UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU - FURB CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - CCEN DEPARTAMENTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ

SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DOS HETEROCICLOS OXAZOL E TETRAZOL

DANIELA RUBIA DOS SANTOS

BLUMENAU

2006

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

DANIELA RUBIA DOS SANTOS

SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DOS HETEROCICLOS OXAZOL E TETRAZOL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Regional de Blumenau - FURB, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre Acadêmico em Química.

Profa. Dra. Iêda Maria Begnini - Orientadora

BLUMENAU

2006

DANIELA RUBIA DOS SANTOS

SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DOS HETEROCICLOS OXAZOL E TETRAZOL

Dissertação apresentada para a obtenção do grau **de Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Regional de Blumenau.

Blumenau, 15 de dezembro de 2006.

Prof. Dr. Ricardo Andrade Rebelo - FURB

Coordenador do PPGQ - FURB

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Iêda Maria Begnini - FURB

Orientadora

Prof. Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo - UFSC

Examinador

Profa. Dra. Flávia Aparecida Fernandes da Rosa - FURB

Examinadora

Prof. Dr. Paulo Cesar de Jesus - FURB

Examinador

Aos meus pais e namorado pelo amor e força que sempre me proporcionaram a caminhar e nunca desistir.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, saúde e sabedoria, para superar e resolver todas as dificuldades encontradas. Hoje, chegando ao fim desta etapa, me sinto honrada, pois entendi que não chegaria até aqui sem Sua bênção.

Á orientadora Iêda Maria Begnini, por acreditar, me proporcionando apoio, sabedoria, e principalmente, por ter se tornado uma sincera amiga, aconselhando e encorajando a enfrentar os desafios da vida.

Á Universidade Federal de Santa Catarina, juntamente com o professor Hugo Gallardo, por ter proporcionado a oportunidade de aperfeiçoar os conhecimentos na área científica, contribuindo nos experimentos ópticos.

Ao professor Luciano da Silva pela confiança no fornecimento dos compostos e constantes incentivo à pesquisa.

Aos amigos Ana Gabriela, Ana Paula e Rafael pelo auxílio dispensado, pelo estímulo, amizade e companheirismo.

Á minha família por ter me apoiado durante todo meu trabalho, em especial ao meu namorado Salésio Antônio, por me compreender e ajudar nos momentos mais difíceis.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente me ajudaram a superar este desafio, muito obrigada.

"Alguns homens vêem as coisas como elas são e perguntam: Por que?

Nós sonhamos com as coisas como elas nunca foram e nos perguntamos Por que Não?

(Georges B. Sharo)

RESUMO

Este trabalho relata a síntese, caracterização e o estudo das propriedades mesomórficas de duas novas séries homólogas de compostos derivados de 4-[5-(2-*n*-alquiltetrazolil)]-fenil-3-carboxi-5'-(4'-octilfenil)-isoxazol (Série I) e 4-[5-(2-*n*-alquiltetrazolil)]-fenil-5-benzoiloxi-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol (Série II). A metodologia sintética utilizada mostrou-se eficiente, onde se empregou o 4-cianofenol como material de partida para a preparação dos precursores tetrazólicos e 1,2,4-oxadiazólicos. Os intermediários isoxazólicos foram sintetizados partindo-se da 4-hidroxiacetofenona, através de reações de eterificação de Williamson, condensação, ciclização e hidrólise, obtendo-se o isoxazol ácido. Para obtenção dos cristais líquidos realizou-se uma esterificação entre os precursores tetrazólicos e isoxazólicos (Série I) e os precursores 1,2,4-oxadiazólicos e tetrazólicos (Série II). Todos os compostos sintetizados exibiram propriedades mesomórficas do tipo esmética C e nemática enantiotrópicas para a série II. As técnicas utilizadas para caracterização dos compostos obtidos foram: espectroscopia de IV, RMN de ¹H, RMN de ¹³C, análise elementar e microscopia óptica de luz polarizada.

Palavras-chaves: cristais líquidos, síntese orgânica, heterociclos pentagonais.

ABSTRACT

This work describes the synthesis, the characterization and the study of the mesomorphic properties of two new homologous series of derived compounds of 4-[5-(2-*n*-alkyltetrazolyl)]-phenyl-3-carboxy-5'-(4'-octylphenyl)-isoxazole (Series I) and 4-[5-(2-*n*-alkyltetrazolyl)]-phenyl-5-benzoyloxy-3-(4-octyloxyphenyl)-1,2,4-oxadiazole (Series II). The synthetic methodology used was efficient, where 4- cyanophenol was used as starting material for the preparation of the tetrazoles and 1,2,4-oxadiazoles precursors. The isoxazoles intermediates were synthesized departing from the 4-hydroxyacetophenone, through Williamson's etherification, condensation,cyclization and hydrolysis reactions, obtaining the isoxazole acid. In order to obtain liquid crystals an esterification between the tetrazoles and isoxazoles precursors (series I) and the 1,2,4-oxadiazoles and tetrazoles precursors (series II) was carried out. All the synthesized compounds have shown mesomorphic properties of enantiotropic smectic C and nematic types for composites of series I, and enantiotropic smectic C, smectic A and nematic for the series II. In order to characterize the obtained compounds the following techniques were used: IR spectroscopy, ¹H NMR, ¹³C NMR, elemental analysis and optical microscopy of polarized light.

Keywords: liquid crystals, organic synthesis, pentagonal heterocycles

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura geométrica de cristal líquido termotrópico: (a) calamítico;(b) discótico	18
Figura 2. Representação esquemática da mesofase calamítica tipo nemática	19
Figura 3. Representação esquemática das mesofases esméticas: (a) esmética A; (b) esmética C	20
Figura 4. Representação esquemática da mesofase esmética SmB	21
Figura 5. Representação esquemática da mesofase colestérica	22
Figura 6. Representação esquemática da mesofase nemática discótica	23
Figura 7. Representação esquemática de variações estruturais das mesofases discóticas: colunar hexagonal (D_h) , colunar retangular (D_r) , colunar desordenados (Col_d), colunar ordenados (Col_{or})	24
Figura 8. Formas tautoméricas do anel tetrazólico	35
Figura 9. Representação esquemática do anel isoxazol	36
Figura 10. Representação esquemática do anel 1,2,4-oxadiazol	38
Figura 11. Espectro no IV do composto 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (2), em KBr	43
Figura 12. Espectro de RMN de ¹ H (200 MHz, CDCl ₃ , TMS) do composto 5-(4-acetoxifenil)-2-hexadeciltetrazol (4f)	45
Figura 13. Espectro no IV do composto 4- deciloxiacetofenona (7b), em KBr	47
Figura 14. Espectro no IV do éster isoxazólico e tetrazólico com 8 átomos de carbono nas duas extremidades (12b) em KBr	50
Figura 15. Espectro de RMN de ¹ H (200 MHz, CDCl ₃ , TMS) do éster isoxazólico e tetrazólico com 8 átomos de carbono nas duas extremidades (12b)	51
Figura 16. Temperaturas de transição de fase (°C) em função do número de átomos de carbono (n) para os compostos da série homóloga (I)	53
Figura 17. Mesofase nemática "schlieren" do composto 4-[5-(2-octiltetrazolil)]fenil-3- carboxi-5'-(4'-octiloxifenil)-isoxazol, na temperatura de 145,5 °C. Aumento 33X	55
Figura 18. Transição mesofase nemática – esmética C do composto 4-[5-(2- octiltetrazolil)]fenil-3-carboxi-5'-(4'-octiloxifenil)-isoxazol, na temperatura de 116,2 °C. Aumento 33X	55

Figura 19. Transição nemática - esmética C "finger print" do composto 4-[5-(2- octiltetrazolil)]fenil-3-carboxi-5'-(4'-octiloxifenil)-isoxazol, na temperatura de 113,2°C. Aumento 33X	55
Figura 20. Espectro no IV do 5-(4-cianofenil)-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol (16b), em KBr	58
Figura 21. Espectro no IV do 5-(4-carboxifenil)-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol (17b), em KBr	59
Figura 22. Espectro no IV do éster 1,2,4–oxadiazólico e tetrazólico com 8 átomos de carbono nas duas extremidades (18b), em KBr	61
Figura 23. Espectro de RMN de ¹ H (200 MHz,CDCl ₃ ,TMS) do éster 1,2,4-oxadiazólico e tetrazólico (18c)	62
Figura 24. Espectro de RMN de ¹³ C (50,3 MHz,CDCl ₃ ,TMS) do éster 1,2,4–oxadiazólico e tetrazólico (18c)	63
Figura 25. Temperaturas de transição de fase (°C) em função do número de átomos de carbono (n) para os compostos da série homóloga (II) dos ésteres 1,2,4-oxadiazólicos.	65
Figura 26. Mesofase nemática "schlieren" do composto 4-[5-(-2-dodeciltetrazolil]fenil- 5-benzoiloxi-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol, na temperatura de 184,2 °C. Aumento 33X	67
Figura 27. Mesofase esmética A focal-cônica do composto 4-[5-(-2- dodeciltetrazolil]fenil-5-benzoiloxi-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol, na temperatura de 168,4 °C Aumento 33X	67
Figura 28. Mesofase esmética C "mármore" com a textura final focal cônica do composto 4-[5-(-2-dodeciltetrazolil]fenil-5-benzoiloxi-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4oxadiazol, na temperatura de 125,3 °C. Aumento 33X	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperaturas de transição de fase (°C) e rendimentos (%) para os compostos da série homóloga (I) dos ésteres isoxazólicos e tetrazólicos	52
Tabela 2. Temperaturas de transição de fase (°C) e rendimentos (%) para os compostos da série homóloga (II) dos ésteres 1,2,4-oxadiazólicos e tetrazólicos	64
Tabela 3. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) dos 5-(4-acetoxifenil)-2- <i>n</i> -alquiltetrazóis	72
Tabela 4. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) dos 5-(4-hidroxifenil)-2- <i>n</i> -alquiltetrazóis	73
Tabela 5. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) das 4-alcoxiacetofenonas	75
Tabela 6. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) dos 4-[5-(2- <i>n</i> -alquiltetrazolil)]fenil-3- carboxi-5'-(4'-octiloxifenil)-isoxazol	78
Tabela 7. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) das 4- <i>n</i> -alcoxibenzonitrilas	79
Tabela 8. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) de 4-n-alcoxiamidoximas	80
Tabela 9. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) de 5-(4-cianofenil)-3-(4- <i>n</i> -alcoxifenil)- 1,2,4-oxadiazol	80
Tabela 10. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) da série homóloga dos ésteres 1,2,4- oxadiazóis contendo anel tetrazol (Série II)	82

LISTA DE ABREVIATURAS

- **K** = cristal (fase sólida)
- N = Nemático
- Ch = Colestérico
- **Sm** = Esmético
- **I** = Isotrópico (fase líquida)
- $\mathbf{DMF} = N, N$ -dimetilformamida
- **DME** = 1,2-dimetóxietano
- **IV** = Infravermelho
- **TMS** = Tetrametilsilano
- **CDCl₃ =** Clorofórmio deuterado
- **DHU** = Diciclo-hexiluréia
- **DCC =** 1,3-Diciclo-hexilcarbodiimida
- **DMAP** = 4-Dimetilaminopiridina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Cristais Líquidos: Descoberta, Definição e Classificação	16
1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos	17
1.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos: Texturas e Classificação das Mesofases	18
1.2.1.1 Cristal Líquido Calamítico	19
1.2.1.1.1 Mesofase Calamítica Tipo Nemática (N)	19
1.2.1.1.2 Mesofase Calamítica Tipo Esmética (Sm)	20
1.2.1.1.3 Mesofase Calamítica Tipo Colestérica (Ch)	21
1.2.1.2 Cristal Líquido Discótico	22
1.2.1.2.1 Mesofase Discótica Tipo Nemática (N _D)	23
1.2.1.2.2 Mesofase Discótica Tipo Colunar (D)	23
1.2.2 Constituição Química de Cristais Líquidos Termotrópicos	24
1.2.3 Aplicações	32
1.2.4 Heterociclos	34
1.2.4.1Tetrazol	34
1.2.4.2 Isoxazol	36
1.2.4.3 1,2,4-Oxadiazol	38
1.2.5 JUSTIFICATIVA	39
2 OBJETIVOS	41
2.1 Geral	41
2.2 Específicos	41
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1 Métodos de Síntese Utilizados e Caracterização	42

Tetrazol	42
3.1.2 Síntese dos Precursores de Cristais Líquidos Derivados do Heterociclo Isoxazol	46
3.1.3 Síntese da Série Homóloga de Cristais Líquidos Termotrópicos Derivados dos Anéis Heterociclos Pentagonais Tetrazol e Isoxazol (Série I)	48
3.1.3.1 Análise e Discussão das Propriedades Mesomórficas	52
3.1.3.1.1 Propriedades Mesomórficas da Série Homóloga 4-[5-(2- <i>n</i> -tetrazolil)]fenil-3- carboxi-5'-(4'-octilfenil)-isoxazol (Série I)	52
3.1.4 Síntese dos Precursores de Cristais Líquidos Derivados do Heterociclo 1,2,4- Oxadiazol.	56
3.1.5 Síntese da Série Homóloga de Cristais Líquidos Termotrópicos Contendo os Anéis Heterociclos Tetrazol e 1,2,4- Oxadiazol (Série II)	59
3.1.5.1 Análise e Discussão das Propriedades Mesomórficas	64
3.1.5.1.1 Propriedades Mesomórficas da Série Homóloga 4-[5-(-2- <i>n</i> -alquiltetrazolil]fenil-5-benzoiloxi-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol (Série II)	64
4 PARTE EXPERIMENTAL	69
4.1 Instrumentação	69
4.1 Instrumentação4.2 Reagentes	69 70
4.1 Instrumentação4.2 Reagentes4.3 Sínteses	69 70 70
 4.1 Instrumentação 4.2 Reagentes 4.3 Sínteses 4.3.1 Síntese dos Precursores de Cristais Líquidos Derivados do Heterociclo Tetrazol 	69 70 70 70
 4.1 Instrumentação 4.2 Reagentes 4.3 Sínteses 4.3.1 Síntese dos Precursores de Cristais Líquidos Derivados do Heterociclo Tetrazol 4.3.1.1 Preparação do 5-(4-hidroxifenil) tetrazol (2) 	69 70 70 70 70
 4.1 Instrumentação 4.2 Reagentes 4.3 Sínteses	 69 70 70 70 70 70 71
 4.1 Instrumentação 4.2 Reagentes	 69 70 70 70 70 71 71
 4.1 Instrumentação 4.2 Reagentes	 69 70 70 70 70 71 71 73
 4.1 Instrumentação 4.2 Reagentes 4.3 Sínteses	 69 70 70 70 70 71 71 73 74

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
5 CONCLUSÃO	85
4.3.6 Síntese da Série Homóloga de Cristais Líquidos Termotrópicos Derivados dos Heterociclos Tetrazol e 1,2,4–Oxadiazol (Série II) (18)	81
4.3.5.4 Preparação da série 5-(4-carboxifenil)-3-(4- <i>n</i> -alcoxifenil)-1,2,4- oxadiazol (17).	81
4.3.5.3 Preparação da série 5-(4-cianofenil)-3-(4- <i>n</i> -alcoxifenil)-1,2,4- oxadiazol (16)	80
4.3.5.2 Preparação das 4- <i>n</i> -alcoxiamidoximas (15)	79
4.3.5.1 Preparação das 4- <i>n</i> -alcoxibenzonitrilas (14)	79
4.3.5 Síntese dos Precursores de Cristais Líquidos do Derivados do Heterociclo 1,2,4- Oxadiazol	79
4.3.4.1 Preparação da série 4-[5-(2- <i>n</i> -alquiltetrazolil)fenil-3-carboxi-5'-(4'- octiloxifenil)-isoxazol (12)	77
4.3.4 Síntese da Série Homóloga de Cristais Líquidos Termotrópicos Derivados dos Heterociclos Pentagonais Tetrazol e Isoxazol (Série I)	77
4.3.3 Preparação do cloreto de ácido do isoxazol (11)	76
4.3.2.4 Preparação do 3-carboxi-5-(4-octiloxifenil)isoxazol (10)	76
4.3.2.3 Preparação de 5-(4-octiloxifenil)-3-isoxazolilcarboxilato (9)	76
4.3.2.2 Preparação de etil 4-(4-octiloxifenil)butanoato-2,4-diona (8)	75

1 INTRODUÇÃO

1.1 Cristais Líquidos: Descoberta, Definição e Classificação

Nos últimos anos, os cristais líquidos têm se tornado alvo de inúmeros estudos científicos pelo fato de serem muito aplicados na área tecnológica.

O interesse no estudo de cristais líquidos percorre desde 1888, onde se tem historicamente, o descobrimento dos cristais líquidos atribuído ao botânico Friedrich Reinitzer, que ao realizar estudos com alguns ésteres de colesterol (benzoato e acetato de colesterila), observou que o comportamento de fusão do benzoato de colesterila apresentava dois pontos de fusão. O benzoato fundia para um líquido turvo em 145,5°C e passava a um líquido límpido em 178,5°C. No resfriamento, notava-se o aparecimento de cores que rapidamente desapareciam, sendo que a solução solidificava rapidamente, formando uma massa branca cristalina. Demonstrando importância no estudo, o físico alemão Otto Lehmann confirmou a existência destas mesofases através da observação destas amostras em um microscópico de luz polarizada (ESPINET, 1992).

O termo cristal líquido significa um estado de agregação intermediário entre o estado sólido cristalino e o estado líquido isotrópico, apresentando características de um líquido, como fluidez, e propriedades anisotrópicas de um sólido, como birrefringência (CHANDRASEKHAR, 1992).

O estado sólido cristalino é o arranjo ordenado, posicional e orientacional, das moléculas nas três dimensões. No líquido isotrópico as moléculas se encontram aleatoriamente dispersas, apresentando total liberdade de movimento, não havendo ordenamento posicional e orientacional. Porém, nos cristais líquidos a ordem posicional é

parcial ou totalmente perdida, enquanto a ordem orientacional é mantida. Estas características físicas como ordem podem ser analisadas por difração de raio-X, semelhante a um sólido, e o grau de desordem pela fluidez, existente em líquido. Dependendo da estrutura molecular, o sistema pode passar através de uma ou mais mesofases antes de se transformar no líquido isotrópico. As transições para estes estados intermediários podem ser conduzidas por processos térmicos ou pela influência de solventes. Assim, duas classes gerais de cristais líquidos podem ser diferenciadas:

- Cristal líquido termotrópico: existe na dependência da temperatura, sendo que alguns mostram várias mesofases, exibindo assim polimorfismo. Cristais líquidos termotrópicos em que a transição ocorre reversivelmente no aquecimento e no resfriamento da substância, isto é, termodinamicamente estável, chama-se mesofase enantiotrópica. Quando, após a fusão, a transição à mesofase ocorre somente no processo de resfriamento, dita termodinamicamente instável, denomina-se mesofase monotrópica.

- Cristal líquido liotrópico: pode ser formado por adição combinada de compostos polares anfifílicos (moléculas que possuem uma parte hidrofílica, que interage fortemente com a água, e uma hidrofóbica, que é insolúvel em água) e certos solventes como a água. As mesofases existem dependendo da concentração e/ou temperatura.

1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

A obtenção de cristais líquidos termotrópicos pode ocorrer pelo processo de fusão do sólido cristalino ou resfriamento do líquido isotrópico.

Quando um composto mesomórfico é aquecido, o sólido passa para um líquido turvo no ponto de fusão. Continuando-se o aquecimento, observa-se que uma nova transição ocorre, onde o líquido turvo passa a ser transparente, este é denominado ponto de clareamento.

A faixa de existência da mesofase, obviamente, depende também do ponto de fusão, e o ponto de clareamento fornece a faixa de estabilidade da mesofase (MAURMANN, 2001).

1.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos: Texturas e Classificação das Mesofases

A textura das mesofases dos cristais líquidos é caracterizada pelo arranjo das moléculas, a conformação das moléculas e a interação intermolecular. Desta maneira, os cristais líquidos termotrópicos dividem-se em dois grupos: cristal líquido calamítico (estrutura em forma de bastão) e cristal líquido discótico (estrutura em forma de disco), Figura 1.



Figura 1. Estrutura geométrica de cristal líquido termotrópico: (a) calamítico; (b) discótico

1.2.1.1 Cristal Líquido Calamítico

Os cristais líquidos calamíticos são substâncias de forma geométrica linear alongada e que podem apresentar vários tipos de mesofases, divididas em três tipos:

1. Mesofase nemática (N)

2. Mesofase esmética (Sm)

3. Mesofase colestérica (Ch)

1.2.1.1.1 Mesofase Calamítica Tipo Nemática (N)

O cristal líquido de mesofase do tipo nemática tem suas moléculas alinhadas com seus eixos paralelos entre si, que apresentam uma disposição unidimensional ao longo de uma direção definida por um vetor "n", que é chamado de diretor. Esta mesofase apresenta ordem orientacional e não possui ordem posicional. Possui três graus de liberdade translacional, estando desta forma distribuída aleatoriamente. Apesar dessa liberdade de movimento dentro da mesofase, as moléculas tendem a manter-se alinhadas em uma única direção, conforme representa a Figura 2.



Figura 2. Representação esquemática da mesofase calamítica tipo nemática

1.2.1.1.2 Mesofase Calamítica Tipo Esmética (Sm)

As mesofases esméticas, quando comparadas com as mesofases nemáticas, diferem por apresentar ordem posicional em pelo menos uma dimensão. As moléculas na mesofase esmética estão sempre arranjadas em camadas, apresentando atrações fracas entre as camadas quando comparadas às forças laterais, característica que permite o deslizamento de uma camada sobre a outra, vindo a ser maior que nas mesofases nemáticas.

Há dois fatores que influenciam a formação de diferentes mesofases. Um dos fatores está relacionado à orientação da direção preferencial das moléculas com relação ao plano das camadas. Na mesofase esmética do tipo "A" (SmA) as moléculas encontram-se dispostas perpendiculares ao plano das camadas, e na mesofase esmética do tipo "C" (SmC) as moléculas encontram-se arranjadas de forma inclinada em relação ao plano das camadas.

O segundo fator é a organização das moléculas dentro das camadas. As mesofases esmética "A" (SmA) e esmética "C" (SmC) são as mesofases mais encontradas e mais simples, e menos ordenadas das mesofases por apresentarem mobilidade molecular e baixa viscosidade, designadas de fluídas, Figura 3.



Figura 3. Representação esquemática das mesofases esméticas: (a) esmética A;

(b) esmética C

Há outras mesofases esméticas, ditas de maior ordem: SmI (ou SmB), SmJ, SmG, SmE, SmK, SmH, por possuirem ordem de longo alcance tridimensional, mobilidade molecular restrita e maior viscosidade, também conhecidas como cristais esméticos. Na mesofase SmB, as moléculas estão arranjadas em camadas, com os eixos moleculares perpendiculares ao plano das camadas, e os centros de gravidade das moléculas mostram um arranjo posicional hexagonal, Figura 4.



Figura 4. Representação esquemática da mesofase esmética SmB

1.2.1.1.3 Mesofase Calamítica Tipo Colestérica (Ch)

A mesofase colestérica é também um tipo nemático de cristal líquido, exceto por ser composta de moléculas com atividade óptica. Apresenta a mesma ordem orientacional dos nemáticos, tornando-se diferente por sua estrutura e arranjo molecular. Por conseqüência de um agente quiral pode haver uma torção espontânea do eixo normal da direção molecular, vindo a formar uma hélice, como mostra a Figura 5.



Figura 5. Representação esquemática da mesofase colestérica

1.2.1.2 Cristal Líquido Discótico

Os cristais líquidos discóticos foram descobertos por Chandrasekhar e colaboradores, e Billard e colaboradores, estudando os alcanoatos de hexaidroxibenzeno, obtendo mesofases com faixas estreitas de temperaturas, onde as moléculas estavam organizadas em colunas num arranjo hexagonal.

Os cristais líquidos discóticos podem apresentar uma simetria diversificada, com um rico polimorfismo, e têm sido objeto de pesquisa de grande interesse do ponto de vista teórico e prático desde o seu descobrimento. A preparação de cristais líquidos com moléculas na forma de discos é influenciada não somente pela anisotropia da forma mesogênica, mas também pela interação inter-núcleo ao longo do disco normal. Devido aos núcleos discogênicos convencionais serem geralmente estruturas muito planas, constituídos de anéis aromáticos ricos em elétrons- π com forte interação inter-núcleo, a fase colunar é normalmente predominante sobre a fase nemática para cristais líquidos discóticos (KIM, et al. 2001).

As mesofases discóticas apresentam dois tipos de classes diferentes:

- Mesofase discótica tipo nemática (ND)
- Mesofase discótica tipo colunar (D)

1.2.1.2.1 Mesofase Discótica Tipo Nemática (ND)

A mesofase nemática discótica possui somente ordem orientacional dos curtos eixos moleculares, sendo uma mesofase muito fluída. São raros os materiais que possuem a mesofase nemática discótica, Figura 6.



Figura 6. Representação esquemática da mesofase nemática discótica

1.2.1.2.2 Mesofase Discótica Tipo Colunar (D)

Nas estruturas colunares, as moléculas são empilhadas umas sobre as outras para formar colunas, que podem ser arranjos hexagonais, tetragonais e variantes inclinados. Ao longo dos eixos colunares pode existir ou não presença de ordem dentro das camadas. Na mesofase discótica colunar hexagonal desordenada (D_{hd}), as moléculas são dispostas em colunas (internamente desordenadas) e organizadas numa figura hexagonal; os análagos ordenados (D_h) diferem apenas no arranjo intramolecular, podendo ser considerados como equivalentes discóticos das mesofases esméticas cristalinas (BUSHBY e LOZMAN, 2002), Figura 7.



Figura 7. Representação esquemática de variações estruturais das mesofases discóticas: colunar hexagonal (D_h), colunar retangular (D_r), colunar desordenados (Col_d),

colunar ordenados (Color)

1.2.2 Constituição Química de Cristais Líquidos Termotrópicos

Desde o primeiro estudo sistemático nas primeiras décadas do século 20, tem-se recomendado que os elementos fundamentais da constituição química dos cristais líquidos termotrópicos para o surgimento das propriedades mesomórficas são: anisotropia geométrica, interações dipolo-dipolo e moléculas altamente polarizáveis.

Novos tipos de mesofases de cristais líquidos têm surgido em moléculas com formato de banana, pirâmide, tijelas, etc., tendo atraído muita atenção nos últimos anos.

Em geral, a geometria molecular dos cristais líquidos termotrópicos segue determinadas características estruturais em suas composições, podendo ser representada na forma:



Onde:

a) retângulos: grupos rígidos, anéis aromáticos, heteroaromáticos, cíclicos ou heterocíclicos;b) grupos pontes, A e B, conectando os anéis;

c) grupos terminais, X e Y, geralmente posicionados no eixo molecular.

d) grupos laterais, Z, conferem novas propriedades à molécula a partir do momento dipolar associado.

Os grupos rígidos são altamente polarizáveis e determinam a estrutura em bastão. Estudos realizados em mesógenos com grupos heterocíclicos sugerem que o efeito dominante do heteroátomo é produzir mudanças nas interações conjugativas da molécula, afetando a polarizabilidade e dipolaridade.

A conexão entre os núcleos rígidos, A e B, geralmente contém ligações múltiplas onde a rotação livre está restrita, conservando a rigidez e a linearidade da molécula. Podem ser lineares (tolanos), angulares com configuração paralela (azometinas, compostos azo, ésteres de ácidos carboxílicos) e angulares sem configuração paralela (hidrazonas, diestiril cetonas). Os grupos angulares com configuração paralela são os mais utilizados em cristais líquidos. Os grupos terminais flexíveis, X e Y, podem ser cadeias alifáticas, como alquil, alcóxi, ou grupos compactos, como nitro, ciano, ou halogênios (bromo, cloro), dando maior ou menor mobilidade e polaridade à molécula.

Grupos laterais, Z, metila, nitro, ciano, halogênios são freqüentemente usados, de modo que não devem prejudicar a anisotropia do sistema.

Novos materiais, com geometrias distintas e propriedades características, são exemplos do contínuo esforço para explorar os limites de formas moleculares com cristalinidade líquida, um empenho que pode ser traçado à escola de Vorländer. Há mais de setenta anos atrás, Vorländer considerou mesógenos não lineares preparados a partir do benzeno meta-substituído, 1,3-bis-[4-(4-etoxifenilazoxi)-benzoiloxi]benzeno, referido como "banana-shaped". A origem da forma não linear é o anel central meta-substituído, isto é, o padrão de substituição 1,3 do benzeno no anel central tem um ângulo de ligação exocíclica de 120° ($\varepsilon = 120^{\circ}$) (VORLANDER, 1993).



Cerca de uma década atrás, o interesse na relação entre estrutura molecular e propriedades mesomórficas induziu Cai e Samulski a explorar os efeitos da forma molecular não linear nos simétricos ésteres fenílicos para-substituídos do ácido dicarboxílico 2,5-tiofeno, um núcleo mesogênico derivado do heterociclo contendo enxofre, tendo $\varepsilon \sim 148$ °. Fases nemáticas e esmética C (SmC) foram observadas para os mesógenos (CAI e SAMULSKI, 1991).



 $C_{r}^{125 \circ C} \xrightarrow{SmC} N^{127 \circ C} \xrightarrow{N} \stackrel{135 \circ C}{=} I$

Gallardo e colaboradores sintetizaram compostos líquido cristalinos quirais contendo 1,4-dissubstituídos [1,2,3]-triazóis, por cicloadição 1,3-dipolar de azidas orgânicas a ligações triplas. Fases SmA (esmética A) e N* (nemática quiral) foram identificadas nestes compostos (GALLARDO, 2005).



Cristiano e colaboradores sintetizaram e caracterizaram materiais de baixa massa molecular, luminescentes, contendo unidades 1,3,4-oxadiazólicas. A síntese e as propriedades fotofísicas de luminescência dos compostos líquido cristalinos basearam-se no 1,3-bis[5-(4alcoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno e no 1,3,5-tris[5-(4-alcoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2il] benzeno. O composto I não apresenta comportamento mesogênico e os compostos IIb e IIc exibem mesomorfismo monotrópico. As texturas ópticas observadas são consistentes com uma mesofase colunar hexagonal (CRISTIANO, 2005).



Uma nova série de moléculas na forma de "banana", com núcleo central baseado na unidade 2,7-diidroxinaftaleno e grupos laterais contendo bases de Schiff e cadeias flexíveis alcóxi, com número de átomos de carbono variando de seis a dezesseis, foi preparada por Thisayuka e colaboradores. Esta série exibe fases esmética A em temperaturas elevadas e fases esmética C em temperaturas baixas, e os resultados sugerem a ocorrência natural de hélice nesses materiais (THISAYUKA, 2000).



Imase e colaboradores examinaram a conformação molecular para a unidade mesogênica central 1,3-benzenodiol dibenzoato, com o objetivo de esclarecer sua quiralidade molecular. A cristalização de mesógenos deste tipo foi demonstrada e investigada experimentalmente por Dierking com condições isotérmicas, dimensão da amostra e velocidade de resfriamento constantes (IMASE, 2001) (DIERKING, 2001).



Lee e colaboradores sintetizaram e caracterizaram uma molécula líquido cristalina em forma de "banana", o 1,3-fenileno bis[4-(3-cloro-4-*n*-octiloxifenil-iminometil)benzoato] (PBCOB), que apresentou propriedades ferroelétricas e alinhamento homeotrópico. A presença de um cloro como substituinte lateral provocou a estabilidade das moléculas, o que resultou em uma diminuição nas temperaturas de transição e uma diferença na cristalinidade da fase "banana". Este sistema de moléculas tipo "banana" exibiu fase esmética B7 e apresentou comportamento quiral, sendo que suas moléculas são aquirais (LEE, 2001).

Lee e colaboradores também estudaram os efeitos da introdução de outros substituintes além do cloro, como hidrogênio, flúor, grupos metil, metóxi e etóxi. Das seis moléculas de núcleo inclinado obtidas, apenas três moléculas, com H, F e Cl, são compostos líquido cristalinos termotrópicos, exibindo fases esméticas. A introdução desses grupos também provocou uma diminuição das temperaturas de transição e uma diferença na cristalinidade das mesofases. No entanto, a introdução dos substituintes: $-CH_3$,-OCH₃ e -OC₂H₅ exibiu uma repulsão eletrostática na direção longitudinal de seus dipolos, sendo assim, estas moléculas não apresentaram comportamento mesomórfico (LEE, 2000).



 $X = H, F, Cl, CH_3, OCH_3 \text{ ou } OC_2H_5$

Uma nova série de compostos aquirais com moléculas de núcleo inclinado, denominada bis-4-(4-*n*-alquiloxicarbonil-benzilidenoamino)fenil isoftalato, foi sintetizada por Bedel e colaboradores. Esses compostos apresentaram fases esméticas em uma curta série homóloga; de E7 a E9 exibiram Sm1 e seu último componente, E10, apresentou polimorfismo, ou seja, mesofases Sm1 e Sm2. As temperaturas de transição estão relacionadas com o número de átomos de carbono nas porções terminais, sendo assim, aumentando-se o número de carbonos elevam-se as temperaturas de transição (BEDEL, 2001).



Recentemente, Kim e colaboradores apresentaram o primeiro relato sobre a fase nemática discótica em uma molécula em forma de estrela de simetria C_{3h} com núcleo pequeno e três "braços" rígidos estendidos, baseada no 1,3,5-trietinilbenzeno como núcleo e 2,5difeniloxadiazol como "braços" rígidos (KIM, 2001).



Gallardo e Begnini descreveram a síntese e as propriedades líquido cristalinas de séries homólogas de derivados de 1,2,4-oxadiazol. A introdução do anel heteroaromático pentagonal leva a significante mudança no comportamento mesomórfico em comparação com

compostos análogos contendo o anel fenil. Os compostos sintetizados exibem fases nemáticas e esméticas (GALLARDO E BEGNINI, 1995).



Amino oxadiazóis mesogênicos foram sintetizados por Chudgar e colaboradores e, embora apresentando o grupo amino terminal, esses compostos exibem mesofases nemáticas monotrópicas (CHUDGAR, 1989).



Cristiano e colaboradores investigaram uma nova série de moléculas líquido cristalinas com formato curvo, simétrica e assimétrica, contendo o anel 1,3,4-oxadiazol com grupos ligados com carbonos com triplas ligações (C=C) e substituintes lateral e terminal nitro. Esta nova série apresentou fases líquido cristalinas possuindo textura clássica de cristais líquidos calamíticos e não foram encontradas fases B, apesar do fato do ângulo de inclinação do anel oxadiazol ser de 134 °, grande o suficiente para dar empacotamento polar (CRISTIANO, 2005).



1.2.3 APLICAÇÕES

A descoberta dos cristais líquidos tem sido de grande importância para muitas aplicações, uma vez que os mostradores de informação, ou "displays", são as interfaces visuais do homem com os sistemas eletrônicos, no âmbito da comunicação, do trabalho, lazer e da vida cotidiana.

Além disso, por concentrarem um percentual elevado dos custos dos equipamentos e sistemas, os "displays" são componentes estratégicos, além de se constituírem em importantes vetores de inovação para diversos setores industriais (eletroeletrônico, informático, telecomunicações, eletrodoméstico, controle e automação, brinquedos, automotivo, aeronáutico, TV, informação pública, lazer, etc.). A participação das tecnologias de mostradores de informação é, assim, imprescindível para aumentar a competitividade dos produtos destes diversos setores industriais.

Deve, por sua vez, criar oportunidades para outros setores que compõem a cadeia produtiva de "displays", como é o caso dos materiais com propriedades avançadas para atender às exigentes tecnologias de "displays" (ex: cristais líquidos, nanomateriais, polímeros, semicondutores, produtos químicos, vidros, plásticos, adesivos, etc.), dos equipamentos e bens de produção, da instrumentação e de outras tecnologias relacionadas com "displays".

Outra área que vem crescendo largamente é a área farmacêutica, (ex: cosméticos, produtos químicos, óleos industriais e alimentos), em que cristais líquidos do tipo liotrópico têm uma considerável aplicabilidade. Este fato é devido os cristais líquidos apresentarem boa influência nas propriedades físico-químicas, tais como estruturas microscópicas e viscosidade (reologia, propriedades espumantes, solubilidade e dispersão dos pós, bem como na estabilidade dos produtos) (ENGELS e RYBINSKI, 1998).

Na medicina, os cristais líquidos colestéricos podem ser usados no mapeamento térmico da pele humana, para estudos básicos e diagnósticos de doenças do sistema circulatório, e para a detecção de tumores, como por exemplo, diagnósticos de doenças vasculares e de câncer e enxertos de pele (cirurgias plásticas).

Na química, uma possível aplicação de cristais líquidos é o seu uso como solvente anisotrópico para estudar a influência da orientação parcial sobre a velocidade das reações químicas. E também por apresentar propriedade anisotrópica são usados em fases estacionárias em cromatografia líquido-gás, tendo em vista a sensível dependência dos coeficientes de atividade sobre a geometria molecular (MEIER, 1975).

Apesar das grandes descobertas e aplicações dos cristais líquidos, esta área científica continua sendo um campo que implica na criação de bases sólidas científicas, tecnológicas e

de produção, visto que investigações nestas áreas ainda necessitam de melhorias, como é o caso das faixas de temperaturas aplicadas, estabilidade e eficiência da sua obtenção.

1.2.4 HETEROCICLOS

Ao estudar a química dos heterociclos percebe-se que quase metade dos compostos encontrados na natureza apresenta anéis heterociclos incorporados nas suas estruturas, sendo detectados em alcalóides, ácidos nucléicos, entre outros, vindo seu estudo ser de grande importância teórica e prática.

Do ponto de vista industrial, seu predomínio é enorme no campo de produtos farmacêuticos, corantes, plásticos, agroquímica e muitos outros campos.

1.2.4.1 Tetrazol

Os compostos heterocíclicos contendo o anel tetrazol apresentam grande finalidade farmacológica e bioquímica, sendo empregados em indústrias farmacêuticas, alimentícias, química, agroquímica, entre outras. O estudo do anel tetrazólico, na preparação de compostos com propriedades de cristal líquido demonstrou um grande incentivo para a preparação de novos e diversos derivados do tetrazol.

O anel tetrazólico é um sistema do tipo 6π -azapirrol, com duas formas tautoméricas I e II. (Figura 8) (HEER, 2002).



Figura 8. Formas tautoméricas do anel tetrazólico

Sadlej-Sosnowska aplicaram análise de orbital de ligação natural calculada para uma série de tetrazóis 5-substituídos e determinaram que os tautômeros 2H são os isômeros mais estáveis, embora demonstre ter um maior grau de deslocalização de elétrons do que os tautômeros 1H (SADLEJ-SOSNOWSKA, 2001). Esta consideração, em combinação com fatores estéricos, pode ter algum comportamento sobre a observação que N-alquilação de ácidos tetrazólicos freqüentemente colocam o substituinte na posição N₂. Em geral, os ácidos tetrazólicos exibem características físicas similares aos ácidos carboxílicos e são altamente influenciados pelo efeito dos substituintes na posição do C₅ (BUTLER, 1996). Um outro fator no qual se considera um tetrazol substituto dos ácidos carboxílicos é o efeito da deslocalização da carga negativa ao redor do anel tetrazol. A distribuição da carga sobre uma extensa área superficial molecular pode ser favorável para uma interação substrato-receptor, ou pode complicar o contato, dependendo do local da densidade da carga disponível na interface (MODERHACK, 1998).

Os tetrazóis 5-substituídos são preparados pela rota mais utilizada, uma reação entre a adição do ânion azida (N_3) com uma nitrila (JOULE, 1995), Esquema I. Altamente sensível à natureza do cátion (M^+) , a reação desenvolve-se mais satisfatoriamente em solventes polares apróticos (*N*,*N*-dimetilformamida) e com grupos elétron-retiradores (-R).


Esquema I. Reação de formação do anel tetrazólico

O mecanismo, proposto por Finnegan fundamenta-se no ataque nucleofílico do íon azida sobre o carbono do grupamento nitrila, seguido da ciclização da iminoazida para a formação do anel tetrazólico (cicloadição 1,3–dipolar). Aparentemente, o estabelecimento de uma carga residual, δ^+ , sobre o átomo de carbono faz-se necessária, tendo em vista a observação de que o incremento de tal carga resulta em sensível aumento na velocidade reacional (FINNEGAN, 1958).

1.2.4.2 Isoxazol

Os isoxazóis pertencem à classe dos heterociclos 1,2-azóis, apresentando-se como um anel de cinco membros com um heteroátomo de nitrogênio e um heteroátomo de oxigênio, Figura 9.



Figura 9. Representação esquemática do anel isoxazol

A obtenção dos 1,2–azóis do tipo isoxazol pode ser desenvolvida por dois métodos. O primeiro método realizado foi a reação entre a β -dicetona e hidroxilamina. Mais tarde, obteve-se o segundo método pela reação de cicloadição dipolar de N-óxidos de nitrilas e compostos insaturados, alcinos ou alcenos. Os N-óxidos de nitrilas (R-C = N ⁺O ⁻) podem ser gerados pela eliminação do cloreto de hidrogênio de cloro óxido (R-C(Cl)=NOH) ou por desidratação de nitrocompostos (R-CH₂NO₂). Com a adição de alcenos ou alcinos geram heterociclos de cinco membros, Esquema II (JOULE, 1995).



(a) Primeiro Método



(b) Segundo Método

Esquema II. Reação de formação do anel isoxazol: (a) Primeiro Método; (b) Segundo Método

Os 1,2-azóis tendem a ser menos nucleofílicos e menos básicos que os 1,3-azóis, isto ocorre porque o átomo de nitrogênio dos 1,2-azóis possui um par de elétrons livre passivo de ser protonado, não estando envolvido no sexteto aromático. O sexteto aromático está completo pela deslocalização de um par de elétrons do primeiro heteroátomo. Consequentemente, como na piridina, o átomo de nitrogênio dos 1,2-azóis possui um par de elétrons livre passivo de ser protonado. Ficando claro que os 1,2-azóis são menos básicos que a piridina e, ainda menos que os 1,3–azóis, sendo justificado pelo efeito elétron-retirador do heteroátomo adjacente.

1.2.4.3 1,2,4-Oxadiazol

O anel do oxadiazol tem pouco caráter aromático. As distâncias das ligações C-N sugerem caráter de dupla ligação conjugada no único oxadiazol que foi submetido à análise de raio-X até 1984 (CLAPP, 1984). Deslocamentos nucleofílicos sobre os carbonos sp² no C-3 ou C-5, em contraste às reações eletrofílicas, são abundantes, Figura 10 (CLAPP, 1976).



Figura 10. Representação esquemática do anel 1,2,4-oxadiazol

A ordem de ligação π é muito fraca na ligação N-O e, o fato de que ela representa o dipolo da molécula grandemente localizado N (-) – O (+), torna o ponto preferido de ataque para qualquer reagente hidrolítico. Esta ligação é, de fato, quebrada durante a hidrólise ácida ou alcalina do 1,2,4-oxadiazol, e mesmo durante rearranjos espontâneos de alguns derivados monossubstituídos (OOI e WILSON, 1980).

Estudos sobre as rotas sintéticas para obtenção de 1,2,4-oxadiazóis demonstraram que existem dois métodos gerais: a conversão de amidoximas por meio de derivados de ácidos carboxílicos à estrutura cíclica e cicloadição de óxidos de nitrila às nitrilas. Outros trabalhos relataram um novo método geral no qual *N*'-acil-*N*,*N*-dimetilamidinas reagem com

hidroxilamina para formar 3,5-dissubstituídos ou 5-monossubstituídos 1,2,4-oxadiazóis em altos rendimentos (CLAPP, 1984,1976 e LIN e LANG, 1979).

Os 1,2,4-oxadiazóis mais simples são líquidos voláteis (mas de ponto de ebulição relativamente altos) ou sólidos de baixos pontos de fusão, muito solúveis em uma variedade de solventes orgânicos (PAOLONI e CIGNITTI, 1968).

Baseando-se em estudos anteriores, em que anéis heteroaromáticos de cinco membros são geradores de mesofases, dependendo do tipo de heteroátomo, posição, ângulos de ligação interna e externa, surgiu o intuito de se estudar novos compostos contendo o grupo 1,2,4-oxadiazol-3,5-dissubstituído como unidade mesogênica.

1.2.5 JUSTIFICATIVA

Materiais líquido cristalinos têm recebido grande atenção para uma ampla variedade de aplicações, e numerosos compostos líquido cristalinos têm sido sintetizados até então.

As inovações recentes nesta área apresentam diversificadas aplicações, como mostradores de TV coloridos de larga área e alta resolução, terminais de vídeos para computadores, telas de osciloscópios com imagens tridimensionais, novos monitores de navegação aérea e terrestre, etc., que fazem uso de "displays" de cristais líquidos substituindo em definitivo os tubos de raios catódicos de elevado consumo energético, se considerarmos a população mundial (SUTKOWSKI e KUJAWINSKA, 2000).

Alguns deles apresentam moléculas com forma de bastão, os quais são uma classe bem conhecida de compostos líquidos cristalinos típicos, mostrando mesofases nemática e esmética derivadas da auto-organização de suas unidades anisométricas (HAINO, 2004). Cristais líquidos esméticos quirais, incluindo fases SmC* ferroelétricas, SmA* antiferroelétricas e SmA* eletro clínicas, têm surgido como materiais eletro ópticos de escolha para a próxima geração de aplicações em "displays". Os cristais líquidos SmC* ferroelétricos (FLC) possuem um tremendo potencial em micro "displays" refletivos de alta resolução devido ao seu rápido tempo de resposta e biestabilidade; estes dispositivos são usados em câmeras digitais (HARTLEY, 2002).

O interesse nesta área tecnológica de "displays" aplica-se devido ao baixo custo operacional na produção do "display", diminuição apreciável das necessidades volumétricas destinadas aos mostradores e desempenho superior às outras alternativas de mostradores em consumo de potência (KAKAJIMA, 2001).

Trabalhos anteriores demonstram que anéis heteroaromáticos de cinco membros são geradores de mesofases, e que a presença de um heteroátomo pode causar mudanças drásticas no comportamento mesomórfico, quer seja pela diferença de eletronegatividade que apresentam os heteroátomos com respeito ao carbono, quer pela mudança da geometria molecular (THIESEN, 2001 e HARTMANN, 1993).

A incorporação de anéis heterocíclicos de cinco membros como unidades nas moléculas tem sido utilizada por causar modificação geométrica e polarização molecular. Os derivados heterocíclicos são empregados por serem facilmente preparados e apresentarem um momento dipolar acentuado. Um anel pentagonal dissubstituído não é colinear e isto causa uma significante perda da linearidade, desfavorecendo a formação de mesofases (DIMITROWA, 1980). Contudo, os heterociclos pentagonais têm sido estudados como unidades estruturais para cristais líquidos, contribuindo para o estudo referente à relação entre estrutura molecular e propriedades mesomórficas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades mesomórficas de cristais líquidos termotrópicos contendo os heterociclos pentagonais tetrazol, isoxazol e 1,2,4-oxadiazol.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar precursores de tetrazóis, isoxazóis e 1,2,4-oxadiazóis para obtenção de cristais líquidos.

- Sintetizar novos cristais líquidos termotrópicos baseados nos precursores contendo os heterociclos pentagonais tetrazol, isoxazol e 1,2,4-oxadiazol.

- Sintetizar novas séries homólogas de cristais líquidos termotrópicos visando o estudo da relação entre estrutura molecular e comportamento mesomórfico.

- Caracterizar as estruturas propostas por análises espectroscópicas de IV, RMN de ¹H, ¹³C e análise elementar.

- Determinar as temperaturas de transição e as texturas das mesofases mediante microscopia de luz polarizada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Métodos de Síntese Utilizados e Caracterização

3.1.1 Síntese dos Precursores de Cristais Líquidos Derivados do Heterociclo Tetrazol

O Esquema III mostra o caminho sintético seguido para a preparação dos compostos (5), precursores adequados para obtenção de cristais líquidos. Estes tetrazóis foram escolhidos por apresentarem resultados promissores encontrados na literatura (BEGNINI, I. M., 1997 e SILVA, 2005) incentivando o uso da unidade heterocíclica do tetrazol, visando um melhor entendimento do mesomorfismo de anéis pentagonais. Estes precursores são importantes para geração de mesomorfismo por apresentarem átomos de nitrogênio com pares de elétrons livres, que aumentam a polaridade da molécula e pela presença de cadeias alquílicas longas, que quando introduzidas na molécula visam um aumento do comprimento da molécula e, consequentemente, um aumento da linearidade favorecendo a formação de mesofases.



Esquema III. Rota sintética utilizada para obtenção dos precursores tetrazólicos

Iniciou-se com o material de partida disponível comercialmente, o 4-cianofenol (1), numa reação com azida sódica, cloreto de amônio e *N*,*N*-dimetilformamida (DMF) como solvente e obteve-se o 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (2) (BUTLER, 1996 e BEGNINI, 1997). O sólido obtido nesta etapa foi recristalizado em água, fornecendo o composto desejado, com rendimento de 79 % e ponto de fusão de 238,0-238,8 °C.

Sua caracterização foi feita através de dados espectroscópicos de IV e RMN de ¹H. O espectro no infravermelho do composto (2) em KBr mostra uma banda larga na região de 3500-2500 cm⁻¹, de deformação axial de OH; 3300 cm⁻¹, deformação axial de N-H; 3020 cm⁻¹, deformação axial de =CH do anel aromático; 1616 cm⁻¹, deformação axial de C=N cíclica; em 1516 cm⁻¹, 1470 cm⁻¹ e 1414 cm⁻¹ deformação axial de C=C do anel aromático; e em 1282 cm⁻¹deformação axial de N-N=N, Figura 11.



Figura 11. Espectro no IV do composto 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (2), em KBr

O espectro de RMN ¹H do composto (2) mostra em 10,30 ppm um singleto integrando um próton, referente ao hidrogênio do grupo -OH; em 7,95 ppm e 7,05 ppm, dois

dubletos integrando dois prótons cada e constantes de acoplamento de 8,4 Hz, que correspondem aos hidrogênios do anel benzênico; em 4,65 ppm um singleto de integração um próton, relativo ao hidrogênio do grupo -NH.

Seguindo o esquema de síntese fez-se a proteção do grupo hidroxila-fenólico com anidrido acético e dois equivalentes de hidróxido de sódio, obtendo-se o 5-(4acetoxifenil)tetrazol (**3**) (BEGNINI, 1997). O produto nesta etapa de síntese foi purificado por recristalização em água, obtendo-se rendimento de 78 % e ponto de fusão de 186,3-187,4 °C. A caracterização foi feita através de dados de espectroscopia de IV. O espectro no infravermelho do composto (**3**) em KBr mostra uma banda na região de 1756 cm⁻¹, deformação axial de C=O; 1612 cm⁻¹, deformação axial de C=N cíclica; em 1504 cm⁻¹, deformação axial de C=C do anel aromático; 1440 cm⁻¹, deformação angular assimétrica de CH (-CH₃); 1364 cm⁻¹, deformação angular simétrica de CH (-CH₃); 1282 cm⁻¹, deformação axial de N-N=N; 1206 cm⁻¹, deformação axial de C-O.

Após proteção, a próxima etapa foi alquilação do tetrazol com os brometos de alquila adequados, carbonato de potássio e acetona como solvente (BEGNINI, 1997). A reação de alquilação do 5-(4-acetoxifenil)tetrazol é regiosseletiva. Evidências espectroscópicas sugerem que o ânion N-2 no anel tetrazol é o nucleófilo. Os substituintes alquilados nas posições 1 e 2 podem ser distinguidos pelos deslocamentos químicos do grupo N-alquil por espectroscopia de RMN ¹H e ¹³C. Esta regiosseletividade é devido ao grande impedimento estérico na posição N-1 considerando o grande volume dos agentes alquilantes usados.

Os compostos alquilados (4) foram purificados por recristalização em etanol e caracterizados por métodos espectroscópicos de IV e RMN ¹H.

O espectro de RMN ¹H, em CDCl₃ como solvente, do 5-(4-acetoxifenil)-2hexadeciltetrazol, Figura 12, confirma a estrutura do composto por apresentar em 8,20 ppm e 7,25 ppm, dois dubletos de integração dois prótons cada dubleto e constantes de acoplamento de 8,6 Hz, que se referem aos hidrogênios do anel benzênico; em 4,66 ppm, um tripleto de integração dois prótons correspondente aos hidrogênios do grupo –NCH₂; 2,35 ppm, um singleto integrando três prótons relativo aos hidrogênios da metila do grupo acetato; 2,07 ppm, um quinteto de integração dois prótons correspondente aos hidrogênios do grupo –CH₂ ligado a –NCH₂; na região de 1,35-1,25 ppm, um multipleto integrando 9 prótons, referente aos hidrogênios da cadeia alifática e em 0,84 ppm, um tripleto integrando três prótons referente aos hidrogênios do grupo metila da cadeia alifática.



Figura 12. Espectro de RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS) do composto 5-(4acetoxifenil)-2-hexadeciltetrazol (4f)

Uma vez identificados, os compostos alquilados foram submetidos a hidrólise em meio alcalino (hidróxido de potássio, etanol e água). Os sólidos formados foram recristalizados em hexano e caracterizados por dados espectroscópicos de IV e RMN ¹H. O espectro de infravermelho em KBr do composto (**5b**) apresenta uma banda larga na região de

3500 cm⁻¹, referente à deformação axial do grupo OH, em 3023 cm⁻¹ deformação axial =CH do anel aromático, em 1618 cm⁻¹ deformação axial de C=N ciclíca, em 1514, 1468 e 1412 cm⁻¹ deformação axial de C=C do anel aromático e em 1280 cm⁻¹, deformação axial de N-N=N.

3.1.2 Síntese dos Precursores de Cristais Líquidos Derivados do Heterociclo Isoxazol

O Esquema IV mostra a estratégia escolhida para a preparação de derivados do heterociclo isoxazol como potenciais precursores de cristais líquidos. Os mesmos foram escolhidos por terem mostrado resultados satisfatórios na literatura (SILVA, 1997), onde os isoxazóis 3,5-dissubstituídos podem alterar a geometria e/ou polaridade da molécula.



Reagentes: i. Brometo de alquila, KOH, benzeno/DMF; ii. Oxalato de dietila, NaH, DME; iii. NH₂OH.HCl, EtOH, Et₃N; iv. KOH, EtOH, H₂O; v. HCl, H₂O



Partindo-se da 4-hidroxiacetofenona (**6**), através da reação de eterificação de Williamson empregando-se brometo de alquila adequado, hidróxido de potássio, benzeno e *N,N*-dimetilformamida como solventes, obtém-se acetofenonas 4-substituídas (**7**), com rendimento de 35, 69, 31 e 40 % respectivamente, para os compostos alquilados com 8, 10, 12 e 14 átomos de carbono. Os compostos foram purificados por recristalização em etanol e identificados por métodos espectroscópicos de IV. O espectro no infravermelho do composto (**7b**) em KBr mostra bandas na região de 2954-2848 cm⁻¹, deformação axial de C-H; 1676 cm⁻¹, deformação axial de C=O; em 1603 e 1579 cm⁻¹, deformação axial de C=C do anel aromático; 1254 cm⁻¹, deformação axial de C-O, em 841 cm⁻¹, anel aromático 1,4-dissubstituído, conforme Figura 13.



Figura 13. Espectro no IV do composto 4-deciloxiacetofenona (7b), em KBr

Posteriormente, ocorre uma reação de condensação entre a acetofenona 4-substituída e oxalato de dietila, 1,2-dimetóxietano e hidreto de sódio, formando o composto etil 4-(4octiloxifenil)butanoato-2,4-diona (**8a**). O sólido obtido foi filtrado e recristalizado em etanol. A caracterização destes compostos foi feita por espectroscopia de IV. Como terceira etapa, uma reação de ciclização com cloridrato de hidroxilamina, etanol e trietilamina. O composto formado etil 5-(4-octiloxifenil)-3-isoxazolilcarboxilato (**9a**) foi recristalizado em etanol e identificado por dados espectroscópicos de IV. A última etapa envolve uma reação de hidrólise com hidróxido de potássio em etanol e água, obtendo-se o 3-carboxi-5-(4-octiloxifenil)isoxazol (**10a**). O sólido obtido foi filtrado e recristalizado em etanol. Sua caracterização foi feita por métodos espectroscópicos de IV.

Para a obtenção de novos compostos com características de cristais líquidos, o composto (**10a**) sofre uma reação de cloração, em cloreto de tionila, para a obtenção do respectivo cloreto de ácido (**11**), Esquema V.



Esquema V. Preparação do cloreto de ácido isoxazólico

3.1.3 Síntese da Série Homóloga de Cristais Líquidos Termotrópicos Derivados dos Anéis Heterociclos Pentagonais Tetrazol e Isoxazol (Série I)

No Esquema VI mostra-se o caminho sintético utilizado para a formação de novos compostos, os quais apresentam desenho molecular adequado para a formação de cristais líquidos. O mesmo apresenta reações de esterificação entre os precursores tetrazólicos e isoxazólicos utilizando piridina seca como solvente, variando-se a cadeia alifática na porção tetrazólica e mantendo-se fixa com 8 carbonos a parte fenilisoxazol (HALL, 1996).



Esquema VI. Caminho sintético utilizado para a preparação de ésteres contendo os heterociclos pentagonais tetrazol e isoxazol

Os compostos sintetizados foram recristalizados em etanol e caracterizados por espectroscopia de infravermelho (KBr). O éster com oito átomos de carbono nas duas extremidades mostra as seguintes bandas características: 2920 cm⁻¹ e 2852 cm⁻¹, deformação axial de C-H da cadeia alifática; 1751 cm⁻¹, deformação axial do grupo carbonila; 1613 cm⁻¹, deformação axial do grupo C=N cíclica; 1507 cm⁻¹ e 1448 cm⁻¹, deformação axial do grupo C=C do anel aromático; 1258 cm⁻¹ e 1226 cm⁻¹, deformação axial do grupo C-O de éster e em 831 cm⁻¹, deformação angular fora do plano de anel aromático dissubstituído em posição para, Figura 14.



Figura 14. Espectro no IV do éster isoxazólico e tetrazólico com 8 átomos de carbono nas duas extremidades (12b), em KBr

O espectro de RMN ¹H, em CDCl₃ como solvente, do éster com oito átomos de carbono em ambas extremidades confirma a estrutura do composto por apresentar em 8,25 e 7,41 ppm, dois dubletos de integração dois prótons cada dubleto e constantes de acoplamento de 8,6 Hz, que se referem aos hidrogênios do sistema aromático próximo ao anel tetrazol; em 7,77 e 7,00 ppm, dois dubletos de integração dois prótons cada dubleto e constantes de acoplamento de 8,6 Hz, que se referem aos hidrogênios do sistema aromático próximo ao anel tetrazol; em isoxazol; 6,94 ppm, um singleto integração dois prótons correspondente aos hidrogênios do anel isoxazol; 4,65 ppm, um tripleto de integração dois prótons correspondente aos hidrogênios do grupo –NCH₂; 4,02 ppm, um tripleto de integração dois prótons correspondente aos

hidrogênios do grupo –OCH₂; em 2,06 ppm, um quinteto integrando 2 protóns relativos aos hidrogênios do grupo –NCH₂CH₂; em 1,82 ppm, um quinteto integrando 2 prótons, referente aos hidrogênios do grupo -OCH₂CH₂; em 1,29 ppm, um multipleto integrando 20 protóns correspondente aos hidrogênios das cadeias alifáticas; em 0,89 ppm, um tripleto integrando seis prótons referente aos hidrogênios dos grupos metila das cadeias alifáticas, Figura 15.



Figura 15. Espectro de RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS) do éster isoxazólico e

tetrazólico com 8 átomos de carbono nas duas extremidades (12b)

3.1.3.1.1 Propriedades Mesomórficas da Série Homóloga 4-[5-(2-*n*-tetrazolil)]fenil-3carboxi-5'-(4'-octilfenil)isoxazol (Série I)

As temperaturas de transição de fases foram determinadas por observação óptica utilizando-se um microscópio de luz polarizada, ao qual se acopla uma platina de temperatura controlável. A caracterização das mesofases foi feita comparando-se suas texturas com as já existentes na literatura. Para facilitar o processo de comparação visual das texturas, recorreuse a um dispositivo auxiliar do microscópio, que possibilitou a documentação das mesofases por microfotografias.

As temperaturas de transição de fases e rendimentos para os compostos desta série homóloga (I) são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Temperaturas de transição de fase (°C) e rendimentos (%) para os compostos da série homóloga (I) dos ésteres isoxazólicos e tetrazólicos.

n	K		SmC		N		I	ΔT (°C)	Rend. (%)
6	•	113,8	·	118,4	•	152,5	•	38,7	40
8	•	107,4	•	117,1	•	146,6	•	39,2	34
10	•	97,0	•	125,8	•	147,6	•	50,6	25
12	•	111,2	•	133,8	•	146,5	•	35,3	41

Onde:

n = número de átomos de carbono na cadeia alquílica;

K = cristal; SmC = esmético C;

N = nemático; I = isotrópico;

 ΔT = variação da temperatura de transição de fase.

Analisando-se a Tabela 1, onde se mostra a variação das temperaturas de transição de fase (Δ T) em função do número de átomos de carbono, constatou-se que para n=6, o valor da faixa de estabilidade da mesofase foi 38,7 °C, mantendo-se com valor próximo para n=8. O maior valor observado para a variação de temperatura de transição de fase foi para n=10, cujo valor foi de 50,6 °C, e diminui quando n=12, onde a variação da temperatura de transição de fase é de 35,3 °C.

A Figura 16 representa a dependência das temperaturas de transição de fase em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica.



Figura 16. Temperaturas de transição de fase (°C) em função do número de átomos de

carbono (n) para os compostos da série homóloga (I)

Os pontos de fusão mostram uma tendência decrescente no início, de 113,8 °C para n=6 a 97°C para n=10, e voltando a aumentar para o homólogo com n=12. Os valores de transição nemático-isotrópico (N-I) não apresentam muita variação.

Todos os compostos sintetizados exibem comportamento líquido cristalino, apresentando as mesofases do tipo esmética C e nemática enantiotrópicas.

O aspecto estrutural químico nestes compostos é que o grupo alcóxi (-OR) conjuga com o grupo isoxazol. A conjugação deste grupo, via anel aromático, conduz a uma polarização. Em função disso, esta estrutura química tem um forte momento dipolar, aumentando a polarizabilidade molecular, sobrepondo-se ao momento de dipolo devido a conjugação interanular no sistema 5-ariltetrazol, que envolve uma fraca ressonância e doação de elétrons pelo anel tetrazol, e isto deve ser um fator importante para a desestabilização da mesofase.

Sabe-se que a estabilidade das mesofases é afetada pela polaridade de grupos mesogênicos e a mesofase é completamente estabilizada pelas interações polares entre cadeias adjacentes. O grupo isoxazol aumenta a interação polar entre cadeias adjacentes. As moléculas polares com momentos dipolares perpendiculares ao longo do eixo molecular são associadas em orientações paralelas favorecendo a formação de mesofases esméticas.

Para a mesofase nemática, Figura 17, observou-se a formação de "drops" (gotas) com textura do tipo "schlieren", com forte tendência a formar textura homeotrópica, e para a mesofase SmC observou-se, na transição, Figura 18, a formação característica de "finger-print" que evolue para uma textura final focal cônica, Figura 19.



Figura 17. Mesofase nemática "schlieren" do composto 4-[5-(2-octiltetrazolil)]fenil-3carboxi-5'-(4'-octiloxifenil)-isoxazol, na temperatura de 145,5 °C. Aumento 33X



Figura 18. Transição mesofase nemática - esmética C do composto 4-[5-(2-octil-

tetrazolil)]fenil-3-carboxi-5'-(4'-octiloxifenil)-isoxazol, na temperatura de 116,2 °C.

Aumento 33X



Figura 19. Transição nemática - esmética C "finger print" do composto 4-[5-(2-octiltetrazolil)]fenil-3-carboxi-5'-(4'-octiloxifenil)-isoxazol, na temperatura de 113,2 °C.

Aumento 33X

Diante dos resultados obtidos, constatou-se que não há dependência significativa do mesomorfismo com a variação estrutural na porção tetrazólica, visto que as temperaturas de transição de fases estão em intervalos semelhantes e os tipos de mesofases exibidas pelos compostos são as mesmas.

3.1.4 Síntese dos Precursores de Cristais Líquidos Derivados do Heterociclo 1,2,4-Oxadiazol

Em conexão com o trabalho dos tetrazóis e isoxazóis, com o intuito de obterem-se moléculas com propriedades líquido cristalinas, uma nova série de compostos foi sintetizada, introduzindo o heterociclo pentagonal 1,2,4-oxadiazol. O Esquema VII mostra a estratégia sintética utilizada para a preparação dos 1,2,4-oxadiazóis, compostos precursores de cristais líquidos.



Esquema VII: Rota sintética utilizada para a preparação dos compostos 1,2,4-oxadiazóis

A síntese dos precursores 1,2,4-oxadiazóis envolve reações de alquilação, formação de amidoxima e formação do anel 1,2,4-oxadiazol, partindo-se do 4-cianofenol, obtido comercialmente, atuando como reagente nucleofílico na substituição do íon haleto pelo íon fenóxido (Reação de Williamson), formando 4-*n*-alcoxibenzonitrilas (GALLARDO e BEGNINI, 1995). Estas são obtidas através da alquilação do 4-cianofenol utilizando brometos de alquila adequados, carbonato de potássio e acetona como solvente em refluxo por 72 horas. Os compostos alquilados foram purificados por recristalização em etanol e água (5:1). Os sólidos obtidos nesta etapa apresentaram bons rendimentos e ponto de fusão característico para cada composto alquilado (**14**).

Os respectivos compostos (14) foram submetidos à reação com cloridrato de hidroxilamina e etanol em meio básico para formar as 4-*n*-alcoxiamidoximas (15). Os sólidos obtidos foram recristalizados em hexano e caracterizados por dados espectroscópicos de IV.

57

Em seguida, as 4-*n*-alcoxiamidoximas foram reagidas com cloreto de 4cianobenzoíla em piridina seca como solvente, obtendo-se os precursores 1,2,4-oxadiazóis. Os mesmos foram recristalizados em etanol e caracterizados por espectroscopia de IV. O espectro no infravermelho (KBr) do composto (**16b**) apresenta bandas características: em 2945, 2922 e 2850 cm⁻¹, deformação axial de C-H alifático; em 2231cm⁻¹, deformação axial de C=N; em 1608 e 1587 cm⁻¹, deformação axial de C=C do anel aromático; em 1552 cm⁻¹, deformação axial de C=N; em 1249 cm⁻¹, deformação axial assimétrica de C-O; em 1172 cm⁻¹, deformação angular de N-O; em 839 cm⁻¹, anel aromático 1,4-dissubstituído, Figura 20.



Figura 20. Espectro no IV do 5-(4-cianofenil)-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol (16b), em KBr

A etapa de transformação do grupo ciano em carboxila envolve uma reação de hidrólise alcalina, empregando hidróxido de sódio e etanol como solvente. Os álcalis promovem a hidrólise dos ésteres por fornecerem um reagente fortemente nucleofílico, o OH⁻. O sólido obtido foi recristalizado em etanol, apresentando rendimentos na faixa de 46-80%. A identificação do composto (**17b**) foi feita por métodos espectroscópicos de IV, apresentando

as seguintes bandas características: em 3500 cm⁻¹, deformação axial de –OH, em 2920 cm⁻¹, deformação axial de –CH; em 1689 cm⁻¹ deformação axial de C=O; em 1469 e 1425 cm⁻¹, deformação axial de C=C; em 1253 cm⁻¹, deformação axial de C-O; 1172 cm⁻¹, deformação angular de N-O, Figura 21.



Figura 21. Espectro no IV do 5-(4-carboxifenil)-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol (17b),

em KBr

3.1.5 Síntese da Série Homóloga de Cristais Líquidos Termotrópicos Contendo os Anéis Heterociclos Tetrazol e 1,2,4-Oxadiazol (Série II)

No Esquema VIII apresenta-se o caminho sintético para a obtenção de novos compostos com características de cristais líquidos. Neste, faz-se uso de reações de esterificação entre o 1,2,4-oxadiazol ácido e os precursores tetrazólicos preparados no Esquema III. A reação utiliza DCC (1,3-dicicloexilcarbodiimida), DMAP (4-

dimetilaminopiridina) e diclorometano seco como solvente, almejando-se a preparação dos ésteres com características de cristais líquidos (BEDEL,2001).



Esquema VIII. Rota sintética utilizada para obtenção de ésteres contendo anéis heterociclos pentagonais tetrazol e 1,2,4-oxadiazol

Um dos métodos de esterificação de um ácido carboxílico é tratá-lo com um álcool ou fenol na presença de um agente desidratante. Um desses agentes desidratantes é a dicicloexilcarbodiimida (DCC) que, no processo, é convertida a diciclo-hexiluréia (DHU), tendo um mecanismo muito comum com a catálise nucleofílica; o ácido é convertido em um composto com um melhor grupo de saída. Contudo, a conversão não é por um mecanismo via intermediário tetraédrico (como na catálise nucleofílica), desde que a ligação C-O permanece intacta durante esta etapa. No entanto, existem limitações ao uso de DCC; os rendimentos são variáveis e N-aciluréias são produtos laterais (MARCH, 1992).

Com a finalidade de se obter compostos com mesomorfismo preparou-se o composto (18), o qual foi purificado por recristalização em etanol, apresentando rendimentos de 22 % para n= 6, 10 % para n= 8, 21 % para n= 10 e 12 % para n=12 átomos de carbonos.

Os compostos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (KBr). O éster com oito átomos de carbono nas duas extremidades (**18b**) mostra as seguintes bandas características: 2920 cm⁻¹ e 2851 cm⁻¹, deformação axial de C-H; 1728 cm⁻¹, deformação axial do grupo carbonila (C=O); 1613 cm⁻¹, deformação axial do grupo C=N cíclica; 1464 cm⁻¹, deformação axial do grupo C=C do anel aromático; 1269 cm⁻¹ e 1254 cm⁻¹, deformação axial do grupo C-O de éster, Figura 22.





carbono nas duas extremidades (18b), em KBr

O espectro de RMN ¹H, em CDCl₃ como solvente, do éster com dez átomos de carbono na cadeia alquílica (**18c**) confirma a estrutura do composto por apresentar os seguintes sinais: em 8,31 ppm, um singleto de integração quatro prótons que se refere aos hidrogênios do anel benzênico central; 8,18 e 7,32 ppm, dois dubletos de integração dois prótons cada um que se referem aos hidrogênios do anel benzênico ligado ao tetrazol; em 8,04 e 6,95 ppm, dois dubletos de integração dois prótons cada um, que se referem aos hidrogênios do anel benzênico ligado ao 1,2,4-oxadiazol; em 4,58 ppm, um tripleto de integração dois prótons correspondente aos hidrogênios do grupo –NCH₂; 3,96 ppm um tripleto de integração dois prótons correspondente aos hidrogênios do grupo –OCH₂; na região de 2,09-1,22 ppm, um multipleto integrando 28 protóns correspondente aos hidrogênios dos grupos CH₂ da cadeia alifática; em 0,82 ppm, um tripleto integrando seis prótons referente aos hidrogênios dos grupos metilas das cadeias alifáticas, Figura 23.



Figura 23. Espectro de RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS) do éster 1,2,4-oxadiazólico e

O espectro de RMN ¹³C desacoplado (Figura 24), em CDCl₃ como solvente, representa em 174,52 ppm, um sinal referente ao carbono do grupo carbonila; na região de 169,24 a 115,05 ppm, aparecem quinze sinais relativos aos carbonos dos anéis aromáticos, em 68,42 ppm, um sinal que corresponde ao carbono do grupo $-NCH_2$; em 53,51 ppm, um sinal referente ao carbono do grupo na $-OCH_2$ e na região de 32,04 a 14,31 ppm, aparecem 14 sinais que referem-se aos carbonos das cadeias alifáticas.



Figura 24. Espectro de RMN ¹³C (50,3 MHz, CDCl₃, TMS) do éster 1,2,4-oxadiazólico e

tetrazólico (18c)

3.1.5.1.1 Propriedades Mesomórficas da Série Homóloga 4-[5-(-2-*n*-alquiltetrazolil]fenil-5-benzoiloxi-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol (Série II)

Para esta série homóloga (II) dos ésteres 1,2,4-oxadiazólicos, as temperaturas de transição de fases e as texturas das mesofases foram determinadas pelo mesmo processo apresentado na série homóloga (I) dos ésteres isoxazólicos. Os compostos sintetizados apresentaram as mesofases esmética C, esmética A e nemática enantiotrópicas. As temperaturas de transição de fases e rendimentos para os compostos desta série homóloga (II) são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Temperaturas de transição de fase (°C) e rendimentos (%) para os compostos da série homóloga (II) dos ésteres 1,2,4-oxadiazólicos e tetrazólicos.

n	K		SmC		SmA		Ν		Ι	ΔT (°C)	Rend. (%)
6	•	106,3	•	135,0	·	158,2	•	211,1	•	104,8	22
8	•	107,7	•	163,7	•	193,8	•	201,5	•	93,8	10
10	•	108,1	•	163,4	•	176,2	•	210,6	•	102,5	21
12	·	101,7	•	159,5	•	179,0	•	194,4	•	92,7	12

Onde: n = número de átomos de carbono na cadeia alquílica;

K = cristal; SmC = esmético C; SmA = esmético A;

N = nemático; I = isotrópico;

 ΔT = variação da temperatura de transição de fase.

Analisando-se a Tabela 2, onde mostra-se as variações das temperaturas de transição de fase (Δ T) em função do número de átomos de carbono, observa-se uma tendência decrescente no início desde 104,8 °C para n = 6 passando para 93,8 °C para n = 8, e voltando a aumentar para o homólogo com n = 10.

Com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, observa-se um aumento na faixa de existência da mesofase esmética C, em detrimento das mesofases esmética A e nemática. Isto é esperado, visto que cadeias alifáticas longas favorecem a formação de mesofases esméticas.

O aumento na faixa de existência da mesofase esmética C é de grande importância, porque a presença da mesofase esmética C nos dá a possibilidade da incorporação na molécula de um centro quiral, com isso favorecendo ou não a formação de mesofase esmética C quiral (SmC^{*}), o que é bastante interessante do ponto de vista de aplicação.

Os pontos de fusão mostram uma tendência crescente no início, de 106,3°C para n=6 a 108,1°C para n=10, e voltando a diminuir para o homólogo com n=12.

A Figura 25 representa a dependência das temperaturas de transição de fase em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica.



Figura 25. Temperaturas de transição de fase (°C) em função do número de átomos de carbono (n) para os compostos da série homóloga (II) dos ésteres 1,2,4-oxadiazólicos

A presença do momento dipolar ao longo do eixo molecular favorece a formação de mesofases esméticas. Outro fator é a conexão da função éster elétron-retirante que desestabiliza a interação entre as moléculas, reduzindo a interação da ressonância e modificando o momento dipolar das moléculas. Interações conjugativas entre as funções O-alquil e anel aromático fazem com que aumente a anisotropia de polarizabilidade e atrações intermoleculares, resultando em temperaturas de transição altas.

Contatos intermoleculares e interações dipolares (associados com a elevada polarização dos heterociclos) são fortes o suficiente para causar a redução na estabilidade das mesofases. Baseados nestas considerações, a redução nas propriedades mesomórficas pode ser interpretada como sendo própria da redução da anisotropia das moléculas, resultado de um desvio da linearidade causado pela introdução do anel tetrazol, o qual induz uma diminuição no contato intermolecular.

A anisotropia geométrica adequada (razão entre comprimento e largura da molécula) destaca-se como uma questão importante. A extensão da molécula de n= 6 para n= 8 eleva a temperatura de transição SmC-SmA e SmA-N, isto é, aumenta a estabilidade térmica da mesofase esmética.

A textura da mesofase nemática é do tipo "schlieren", e da mesofase SmA é do tipo focal-cônica e para a mesofase SmC observou-se, na transição, a formação característica de textura de "mármore".

As Figuras 26, 27 e 28 representam, respectivamente, microfotografias do composto 4-[5-(-2-dodeciltetrazolil]fenil-5-benzoiloxi-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol apresentando mesofase nemática com textura do tipo "schlieren", na temperatura de 184,2°C, mesofase esmética A com textura do tipo focal cônica na temperatura de 168,4°C e mesofase esmética C com textura do tipo "mármore", na temperatura de 125,3°C.



Figura 26. Mesofase nemática "schlieren" do composto 4-[5-(-2-dodeciltetrazolil]fenil-5benzoiloxi-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol, na temperatura de 184,2 °C. Aumento 33X



Figura 27. Mesofase esmética A focal-cônica do composto 4-[5-(-2-dodeciltetrazolil]fenil-5-benzoiloxi-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol, na temperatura de 168,4 °C. Aumento 33X



Figura 28. Mesofase esmética C "mármore" com a textura final focal cônica do composto 4-[5-(-2-dodeciltetrazolil]fenil-5-benzoiloxi-3-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol, na temperatura de 125,3 °C. Aumento 33X

Fazendo-se uma comparação entre as duas séries obtidas, pode-se constatar que a introdução de um anel benzênico a mais na estrutura da série II, juntamente com o heterociclo 1,2,4-oxadiazol, favoreceu o surgimento da mesofase esmética A, que não aparece na série I. Isto sugere que a presença do anel benzênico favorece a rigidez e linearidade da molécula, bem como aumenta o seu comprimento, e a presença do anel 1,2,4-oxadiazol aumenta a polarizabilidade da molécula, favorecendo a formação da mesofase esmética A.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Os compostos sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho, num aparelho Prestige 21 da Shimadzu, em pastilhas de KBr, no Departamento de Química da Universidade Regional de Blumenau.

As análises espectroscópicas de RMN ¹H e RMN ¹³C foram executadas pela Central de Análises da Universidade Federal de Santa Catarina. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e de ¹³C foram obtidos em um instrumento Brücker AW 200 (200 ou 400 MHz E 50,3 MHz). Todos os deslocamentos químicos são dados em partes por milhão (ppm), relativos ao tetrametilsilano (TMS), padrão interno de referência. O solvente clorofórmio deuterado (CDCl₃) foi utilizado para todos os compostos.

Os resultados de análise elementar encontram-se dentro da faixa de ±0,4% em relação aos valores teóricos, tendo sido determinados em instrumento Carlo Erba EA 1110.

As temperaturas de transição, os pontos de fusão e propriedades mesogênicas dos compostos sintetizados foram obtidas utilizando-se um microscópio de luz polarizada Olympus BX 50, equipado com uma placa de aquecimento Mettler Hot Stage FP 82, cuja temperatura é controlada por um processador Mettler FP 90 Central Processor.

4.2 REAGENTES

Os reagentes empregados nas sínteses são de pureza analítica e de procedência Aldrich Chemical Company, Vetec – Química Fina Ltda, Baker, Fluka Chemika, Acros, Merck e Grupo Química.

4.3 SÍNTESES

Os métodos de síntese obtidos da literatura foram adaptados para os sistemas utilizados. As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada. As sínteses dos compostos foram realizadas a partir do 4-cianofenol (1) comercial (Merck). [C₇H₅NO, 119,12 g/mol, **Ponto de Fusão**: 109-112 °C]



4.3.1 Síntese dos Precursores de Cristais Líquidos Derivados do Heterociclo Tetrazol

4.3.1.1 Preparação do 5-(4-hidroxifenil)tetrazol (2)

 $HO \longrightarrow N \longrightarrow N^{-N}$ Em um balão de duas bocas de 250 mL foram dissolvidos 5,010 g (0,042 mmols) de 4-cianofenol em 28 mL de DMF (*N*,*N*-dimetilformamida). Em seguida, adicionaram-se 9,012 g (0,170 mmols) de cloreto de amônio e 11,015 g (0,170 mmols) de azida sódica. A mistura reacional foi refluxada em banho de óleo sob agitação magnética à temperatura de 150 °C por 11 horas. Após este período, verteu-se a mistura em água e gelo, e a mesma foi levada à refrigeração, para que houvesse formação de precipitado. O sólido formado foi filtrado a vácuo e obteve-se um sólido amorfo alaranjado. A purificação foi feita por recristalização em água.

Ponto de Fusão: 238,0-238,8 °C Rendimento:79 %

Dados espectrais:

I.V. (**KBr, cm⁻¹**): 3500-2500 (v_{OH}); 3300 (v_{N-H}); 3020 ($v_{=CH}$ Ar); 1616 ($v_{C=N}$ cíclica); 1516, 1470, 1414 ($v_{C=C}$ Ar); 1282 ($v_{N-N=N}$).

RMN ¹**H** (**CDCl₃, 200 MHz, δ ppm):** 10,30 (singleto largo, 1H, -OH); 7,95-7,05 (2d, 2H, J=8,4 Hz, anel benzênico); 4,65 (singleto largo, 1H, -NH).

4.3.1.2 Preparação do 5-(4-acetoxifenil)tetrazol (3)

 $\bigwedge_{N=N}^{N-N-H} = \begin{array}{l} \text{Em um béquer de 250 mL foram dissolvidos 5,385 g (0,033 mmols)} \\ \text{de 5-(4-hidroxifenil)tetrazol em 26,7 mL de hidróxido de sódio 3M} \end{array}$

sob agitação magnética e temperatura ambiente. Colocou-se a mistura reacional em banho de gelo e, após, adicionaram-se 8,035 mL (0,084 mmols) de anidrido acético e a solução mudou de cor, passando de alaranjado para rosa claro, havendo precipitação. O sólido foi filtrado a vácuo, usando-se água para as lavagens. Este composto foi recristalizado em água, apresentando coloração rosa claro.

Ponto de fusão: 186,3-187,4 °C Rendimento: 78 %

Dados espectrais

I.V. (**KBr, cm**⁻¹): 1756 ($v_{C=O}$); 1612 ($v_{C=N}$ cíclica); 1504 ($v_{C=C}$ Ar); 1440 ($\delta_{as, C-H}$ CH₃); 1364($\delta_{s, C-H}$ CH₃); 1282 ($v_{N-N=N}$); 1206 ($v_{as, C-O}$).

4.3.1.3 Preparação dos 5-(4-acetoxifenil)-2-n-alquiltetrazóis (4)

AcO \longrightarrow N = N Em um balão de 250 mL de duas bocas foram adicionados 2,505 g (0,012 mmols) do 5-(4-acetoxifenil)tetrazol e diluiu-se com 30 mL de acetona. Após,
colocou-se 1,650 g (0,012 mmols) de carbonato de potássio e 0,012 mmols do brometo de alquila correspondente. A mistura foi colocada em refluxo sob agitação magnética em banho de óleo, à temperatura de 60 °C por quarenta e quatro horas. Filtrou-se a mesma e o solvente foi concentrado em evaporador rotatório. Os compostos foram purificados por recristalização em etanol, exceto o 5-(4-acetoxifenil)-2-hexiltetrazol que apresentou-se na forma líquida. Os pontos de fusão e rendimentos estão relacionados na Tabela 3.

COMPOSTO	R	PM (g/mol)	p. f. (°C)	Rend. (%)
4 a	C ₆ H ₁₃	288,35	>30	44
4b	C ₈ H ₁₇	316,40	36,6 - 37,6	43
4c	$C_{10}H_{21}$	344,45	56,1 - 57,4	49
4d	C ₁₂ H ₂₅	372,50	62,8 - 64,1	49
4 e	C ₁₄ H ₂₉	400,56	69,9 - 70,4	30
4f	C ₁₆ H ₃₃	428,62	74,9 - 75,3	30

Tabela 3. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) dos 5-(4-acetoxifenil)-2-n-alquiltetrazóis

Dados espectrais:

Para o composto com $R = -C_8 H_{17}$:

I.V. (KBr, cm⁻¹): 2918 (ν_{asC-H} CH₃); 2848 ($\nu_{s,C-H}$ CH₂); 1752 ($\nu_{C=O}$); 1536 ($\nu_{C=C}$); 1232 ($\nu_{as, C-O}$).

Para o composto com $R = -C_{16}H_{33}$:

RMN ¹**H** (**CDCl₃, 200 MHz, δ ppm):** 8,20-7,25 (2d, 2H, J=8,6 Hz, anel benzênico); 4,66 (t, 2H, -NCH₂); 2,35 (s, 3H, -COCH₃); 2,07 (quint., 2H, CH₂ ligado a -NCH₂); 1,35-1,25 (m, 9H, -CH₂) e 0,84 (t, 3H, -CH₃).

4.3.1.4 Preparação dos 5-(4-hidroxifenil)-2-*n*-alquiltetrazóis (5)

HO - V = V = V = V = V Em um balão de 150 mL de duas bocas, foram adicionados (3,75 mmols) de 5-(4-acetoxifenil)-2-*n*-alquiltetrazol e diluiu-se com 25,6 mL de etanol. Após, adicionou-se 0,210 g (3,75 mmols) de hidróxido de potássio diluído em 5,8 mL de água. A reação foi refluxada em banho de óleo e agitação magnética à temperatura de 90 °C por doze horas. Após filtração à vácuo, o etanol foi concentrado em evaporador rotatório. Verteu-se a mistura resultante em água e acidificou-se com ácido clorídrico concentrado, onde houve a precipitação de um sólido. O mesmo foi filtrado e purificado por recristalização com hexano. Os pontos de fusão e os rendimentos estão relacionados na Tabela 4.

COMPOSTO	R	PM (g/mol)	p. f. (°C)	Rend. (%)
5a	C ₆ H ₁₃	246,31	67,5 - 68,8	89
5b	C ₈ H ₁₇	274,36	65,3 - 65,9	30
5c	$C_{10}H_{21}$	302,42	73,4 - 76,3	53
5d	C ₁₂ H ₂₅	330,47	67,6 - 68,9	54
5e	$C_{14}H_{29}$	358,53	77,1 - 77,5	74
5f	C ₁₆ H ₃₃	386,58	81,1 - 81,8	54

Tabela 4. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) dos 5-(4-hidroxifenil)-2-n-alquiltetrazóis

Dados espectrais

Para o composto com $R = -C_8 H_{17}$:

I.V. (KBr, cm⁻¹): 3500 (v_{OH}); 3023 (v_{=CH} Ar); 1618 (v_{C=N} cíclica); 1514, 1468, 1412 (v_{C=C} Ar); 1280 (v_{N-N=N}).

RMN ¹**H** (**CDCl**₃, **200 MHz**, **δ ppm**): 8,00-6,96 (2d, 2H, J=8,6 Hz, anel benzênico); 4,61 (t, 2H, -NCH₂); 2,00 (quint., 2H, -NCH₂CH₂); 1,34 e 1,24 (m, 10H, cadeia alifática); 0,87 (t, 3H, grupo metila).

Para o composto com $R = -C_{16}H_{33}$:

RMN ¹**H** (**CDCl**₃, **200 MHz**, **δ ppm**): 8,06-6,99 (2d, 2H, J=8,6 Hz, anel benzênico); 4,65 (t, 2H, -NCH₂); 2,10 (quint., 2H, -NCH₂CH₂); 1,37 e 1,29 (m, 14H, -CH₂); 0,90 (t, 3H, -CH₃).

4.3.2 Síntese dos Precursores de Cristais Líquidos Derivados do Heterociclo Isoxazol

4.3.2.1 Preparação das acetofenonas 4-substituídas, eterificação de Williamson da 4hidroxiacetofenona (7)

RO Em um balão de duas bocas de 100 mL foram adicionados 3,0 g (0,022 mmols) de 4-hidroxiacetofenona e diluiu-se com 10 mL de benzeno e 10 mL de DMF. Após, adicionou-se 1,230 g (0,022 mmols) de hidróxido de potássio e (0,022 mmols) de brometo de alquila. A mistura reacional foi refluxada em banho de óleo sob agitação magnética por oito horas. Após filtração a vácuo, concentrou-se o solvente no evaporador rotatório e a mistura resultante foi solubilizada em diclorometano e lavada com água (5 x 20mL). Após, secou-se com sulfato de sódio anidro e concentrou-se o diclorometano em evaporador rotatório. O sólido formado foi purificado por recristalização em etanol. Os pontos de fusão e rendimentos estão apresentados na Tabela 5.

COMPOSTO	R	PM (g/mol)	p. f. (°C)	Rend. (%)
7a	C_8H_{17}	248,36	32,2 - 33,7	35
7b	$C_{10}H_{21}$	276,41	33,2 - 33,9	69
7c	$C_{12}H_{25}$	304,47	40,4 - 41,4	31
7d	$C_{14}H_{29}$	332,52	53,4 - 54,5	40

Tabela 5. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) das 4-alcoxiacetofenonas

Dados espectrais:

Para o composto com $R = -C_8H_{17}$:

I.V. (**KBr**, cm⁻¹): 2956 (v_{C-H}); 1680 ($v_{C=O}$); 1560 ($v_{C=C}$); 1275 e 1253(v_{C-O}).

Para o composto com $R = -C_{10}H_{21}$:

I.V. (**KBr, cm⁻¹):** 2954 (v_{C-H}); 1676 (v_{C=O}); 1603 e 1579 (v_{C=C}); 1277 e 1254 (v_{C-O}); 841 (Ar.1,4-di).

4.3.2.2 Preparação do etil 4-(4-octiloxifenil)butanoato-2,4-diona (8)

 ${}^{R'O}$ Em um balão de 25 mL equipado com condensador de refluxo e agitador magnético, colocou-se (0,036 mmols) de 4octiloxiacetofenona, 25 mL de 1,2-dimetóxietano e 1,0 g (0,040 mmols) de hidreto de sódio. Elevou-se a temperatura, lentamente, até 50 °C, mantendo-se por vinte minutos. Adicionaramse 5,2 g (0,036 mmols) de oxalato de dietila. Manteve-se o aquecimento e a agitação, até formar uma massa densa, por aproximadamente uma hora. Resfriou-se a solução, que logo após foi vertida em 200 mL de água e gelo e, então, neutralizou-se com HCl 1 M. O sólido obtido foi separado por filtração e recristalizado em etanol. Obteve-se um sólido amarelo.

Para o composto com R= -C₈H₁₇:

Ponto de Fusão: 83-84 °C Rendimento: 88 %

4.3.2.3 Preparação do etil 5-(4-octiloxifenil)3-isoxazolilcarboxilato (9)

Em um balão de 125 mL equipado com agitador magnético e condensador de refluxo, adicionou-se 5 g (0,013 mmols) do etil

4-(4-octiloxifenil)butanoato-2,4-diona, 50 mL de etanol, 1 g (0,013 mmols) de cloridrato de hidroxilamina e 1 mL de trietilamina. A reação ocorreu sob refluxo e agitação magnética por cinco horas. Resfriou-se e evaporou-se o solvente. O sólido obtido foi purificado por recristalização em etanol.

Para o composto com $R = -C_8H_{17}$:

Ponto de Fusão: de 74–75 °C Rendimento: 75 %

4.3.2.4 Preparação do 3-carboxi-5-(4-octiloxifenil)isoxazol (10)

Em um balão de 250 mL equipado com agitador magnético e condensador de refluxo, adicionaram-se 5 g (0,012 mmols) de etil

5-(4-octiloxifenil)3-isoxazolilcarboxilato, 0,7 g (0,012 mmols) de hidróxido de potássio, 50 mL de etanol e 10 mL de água. Aqueceu-se a mistura a refluxo por três horas. Então, resfriouse à temperatura ambiente e verteu-se em água e gelo. Neutralizou-se com solução de HCl 2 N. Obteve-se um sólido branco, que foi separado por filtração, realizando-se após uma recristalização em etanol.

Para o composto com $R = -C_8H_{17}$:

Ponto de fusão: >200 °C Rendimento: 88 %

4.3.3 Preparação do cloreto de ácido do isoxazol (11)

Em um balão de 50 mL equipado com agitador magnético e condensador de refluxo acoplado a um tubo de cloreto de cálcio,

adicionou–se 0,5 g (0,0157 mmols) de 3-carboxi-5-(4-octiloxifenil)isoxazol e 10 mL de cloreto de tionila (SOCl₂) redestilado. A mistura ficou em refluxo por cinco horas. Após, concentrou-se o excesso de SOCl₂ no evaporator rotatório. Este composto foi utilizado sem maior purificação na etapa seguinte.

Ponto de fusão: 165,5-166,6 °C Rendimento: 94 %.

Nestas reações 4.3.2.2; 4.3.2.3; 4.3.2.4, os compostos foram preparados de acordo com metodologia descrita na literatura (SILVA, 1997) e as reações foram executadas na UNIVALI num projeto em colaboração com o Prof. Dr. Luciano da Silva, pois não dispunhase de alguns reagentes necessários.

4.3.4 Síntese da Série Homóloga de Cristais Líquidos Termotrópicos Derivado dos Heterociclos Pentagonais Tetrazol e Isoxazol (Série I)

4.3.4.1 Preparação da série 4-[5-(2-*n*-alquiltetrazolil)]fenil-3-carboxi-5'-(4'-octiloxifenil)isoxazol (12)

Em um balão de 50 mL de três bocas, equipado com condensador

$$C_{8}H_{17}O$$
 de refluxo acoplado a um tubo de cloreto de cálcio e um funil de
de refluxo acoplado a um tubo de cloreto de cálcio e um funil de
adição, sob agitação magnética e temperatura ambiente,
 $N=N$ adicionou-se 1,54 mmols de 5-(4-hidroxifenil)-2-*n*-

alquiltetrazol em piridina previamente destilada. Em seguida, adicionou-se, gota à gota, o cloreto de ácido recém preparado, onde houve liberação de calor e gases. Refluxou-se à temperatura ambiente por vinte e quatro horas e, após, aqueceu-se a mistura à 40 °C por trinta minutos. Deixou-se esfriar e verteu-se a mistura em 50 mL de água e gelo, havendo formação de precipitado. Filtrou-se a vácuo e recristalizou-se em etanol. Todos os compostos derivados

de isoxazol foram preparados por este método. Os pontos de fusão e rendimentos podem ser analisados na Tabela 6.

Tabela 6. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) dos 4-[5-(2-*n*-alquiltetrazolil)]fenil-3carboxi-5'-(4'-octiloxifenil)-isoxazol

COMPOSTO	R	R'	PM (g/mol)	p. f. (°C)	Rend. (%)
12a	C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	545,68	119,0 - 119,9	40
12b	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	573,73	109,9 - 110,8	33
12c	C ₈ H ₁₇	$C_{10}H_{21}$	602	108,6 - 109,4	24
12d	C ₈ H ₁₇	C ₁₂ H ₂₅	630	111,6 - 112,6	40

Dados espectrais:

Para o composto com R= $-C_6H_{13}$

Para o composto com R= -C₈H₁₇

RMN ¹**H** (**CDCl**₃, **200 MHz**, **δ ppm**): 8,25-7,41 (2d, 2H, J=8,6 Hz, sistema aromático próximo ao anel tetrazol); 7,7-7,0 (2d, 2H, J=8,6 Hz, sistema aromático próximo ao anel isoxazol); 6,94 (s,1H,-CH do anel isoxazol); 4,65 (t, 2H,-NCH₂); 4,02 (t, 2H,-OCH₂); 2,06 (q, 2H, -NCH₂CH₂) 1,82 (quint., 2H, -OCH₂CH₂); 1,29 (mult, 20H, -CH₂); 0,89 (t, 6H,-CH₃).

Para o composto com $R = -C_{10}H_{21}$

4.3.5 Síntese dos Precursores de Cristais Líquidos Derivados do Heterociclo 1,2,4– Oxadiazol

4.3.5.1 Preparação das 4-n-alcoxibenzonitrilas (14)

RO Em um balão de duas bocas de 250 mL, equipado com um condensador de refluxo e tubo de cloreto de cálcio, foram dissolvidos 2,0 g (0,0167 mol) de 4cianofenol em 50mL de acetona. Em seguida, adicionaram-se 2,30 g (0,0167 mol) de carbonato de potássio e 0,0167 mol do brometo de alquila correspondente. A mistura reacional foi refluxada em banho de óleo sob agitação magnética à temperatura de 70 °C por 72 horas. Após este período, filtrou-se a vácuo para retirada do sal formado e concentrou-se o solvente no evaporador rotatório. A purificação foi feita por recristalização em etanol e água (5:1). Os pontos de fusão e os rendimentos estão relacionados na Tabela 7.

Tabela 7. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) das 4-*n*-alcoxibenzonitrilas

COMPOSTO	R	PM (g/mol)	p. f. (°C)	Rend. (%)
14a	C ₆ H ₁₃	203,28	25 - 25,3	49
14b	$C_{8}H_{17}$	231,33	26,7 - 26,9	58

4.3.5.2 Preparação das 4-*n*-alcoxiamidoximas (15)

 para precipitação de um sólido de coloração branca. Filtrou-se o sólido resultante a vácuo. O mesmo foi purificado por recristalização com hexano. Os pontos de fusão e os rendimentos estão relacionados na Tabela 8.

Tabela 8. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) das 4-n-alcoxiamidoximas

COMPOSTO	R	PM (g/mol)	p. f. (°C)	Rend. (%)
15a	C ₆ H ₁₃	236,31	82 - 83,9	24
15b	C ₈ H ₁₇	264,36	84,5 - 85,5	81

4.3.5.3 Preparação da série 5-(4-cianofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (16)

Em um balão de fundo redondo de 125 mL, de três bocas,

CN equipado com um condensador de refluxo e acoplado a um

tubo de cloreto de cálcio, foi adicionado 0,5 g (1,89 mmol) de 4-*n*-alcoxiamidoxima e dissolvida em 6,30 mL de piridina. Em seguida, adicionou-se aos poucos o cloreto de 4cianobenzoíla 0,31 g (1,89 mmol). Refluxou-se por 5 horas, verteu-se em água destilada, onde precipitou um sólido. Filtrou-se e recristalizou-se em etanol. Todos os 5-(4-cianofenil)-3-(4-*n*-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazóis foram preparados por este método. Os dados de rendimentos e pontos de fusão encontram-se na Tabela 9.

Tabela	9.	Pontos	de	fusão	(°C)	e	rendimentos	(%)	de	5-(4-cianofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-
1.2.4-0	kad	iazol								

COMPOSTO	R	PM (g/mol)	p. f. (°C)	Rend. (%)
16a	C ₆ H ₁₃	447,27	147,3 - 148,7	27
16b	C ₈ H ₁₇	375,46	134,4 - 135,2	44

Dados espectrais:

Para o composto com $R = -C_8 H_{17}$

I.V. (**KBr, cm⁻¹**): 2922 (v_{C-H} CH₃); 2850 ($v_{s,C-H}$ CH₂); 2231 ($v_{C=N}$); 1608 e 1587($v_{C=C,Ar}$); 1552 ($v_{C=N}$); 1249 (v_{C-O}); 1172 (v_{N-O}); 839 (Ar, 1,4-di).

4.3.5.4 Preparação da série 5-(4-carboxifenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (17)

Em um balão de três bocas de 125 mL com agitação

magnética, acoplou-se um condensador de refluxo com

tubo de cloreto de cálcio na parte superior. Adicionou-se 0,22 g (0,58 mmoL) do 5-(4cianofenil)-3-(4-*n*-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol, 1,2 mL de NaOH 20 %, 30,20 mL de etanol e manteve-se a mistura reacional sob refluxo por 7 horas. Após, a mesma foi acidificada com ácido clorídrico 2 M, onde houve formação de precipitado e este foi filtrado e lavado com água gelada. O sólido foi recristalizado em etanol.

Ponto de fusão: 225,6-226,7 °C Rendimento: 46 % para n= 6 átomos de carbono.

Ponto de fusão: 218-219 °C **Rendimento**: 80 % para n= 8 átomos de carbono.

Dados espectrais:

Para o composto com R=-C₈H₁₇

I.V. (KBr, cm⁻¹): 3500 (v-_{OH}); 2920 (v-_{CH}); 1689 (v_{C=O}); 1469 e 1425 (v_{C=C}); 1253 (v_{C-O}); 1172 (δ_{N-O})

4.3.6 Síntese da Série Homóloga de Cristais Líquidos Termotrópicos Derivados dos Heterociclos Tetrazol e 1,2,4–Oxadiazol (Série II) (18)



(0,50 mmols) de diciclo- hexilcarbodiimida (DCC) e 0,0075 g de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) em diclorometano seco e destilado (6,55 mL) foi agitada por 48 horas à temperatura ambiente. A mistura foi, então, filtrada e o solvente removido no evaporador rotatório, obtendo-se um sólido, o qual foi purificado por recristalização em etanol fornecendo os ésteres (18). Os pontos de fusão e rendimentos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Pontos de fusão (°C) e rendimentos (%) da série homóloga dos ésteres 1,2,4oxadiazóis contendo anel tetrazol (Série II)

COMPOSTO	R	R'	PM (g/mol)	p. f. (°C)	Rend. (%)
18 a	C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	622,76	99,0 - 101,3	22
18b	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	650,81	104,6 - 105,6	10
18c	C ₈ H ₁₇	$C_{10}H_{21}$	678,86	109,3 - 111,7	21
18d	C ₈ H ₁₇	$C_{12}H_{25}$	706,92	100,5 - 101,8	12

Dados espectrais:

Para o composto com R'= $-C_6H_{13}$

I.V. (KBr, cm⁻¹): 2931 (v_{s,C-H} CH₂); 2920 (v_{asC-H} CH₃); 1728 (v_{C=O}); 1464 (v_{C=C Ar.}); 1268 e 1254(v_{C-O}).

RMN ¹**H** (**CDCl**₃, **200 MHz**, **\delta ppm**): os sistemas aromáticos: 8,38 (s, 4H, J=8,4 Hz do anel benzênico central); 8,25-7,39 (2d, 2H, J=8,4 Hz do anel benzênico ligado ao tetrazol), 8,11-7,02 (2d, 2H, J=8,4 Hz do anel benzênico ligado ao 1,2,4-oxadiazol), 4,66 (t, 2H, -NCH₂), 4,036 (t, 2H, -OCH₂); 2,09 e 1,30 (m, 20H, -CH₂); 0,89 (t, 6H, -CH₃).

RMN ¹³**C** (**CDCl**₃, **50,3 MHz**, δ ppm): 174,52; 169,25; 164,50; 164,16; 161,97; 152,38; 132,95; 131,08; 129,38; 129,01; 128,55; 128,44; 125,87; 122,41; 118,97; 115,05; 68,43; 53,52; 32,05; 31,28; 29,58; 29,47; 29,41; 26,26; 22,90; 22,63; 14,35; 14,176.

Análise Elementar:

Calculado para C₃₆H₄₂N₆O₄: C,69,43; H, 6,81; N, 13,49.

Encontrado: C,68,52; H, 6,86; N, 13,52.

Para o composto com R'= -C₈H₁₇

RMN ¹**H** (**CDCl**₃, **200 MHz**, **δ ppm**): os sistemas aromáticos: 8,37 (s, 4H, J=8,4 Hz do anel benzênico central); 8,25-7,39 (2d, 2H, J=8,4 Hz do anel benzênico ligado ao tetrazol), 8,11-7,01 (2d, 2H, J=8,4 Hz do anel benzênico ligado ao 1,2,4-oxadiazol), 4,65 (t, 2H, -NCH₂), 4,03 (t, 2H, -OCH₂); 2,07 e 1,30 (m, 24H, -CH₂); 0,88 (t, 6H, -CH₃).

RMN ¹³**C** (**CDCl₃, 50,3 MHz, δ ppm):** 174,51; 169,24; 164,49; 164,16; 161,97; 152,37; 132,95; 131,09; 129,38; 129,01; 128,54; 128,43; 125,87; 122,40; 118,97; 115,04; 68,43; 53,51; 32,05; 31,92; 29,61; 29,41; 29,25; 29,10; 26,60; 26,26; 22,90; 22,83; 14,35.

Análise Elementar:

Calculado para C₃₈H₄₆N₆O₄: C,70,12; H, 7,13; N, 12,91.

Encontrado: C,69,92; H, 7,46; N, 13,15.

Para o composto com R'= $-C_{10}H_{21}$

RMN ¹**H** (**CDCl**₃, **200 MHz**, **\delta ppm**): os sistemas aromáticos: 8,31 (s, 4H, J=8,4 Hz do anel benzênico central); 8,18-7,32 (2d, 2H, J=8,4 Hz do anel benzênico ligado ao tetrazol), 8,04-6,95 (2d, 2H, J=8,4 Hz do anel benzênico ligado ao 1,2,4-oxadiazol), 4,58 (t, 2H, -NCH₂), 3,96 (t, 2H, -OCH₂); 2,09 e 1,22 (m, 28H, -CH₂); 0,82 (t, 6H, -CH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, **50,3 MHz**, δ ppm): 174,52; 169,24; 164,50; 164,17; 161,97; 152,37; 132,95; 131,09; 129,38; 129,01; 128,55; 128,44; 125,87; 122,40; 118,96; 115,05; 68,42;

53,51; 32,04; 31,92; 31,18; 29,61; 29,47; 29,40; 29,24; 29,09; 26,59; 26,25; 22,89; 22,83; 14,35; 14,31.

Para o composto com R'= -C₁₂H₂₅

I.V. (**KBr**, **cm**⁻¹): 2918 (ν_{asC-H} CH₃); 2848 ($\nu_{s,C-H}$ CH₂); 1724 ($\nu_{C=O}$); 1614 ($\nu_{C=N cfclica}$); 1463 ($\nu_{C=C Ar.}$); 1271 e 1255 (ν_{C-O}), 750 ($_{p-subst.}$).

RMN ¹**H** (**CDCl**₃, **200 MHz**, **\delta ppm**): os sistemas aromáticos: 8,39 (s, 4H, J=8,4 Hz do anel benzênico central); 8,25-7,39 (2d, 2H, J=8,4 Hz do anel benzênico ligado ao tetrazol), 8,11-7,02 (2d, 2H, J=8,4 Hz do anel benzênico ligado ao 1,2,4-oxadiazol), 4,66 (t, 2H, -NCH₂), 4,04 (t, 2H, -OCH₂); 2,07 e 1,089 (m, 32H, -CH₂); 0,87 (t, 6H, -CH₃).

RMN ¹³**C** (**CDCl**₃, **50,3 MHz**, δ **ppm**): 174,53; 169,25; 164,51; 164,18; 161,98; 152,38; 132,96; 131,09; 129,39; 129,02; 128,56; 128,45; 125,88; 122,41; 118,97; 115,06; 68,43; 53,53; 49,43; 34,16; 32,13; 32,05; 29,83; 29,72; 29,58; 29,47; 29,41; 29,13; 26,60; 26,25; 25,83; 25,16; 22,91; 14,35.

Análise Elementar:

Calculado para C₄₂H₅₄N₆O₄: C,71,35; H, 7,71; N, 11,89.

Encontrado: C,70,51; H, 8,02; N, 12,25.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho exploraram-se as potencialidades dos anéis pentagonais tetrazol, isoxazol e 1,2,4-oxadiazol, visando a obtenção de novos cristais líquidos.

A metodologia empregada na preparação dos precursores e ésteres finais de ambas as séries homólogas mostrou ser eficiente, fornecendo compostos com pureza adequada e rendimentos satisfatórios.

Novos cristais líquidos contendo as unidades mesogênicas tetrazol e isoxazol (série I) foram sintetizados e caracterizados, e exibiram as mesofases esmética C e nemática enantiotrópicas, enquanto os ésteres da série II, com os heterociclos tetrazol e 1,2,4-oxadiazol, apresentaram mesofases esmética C, esmética A e nemática enantiotrópicas.

A presença de um anel benzênico a mais na estrutura da série II, juntamente com o heterociclo 1,2,4-oxadiazol, favoreceu o surgimento da mesofase esmética A, a qual não aparece na série I. Isto sugere que a presença do anel benzênico favorece a rigidez e linearidade da molécula, bem como aumenta o seu comprimento (altera a anisotropia geométrica), e a presença do anel 1,2,4-oxadiazol aumenta a polarizabilidade da molécula, favorecendo a formação da mesofase esmética A.

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

Todos os compostos finais e intermediários foram caracterizados por métodos espectroscópicos de IV, RMN ¹H, RMN ¹³C e análise elementar. As temperaturas de transição de fases e texturas das mesofases foram determinadas por microscopia de luz polarizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEDEL, J. P., ROUILLON, J.C., MARCEROU, J. P., LAGUERRE, M., ACHARD, M. F., and NGUYEN, H. T. New switchable smetic phases in banana-shaped compounds. Liq. Cryst. v. 28, n. 9, p. 1285-1292, 2001.

BEDEL, J. P., ROUILLON, J.C., MARCEROU, J. P., LAGUERRE, M., ACHARD, M. F., and NGUYEN, H. T. Physical characterization of B1 and B2 phases in a newly synthesized series of banana shaped molecules. **Liq. Cryst.** v. 27, n. 1, p. 103 – 113, 2000.

BEGNINI, I. M. Síntese de Cristais Líquidos Derivados de Feniltetrazol e Precursores Quirais Derivados do D-Manitol. Florianópolis, 1997.Tese. Universidade Federal de Santa Catarina.

BUSHBY, Richard J.; LOZMAN, Owen R. **Discotic liquid crystals 25 years on.** Current Opinion in Colloid & Interface Science. v. 7, p. 343-354, 2002.

BUTLER, R. N. In Comprehensive Heterocyclic Chemistry II; KATRITZKY, A. R., REES, C. W., SCRIVEN, E. F. V. Eds.; Pergamon: Oxford. v. 4, p. 621, 1996.

CAI, R.; SAMULSKI, E. T. Liq. Cryst. v. 9, p. 617, 1991.

CHANDRASEKHAR, S. Liquid Crystals. 2 ed., Cambridge University Press, New York, v. 1, 1992.

CHUDGAR, N. K.; SHAH, S. N.; VORA, R. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst. v. 172, p. 51-56,1989.

CLAPP, L. B. 1,2,3- and 1,2,4- Oxadiazoles. **Comprehensive Heterocyclic Chemistry.** v. 6, p. 365-391, 1984.

CLAPP, L. B. 1,2,4- Oxadiazoles. Advances in Heterocyclic Chemistry. v. 20, p. 65-116, 1976.

CRISTIANO, R., SANTOS, D. M. P. O., and GALLARDO, H. Synthesis and characterization of low molecular mass luminescent liquid crystalline materials with 1,3,4– oxadiazole units. **Liq. Cryst.** v. 32, n.1, p. 7-14, 2005.

CRISTIANO, R., ELY, F., and GALLARDO, H. Light-emitting bent-shape liquid crystals. Liq. Cryst. v. 32, n. 1, p. 15-25, 2005.

DIERKING, I. Crystallisation of a bent-core liquid crystal mesogen. **Physica B.** v. 304, p. 51-59, 2001.

DIMITROWA, K.; HAUSCHILD, J.; ZASCHKE, H.; SCHUBERT, J. J. Prakt. Chem. v. 322, p. 933, 1980.

EICHHORN, H. S., PARASKOS, A. J., KISHIKAWA K., and SWAGER, T. M. The interplay of bent-shape, lateral dipole and chirality in thiophene based di-, tri-, and tetracatenar liquid crystals. **J. Am. Chem. Soc.** n. 43, v. 124 p. 121742-12751, 2002.

ENGELS, T.; RYBINSKI, W. V. Liquid Crystalline Surfactant Phases in Chemical Applications. J. of Mater. Chem. n. 8, p. 38 - 46, 1998.

ESPINET, P. et al. Transition metal liquid crystal: advanced material within the reach of the coordination chemist. **Coord. Chem. Rev.** v. 117, p. 215-274, 1992.

FINNEGAN, W. G.; HENRY, R. A.; LOFQUIST, R. J. Am. Chem. Soc. v. 80, p. 3908, 1958.

GALLARDO, H., ELY, F., BORTOLUZZI, A. J., and CONTE, G. Preliminary communication applying click chemistry to synthesis of chiral [1,2,3]–triazole liquid crystals. **Liq. Cryst.** v. 32, n. 6, p. 667-671, 2005.

GALLARDO, H.; BEGNINI, I. M. The Synthesis and Liquid Crystal Properties of Some Series Homologues of 1,2,4-Oxadiazole Derivates. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** v. 258, p. 85-94, 1995.

HAINO, T., TANAKA, M., IDETA, K., KUBO, K., MORI, A., and FUKAZAWA, Y. Solid – phase synthesis of liquid crystalline isoxazole library. **Tetrahedron Lett.** v. 45, p. 2277-2279, 2004.

HALL, A. W. et al. Liq. Cryst. v. 4, n. 20, p. 437-447, 1996.

HARTLEY, C. S., LAZAR, C., WAND, M. D., and LEMIEUX, R. P. Detection of Chiral Perturbations in Ferroelectric Liquid Crystals Induced by an Atropisomeric Biphenyl Dopant. J. Am. Chem. Soc. v. 124, n. 45, p. 13513-13518, 2002.

HARTMANN, D. Síntese e caracterização de cristais líquidos que apresentam os heterociclos: furano e tiofeno. Florianópolis, 1993. Monografia. Universidade Federal de Santa Catarina.

HERR, J. R. 5-Substituted – 1H –Tetrazoles as Carboxylic Acid Isosteres: Medicinal Chemistry and Synthetic Methods. **Bioorganic & Medicinal Chemistry.** p. 3379 - 3393, 2002.

IMASE, T.; KAWAUCHI, J. and WATANABE, J. Conformatiol analysis of 1,3 – benzenediol dibenzoate as a model of banana-shaped molecules forming chiral smectic phases. **Journal of Molecular Structure.** v. 560, p. 275-281, 2001.

JOULE, J. A.; MILLS, K.; SMITH, G. F. **Heterocyclic Chemistry.** Third edition, Chapman & Hall. London. p. 278 - 450, 1995.

KATRITZKY, A. R.; LAGOWSKI, J. M. **Química fundamental de heterociclos.** Alhambra. Madrid. v. 5, p. 170, 1968.

KIM, B. G.; KIM, S.; PARK, S.Y. Star-shaped discotic nematic liquid crystal containing 1,3,5-tryethynylbenzene and oxadiazole-based rigid arms. Tetrahedron Letters. v. 42, p. 2697-2699,2001.

LEE, C., PRIMAK, A., JAKLI, A., CHOI, E., ZIN, W., and CHIEN, L. Ferroelectric smetic meso-phase formed by banana-shaped achiral liquid crystals. **Liq. Cryst.** v. 28, n. 9, p. 1293-1299, 2001.

LEE, C., KWON, S., CHIEN, L. And CHOI, E. Effect of Lateral Substituintes on the Formation of Smectic Phases in Banana-Shaped Molecules. **Bull Korean Chem. Soc.** v. 21, n. 11, p. 1155-1158, 2000.

LIN, Y., LANG, S. A. Jr. New Synthesis of 1,2,4 – Triazoles and 1,2,4-Oxadiazoles. **Journal Org. Chem.** v. 44, n. 23, p. 4160-4164, 1979.

MARCH, J. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure. John Wiley & Sons. 4^a Ed., 1992.

MÁTYUS, E.; KESERU, K. Synthesis, characterization and theoretical considerations of a novel of banana-shaped compounds with liquid crystal properties. Journal of Molecular Structure Theochem. v. 543, p. 89-98, 2001.

MAURMANN, L. **Síntese de cristais líquidos termotrópicos derivados da fenilpiperazina.** Florianópolis, 2001.Tese (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina.

MEIER, G., Applications of Liquid Crystals. Springer –Verlag. 1975.

MODERHACK, D. J. Prakt. Chem. v. 340, p. 687, 1998.

NAKAJIMA, S.; NAKAMURA, K.; MASAMUNE, K.; SAKUMA, I.; DOHI, T. Computerized Medical Imaging and Graphics. v. 25, p. 235 - 241, 2001.

NEWKOME, G. R.; PAUDLER, W. W. Contemporary Heterocyclic Chemistry. Wiley – Interscien. Canadá. v. 1, 1982.

OOI, N. S., WILSON, D. A. Formation and Thermal reaction of O-(N-Acetylbenzimidoyl)benzamidoxime: Comparison with the Formation of 3,5-disubstituted 1,2,4-Oxadizoles from O-Acetylarylamidoximes and O-Aroylacetamidoximes. J. C. S. Perkin Trans. II. v. 9-12, p. 1792-1799, 1980.

PAOLONI, L., CIGNITTI, M. Eletronic Structure and Chemical Properties of 1,2,4-Oxadiazole, Bis-1,2,4-Oxadiazoles and Other Derivatives. Tetrahedron. v. 24, p. 485-489, 1968.

SADLEJ-SOSNOWSKA, N. Journal. Org. Chem. v. 66, p. 8737, 2001.

SILVA, L; GALLARDO, H.; MAGNAGO, R. F.; BEGNINI, I. M. Liquid Crystals Containing the Isoxazole and Tetrazole heterocycles. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** v. 432, p. 1-13, 2005.

SILVA, L. Síntese de Cristais Líquidos Convencionais Derivados do Fenilisoxazol. Florianópolis, 1997. Tese. Universidade Federal de Santa Catarina.

SUTKOWSKI, M.; KUJAWINSKA, M. Optics and Lasers in Engineering. v. 33, p. 191 - 201, 2000.

THIESEN, J. R. Síntese e estudo das propriedades mesogênicas de compostos contendo o heterociclo furano. Florianópolis.Tese. Universidade Federal de Santa Catarina.

THISAYUKTA, J., NAKAYAMA,Y., KAWAUCHI, S., TAKEZOE, H., and WATANABE, J. Distinct Formation of a Chiral Smectic Phase in Achiral Banana-Shaped Molecules with a Central Core Base don a 2,7- Dihydroxynaphthalene Unit. J. Am. Chem. Soc. v. 122, p. 7441-7448, 2000.

VOGEL'S. Textbook of Practical Organic Chemistry. John Wiley & Sons. Inc. 5^a Ed., 1989.

VOGEL, A. I. Química Orgânica. Ao Livro Técnico S.A., 1971.

VORLANDER, D. Z. Phys. Chem. v. 105, p. 211, 1993.

Livros Grátis

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

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 Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo