

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

Síntese e Caracterização de Novos Materiais
Líquido-Cristalinos Derivados
de Bifenilcarboxilatos e 3,5-Isoxazolininas

Tese de Doutorado

OLGA MARIA SCHIMIDT RITTER

PORTO ALEGRE

Outubro, 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Esta Tese de Doutorado descreve o trabalho de pesquisa realizado no período de agosto de 2001 a outubro de 2005, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo.

Título

Síntese e Caracterização de Novos Materiais Líquido-Cristalinos
Derivados de Bifenilcarboxilatos e 3,5-Isoxazolinias

OLGA MARIA SCHIMIDT RITTER

Esta Tese foi julgada e aprovada pelo orientador e demais membros da Banca
Examinadora

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

Orientador

Prof. Dr. Vitor Ferreira

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. Dr. Marcelo G. M. D'Oca

Fundação Universidade Federal do Rio Grande - FURG

Profa. Dra. Sônia Marli B. Nachtigall

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof. Dr. César Liberato Petzhold

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Agradecimentos

Ao Sandro pelo amor, companherismo, amizade e compreensão nos momentos difíceis.

Ao professor Aloir Antonio Merlo pela orientação e amizade durante a execução deste trabalho.

Aos colegas do laboratório K-219 e K-212, principalmente a Ursula B. Vasconcelos pela amizade e discussões científicas.

A minha mãe pelo apoio financeiro e incentivo para que eu estudasse e chegasse onde estou.

Aos funcionários do Instituto de Química Edson e Carlos (almoxarifado), Maria, Regis, Alexandre e principalmente a Joyce pelas análises de RMN que muito me ajudaram no meu trabalho.

Aos órgãos financiadores: CNPq pela bolsa fornecida, CAPES e PADCT pelo suporte financeiro.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Histórico sobre cristais líquidos.....	01
1.2. Cristais líquidos termotrópicos.....	02
1.3. Cristais líquidos liotrópicos.....	03
1.4. Quiralidade em cristais líquidos	03
1.5. Cristais líquidos poliméricos.....	04
1.5.1. Cristais líquidos poliméricos de cadeia principal (CLPCP).....	04
1.5.2. Cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral (CLPCL).....	05
1.6. Estrutura dos cristais líquidos e suas propriedades.....	07
2. OBJETIVOS.....	08
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	10
Capítulo I	
1. Síntese de poliacrilatos bifenílicos líquido-cristalinos quirais.....	11
1.1. Sistemas aromáticos do tipo [2,1].....	18
1.2. Sistemas aromáticos do tipo [1,2].....	38
Capítulo II	
2. Isoxazolinas – Fundamentação Teórica.....	45
2.1. Sistemas Poliméricos	51
2.2. Sistemas Não Poliméricos.....	63
Capítulo III	
3. Utilização da reação de Sonogashira com sistemas de anéis Heterocíclicos Isoxazolinas.....	68
4. EXPERIMENTAL.....	80
5. CONCLUSÃO.....	114
6. REFERÊNCIAS.....	115
7. ANEXOS.....	119

Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido, estado líquido-cristalino e estado líquido isotrópico.....	2
Figura 2. Esquema geral de um polímero líquido-cristalino de cadeia principal.....	5
Figura 3. Esquema geral de um polímero líquido-cristalino de cadeia lateral.....	5
Figura 4. Modelo geral de CLPCL	6
Figura 5. Representação Geral de cristais líquidos na forma de bastão.....	7
Figura 6. Representação esquemática dos sistemas bifenílicos [2.1] e [1.2].....	8
Figura 7. Representação esquemática dos sistemas isoxazolininas propostas.....	9
Figura 8. Representação esquemática da síntese de sistemas Isoxazoliltolano sintetizados.....	9
Figura 9. Poliacrilato contendo a unidade (R)-4''-(1-metilheptiloxi)-4'-bifeniloxicarbonil-4-fenóxila.....	13
Figura 10. Estrutura química dos monômeros dos acrilatos.....	13
Figura 11. Estrutura de um CL com grupo espaçador oligoxietilenos.....	14
Figura 12. Estrutura de um CL utilizando como cadeia terminal α -haloácidos.....	16
Figura 13. Estrutura de um CL tendo como cadeia terminal α -cloroalcoois quirais.....	16
Figura 14. Estruturas fluoradas assimétricas derivados do ácido (S)-2-fluoralcanóico e (S)-2-fluorálcool.....	17
Figura 15. Representação esquemática dos sistemas bifenílicos.....	17
Figura 16. Esquema retrossintético para o sistema [2,1].....	18
Figura 17. Espectro de RMN ^1H de 300 MHz do composto 2	20
Figura 18. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz do composto do 4	21
Figura 19. Estrutura Cristalina e Esquema de numeração dos átomos do composto 5a	23
Figura 20. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz do composto 5b	23
Figura 21. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz do composto 10	25
Figura 22. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz, CDCl_3 , do monômero 11	26
Figura 23. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz, CDCl_3 , do monômero 12	27
Figura 24. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do monômero 11	28
Figura 25. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do 12	28

Figura 26. Texturas das mesofases que se apresentam no composto 11 .	30
Figura 27. Espectro de RMN ^1H do homopolímero 13a .	32
Figura 28. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do composto 13a .	33
Figura 29. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do composto 13b .	33
Figura 30. Textura focal cônica da mesofase SmA^* composto 13a .	34
Figura 31. Textura focal cônica da mesofase SmA^* composto 13b .	34
Figura 32. Tipos de estruturas possíveis para a mesofase SmA^* - CLPCL.	36
Figura 33. Representação esquemática para o sistema bifenílico [1,2].	38
Figura 34. Espectro de RMN de ^1H de 200 MHz do composto 15 .	40
Figura 35. Espectro de RMN de ^1H de 300 MHz do monômero 20 .	42
Figura 36. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do composto 20 .	43
Figura 37. Textura focal cônica da mesofase SmA^* do monômero 20 .	43
Figura 38. Textura Schlieren da mesofase SmC^* do monômero 20 .	43
Figura 39. Representação de uma Cicloadição [3+2] 1,3-Dipolar.	45
Figura 40. Estruturas de ressonância de algumas espécies 1,3-dipolar.	45
Figura 41. Representação esquemática da formação do anel de 5 membros.	46
Figura 42. Diagrama dos coeficientes Orbitais para o HOMO e LUMO.	47
Figura 43. Representação esquemática geral de um anel isoxazolina 3,5-dissubstituída.	48
Figura 44. Representação esquemática de uma isoxazolina.	48
Figura 45. Representação geral cristal líquido com anel heterocíclico.	49
Figura 46. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz do composto 24 .	52
Figura 47. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz do composto 26a .	54
Figura 48. Equilíbrio entre o cloreto ácido hidroxímico e óxido de nitrila.	54
Figura 49. Regioisômeros formados na cicloadição 1,3 dipolar.	55
Figura 50. Diagrama esquemático dos orbitais moleculares da reação [3+2] 1,3-dipolar.	55
Figura 51. Representação esquemática da ciclização 1,3-dipolar.	56
Figura 52. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz do monômero 27a .	58
Figura 53. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz, CDCl_3 , do polímero 28a .	59
Figura 54. Textura da amostra 28a .	60

Figura 55. Textura da amostra 28c	60
Figura 56. Textura da amostra 28a	60
Figura 57. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma dos homopolímeros 28a-c	61
Figura 58. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz do 31a	65
Figura 59. Definição de reação de acoplamento.....	69
Figura 60. Estrutura geral de um cristal líquido tolano.....	70
Figura 61. Ciclo Catalítico proposto para reação de Sonogashira.....	71
Figura 62. Espectro de RMN ^1H de 300 MHz do alcino 40	73
Figura 63. Espectro de RMN de ^1H de 200 MHz do composto 42	74
Figura 64. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz do composto 43	76
Figura 65. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz, do alcino 44	76
Figura 66. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz do composto 45	77
Figura 67. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma dos homopolímeros 42	78
Figura 68. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma dos homopolímeros 45	79

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparação das propriedades mesomórficas de poliacrilatos e polimetacrilatos	12
Tabela 2. Propriedades Térmicas dos homopolímeros quirais	14
Tabela 3. Dados de transição de fase de homólogos polisiloxanos quirais.....	14
Tabela 4. Dados espectroscópicos de RMN ^1H para o composto 10	24
Tabela 5. Dados espectroscópicos de RMN de ^1H e ^{13}C do composto 11	26
Tabela 6. Dados espectroscópicos de RMN ^1H e ^{13}C do composto 12	27
Tabela 7. Temperaturas de Transição de fase dos monômeros líquido-cristalinos 11 e 12	29
Tabela 8. Dados comparativos dos homopolímeros 13a e 13b	32
Tabela 9. Transições Térmicas dos homopolímeros 13a e 13b	35
Tabela 10. Dados espectroscópicos de RMN ^1H para o composto 19	41
Tabela 11. Dados espectroscópicos do monômero 20	42
Tabela 12. Dados comparativos dos homopolímeros 28a-c	61
Tabela 13. Propriedades Térmicas dos homopolímeros 28a-c	62
Tabela 14. Rendimentos e Temperaturas de Ebulição dos compostos 29a-d	63
Tabela 15. Rendimentos e Ponto de Fusão das aldoximas 30a-d	64
Tabela 16. Rendimento e Ponto de Fusão das Isoxazolinias 31a-d	64
Tabela 17. Rendimento e Ponto de Fusão das Oximas 33a-c	66
Tabela 18. Rendimento e Ponto de Fusão das Isoxazolinias 34a-c	67
Tabela 19. Dados espectroscópicos do composto 42	75
Tabela 20. Dados espectroscópicos do composto 45	78

Lista de Abreviaturas

CL: Cristal líquido
SmC: Mesofase esmética C
SmA: Mesofase esmética A
CLPCP: Cristal Líquido Polimérico de Cadeia Principal
CLPCL: Cristal Líquido Polimérico de Cadeia Lateral
DCC: *N,N*-Diclohexilcarbodiimida
DMAP: 4-(*N,N*-Dimetilamino)piridina
DEAD: Azodicarboxilato de dietila
P.e.: Ponto de ebulição
P.f.: Ponto de fusão
pTSA: Ácido *p*-toluenossulfônico
RMN: Ressonância Magnética Nuclear
DSC: Cromatografia de Permeação em Gel
IV: Infravermelho
AIBN: 2,2'-Azobisisobutironitrila
THF: Tetrahydrofurano
Tg: Temperatura de Transição Vítrea
CG: Cromatografia Gasosa
TMS: Trimetilsilano
TLC: Cromatografia de Camada Fina
TA: Temperatura ambiente
DCM: Diclorometano

Resumo

Este trabalho mostra a síntese de novos materiais poliméricos utilizando como unidade mesogênica anéis bifenilas, com um grupo espaçador de onze unidades metilênicas, com uma cadeia polimérica acrilato e que apresentam como grupo terminal uma porção quiral sintetizada a partir de L-isoleucina. Os monômeros apresentaram comportamento enantiotrópico mesofases esmética C e A quiral. Do mesmo modo, os polímeros apresentaram mesofase esmética A estável no aquecimento e no resfriamento.

Foi realizado também a síntese de poliacrilatos tendo presente como grupo de ligação na unidade mesogênica o anel isoxazolina. Para a construção do heterocíclico de cinco membros utilizou-se como metodologia de síntese a reação de cicloadição 1,3-Dipolar. Foram sintetizados materiais poliméricos e não poliméricos. Os monômeros isoxazolínicos não apresentaram mesofase, entretanto, os homopolímeros apresentaram mesofase nemática. As Isoxazolininas não-poliméricas não apresentaram mesofase.

A síntese de isoxazoliltolanos foi realizada combinando a metodologia de cicloadição 1,3-dipolar e a reação de Sonogashira. Foram sintetizados compostos que apresentaram mesofase nemática monotrópica.

Abstract

This work shows the synthesis of new polymer materials using biphenyl-phenyl rings as a mesogenic core, a spacer group with eleven methylene units and acrylate polymerizable unit. The polyacrylates have chiral terminal group synthesized from L-isoleucine. The monomers displayed enantiotropic behavior with chiral smectic C and A mesophase. In the same way, the polymers showed only enantiotropic smectic A mesophase.

It was also accomplished the polyacrylates synthesis containing 3,5-isoxazoline as connecting group in the mesogenic unit. For the construction of the heterocyclic ring it was used the cycloadditions [3+2] 1,3-dipolar reaction as basic synthesis methodology. Liquid crystals polymers materials and liquid crystals non polymeric were synthesized from cycloaddition [3+2] 1,3-dipolar. The isoxazolines monomers did not present mesophase. However, the homopolymers exhibited nematic mesophase.

Some of the isoxazolines non polymeric did not show mesomorphic behavior.

The isoxazolytolans synthesis was accomplished combining the 1,3-dipolar cycloaddition methodology and Sonogashira reaction. The samples obtained were observed under POM and displayed only monotropic nematic phase.

1. Introdução

1.1. Histórico

Cristal líquido é um termo comumente usado para descrever materiais que exibem um ordenamento parcial (1D e 2D) das fases que são intermediárias entre a ordem tridimensional do estado cristalino e o estado desordenado do líquido isotrópico. As fases com um ordenamento orientacional de longo alcance e/ou posicional de curto alcance em uma ou duas dimensões são denominadas de **mesofases**.

Apesar do fenômeno líquido-cristalino ter sido descoberto há mais de 100 anos atrás pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer^{1a}, apenas no final da década de 60 é que o estudo na área de síntese e aplicabilidade de cristal líquido teve sua pesquisa acentuada.^{1b,c}

Quando se fala de aplicabilidade de cristal líquido percebemos que eles já fazem parte de nossa vida diária estando presente em diferentes produtos tecnológicos, tais como, telefones celulares, tela de mostradores, relógios, termômetros digitais e outros materiais que mudam de cor com a temperatura. A pesquisa tecnológica, nos últimos anos, tem se detido na obtenção de telas de mostradores de cristais líquidos com um tempo de resposta rápido, com geração de contrastes mais definidos. O foco principal é mostrar produtos “high-tech” com vantagens sobre as tecnologias alternativas. Em resumo, a vantagem da utilização de cristais líquidos em mostradores está no seu baixo consumo de energia, durabilidade, definição de imagem e pequeno tamanho.

Os modernos equipamentos de displays existentes hoje não possuem só um tipo de cristal líquido na sua composição. Na realidade, o que se tem é uma mistura de cristais líquidos que conferem ao produto final uma combinação de propriedades físico-químicas com características apropriadas ao seu uso.²

O fenômeno líquido-cristalino observado em determinadas moléculas orgânicas depende das interações que ocorrem entre elas e de fatores físicos denominados de indutores de mesofase. Assim, os cristais líquidos são classificados em duas categorias principais dependendo do indutor de mesofase.

1.2. Cristais Líquidos Termotrópicos

São sistemas nas quais a fase líquido-cristalina existe em um intervalo de temperatura. A temperatura na qual o estado líquido-cristalino é transformado em líquido isotrópico é comumente designado como temperatura de clareamento. O indutor da existência da mesofase para esses compostos é a temperatura. Na Figura 1 apresentamos esquematicamente a representação de um cristal líquido que apresenta mesofases em função da temperatura. A Figura 1 mostra ainda a representação das mesofases líquido-cristalinas mais clássicas e usuais.

A denominação de mesôgenos para compostos com propriedades líquido-cristalinas é atribuída ao físico alemão Otto Lehmann, o qual analisou as amostras de derivados de colesterol enviadas por Reinitzer no final do século 19.³

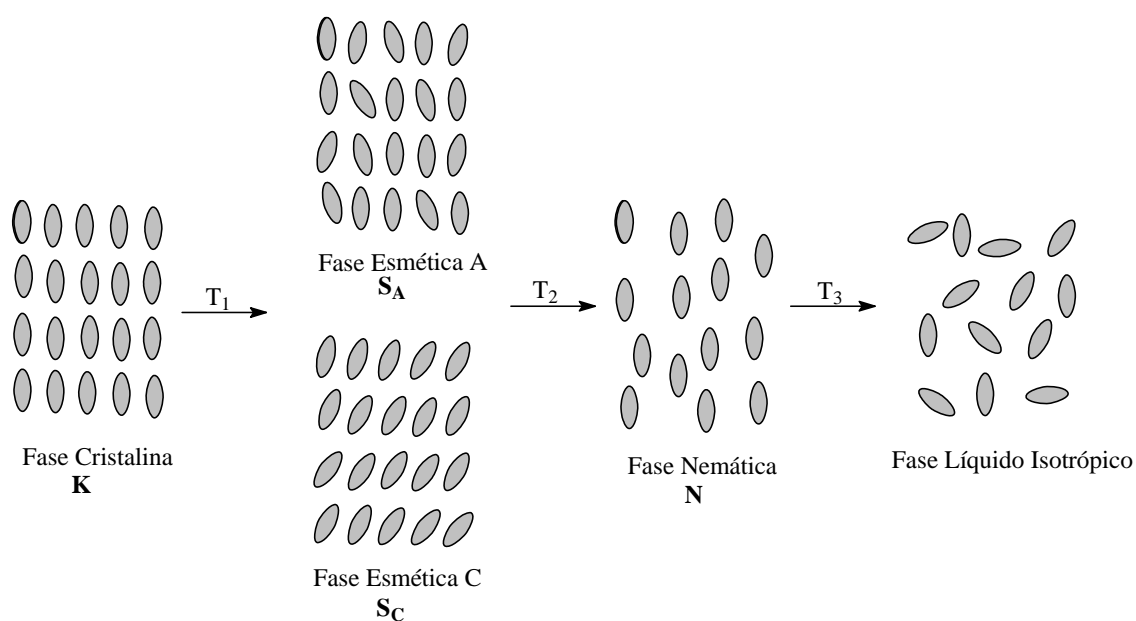


Figura 1. Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido, estado líquido-cristalino e estado líquido isotrópico.

Na Figura 1 observamos que o efeito da temperatura provoca uma desorganização lenta do arranjo 3D da fase cristalina. Inicialmente, com um incremento na temperatura, as partículas na forma de bastão perdem a ordem posicional em uma dimensão (mesofases esmétrica - T_1). Ao passar para valores maiores - T_2 , a ordem do sistema diminui (mesofase nemática) mas a ordem orientacional é preservada e, finalmente, em T_3 atinge-se o estado isotrópico.

1.3. Cristais Líquidos Liotrópicos

Existe um outro tipo de cristal líquido no qual o indutor da mesofase é o solvente. Para estes compostos a concentração da solução é o parâmetro mais importante para a determinação da estabilidade e da natureza da mesofase líquido-cristalina. Os exemplos mais comuns de materiais com caráter liotrópico são os sais de sulfônio com longas cadeias alquílicas.

1.4. Quiralidade em Cristais Líquidos

Muitos compostos quirais são produtos naturais e ocorrem somente na forma de um enantiômero. São vendidos comercialmente na forma *R* ou *S* com uma elevada pureza óptica. Outros podem ser preparados usando-se procedimentos sintéticos especiais e condições de reação escolhidas cuidadosamente quando se usam materiais quirais.

Em certos fluidos condensados (fase líquido-cristalina ordenada) a quiralidade das moléculas causa assimetria na estrutura da fase líquido-cristalina sob o ponto de vista macroscópico.

As moléculas líquido-cristalinas se organizam em uma estrutura assimétrica quiral e adquirem a forma de uma hélice. Um enantiômero pode girar a hélice para esquerda e o outro faz com que a hélice gire para a direita. O padrão de quiralidade transferida para a estrutura supramolecular é um resultado direto da quiralidade molecular e por um desenho apropriado da molécula de cristal líquido, as características da fase líquida cristalina quiral pode ser conduzida para adaptar-se à aplicações em particular.^{4a}

A unidade quiral é quase sempre encontrada na cadeia terminal devido à facilidade de síntese. A inclusão do centro quiral na cadeia terminal próximo ao núcleo mesogênico produz um aumento do efeito estéreo que diminui o ponto de clareamento, o ponto de fusão e a estabilidade da mesofase. O afastamento do centro quiral na cadeia terminal tem um efeito estéreo mais diluído e então, a estabilidade da fase líquido-cristalina é mantida.^{4b} Quando a cadeia alifática contendo o centro quiral é colocado entre os núcleos mesogênicos o efeito estéreo é mais pronunciado.

1.5. Cristais Líquidos Poliméricos

Os cristais líquidos termotrópicos podem ainda serem analisados e estudados sob o ponto de vista da massa molar. Desta forma, os cristais líquidos são divididos em duas categorias cristais líquidos não poliméricos e cristais líquidos poliméricos. A combinação de características específicas de polímeros, tais como, propriedades mecânicas, elétricas, óticas e térmicas combinadas com a anisotropia e birrefringência, as quais são características físico-químicas dos cristais líquidos permitem a obtenção de novos materiais com propriedades físico-químicas diferenciadas. Na qual, cada tipo de estrutura dentro de uma faixa de temperatura específica apresenta fase líquida-cristalina e as propriedades dos polímeros.^{4,5}

Neste aspecto, o conhecimento a respeito do comportamento dinâmico de cristais líquidos de alta massa molar, se faz necessário, considerando a crescente demanda de materiais de alto desempenho.

Mudanças no comportamento físico, tais como, alteração no ponto de fusão pode ser realizado pela introdução de um grau de flexibilidade na cadeia polimérica. A influência do comprimento do espaçador mantendo-se o grupo mesogênico e cadeia polimérica constante revela que somente a fase nemática é observada para espaçadores pequenos (2 e 4 unidades de CH₂). O aumento do comprimento do espaçador entre a cadeia polimérica e o grupo mesogênico não só ocasiona uma diminuição no ponto de fusão, mas também o grupo mesogênico pode apresentar uma tendência a um ordenamento em camadas.⁶

Do ponto de vista da morfologia existem dois tipos de cristais líquidos poliméricos.

1.5.1. Cristais Líquidos Poliméricos de Cadeia Principal (CLPCP)

Os cristais líquidos poliméricos de cadeia principal⁷ apresentam uma arquitetura molecular, na qual a unidade mesogênica faz parte da cadeia polimérica. Consiste na repetição do monômero líquido-cristalino ao longo da cadeia polimérica. Neste caso, a cadeia polimérica é responsável pelas propriedades líquido-cristalinas. Tem-se como, exemplo, deste tipo de material o Vectra⁸ (termoplástico) que é usado para conectores elétricos, componentes de maquinário e na construção de materiais cirúrgicos. A Figura

2 descreve esquematicamente a estrutura de um CLPCP com grupos rígidos (retângulos) e conectores flexíveis (~~~~~).

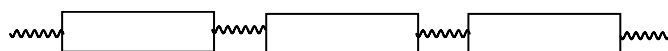


Figura 2. Esquema geral de um polímero líquido-cristalino de cadeia principal.

1.5.2. Cristais Líquidos Poliméricos de Cadeia Lateral (CLPCL)

Os cristais líquidos de cadeia lateral⁹ apresentam uma estrutura molecular, na qual a unidade mesogênica é fixada lateralmente à cadeia polimérica. Consiste na repetição do monômero líquido-cristalino fixado lateralmente na cadeia polimérica. A morfologia da estrutura final se apresenta na forma de pente-“*Comb-Shape*”.

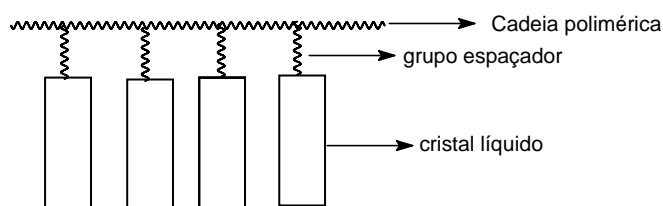


Figura 3. Esquema geral de um polímero líquido-cristalino de cadeia lateral.

Um dos principais aspectos dos CLPCL é que a natureza do grupo mesogênico pode determinar o grau de ordem da mesofase. Portanto, uma ampla variedade de cadeias poliméricas pode ser usada como estratégia para formação de cristais líquidos poliméricos. A mobilidade dos CLPCL também permite que eles respondam ao campo aplicado mais rapidamente que os CLPCP.⁵ Entretanto, pela sua natureza polimérica apresentam mobilidade inferior aos cristais líquidos não poliméricos.

Estes materiais, frequentemente, têm propriedades ópticas similares ao cristal líquido de baixa massa molar e tem por isso gerado interesse em aplicações como óptica não-linear, filtros e armazenagem óptica.¹⁰

Os progressos tecnológicos estão diretamente ligados com a demanda de materiais destinados à áreas específicas, particularmente, na área de química macromolecular. Estudos mostram que modificações na estrutura molecular podem levar a materiais com

novas aplicações.⁵ Por exemplo, para macromoléculas lineares, o número de possibilidades, variando-se a estrutura molecular, é imensa. Pode-se modificar a constituição química da unidade monomérica do homopolímero e copolímero ou introduzir grupos com características químicas específicas, fotoquímicas e/ou farmacológicas.

O comportamento polimérico não é somente determinado pela arquitetura molecular, mas também, pelo estado físico no qual a estrutura macromolecular existe. Por esta razão, o grau de cristalinidade, fusão isotrópica e vítrea e o estado amorfo tem sido estudado intensamente nas últimas décadas nos sistemas de alta massa molar.

Com o conhecimento dos princípios estruturais de cristais líquidos de baixa massa molar, vários tipos de polímeros com potencialidade em apresentar mesofase líquido-cristalina podem ser sintetizados.

Em 1978 Ringsdorf e colaboradores^{11a} foram os pioneiros no estudo de CLPCL. Os pesquisadores projetaram um modelo geral de CLPCL, conforme Figura 4, em que se os movimentos (dinâmica) da cadeia polimérica fosse desacoplada do núcleo mesogênico os novos polímeros líquido-cristalinos poderiam exibir mesofase nemática ou esméctica dependendo dos substituintes ligados lateralmente. Paralelo ao trabalho de Ringsdorf, Shibaev et al. também contribuíram para o nascimento dessa nova classe de moléculas orgânicas líquido-cristalinas.^{11b}

Ao realizar a síntese dos monômeros fenil ésteres como grupo mesogênico e seus respectivos homopolímeros, o modelo CLPCL idealizado foi confirmado com a presença das respectivas mesofases.

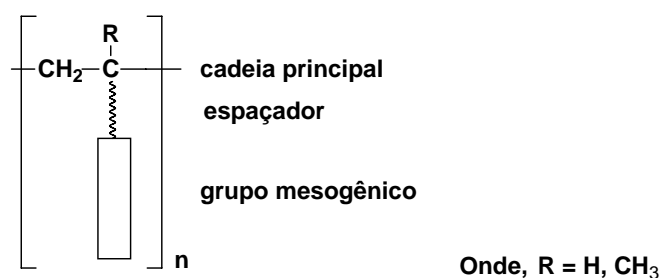


Figura 4. Modelo geral de CLPCL proposto por Ringsdorf^{11a} e Shibaev^{11b} em que o grupo mesogênico está desacoplado da cadeia polimérica através do grupo espaçador.

1.6. Estrutura dos Cristais Líquidos e suas Propriedades

A arquitetura molecular de materiais líquido-cristalinos, em forma de bastão, pode apresentar estruturas adaptadas para gerar mesofases a temperaturas específicas. Um grande número de cristais líquidos têm sido preparados e embora muitos similares, cada um tem sua própria combinação específica de unidades que lhe conferem uma certa morfologia de fase e valores particulares de ponto de fusão e temperaturas de transição. Além disso, a combinação de unidades estruturais determina as propriedades físico-químicas dos materiais para aplicações específicas. As fases líquido-cristalinas só podem ser exibidas por materiais de estrutura molecular específica como descrita na Figura 5.

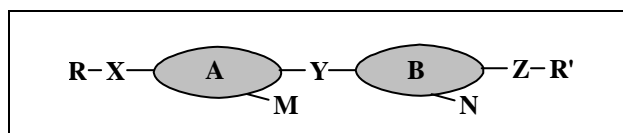


Figura 5. Representação Geral de cristais líquidos na forma de bastão

Na Figura 5 temos que:

A e **B** = anéis ligados linearmente na maioria aromáticos (piridina, naftaleno, benzeno). Sistemas alicíclicos (ciclohexano, ciclohexeno, heterocíclico) também são utilizados como grupos rígidos. Na representação, os anéis **A** e **B** são os responsáveis pela anisotropia do sistema.

Y = grupos de ligação que mantém a linearidade e polarizabilidade anisotrópica do núcleo (CO_2 , $\text{C}\equiv\text{C}$, CHCH , $\text{N}=\text{CH}$, $\text{N}=\text{N}$).

M e **N** = substituintes laterais (NO_2 , F, H).

R e **R'** = substituintes terminais. Podendo ser cadeias alquílicas ou grupos polares (CN , NO_2).

As unidades que são usadas nesta estrutura geral e suas combinações determinam o tipo de mesofase líquido-cristalina e as propriedades observadas para um dado composto.

2. Objetivos

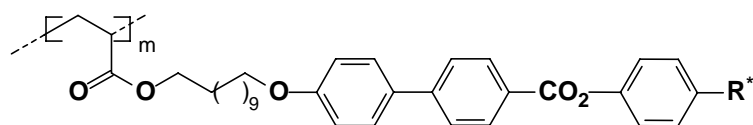
2.1. Objetivo Geral.

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de sistemas que apresentam anéis bifenílicos e grupos de e grupos de ligação éster, na qual são geradores em potencial de mesofase esmética C, combinado com a utilização de aminoácidos como fonte de quiralidade.

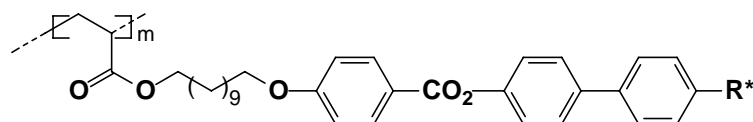
Além de utilizar-se a unidade éster como grupo de ligação buscou-se obter cristais líquidos utilizando-se sistemas heterocíclicos de cinco membros isoxazolininas, como grupo de ligação entre os anéis aromáticos, como um potencial candidato para cristais líquidos. Os aspectos relacionados com a linearidade, conjugação e planaridade destes tipos de sistemas serão abordados no estudo.

2.2. Objetivos Específicos.

2.2.1. Síntese de poliacrilatos bifenílicos do tipo [2,1] e [1,2] de alta massa molar e estudo do comportamento mesomórfico dos monômeros e seus respectivos homopolímeros.



13a,b



21a

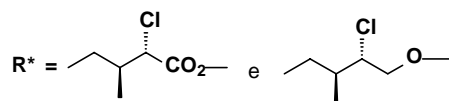


Figura 6. Representação esquemática dos sistemas bifenílicos [2,1] e [1,2].

2.2.2. Síntese e caracterização das propriedades mesomórficas de derivados de 3,5-difenilisoaxazolinóis poliméricas e não poliméricas.

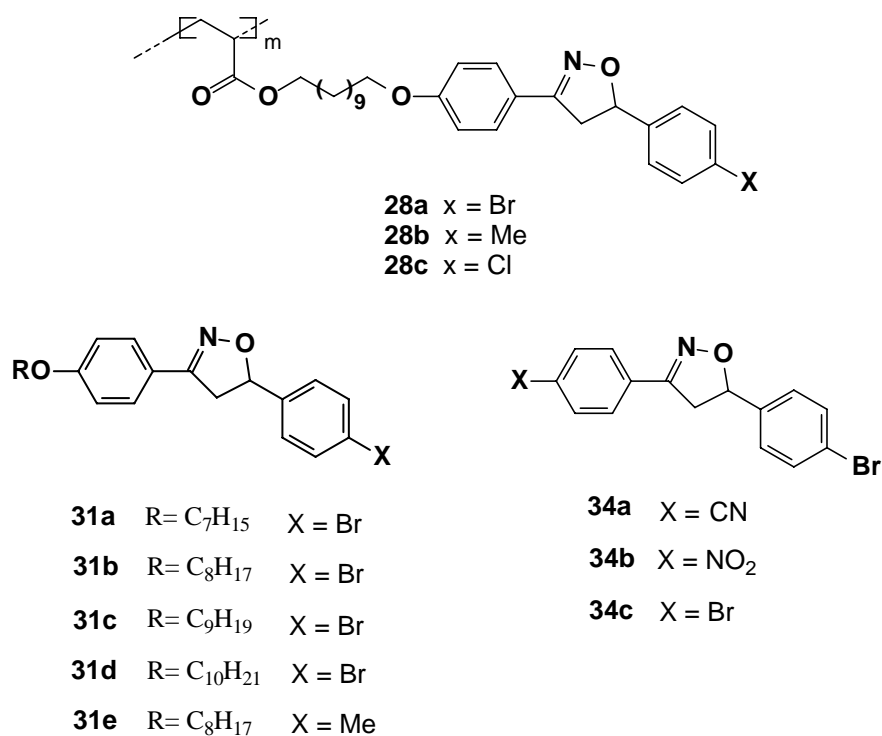


Figura 7. Representação esquemática dos sistemas isoxazolinóis propostos.

2.2.3. Síntese de 3,5-feniltolano isoxazolinóis utilizando a reação de Sonogashira

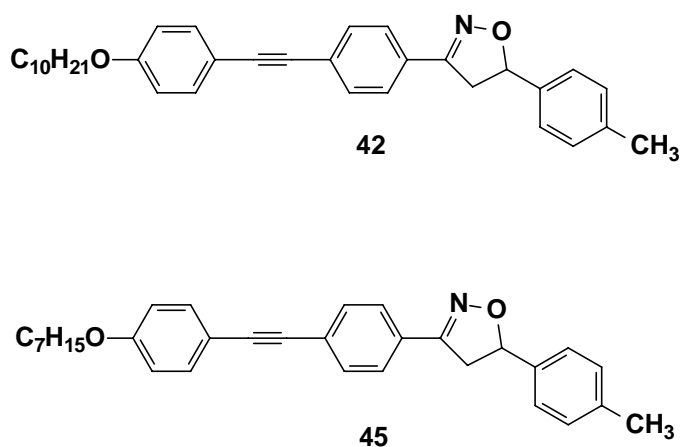


Figura 8. Representação esquemática da síntese de sistemas isoxazolinolitolanos sintetizados.

3. Resultados e Discussão

Os resultados e a discussão serão divididos em capítulos, sendo que em cada capítulo apresentaremos inicialmente uma revisão bibliográfica, seguido da apresentação dos resultados e discussão dos dados. Esta divisão se faz necessária para se obter um texto mais claro do processo sintético desenvolvido, visto que foram realizados três processos sintéticos diferentes.

Capítulo I

1. Síntese de Poliacrilatos bifenílicos líquido-cristalinos quirais.

1.1. Sistemas aromáticos do tipo [2,1]

1.2. Sistemas aromáticos do tipo [1,2]

Capítulo II

2. Isoxazolinas – Fundamentação Teórica

2.1. Sistemas Poliméricos

2.2. Sistemas não poliméricos

Capítulo III

3. Utilização da reação de Sonogashira com sistemas de anéis heterocíclicos Isoxazolinas.

Capítulo I

1. Síntese de Poliacrilatos Bifenílicos Líquido-Cristalinos Quirais

Na construção de cristais líquidos, alguns aspectos quanto a estrutura química devem ser levados em consideração. Na síntese de cristais líquidos a unidade éster é certamente a mais usada como grupo ligante porque é química e fotoquimicamente estável. De fácil obtenção, os ésteres, em geral, fornecem cristais líquidos com baixos pontos de fusão, ou seja, apresentam a temperatura de fusão há temperatura ambiente e por isso podem ser aplicados em diversos materiais.⁵ Este grupo de ligação pode estar presente entre anéis fenílicos, bifenílicos etc. O grupo carboxilato é muito encontrado na síntese de cristais líquidos poliméricos e não poliméricos.

Na busca de se conseguir mesofases mais estáveis e com isso uma maior aplicabilidade, combinaram-se as propriedades de processabilidade dos polímeros com as dos cristais líquidos. Considerando a grande variedade de modificações que se pode fazer para construir novos cristais líquidos poliméricos, vários sistemas são possíveis de serem sintetizados. Mudanças na cadeia polimérica, no espaçador, no grupo mesogênico e na cadeia lateral permitem a obtenção dos mais diferentes compostos.^{4,6}

O aspecto mais importante da cadeia polimérica quando analisado sob o ponto de vista do fenômeno líquido-cristalino é a flexibilidade. Quando a flexibilidade aumenta, a Tg é reduzida, levando à geração de materiais que podem apresentar uma ampla faixa de existência de mesofase abaixo da temperatura vítrea. O ponto de clareamento também pode diminuir com o aumento da flexibilidade. As cadeias poliméricas que, frequentemente, são empregadas na síntese de CLPCL são os sistemas acrilatos¹³, metacrilatos¹⁴ e siloxanos¹⁵. Essas unidades monoméricas são as mais usuais na construção de cristais líquidos de alta massa molar. A maior ou menor flexibilidade que estes sistemas apresentam é um fator importante que deve ser analisada nos compostos de alta massa molar para sua aplicação.

Considerando que as diferenças químicas entre as unidades monoméricas se refletem nas propriedades macroscópicas dos materiais, a escolha de um ou de outro grupo determinará, por exemplo, se um sistema terá maior ou menor viscosidade. Os sistemas metacrilatos são menos flexíveis que os acrilatos. Por sua vez, os siloxanos são

mais flexíveis que os acrilatos e por isso, é o sistema mais fluido e menos viscoso dos três sistemas considerados.

Ringsdorf e colaboradores¹⁵ relataram a síntese e o comportamento de fase de uma série de polímeros que apresentam cristais líquidos ligados lateralmente. Nos sistemas poliácrlatos foram comparados os valores de Tg e comportamento de transição de fase. Na Tabela 1 são apresentados os dados das propriedades mesomórficas, na qual, observa-se que as temperaturas de transição vítrea (Tg) dos poliácrlatos líquido-cristalinos são, em geral, menores que os correspondentes polimetacrilatos. Outra constatação é que para polímeros com a mesma cadeia polimérica os valores da Tg são influenciados pelo grupo mesogênico e pelo comprimento do grupo espaçador. Nos polímeros **17** e **18** a temperatura de transição vítrea tem uma variação de 50 °C mudando-se o valor de n = 6 para n = 2 para a série acrilato e de 30 °C para a série metacrilato **29** e **30**.

Tabela 1. Comparação das propriedades mesomórficas de poliácrlatos e polimetacrilatos¹⁵

n	R ²	Poliácrlatos R ¹ = H		Polimetacrilatos R ¹ = CH ₃	
		transição de fase °C		transição de fase °C	
2	CN	10b	g 75 n 110 i	26	g - i
2	OCH ₃	15c	g 62 n 116 i	27	g 97 n 120 i
6	OCH ₃	16b	g 35 s 97 n 123 i	28	g 47 n 111 i
2	OCH ₂ CH ₃	17	g 78 s 188 i	29	g 67 s 180 i
6	OCH ₂ CH ₃	18	g 28 s 130 i	30	g 47 s 115 i

g = estado vítreo, n = mesofase nemática, i = estado isotrópico

A primeira série de cristais líquidos poliméricos quirais de cadeia lateral com mesofase S_c* foi preparado por Shibaev e colaboradores em 1984¹⁶. Desde então, várias modificações estruturais tem sido feitas para obter-se um CLPCL com mesofase S_c*.

Em um outro estudo Springer e colaboradores¹⁷ relataram a síntese de poliácrlatos contendo a unidade (R)-4''-(1-metilheptiloxi)-4'-bifeniloxicarbonil-4-fenóxi, na qual foram avaliadas as propriedades ferroelétricas e o comportamento mesomórfico dos monômeros e seus respectivos poliácrlatos. Os resultados mostraram a existência da mesofase S_c* incluindo estruturas mono e bicamadas para os homopolímeros e que não existem nos monômeros. Assim, observou-se que a cadeia

polimérica exerceu forte influência no comportamento da fase e propriedades ferroelétricas (Figura 9).

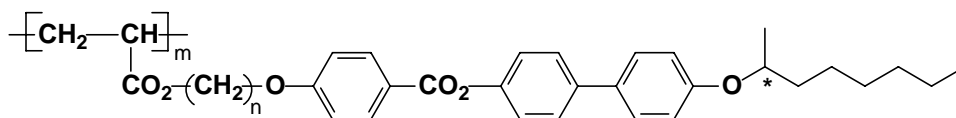
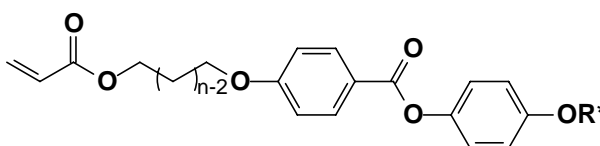


Figura 9. Poliacrilato contendo a unidade: *R*)-4''-(1-metilheptiloxi)-4'-bifeniloxicarbonil-4-fenóxila, de acordo com a ref. 17.

Considerando a importância do tema, nosso grupo tem trabalhado com sistemas poliméricos utilizando como cadeia polimérica poliacrilatos e analisando as propriedades líquido-cristalinas. Em artigos anteriores^{18,19}, estudou-se a síntese e o comportamento mesomórfico de poliacrilatos líquido-cristalinos quirais de cadeia lateral derivados do (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol e do (*2S,3S*)-(-)-2-cloro-3-metil-1-pentanol de acordo com a Figura 10.



P_{4M}	n = 2 e R* = (<i>S</i>)-2-Metilbutila
P_{11M}	n = 9 e R* = (<i>S</i>)-2-Metilbutila
P_{4M}	n = 2 e R* = (<i>2S,3S</i>)-2-Cloro-3-metilpentila
P_{11M}	n = 9 e R* = (<i>2S,3S</i>)-2-Cloro-3-metilpentila

Figura 10. Estrutura química dos monômeros dos acrilatos com diferentes grupos quirais terminais e grupos espaçadores.

Os dados da Tabela 2 mostram que poliacrilatos apresentam dependência da temperatura de transição de fase com a massa molar e o comprimento do espaçador. Os polímeros com espaçadores maiores têm a tendência de mostrar a mesofase esméctica enquanto que os com espaçadores menores têm a tendência a mesofase nemática. Os números 4 e 11 representam o número de unidades metilênicas presentes no grupo espaçador dos polímeros.

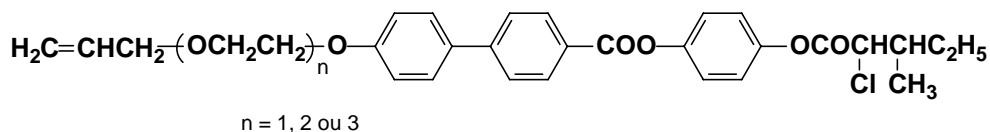
Tabela 2. Propriedades Térmicas ^a / °C dos homopolímeros quirais.

Mn	K	S	N [*]	I	ΔH ^b
5.779	• 60.7	• 110.3	• -	•	0,51
0.569	• 43.8 ^c	• -	• 81.2	•	0.14
1.162	• 37.3	• 68.2	• -	•	0.19
13.251	• 20,5	• -	• 63.1	•	-

^a Transição de fase: K fase cristal, S fase esmética, N^{*} fase nemática quirais.

^b Entalpia (kcal/mru) na transição de fase do estado líquido para o estado líquido cristalino; mru=unidade repetitiva da massa molar; ^c Transição Vítreas;

Hsiue e colaboradores^{20a,b} utilizando como grupo espaçador, os oligoetilenos, observaram que estes compostos têm características esméticas, especialmente a mesofase S_C, em uma ampla faixa de temperatura e próximas a temperatura ambiente. Com o aumento das unidades oligoetilenos ocorre uma redução das temperaturas de transição, do ponto de clareamento e do ponto de fusão. Esta diminuição é atribuída a um aumento da flexibilidade da ligação C-O presente na cadeia terminal. Suas estruturas também apresentam dois centros quirais na cadeia terminal. Uma série de compostos sintetizados pelos pesquisadores é mostrada na Figura 11.

**Figura 11.** Estrutura de um CL com grupo espaçador oligoetilenos, conforme ref. 20.

Hsiue e colaboradores²¹ fizeram um amplo estudo variando-se os quatro componentes (unidade mesogênica, grupo espaçador, cadeia lateral e cadeia polimérica) que, teoricamente, possibilitariam a obtenção de cristal líquido polimérico de cadeia lateral ferroelétrico (CLPCLF). O artigo mostra que a tendência de formação de mesofase esmética C aumenta com o aumento do grupo espaçador. Mostraram também que a flexibilidade da cadeia polimérica pode afetar a estabilidade de mesofase. As cadeias flexíveis como polisiloxanos apresentam mesofases termicamente mais estáveis e a natureza dos grupos terminais ligados a unidade mesogênica afeta a estabilidade térmica da mesofase.

Na Tabela 3, têm-se sumariamente as transições térmicas de uma série de polisiloxanos, que apresentam-se a variação de um dos componentes - grupo espaçador. Nesta série de polímeros, pode-se observar que a diminuição do grupo espaçador não

favorece a formação de mesofase S_C^* , entretanto com espaçadores maiores pode-se observar o aparecimento das mesofases S_A , S_B e S_C^* .

Tabela 3. Dados de transição de fase de homólogos polisiloxanos quirais (ref. 21).

Polímero	m	n	Transição de Fase (°C)
1	40	4	Aquecimento g 25 S_A 117 I Resfriamento I 99 S_A
2	40	11	Aquecimento g 20 S_B 109 S_C^* 143 S_A 218 I Resfriamento I 210 S_A 142 S_C^* 103 S_B

g = estado vítreo, S_A = mesofase esmética A, S_C = mesofase esmética C, I = estado isotrópico

Outro fator importante na síntese de cristais líquidos é a utilização de grupos terminais quirais. As moléculas líquido-cristalinas quirais organizam-se de uma forma assimétrica, de tal modo que formam um hélice, do ponto de vista macroscópico. Com isso as características da fase líquido-cristalina quiral podem ser adaptadas para aplicações industriais com finalidade distinta.

Materiais quirais são importantes para se construir a mesofase nemática quiral (N^*) e para a mesofase esmética C quiral ferroelétrica (S_C^*) para uma variedade de aplicações.²²

Os aminoácidos naturais são muito usados para a síntese de cadeias terminais quirais e produção de cristais líquidos ferroelétricos. A fase esmética C quiral é empregada no desenho de mostradores ferroelétricos porque este material apresenta uma elevada polarização espontânea (P_s) e baixa viscosidade. Devido ao seu uso a pesquisa para se obter este tipo de composto vem crescendo bastante. Em 1992, Serrano e colaboradores²³ descreveram sistemas que contêm no grupo terminal quiral átomos flúor, bromo e cloro. Eles observaram uma ampla faixa de existência da mesofase S_C , mesomorfismo e propriedades ferroelétricas. São mostrados três novas séries de compostos derivados de anéis naftaleno quirais. A cadeia terminal é composta de α -haloácidos derivados de aminoácidos com átomos de F, Cl e Br no centro quiral. Os pesquisadores avaliaram o grupo mesogênico e as propriedades ferroelétricas dessa série de compostos mostrados na Figura 12.

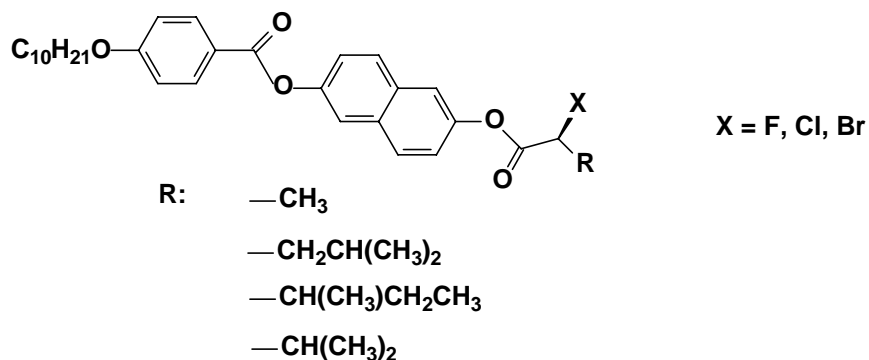


Figura 12. Estrutura de um CL utilizando como cadeia terminal α -haloácidos (ref. 23).

A cadeia terminal quiral foi preparada a partir do correspondente aminoácido. Os α -halo-ácidos foram sintetizados por meio de substituição nucleofílica do grupo amino pelo átomo de halogênio correspondente via sal de diazônio.^{26a,b}

O núcleo mesogênico foi preparado a partir de uma reação de esterificação do reagente 2,6-dihidroxi-naftaleno com o ácido 4-decilo-xibenzóico. A ligação entre o grupo mesogênico e a cadeia terminal quiral é feita através de uma segunda reação de esterificação.

Schacht²⁴ et al. informaram em 1998 a síntese de homólogos com ácidos α -cloro quirais (Figura 13) obtidos a partir de aminoácidos. Suas propriedades mesomórficas foram avaliadas e revelaram que os compostos apresentam uma ampla faixa de existência de mesofase esméctica C quiral bem como, a existência da mesofase torcidas TGB (Twist grain boundary state).

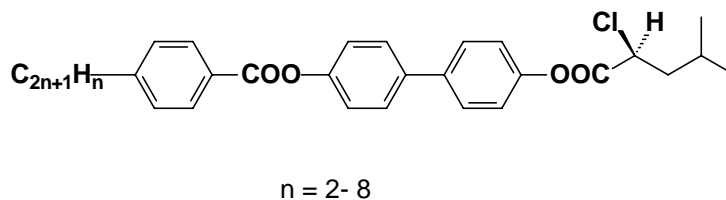


Figura 13. Estrutura de um CL tendo como cadeia terminal α -cloro quirais, conforme ref. 24.

Nagashima e colaboradores²⁵ sintetizaram estruturas assimétricas fluoradas, conforme Figura 14. Eles construíram dois compostos derivados do ácido (*S*)-2-fluoralcanóico e (*S*)-2-fluorálcool e encontraram que ambos apresentam uma larga faixa

de temperatura e um rápido tempo de resposta. Porém, o composto com um grupo de ligação éster apresenta um maior tempo de resposta do que o composto com grupo de ligação éter. Levando-se em conta que na produção comercial de mostradores, a viscosidade do material é um importante fator, o estudo revela que derivados dos éteres apresentam menor viscosidade dos que os correspondentes ésteres.

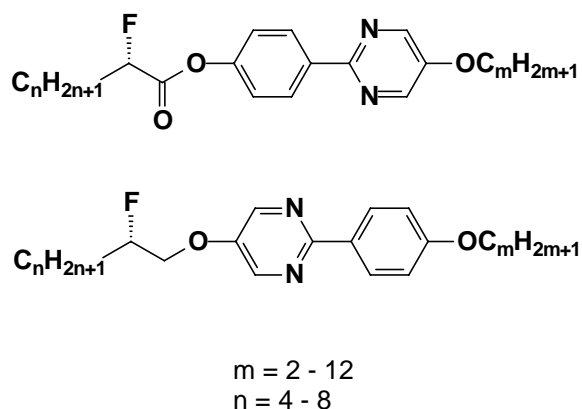
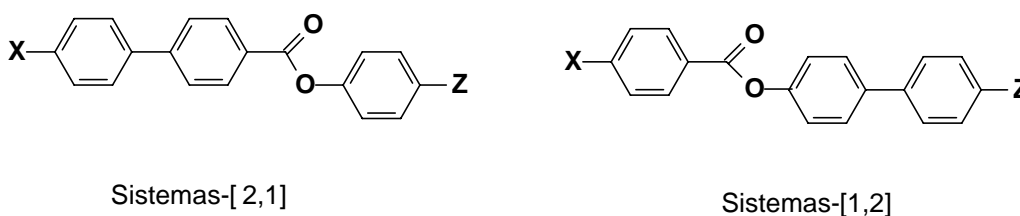


Figura 14. Estruturas fluoradas assimétricas derivados do ácido (*S*)-2-fluoralcanóico e (*S*)-2-fluorálcool, conf. ref. 25.

Considerando o que foi exposto anteriormente relativo aos sistemas benzoatos e o uso de aminoácidos, buscou-se neste trabalho o desenvolvimento de rotas de síntese para a obtenção de cristais líquidos poliméricos apresentando 3 anéis aromáticos, descritos genericamente de sistemas [2.1] e sistemas [1.2], conforme Figura 15. Os sistemas bifenílicos foram escolhidos devido as propriedades mesomórficas que estes apresentam já descritos na literatura, tais como mesofase S_C^* e propriedades ferroelétricas.



Onde:

Y = grupo de ligação entre os anéis
 X = espaçador e terminação acrilato
 Z = cadeia terminal quirál

Figura 15. Representação esquemática dos sistemas bifenílicos a serem sintetizados.

1.1. Sistemas de anéis aromáticos do tipo [2,1]

A análise retrossintética conforme Figura 16 descreve as desconexões estratégicas escolhidas para a síntese das moléculas alvo. Optou-se por uma síntese convergente entre um ácido **10** e os fenóis **4** ou **5**, através de uma reação de esterificação. Os fenóis foram obtidos do reagente comercial L-isoleucina (**1**). E a porção ácida foi obtida dos reagentes comerciais 11-bromoundecanol e do ácido 4'-hidróxi-4-bifenilcarboxílico (**8**).

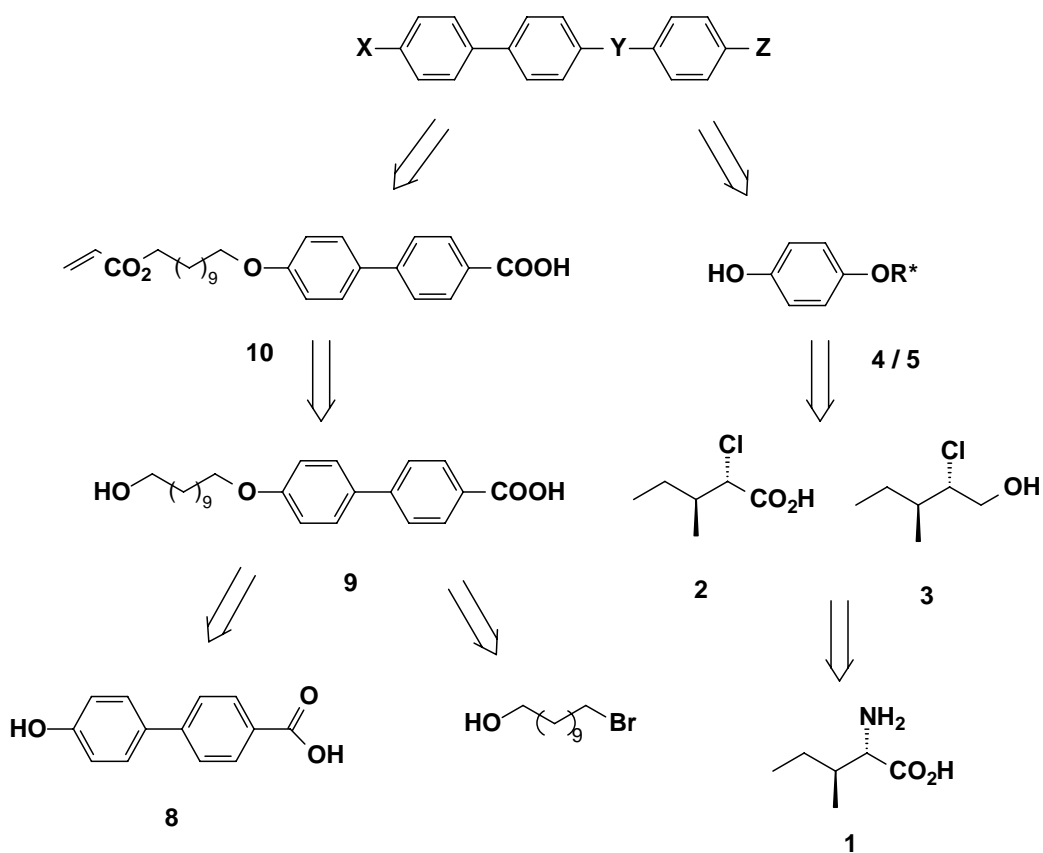
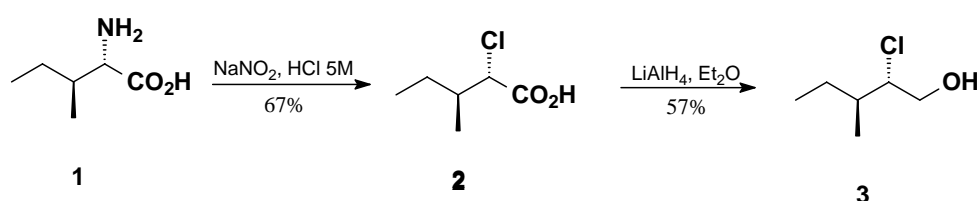


Figura 16. Esquema retrossintético para o sistema [2,1].

1.1.1. Síntese dos Intermediários 4 e 5

Para a síntese dos intermediários 4 e 5 optou-se por ter como material de partida o aminoácido *L*-Isoleucina (**1**). Os aminoácidos são amplamente utilizados na síntese de cristais líquidos devido a sua disponibilidade, baixo custo, fácil manipulação e pureza óptica adequada. Estruturas como os aminoácidos constituem no que os químicos sintéticos denominaram de “Chiral Pool” – Fonte de quiralidade. Em outras palavras, um conjunto de moléculas disponíveis com características particulares e com grande versatilidade sintética.



Esquema I

Conforme Esquema I realizou-se a reação de diazotação^{26a,b} da *L*-Isoleucina (**1**) em NaNO_2/HCl resultando no intermediário **2**. A reação de diazotação da amina alifática primária com nitrito de sódio produz “*in situ*” o respectivo sal de diazônio instável, mas que não se decompõe, em solução quando a mistura reacional permanece abaixo de 5°C. Após um período de 5 h nessa temperatura, a mistura reacional é levada à temperatura ambiente e agitada por 12 h. O produto **2** foi obtido pela ação nucleofílica do íon cloreto presente na solução como contra-íon sobre o sal de diazônio. Este é formado com retenção total da configuração do centro quiral. O mecanismo e os dados espectroscópicos já foram confirmados em publicação anterior.¹⁹

Da análise espectral do composto **2** conforme Figura 17 observamos em 4,2 ppm um único duplete referente ao hidrogênio ligado ao C_α carbonila. A ausência de um segundo sinal na forma de um duplete é uma evidência de que, apenas um único produto diastereoisomérico foi obtido. Os demais sinais de RMN ^1H foram assim atribuídos: 0,9 ppm um tripleto com $J = 7,4$ Hz referente aos hidrogênios metílicos em 1,0 ppm um duplete com $J = 6,8$ Hz que se refere a outra metila, em 1,2 e 1,6 ppm dois multipletos dos hidrogênios metilênicos, CH_2CH_3 , em 2,1 ppm um multiplete CHCH_3 , em 4,2 ppm tem-se um duplete do hidrogênio metílico CHCl com $J = 6,3$ Hz e em 9,6 ppm um sinal largo referente ao hidrogênio do grupo carboxílico.

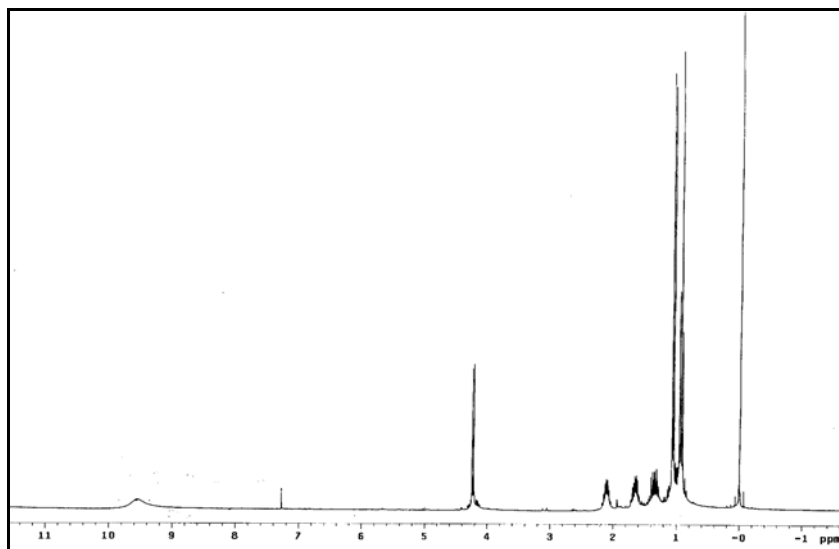
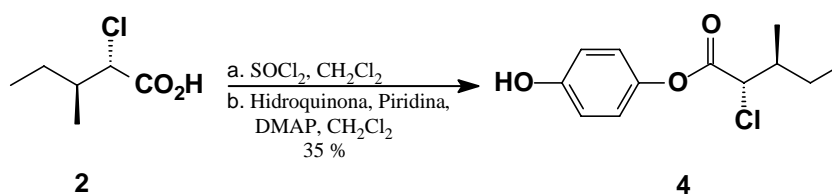


Figura 17. Espectro de RMN ^1H de 300 MHz do ácido (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metilpentanóico (**2**).

O composto **2** pode dar origem a dois diferentes intermediários aromáticos. O primeiro intermediário **4** foi obtido a partir da reação de esterificação com SOCl_2 , CH_2Cl_2 e posteriormente hidroquinona, piridina, DMAP e CH_2Cl_2 produzindo o fenol **4** com 35% e $[\alpha]_D^{20} = +4$ (1, CH_2Cl_2)²³, conforme esquema II. Por utilizar-se como reagente de partida na segunda etapa a hidroquinona que é bifuncional e ainda devido a formação na primeira etapa do cloreto ácido que é muito instável têm-se um baixo rendimento nesta síntese. A reação foi repetida algumas vezes e o rendimento não foi alterado. Tentou-se usar outra rota sintética de esterificação utilizando os reagentes DCC, DMAP²⁴. Mesmo nessa condição, não houve a formação do produto esperado.



Esquema II

O composto **4** foi caracterizado por RMN ^1H e mostrou na região de 4,3 ppm um único duplete referente ao hidrogênio ligado ao $\text{C}\alpha$ carbonila, CHCl com $J = 7,0$ Hz. Os demais sinais de RMN ^1H foram assim atribuídos: 0,9 ppm um tripleto com $J = 7,4$ Hz referentes aos hidrogênios do grupo CH_3 , em 1,1 ppm em duplete com $J = 6,6$ Hz que se refere a outra metila, em 1,4 e 1,7 ppm dois multipletos dos hidrogênios metilênicos,

CH_2CH_3 , em 2,2 ppm um multipletto (CHCH_3), em 4,3 ppm tem-se um dupletto do hidrogênio metínico (CHCl) e em 6,7 ppm um dupletto de 2H aromáticos e 7,1 ppm um dupletto de 2H aromático. (Figura 18) Cabe-se ressaltar que este espectro refere-se ao composto **4** bruto, por isso tem-se na região de 1 e 4 ppm sinais que correspondem ao ácido livre **2**.

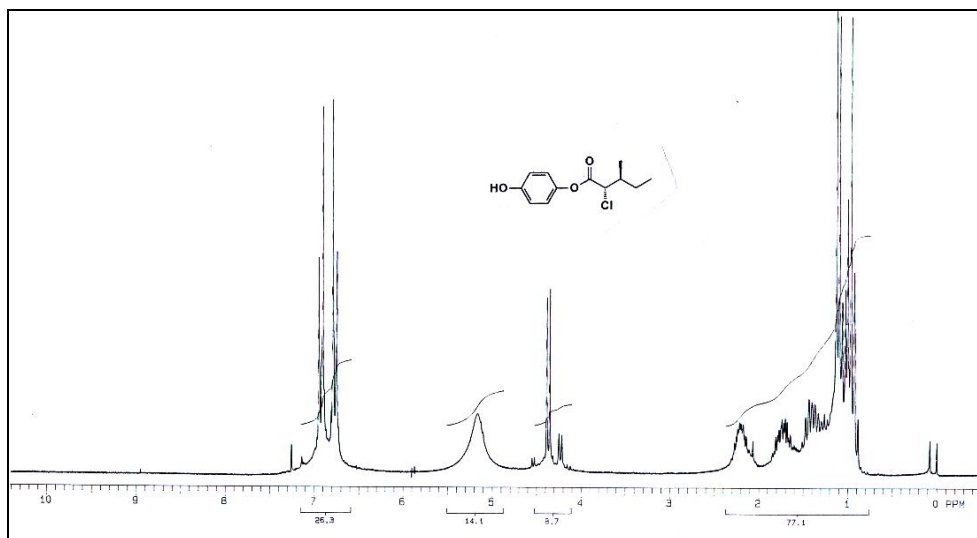
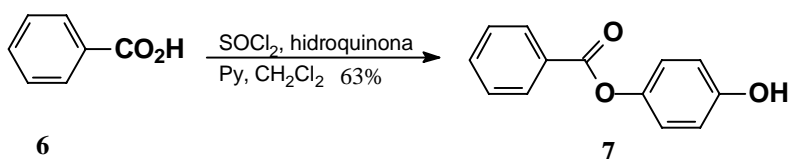


Figura 18. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz, CDCl_3 , do composto do **4**.

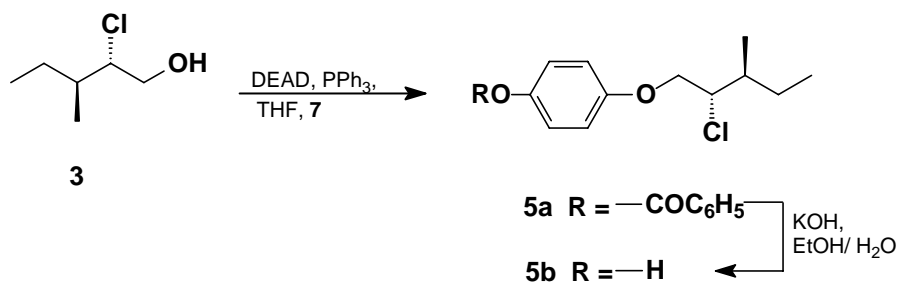
1.1.2. Síntese do Intermediário Quiral **5b**

Considerando as dificuldades de síntese direta do composto **5b** usando hidroquinona, partiu-se para a estratégia de proteção do reagente de partida, o ácido benzóico (**6**). Assim, no Esquema III temos a preparação da hidroquinona monoprotetida na forma de éster²⁸, a qual foi usada como reagente para a síntese do fenol **5a**. Utilizou-se como agente de cloração o SOCl_2 , obtendo-se o cloreto de benzoíla o qual foi misturado com piridina e hidroquinona para produzir a hidroquinona monoprotetida **7** com rendimento de 63%. Nesta reação também obteve-se como subproduto o diéster correspondente com 16% de rendimento.



Esquema III

A redução do composto **2** abre-nos a possibilidade de síntese do álcool **3**. O segundo intermediário aromático **5b** foi sintetizado através de uma reação de redução^{26b,27} do ácido **2 a** álcool com $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$ produzindo o composto **3**. A síntese de **5b** foi alcançada em duas etapas. Na primeira etapa o composto **3** foi exposto as condições reacionais de Mitsunobu^{28,29} com a hidroquinona monoprotetida **7**, para produzir o benzoato **5a**.



Esquema IV

A reação de Mitsunobu é amplamente utilizada em síntese orgânica. Neste caso, a reação de alquilação entre fenol e álcoois permite a formação de alquil aril éteres, sendo este um método alternativo à síntese de Williamson. A reação que envolve o DEAD e PPh_3 é uma reação de oxi-redução, na qual a trifenilfosfina é oxidada a óxido de trifenilfosfina e o azodicarboxilato de dietila é reduzido a hidrazinadicarboxilato de dietila.^{29,30}

O composto **5a** foi obtido como um sólido branco cristalino e a estrutura foi confirmada por difração de raio-X.¹⁹ A Figura 19 mostra a estrutura cristalina e esquema de numeração dos átomos. A estereoquímica dos centros quirais foi confirmada inequivocamente, como sendo *2S,3S*. Também, nota-se que o átomo de cloro e o grupo ArO posicionam-se espacialmente na conformação do tipo gauche – ângulo diedro 60° entre $\text{C}_2-\text{C}_1-\text{O}_3$ e $\text{C}_1-\text{C}_2-\text{Cl}$.

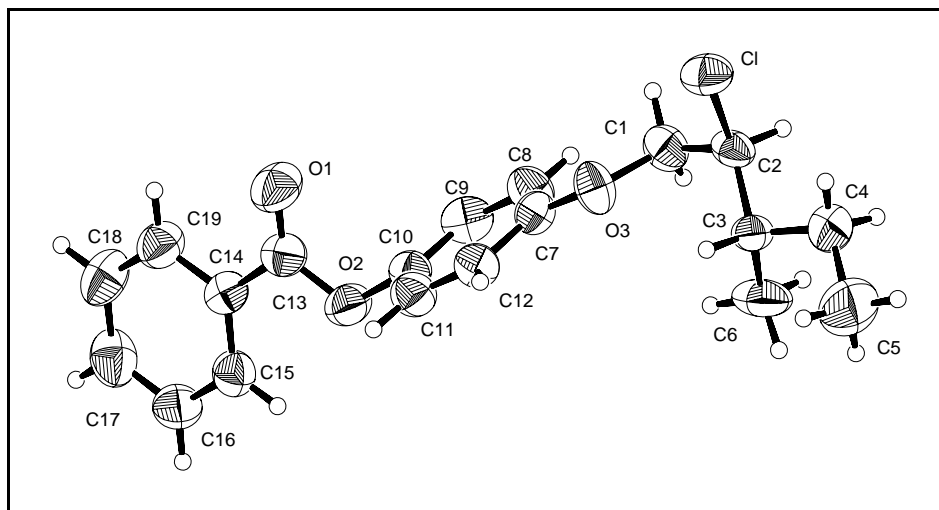


Figura 19. Estrutura Cristalina e Esquema de numeração dos átomos do benzoato de (2S,3S)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenila (**5a**), conforme ref. 19.

O éster **5a** foi purificado por coluna cromatográfica e obtido com 52% de rendimento e com $[\alpha]_D^{20} = +13$ (1, CH_2Cl_2). O éster **5a** sofreu hidrólise com KOH etanol/água para dar origem ao fenol **5b** com 74% de rendimento e $[\alpha]_D^{20} = +16$ (1, CH_2Cl_2).

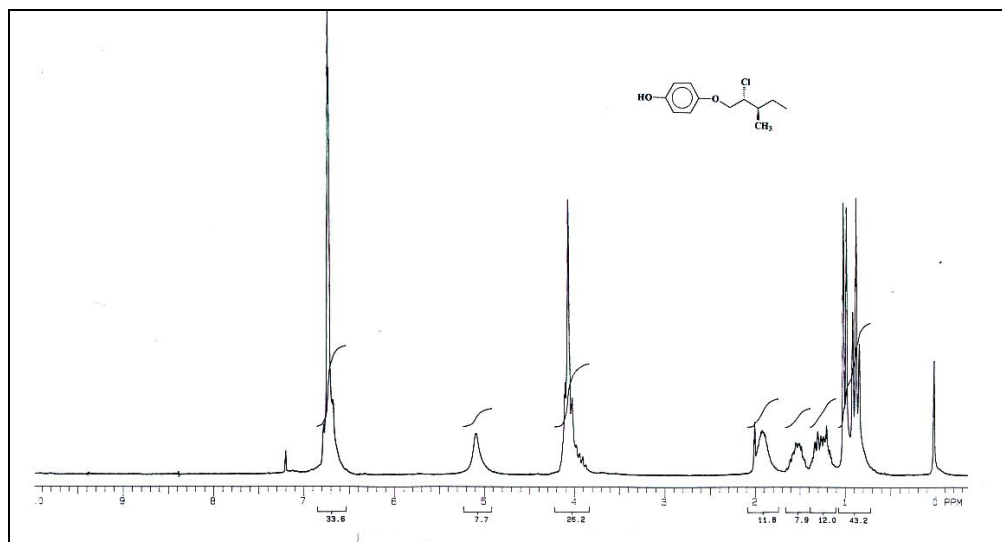


Figura 20. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz do composto **5b**.

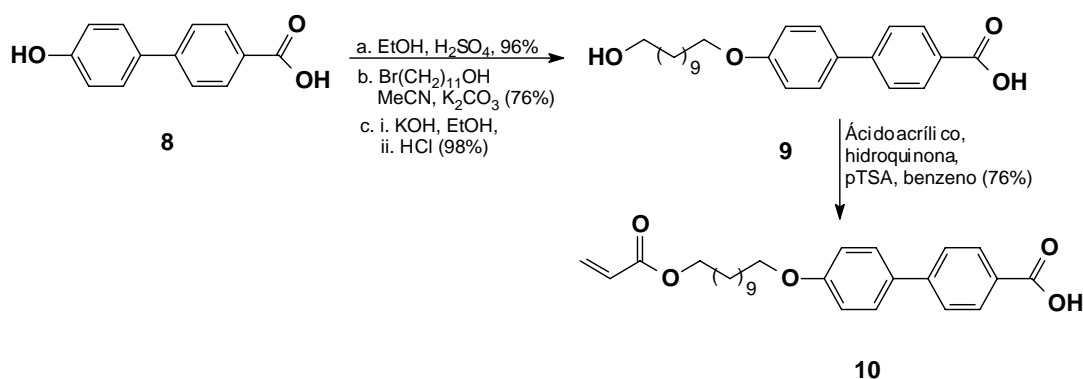
Analisando-se o espectro de RMN ^1H de 200 MHz (Figura 20) do composto **5b** observamos que na região de 0,8 e 0,9 ppm tem-se um triplete e 1 dupletto referentes aos grupos metilas, em 4,0 ppm aparece um multipletto referente a 3H ligados aos carbonos metilênicos e metínico (OCH_2 , CHCl), respectivamente. Em 5,1 ppm tem-se um sinal

largo referente ao H do grupo OH e em 6,7 ppm um singlete de 4H aromáticos. Outras técnicas, como CG e CG-MS foram utilizadas para a completa caracterização do composto **5b**.³⁰

1.1.3. Síntese do Intermediário **10**

No esquema V, partindo-se do reagente comercial ácido 4'-hidroxi-4-bifenilcarboxílico (**8**) realizou-se uma reação de esterificação de Fisher para converter o grupo ácido em éster etílico.³¹ A próxima etapa utilizando-se como agente alquilante 11-bromoundecanol-1, MeCN/K₂CO₃ realizou-se a reação de alquilação³² com um rendimento de 76%. Em seguida foi feita a reação de hidrólise alcalina com KOH resultando no composto **9** com 98%.

A reação de introdução da unidade polimerizável acrilato³³ foi realizada segundo o procedimento descrito na referência utilizando ácido acrílico em benzeno e na presença de pTSA, obtendo-se assim o intermediário **10** com 62%, após sucessivas recristalizações em etanol/H₂O.



O espectro representativo de RMN ¹H de 200 MHz do composto **10** é mostrado na Figura 21, e os dados que se referem ao sistema acrilato estão listados na Tabela 4.

Tabela 4. Dados espectroscópicos de RMN ¹H para o composto **10**.

RMN ¹H (CDCl ₃ /DMSO, 200 MHz)	δ (ppm): 1,4 (m, 14H, (CH ₂) ₇); 1,6 (m, 2H, CH ₂); 1,8 (m, 2H, CH ₂); 4,0 (t, 2H, CH ₂ O); 4,1 (t, 2H, CH ₂ O); 5,8 (m, 1H, CH=CH ₂); 6,1 (m, 1H, CH=CH ₂); 6,4 (m, 1H, CH=CH ₂); 6,9 (d, 2H, Ar, J = 8,8 Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, J = 8,8 Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, J = 8,4 Hz); 8,1 (d, 2H, Ar, J = 8,4 Hz).
RMN ¹³C (CDCl ₃ , 50MHz)	δ (ppm): 25,4; 25,5; 28,1; 28,7; 28,8; 28,9; 64,2; 67,2; 67,6; 114,4; 125,7; 127,7; 128,1; 128,5; 129,8; 130,0; 131,6; 144,4; 158,8; 165,4; 167,9.

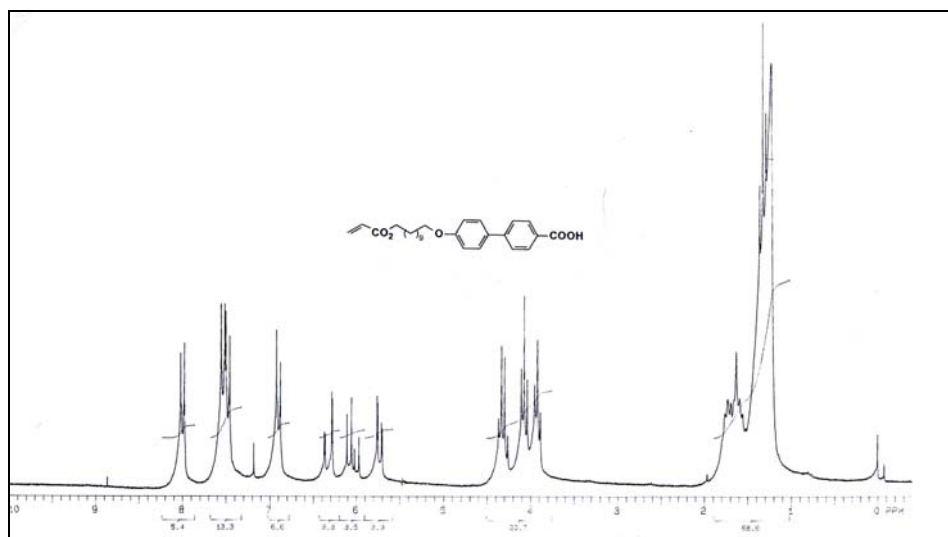
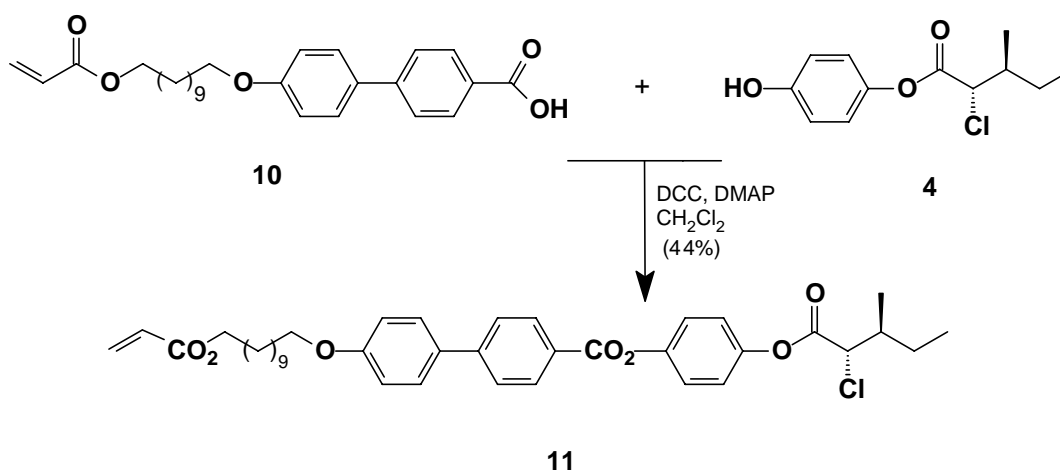


Figura 21. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz do composto **10**.

1.1.4. Síntese dos Monômeros **11** e **12**

Os esquemas VI e VII descrevem as sínteses dos monômeros **11** e **12**. Ambos os monômeros foram sintetizados através da reação de esterificação com DCC e DMAP.³⁴ O monômero **11** foi purificado por coluna cromatográfica utilizando-se como eluente acetato de etila e hexano (1:10). O produto foi obtido com um rendimento de 44% e um valor de rotação específica $[\alpha]_D^{20} = +2$ (1, CH_2Cl_2).



Esquema VI

O espectro de RMN ^1H do monômero **11** é mostrado na Figura 22 e os seus dados espectroscópicos estão listados na Tabela 5

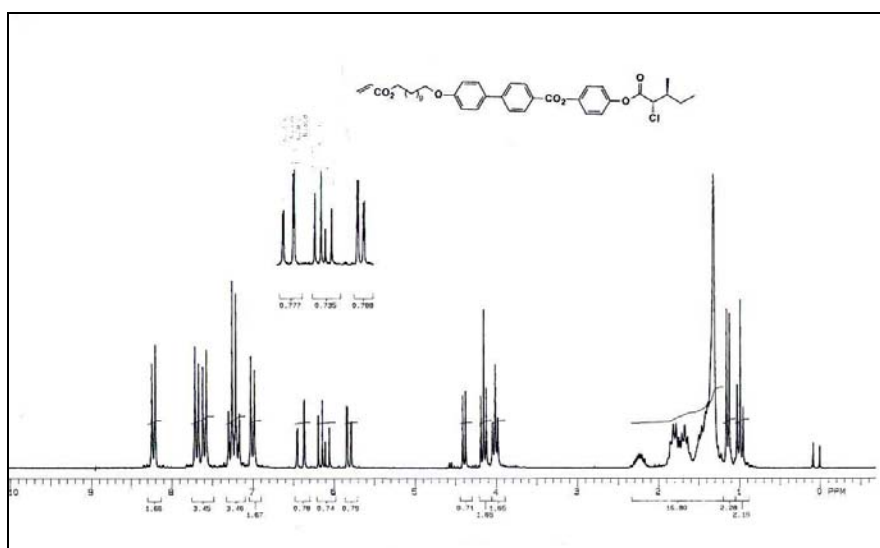
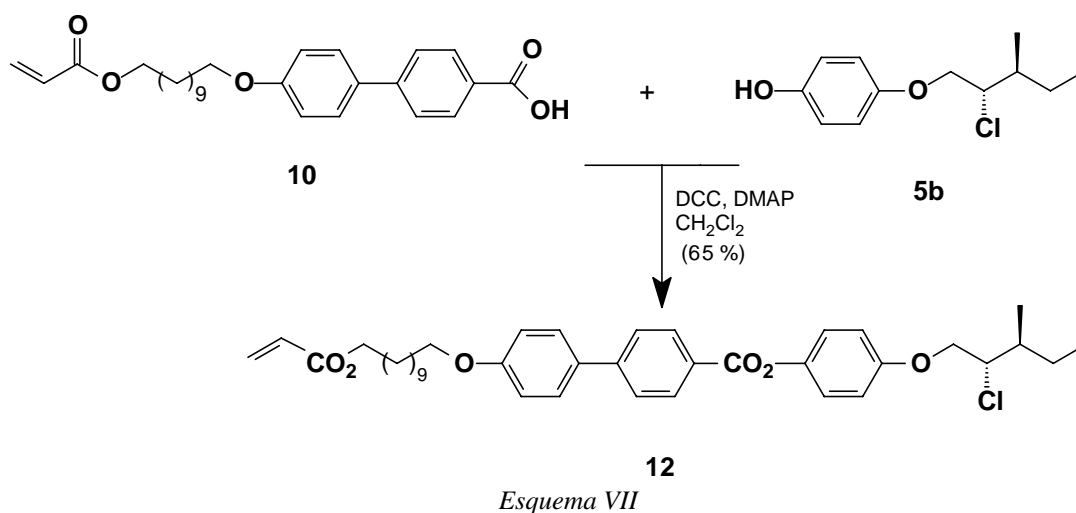


Figura 22. Espectro de ^1H de RMN de 200 MHz, CDCl_3 , do monômero **11**.

Tabela 5. Dados espectroscópicos de RMN de ^1H e ^{13}C do composto **11**.

<p>RMN ^1H (CDCl_3, 200 MHz)</p>	<p>δ (ppm): 1,0 (t, 3H, CH_3, $J = 8,8$ Hz); 1,1 (d, 3H, CH_3, $J = 6,6$ Hz); 1,3 (m, 18H, $(\text{CH}_2)_9$); 1,7 (m, 2H, CHCH_3); 2,2 (m, 1H, CHCH_3); 4,0 (t, 2H, CH_2, $J = 13,2$ Hz); 4,1 (t, 2H, CH_2O, $J = 13,4$ Hz); 4,4 (d, 1H, CHCl, $J = 7,0$ Hz); 5,80 (dd, 1H, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$, $^3J_{\text{cis}} = 10,2$ Hz, $^2J = 1,8$ Hz); 6,1 (dd, 1H, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$, $^3J_{\text{cis}} = 10,4$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17,2$ Hz); 6,4 (dd, 1H, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$, $^3J_{\text{trans}} = 17,2$ Hz, $^2J = 1,8$ Hz); 7,0 (d, 2H, Ar, $J = 8,8$ Hz); 7,2 (d, 2H, Ar, $J = 9,2$ Hz); 7,2 (d, 2H, Ar, $J = 9,2$ Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, $J = 8,8$ Hz); 7,7 (d, 2H, Ar, $J = 8,4$ Hz); 8,2 (d, 2H, Ar, $J = 8,6$ Hz).</p>
<p>RMN ^{13}C (CDCl_3, 50MHz)</p>	<p>δ (ppm): 11,0; 15,9; 25,0; 25,8; 26,0; 28,5; 29,2; 29,3; 29,5; 39,0; 62,5; 64,6; 68,0; 114,9; 122,0; 122,7; 126,5; 127,0; 128,31; 128,5; 130,4; 130,6; 131,7; 146,0; 147,6; 148,6; 159,5; 164,8; 166,27; 167,7.</p>

O esquema VII descreve a síntese do monômero **12**. O processo de síntese ocorre do mesmo modo que foi feito para se obter o monômero **11**. Utilizando-se para isso a reação de esterificação com DCC, DMAP, diclorometano e os intermediários **10** e o fenol **5b**. O produto foi purificado por coluna cromatográfica em acetato de etila e hexano e o monômero foi obtido com um rendimento de 65 % e um $[\alpha]_D^{20} = + 3$ (1, CH_2Cl_2).



O espectro de RMN ^1H do monômero **12** é mostrado na Figura 23 e os seus dados espectroscópicos listados na Tabela 6.

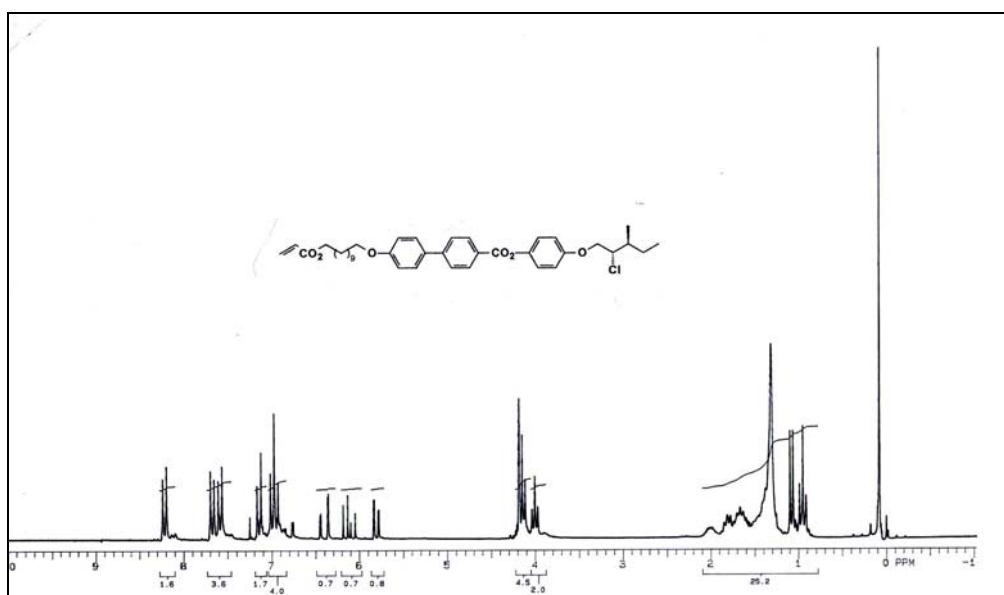


Figura 23. Espectro de ^1H de RMN de 200 MHz, CDCl_3 , do monômero **12**.

Tabela 6. Dados espectroscópicos de RMN ^1H e ^{13}C do **12**.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz)	δ (ppm): δ 0,9 (t, 3H, CH_3 , $J = 7,4$ Hz); 1,0 (d, 3H, CH_3 , $J = 6,6$ Hz); 1,3 (m, 18H, $(\text{CH}_2)_9$); 1,6 (m, 1H, CHHCH_3); 1,8 (m, 1H, CHHCH_3); 2,0 (m, 1H, CHCH_3); 4,1 (t, 2H, CH_2O , $J = 6,3$ Hz); 4,2 (m, 5H, CH_2O , CHCl); 5,8 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}} = 10,2$ Hz, $^2J_{\text{gem}} = 1,8$ Hz); 6,1 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}} = 10,4$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17,2$ Hz); 6,4 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{trans}} = 17,2$ Hz, $^2J_{\text{gem}} = 1,8$ Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, $J = 9,0$ Hz); 7,0 (d, 2H, Ar, $J = 8,4$ Hz); 7,1 (d, 2H, Ar, $J = 9,2$ Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, $J = 8,8$ Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, $J = 8,6$ Hz); 8,2 (d, 2H, Ar, $J = 8,6$ Hz).
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz)	δ (ppm): 11,5; 16,0; 24,4; 25,9; 26,0; 28,5; 29,2; 29,3; 29,4; 29,7; 38,0; 64,6; 64,8; 68,0; 70,1; 114,9; 115,2; 115,3; 122,5; 126,4; 127,3; 128,4; 128,3; 128,5; 130,4; 130,6; 131,8; 144,8; 145,8; 155,9; 159,4; 165,4; 166,3.

Os monômeros obtidos foram ainda caracterizados por DSC e microscopia de luz polarizada. Nas Figuras 24 e 25, tem-se as curvas de DSC encontrados para monômeros **11** e **12**.

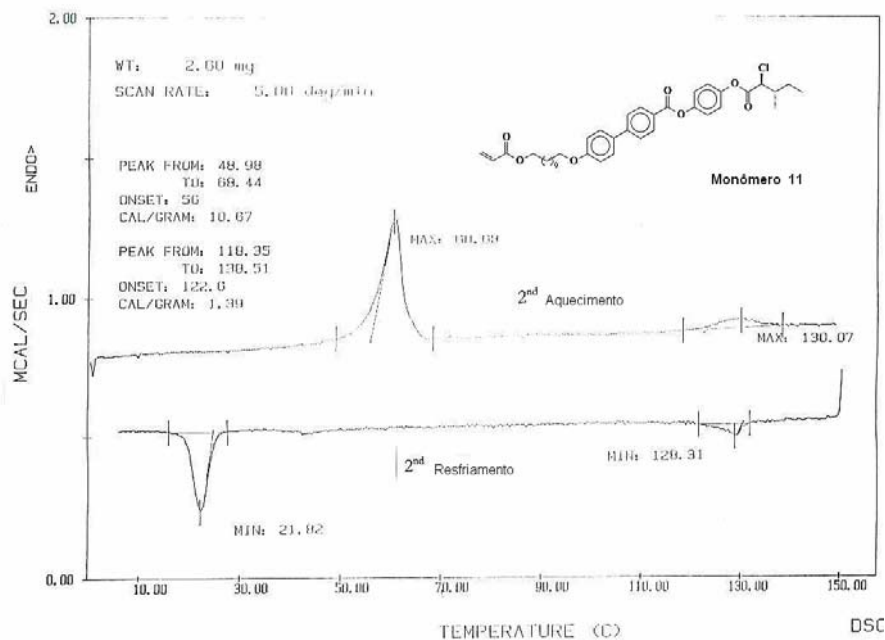


Figura 24. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do monômero **11** obtido no segundo aquecimento e segundo resfriamento na velocidade de 5 °C/min.

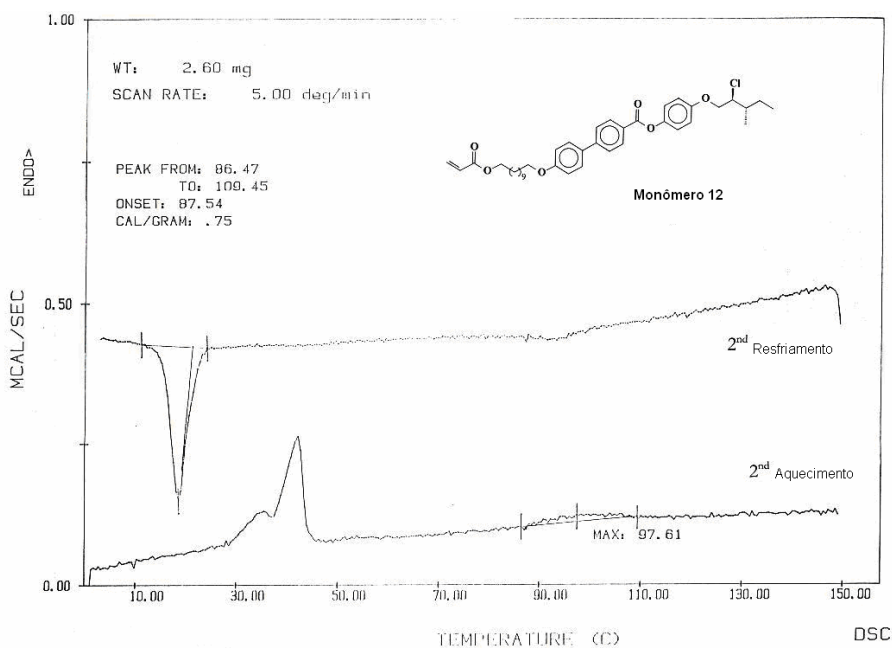


Figura 25. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do monômero **12** obtido no segundo aquecimento e no segundo resfriamento na velocidade de 5 °C/min.

Os dados térmicos obtidos estão listados na Tabela 7. Os dados mostraram os picos endotérmicos associados a presença de mesofase, as quais foram identificadas através da observação das respectivas texturas utilizando sistema de microscopia de luz polarizada.

Tabela 7. Temperaturas de Transição de fase dos monômeros líquido-cristalinos **11** e **12**.

Monômero	Temperaturas de Transição de fases (°C)		Valores de Entalpia ^a	$\Delta S/R^b$
	aquecimento			
	resfriamento			
11	K	60,6 SmC* 80,0 SmA 130,0 I	0,92 kcal.mol ⁻¹	1,15
	K	21,8 SmC* 77,0 SmA 128,3 I		
12	K	42,0 SmC* 65,0 SmA 97,6 I	0,48 kcal.mol ⁻¹	0,65
	K	25,5 SmC* 60,0 SmA 96,0 I		

^a Valores de Entalpia foram determinados da fase isotrópica para a líquida-cristalina S_A no segundo aquecimento. Velocidades das corridas: 5 °C min⁻¹ para **11** e **12**; ^b Mudanças entrópicas foram expressas como unidades adimensionais $\Delta S/R$; R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹.

Em relação ao comportamento mesomórfico, os monômeros **11** e **12** mostram mesofase esméctica C* e S_A*. Para o composto **12** sob o resfriamento a partir do ponto de clareamento a 97,6 °C, uma fase esméctica surge na forma de bastonetes a 96 °C a partir do estado líquido isotrópico e finalmente os bastonetes coalescem para exibir uma textura típica focal cônica “fan-shaped” indicativo de uma estrutura de camada. Além disso, regiões de textura homeotrópica são formadas, esse resultado sugere que o diretor de fase está ortogonal ao plano das lâminas de vidro – orientação perpendicular. Conseqüentemente, a mesofase observada foi designada como esméctica A. Próximo a 60 °C a amostra mudou lentamente de uma textura “broken fan-shaped” que se apresentava junto com uma ocorrência simultânea da textura Schlieren indicativo da presença para uma fase esméctica C*. Finalmente o composto **12** muda para cristal a 25,5 °C no resfriamento. Para o composto **11** observa-se um comportamento térmico semelhante quando comparado com o composto **12**. A primeira fase líquido-cristalina observada para o composto **11** é a esméctica A indicada pela visualização da textura “fanlike” e como segunda mesofase observada tem-se a mesofase esméctica C* com textura Schlieren. As texturas das respectivas mesofases podem ser observadas na Figura 26.

Os monômeros apresentaram as mesmas mesofases, porém a estabilidade térmica no composto **11** é maior do que no **12**. Por exemplo, $\Delta T_{S_{mA-Iso}}$ é de 50 °C para o

11 e 32,6 para o **12**. O ponto de clareamento (transição da mesofase para o líquido isotrópico) do composto **12** é 32,4 °C menor do que para o composto **11**; os dados de entalpia mostram a mesma tendência dos estudos de DSC. Por exemplo, o composto **11** tem um $\Delta H_{\text{iso}} = 0,92 \text{ kcal.mol}^{-1}$ enquanto que o **12** mostra $\Delta H_{\text{iso}} = 0,48 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Deste modo, podemos concluir que a estabilidade térmica dos monômeros é alterada quando um grupo éster é trocado por um grupo alcóxi na porção terminal da estrutura líquido-cristalina.³⁵

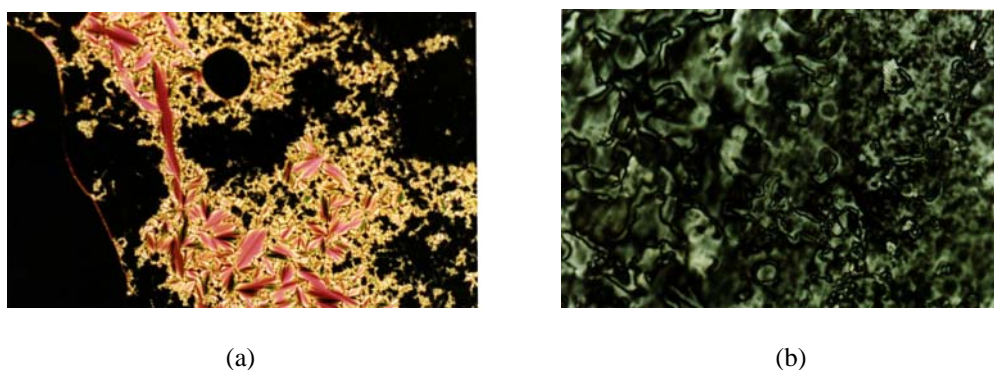


Figura 26. Texturas das mesofases que se apresentam no composto **11**.
a. Textura *fan* focal cônica da mesofase S_A . b. Textura Schlieren da mesofase S_C .

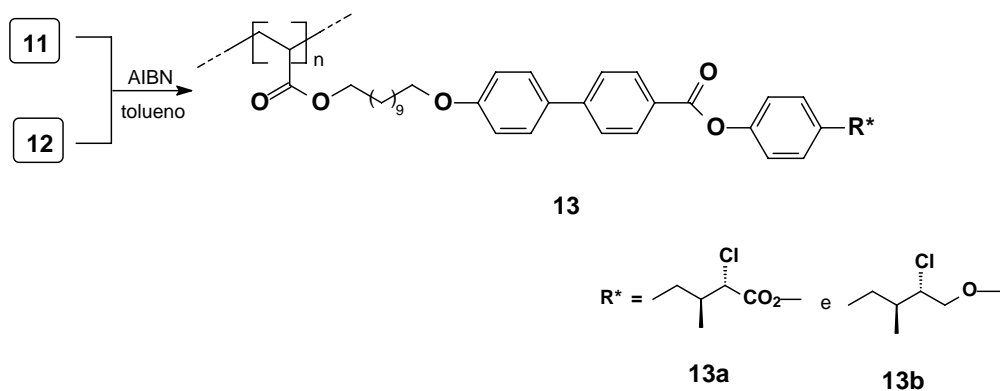
As propriedades transicionais dos monômeros listados na Tabela 7 estão de acordo com o comportamento geral esperado para os cristais líquidos não poliméricos. Este comportamento pode ser considerando aos efeitos da mudança na cadeia terminal quiral mantendo-se o espaçador e o grupo mesogênico constante. Comparando-se os valores na transição S_A para isotrópico para o composto **11** com unidade terminal éster com o composto **12**, observou-se que a adição de um átomo de oxigênio no átomo de carbono metilênico na unidade éter provoca um aumento no valor de $\Delta T_{S_{MA-Iso}}$ de 32,4 °C. O intervalo total de mesofase (S_{MA} e S_{MC^*}) mostrou a mesma tendência: $\Delta T_{S_{MC^*}-S_{MA-I}}$ 55,6 °C para o **12** e $\Delta T_{S_{MC^*}-S_{MA-I}}$ 69,4 °C para o **11**. As conclusões que podemos tirar comparando-se estes dois sistemas é que o grupo carboxilo é melhor do que o grupo oxi na estabilidade de mesofases. Os valores de entalpia e de entropia confirmam esta afirmação. A presença do grupo éster localizado na cadeia terminal tem alguns efeitos sobre as propriedades quando comparadas com interações intermoleculares dipolo-dipolo entre os grupos ésteres são melhores do que os ligantes éteres; é criada uma região mais ampla e mais polarizável na molécula; é reduzido o efeito de torção (pares de elétrons não ligantes); é observado um grande efeito de planaridade e um

melhor empacotamento. Estes efeitos atuam de maneira sinérgica e, portanto aumentando a interações anel-anel, bem como interações entre as cadeias alquílicas para o composto **11**. Portanto, o que vimos aqui é uma manifestação geral do fenômeno na formação da mesofase esméctica líquido-cristalina.

No entanto, outros estudos (técnicas de Raio-x) devem ser conduzidos para uma melhor interpretação da natureza da mesofase.

1.1.5. Síntese dos Homopolímeros **13a** e **13b**

A última etapa de síntese foi a reação de homopolimerização radicalar¹⁵ utilizando-se uma solução em tolueno e na presença de AIBN como iniciador radicalar, o sistema foi mantido a uma temperatura de 65°C e 72 h de reação (Esquema VIII). Os homopolímeros foram purificados, via sucessivas, re-precipitações em metanol a frio e os rendimentos foram de 53% para o composto **13a** e de 51% para o composto **13b**. Os homopolímeros foram caracterizados por RMN ¹H onde se observou a ausência de sinais na região entre 5 e 7 ppm característicos do sistema acrilato. Além disso, foram utilizadas técnicas como GPC (massa molar) e análises de DSC (transições térmicas).



Esquema VIII

O espectro de RMN ¹H do homopolímero **13a** é caracterizado pela presença do alargamento dos sinais e não observação de sinais na região de 5,7-6,3 ppm dos picos referentes a terminação acrilato, conforme Figura 27. Para o composto **13b** o espectro mostra a mesma aparência.

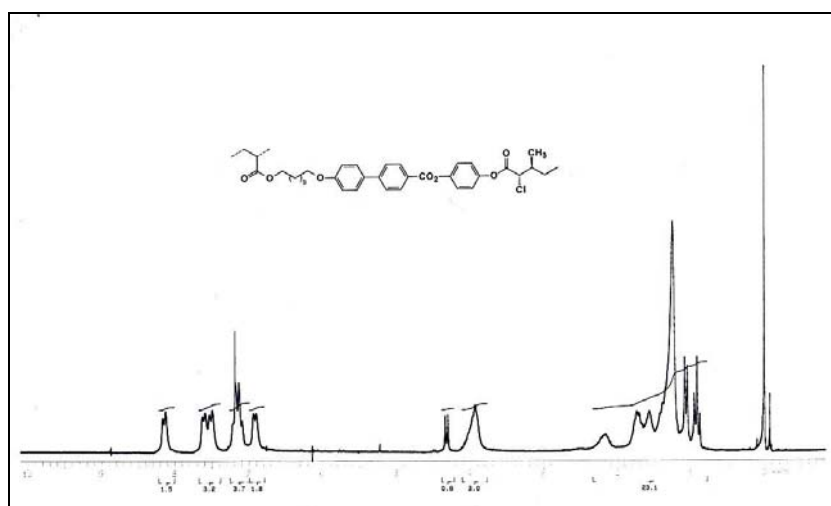


Figura 27. Espectro de RMN ^1H do homopolímero **13a**.

Os dados extraídos da análise de cromatografia de permeação em gel para os polímeros **13a,b** podem ser visualizados na Tabela 8. A Tabela mostra dados da massa molar média, grau de polimerização, polidispersão e rotação óptica.

Tabela 8. Dados comparativos dos homopolímeros **13a** e **13b**.

Polímero	Mn	Mw	PD	GP	$[\alpha]_D^{20}$
13a	3199	4601	1,43	5	+3
13b	5855	7163	1,22	9	+5

Mn: $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; GP: grau de polimerização; rotação específica: 1,0 g /100 mL CH_2Cl_2 .

O comportamento térmico dos homopolímeros obtidos foi avaliado por DSC e análise de microscopia de luz polarizada. Os termogramas podem ser visualizados nas Figuras 28 e 29. Foram feitas corridas térmicas de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ – $160\text{ }^\circ\text{C}$ com velocidade de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

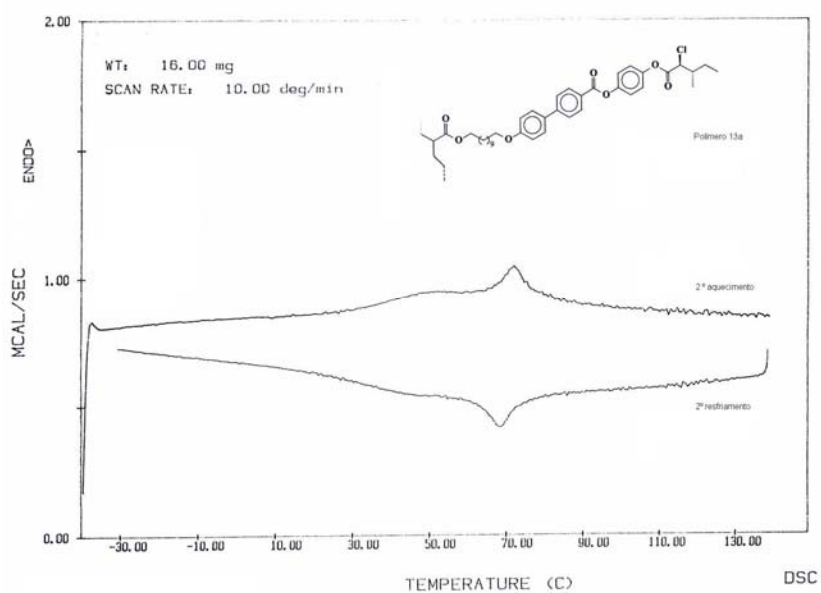


Figura 28. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do polímero **13a** obtido no segundo aquecimento e segundo resfriamento em velocidades de 10 °C/min.

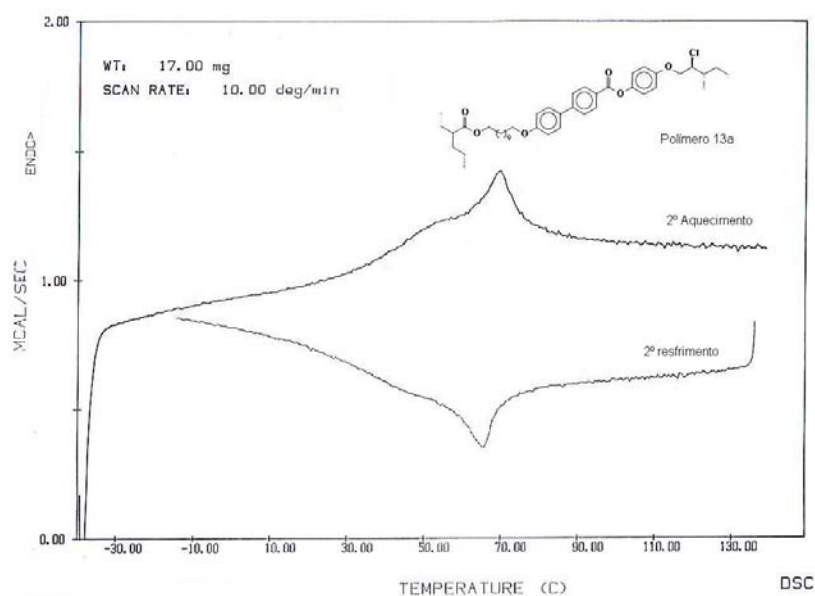


Figura 29. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do polímero **13b** obtido no segundo aquecimento e segundo resfriamento em velocidades de 10 °C/min.

Da análise dos termogramas das amostras **13a** e **13b** associados as análises de microscopia de luz polarizada podemos ressaltar os seguintes aspectos.

A análise da textura das mesofases indicou a presença de mesofase esmética A com textura focal cônica e homeotrópica para ambos os polímeros conforme Figuras 30 e 31.

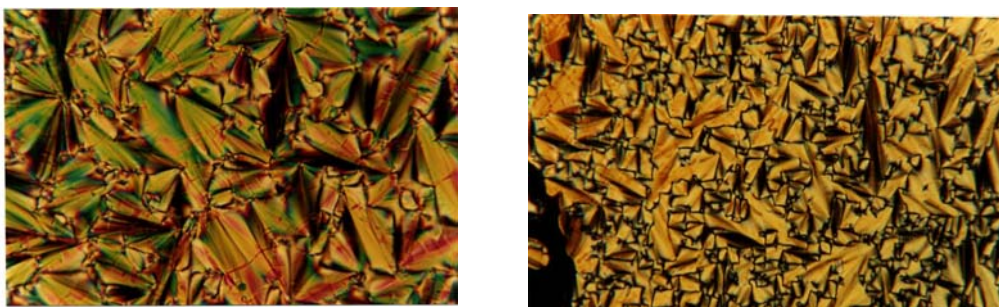


Figura 30. Textura focal cônica da Mesofase S_A do composto **13a** a TA (40X) no resfriamento.

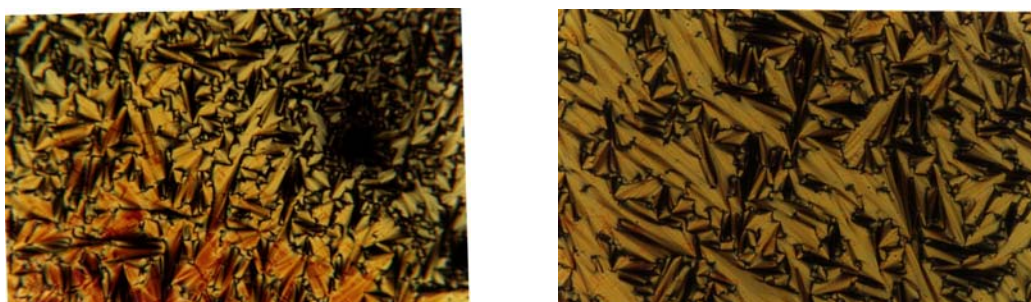


Figura 31. Textura focal cônica da Mesofase S_A do composto **13b** a TA (40X) no resfriamento.

O polímero **13b** mostra uma temperatura de transição vítrea a 52,8 °C e a fusão a líquido isotrópico a 69,6 °C. O polímero **13a** entra na mesofase esmética A à 39,7 °C durante o segundo aquecimento através de uma transição S_{mA} -Vítrea e funde a líquido isotrópico a 71,9 °C. O intervalo de temperatura da mesofase para os polímeros **13a** e **13b** é de 32,2 °C e 16,8 °C, respectivamente. As texturas ópticas observadas para estes polímeros foi a focal cônica e permanecendo inalterada mesmo após vários meses. Nesta transição, os bastonetes desenvolvem-se e coalescem para formar a textura “fan focal-conic”. As respectivas mesofases podem ser observadas nas Figuras 30 e 31. Para os sistemas poliméricos também foi encontrado o mesmo efeito da substituição do grupo éster pelo grupo éter na porção terminal da molécula, com referência a estabilidade térmica dos materiais.

Tabela 9. Transições Térmica dos homopolímeros **13a** e **13b**.

Polímeros	Temperatures de Transição de Fases(°C)		Valores de entalpia ^a	$\Delta S/R^b$
	Aquecimento			
	Resfriamento			
13a	g	39,7 SmA 71,9 I	0,20 kcal.mru ⁻¹	0,29
		36,0 SmA 68,1 I		
13b	g	52,8 SmA 69,6 I	0,42 kcal.mru ⁻¹	0,62
		45,0 SmA 63,3 I		

^a Valores de Entalpia foram determinados da fase isotrópica para a fase liquido-cristalina S_A no segundo aquecimento. Velocidade de varredura: 10 °C/min. K = fase cristal, g = estado vítreo S_C = fase esmética C, S_A = fase esmética A phase; mru = mol de unidades repetidas. ^bMudanças Entrópicas foram expressas como unidades adimensionais $\Delta S/R$; R = 8,314 J.mol⁻¹K⁻¹.

Considerando a natureza polimérica dos polímeros **13a** e **13b** e que eles não têm a tendência a cristalizar no resfriamento, a ação de polimerização permite que a mesofase possa ser fixada em temperaturas abaixo da T_g. Nas análises de microscopia óptica polarizável (MOP) ambos os polímeros mostram uma aparência vítrea. Os termogramas dos polímeros exibem uma temperatura de transição vítrea (T_g) acima da temperatura ambiente. A habilidade de vitrificação dos polímeros acima da ambiente aumenta ainda mais o potencial para aplicações práticas. A temperatura de transição vítrea tende a diminuir com a diminuição da massa molar. A baixa transição vítrea para o polímero **13a** sugere que a cadeia polimérica presente no composto **13a** é mais flexível do que o composto **13b**. A dependência da temperatura de clareamento na massa molar é também vista para os polímeros **13a** e **13b**. O polímero **13a** mostra uma temperatura de clareamento ligeiramente maior do que o polímero **13b**. Apesar do $\Delta T_{S_{mA-I}}$ entre **13a** e **13b** ser pequeno (2,3 °C), o comportamento é consistente com o analisado em parágrafo anterior, que aumentando a flexibilidade da cadeia aumenta a temperatura de clareamento.

Entretanto, como discutido anteriormente para os monômeros **11** e **12**, a cadeia terminal não é a mesma nos polímeros finais. Os resultados mostram que as propriedades transicionais não são apenas determinadas pela cadeia polimérica, mas também pela dependência dos efeitos eletrônicos e conformacionais presentes na cadeia terminal quiral. Esta influência poderia ser transmitida para o resto da molécula contribuindo para as propriedades transicionais.

A primeira vista, os dados presentes na Tabela 9 sugerem que os polímeros **13a** e **13b** mostram uma ligeira diferença no arranjo das cadeias laterais. Se considerarmos que a cadeia polimérica está confinada por um campo esmético e esteja entre as camadas, dois arranjos para os polímeros **13a** e **13b** são possíveis. Em um arranjo as cadeias laterais estão mais compactada do que no outro causando uma fase parcialmente interdigitada, S_{Ad} . No outro arranjo, S_{A2} , a cadeia lateral não exhibe interdigitação. Em ambos, o movimento da cadeia polimérica é controlado pelo ordem posicional e orientacional da fase esmética. A evidência desta classificação vem de outros dados publicados na literatura.³⁶ Na Tabela 9 a elevada temperatura de transição vítrea é observada para o **13b** que exhibe fase esmética e a cadeia lateral está parcialmente interdigitalizada mostrando uma estrutura do tipo S_{Ad} . Para o polímero **13a** a menor temperatura de transição vítrea e maior flexibilidade sugerem que a estrutura tipo S_{A2} no qual a cadeia lateral não mostra interdigitação. Estes aspectos estruturais da mesofase esmética A têm efeito pronunciado na densidade de empacotamento bem como nas propriedades transicionais, conforme Figura 32.

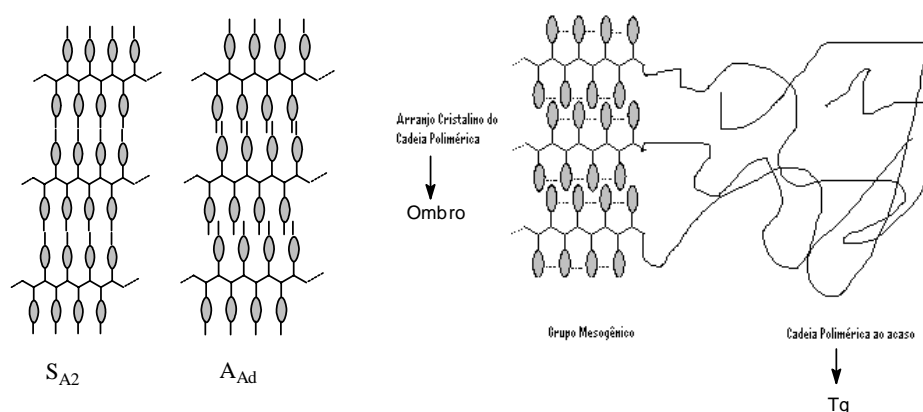


Figura 32. Dois tipos de estruturas possíveis para a mesofase S_A para CLPCL, S_{A2} para o composto **13a** e S_{Ad} para o composto **13b**.

Os valores de T_g observados para estes polímeros podem ser relacionados com o volume livre específico da mesofase. A relação entre as estruturas de fase e temperatura de transição vítrea é dominado pela densidade de empacotamento das mesofases. Da literatura é observado que polímeros com mesofase S_A apresentam a temperatura de transição vítrea maior do que os polímeros que apresentam mesofase nemática.¹⁸ Isto porque, existe uma redução do volume específico livre na fase esmética quando

comparado com a fase nemática. A conclusão acima pode ser estendida para diferentes estruturas de mesofase esmética A exibida por polímeros de cadeia lateral. As estruturas de mesofase que apresentam um maior grau de compactação tem um menor volume livre específico. Na estrutura S_{Ad} , existe uma sobreposição parcial da cadeia lateral que contribue para a redução do volume livre específico, aumentando a T_g e diminuindo o ponto de clareamento do polímero **13b**. Por outro lado a estrutura S_{A2} presente no polímero **13a**, não mostra interdigitação da cadeia lateral e isto contribui para a diminuição da T_g e um aumento da temperatura de clareamento. As entropias de clareamento ($\Delta S/R$) para os polímeros **13a** e **13b** apontam para a mesma direção. Na transição de clareamento, isto é, na transição da mesofase para o líquido isotrópico, a estrutura S_{Ad} contribuí mais para a entropia na transição entrópica do que a estrutura S_{A2} .

1.2. Sistemas de anéis aromáticos do tipo [1,2]

Com a finalidade de se fazer um estudo mais completo e comparativo com os dados obtidos para os sistemas aromáticos [2,1], optou-se por sintetizar os sistemas [1,2] através de uma rota sintética semelhante (Figura 33). A reação principal é uma esterificação realizada entre o ácido **19** obtido através dos reagentes comerciais 4-hidroxibenzoato de metila (**16**) e o 11-bromo-1-undecanol (**17**) e o fenol **15** obtido dos reagentes comerciais L-isoleucina (**1**) e 4-hidroxibifenol (**14**).

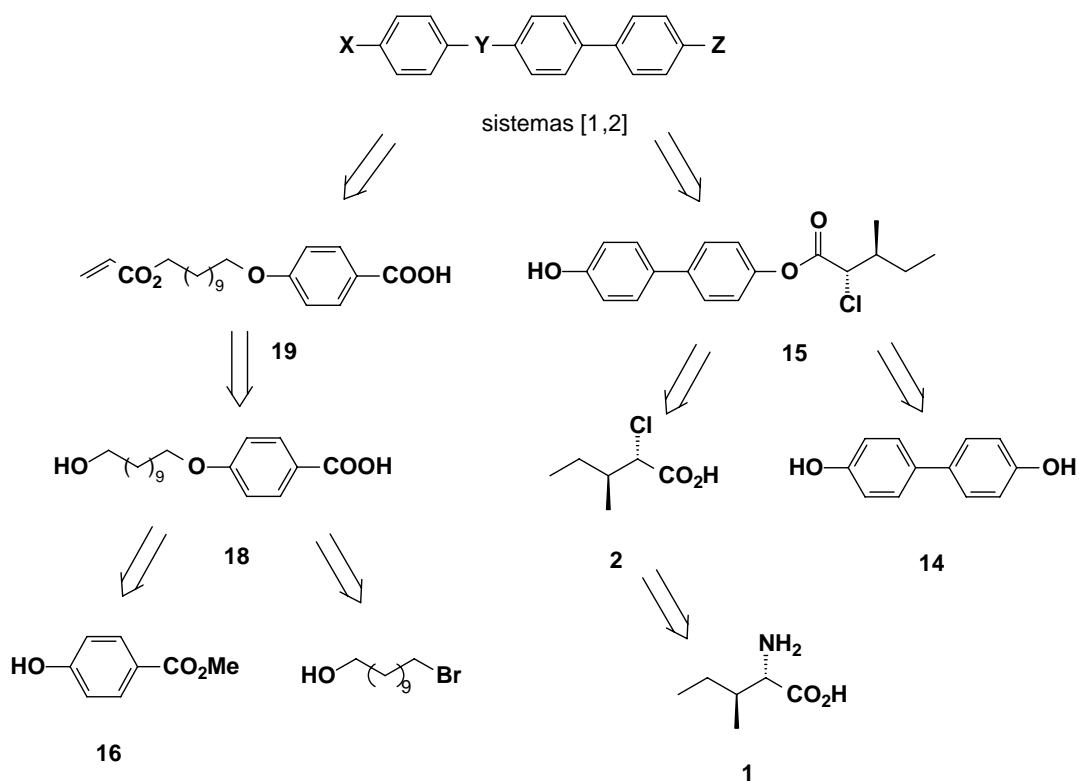
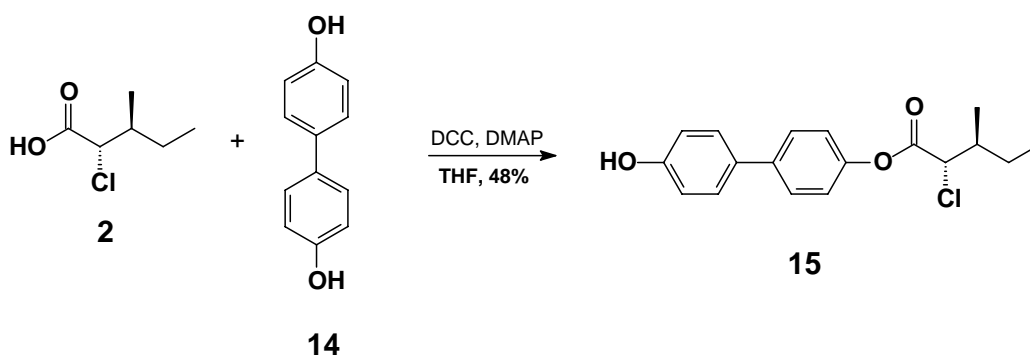


Figura 33. Representação retrosintética para o sistema bifenílico [1,2].

1.2.1. Síntese do intermediário fenol **15**.

O esquema IX descreve a síntese do fenol quiral monossustituído **15**. Para obter-se o fenol quiral **15**, partiu-se do (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metil-1-pentanóico (**2**) e o bifenol **14** na presença de DCC, DMAP através de uma reação de esterificação²⁴. O intermediário **15** foi obtido com um rendimento de 48% e $[\alpha]_D = + 8$ (1, CH₂Cl₂) após cromatografia por coluna. Nessa reação por se utilizar um reagente bifuncional polar e massa molar elevada tem-se uma dificuldade quanto a purificação e a solubilização em solventes orgânicos clássicos. O baixo rendimento obtido nesta reação é devido as várias purificações por recristalização e cromatografia em coluna.²⁴



Esquema IX

Na Figura 34 é apresentado o espectro de RMN ¹H do bifenol ácido **15** onde tem-se em 0,9 ppm um tripleto de 3H da metila, 1,1 ppm um duplete de 3H da outra metila, em 1,4 e 1,8 ppm dois multipletos dos hidrogênios metilênicos (CH₂CH₃); em 2,2 ppm um multiplete CHCH₃); em 4,4 ppm tem-se duplete do hidrogênio metínico (CHCl) com $J = 7,2$ Hz, em 7,2 ppm em duplete de 4H aromático com $J = 8,6$ Hz e em 7,5 ppm um duplete de 4H aromáticos com $J = 8,4$ Hz. Ressaltamos ainda que o sinal próximo a 1,0 ppm refere-se ao pico que supomos ser proveniente do hexano ou graxa de silicone.

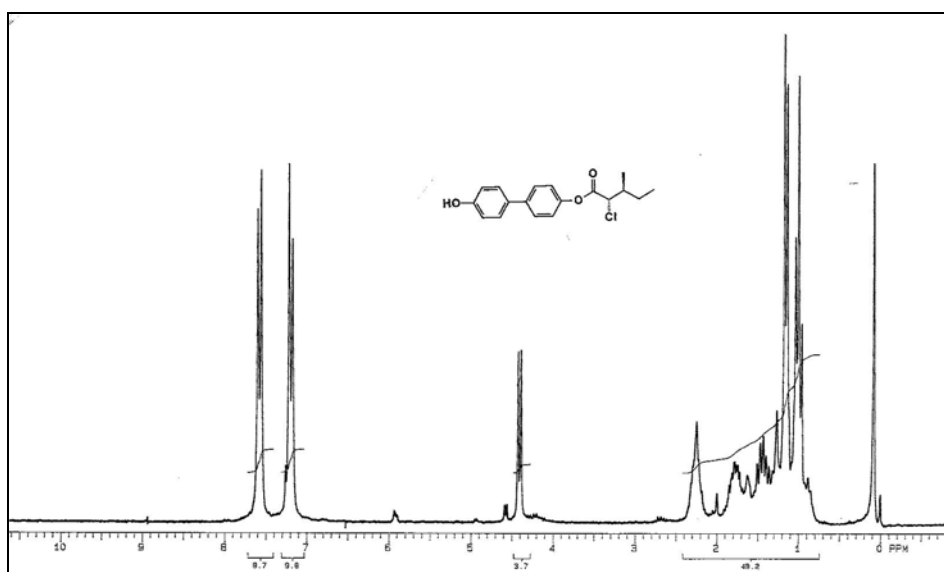
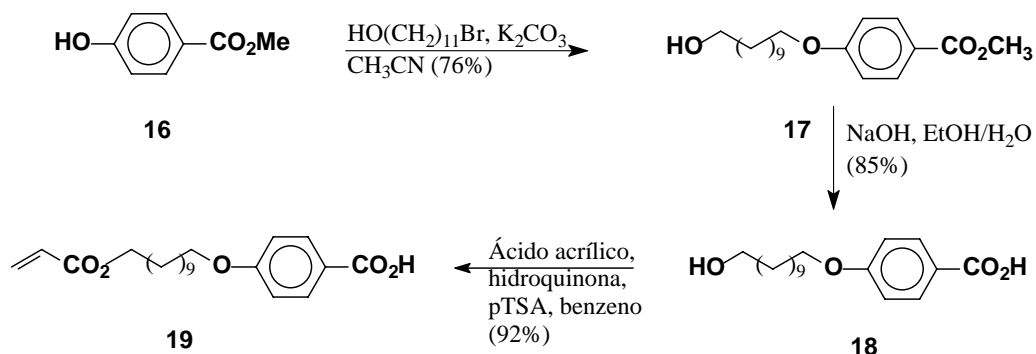


Figura 34. Espectro de RMN de ^1H de 200 MHz, CDCl_3 , do composto **15**.

1.2.2. Síntese do ácido 4'-[(4-propenoiloxi)undeciloxi]benzóico (**19**).

O Esquema X descreve a estratégia utilizada para a síntese do composto título. A síntese do ácido 4'-[(4-propenoiloxi)undeciloxi]benzóico (**19**) foi feita utilizando-se primeiramente a reação de alquilação³² do *p*-hidroxibenzoato de metila com 11-bromoundecanol. O produto **17** foi obtido em 76% de rendimento após recristalização em acetonitrila. Em uma segunda etapa, foi feita a hidrólise deste éster em NaOH, $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, produzindo o ácido **18** com 85% de rendimento.

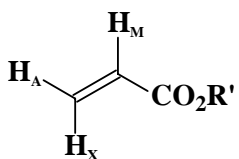


Esquema X

A terceira e última etapa foi a reação de esterificação³³ com ácido acrílico em excesso (*ca* 10), hidroquinona como espécie inibidora de reações de polimerização e como catalisador, utilizou-se o ácido *p*-toluenossulfônico. O ácido **19** foi obtido com rendimento de 60%.³⁰

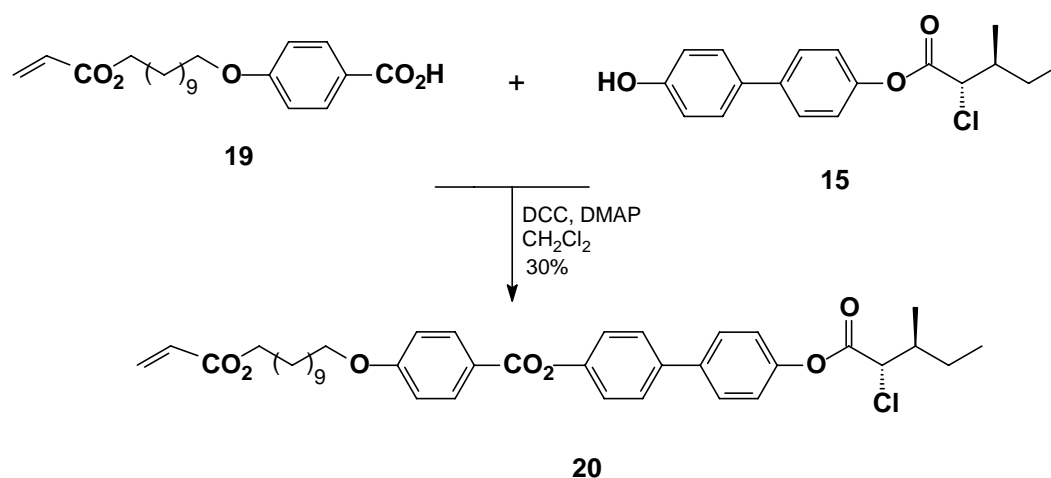
Do espectro de RMN ¹H de 200 MHz, selecionou-se os sinais mais relevantes e estão tabulados na Tabela 10. Estes dados se referem aos sinais do sistema acrilato.

Tabela 10. Dados espectroscópicos de RMN ¹H para o composto **19**.

Sistema	δ (ppm)	Multiplicidade	Constantes de Acoplamento (Hz)	Núcleo
	5.80	dd	${}^3J_{\text{cis}} = 10,2; {}^2J = 1,7$	H _A
	6.15	dd	${}^3J_{\text{cis}} = 10,2; {}^3J_{\text{trans}} = 17,3$	H _M
	6.40	dd	${}^3J_{\text{trans}} = 17,3; {}^2J = 1,7$	H _X

1.2.3. Síntese do Monômero **20**

O esquema XI descreve a síntese do monômero **20**. Levando-se em conta a simplicidade da síntese de ésteres a partir do uso de DCC, DMAP, optou-se pelo método para a preparação do composto **20** utilizando-se o ácido com a terminação acrilato **19** e o bifenol **15**. O monômero **20** foi então obtido por purificação em coluna cromatográfica em acetato de etila e hexano (1:10). O produto precisou ainda ser re-purificado utilizando-se CH₂Cl₂. O monômero foi obtido com um rendimento de 30% e apresentou um $[\alpha]_D^{20} = + 2$ (1, CH₂Cl₂).



Esquema XI

Na Figura 35 tem-se o espectro de RMN de ^1H do monômero **20** e na Tabela 11 os dados espectroscópicos.

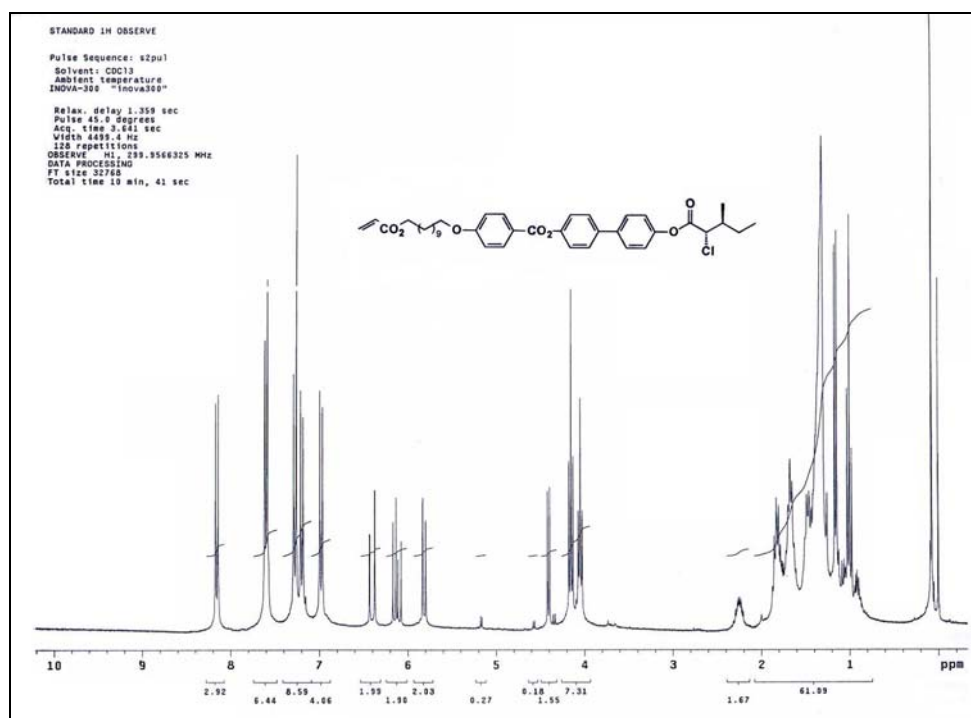


Figura 35. Espectro de RMN de ^1H de 300 MHz, em CDCl_3 , do monômero **20**.

Tabela 11. Dados espectroscópicos do monômero **20**.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz)	δ (ppm): 1,0 (t, 3H, CH_3 , $J = 6,9$ Hz); 1,1 (d, 3H, CH_3 , $J = 6,3$ Hz); 1,4 (m, 18H, $(\text{CH}_2)_9$); 1,6 (m, 1H, CHHCH_3); 1,8 (m, 1H, CHHCH_3); 2,2 (m, 1H, CHCH_3); 4,0 (t, 2H, CH_2O , $J = 6,6$ Hz); 4,1 (t, 2H, CH_2O , $J = 6,9$ Hz); 4,4 (d, 1H, CHCl , $J = 6,9$ Hz); 5,8 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}} = 10,5$ Hz, $^2J = 1,8$ Hz); 6,1 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}} = 10,5$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17,5$ Hz); 6,4 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{trans}} = 17,1$ Hz, $^2J = 1,8$ Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, $J = 9,3$ Hz); 7,2 (d, 2H, Ar, $J = 7,0$ Hz); 7,3 (d, 2H, Ar, $J = 7,0$ Hz); 7,6 (d, 4H, Ar, $J = 8,1$ Hz); 8,1 (d, 2H, Ar, $J = 9,0$ Hz).
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz)	δ (ppm): 10,8; 15,98; 25,1; 25,8; 25,9; 28,5; 29,0; 29,2; 29,3; 9,4; 29,5; 39,0; 62,6; 64,7; 68,3; 114,3; 121,4; 121,5; 122,2; 128,1; 128,2; 128,6; 130,4; 132,3; 137,7; 138,7; 149,8; 150,6; 163,6; 164,0; 166,3; 168,0.

Na Figura 36 temos a curva de DSC do monômero **20**. A análise de microscopia óptica revelou que o monômero **20** apresentou as mesmas mesofases dos monômeros **11** e **12**, ou seja, mesofase esmética C e esmética A. As texturas das mesofases podem ser visualizadas na Figura 37. Os valores das temperaturas de transição foram extraídas das análises de DSC combinadas com MOP. Para o composto **20** as seguintes temperaturas de transição foram observadas no aquecimento K 49,5 SmC* 57 SmA 97 I com a respectiva entalpia de transição $S_A\text{-I}$.

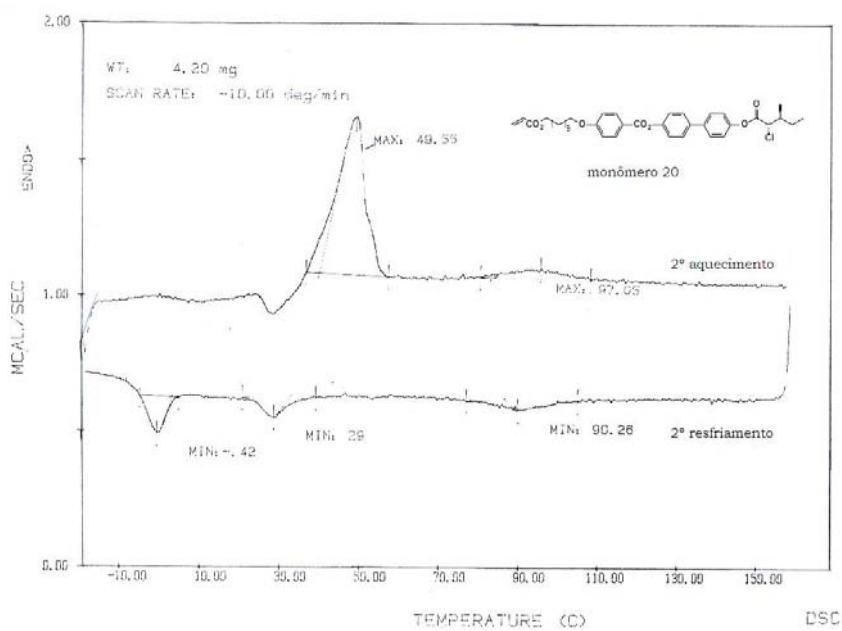


Figura 36. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do monômero **20** obtido no segundo aquecimento e segundo resfriamento em velocidades de 10 °C/min.

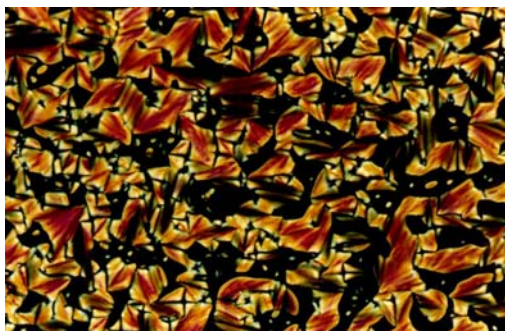


Figura 37. Textura focal cônica da mesofase S_A^* no início do resfriamento para o monômero **20**.

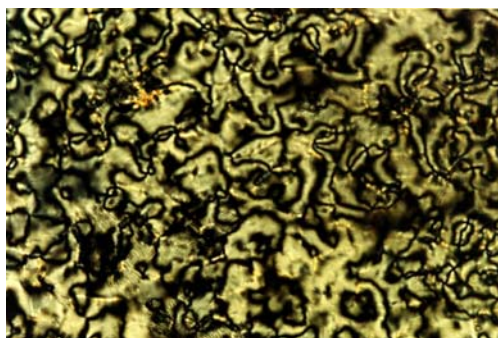


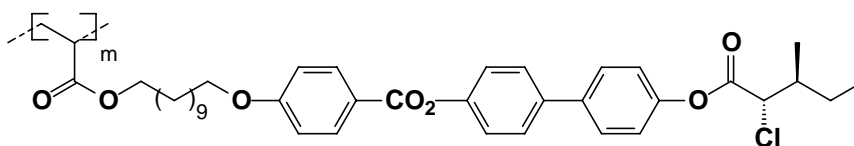
Figura 38. Textura Schlieren da mesofase S_C^* no início do resfriamento para o monômero **20**.

Perspectivas

Tem-se como perspectiva realizar a reação de polimerização do monômero **20**. A síntese consiste na reação de polimerização conforme descrita no esquema XII.

1.2.4. Síntese dos Homopolímeros **21**

A síntese do homopolímero **21** será realizada como descrita anteriormente¹⁵ para os monômeros **13a** e **13b**. O homopolímero tem a fórmula geral descrita no Esquema XII. Esta síntese se faz necessária para se comparar com a série anterior sintetizada.



21

Esquema XII

Ao término da síntese será realizado um estudo do comportamento térmico e das propriedades mesomórficas do monômero **20** e do polímero **21**. Esta etapa será importante para um estudo mais amplo, visto que, os dados obtidos seriam comparados com os polímeros sintetizados **13a** e **13b**, bem como, com aqueles da literatura conforme referência 18 e 19.

Capítulo II

2. Isoxazolinias – Fundamentação Teórica

Este capítulo irá tratar da construção de moléculas líquido-cristalinas utilizando como metodologia principal as reações de cicloadição 1,3-dipolar para a síntese de isoxazolinias.

Existe uma grande classe de reações conhecidas como reações de cicloadição 1,3-dipolar. Estas reações são similares às reações de cicloadição concertada Diels-Alder. Estas podem ser representadas como na Figura 39, na qual **a-b-c** é chamado de componente 1,3-dipolar e **d-e** é o dipolarófilo.³⁷

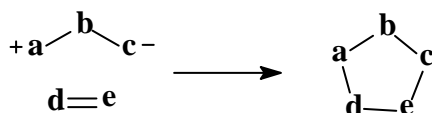


Figura 39. Representação de um cicloadição 1,3-Dipolar.

Os sistemas 1,3-dipolar são isoeletrônicas com o ânion alquila e apresentam 4 elétrons π . Algumas espécies 1,3-dipolar são mostradas na Figura 40, na qual, mostra que todas têm uma ou mais estruturas de ressonância mostrando a característica das reações 1,3-dipolar.

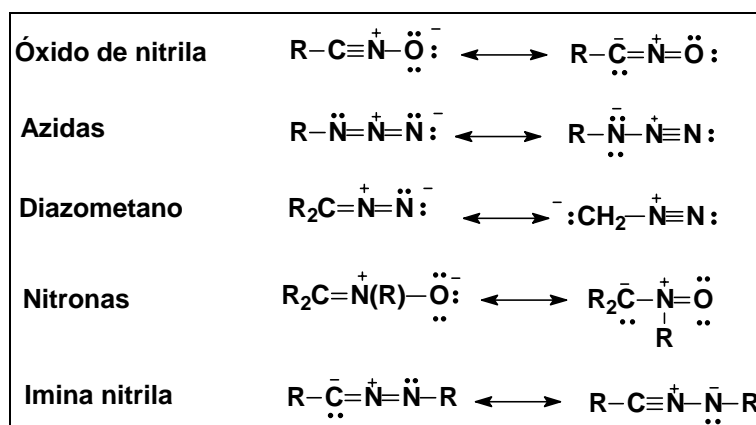


Figura 40. Estruturas de Ressonância de algumas espécies 1,3-dipolar.

Os dipolarófilos são, em geral, alcenos ou alcinos onde o que é essencial é a ligação π . A reatividade do dipolarófilo depende tanto da presença do substituinte na ligação π quanto da natureza do 1,3-dipolar envolvida na reação. Por causa da grande variedade de estruturas que pode servir como 1,3-dipolar e como dipolarófilo, a reação de cicloadição 1,3-dipolar é uma reação útil para a construção de anéis heterocíclicos de 5 membros. Na Figura 41 temos uma representação esquemática da formação do anel de 5 membros utilizando-se um alceno ou alcino como dipolarófilo, formando respectivamente isoxazolina (equação 1) ou isoxazol (equação 2).

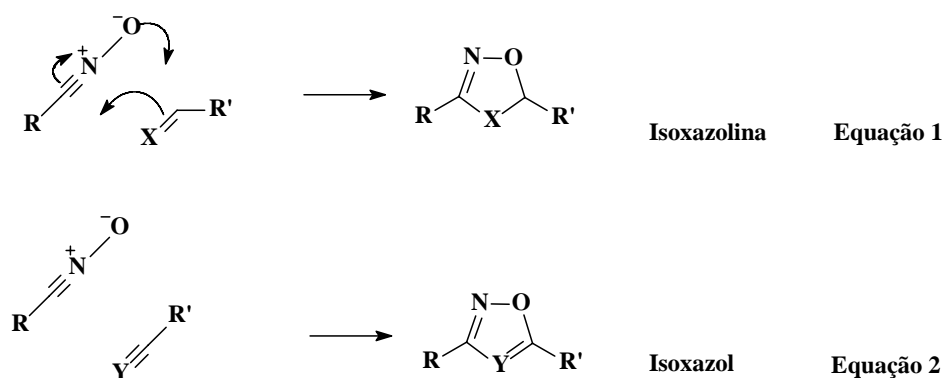


Figura 41. Representação esquemática da formação do anel de 5 membros.

As reações de cicloadição 1,3-Dipolar³⁸ são bastante estudadas na literatura por isso algumas considerações podem ser feitas a respeito desta reação, tais como:

- a) as reações devem ocorrer em que um dos componentes é gerado *in situ*;
- b) os efeitos estéricos podem influenciar na regioquímica do produto formado;
- c) a conjugação do dipolarófilo facilita a reação;
- d) a polaridade do solvente tem pouco efeito;

A estereoquímica das reações de cicloadição 1,3-dipolar é análoga as reações de Diels-Alder. É uma adição estereoespecífica *syn*. Quando o componente 1,3-dipolar e o dipolarófilo não são simétricos, existem duas possibilidades de orientação para aproximação. Tanto os fatores estéricos quanto eletrônicos são os responsáveis na determinação da regioseletividade da adição. Assim como nas reações de Diels-Alder, a orientação mais favorável para a determinação da regioquímica da cicloadição 1,3-dipolar está baseado no conceito relacionado aos orbitais de fronteira. Embora a mais

comum cicloadição dipolar é a que o LUMO do dipolarófilo interage com o HOMO do 1,3-dipolar, existe um significativo número de sistemas, no qual a relação é inversa. Existem também alguns, no qual as duas interações são de comparável magnitude. A análise da regioselectividade da cicloadição 1,3-dipolar, portanto, requer informação da energia relativa dos orbitais moleculares de fronteira e dos coeficientes atômicos dos orbitais de fronteira envolvidos do 1,3-dipolar e dipolarófilo. Na Figura 42 tem-se alguns valores dos orbitais de fronteira de alguns sistemas 1,3-dipolar, onde são mostrados os valores dos orbitais HOMO e LUMO.

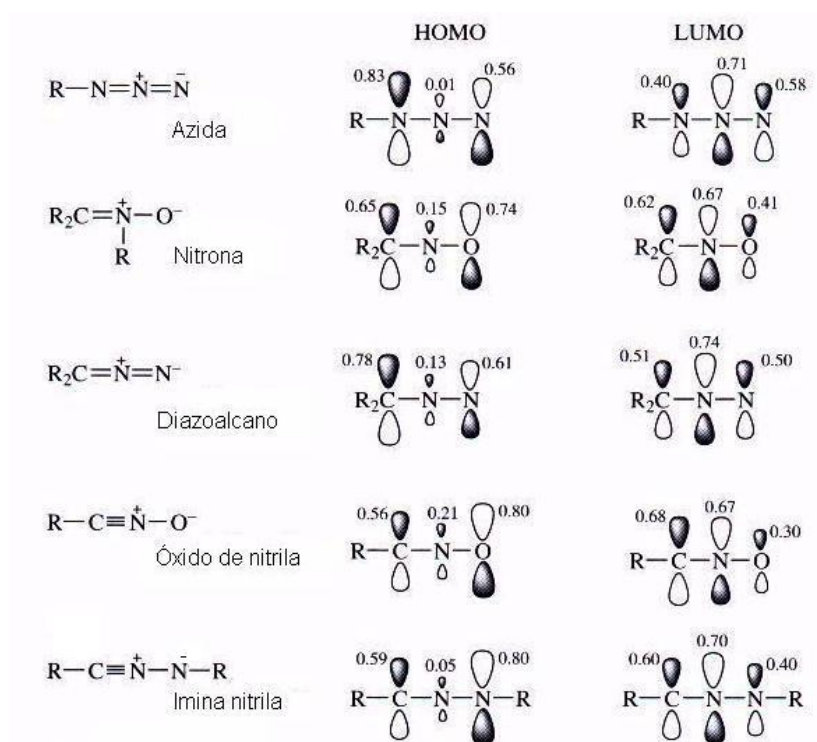


Figura 42. Diagrama esquemático dos coeficientes de Orbitais para o HOMO e LUMO ³⁷

Na busca de novos sistemas que possam apresentar propriedades líquido-cristalinas optou-se pela preparação de Isoxazolinias dissustituídas nas posições 3 e 5.

Os compostos heterocíclicos 3,5-Isoxazolinias difuncionalizadas podem ser obtidos através da reação de cicloadição [3+2] entre um componente 1,3 dipolar e um alceno.

Os íldeos de nitrila são exemplos de moléculas dipolares que servem como um dos componentes nas reações pericíclicas (Figura 43).^{37,39}

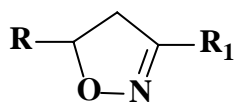


Figura 43. Representação esquemática geral de um anel isoxazolina 3,5-dissubstituída.

Óxidos de nitrila são frequentemente gerados a partir da desidrogenação oxidativa⁴⁰ de uma oxima ou cetoximas. Dois métodos são disponíveis para a conversão de oximas para óxidos de nitrila. Para isso, dois agentes de oxidação podem ser usados Hipoclorito de sódio 5% (NaOCl) e o *N*-Clorosuccinimida (NCS). (Figura 44).

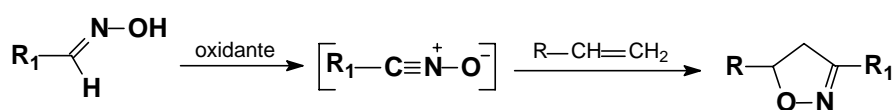
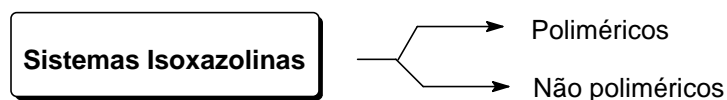


Figura 44. Representação esquemática de uma Isoxazolina.

Ao se escolher fazer a síntese desses sistemas com anéis heterocíclicos resolveu-se ainda fazer um estudo mais amplo sintetizando materiais líquido-cristalinos de baixa e alta massa molar avaliando as propriedades mesomórficas



2.1. Síntese de Isoxazolinas

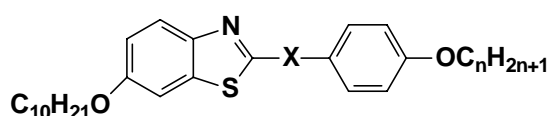
A utilização de anéis heterocíclicos isoxazolínicos para a síntese de cristais líquidos poliméricos ainda é muito restrita. Só há poucos relatos deste tipo de estrutura citados na literatura.⁴¹ Os sistemas mais utilizados são os derivados tiadiazoles quirais⁴² que apresentam um intervalo de existência de mesofase esmética C* e com um elevado valor de polarização espontânea. Outros exemplos de anéis heterocíclicos são pirazóis e isoxazóis que são usados como grupo de ligação entre os anéis aromáticos.⁴³ Os resultados mostraram que estes apresentam uma eficiência na promoção de mesomorfismo principalmente, mesofases esméticas A e C. Além disso, estes anéis pirazóis e isoxazóis podem contribuir para o momento dipolar da molécula devido ao

momento dipolar contido no plano do heterocíclico. Todos estes fatores são importantes na síntese de novos compostos como cristais líquidos ferroelétricos.

Se na área de cristais líquidos a pesquisa destes sistemas heterocíclicos ainda está começando, todavia na área farmacológica observa-se que tais sistemas apresentam uma grande versatilidade.⁴⁴ As isoxazolininas têm sido bastante utilizadas na síntese de compostos biologicamente ativos, intermediários sintéticos e fármacos. Estes anéis também aparecem na construção de moléculas como C-aril glicosídeos, estas substâncias têm uma significativa atividade anti-cancerígena.⁴⁵

A introdução de heterocíclicos na estrutura central de moléculas clássicas calamíticas tem sido usada com estratégia para o desenho de novos materiais líquido-cristalinos, por causa das grandes possibilidades de variação da direção e magnitude dos dipolos permanentes e com isso variações no mesomorfismo e propriedades eletro-ópticas. Diferentes tipos de heterocíclicos têm sido sintetizados e informados na literatura, tais como 1,3,4-oxadiazol⁴⁶, isoxazol e tetrazol⁴⁷.

Zuniga e colaboradores⁴⁸ sintetizaram uma série de anéis tiazol entre os anéis rígidos, como um grupo de ligação imina, amida e azo e compararam e estudaram suas propriedades mesomórficas. Os compostos com o grupo de ligação imina e azo apresentaram comportamento similar e exibiram mesofase nemática e esmética C, enquanto que, o grupo imida apresentou um pobre mesomorfismo e restrito à mesofase esmética C. A Figura 45 descreve esquematicamente a série de cristais líquidos sintetizados.



- Série I** X = N=CH (imina)
Série II X = NHCO (amida)
Série III X = N=N (azo)

Figura 45. Representação geral de um cristal líquido com anel heterocíclico, conforme ref. 48.

Visto que a estrutura molecular de um cristal líquido é responsável pela presença e extensão da mesofase, buscou-se construir outros sistemas de cristais líquidos poliméricos e não poliméricos. Com este objetivo mudou-se a estrutura central pela

incorporação de um anel pentagonal heterocíclico. Os aspectos estruturais e eletrônicos que serão analisados envolvem a linearidade, planaridade e conjugação eletrônica. Na realidade o que se quer é avaliar o quanto o desvio da linearidade afeta a planaridade e a conjugação do sistema.

Sistemas poliméricos que apresentam estruturas conjugadas tal como a unidade diestirilbenzeno e espaçadores alifáticos vêm sendo usados como materiais orgânicos para a síntese de materiais luminescentes que emitem a luz azul. Em 2002, Sato e colaboradores⁴⁹ mostraram a síntese de polímeros conjugados contendo dialquilóxibenzeno e anéis 1,2,4-tiadiazoles e seus análogos 1,3,4-oxadiazoles, que apresentam anéis de 5 membros e de poliésteres alifáticos aromáticos. Os pesquisadores demonstraram que os poliésteres apresentam propriedades fotoluminescentes, assim como podem formar mesofases esmétricas estáveis em cristais líquidos termotrópicos.

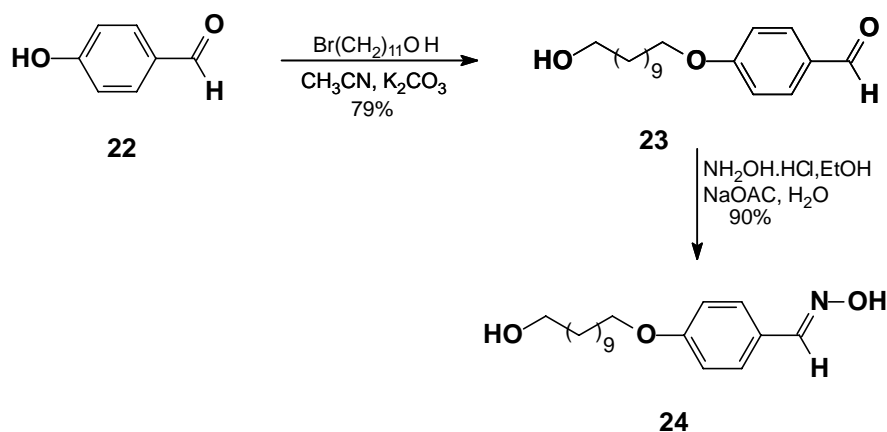
2.2. Sistemas Poliméricos

Considerando a metodologia de síntese de monômeros descrita em parágrafos anteriores, bem como as propriedades resultantes, é de interesse científico e acadêmico a síntese de outras unidades monoméricas inéditas para efeitos de estudos comparativos. Nesse sentido estamos propondo a síntese de novos monômeros **27** e homopolímeros **28**, contendo o sistema 3,5-Isoxazolina.

2.2.1. Síntese dos Intermediários **24**

Como parte inicial do detalhamento de síntese da 3,5-Isoxazolina, a oxima **24** é o intermediário chave para a posterior reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar. A partir do benzaldeído **22** fez-se a síntese, através de uma reação de alquilação⁵⁰ com brometo de alquila, CH₃CN e K₂CO₃ para a introdução do espaçador e obter-se o composto **23** em um rendimento de 79%.

A síntese da oxima segue uma metodologia geral descrita conforme referência.^{39,42} Esta consiste na reação do aldeído alquilado **23**, com o cloridrato de hidroxilamina e acetato de sódio como base. A reação tem uma duração de 40 minutos sob refluxo. Após este tempo a reação é resfriada com banho de gelo e a oxima **24** é obtida com um rendimento de 90%. (Esquema XIII)



Esquema XIII

A Figura 46 mostra o espectro de RMN ¹H de 200 MHz do composto **24** onde tem-se na região de 3-4 ppm dois tripletes referentes a CH₂O, em 6,9 ppm um duplete

de 2H aromático, em 7,5 ppm um duplete de 2H aromático e um singleto na região de 8,0 ppm referente CH da oxima. O espectro não mostra nenhum sinal na região de 10 ppm que se refere ao sinal CHO de aldeído, indicando, portanto que não existe a presença de reagente de partida.

A partir da síntese da oxima **24** pode-se obter uma série homóloga variando-se o número de átomos de carbono no grupo espaçador. Dessa forma, são possíveis a síntese de homólogos do composto **24** com número de unidades metilênicas de 4-10. No presente trabalho estaremos sintetizando derivados de **24** com grupo espaçador de 11 unidades metilênicas.

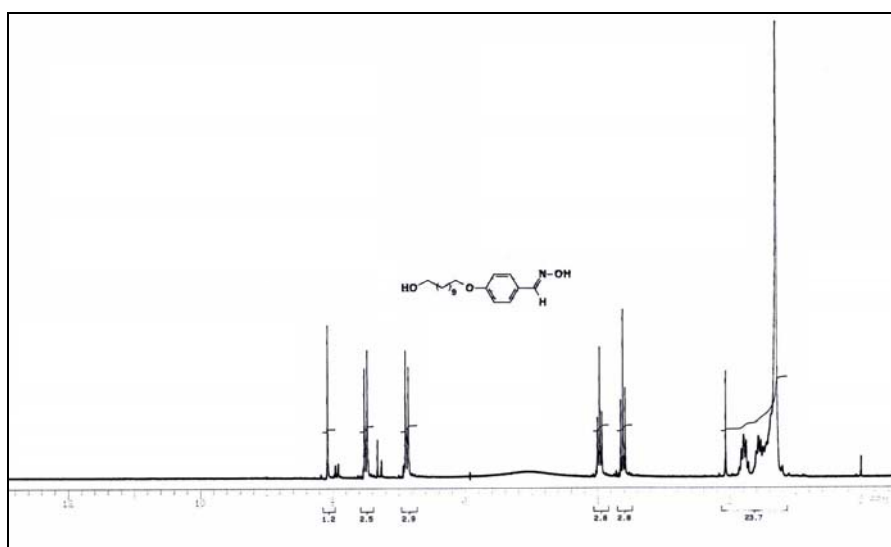


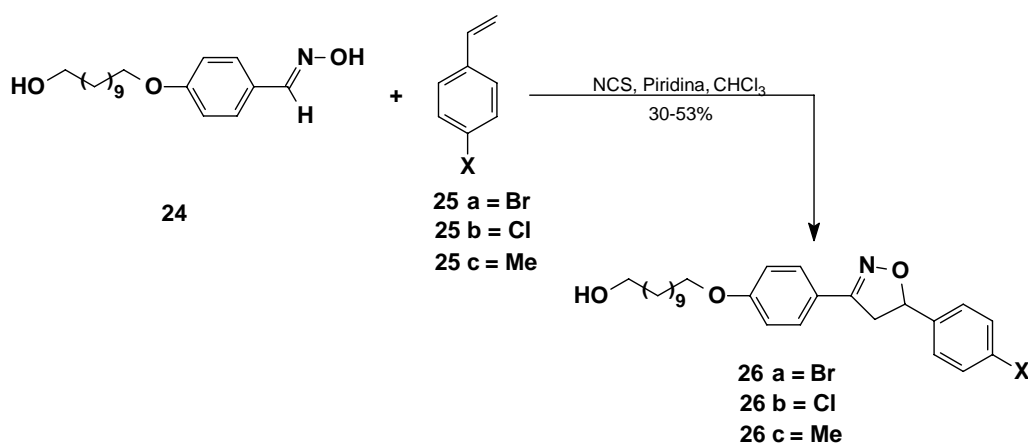
Figura 46. Espectro de RMN ¹H de 200 MHz do composto **24**.

2.2.2. Reação de Cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.

A síntese dos intermediários **26a-c** foi feita utilizando-se a oxima alquilada **24** e o 4-estireno- *p*-substituído **25a-c** através da reação de cicloadição 1,3-dipolar^{39,42} como mostra o Esquema XIV.

Esta reação é realizada na presença de um oxidante, o *N*-clorosuccinimida, de base piridina e como solvente, o clorofórmio. A reação foi realizada a temperatura ambiente e teve como rendimento 30-53%. O rendimento mais baixo foi obtido quando utilizou-se o 4-metilestireno. Esta diferença de rendimento pode ser explicado pela diferença entre os grupos Me, Cl e Br, quanto aos efeitos indutivos e de ressonância. O grupo Me apresenta um forte efeito indutivo e fraco efeito de ressonância, com isso a

ligação dupla do estireno não seria tão nucleofílica. Enquanto que o Cl e Br possuem efeito indutivo de retirada de elétrons tornando a ligação dupla do estireno menos nucleofílica, porém um forte efeito de ressonância ativando a ligação dupla do estireno. Como o Cl e Br apresentam dois efeitos que atuam em direções opostas, o efeito de ressonância sendo mais forte estaria prevalecendo.³⁷



Esquema XIV

No espectro de RMN ¹H do composto **26a** os picos mais relevantes são aqueles que se referem ao anel heterocíclico formado e que se dividem em três conjuntos de duplos dupletos, os quais foram assim atribuídos. Em 3,26 ppm um duplo duplete $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{H}\underline{\text{C}}\text{H}$ com constantes de acoplamentos de $^2J = 16,6$ Hz; $^3J_{\text{cis}} = 8,0$ Hz, em 3,7 ppm um duplo duplete $\text{C}\underline{\text{H}}\underline{\text{H}}\text{C}\text{H}$, com $^2J = 16,6$ Hz; $^3J_{\text{cis}} = 10,8$ Hz, em 5,6 ppm duplo duplete, 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{H}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$, $^3J_{\text{trans}} = 10,8$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 8,0$ Hz. Considerando que no anel isoxazolina os “H” não apresentam ângulo diedro de 180°, a nomenclatura *syn* e *anti* é substituída por *cis* e *trans*. Comparando-se o espectro obtido e os dados dos trabalhos de Kateley e colaboradores³⁹ referentes ao anel heterocíclico, concluímos de que se trata da 3,5-isoxazolina e não do seu regioisômero 3,4-isoxazolina (Figura 47).

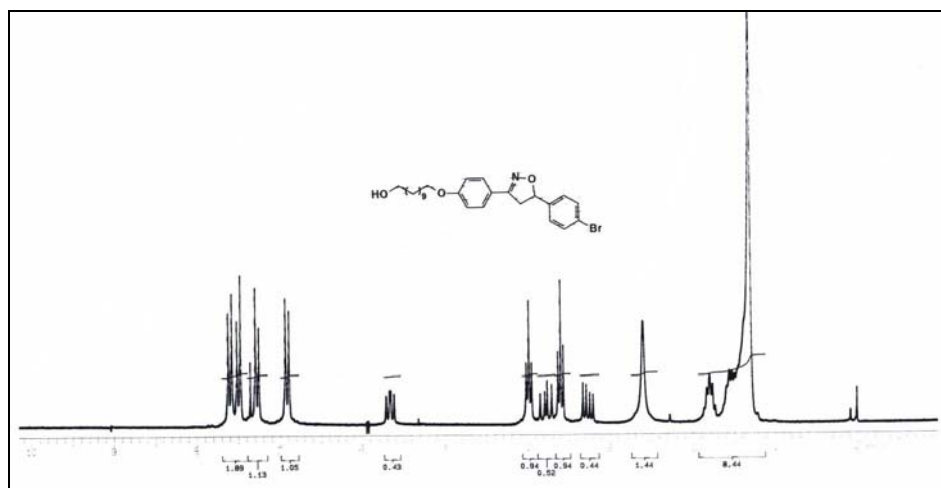


Figura 47. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz do composto **26a**.

Na reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar, a geração *in situ* dos óxidos de nitrila é baseado no fato que o equilíbrio entre o cloreto ácido hidroxímico e o óxido de nitrila é normalmente dirigido para a esquerda, conforme Figura 48. Entretanto, o equilíbrio pode ser movido para a direita por aquecimento da solução na presença de um acceptor do óxido de nitrila. O deslocamento do equilíbrio é observado, considerando que o óxido de nitrila, o qual está presente em baixa concentração, é consumido imediatamente.

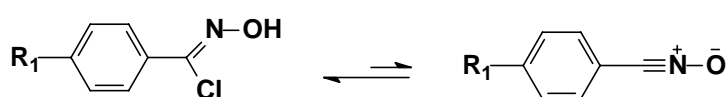


Figura 48. Equilíbrio entre o cloreto ácido hidroxímico e óxido de nitrila.

Dependendo do modo como o bromoestireno se aproxima com respeito ao óxido de nitrila quando da adição 1,3-dipolar, dois possíveis produtos podem ser formados, como descrito na Figura 49.

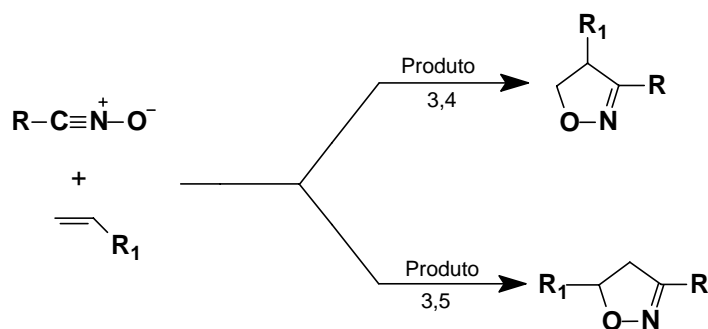


Figura 49. Regioisômeros formados na cicloadição 1,3 dipolar.

Kateley e colaboradores³⁹ fizeram um estudo de modelagem molecular no qual foram mostrados os valores dos estados de transição da aproximação para produzir os regioisômeros 3,4 e 3,5-isoxazolininas obtidas da reação entre o estireno e benzaldeído oxima. Os resultados mostraram que a 3,5-isoxazolinina é 3,0 kcal/mol mais estável que a 3,4-isoxazolinina. Esta diferença pode ser atribuída a interações estéricas desfavoráveis entre os dois grupos fenila na 3,4-isoxazolinina. A interação molecular mais favorável dos orbitais de fronteira envolve o HOMO do dipolo e o LUMO do dipolarófilo, como mostrado na Figura 50.

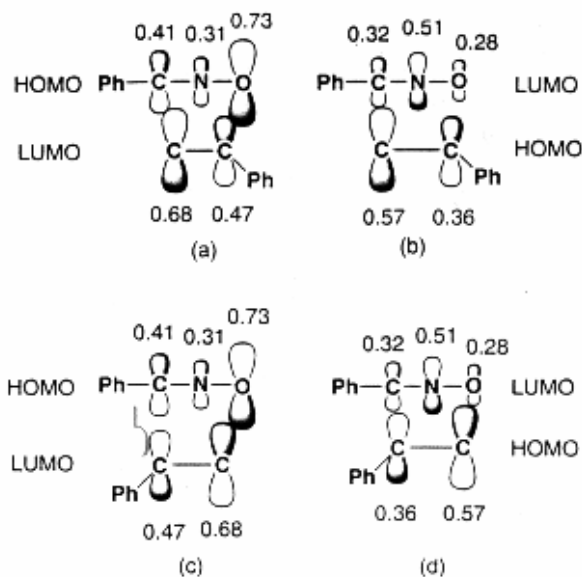


Figura 50. Diagrama esquemático dos orbitais moleculares da reação [3+2] 1,3-dipolar.

Consultando os dados disponíveis na literatura⁵² com respeito à energia dos orbitais de fronteira do dipolo óxido de nitrila e do dipolarófilo 4-estireno substituído podemos prever a melhor interação intermolecular dos orbitais de fronteira. Na Figura 52 temos uma representação esquemática para sistemas isoxazolininas na qual a interação ocorre entre LUMO do óxido de nitrila e o HOMO do dipolarófilo. Os dados de modelagem molecular que estão em andamento poderão confirmar este fato. No entanto, os dados da Figura 52 são contraditórios a Figura 50 proposta por Kateley.³⁹

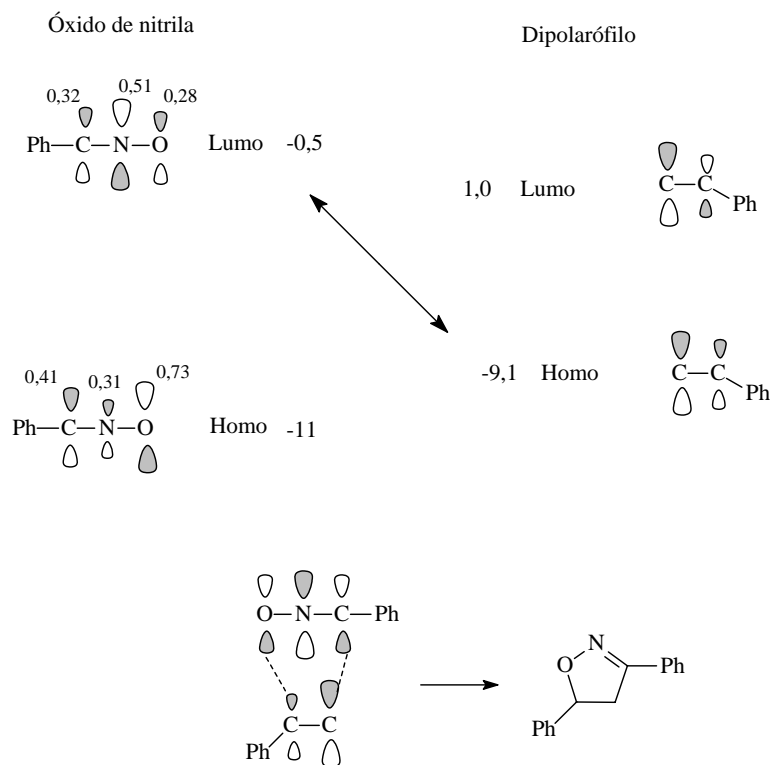
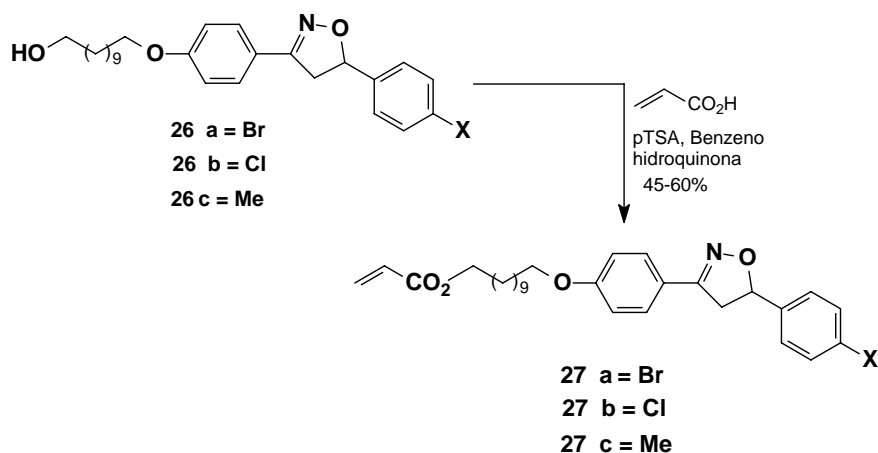


Figura 52. Representação esquemática da ciclicização térmica [3+2] 1,3-dipolar.³⁷

2.2.3. Síntese dos Monômeros **27a-c**

No Esquema XV estão descritas as reações para a obtenção dos monômeros **27a-c**. Com a caracterização correta dos regioisômeros na reação de cicloadição, iniciou-se o processo de construção dos monômeros **27a-c** através da reação de esterificação com ácido acrílico, pTSA, benzeno e hidroquinona como um agente para evitar a polimerização do ácido acrílico.³³ Os respectivos monômeros **27a-c** foram purificados por recristalização com etanol/H₂O e obtidos com rendimentos de 45-60%.



Esquema XV

Na Figura 51 tem-se o espectro de RMN ^1H do monômero **27a** sintetizado, na qual, observa-se o seguinte conjunto de sinais com as respectivas multiplicidades e constantes de acoplamentos. Em 3,3 ppm (dd, 1H, $^2J = 16,5$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 8$ Hz), referente ao H_A , em 3,7 ppm (dd, 1H, $^2J = 16,5$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 11,0$ Hz) referente ao H_M , em 5,6 ppm (dd, 1H, $^3J_{\text{trans}} = 11,0$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 8,0$ Hz) referente ao H_X , hidrogênios referentes ao anel isoxazolina. A análise de RMN ^1H do monômero confirma a regioquímica correta da reação de cicloadição os sinais referem-se a 3,5-isoxazolina dissubstituída. Os três duplos dupletos na região de 3,3 ppm, 3,7 ppm e 5,6 ppm pertencem a um sistema AMX relacionado a prótons não equivalentes química e magneticamente. Os deslocamentos químicos observados no presente trabalho para os hidrogênios do anel heterocíclico permitem-nos concluir que o regioisômero 3,5-disubstituído foi formado na proporção 95:5. Para o regioisômero 3,4-disubstituído, os deslocamentos químicos para os hidrogênios metilênicos e metínico encontrados foram 5,1 ppm e 4,5 ppm, respectivamente.³⁹

A não equivalência estereoquímica pode ser extraída dos dados olhando-se para hidrogênios metilênicos diastereotópicos do anel isoxazolina. No espectro pode-se observar que o modelo de separação dos sinais para os hidrogênios pró-*R* e pró-*S* consistem de dois duplos dupletos.^{18,51} Os deslocamentos químicos relativos do pró-*R* e pró-*S* são completamente diferentes. O sinal em campo mais alto 3,3 ppm é atribuído ao pró-*R* e em campo mais baixo em 3,7 ppm é atribuído ao hidrogênio pró-*S*.

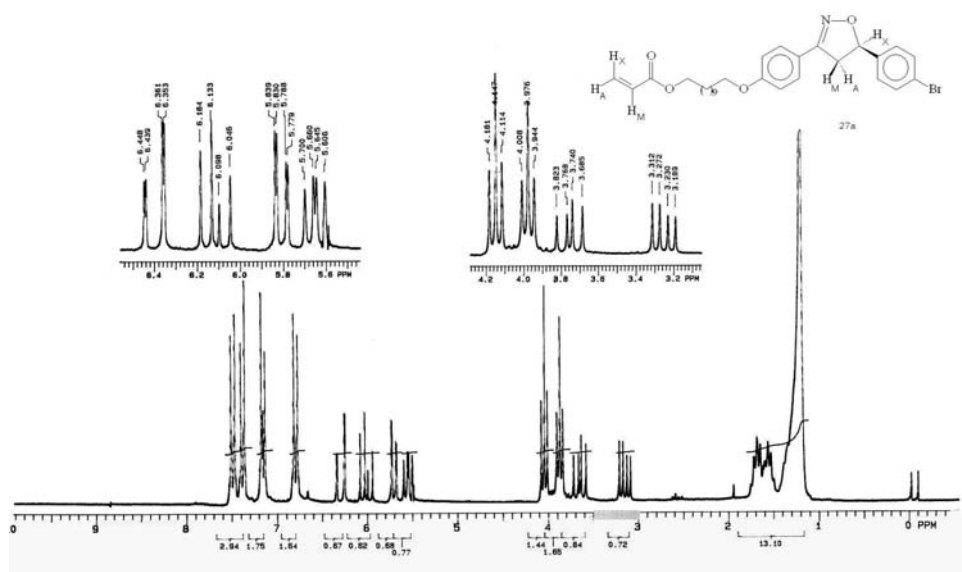


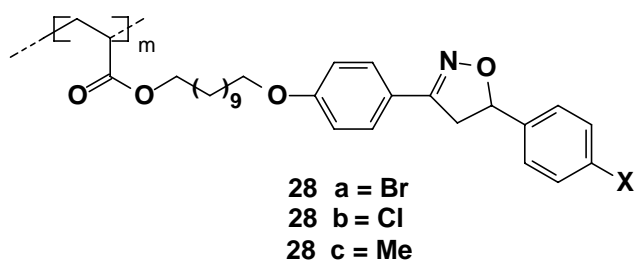
Figura 51. Espectro de RMN ¹H de 200 MHz, CDCl₃ do monômero **27a**.

Para o sistema acrilato tem-se um espectro de ressonância típico de um composto com três hidrogênios substituídos numa dupla ligação. Cada próton tem um deslocamento químico não equivalente e constantes de acoplamento característicos. O segundo sistema AMX consiste de três duplos dupletos localizados em 5,81 ppm (dd, 1H, ³J_{cis} = 10,3 Hz, ²J = 1,8 Hz) referente ao **H_A**, em 6,1 (dd, 1H, ³J_{cis} = 10,3 Hz, ³J_{trans} = 17,4 Hz) referente ao **H_M**, em 6,4 ppm (dd, 1H, ³J_{trans} = 17,2 Hz, ²J = 1,8 Hz) referente ao **H_X**.

A análise de microscopia óptica dos monômeros **27a-c** não mostrou a presença de mesofases.

2.2.4. Síntese dos Homopolímeros

Para a obtenção dos homopolímeros **28a-c** utilizou-se o método já descrito para a série dos sistemas bifenílicos. A reação foi realizada através da polimerização radicalar na presença do iniciador AIBN em tolueno por um período de 3 dias à 65°C.¹⁵ Após precipitação em metanol os homopolímeros foram obtidos com rendimento de 64-73% (Esquema XVII).



Esquema XVI

Na Figura 53 temos o espectro de 200 MHz do polímero **28a**, que mostra um alargamento dos sinais e a ausência de picos na região de 5,7 a 6,3 ppm referentes a terminação acrilato presente no monômero.

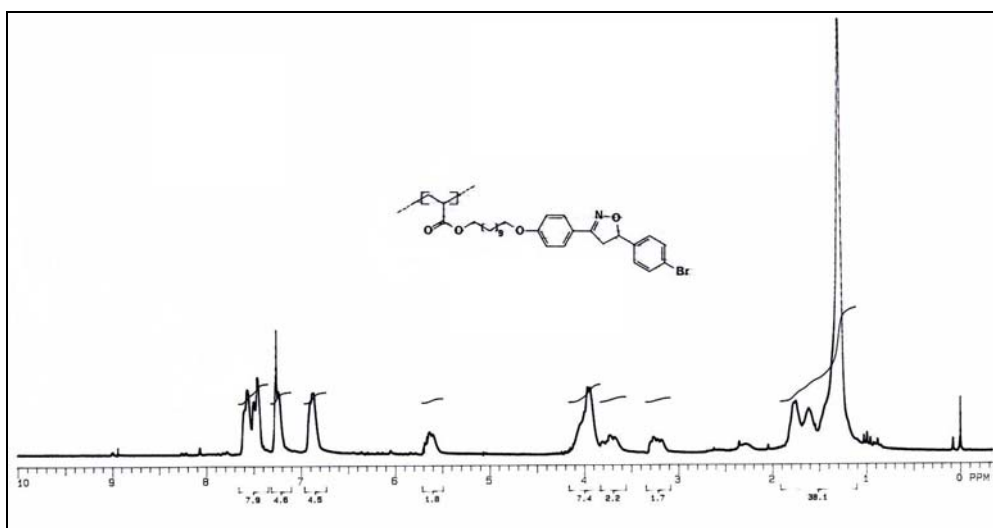


Figura 53. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz, CDCl_3 , do polímero **28a**.

As amostras do polímero obtido foram analisadas por microscopia de luz polarizada. No resfriamento da amostra observou-se o fenômeno de birrefringência, bem como, um elevado grau de viscosidade. A análise cuidadosa da textura indica a existência da mesofase N para todos os homopolímeros isoxazolinás. As Figuras 54-56 mostram as fotos feitas dos compostos **28a** e **28c**.

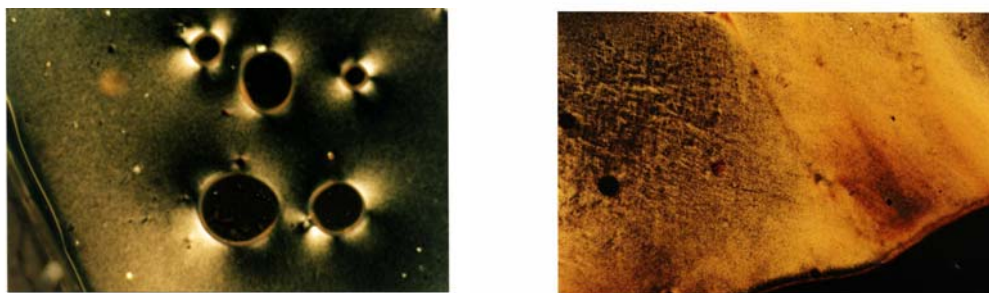


Figura 54. Mesofase nemática da amostra **28a₁** a 40-45°C no resfriamento (40x).
Resfriamento rápido

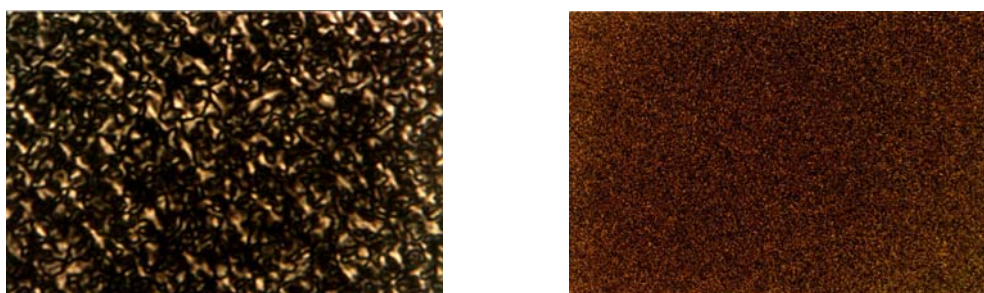


Figura 55. Mesofase nemática da amostra **28a₂** com MM maior (100x e 40x).
Resfriamento lento.

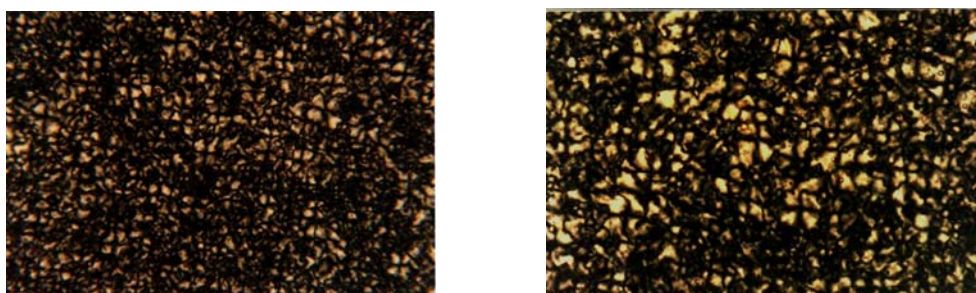


Figura 56. Mesofase nemática da amostra **28c** a 40 °C na TA. Resfriamento lento.

As análises de DSC foram realizadas para determinar a temperatura de transição vítrea do polímero, bem como a presença de mesofases e o ponto de clareamento dos homopolímeros sintetizados. Os dados de DSC podem ser visualizados na Figura 57.

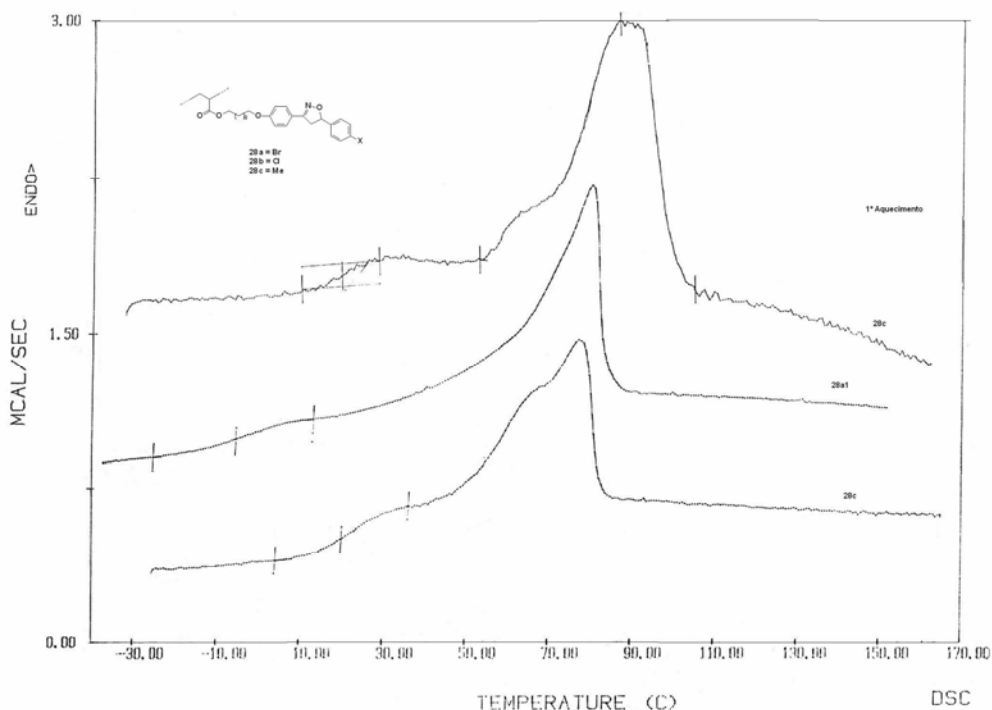


Figura 57. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma dos homopolímeros **28a-c** do primeiro aquecimento à 20 °C/min após tratamento térmico (aquecimento ao isotrópico, seguido de rápido resfriamento em nitrogênio líquido).

A Tabela 12 mostra os valores de massa molar e polidispersão obtidos por análise de GPC dos homopolímeros sintetizados. A síntese do homopolímero **28a** foi realizada sob duas condições diferentes de concentração de iniciador. Este foi sintetizado usando 5% (**28a₁**) e 2% (**28a₂**) de AIBN, com isso obteve-se duas massas molares diferentes.

Tabela 12. Dados comparativos dos homopolímeros **28a-c**.

Homopolímero	Mn	Mw	PD	GP
28a₁	4059	5967	1,47	7,50
28a₂	8804	13604	1,54	16,27
28b	5517	6869	1,24	11,08
28c	4033	5623	1,39	8,45

Mn: g.mol⁻¹; GP: grau de polimerização; PD: polidispersão

As propriedades térmicas dos polímeros estão listadas na Tabela 13. A análise de DSC mostrou-se similar para todos os homopolímeros. Os homopolímeros apresentaram uma transição de 2^a ordem, que corresponde a temperatura de transição vítrea e uma transição de 1^a ordem que corresponde a temperatura de clareamento.

As análises de DSC dos polímeros **28a** a **28c** foram realizadas a uma varredura de 20 ° C/min. Observou-se que a temperatura de transição vítrea esta na seguinte ordem **28a₁** < **28b** < **28c**. Para o polímero **28a₂** não foi possível observar-se o valor da tg mesmo realizando-se o tratamento térmico feito para os outros polímeros. Comparando os polímeros **28a₁** e **28c**, verificamos que a variação na temperatura de transição vítrea foi de aproximadamente 21,5 °C. Este valor indica que a natureza do grupo terminal ligado ao anel mesogênico não é só importante na determinação das propriedades líquido-cristalinas do polímero, mas também tem um efeito na temperatura de transição vítrea. Os dados sugerem também que a faixa de mesofase parece ser independente da massa molar do polímeros (**28a₁** versus **28c**). Do ponto de vista térmico e químico a estabilidade dos polímeros está na seguinte ordem: **28a₂** > **28a₁** > **28c** > **28b**.

Os intervalos de temperaturas para os polímeros encontrado foi de 79,9 °C para o **28a₁**, 41,5 °C para o **28b** e 57,0 °C para o **28c**. Baseado, nestes valores, encontrados podemos dizer que para este conjunto de sistemas poliméricos existe um efeito causado pela substituição do grupo lateral (Br, Cl, Me) fornecendo uma maior ou menor estabilidade a mesofase. O polímero **28a** onde tem-se como grupo terminal o bromo apresenta uma mesofase mais estável, e com uma Tg abaixo da temperatura ambiente.

A mesofase encontrada para todos os polímeros foi a nemática com a textura óptica observada do tipo Schlieren.

Concluimos então que a presença de diferentes grupos terminais não alteram a natureza da mesofase presente. No entanto, a estabilidade (faixa de existência da mesofase) usando-se um ou outro substituinte foi alterada.

Tabela 13. Propriedades Térmicas dos homopolímeros **28a-c**.

Polímero	Mn	g	N	I
28a₁	4059	• 2,5	• 82,4	•
28a₂	8804	• a	• 91,3	•
28b	5517	• 16,5	• 72,1	•
28c	4033	• 24,0	• 81,0	•

^a Temperatura de transição vítrea não determinada.

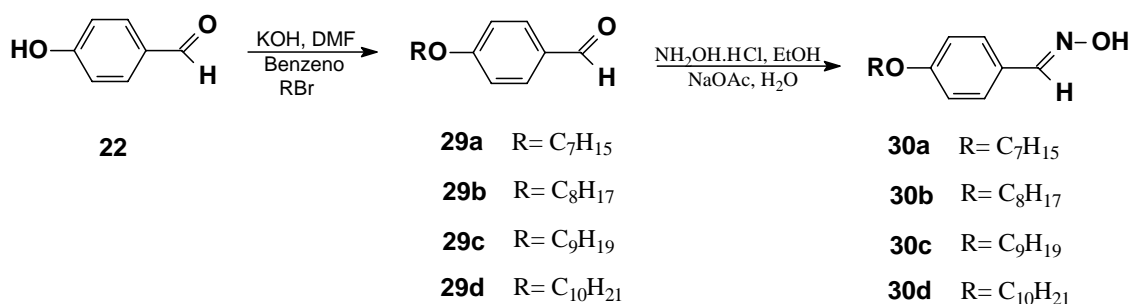
g Estado vítreo; N fase nemática; I líquido isotrópico.

2.3. Isoxazolinas não poliméricas

2.3.1 Síntese das aldoximas **30a-d**

Como mencionado no início do capítulo II é de fundamental importância estabelecer as relações entre a estrutura molecular e as propriedades mesogênicas dos sistemas químicos para melhor compreendermos o fenômeno de auto-organização dos cristais líquidos.

Dessa forma, foram sintetizados uma série de compostos de baixa massa molar. Seguindo a metodologia de síntese do composto **24** foram preparadas diferentes oximas **30a-d** a partir do aldeído **22** com diferentes grupos alquila na posição para. (esquema XVII) As reações de alquilação⁵⁰ do aldeído **22** foram realizadas com diferentes agentes alquilantes utilizando KOH, DMF/Benzeno obtendo-se assim os aldeídos alquilados **29a-d**. Os rendimentos e pontos de ebulição estão listados na Tabela 14. Os aldeídos **29a-d** foram convertidos nas respectivas oximas **29a-d** pela reação com cloridrato de hidroxilamina na presença de etanol e acetato de sódio. Os dados de rendimentos e propriedades físicas estão colocados na Tabela 15.



Esquema XVII

Tabela 14. Rendimentos e Temperaturas de Ebulição dos compostos **29a-d**.

Amostras	Rendimento (%)	PE*(°C)
29a	59	139
29b	72	158
29c	42 ^a	169-171
29d	59	184-191

*Pressão reduzida 0,5mmHg. a. decomposição durante a destilação

Tabela 15. Rendimentos e Ponto de Fusão das aldoximas **30a-d**.

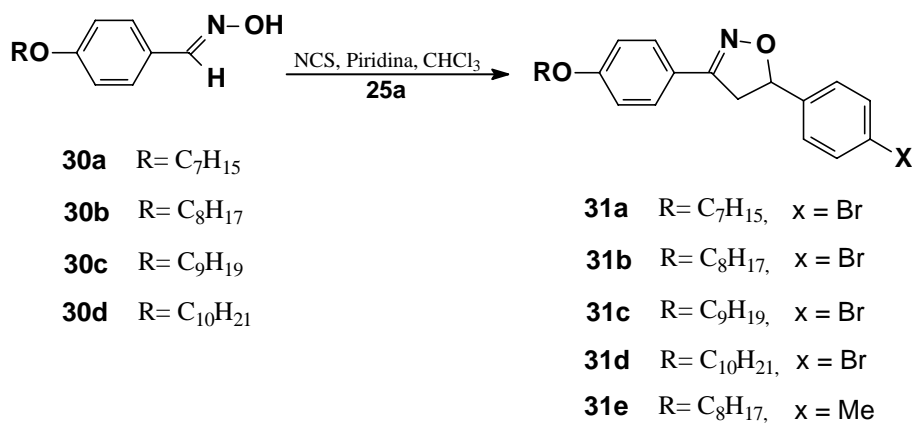
Amostras	Rendimento (%)	PF(°C)
30a	44 ^a	57
30b	87	82
30c	72	75
30d	67	55

a. sucessivas recristalizações

2.3.2. Síntese das 3,5-Isoxazolininas **31a-d**.

Depois de se fazer a reação para se obter as aldoximas **30a-d** foi realizada a reação cicloadição [3+2] 1,3-dipolar, na qual as aldoximas são os componentes 1,3-dipolar e o 4-bromoestireno atua como dipolarófilo (Esquema XVIII). A reação ocorre utilizando-se *N*-clorosuccinimida na condição de reagente oxidante, piridina como base e como solvente tem-se o clorofórmio. Os dados de rendimento e ponto de fusão são colocados na Tabela 16.

A análise de microscopia revelou que nenhuma das isoxazolininas apresentou a presença de mesofase.



Esquema XVIII

Tabela 16. Rendimento e Ponto de Fusão das Isoxazolininas **31a-d**.

Amostras	Rendimento (%)	PF(°C)
31a	31 ^a	115
31b	23 ^a	112
31c	62	110
31d	66	108
31e	60	92-94

a. recuperação na água-mãe

Além do estudo de modelagem molecular mostrar que o produto 3,5-isoxazolina é o mais favorável, os dados de RMN ^1H também mostram a presença da 3,5-isoxazolina como produto majoritário. Na Figura 58 os sinais entre 3-6 ppm referem-se aos hidrogênios do heterocíclico e tem-se o espectro do composto **31a** onde observa-se o seguinte conjunto de sinais com as respectivas multiplicidades e acoplamentos. Em 3,3 ppm (dd, 1H, $^2J = 16,6$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 8$ Hz) referente ao **H_a**, em 3,7 ppm (dd, 1H, $^2J = 16,6$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 10,8$ Hz) referente ao **H_b** e em 5,6 ppm (dd, 1H, $^3J_{\text{trans}} = 10,8$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 8$ Hz), referentes ao **H_c**. Os dados obtidos das constantes de acoplamento dos compostos **31a-d** estão de acordo com os da literatura³⁶. Valores encontrados para aqueles referentes aos compostos **27a-c**.

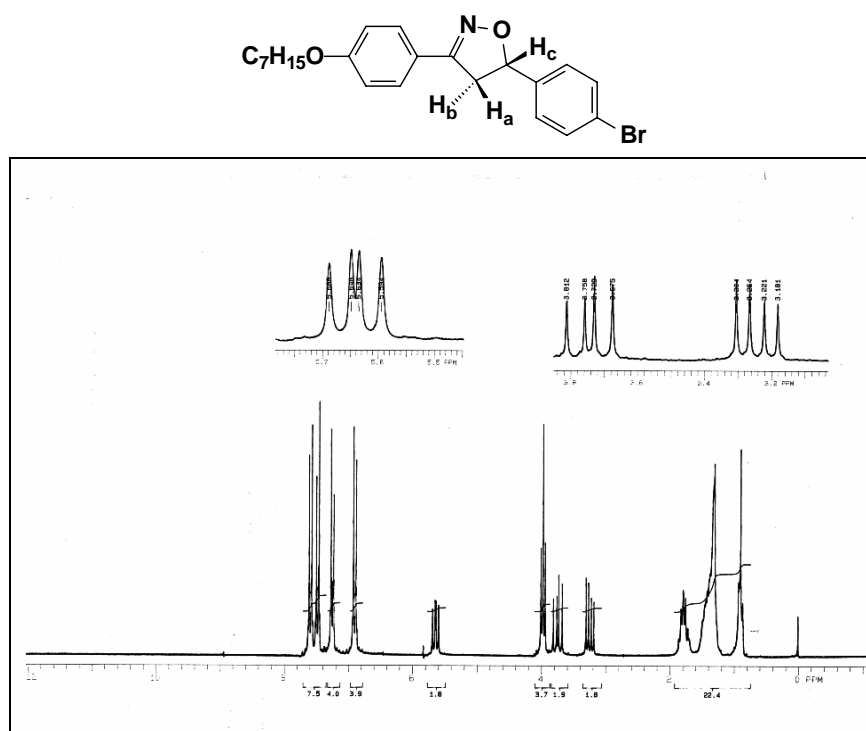
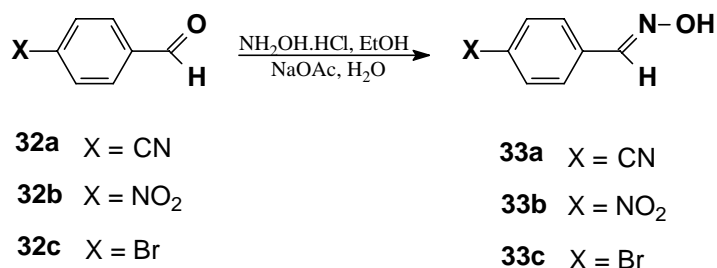


Figura 58. Espectro de RMN ^1H de 200 MHz em CDCl_3 do 5-(4''-bromofenil)-3-(4'-heptiloxifenil)-4,5-dihidroisoxazole (**31a**).

As isoxazolinas **31a-e** foram analisadas via microscópico óptico de luz polarizada e não foi observada nenhum tipo de transição líquido-cristalina.

2.3.3. Síntese das Aldoximas **33a-c**

Além de fazer uso de grupos alquila na posição *para* também utilizou-se outros grupos polares, tais como, CN, NO₂, Br. A obtenção das oximas com estes grupos foi realizada, conforme esquema XIX e como já foi descrito anteriormente. Os seus dados de rendimento e ponto de fusão estão colocados na Tabela 17.



Esquema XIX

Tabela 17. Rendimento e Ponto de Fusão das Oximas **33a-c**.

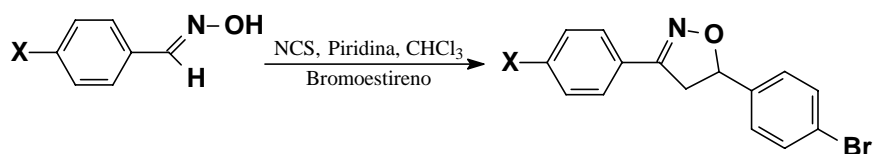
Amostras	Rendimento (%)	P.F.(°C)
33a	80	170 ^b
33b	35 ^a	130-132
33c	64	112

a. material recuperado na água-mãe. b. acima desta temperatura, observa-se a degradação do material

2.3.4. Síntese das 3,5-Isoxazolinias **34a-c**

As isoxazolinias com os grupos X = CN, NO₂, Br foram obtidas de acordo com o procedimento descrito para os compostos **30a-d**. As respectivas Isoxazolinias **34a-c** foram purificadas por recristalização em etanol (Esquema XX).

Ao se fazer a síntese dos compostos **34a-c** esperava-se obter-se compostos com propriedades líquido-cristalinas, com menor viscosidade, e que apresentassem um comportamento mesomórfico do tipo mesofase nemática, porém nenhum tipo de mesofase foi observada.



33a X = CN

33b X = NO₂

33c X = Br

34a X = CN

34b X = NO₂

34c X = Br

Esquema XX

Os dados de rendimento e pontos de fusão estão listados na Tabela 18.

Tabela 18. Rendimento e Ponto de Fusão das Isoxazolininas **34a-c**.

Amostras	Rendimento (%)	P.F.(°C)
34a	60	115
34b	20 ^a	150
34c	25 ^a	110

a. material perdido na água-mãe

Capítulo III

3.1. Síntese de Isoxazoliltolanos conjugando cicloadição [3+2] 1,3-Dipolar e Reação de Sonogashira.

A química organometálica é a química de compostos que contêm ligações de polaridade variável entre um centro metálico e o carbono. Ela compreende uma ampla variedade de compostos contendo ligações σ , π e δ entre o centro metálico e o carbono. Em princípio qualquer fragmento pode se ligar ao centro metálico, o número de compostos organometálicos que se pode acessar é quase ilimitado.

O interesse pela química organometálica está intimamente associado às suas aplicações que vão desde a catálise (petroquímica, farmacêutica, química fina e etc.) até materiais com propriedades especiais (cristais líquidos, supercondutores, óptica não-linear, etc.), passando pelas ciências biológicas e pela síntese orgânica. Em se tratando de uma área interdisciplinar, seus avanços estão intimamente ligados aos da química orgânica, inorgânica e físico-química.⁵³

A história da química organometálica pode ser descrita como uma sucessão de descobertas inesperadas. O primeiro complexo organometálico de um elemento do bloco *d* foi descrito por Ziese na Dinamarca, em 1827, obtido através da reação de cloretos de platina, KCl e etileno em etanol. Porém, somente nos anos de 1930 a 1940 e que começou o advento de processos industriais que empregavam complexos organometálicos como catalisadores.

A partir da década de 1970, com o avanço da química organometálica, as reações de acoplamento C-C ganharam um grande impulso devido ao surgimento de novos sistemas catalíticos capazes de formarem o acoplamento cruzado a partir de espécies de carbono insaturadas como vinila, arila e alquinila. A formação de ligação C-C e C-X contendo carbonos sp e sp^2 que antes envolvia condições drásticas, necessidade de várias etapas e baixa seletividade, agora pode ser realizada em condições mais brandas.⁵⁴

A reação de acoplamento é definida pela Equação 3 mostrada na Figura 59, quando R^1 e R^2 são grupos de carbonos (alquila, alquenila, vinila, arila) e X é um átomo de halogênio ou heteroátomo relacionado como grupo de saída.⁵⁵ Os metais (M) são definidos como todos os elementos, exceto H, C e elementos dos grupos 15-18.

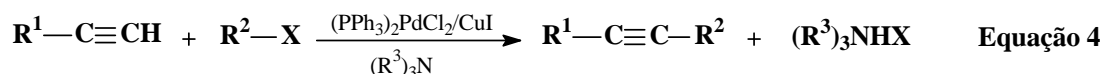


Figura 59. Definição de reação de acoplamento.

O acoplamento, como definido acima, é um dos métodos mais diretos e gerais para a formação de ligações carbono-carbono. De maneira geral, o acoplamento C-C ocorre entre um composto organometálico com características nucleofílicas e um haleto orgânico. A denominação que cada reação recebe varia apenas do organometálico utilizado (Sn, Boro) como fonte de um dos fragmentos carbônicos.

Em 1963, Stephens e Castro⁵⁶ relataram observações interessantes a respeito do uso de acetiletos de cobre em reações de formação de ligações Csp-Csp². Eles divulgaram que diarilacetilenos podem ser produzidos em bons rendimentos sob tratamento de iodetos de arila com acetiletos de cobre (I) em refluxo com piridina. Devido as condições de reação do acoplamento de Stephen-Castro esta reação foi pouco utilizada durante algumas décadas, pois poucas moléculas resistiam às condições drásticas necessárias para que houvesse a formação da ligação carbono-carbono.

Doze anos após o artigo pioneiro de Stephens e Castro, Sonogashira e colaboradores^{57,58} demonstraram que alquinos terminais reagem suavemente com bromoalcenos, iodoarenos e bromopiridinas na presença de catalisador de cloreto bis[trifenilfosfina] de paládio (II) e iodeto de cobre (I) em dietilamina. Este processo contribuiu grandemente nas reações de acoplamento cruzado carbono sp – carbono sp² e foi executado muito bem em uma variedade de compostos em síntese orgânica⁵⁸ devido às suas condições de reação serem mais brandas e curto espaço de tempo para a formação da nova ligação. A Equação 4 descreve esquematicamente a metodologia de síntese de sistemas acetilênicos via reação de Sonogashira.



Em um artigo mais recente publicado por nosso grupo de pesquisa, Vasconcelos e colaboradores⁵⁹ mostraram a síntese de uma série de cristais líquidos, onde foi usado o protocolo de Buchwald⁶⁰ e a reação de Sonogashira.^{57,58} Entre os muitos tipos de cristais líquidos, os tolanos (difenilacetilenos) e sua versão *N*-hetero(pirilfenilacetileno) têm se tornado um importante campo na ciência de cristais líquidos. O principal destaque está

no fato dos tolanos e sistemas correlacionados possuírem elevada polarizabilidade, estabilidade, linearidade e comportamento mesomórfico tais como: nemático, esmético, Twist grain boundary (TGB), fase esmética antiferroelétrica e propriedades de óptica não-linear. (Figura 60).

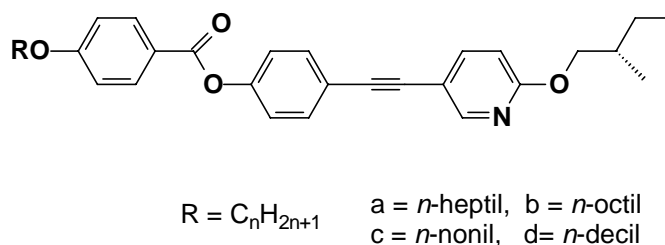


Figura 60. Estrutura geral de um cristal líquido tolane, conforme ref. 59.

Na literatura existem vários tipos de representação do ciclo catalítico para a reação de Sonogashira.⁶¹ O gráfico é dividido em 3 ciclos: um principal e dois secundários. Nesta reação utiliza-se no primeiro ciclo o cloreto *bis*-trifenilfosfina de paládio como um precursor catalítico com número de oxidação +2, este é convertido em paládio zero e com isso atua como catalisador da reação como mostra a Figura 61.

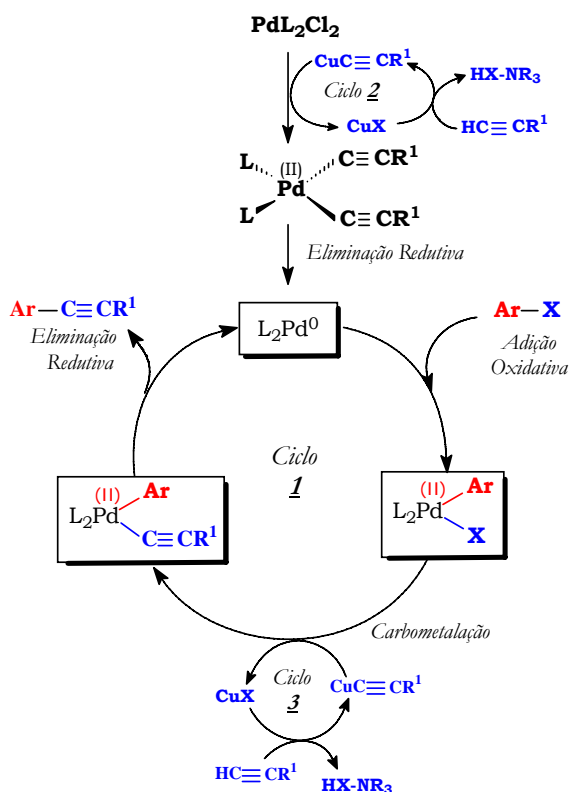
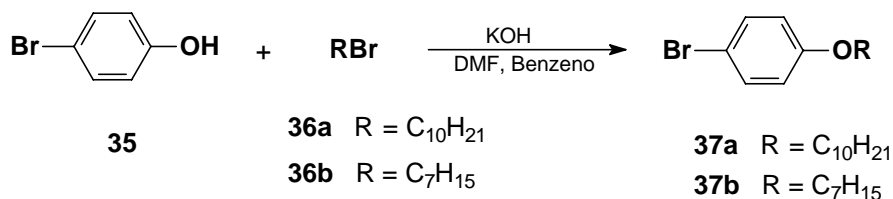


Figura 61. Ciclo Catalítico proposto para reação de Sonogashira, conforme ref. 61.

3.2. Síntese do Intermediário 37a-b

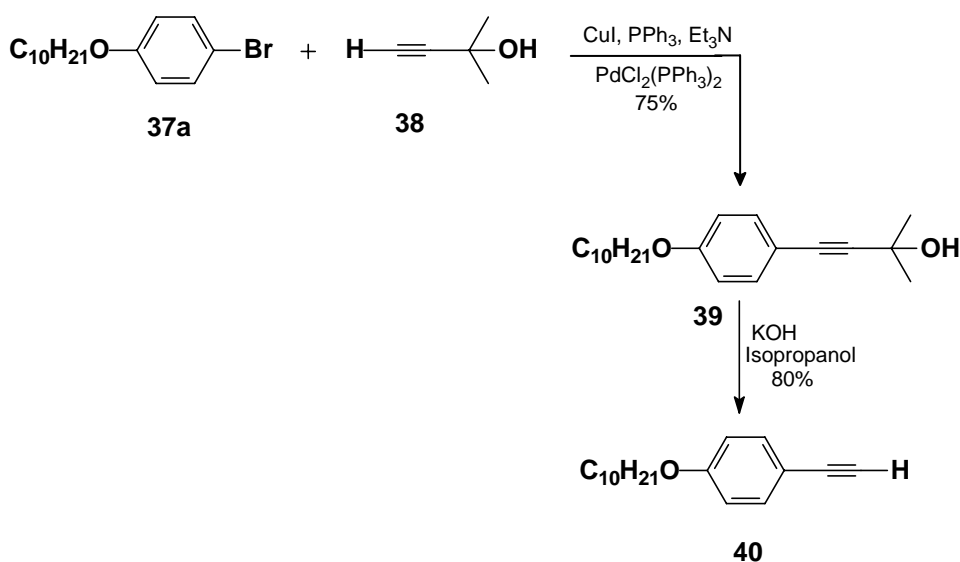
A síntese dos intermediários **37a-b** consiste de uma reação de alquilação do 4-bromofenol (**35**) e os reagentes alquilantes **36a** e **36b** utilizando-se como base KOH e como solvente DMF e benzeno.³² A reação ficou sob agitação e aquecimento por 6 h. Após este período o sólido formado foi filtrado e o líquido concentrado sobrando um óleo. Os produtos alquilados **37a-b** foram purificados por destilação a pressão reduzida e obtidos com um rendimento de 90 a 95% respectivamente.



Esquema XXI

3.3. Síntese do Intermediário 40

Para se obter o composto **40** utilizou o acoplamento de Sonogashira entre o brometo **37a** e o álcool 2-metil-3-butin-2-ol (**38**), iodeto de cobre (I), trifenilfosfina, catalisador cloreto de *bis*-(trifenilfosfina) de paládio e trietilamina como solvente e base. Esta reação teve um rendimento de 75 % após purificação por recristalização em hexano, obtendo-se assim o intermediário **39**. A seguir este foi desprotegido seguindo o procedimento descrito por Melissaris e colaboradores⁶³, o qual usa-se uma solução de KOH e álcool isopropílico para fornecer o intermediário **40** com um rendimento de 80% conforme esquema XXII.



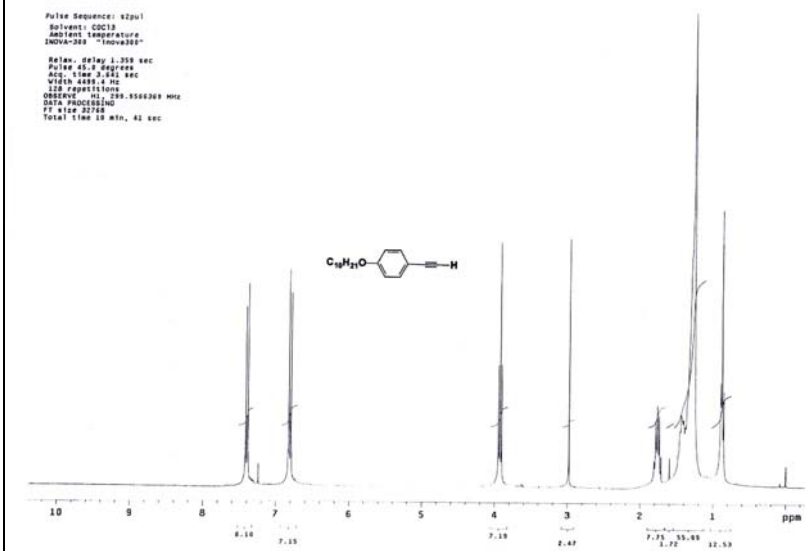
Esquema XXII

Na Figura 62 temos o espectro de 300 MHz do alcino **40** que mostra a cadeia alquílica presente em 1-2 ppm, em 3 ppm um pico referente a H do alcino terminal, em 3,9 ppm um tripleto de CH₂O e na região de 6,8 - 7,4 ppm dois dupletos referentes ao anel aromático (sistema AB).

STANDARD IN OBSERVE

Pulse Sequence: zgpg30
Solvent: CDCl3
Acquisition Temperature: 300.2 K
Pulse Program: zgpg30

Relax. delay: 1.300 sec
Pulse: zgpg30
Acq. time: 2.541 sec
F2: 500.136 MHz
128 repetitions
Observed: 128, 500.136 MHz
Data Processing:
FT size: 32768
Total time: 18 min, 41 sec



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)