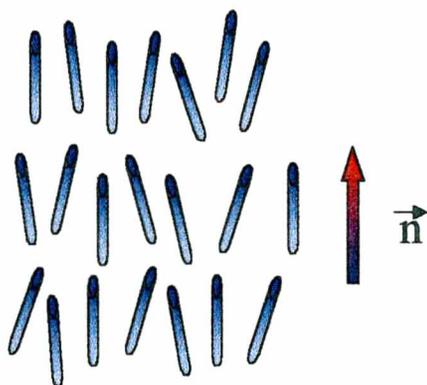


Figura 06. Representação esquemática da fase esméctica A (S_A)

Na mesofase esméctica – B (S_B) as moléculas encontram-se também em camadas, arranjadas paralelamente umas às outras, de forma estruturada em arranjos hexagonais perpendiculares à face plana das camadas. Neste tipo de mesofase, não existe ordem entre uma camada e outra (figura 07). As texturas características desta mesofase são a textura homeotrópica e a mosaico.

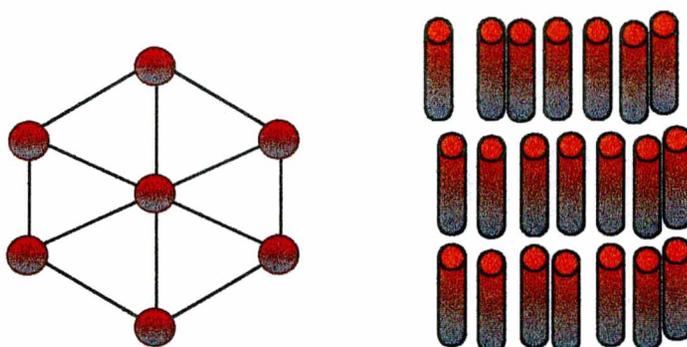


Figura 07. Estrutura da fase S_B mostrando o ordenamento hexagonal dentro das camadas e a sua natureza ortogonal

Na mesofase esméctica – C (S_C), as moléculas encontram-se inclinadas dentro das camadas formando um ângulo θ com o diretor da fase (figura 08). Nesta mesofase a espessura da camada é menor que o comprimento molecular, devido à sua inclinação. As texturas características desta mesofase são a textura schlieren e a focal cônica. É importante observar que quanto menos estruturada for a mesofase, ela vai existir mais

próxima do líquido isotrópico. Sendo assim, no resfriamento é possível se obter a seqüência de mesofase $S_A \rightarrow S_C \rightarrow S_B$, ou seja, ortogonal \rightarrow inclinada \rightarrow ortogonal.

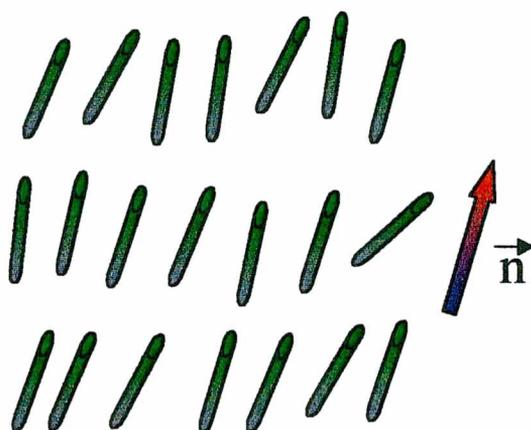


Figura 08. Estrutura da fase S_C mostrando o ordenamento inclinado das moléculas em relação ao plano das camadas

Quando a mesofase esmétrica C é observada em um composto opticamente ativo, ocorre a mesofase esmétrica – C quiral, representada por S_C^* . A quiralidade faz com que ocorra uma torção macroscópica contínua e sobreposta ao eixo de maior anisotropia; como consequência temos uma arquitetura helicoidal.

De acordo com o grau de ordem dentro da mesofase, estas podem ser classificadas em mesofase estruturadas ou não-estruturadas. Os cristais líquidos esmétricos estruturados possuem ordem orientacional e posicional de longo alcance no arranjo das moléculas e formam uma rede bidimensional regular. O mais comum deles é o esmétrico B.

Nos cristais líquidos esmétricos não estruturados, as moléculas dentro das camadas, estão arranjadas ao acaso. Dentre os cristais líquidos esmétricos não-estruturados, destaca-se o esmétrico A e o esmétrico C, por serem as mais comuns. Os tipos de mesofases dos cristais líquidos discóticos, classificam-se de acordo com a ordem das moléculas em forma de discos dentro da mesofase⁵. O polimorfismo discótico deriva dos possíveis arranjos dos discos dentro da mesofase. Os tipos mais comuns de mesofase discótica são:

- **Mesofase Discótica Nemática (N_D)**: as moléculas se encontram ao acaso sem ordem posicional, apresentam somente ordem orientacional. O diretor da fase encontra-se perpendicular ao eixo da maior anisotropia da molécula.
- **Mesofase Discótica Colunar Hexagonal (D_H)**: as moléculas estão dispostas na forma de colunas com arranjo hexagonal. Modificações na disposição molecular podem levar a formação de novos tipos de mesofases como arranjos retangulares (D_R).

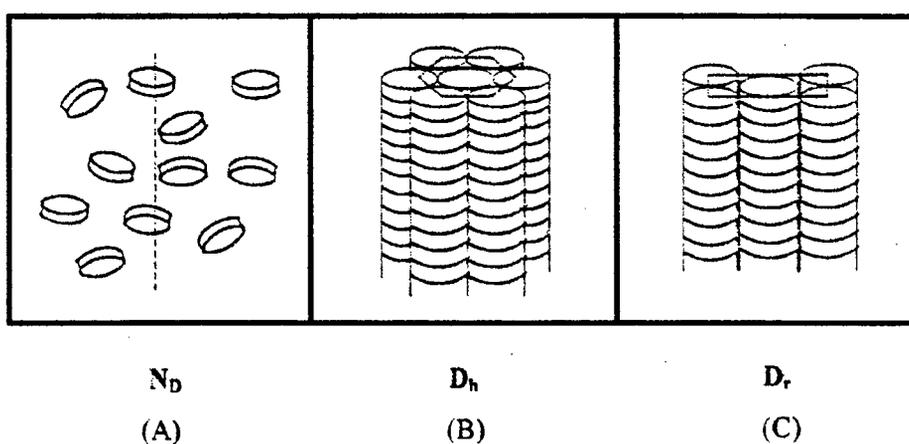


Figura 09. Representação esquemática de variações estruturais das fases discóticas

1.2.1 Aplicações

Desde o descobrimento da estrutura nemática torcida, os cristais líquidos tornaram-se a base para o desenvolvimento de tecnologia dos displays. Os cristais líquidos podem ser usados nos mostradores de relógios de pulso, de calculadoras, de painéis de carros e de aeronaves, de instrumentos analógicos, de computadores, de indicadores de bomba de gasolina e outros.

A mudança de cor num pequeno intervalo de tempo, nos cristais líquidos, colestéricos ou nemáticos quirais é utilizada na detecção de pontos aquecidos em micro circuitos, na medicina, na localização de tumores, etc.

Devido a esta larga aplicação dos cristais líquidos cada vez mais se aplicam os conhecimentos na tentativa de se obterem cristais líquidos com mesofases mais estáveis à temperatura ambiente.

1.2.2 O anel isoxazol

O isoxazol é um composto heterocíclico aromático de cinco membros entre os quais temos um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio. Os átomos de oxigênio e nitrogênio são ligados entre si⁶.

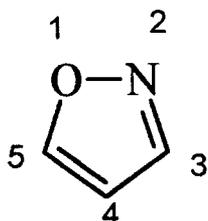


Figura 10. Anel isoxazol

O anel isoxazol pode ser considerado como o furano no qual um carbono α é substituído por um átomo de nitrogênio. Então a relação do isoxazol com o furano é análoga à relação da piridina com o benzeno. A similaridade do anel isoxazol, do furano e da piridina é mais claramente demonstrada pela comparação das estruturas ressonantes para estes heterocíclicos. O sistema isoxazol pode ser representado como várias formas ou estruturas canônicas de ressonância (fig. 11), para a qual sete estruturas fazem importantes contribuições. As estruturas II, III e IV são análogas às estruturas que contribuem para o sistema de anel do furano, e as estruturas V, VI e VII são similares à da piridina. Foi sugerido que o grande momento dipolar dos isoxazóis ($\mu = 2,8$ em benzeno) é devido à contribuição da estrutura VII, entretanto, as contribuições (II – VI) também devem aumentar o momento dipolar esperada pela simples ligação R – O – N.

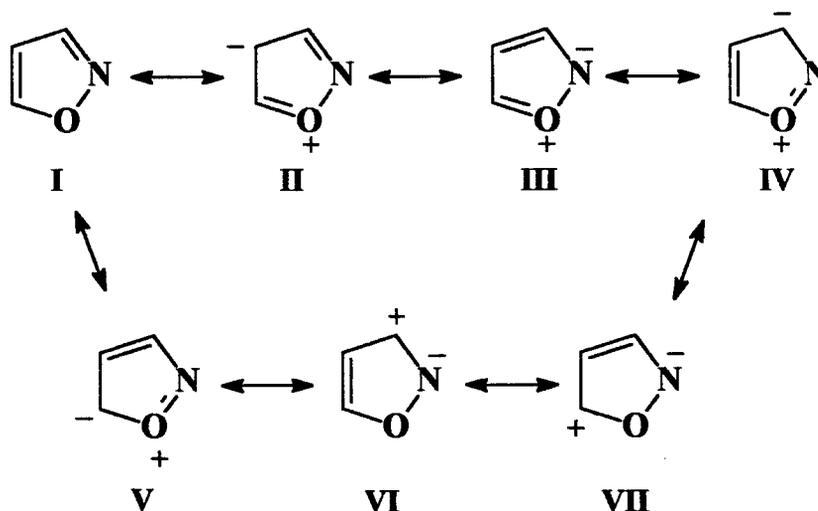


Figura 11. Formas ressonantes do anel isoxazol

Na condição de que todas as sete estruturas canônicas contribuem igualmente para o híbrido de ressonância, o centro de maior densidade eletrônica é o átomo de nitrogênio; e o centro de menor densidade de carga eletrônica, a região próxima ao átomo do carbono 4. Dados experimentais indicam que reagentes nucleófilo reagem preferencialmente com o núcleo isoxazol na posição 4.

Medidas da constante dielétrica, solubilidade e ponto de ebulição de alguns metil e dimetil isoxazóis indicam que estes sistemas com a posição 3 não substituída, são mais altamente associados do que com os metil grupo nesta posição. A explicação para esta observação está na possibilidade de formação de ligação de hidrogênio (figura 12), envolvendo o átomo de hidrogênio e o carbono 3.

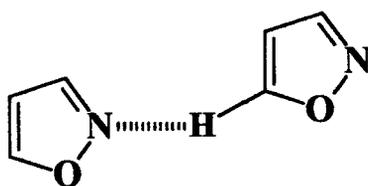
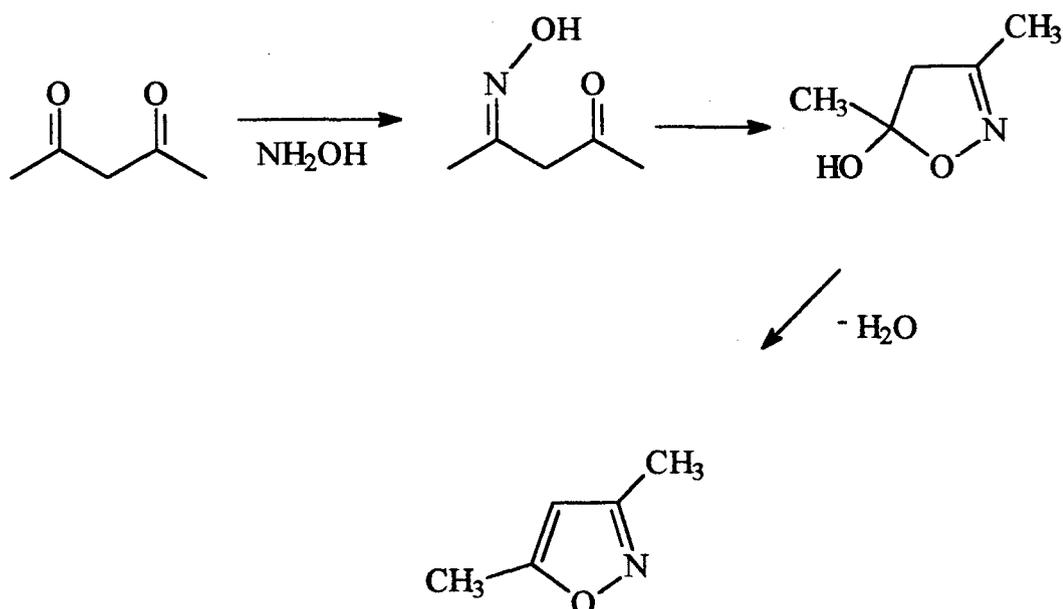


Figura 12. Ligação de hidrogênio no anel isoxazol

Os isoxazóis são incolores, líquidos fracamente básicos, lembrando o cheiro dos piridinos. Possuem ponto de ebulição mais baixo que a piridina (95 – 95,5°), e também são menos solúveis em água. Estes fatos indicam que os isoxazóis são menos polares que as piridinas.

O método mais usado para a preparação do anel isoxazol é a reação com hidroxilamina (esquema 1) com β -dicetonas.



Esquema 1. Formação do anel isoxazol

Por difração de raios-X foi possível determinar comprimento e ângulo de ligação para os átomos constituintes do anel isoxazol⁷.

Tabela 1. Comprimento da ligação

O(1) – N(2)	1,406
N(2) – C(3)	1,339
C(3) – C(4)	1,429
C(4) – C(5)	1,361
C(5) – O(1)	1,351

Tabela 2. Ângulo de ligação (graus) para o anel isoxazol

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

Os derivados do isoxazol possuem aplicação nas mais variadas áreas da ciência. Como exemplos, temos as aplicações de sistemas isoxazóis na farmacologia, com sua unidade presente em penicilinas sintéticas, em esteróides e em outros; na área agrícola, fazem parte de moléculas com aplicação, como herbicidas e fungicidas; também possuem aplicação em condutores orgânicos, em inibidores da corrosão em fluidos, entre outras tantas mais⁸.

1.2.3 Antecedentes da literatura sobre cristais líquidos termotrópicos não-lineares ou bananas

A ferroeletricidade em cristais líquidos foi descrita pela primeira vez em 1975 por Meyer⁹ e colaboradores. Segundo Meyer, somente moléculas quirais que apresentam mesofases inclinadas são susceptíveis a apresentar polarização espontânea, refletindo na ferroeletricidade. Desde então, intensivos estudos foram direcionados para esta área. Mais tarde, verificou-se que o ordenamento molecular em fases inclinadas, também pode gerar a antiferroeletricidade¹⁰.

Recentemente, Takezoe¹¹ e colaboradores descrevem a observação de ferroeletricidade em mesofases esmétricas não quirais, mas que se apresentam fortemente inclinadas, moléculas com geometria tipo banana (figura 13). A ordem polar foi explicada como sendo resultado dos dipolos moleculares, ao longo dos dois lados do eixo molecular simétrico, e ao empacotamento esmétrico das moléculas que são fortemente impedidas de girarem ao redor dos seus eixos de cada camada.

Conseqüentemente, uma rede de compostos com polarização espontânea é formada. A ferroeletricidade obtida é explicada como resultado de uma simetria C_{2V} de um tipo de arranjo molecular. Mais recentemente, demonstrou-se que também estas estruturas podem apresentar a antiferroeletricidade¹².

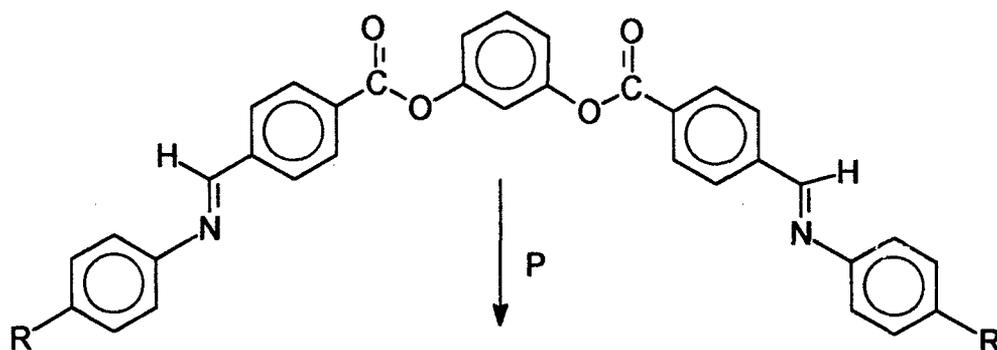


Figura 13. Molécula com geometria tipo banana

O estudo da relação estrutura/comportamento mesomórfico em cristais líquidos não lineares é um dos principais focos de estudos. A incorporação de grupos que alteram simultaneamente linearidade e polaridade do sistema, são facilmente encontrados na literatura. Exemplos disso são os sistemas β -dicetônicos, anel pirazol, anel isoxazol, 1,3,4-oxadiazóis e 1,3,4-tiadiazóis como parte central do núcleo mesogênico, esquema II. Como exemplo, citamos o comportamento mesomórfico do composto [1-(4-n-deciloifenil)-3-X-(fenil)propano-1,3-diona]¹³ e seus derivados pirazóis e isoxazóis Tabela 3.

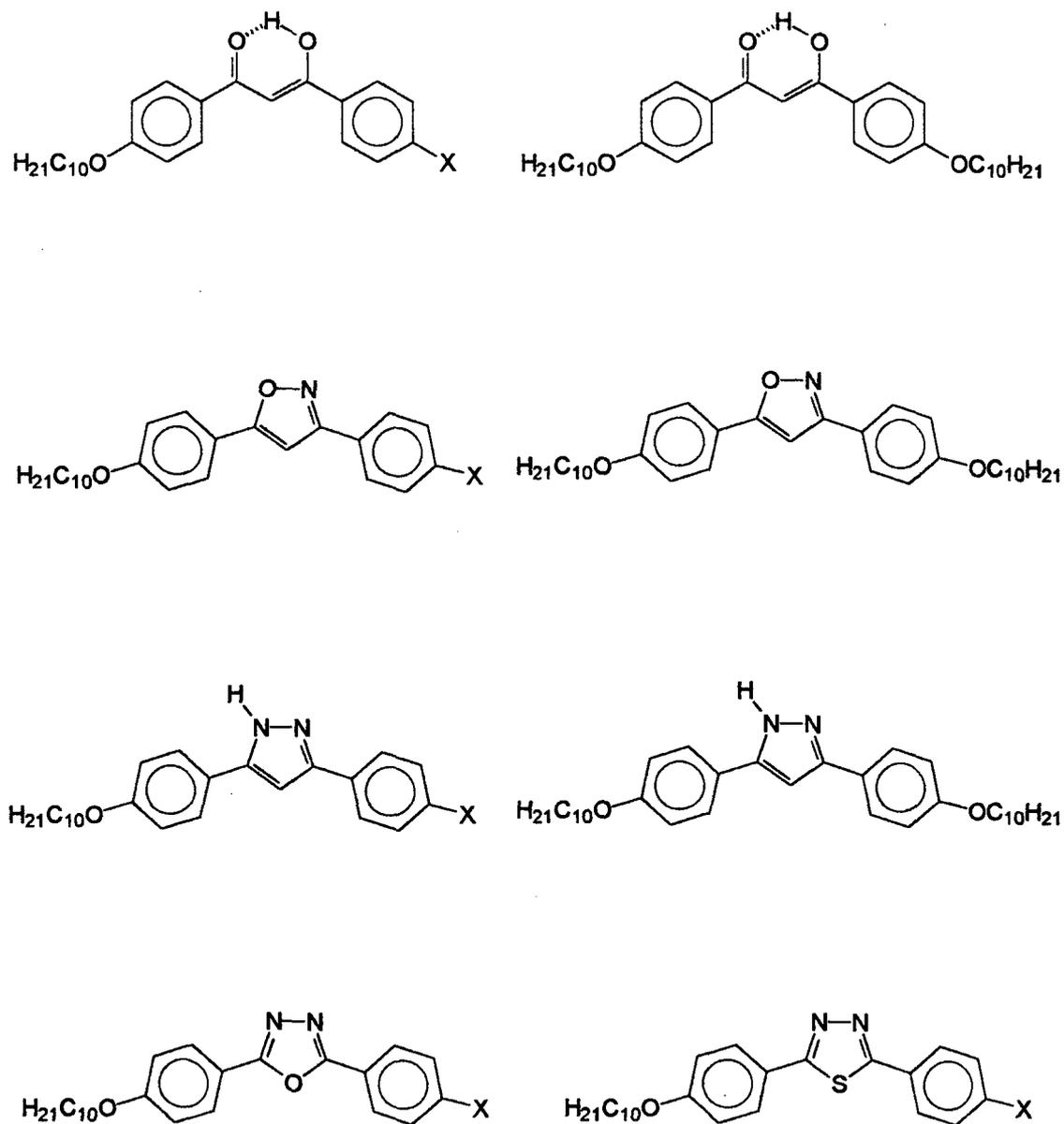
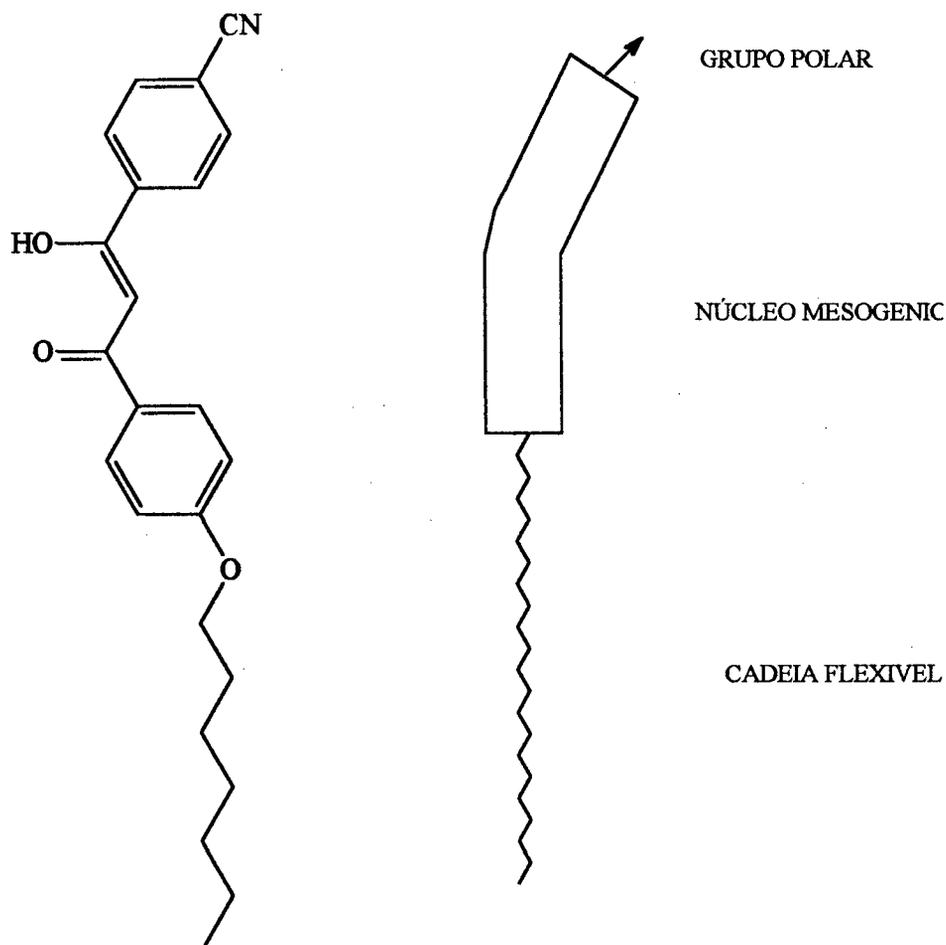


Tabela 3 Comportamento mesomórfico em relação ao Grupo X para derivados β -dicetonas (1), pirazóis (2) e isoxazóis (3)

COMPOSTO	X	TRANSIÇÃO	T°C
1 ^a	H	Cr-I	49.1
1b	CH ₃ O	Cr-I	69.6
1c	Cl	Cr-I	81.5
1d	Br	Cr-I	89.4
1e	CN	Cr ₁ -Cr ₂	46.7
		Cr ₂ -I	82.6
		I-S _A	66.0
2 ^a	H	Cr-I	90.5
2b	CH ₃ O	Cr-S _A	106.7
		S _A -I	180.9
2c	Cl	Cr ₁ -Cr ₂	99.0
		Cr ₂ -S _A	154.1
		S _A -I	221.7
2d	Br	Cr ₁ -Cr ₂	112.7
		Cr ₂ -S _A	163.3
		S _A -I	224.0
2e	CN	Cr-S _A	159.9
		S _A -I	186.0
3 ^a	A	Cr-I	98.0
		I-S _A	93.0
		S _A -Cr	90.7
3b	CH ₃ O	Cr-N	101.6
		N-I	152.5
3c	Cl	Cr ₁ -Cr ₂	94.5
		Cr ₂ -S _A	97.4
		S _A -I	175.2
3d	Br	Cr ₁ -Cr ₂	77.0
		Cr ₂ -S _A	112.3
		S _A -I	186.7
3e	CN	Cr ₁ -Cr ₂	64.8
		Cr ₂ -Cr ₃	77.7
		Cr ₃ -S _A	91.8
		S _A -I	183.6

Para os compostos que apresentam como conexão central a unidade β -dicetona somente, observou-se mesomorfismo em compostos que possuíam o grupo $X=CN$. Este composto apresenta fase esmética A, a qual pode ser atribuída ao forte momento dipolar do grupo ciano, o qual é conhecido por favorecer um arranjo anti-paralelo dos dipolos da molécula¹⁴, formando uma mesofase esmética. O empacotamento proposto para esta mesofases é dito interdigitada (figura 14).



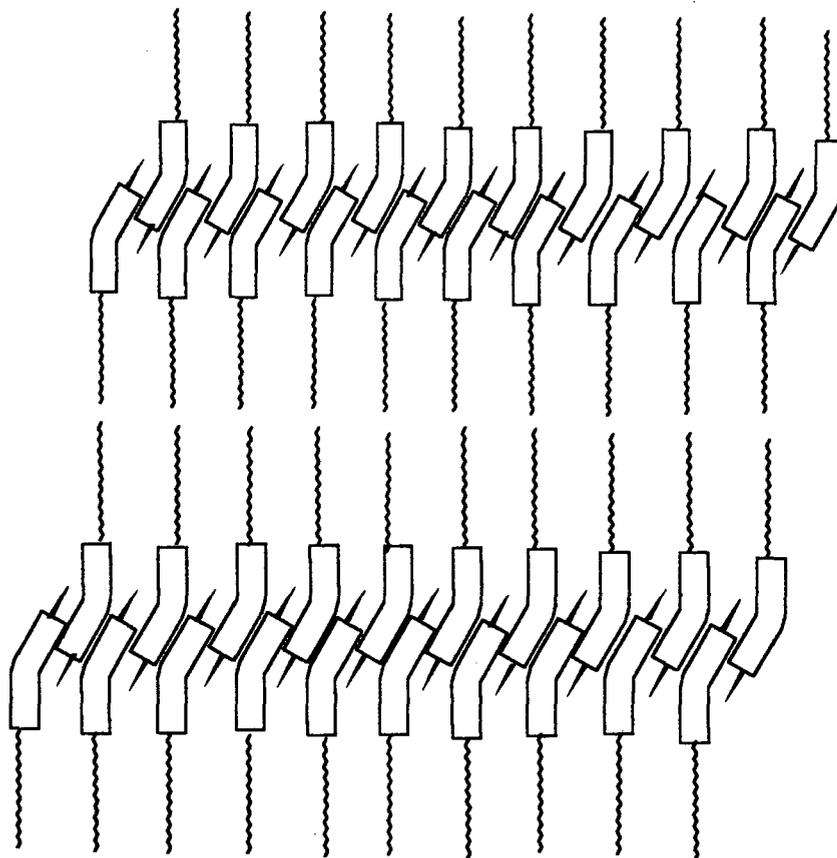


Figura 14. Representação do empacotamento interdigitado das moléculas

Para os compostos que apresentam o anel pirazóis como conexão central, todos apresentaram o comportamento mesomórfico. Observa-se a formação de mesofase esméctica A enantiotrópica com textura típica homeotrópica e focal cônica.

Similarmente, todos os isoxazóis estudados exibiram mesomorfismo, demonstrando mesofase esméctica A e nemática. Comparando-se as conexões, observamos um aumento no caráter mesogênico dos derivados na seqüência β -dicetona, pirazol e isoxazol. Este comportamento é atribuído ao aumento do caráter conjugação do sistema e a seu alto momento dipolar, introduzido pelos heteroátomos. Acrescentando a isto, em contraste as β -dicetonas, apresentam uma geometria

inadequada para a formação de mesofases com maior desvio da linearidade¹⁵ (figura

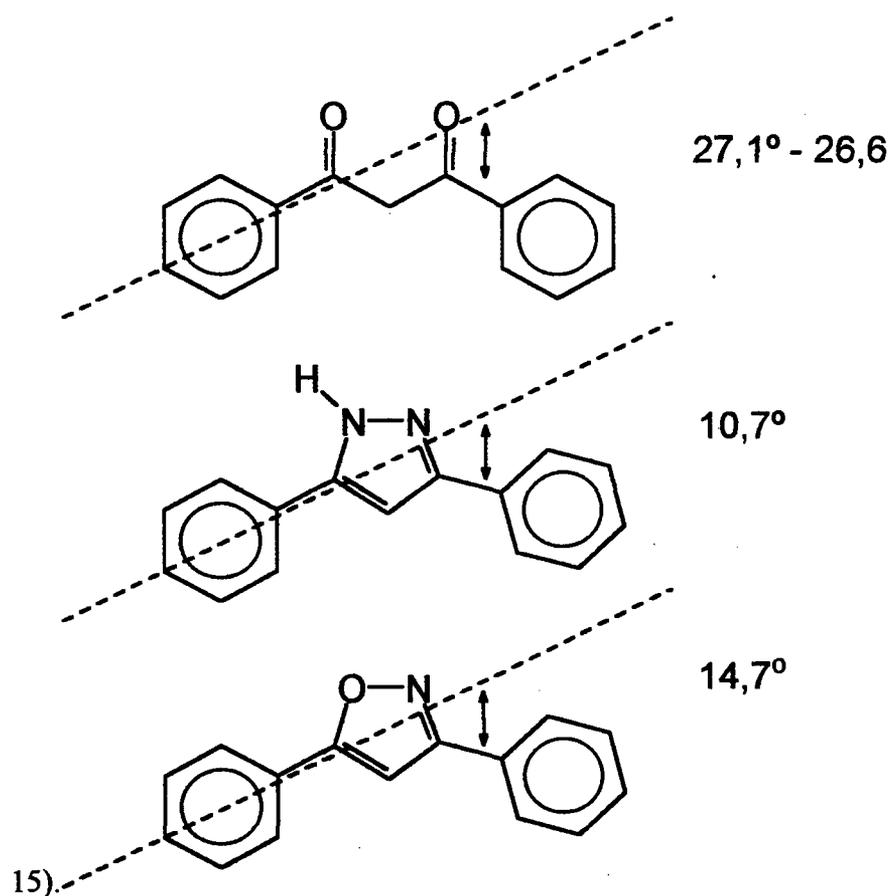


Figura 15. Desvio na linearidade de β -dicetona, anel pirazol e anel isoxazol

1.2.4 Antecedentes da literatura sobre cristais líquidos termotrópicos bimesógenos

Inicialmente foi considerado que os cristais líquidos com baixa massa molar tinha que ser formado por moléculas possuindo um único núcleo semi-rígido, ligado a duas cadeias alquílicas¹⁶. Isto não é mais aceito na literatura. Atualmente existem estruturas moleculares não-convencionais, que promovem o estado líquido cristalino¹⁷. Uma de particular interesse é a dos cristais líquidos diméricos, que consistem em dois grupos mesogênicos juntados por um espaçador flexível. O interesse nesta classe de sistemas mesogênicos não é somente de sua habilidade de atuar como compostos modelos de cristais líquidos poliméricos com cadeias principais semi-flexíveis, mas

também de diferenciar suas propriedades em relação aos cristais líquidos de baixa massa molar. É bem sabido que cadeias alquílicas terminais longas¹⁸ promovem comportamento esmétrico, e que a flexibilidade da conexão central também pode favorecer este comportamento.

Com o objetivo de relacionar o comportamento mesomórfico com o comprimento da conexão central, um grande número de bimesógenos tem sido preparado. Luckhurst e colaboradores²², descrevem a síntese e o comportamento mesomórfico apresentados pelos compostos α,ω -bis(4-*n*-alquilanilinabenzilidina-4'-oxi)alcanos (figura 16).

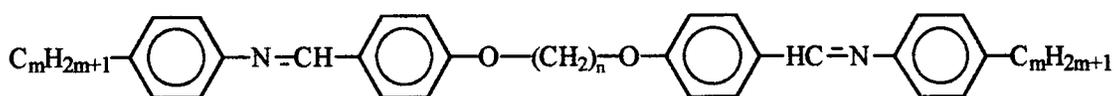


Figura 16. Dímero α,ω -bis(4-*n*-alquilanilinabenzilidina-4'-oxi)alcanos

Estes compostos são considerados diméricos análogos aos compostos N-(4-*n*-alcoxibenzilidina)-4'-*n*-alquilamilina (figura 17).

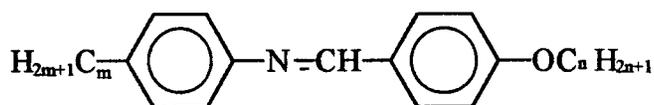


Figura 17. Monômero N-(4-*n*-alcoxibenzilidina)-4'-*n*-alquilamilina

As séries homólogas do composto α,ω -bis(4-*n*-alquilanilinabenzilidina-4'-oxi)alcanos, são mais comumente representadas pelo simbolismo *m.O_nO.m* e suas propriedades são comparadas com os homólogos das séries compostas N-(4-*n*-alcoxibenzilidina)-4'-*n*-alquilamilina, cujo simbolismo é *n.O.m*. O "*n*" representa o número de carbono da cadeia alcoxi e o "*m*" o número de átomos de carbono da cadeia alquílica, "*O*" representa o núcleo rígido do sistema. Estes dímeros apresentam um rico polimorfismo, sendo suas mesofases caracterizadas por microscopia de difração de raios-X. O polimorfismo depende fortemente do comprimento das cadeias terminais e do espaçador¹⁹.

Resultados confirmam a semelhança do comportamento mesomórfico dos cristais líquidos diméricos, ao comportamento mesomórfico dos cristais líquidos monoméricos, segundo o qual, compostos com cadeias alquílicas terminais pequenas, apresentam mesomorfismo nemático^{20,21}, as quais quando têm seu tamanho aumentado, promovem comportamento esmétrico²², fato também observado quando o mesmo acontece com o tamanho do comprimento do espaçador semi-flexível²³.

A figura 18 mostra a dependência das temperaturas de transição em relação à variação do núcleo flexível, para os compostos da série 10.OnO.10, onde se observa claramente que o ponto de fusão sofre uma queda com o aumento do tamanho do espaçador²⁴.

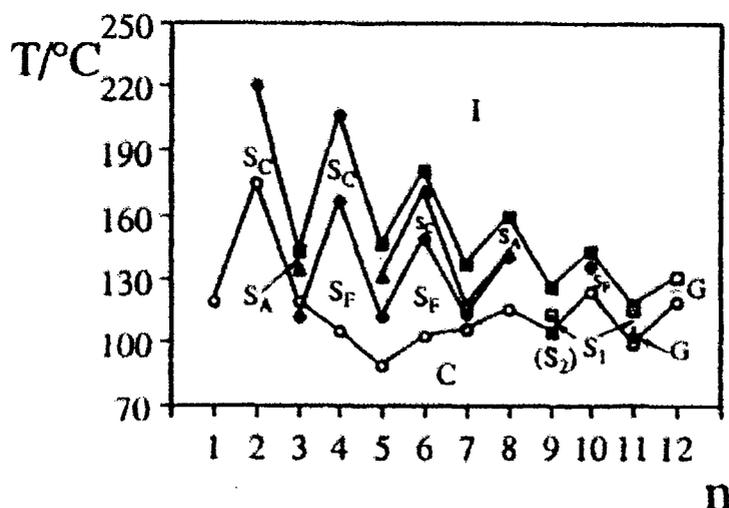
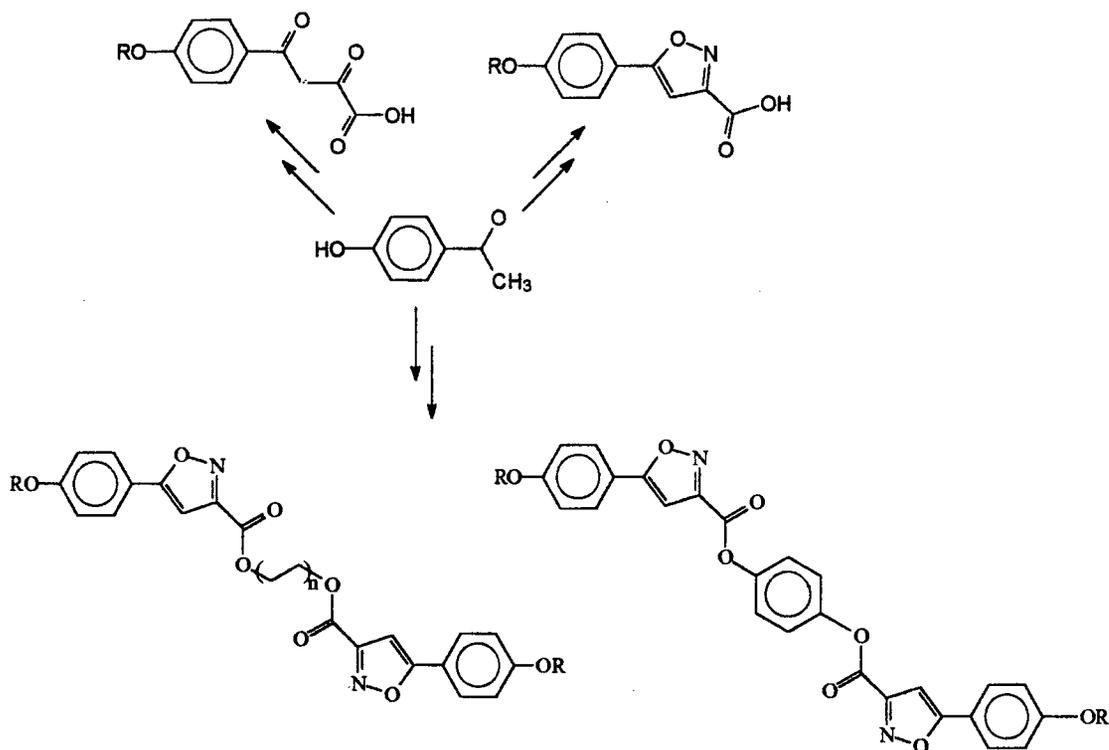


Figura 18. Dependência das temperaturas de transição para a série 10.OnO.10

1.3 Objetivos

O comportamento mesomórfico dos Cristais Líquidos Calamíticos está relacionado a fatores estruturais e eletrônicos que são características de cada sistema. Baseados em características estruturais, foram sintetizados séries de compostos com o intuito de possibilitar a ampliação do conhecimento das relações estrutura propriedades de cristais líquidos convencionais^{25,26}. Estruturalmente, estes compostos diferem ou na conexão

central, β -dicetona ou anel isoxazol 3,5-dissubstituído ou no comprimento da unidade de conexão flexível^{27,28,29,30}. O esquema 3 apresenta as estruturas alvo deste trabalho



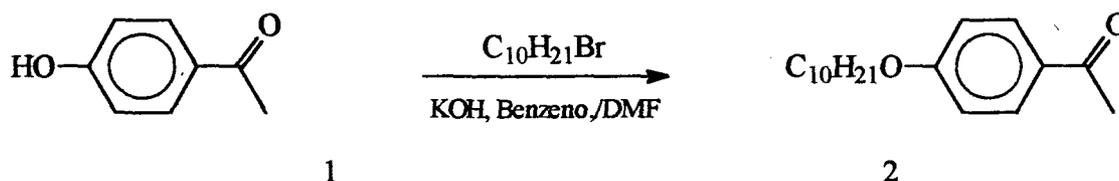
Esquema 3. Representação esquemática dos compostos dos derivados da 4-hidroxiacetofenona a serem preparados

CAPÍTULO II

RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Síntese do 4-decanoxiacetofenona (2), composto precursor de cristais líquidos

A reação 1 mostra a metodologia sintética utilizada para a preparação do composto 4-decanoxiacetofenona (2), precursor adequado para a obtenção de cristais líquidos. Partindo da 4-hidroxiacetofenona em médio básico, é possível introduzir uma cadeia alifática mediante uma reação de alquilação com um haleto de alquila, com rendimentos superiores a 80%^{31,32}. Este composto, é um reagente precursor importante na síntese de cristais líquidos, apresenta uma dissubstituição 1,4 colinear, sendo que um dos substituintes é um grupo alifático terminal de cadeia longa, responsável pela flexibilidade necessária das moléculas geradoras de mesomorfismo. O outro é um grupo funcional carbonila que fornece um grande leque de reações químicas, possibilitando sua interconversão em outros grupos funcionais necessários para a síntese de cristais líquidos.

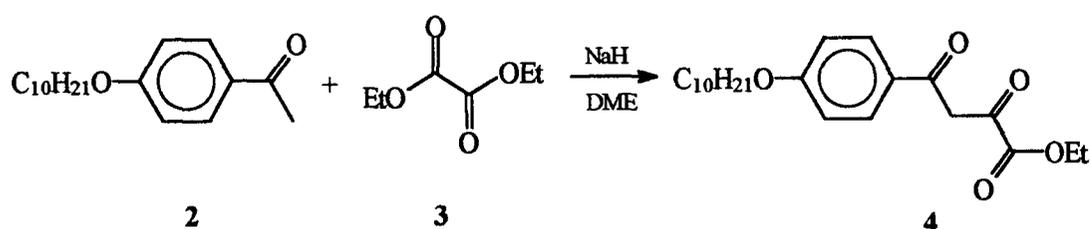


Reação 1. Preparação da 4-decanoxiacetofenona

A caracterização estrutural deste composto foi realizada mediante espectroscopia de IV, onde se observam bandas características para os grupos metilênicos da cadeia alifática ($\nu_{\text{C-H}}$ 2968, 2860 cm^{-1}); do grupo carbônica ($\nu_{\text{C=O}}$ 1676 cm^{-1}) e do grupo éter ($\nu_{\text{C-O-C}}$ 1256 cm^{-1}).

2.2 Síntese da 1-(4-decanoxifenil)-3-etilcarboxipropano-1,3-diona, precursor de cristais líquidos (4)

O composto 4 é um precursor importante na perseguição de nossos objetivos. Pode ser obtido com rendimentos de 70% mediante da reação de monocondensação entre a alcoxiacetofenona e um diéster, oxalato de dietila, em razão molar 1:1 (esquema V).



Reação 2. Preparação do composto 1-(4-decanoxifenil)-3-etilcarboxipropano-1,3-diona (4)

A identificação estrutural deste composto foi realizada pôr técnicas espectroscópicas de IV, ^1H RMN e ^{13}C RMN. O espectro de IV, do composto 4 apresenta bandas características atribuídas aos grupamentos, hidroxila, ν_{OH} 3446 cm^{-1} e dupla ligação C=C, em $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1602 cm^{-1} da forma enólica, carbônilas em $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1732 cm^{-1} e a presença de grupos metilênicos da cadeia alifática em $\nu_{\text{C-H}}$ 2924 e 2856 e 720 cm^{-1} .

No espectro de ^1H RMN (200MHz, CDCl_3) (figura 18), observa-se em 15,40 ppm uma banda larga, atribuída ao hidrogênio da ligação de hidrogênio intramolecular da forma enólica. Um dublete a 7,9 ppm de integração dois, e uma constante de acoplamento, $J=8,9\text{ Hz}$, atribuídos aos hidrogênios aromáticos vizinhos a carbônila. Um dublete a 7,02 ppm com integração um, atribuído ao hidrogênio metínico da forma enólica. Em 6,95 ppm um dublete de integração dois e constante de acoplamento, $J=8,9\text{ Hz}$, atribuído aos hidrogênios aromáticos vizinhos à cadeia alifática. Um quarteto em 4,39 ppm, com integração dois, e constante de acoplamento, $J=7,16\text{ Hz}$, dos hidrogênios metilênicos ligados ao grupo éster. Em 4,03 ppm um triplete de integração dois, com $J=6,5\text{ Hz}$, atribuídos aos hidrogênios metilênicos ligado ao oxigênio fenólico.

Em 1,8 ppm um quinteto de integração dois, correspondente aos hidrogênios do segundo carbono metilênico da cadeia alifática. Na região de 1,60-1,10 ppm um multiplete de integração 17 atribuído aos hidrogênios restantes da cadeia alifática e a metila do grupamento éster. Em 0,87 ppm um triplete de integração três, correspondente a metila da cadeia alifática. A presença de um quarteto em 4,39 ppm e triplete sobreposto na região entre 1,60-1,10 ppm, são evidências de que houve a monocondensação.

O espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) em $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, (figura 19) confirma a estrutura do composto, observam-se oito sinais atribuídos aos oito carbonos de tipo sp^2 (190,34; 167,98; 163,99; 162,50; 130,29; 127,40; 114,64; 97,71 ppm), dois sinais em 68,41 e 62,46 ppm atribuídos aos carbonos sp^3 ligados aos átomos de oxigênios do grupo éster e éter respectivamente, os oito sinais restantes são atribuídos aos carbonos sp^3 (31,86; 29,51; 29,29; 29,03; 25,93; 22,65 e 14,09 ppm).

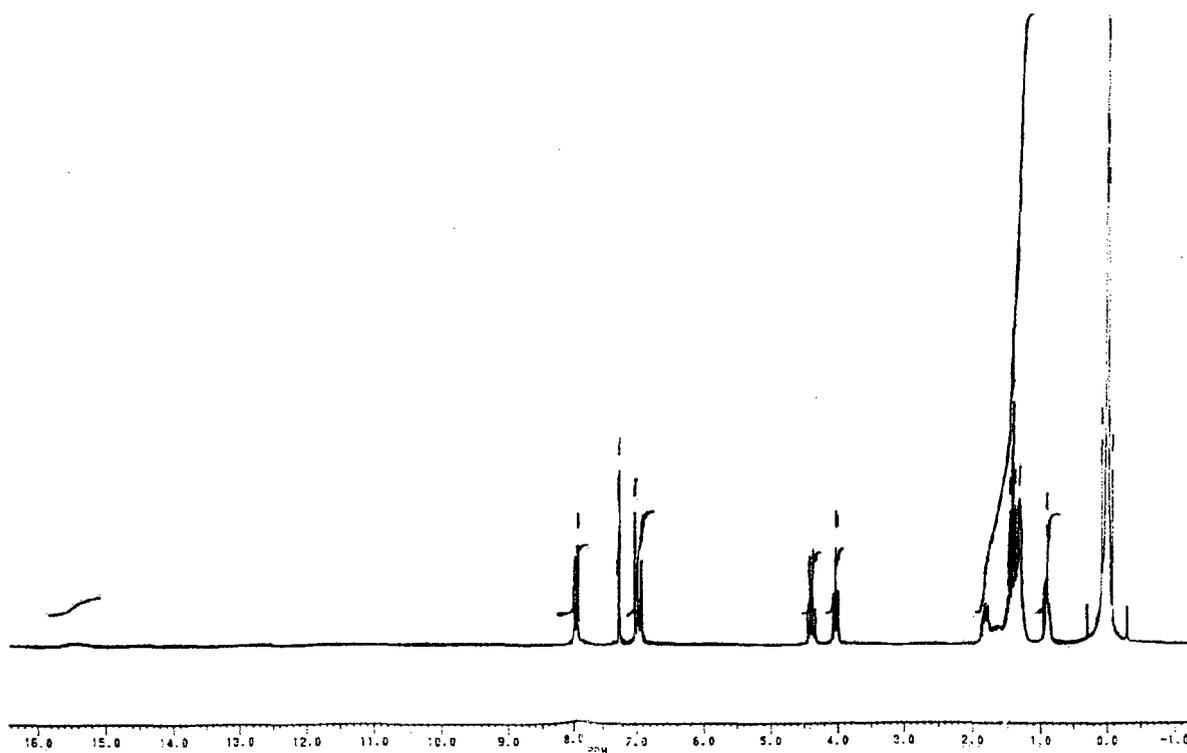


Figura 19. Espectro de ^1H RMN (200MHz, CDCl_3) do 1-(4-decanoxifenil)-3-tilcarboxipropano 1,3-diona (4)

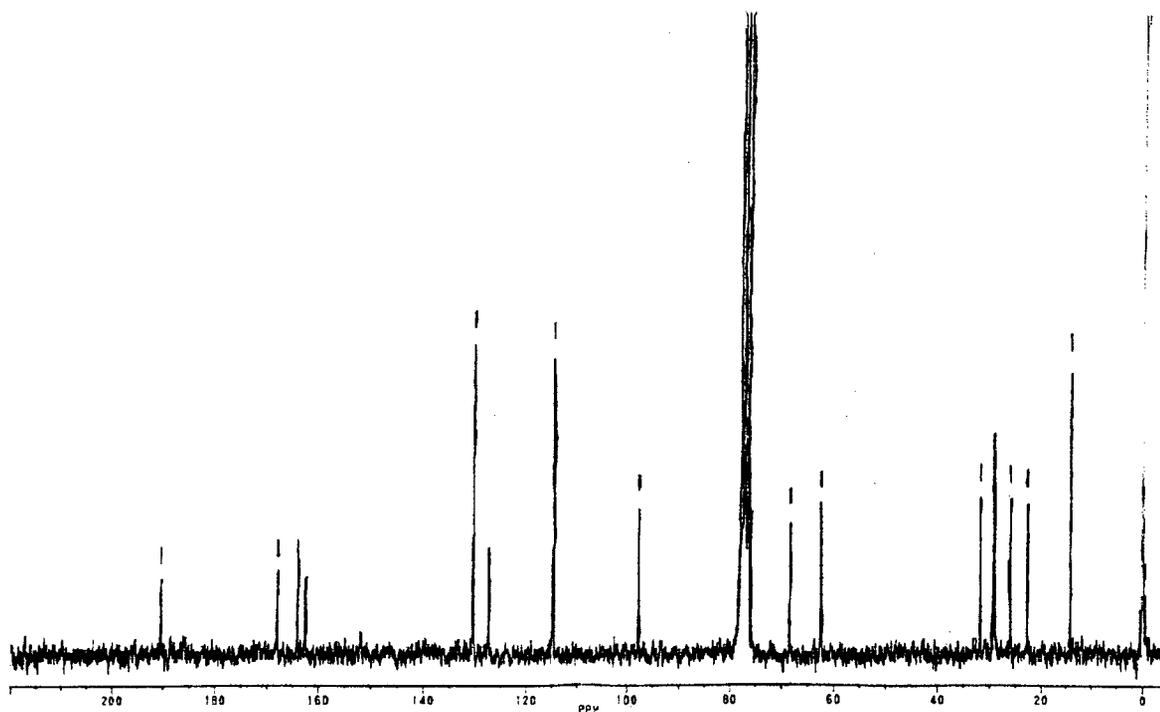
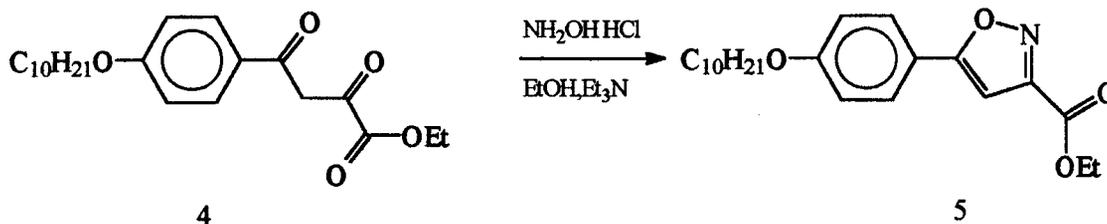


Figura 20. Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do 1-(4-decanoxifenil)-3-ethylcarboxipropano-1,3-diona (4)

2.3 Síntese e caracterização do 3-ethylcarboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol (5)

A preparação do heterocíclico isoxazol foi realizada por métodos conhecidos e clássicos descritos na literatura. O método mais utilizado é a reação de uma β -dicetona com hidroxilamina que leva a formação do heterocíclico isoxazol³³⁻³⁵ (reação 3).



Reação 3. Método de obtenção do anel isoxazol

Geralmente, a reação de hidroxilamina com β -dicetonas não simétricas leva à formação uma mistura de regioisômeros do heterocíclico isoxazol, devido ao ataque da hidroxilamina em um ou outro tautômero enólico³⁶. No entanto, neste trabalho, o isoxazol obtido a partir de seu respectivo éster fornece um único regioisômero com bons rendimentos, 88%. A obtenção de um único regioisômero pode ser explicada devido a presença de um grupo retirador de elétrons, carboxi, em posição α à carbônila o que deixa a carbônila ativada, isto é, a torna mais eletrofílica. A confirmação da presença de um único regioisômero é confirmada pela presença de um único sinal em 6,78 ppm para o hidrogênio metínico do anel isoxazol no espectro de ^1H RMN.

A identificação estrutural dos compostos preparados pôr este método foi realizada por técnicas espectroscópicas de IV e RMN. No espectro de IV para o composto 5, observam-se bandas características a $\nu_{\text{C-H}}$ 2924 e 2854 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupamentos CH_3 e CH_2 da cadeia alifática. Também é possível atribuir as bandas do grupo carbônila, $\nu_{\text{C=O}}$ 1724 cm^{-1} e do grupo imino do anel isoxazol em $\nu_{\text{C=N}}$ 1614 cm^{-1} . Seu espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) (figura 21) apresenta em 7,71 ppm um dublete de integração dois, com $J=8,7$ Hz, atribuídos aos hidrogênios aromáticos ortos ao anel isoxazol. Em 6,96 ppm um dublete de integração dois, com $J=8,7$ Hz, atribuídos aos hidrogênios aromáticos meta, ao anel isoxazol. Em 6,78 ppm um singlete de integração um, atribuído ao hidrogênio metínico do anel isoxazol. Em 4,46 ppm um quarteto de integração dois, com $J=7,14$ Hz, atribuídos aos hidrogênios metilênicos do grupo etila do éster. Em 3,99 ppm um triplete de integração dois, atribuído aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática ligada ao átomo de oxigênio fenólico. Em 1,8 ppm um quinteto de integração dois, atribuídos aos hidrogênios metilênicos β ao átomo de oxigênio fenólico. Entre 1,6-1,2 ppm um multiplete de integração 17, atribuídos aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática restantes e hidrogênios da metila do grupo éster. Em 0,89 ppm um triplete de integração três, atribuídos aos hidrogênios do grupo metila terminal da cadeia alifática.

O espectro de ^{13}C RMN (200 MHz, DMSO) (figura 21) apresenta oito sinais atribuídos aos carbonos de tipo sp^2 (171,73; 161,11; 160,11; 156,81; 127,47; 119,09; 114,94 e 98,35 ppm). Também mostram dois sinais em 68,17 e 62,05 ppm atribuídos aos carbonos do tipo sp^3 ligados ao átomo de oxigênio do grupo éster e éter

respectivamente. Além destes, há sete sinais atribuídos aos carbonos de tipo sp^3 restantes (31,69; 29,06; 28,96; 25,88; 22,53; 14,09 e 14,00 ppm).

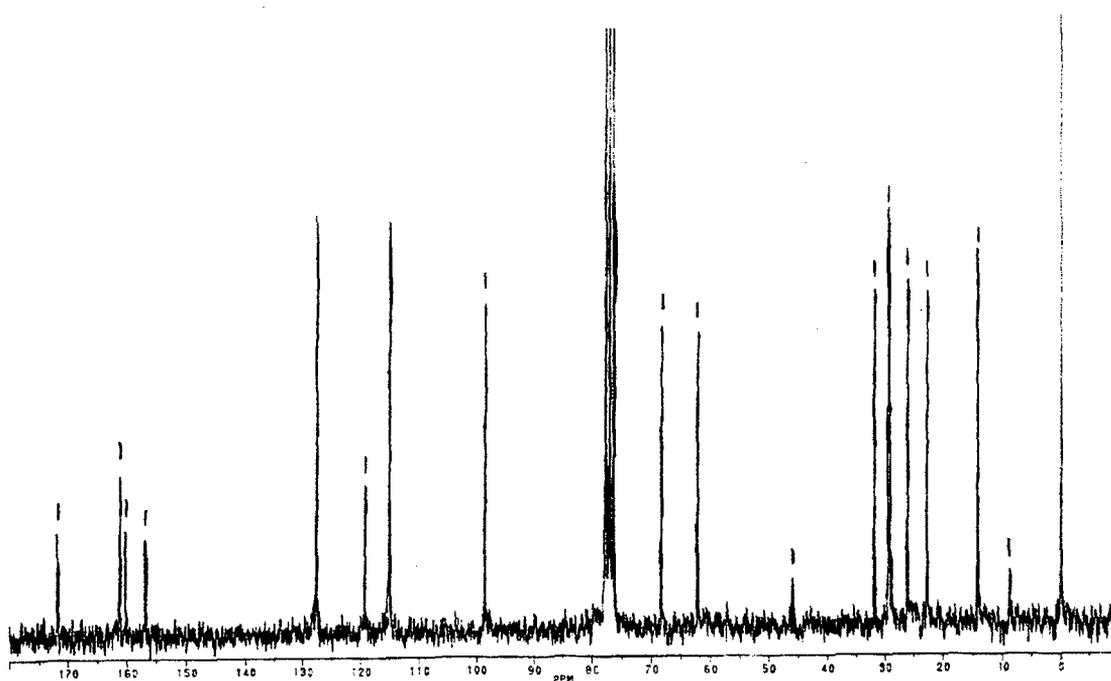
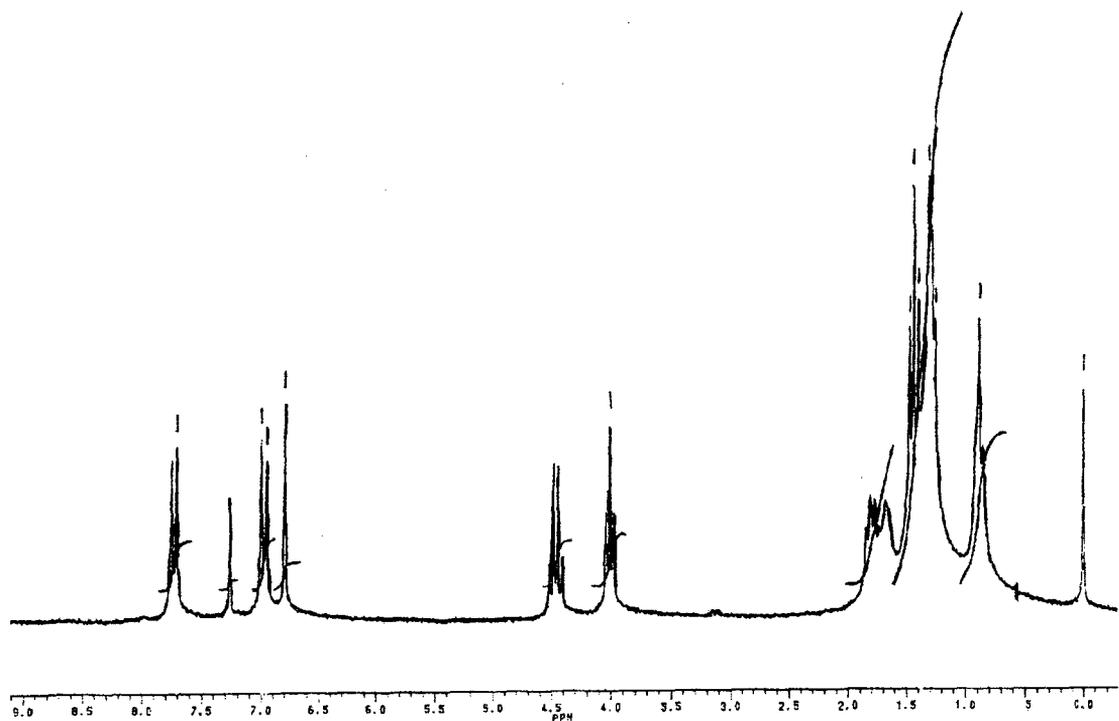
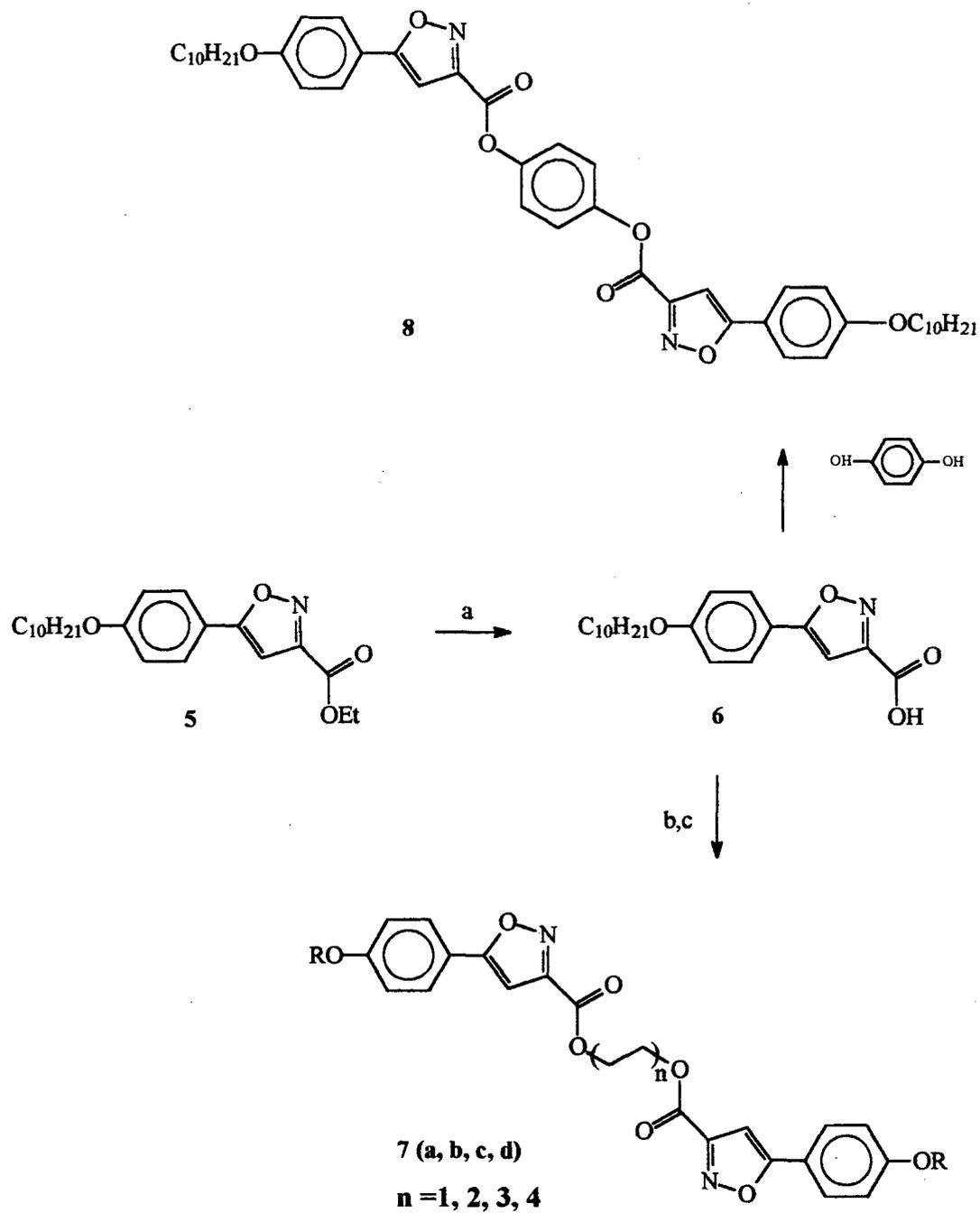


Figura 21. Espectros de ^1H RMN (200MHz, CDCl_3) e ^{13}C RMN (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do 3-etilcarboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol (5)

2.4 Síntese e caracterização do composto α,ω -bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]alcanos (7 a, b, c, d e 8)

Os resultados promissórios encontrados para os esteres alifáticos dos fenilisoxazóis nos incentivaram a obtenção de compostos bimesôgenos²², visando um melhor entendimento do mesomorfismo de anéis pentagonais, bem como estudar a influência de um espaçador flexível e de um espaçador rígido entre as unidades mesogênicas. Portanto, foram sintetizados compostos que contêm duas unidades rígidas de fenilisoxazol, separadas por um espaçador flexível de grupos metilênicos, ou por um espaçador não-flexível, o anel benzênico. O esquema 4 mostra a rota sintética utilizada para a preparação dos compostos bimesôgenos.



(a) = KOH, EtOH/H₂O, H⁺ (b) = SOCl₂, refluxo (c) = diol, piridina

Esquema 4. Rota sintética para os compostos α,ω -bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]alcanos (7 a, b, c, d) e α,ω -bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]benzeno (8)

Hidrolizando o éster (5), sintetizado anteriormente em meio básico sob refluxo, KOH e solução etanol/H₂O, seguida de acidificação fornece o ácido carboxílico desejado, com rendimento 88%.

A confirmação estrutural do ácido 3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol (6) foi feita pôr análise espectroscópica de IV e ¹H RMN. O espectro de infravermelho (KBr) confirma a presença do ácido carboxílico, mostrando uma banda larga, característica do estiramento do grupo hidroxila, ν_{OH} , na região de 3440 cm⁻¹ a 2500 cm⁻¹ e a correspondente banda de estiramento do grupo carbônica, $\nu_{C=O}$, em 1734 cm⁻¹. Além das bandas correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico, C-H, do grupos metilas e metilênicos da cadeia alifática em ν_{C-H} 2956 e 2850 cm⁻¹, e da banda do grupo imino, $\nu_{C=N}$, do anel isoxazol, em 1614 cm⁻¹. No espectro de ¹H RMN observa-se o desaparecimento das sinais correspondentes do grupamento etila do éster, em 4,46 ppm e 1,8 ppm.

O ácido carboxílico livre foi tratado com cloreto de tionila por uma hora sob refluxo, e posteriormente submetido à reação de diesterificação com os respectivos α , ω -alcanodióis ou p-hidroquinona. Em todos os casos isolou-se os diésteres correspondentes, caracterizados por análises espectroscópicas de IV, ¹H RMN e ¹³C RMN.

Para o composto 1,2-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]etano (7a), o espectro de IV apresentou banda intensa na região de 1248 - 1200 cm⁻¹, atribuída a uma deformação axial assimétrica do sistema, ν_{C-O-C} , do grupo éster, além das bandas correspondentes à cadeia alifática (ν_{C-H} 2918, 2850 cm⁻¹) e do estiramento carbônica ($\nu_{C=O}$ 1730 cm⁻¹). No espectro de ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃), observa-se em 7,73 ppm um dublete de integração dois e constante de acoplamento J=8,8 Hz, atribuído aos hidrogênios aromáticos orto ao anel isoxazol. Em 6,97 ppm um dublete de integração dois e constante de acoplamento J=8,8 Hz, atribuído aos hidrogênios aromáticos meta ao anel isoxazol. Em 6,80 ppm um singlete de integração um, atribuído ao hidrogênio metílico do anel isoxazol. Em 4,76 ppm um singlete de integração um, atribuído aos hidrogênios metilênico do carbono ligado ao átomo oxigênio do grupo éster. Em 4,00 ppm um triplete de integração dois e constate de acoplamento J=6,5 Hz, atribuído aos hidrogênios metilênico, grupo ligado ao átomo de oxigênio do grupo fenólico. Em 1,78 ppm um multiplete de integração dois, atribuído aos hidrogênios β da cadeia alifática

ligada ao átomo oxigênio fenólico. Entre 1,6-1,2 ppm um multiplete de integração 14, atribuídos aos hidrogênios metilênicos restantes da cadeia alifática. Em 0,88 um triplete de integração três e constante de acoplamento $J=7,9$ Hz, atribuído aos hidrogênios do grupo metila da cadeia alifática. A figura 21 mostra o espectro de ^{13}C RMN (50 MHz, CDCl_3), em que se observam 17 sinais dos quais oito correspondem a oito carbonos com hibridização sp^2 diferentes, entre a região de 172,91 e 98,46 ppm, sendo que o sinal em 172,91 ppm é atribuído ao carbono da carbôn timer, os demais sinais em 161,41; 159,89; 158,02; 127,65; 119,00; 115,00; e 98,46 ppm atribuídos aos carbonos do anel aromático e do anel isoxazol. Em 68,24 e 63,16 ppm encontram-se os sinais dos carbonos do tipo sp^3 ligados aos átomos de oxigênio do grupo éster e fenólico respectivamente. Na região do campo alto do espectro, observam-se sete sinais atribuídos aos nove átomos de carbonos do tipo sp^3 da cadeia alifática, sendo que dois deles se equivalem. O sinal em 14,08 ppm corresponde ao carbono metílico terminal.

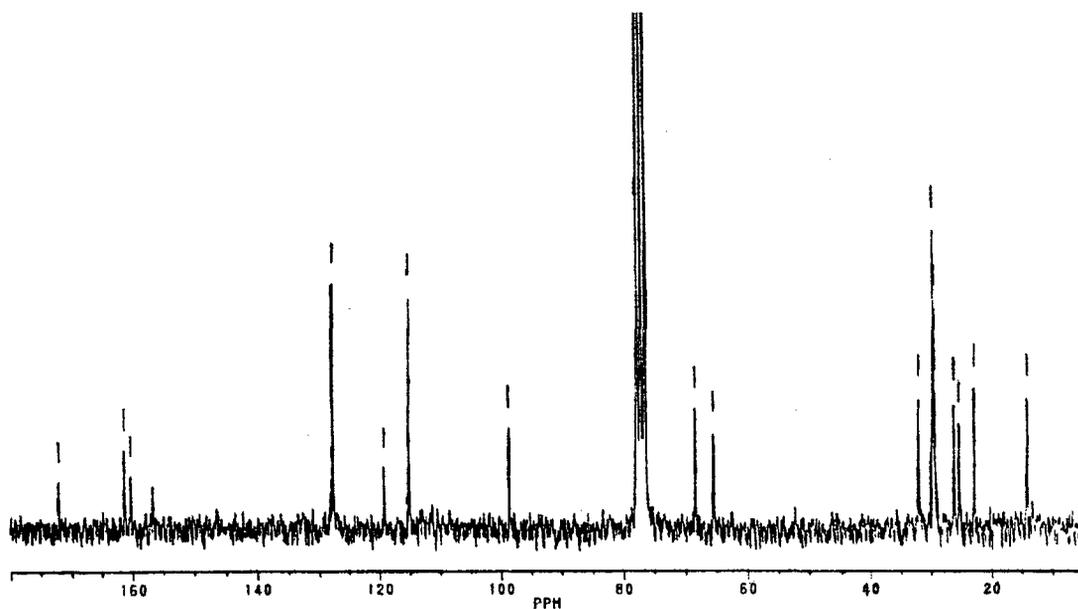


Figura 22. Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do 1,2-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]etano (7 a)

Os compostos 1,4-bis[3-carboxi-5-(decanoxifenil)isoxazol]butano (7b), 1,6-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]hexano (7c) e 1,8-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]octano (7d) também foram caracterizados por técnicas espectroscópicas convencionais, sendo seus espectros de infravermelho muito similares,

apresentaram bandas característica para os estiramentos simétrico e assimétricos, C-H, da cadeia alifática ($\nu_{\text{C-H}}$ 2920, 2850 cm^{-1}), uma banda intensa do estiramento da carbônica, $\nu_{\text{C=O}}$ em 1734 cm^{-1} , a banda característica atribuída ao grupo imino do anel isoxazol, $\nu_{\text{C=N}}$ em 1612 cm^{-1} e uma banda intensa na região de 1248 - 1200 cm^{-1} , atribuída a uma deformação axial assimétrica do sistema, $\nu_{\text{C-O-C}}$ do grupo éster. Os espectros de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) (figura 23), também são bastante similares apenas diferindo nas integrações e sinais atribuídos aos hidrogênios dos grupos metilênicos, O mesmo acontece para os espectros de ^{13}C RMN (50 MHz, CDCl_3), não há uma diferença significativa para os deslocamentos químicos dos carbonos, a não ser nos grupos metilênicos espaçadores.

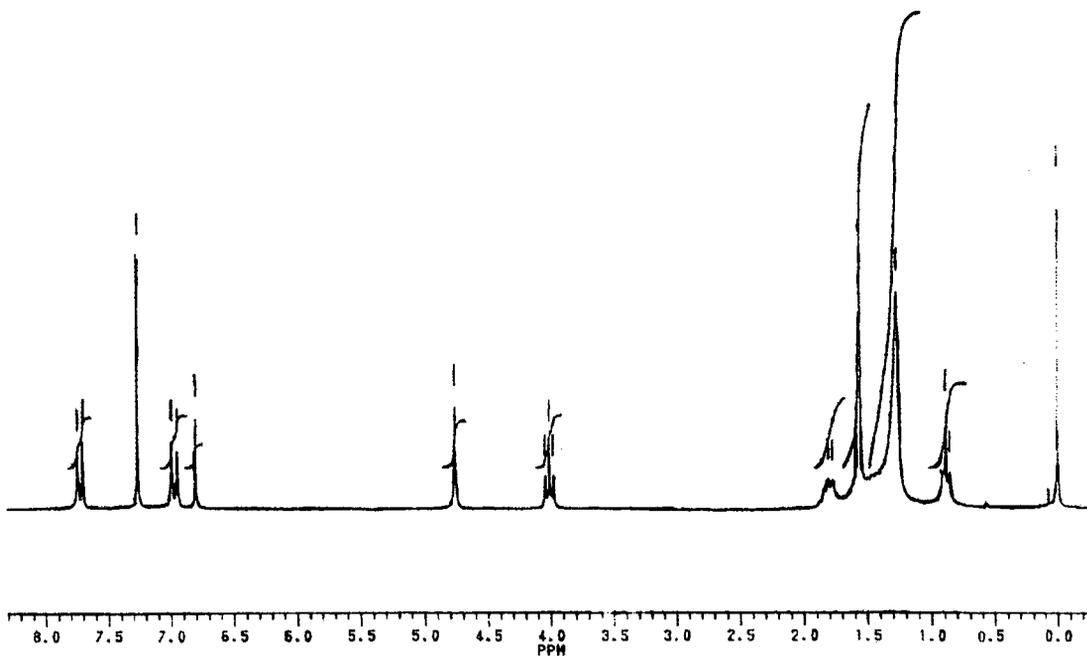


Figura 23 a. Espectro de ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) do
1,2-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]etano (7a)

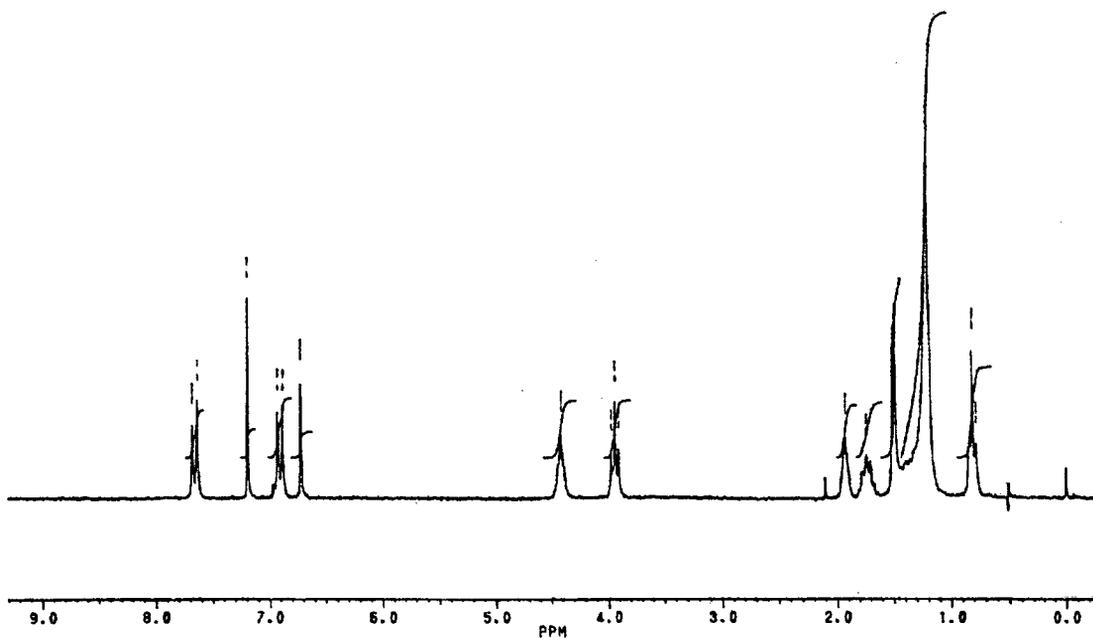


Figura 23 b. Espectro de ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) do
1,4-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]butano (7b)

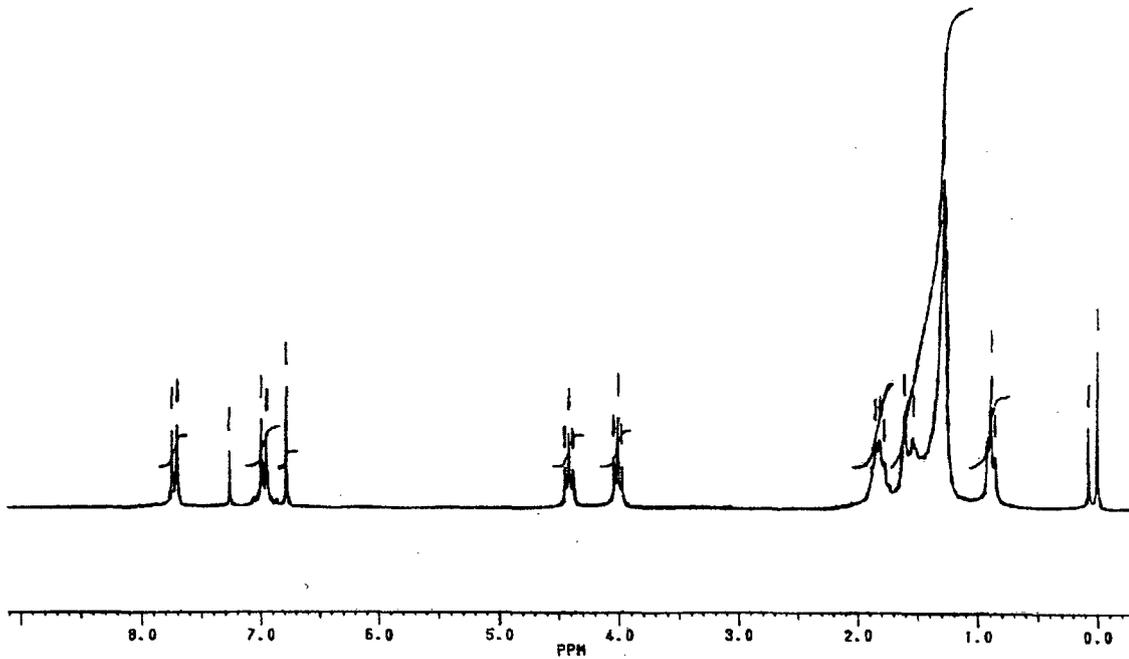


Figura 23 c. Espectro de ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) para os composto
1,6-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]hexano (7c)

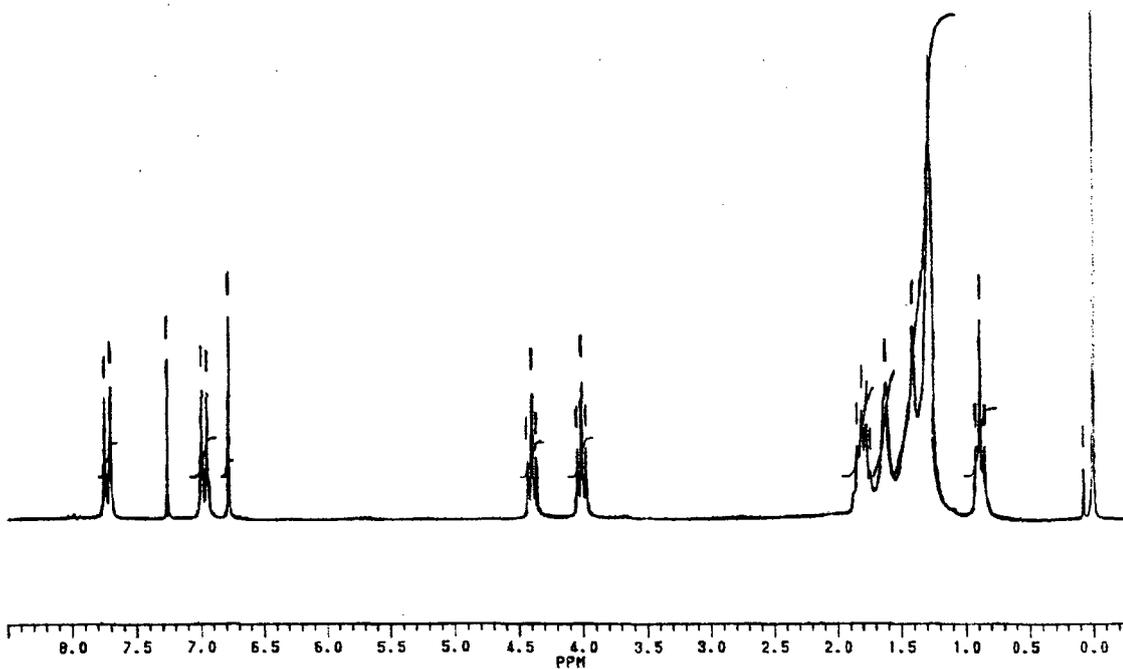


Figura 23.d Espectro de ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) do
1,8-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]octano(7d)

Para o composto 1,4-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]benzeno (8) o espectro de IV apresentou as bandas características atribuídas a de cadeia alifática (ν_{C-H} 2922, 2852 cm^{-1}), a carbônica ($\nu_{C=O}$ 1756 cm^{-1}), ao grupo imino do anel isoxazol ($\nu_{C=N}$ 1612 cm^{-1}) e ao grupamento éter (ν_{C-O-C} 1264 cm^{-1}). O espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) (fig. 24) apresentou em 7,78 ppm um dublete de integração dois, com $J=8,8$ Hz, correspondentes aos hidrogênios aromáticos orto ao anel isoxazol. Em 7,37 ppm um singleto com integração dois, correspondente aos hidrogênios da hidroquinona. Em 7,00 ppm um dublete de integração dois, com $J=8,8$ Hz, correspondente aos hidrogênios aromáticos meta ao anel isoxazol. Em 6,93 ppm um singleto com integração um, correspondente ao hidrogênio metínico do anel isoxazol. Em 4,03 ppm um tripleto de integração dois, com $J=6,5$ Hz, correspondente aos hidrogênios metilênicos ligado ao átomo oxigênio do grupo fenólico. Em 1,8 ppm um multiplete de integração dois, correspondente aos hidrogênios metilênicos em posição β ao oxigênio do grupo fenólico. Entre 1,6-1,2 ppm um multiplete de integração 14, correspondente aos hidrogênios metilênicos restantes da cadeia alifática. Em 0,88 ppm um tripleto de integração três, com $J=6,6$ Hz, correspondente aos hidrogênios da metila terminal.

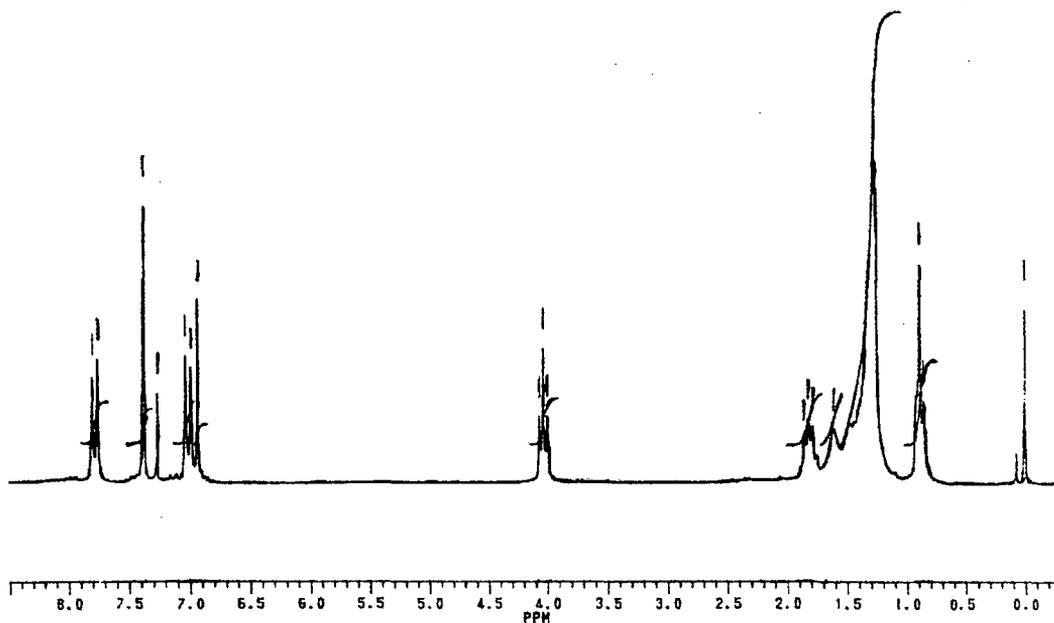


Figura 24. Espectro de ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) do 1,4-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]benzeno (8)

2.5 Propriedades mesomórficas

2.5.1 Fatores estruturais que afetam a formação de uma mesofase

A formação e a estabilidade térmica de uma mesofase representam uma situação bastante complexa, envolvendo interações intermoleculares e contrabalanços de distúrbios térmicos das moléculas, em uma faixa determinada de temperatura. As interações responsáveis são forças intermoleculares de van der Waals, as quais dependem de vários fatores estruturais de ordem eletrônica e de ordem estérica. A soma desses fatores estruturais, determinam a magnitude das forças de van der Waals e o comportamento térmico da mesofase.

Dentre os fatores eletrônicos importantes, deve-se considerar, a polaridade (magnitude e direção do vetor momento dipolar) e a polarizabilidade (anisotropia, número de anéis aromáticos e grau de conjugação). Dos fatores estereoquímicos, deve-se considerar a configuração (responsável pela linearidade); a conformação (responsável pela rigidez); a anisometria de forma (relação entre o comprimento e a largura da molécula) e a orientação dos grupos terminais e dos substituintes no anel aromático.

2.5.2 Propriedades mesogênicas do éster 3-etilcarboxi-5-(decanoxifenil) isoxazol (3)

Para o éster 3-etilcarboxi-5-(decanoxifenil)isoxazol (5), observou-se um mesomorfismo monotrópico, isto é, somente foi observado no resfriamento da amostra a partir do estado isotrópico, num intervalo de temperatura pequeno, 2° C. Entretanto, foi o suficiente para identificar seu mesomorfismo. O composto funde a 74° C, passando de sólido a líquido isotrópico; o resfriamento lento, 10 graus por minutos, leva à formação de pequenos bastonetes que coalescem a uma textura focal cônica de elevada fluidez, fenômeno que caracteriza uma mesofase esméctica A (S_A).

A baixa estabilidade da mesofase pode ser atribuída a vários fatores estereoquímicos. A configuração da molécula, a linearidade da unidade central da

molécula é prejudicada pela presença do anel pentagonal isoxazol. Existem várias conformações que não contribuem para a estabilização da mesofase, (figura 25); e o grupo terminal etila não é um bom substituinte terminal que permita restituir a linearidade da molécula. Estes fatores esterequímicos são os responsáveis diretos pela baixa estabilidade da mesofase e não contribuem a uma adequada anisometria de forma da molécula (razão comprimento/largura), responsável pela estabilização do mesomorfismo.

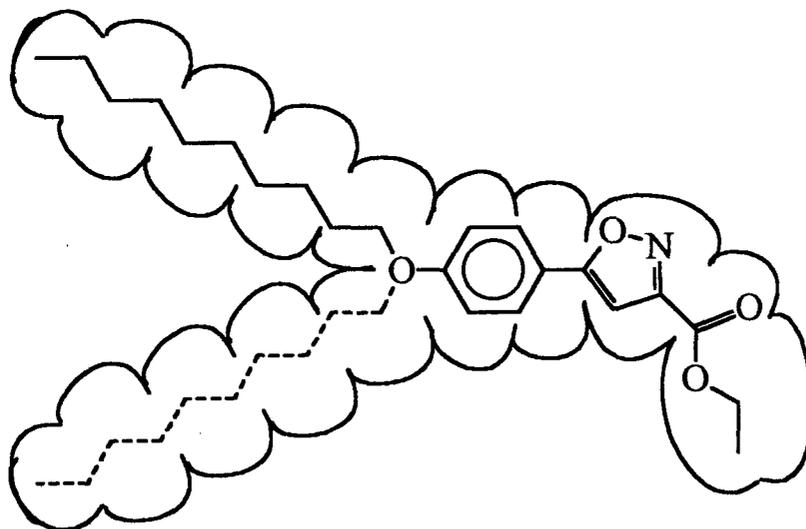


Figura 25. Geometria molecular do composto 3-etilcarboxi-5-(decanoxifenil)isoxazol (5) (os círculos representam os raios de van der Waals para os respectivos átomos)

2.5.3 Propriedades mesogênicas do ácido 3-carboxi-5-(decanoxifenil)isoxazol (6)

É sabido que os ácidos p-alcoxibenzóico apresentam um comportamento mesomórfico, atribuído à formação de dímeros via ligação hidrogênio. O arranjo estrutural produzido fornece uma anisotropia de forma adequada à formação de mesomorfismo. Entretanto, o ácido 3-carboxi-5-(decanoxifenil)isoxazol (6) não apresentou um comportamento mesomórfico, embora seu dímero (I) tenha apresentado um arranjo estrutural adequado. A não formação de mesofase atribui-se principalmente à presença dos átomos de nitrogênio e de oxigênio do anel isoxazol, os quais podem

atuar como doadores de elétrons e formar uma nova ligação hidrogênio intermolecular com o grupo hidroxila, estruturas (II) e (III). Estas novas estruturas inibem a formação preferencial dos dímeros (figura 26).

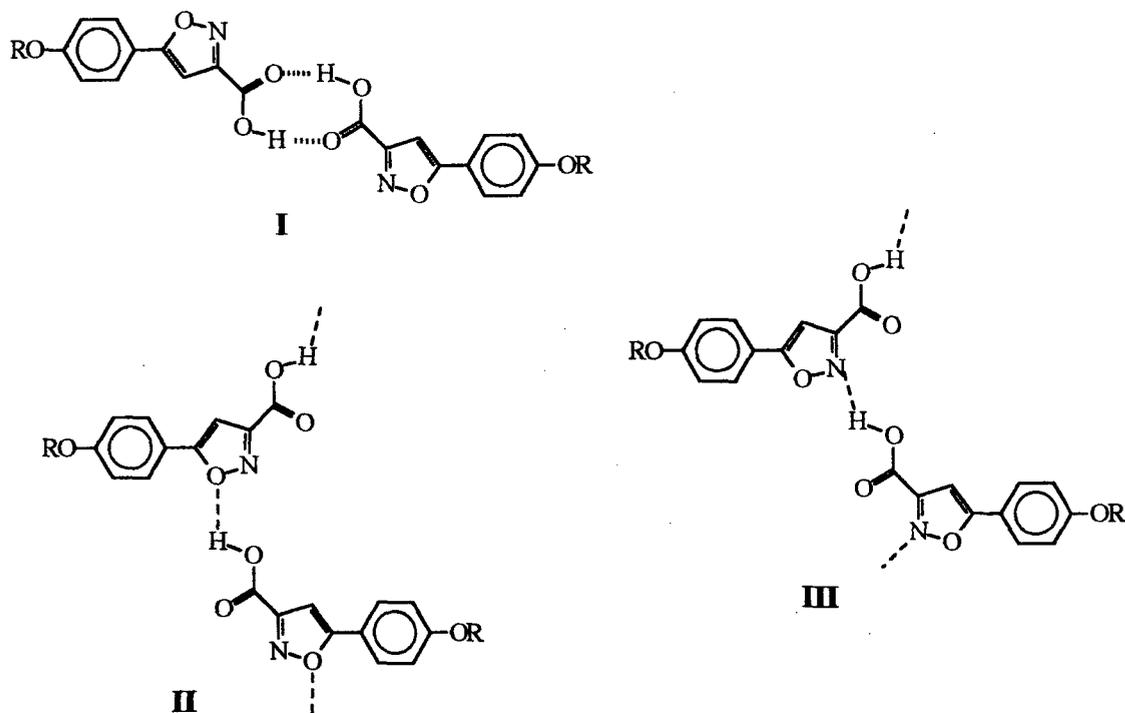


Figura 26. Arranjos estruturais para o ácido 3-carboxi-5-(decanoxifenil)isoxazol (6)

2.5.4 Propriedades mesogênicas dos α,ω -bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]alcanos (7 a, b, c, d)

A estrutura molecular dos compostos bimesógenos, difere dos mesógenos convencionais, esses podem ser descritos por duas regiões, sendo uma formada de duas unidades: mesogênica rígida, fenilisoxazol e a outra região formada pela cadeias alifáticas flexíveis. Esta estrutura está representada na figura 27.

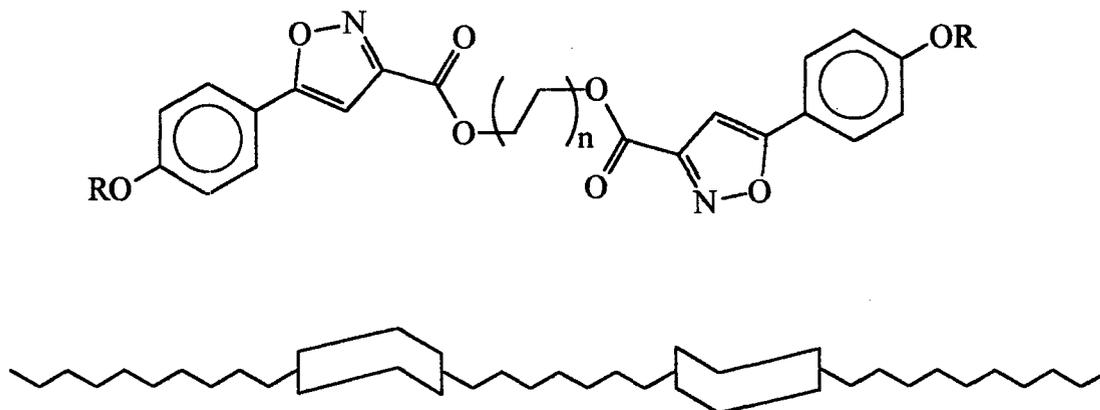


Figura 27. Estrutura molecular dos compostos bimesógenos

Nesta representação estrutural, deve-se considerar novos aspectos estruturais que influenciam o empacotamento estrutural de uma mesofase. Há três tipos de interações intermoleculares importantes a considerar no rearranjo estrutural de uma mesofase, as interações entre “núcleo rígido-núcleo rígido”, “cadeia-cadeia” e “núcleo-rígido-cadeia”. Desta, as interações núcleo rígido-núcleo rígido e cadeia-cadeia serão as que contribuem significativamente à formação do mesomorfismo, enquanto a interação núcleo-cadeia dependerá da relação entre tamanho da cadeia alquílica terminal e o tamanho do espaçador flexível. A magnitude dessas forças é crítica, quando elas são muito fracas ou muito fortes, o caráter líquido-cristalino é perdido.

Dos compostos bimesógenos preparados com espaçador flexível, somente o homólogo $n = 4$ apresentou mesomorfismo, tabela 4.

Tabela 4. Propriedades térmicas dos compostos bimesógenos (7 a, b, c, d)

Composto	n	C		Sc		N		I
7 a	1	•	165,0	--	--	--	--	•
7 b	2	•	126,0	--	--	--	--	•
7 c	3	•	106,0	--	--	--	--	•
7 d	4	•	102,0	•	150	•	183	•

A ausência do mesomorfismo para os homólogos $n = 1, 2$ e 3 deve estar relacionada com o tamanho do espaçador flexível e a anisometria de forma da molécula.

Nesta série de compostos, observa-se que o aumento do espaçador enfraquece as interações núcleo rígido-núcleo rígido, isto observa-se pela diminuição significativa do ponto de fusão na medida que aumenta o número de átomos de carbonos do espaçador (figura 28).

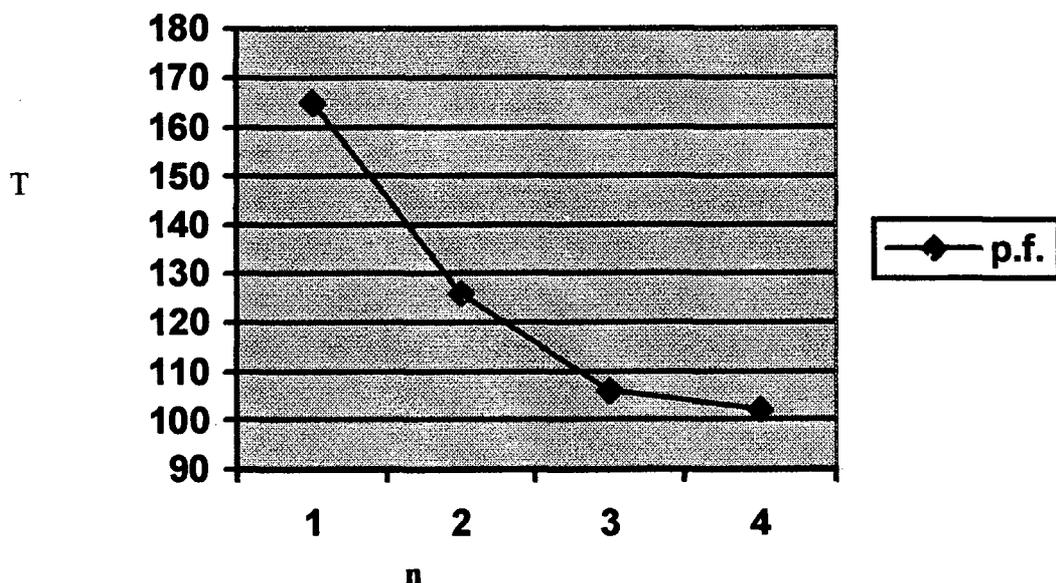


Figura 28. Variação da temperatura de fusão(°C) dos bismesógenos em função do número de átomos de carbono do espaçador flexível (n)

Portanto, o não aparecimento de mesofase para os composto 1,2-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]etano deve estar relacionado com a diminuição do espaçador aumentando as forças de interação núcleo-núcleo. A presença do anel isoxazol fortalece estas interações núcleo-núcleo, devido ao elevado momento dipolar permanente do núcleo isoxazol, mas ao mesmo tempo a anisometria de forma, pentagonal do anel e sua 3,5 dissstituição não favorecem a formação de mesomorfismo.

Para os compostos 7b e 7c, observa-se que o seus pontos de fusão diminuem em relação ao compostos com dois átomos de carbonos entre os dois núcleos-rígidos, isto deve ser o resultado do enfraquecimento das interações núcleo-núcleo que acontece com o aumento do espaçador, fazendo com que exista um maior flexibilidade molecular e portanto diminuindo as interações entre as moléculas.

Para justificar o surgimento de mesofases nemática e esmética no composto 7d, devemos lembrar que cadeias alquílicas terminais longas e flexibilidade molecular promovem comportamento esmetogênico¹⁸. Neste caso podemos dizer que a diferença do tamanho do espaçador em relação ao tamanho da cadeia alquílica terminal é muito pequena, portanto podemos imaginar dois tipos de arranjos possíveis entre as moléculas para a formação da mesofase esmética C. Um rearranjo paralelo inclinado das moléculas, com orientação e posição delas dentro da camada, onde a espessura da camada é menor que o comprimento da molécula, e um rearranjo paralelo inclinado interdigitado, onde a espessura da camada é maior que comprimento da molécula, estes dois rearranjos estão apresentados na figura 29.

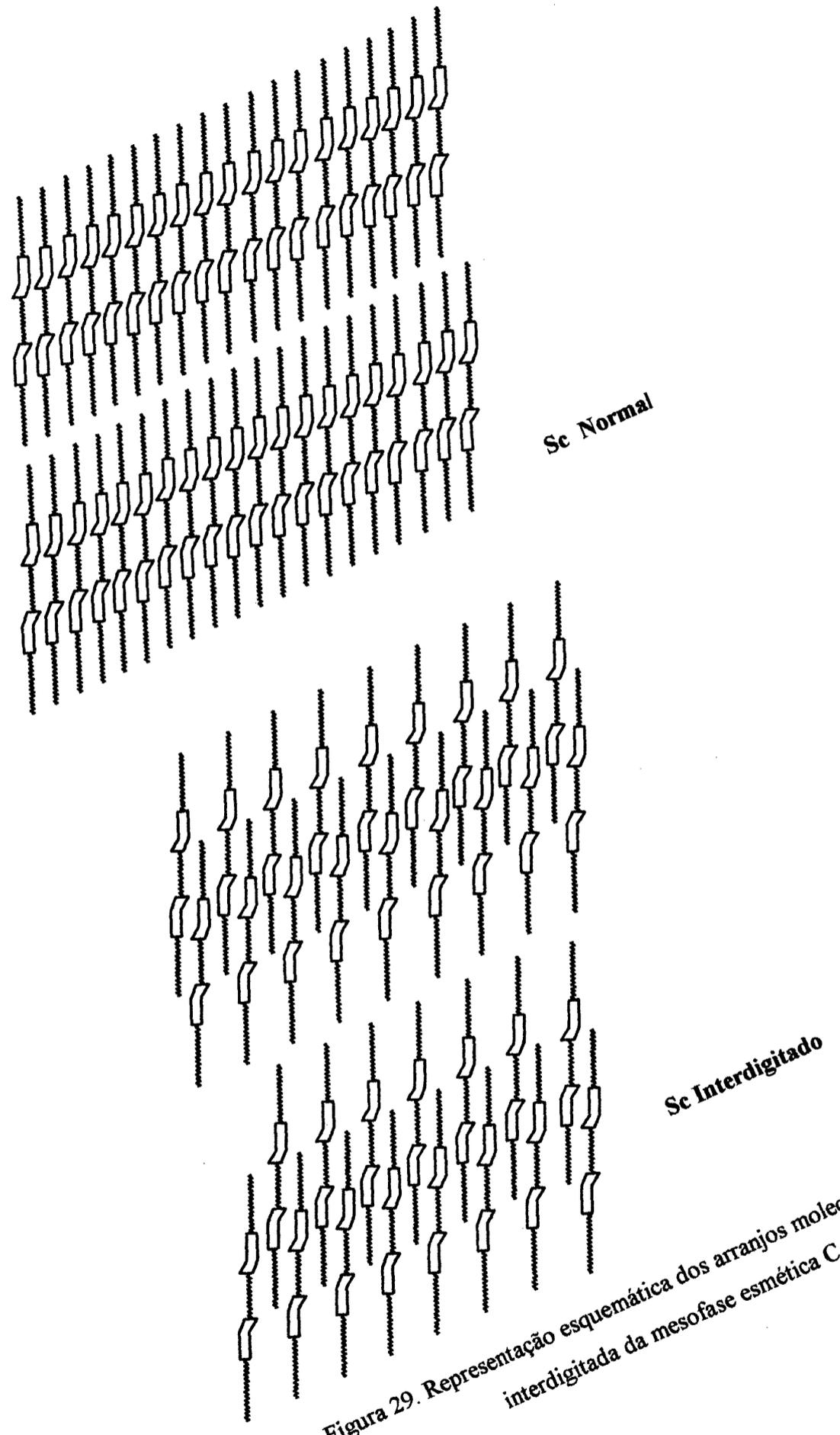


Figura 29. Representação esquemática dos arranjos moleculares normal e interdigitado da mesofase esmética C

Para a mesofase nemática podemos imaginar um rearranjo entre as moléculas aleatório, mas com uma orientação preferencial, esquematizado na figura 30.

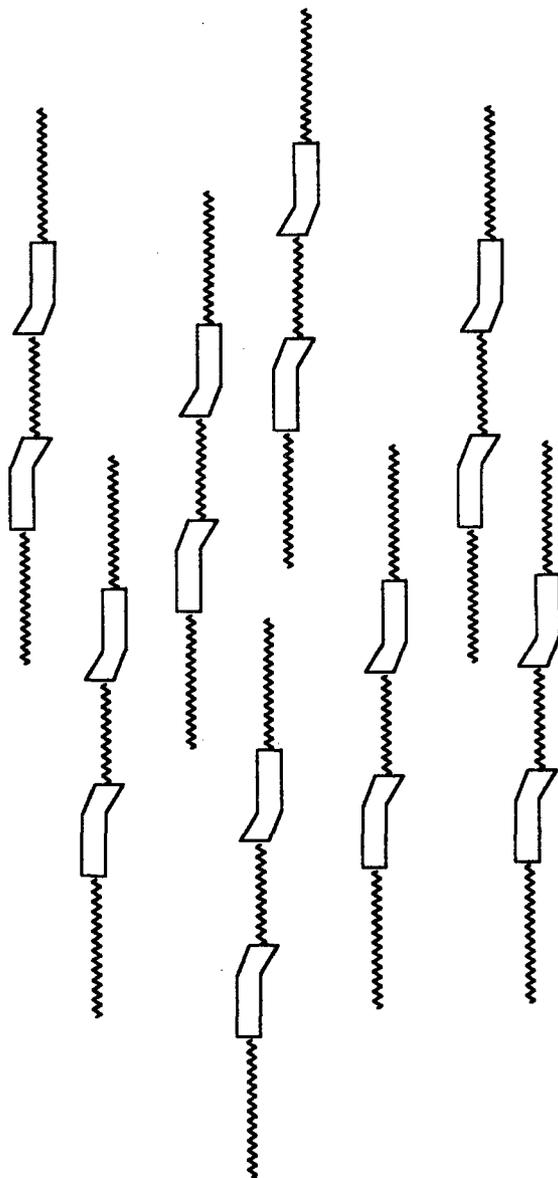


Figura 30. Representação esquemática da mesofase nemática

A elevada faixa na temperatura de clareamento para este composto pode ser atribuída a presença do momento dipolar permanente do anel isoxazol e o grupo carboxilato do éster, que fazem que exista uma atração lateral suficiente entre as moléculas para a formação do mesomorfismo.

Para o composto 1,4-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]benzeno (8) apresenta uma anisotropia geométrica bastante diferente dos compostos relatados anteriormente. Neste compostos não existe espaçador flexível, em seu lugar há um anel benzênico rígido 1,4 dissustituído conferindo características estruturais totalmente diferentes, e conseqüentemente propriedades térmicas diferentes. Quando se comparam suas propriedades térmicas com os bismesógenos com espaçador flexível observa-se um aumento no ponto de fusão, e um dimorfismo esmétrico C/nemático, tabela 5. A presença do anel benzênico entre os dois núcleos fenilisoazol produz um empacotamento no estado sólido mais forte devido a um aumento da linearidade e rigidez na molécula. O anel aromático também aumenta a polarizabilidade da molécula fazendo com que exista uma maior atração lateral entre elas facilitando a formação da mesofase.

Tabela 5. Propriedades térmicas do composto 1,4-bis[3-carboxi-5-(4-decanoxifenil)isoxazol]benzeno (8)

Composto	C		S _c		N		I	ΔT_{C-I}
8	•	147	•	234	•	270	•	123

2.5.5 Identificação do estado líquido cristalino

Para a identificação do estado líquido cristalino, foi utilizado um microscópio de luz polarizada. Este equipamento é dotado de polarizadores cruzados, onde a amostra é aquecida até o seu ponto de fusão e sobre ela é incidido um feixe de luz polarizada onde é possível se observar o estado líquido cristalino através do fenômeno chamado birefringência.

A birefringência ou dupla refração é uma das principais características do estado líquido cristalino e que comprova a sua natureza anisotrópica.

Este fenômeno dá origem a várias texturas características de cada mesofase, as quais são conseqüências da organização das moléculas no cristal líquido. Diferentes

texturas podem ser observadas, onde podemos citar a Schlierem, focal cônica, drops, mosaico e homeotrópica entre as mais comuns.

Nas fotomicrografias a seguir, são mostradas as texturas das mesofases do composto bimesógeno com espaçador flexível com $n = 4$ (composto 7b).

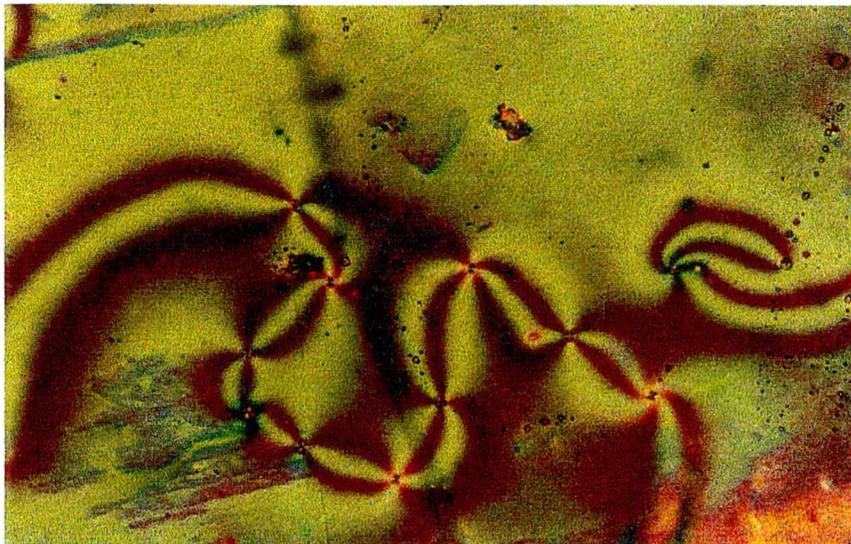


Figura 31. Fotomicrografia 1 - textura Schlierem da mesofase nemática do composto 7b
 $T=179,2^{\circ}\text{C}$ (66x)

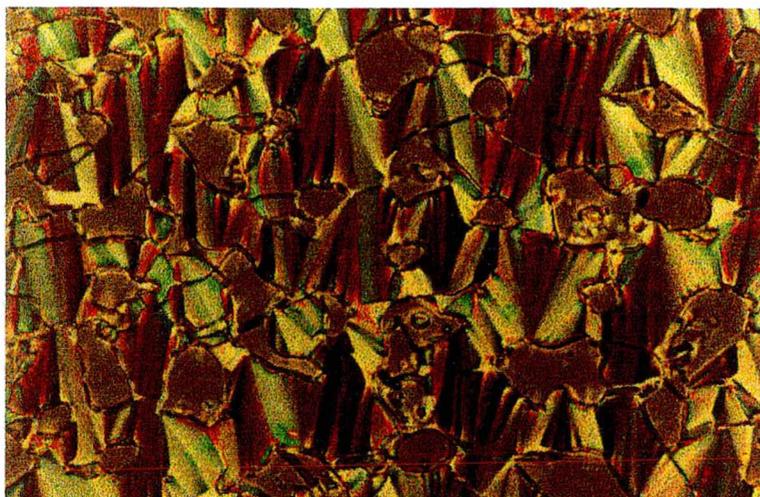


Figura 32. Fotomicrografia 2 - textura focal cônica da mesofase esméctica C do
composto 7b, $T=145,4$ (66x)

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentação

Para determinação das temperaturas de transição, ponto de fusão e de determinação das texturas dos compostos obtidos, utilizou-se um microscópio de luz polarizada Leitz Ortholuz, ligado a uma placa de aquecimento controlada (Mettler FP – 52) Foram utilizados os espectrofotômetros Perkin Elmer 781 e Bomen Hartman S. Braun para a obtenção dos espectros de infravermelho. Para as análises espectroscópicas de ^1H e ^{13}C de RMN, utilizou-se o espectrômetro Brücker AC 200 MHz, usado como padrão de referência externa o TMS.

3.2 REAGENTES

Foram utilizados reagentes adquiridos na empresas: Aldrich, Merck, Reagen, Vetec, Nuclear.

3.3 SÍNTESE

3.3.1 Síntese do 4 – decanoxiacetofenona (2)

Adaptação do método descrito por A. Merlo³¹, utilizado na preparação do 4-alcoxibenzaldeído.

Em um balão de 500 ml, equipado com condensador de refluxo e com agitador magnético, adiciona-se p-hidroxiacetofenona (0,25 mol), hidróxido de potássio (0,25 mol) a 150 ml de uma solução previamente preparada de DMF + benzeno (1 : 1). Aquece-se a 50°C até solubilizar totalmente. Após, adiciona-se o haleto (0,25 mol), e deixa-se sob refluxo por aproximadamente 8 horas.

R	P. M.	p. f. (°C)	Rend. (%)
C ₁₀ H ₂₁	276,15	33 C	88%

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

3.3.2 Síntese do 1- (4-decanoxifenil) – 3-carboetoxipropano-1,3-diona (4)

Em um balão de 250 ml, equipado com condensador de refluxo e agitador magnético, colocou-se 4-decanoxiacetofenona (20 g, 0,072 moles), dietilenoglicoldimetiléter (50 ml) e hidreto de sódio (20 g, 0,08 moles). Eleva-se a temperatura, lentamente, até 50°C, mantendo-a por 20 minutos.

Adiciona-se gota a gota dietiloxalato (10,5 g, 0,072 moles). Mantêm-se o aquecimento e a agitação até formar uma massa densa (1 hora). Resfria-se a solução, adiciona-se em água e gelo, e neutraliza-se com HCl 2N. O sólido obtido é separado por filtração lavado com água e recristalizado em etanol. Obtém-se um sólido amarelo.

R	P. M.	P. F. (°C)	Rend. C %
C ₁₀ H ₂₁	376,49	76-78	90

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

¹H – RMN (CDCl₃, 200MHz, TMS): δ 13,1 (s, ligação de hidrogênio intramolecular); 7,9 (d, 2H, J = 8,9Hz, prótons aromáticos); 7,02 (s, 1H, próton metínico); 6,95 (d, 2H, J = 8,9Hz, prótons aromáticos); 4,39 (q, 2H, J = 7,16Hz, -C(O)-O-CH₂-); 4,03 (t, 2H, J =

6,5Hz, $-\underline{\text{H}}_2\text{C}-\text{O}-\text{Ar}$); 1,8 (q, 2H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OAr}$); 1,6-1,1 (m, 17H); 0,87 (t, 3H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

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

3.2.3 Síntese do éster 3-etilcarboxi-5-(4-decanoxifenil) soxazol (5)

Em um balão de 125 ml, equipado com condensador de refluxo e agitador magnético, adicionou-se 1-(4-decanoxifenil)-3-carboetoxipropano-1,3-diona (5 g, 0,013 moles), etanol (50 ml), cloridrato de hidroxilamina (1 g, 0,014 moles) e trietilamina (1 ml). Refresca-se a mistura por 5 horas, resfria-se e evaporou-se o solvente. O sólido obtido é recristalizado em etanol.

R	P. M.	p. f. (°C)	Rend. (%)
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	373,49	74	72

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

^1H - RMN (CDCl_3 , 200 MHz, TMS): δ 7,71 (d, 2H, $J = 8,7\text{Hz}$ prótons aromáticos); 6,96 (d, 2H, com $J = 8,7\text{Hz}$, prótons aromáticos); 6,78 (s, 1H, próton metínico); 4,46 (q, 2H, com $J = 7,14\text{Hz}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 3,99 (t 2H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{Ar}$); 1,8 (q, 2H, $-\text{C}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2\text{OAr}$); 1,6-1,2 (m, 11H); 0,89 (t, 3H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

^{13}C - RMN (CDCl_3 , 50 MHz, TMS): δ 171,73; 161,11; 160,11; 156,81; 127,47; 119,09; 114,94; 98,35; 68,17; 62,05; 31,69; 29,06; 28,96; 25,88; 22,53; 14,09 e 14,00.

3.2.4 Síntese do composto 3-carboxi-5-(4-decanoxifenil) isoxazol (6)

Em um balão de 250 ml, equipado com condensador de refluxo e agitador magnético, adicionou-se 3-etilcarboxi-5(4-decanoxifenil) isoxazol (5 g, 0,012 moles), hidróxido de potássio (0,7 g, 0,012 moles), etanol (50 ml) e água (10 ml). Aqueceu-se a mistura a refluxo por três horas, resfriou-se a temperatura ambiente, verteu-se sobre a água e o gelo, neutralizou-se com HCl 2N. Obtém-se um sólido branco, que é separado por filtração e recristalizado em etanol.

R	P. M.	p. f. (°C)	Rend. (%)
C ₁₀ H ₂₁	345,43	>200 (DEC)	88

IV. (KBr): ν_{O-H} 3440; ν_{C-H} 2956, 2850; $\nu_{C=O}$ 1734; $\nu_{C=N}$ 1614

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

3.2.5 Síntese de α ω bis [3-carboxi-5-(4-decanoxifenil) isoxazol]alcano (7 a, b, c, d e 8)

Em um balão de 125 ml, equipado com condensador de refluxo e com agitador magnético, foram adicionados o 3-carboxi-5-(4-decanoxifenil) isoxazol (1 g, 0,0028 moles) e o cloreto de tionila (25 ml). Refluxa-se a solução por cinco horas, resfria-se a temperatura ambiente e evapora-se o excesso de cloreto de tionila. O balão, contendo o sólido obtido, é imerso em banho de gelo e água. Adiciona-se uma solução de (α,ω)alcanodiol (0,0014 moles), ou p-hidroquinona (0,0014 moles) em piridina seca (30 ml), previamente resfriada em gelo. Agita-se a solução por cinco horas à temperatura ambiente. Em seguida, agita-se por duas horas a 50°C. Resfria-se a

temperatura ambiente e verte-se sobre a água e gelo e a solução é acidificada com HCl 2N. O precipitado que se forma é filtrado lavado com água, secado e recristalizado em etanol.

COMPOSTO	R	n	P. M.	p. f. (°C)	REND. (%)
7 a	C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₆ O ₂	716,86	165	68
7 b	C ₁₀ H ₂₁	C ₄ H ₁₀ O ₂	744,86	126	72
7 c	C ₁₀ H ₂₁	C ₆ H ₁₄ O ₂	772,86	106	69
7 d	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₈ O ₂	800,86	102	66
8	C ₁₀ H ₂₁	C ₆ H ₆ O ₂	764,86	147	68

Para o homólogo 1,2 Bis [3- carboxi-5-(4-decanoxifenil) isoxazol] etano (7 a):

IV. (KBr): ν_{C-H} 2918, 2850; $\nu_{C=O}$ 1730; $\nu_{C=N}$ 1612; ν_{C-O-C} 1248.

¹H - RMN (CDCl₃, 200 MHz, TMS): δ 7,73 (d, 2H, J = 8,8Hz prótons aromáticos); 6,97 (d, 2H, com J = 8,8Hz, prótons aromáticos); 6,80 (s, 1H, próton metínico anel isoxazol); 4,76 (s, 2H, -C(O)-O-CH₂-); 4,00 (t 2H, 2 = 6,5 H₂, -CH₂-O-Ar-); 1,78 (m, 2H, -CH₂- CH₂-O-Ar); 1,6-1,2 (m, 14H, -CH₂); 0,88 (t, 3H, 2 = 7,9 H₂, CH₃).

¹³C - RMN (CDCl₃, 50 MHz, TMS): δ 172,91; 161,40; 159,89; 158,02; 127,65; 119,00; 115,00; 98,46; 68,24; 63,16; 31,85; 29,51; 29,30; 25,95; 22,64; 14,08.

Para o homólogo 1,4 bis [3-carboxi-5-(4-decanoxifenil) isoxazol] butano (7 b):

IV. (KBr): ν_{C-H} 2922, 2850; $\nu_{C=O}$ 1726; $\nu_{C=N}$ 1612; ν_{C-O-C} 1262.

¹H - RMN (CDCl₃, 200 MHz, TMS): δ 7,65 (d, 2H, J = 8,8Hz prótons aromáticos); 6,90

(d, 2H, com $J = 8,8\text{Hz}$, prótons aromáticos); 6,72 (s, 1H, próton metínico anel isoxazol); 4,41 (s, 2H, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 3,94 (t 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{Ar}-$); 1,93 (s, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 1,73 (m, 2H, $(-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{Ar}-)$); 1,2 (m, 14H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 0,88 (t, 3H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_3-$).

^{13}C - RMN (CDCl_3 , 50 MHz, TMS): δ 171,89; 161,18; 160,16; 156,66; 127,55; 119,10; 115,00; 98,41; 68,24; 65,35; 31,87; 29,53; 29,34; 29,11; 25,97; 25,18; 22,66; 14,10.

Para o homólogo 1,6 Bis [3-carboxi-5-(4-decanoxifenil) isoxazol] hexano (7 c):

IV. (KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 2920, 2850; $\nu_{\text{C=O}}$ 1734; $\nu_{\text{C=N}}$ 1612; $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1260.

^1H - RMN (CDCl_3 , 200 MHz, TMS): δ 7,72 (d, 2H, $J = 8,8\text{Hz}$ prótons aromáticos); 6,97 (d, 2H, com $J = 8,8\text{Hz}$, prótons aromáticos); 6,78 (s, 1H, próton metínico anel isoxazol); 4,41 (t, 2H, $J = 6,5\text{ Hz}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 4,00 (t, 2H, $J = 6,5\text{ Hz}$, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{Ar}-$); 1,80 (m, 2H, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 1,6 -1,2 (m, 18H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$); 0,86 (t, 3H, $J = 6,5\text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3-$).

^{13}C - RMN (CDCl_3 , 50 MHz, TMS): δ 171,82; 161,16; 160,24; 156,79; 127,55; 119,14; 114,99; 98,41; 68,24; 65,94; 31,88; 29,53; 29,34; 29,11; 28,40; 25,97; 25,57; 22,66; 14,10.

Para o homólogo 1,8 Bis [3-carboxi-5-(4-decanoxifenil) isoxazol] octano (7 d):

IV. (KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 2922, 2850; $\nu_{\text{C=O}}$ 1734; $\nu_{\text{C=N}}$ 1610; $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1258.

^1H - RMN (CDCl_3 , 200 MHz, TMS): δ 8,03 (d, 2H, $J = 8,8\text{Hz}$ prótons aromáticos); 7,03 (d, 2H, com $J = 8,8\text{Hz}$, prótons aromáticos); 6,93 (s, 1H, próton metínico anel

isoxazol); 4,00 (2t, 4H, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-$, $\underline{\text{CH}}_2-\text{O}-\text{Ar}-$); 1,80 (m, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2$); 1,6-1,2 (m, 30H, $-\underline{\text{CH}}_2-$); 0,88 (t, 3H, $J = 6,7 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3$ -).

^{13}C - RMN (CDCl_3 , 50 MHz, TMS): δ 171,84; 161,31; 160,18; 156,82; 127,65; 119,27; 114,97; 98,41; 68,28; 65,49; 31,91; 29,57; 29,37; 29,14; 29,02; 22,70; 14,13.

Para o homólogo 1,4 Bis [3-carboxi-5-(4-decanoxifenil) isoxazol] benzeno (8):

IV. (KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 2922, 2852; $\nu_{\text{C=O}}$ 1756; $\nu_{\text{C=N}}$ 1612; $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1264.

^1H - RMN (CDCl_3 , 200 MHz, TMS): δ 7,8 (d, 2H, $J = 8,8\text{Hz}$ prótons aromáticos); 7,37 (s, 2H, prótons hidroquinona); 7,00 (d, 2H, prótons aromáticos); 6,93 (s, 1H, próton metínico do anel isoxazol); 4,03 (t, 2H, $J = 6,5 \text{ Hz}$, $-\underline{\text{CH}}_2-\text{O}-\text{Ar}-$); 1,8 (m, 2H, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-$); 1,6-1,2 (m, 14H, $-\underline{\text{CH}}_2-$); 0,88 (t, 3H, $J = 6,7\text{Hz}$, $-\underline{\text{CH}}_3$).

^{13}C - RMN (CDCl_3 , 50 MHz, TMS): δ 127,65; 122,61; 115,11; 98,76; 68,29; 31,89; 29,55; 29,35; 29,12; 25,99; 22,67, 14,11.

CONCLUSÃO

No final do trabalho realizado foi possível através de observações chegarmos as seguintes conclusões em relação aos compostos sintetizados:

- O desvio na linearidade imposto pelo anel isoxazol em alguns compostos prejudica a formação da mesofase.
- Nos compostos que apresentam mesomorfismo o momento dipolar do anel através do eixo molecular da origem a uma alta temperatura de clareamento.
- O aumento de grupos metilênicos nos compostos bimesógenos diminui as interações núcleo-núcleo provocando uma maior flexibilidade molecular.
- O anel aromático entre dois grupos rígidos nos compostos bimesógenos aumenta a polarizabilidade e rigidez do sistema havendo um maior grau de conjugação entre as moléculas, facilitando o empacotamento das mesmas dentro das camadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KELKER, H. Survey of the early history of liquid. *Crystals, Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 165, 1, 1988.
- 2 VERTOGEN, G., DE JEU, W. H. Thermotropic liquid crystals, fundamentals. Springer - Verlag : Berlin, 1988.
- 3 KHOO, Iam-Choon. Liquid crystals: physical properties and nonlinear optical phenomena. A Wiley-Interscience Publication, 1995.
- 4 GRAY, G. W. and Goodby, J. W. G. Smectic liquid crystals. 1984.
- 5 DESTRADE, C., FOUCHER, H., GASPAROUX, H., TINH, N. H., LEVELUT, A. M. AND MALTHETE, J. Disc-like mesogen polymorphism. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 1984.
- 6 ACHESON, R. M., Heterocyclic compounds. Interscience Publishers, v. 5, p. 452-453, 1967.
- 7 SIMON, K., SAASVÁRI, K., DVORTSÁK, P., HORVATH, K. and HARSANYI, K. J. chem. soc. perk. trans II. 1409, 1974.
- 8 KATRITZKY, A. R. and RESS, C. W. Comprehensive heterocyclic chemistry. 1984.
- 9 MEYER, L. B., LIEBERT, L., STRZELECKI, L. and KELLER, P. J. de phys. lett. 36, L69, 1975.
- 10 FUKUDA, A., TAKANISHI, Y., ISOZAKI, T., ISHIKAWA, K., and TAKEZOE, H. J. mater. chem. 4, 997, 1994.
- 11 NIORI, T., SEKINE, T., WATANABE, J. FURUKAWA, T. and TAKEZOE, H. J. Mater. chem. 6, 1231, 1996.

- 12 KENTISCHER, F., MACDONALD, R. and WARNICK, P. Liquid crystals. v. 25, n. 3, p. 341-347, 1998.
- 13 BARBERA, J., GIMENEZ, R., SERRANO, J. L., ALCALA, R., VILLACAMPA, B., VILLALBA, J., LEDOUX, I. and ZYSS, J. Liquid crystals. v. 22, n. 3, p. 265-273, 1997.
- 14 LEADBETTER, A. J. Thermotropic liquid crystals. v. 22, p. 12-15, 1987.
- 15 PELIZZI, G. and TARASCONI, P. Cryst. Struct. Commun. 8, 415, 1979.
- 16 GRAY, G. W. The molecular physics of liquid crystals. chap. 1, 1979.
- 17 DEMUS, D. Liq. crystals, 5, 75, 1990.
- 18 GRAY, G. W. The molecular physics of liquid crystals. chap. 12, 1979.
- 19 JIN, J. I. and PARK, J. H. Molec. crystals liq. crystals. 110, 293, 1984.
- 20 IMRIE, C. T. Liq. crystals. 6, 391, 1989.
- 21 ATTARD, G. S., GARNETT, S., HICKMAN, C. G., IMRIE, C. T. and TAYLOR, L. Liq. crystals. 7, 495, 1990.
- 22 DATE, R. W., IMRIE, C. T., LUCKHURST, G. R. and SEDDON, J. M. Liquid crystals. v. 12, n. 2, p. 203-238, 1992.
- 23 FINKELMANN, H. Thermotropic liquid crystals. v. 22, chap. 6, 1987.
- 24 IMRIE, C. T. and TAYLOR, L. Liq. Crystals. 6, 1, 1989.
- 25 SCHADT, M. The history of the liquid crystal display and liquid crystal material technology. Liquid crystals. v. 5, n. 1, p. 57-71, 1989.
- 26 DEMUS, D. One hundred years of liquid-crystal chemistry: thermotropic liquid crystals with conventional and unconventional molecular structure. Liquid crystals. v. 5, n. 1, p. 75-110, 1989.

- 27 BROWN, J. W., BYRON, D. J. Some three-ring esters containing a five-membered heteroaromatic ring. A comparison of liquid crystal properties. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 173, p. 121-140, 1989.
- 28 FAVARIN, I. E. Sínteses e estudos de propriedades mesomórficas de compostos heterocíclicos: furano e tiofeno. Diss. (M.Sc.), Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, 1991.
- 29 SCHADT, M. The history of the liquid crystal display and liquid crystal material technology. Liquid crystals. v. 5, n. 1, p. 57-71, 1989.
- 30 BOLLER, A., CEREGHETTI, M. Synthesis and some physical properties of phenylpyrimidines. Mol. Cryst. Liq. Cryst. v. 42, p. 215-231, 1977.
- 31 MERLO, A. Síntese de cristais líquidos ferroelétricos e precursores quirais do (S)-(-)-lactato de etila. Florianópolis : Tese, 1993.
- 32 MORRISON, R. T. and BOYD, R. N. Química orgânica. Fundo Educacional Interamericano S.A., 1976.
- 33 SILVA, L. Síntese de cristais líquidos convencionais derivados do ferulisoxazol. Florianópolis : Tese, 1997.
- 34 SERRANO, J. L., IGLESIAS, R. and SIERRA, T. Liq. cryst. 22 (1), 37, 1997.
- 35 CATIVIELA, C., SERRANO, J. L. and ZURBANO, M. M. J. org. chem. 60, 3075, 1995.
- 36 BARBERA, J., CATIVIELA, C., SERRANO, J. L. and ZURBANO, M. M. Liquid crystals. v. 11, n. 6, p. 887-897, 1992.