

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

Desenho e Síntese de Sistemas Poliméricos
3,5-Isoxazolínicos Líquido-Cristalinos.

Dissertação de Mestrado

Joel Aparecido Passo

Porto Alegre – 2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Esta Dissertação de Mestrado descreve o trabalho de pesquisa realizado no período de agosto de 2005 a agosto de 2007, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo.

Título:

**DESENHO E SÍNTESE DE SISTEMAS POLIMÉRICOS
3,5-ISOXAZOLÍNICOS LÍQUIDO-CRISTALINOS**

JOEL APARECIDO PASSO

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

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

Orientador

Prof. Dr. Fernando Ely

Centro de Pesquisas Renato Archer - CenPRA

Prof. Dr. César Liberato Petzhold

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Prof. Dr. Eduardo Rolim de Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

A Deus criador dos céus e da terra, toda honra, toda glória e todo louvor. A minha mãe Maria Aparecida Passo pelo exemplo de vida e incentivo nos estudos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo amor e dedicação.

A Séfora, minha amada e dedicada esposa, e aos meus filhos Sthefanie e Jóshua por me apoiarem e compreenderem a minha ausência mesmo quando presente.

Ao professor Aloir Antonio Merlo pela dedicação, pela atenção, pelos ensinamentos, pela compreensão e pela presença marcante.

Aos professores do Instituto de Química da UFRGS pela dedicação e esmero.

Aos colegas do laboratório K – 202 pelo companheirismo e auxílio na execução dos trabalhos.

Aos funcionários do instituto de química, Joice, Edson, Carlos, Paulo Brenner, Regis, entre outros pelos serviços prestados.

Aos funcionários da UFRGS que direta ou indiretamente nos auxiliaram.

A Rosana Takashi pelo auxílio na correção do texto.

Aos órgãos que financiam a pesquisa por possibilitar a realização desta dissertação.

CONGRESSOS

- 1 Passo, Joel A.; Merlo, Aloir A.; Ritter, Olga Maria Schmidt; Giacomelli, Fernando Carlos; Silveira, Nadya Pesce da. Liquid Crystalline Polymers Based on 3,5-Disubstituted Isoxazolines: Synthesis and Characterization. 41° Simpósio Internacional de Macromoléculas, 2006, Rio de Janeiro.
- 2 Passo, Joel A.; Merlo, Aloir A.; Vilela, Guilherme D. 3,5-Isoxazolinas Dissubstituídas. Síntese e Análise Térmica. XVIII Salão de Iniciação Científica, 2006, Porto Alegre. Apresentação de pôster.
- 3 Passo, Joel A.; Merlo, Aloir A.; Vilela, Guilherme D. 3,5-Isoxazolinas Dissubstituídas. Síntese e Análise Térmica. 14° Encontro de Química da Região Sul – Sbsul, 2006, Erechim. Apresentação de pôster.
4. Passo, J. A., Vilela, G. D. and Merlo, A. A. 3,5-Isoxazolines Dissubstituted. An Easy Access to the Polymer Liquid Crystals Materials. 12° Brazilian Meeting on Organic Synthesis, Itapema, SC, 2007.

ARTIGO

- 1 Passo, J. A.; Ritter, O. M. S.; Giacomelli, F.C.; Silveira, N. P. da; Merlo, A. A.; Synthesis of 3,5-Disubstituted Isoxazolines as a Template for Liquid-Crystalline Polymers. *Polym. Bull.*, **2006**, *56*, 549-561.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	01
1.1.	Histórico.....	01
1.2.	Cristal líquido (CL).....	03
1.3.	Cristal líquido polimérico (CLP).....	06
1.3.1	Cristais líquidos poliméricos de cadeia principal (CLPCP).....	07
1.3.2.	Cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral (CLPCL).....	07
1.4.	Reação de cicloadição 1,3-dipolar.....	08
1.4.1.	Preparação de isoxazolinias através da reação de cicloadição 1,3-dipolar.....	10
1.5 .	Preparação de dipolarófilos. Reação de Wittig.....	13
2.	Cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral (CLPCL).....	15
3.	Objetivos.....	28
3.1.	Síntese de cristais líquidos poliméricos.....	28
3.2	Síntese de cristal líquido não-polimérico (CLNP).....	29
4.	Resultados e discussão.....	30
4.1.	Síntese convergente dos monômeros 38a-d	30
4.1.1	Síntese da oxima 28	32
4.1.2.	Síntese de estireno <i>p</i> -substituído.....	36
4.1.3.	Síntese das isoxazolinias 32a-d	39
4.1.4.	Síntese do ácido 37	44
4.1.5.	Síntese dos monômeros 38a-d	54
4.2.	Síntese do cristal líquido não polimérico (CLNP) 40	60
4.3.	Síntese dos cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral (CLPCL) 41a-d ...	63
5.	Parte experimental.....	68
5.1.	Síntese e caracterização dos compostos.....	69
5.1.1	Síntese do acetato de 4-formilfenila (29).....	69
5.1.2.	Síntese da 4-hidroxibenzaldeído oxima (28).....	70
5.1.3.	Síntese do 1-nitro-4-vinilbenzeno (31a).....	70
5.1.4.	Síntese das isoxazolinias 32a-d	71
5.1.4.1.	Dados do composto 4-[5-(4-nitrofenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il]fenol (32a)	72

5.1.4.2.	Dados do composto 4-[5-(4-bromofenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il]fenol(32b).....	73
5.1.4.3.	Dados do composto 4-[5-(4-clorofenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il]fenol (32c)	73
5.4.1.4	Dados do composto 4-[5-(4-metilfenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il]fenol (32d).....	74
5.1.5.	Síntese do ácido 37	74
5.1.5.1.	Preparação do 4-(11-hidroxiundeciloxi)benzoato de metila (34).....	75
5.1.5.2.	Preparação do intermediário ácido 4-(11-hidroxiundeciloxi)benzoico (35)...	75
5.1.5.3	Preparação do ácido 4-[11(acriloiloxi)undeciloxi]benzoico (37).....	76
5.1.6.	Síntese dos monômeros 38a-d	77
5.1.6.1.	Dados do intermediário 4-[11-(acriloiloxi)undecilox]benzoato de 4-[5-(4-nitrofenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il]fenila (38a).....	78
5.1.6.2.	Dados do intermediário 4-[11-(acriloiloxi)undeciloxi]benzoato de 4-[5-(4-bromofenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il]fenila (38b).....	79
5.1.6.3.	Dados do intermediário 4-[11-(acriloiloxi)undeciloxi]benzoato de 4-[5-(4-clorofenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il]fenila (38c).....	80
5.1.6.4.	Dados do intermediário 4-[11-(acriloiloxi)undeciloxi]benzoato de 4-[5-(4-metilfenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il]fenila (38d).....	81
5.1.7.	5.1.7. Síntese dos polímeros 41^a-d	82
5.1.7.1.	Dados do polímero-nitro (41a).....	82
5.1.7.2.	Dados do polímero-bromo (41b).....	83
5.1.7.3.	Dados do polímero-cloro (41c).....	83
5.1.7.4	Dados do polímero-metil (41d).....	83
5.1.8.	Síntese do CLNP – 40	84
5.1.8.1.	Dados do ácido 4-(octiloxi)benzóico(39).....	84
5.1.8.2.	Dados do 4-(octiloxi)benzoato de 4-[5-(4- metilfenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il]fenila (40).....	85
6.	Conclusões e perpectivas.....	86
7.	Referências bibliográficas.....	87
8.	Anexos 1 – espectros.....	90
9.	Anexos 2 – fotografias das mesofases.....	128

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação de cicloadição 1,3-Dipolar.....	08
Esquema 2: Mecanismo concertado da adição 1,3-dipolar.....	09
Esquema 3: Síntese de isoxazolina 3,5-dissubstituída.....	11
Esquema 4: Esquema genérico da reação de Wittig.....	13
Esquema 5: Mecanismo da reação de Wittig.....	14
Esquema 6: Síntese de benzilariléteres mesogênicos.....	26
Esquema 7: Polimerização do monômero isoxazolínicos 3,5-dissubstituído 25a-d	27
Esquema 8: Análise retrossintética dos monômeros 38a-d (Parte A).....	30
Esquema 9: Análise retrossintética dos monômeros 38a-d (Parte B).....	31
Esquema 10: Preparação da oxima 28	32
Esquema 11: Proteção do grupo hidroxila do <i>p</i> -hidroxibenzaldeído.....	34
Esquema 12: Preparação da Oxima 28	36
Esquema 13: Síntese de estireno <i>p</i> - nitroestireno (31a).....	37
Esquema 14: Síntese das isoxazolininas 32a-d	39
Esquema 15: Preparação do ácido 35	44
Esquema 16: Preparação do acrilato 37 via esterificação com ácido acrílico 36	49
Esquema 17: Reação de esterificação para a síntese dos monômeros 38a-d	54
Esquema 18: Esterificação do cristal líquido não polimérico 40	60
Esquema 19: Síntese dos Polímeros 41a-d	63
Esquema 20: Mecanismo de polimerização radicalar com AIBN.....	64
Esquema 21: Esterificação do CLNP 40	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação dos estados físicos da matéria de acordo com o grau de ordem..	03
Figura 2. Mesofase nemática – ordem orientacional de longo alcance entre os constituintes.....	04
Figura 3. Representação da mesofase colestérica. A presença de centros quirais determina um ordenamento helicoidal da mesofase. O símbolo — representa uma entidade molecular de cristal líquido colestérico.....	04
Figura 4. Representação das mesofases esmétricas - (a) esmética A; (b) esmética C; (c) esmética C* (quiral).....	05
Figura 5. Representação de cristal líquido liotrópico organizado em micelas.....	06
Figura 6. Cristais líquidos poliméricos de cadeia principal (CLPCP) e cadeia lateral (CLPCL).....	07
Figura 7. Representação de compostos 1,3-Dipolar usados nas reações de cicloadição [3+2].....	09
Figura 8: Representação dos orbitais de fronteira da 3,4 e 3,5-difenilisoaxazolininas.....	13
Figura 9. Conceito do grupo espaçador segmentado para CLPCL (P-xEO-C _y).....	22
Figura 10. Estrutura química do CLPCL com grupo mesogênico do tipo banana.....	23
Figura 11. Cristais líquidos com isoaxazolininas como grupo terminal.....	24
Figura 12. Estrutura geral do cristal líquido (monômero).....	28
Figura 13. Estrutura geral do cristal líquido não polimérico.....	29
Figura 14. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, D ₂ O) da oxima 28	33
Figura 15. Espectro de RMN ¹³ C (75 MHz, D ₂ O) do composto 28	33
Figura 16. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) do aldeído protegido 29	35
Figura 17. Espectro de RMN ¹³ C (300 MHz, CDCl ₃) do aldeído protegido 29	35
Figura 18. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) do <i>p</i> -nitroestireno 31a	37
Figura 19. Espectro de RMN ¹³ C (300 MHz, CDCl ₃) do <i>p</i> -nitroestireno 31a	38
Figura 20. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, DMSO _{d6} /CDCl ₃) da isoaxazolina 32a	40
Figura 21: Espectro de RMN ¹³ C (75 MHz, DMSO _{d6} /CDCl ₃) isoaxazolina 32a	41
Figura 22. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) do éster 34	45
Figura 23. Espectro de RMN ¹³ C (300 MHz, CDCl ₃) do éster 34	46
Figura 24. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) do ácido 35	47
Figura 25. Espectro de RMN ¹³ C (300 MHz, DMSO _{d6} /CDCl ₃) do ácido 35	48

Figura 26. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do ácido 37	49
Figura 27. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do ácido 37 contaminado.....	51
Figura 28: Espectro de RMN ^1H simulado em computador do ácido 3-acrilóiloxipropanóico.....	52
Figura 29. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do ácido acrílico 36	53
Figura 30. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do monômero acrilato 38a	55
Figura 31. Espectro de RMN APT ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) do monomero 38a	56
Figura 32. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do CLNP 40	61
Figura 33. Espectro de RMN APT ^{13}C (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}_{d6}$) do CLNP 40	62
Figura 34. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do polímero 41a	64
Figura 35. Textura da fase esmética A do polímero 41b a 180 °C (10x).....	65
Figura 36. Termogramas dos homopolímeros 41a-d	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados espectroscópicos da 3,5 difenilisoxazolina.....	12
Tabela 2: Temperaturas de transição dos monômeros 1-6	15
Tabela 3 : Temperaturas de transição das fases e massa molecular média dos polímeros 7-16	16
Tabela 4: Dados comparativos entre poliacrilatos e polimetacrilatos líquido-cristalinos...	18
Tabela 5: Dados dos CLPCL poliacrilatos de acordo com Imrie ¹⁴	19
Tabela 6: Polimetacrilatos azomesogênicos com grupos terminais ramificados.....	20
Tabela 7: Temperaturas de transição dos CLPCL com siloxanos como espaçadores.....	21
Tabela 8: Parâmetros térmicos dos homopolímeros 26a-d	27
Tabela 9: Dados espectroscópicos de RMN (¹ H e ¹³ C) para os compostos 32-d	43
Tabela 10: Dados espectroscópicos de RMN (¹ H e ¹³ C) para o composto 38a-d	58
Tabela 11: Propriedades térmicas dos monômeros 38a-d (°C).....	59
Tabela 12: Propriedades térmicas do cristal líquido não polimérico (°C) 40	63
Tabela 13: Propriedades térmicas dos homopolímeros 41a-d (°C).....	65

LISTA DE ABREVIATURAS

- AIBN: 2,2'-azobis(isobutironitrila).
- CCD: Cromatografia em camada delgada.
- CL: Cristal líquido.
- CLCP: Cristal líquido de cadeia principal.
- CLL: Cristal líquido liotrópico.
- CLNP: Cristal líquido não-polimérico.
- CLP: Cristal líquido polimérico.
- CLPCL: Cristal líquido de cadeia lateral.
- DCC: *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida.
- DCM: Diclorometano.
- DMAP: 4-(*N,N*-Dimetilamino)piridina.
- DMSO: Dimetilsulfóxido.
- DSC: Calorimetria de varredura diferencial.
- GPC: Cromatografia de permeação em gel.
- IV: Infravermelho.
- N: Mesofase nemática.
- PMDETA: *N, N, N', N', N'', N'''*- pentametildietilenotriamina.
- POM – Microscópio de luz polarizada.
- pTSA: Ácido *p*-tolueno sulfônico.
- RMN: Ressonância magnética nuclear.
- S_A: Mesofase esmética A.
- S_C: Mesofase esmética C.
- THF: Tetrahidrofurano.

RESUMO

Esta dissertação contém a síntese e caracterização de monômeros e polímeros líquido-cristalinos derivados de acrilatos isoxazolínicos. Foram sintetizados quatro monômeros acrilatos 4 - [11 - (acrilóiloxi) undecilóxi] benzoato de 4 - [5 - (4 - Xfenil) - 4,5 - dihidroisoxazol - 3 - il] fenila **38a-d** sendo X diferentes grupos terminais (**a** - Nitro; **b** - Bromo; **c** - Cloro; **d** - Metila) e seus respectivos polímeros de cadeia lateral. A síntese dos ésteres 3,5-dissubstituído isoxazolínicos foi finalizada a partir da utilização da reação de cicloadição 1,3-dipolar entre óxidos de nitrilas produzidas *in situ* e os dipolarófilos **31a-d** (estirenos *para*-substituídos). A síntese do dipolarófilo **31a** (*p*-nitroestireno) foi feita através da reação de Wittig. Os homopolímeros **41a-d** foram obtidos via polimerização por radical livre (PRL) com AIBN, no qual os grupos mesogênicos **38a-d** foram ligados lateralmente a cadeia polimérica formando, assim, cristais líquidos poliméricos de cadeias laterais (CLPCL). Obteve-se mesofase líquido-cristalina S_mA monotrópica nos monômeros e enantiotrópicas para os respectivos polímeros. Para efeito comparativo, foi sintetizado um derivado benzoato isoxazolínico **40** não polimérico, com a mesma estrutura molecular do monômero **38d** exceto pela ausência do grupo acrilato. Para esse composto foi observado mesofase líquido-cristalina nemática monotrópica.

ABSTRACT

This monograph presents the synthesis and characterization of the monomers and homopolymers derived from isoxazoline acrylates. We synthesized acrylates monomers 4 - [5 - (4 - Xphenyl) - 4,5 - dihydroisoxazol - 3 - yl] 4-[11-(acryloyloxy) undecyloxy] benzoate **38a-d** where X are different terminal groups (**a** - Nitro; **b** - Bromo; **c** - Chloro; **d** - Methyl) and their side chain polymers. The synthesis of the 3,5-disubstituted isoxazoline esters was finished through 1,3-dipolar cycloaddition between nitrile oxides, produced *in situ*, and substituted styrenes **31a-d**. The substituted styrene **31a** was produced through Wittig reaction. The homopolymers **41a-d** were obtained via free radical polymerization (FRP) with AIBN and the mesogenic groups were laterally linked to the backbone giving rise to side chain liquid crystal polymers (SCLPs). We obtained monotropic smectic A mesophase for the monomers and enantiotropic smectic A for the polymers. We compared the monomer **38d** with another synthesized compound **40** that have similar structure but without the acrylate group observing monotropic nematic mesophase.

1. INTRODUÇÃO

1.1. HISTÓRICO

Cristais líquidos e polímeros são objetos de estudo de diferentes áreas da ciência e tecnologia. O cristal líquido polimérico (CLP) é a combinação de um cristal líquido e de um polímero. O cristal líquido polimérico associa as unidades mesogênicas à uma macromolécula, exibindo excelentes propriedades anisotrópicas e vantagens como facilidade de processamento e massa molecular conveniente¹.

O estudo de cristal líquido começou² no final do século XIX quando o botânico australiano Friedrich Reinitzer ao analisar e descrever alguns ingredientes vegetais teve dificuldades em definir o comportamento físico de amostras sólidas devido à presença do benzoato de colesterila. A substância fundia a 145°C e apresentava um aspecto leitoso ao invés de se apresentar como um líquido transparente. Somente após aquecer até 179°C observou que a substância ficou transparente.

Esse comportamento do benzoato de colesterila deixou Reinitzer intrigado. Em 1888 Reinitzer enviou uma amostra para o físico alemão Otto Lehmann para avaliar o estranho comportamento físico da substância. Num primeiro momento, Lehmann não pode explicar esse fenômeno, pois era aceito a existência de três fases da matéria - os estados sólido, líquido e gasoso – e estas substâncias pareciam “cristais vivos”, observação feita por Lehmann.

Lehmann resolveu o problema e, em 1889, propôs o estado líquido-cristalino ou mesofase como uma nova e distinta fase da matéria que poderia ocorrer entre os estados sólido e líquido. Esta descoberta científica gerou controvérsia no meio acadêmico. Alguns achavam que as observações realizadas por Reinitzer e Lehmann eram fruto de impurezas nas amostras. Em uma publicação³ em 1889 Lehmann denominou o novo estado da matéria de cristal líquido.

O entendimento inicial sobre cristal líquido é atribuído ao químico alemão Daniel Vorland que propôs em 1908 uma regra empírica: “A fase de cristal líquido pode ser formada por moléculas extremamente lineares”; revelando a relação da formação de mesofase em cristal líquido e a estrutura da molécula.

Na década de 20 a existência da fase líquido-cristalina era aceita pela comunidade científica em geral. Vorland presumiu a existência de cristal líquido polimérico em um artigo em 1923¹.

Em 1937 Bawden e Pirie descobriram numa solução de tabaco um vírus que era um polímero líquido cristalino.

Devido aos trabalhos de James Ferguson por volta dos anos 60, os cristais líquidos deixaram de ser uma mera curiosidade de laboratório. Ele descobriu que estes cristais líquidos de Colesteril eram excepcionalmente apropriados como indicadores de temperatura. Depois, em 1966/67 a RCA (Radio Corporation of America) demonstrou a primeira aplicação (prática) de cristais líquidos em monitores planos.

Na verdade, esta aplicação não era ainda viável porque esses monitores só operavam a temperaturas iguais ou superiores a 80° C. Em Agosto de 1968, George Heilmeyer da RCA fez a demonstração do primeiro Monitor de Cristal Líquido a operar à temperatura ambiente.

Em dezembro de 1970, o efeito de campo nemático torcido (TN) em cristais líquidos foi patenteado por Martin Schadt e Wolfgang Helfrich ambos trabalhavam para o laboratório de pesquisas da Hoffmann-LaRoche na Suíça. A Hoffmann-LaRoche licenciou a invenção para a indústria de eletrônicos Japonesa que passou a produzir relógios de pulso digitais utilizando o efeito TN entre outros produtos.

James Ferguson da Universidade do estado de Kent patenteou o efeito TN nos Estados Unidos em fevereiro de 1971 e no mesmo ano a companhia de Ferguson – ILIXCO (hoje Incorporação LXD) produziu o primeiro mostrador de CL baseado no efeito TN.

Em 1972, o primeiro mostrador com matriz ativa foi produzido nos Estados Unidos por Peter Brody.

A primeira aplicação de CLP ocorreu em 1964 sob o nome comercial de Kevlar, uma fibra altamente resistente usada em coletes a prova de balas, foi descoberta pela cientista S. L. Kwolek da empresa DuPont. O CLP é utilizado em diversos produtos, como raquetes de tênis, fibras muito resistentes, roupas a prova de calor, mostradores eletro-óptico, materiais óptico não-lineares etc.

1.2. CRISTAL LÍQUIDO (CL)

Cristal líquido é uma fase intermediária (mesofase) entre o estado líquido e o estado sólido (Figura 1). Os CLs apresentam anisotropias em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, semelhantes as de um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, o que caracteriza sua fluidez.

Na figura 1 pode-se observar que o sólido possui uma organização tridimensional com ordem posicional e orientacional de longo alcance. No cristal líquido ocorre perda parcial dessa ordem e no líquido as moléculas se movimentam de forma randômica, sem nenhuma organização⁴.

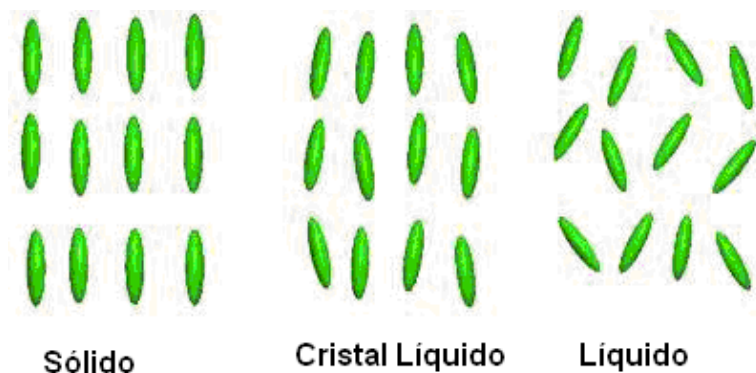


Figura 1: Representação dos estados físicos da matéria de acordo com o grau de ordem.

A classificação das mesofases, de acordo com suas propriedades estruturais e ordem molecular, foram feitas em 1922 por Friedel⁵, que propôs a divisão em três classes: *nemáticas*, *colestéricas* e *esméticas*. Essa classificação foi inicialmente atribuída aos termotrópicos, compostos que as mesofases são induzidas pela variação da temperatura, visto que era o único sistema até então conhecido. Com o descobrimento dos liotrópicos, eles tiveram suas propriedades similarmente identificadas, apesar das diferenças quanto à natureza e ao processo de obtenção.

- **Mesofase nemática:** do ponto de vista da estrutura molecular, a mesofase nemática possui ordem orientacional de longo alcance, onde as moléculas se orientam, em média, paralelas entre si, representadas por um vetor médio denominado diretor \mathbf{n} , sendo que a ordem posicional é de curto alcance (Figura 2).

- **Mesofase colestérica:** nesta mesofase⁶ a estrutura líquido-cristalina é formada por moléculas *quirais*. Nesta fase, o diretor \mathbf{n} segue uma estrutura helicoidal onde em cada

camada existe uma ordem orientacional local ao longo de uma direção preferencial dada por \mathbf{n} (Figura 3). A denominação colestérica deve-se ao fato de que os primeiros estudos com cristais líquidos foram realizados com derivados do colesterol, que por ser uma substância quiral apresenta fases deste tipo.

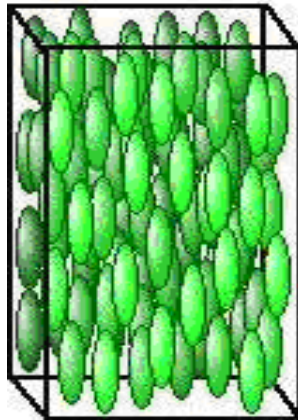


Figura 2. Mesofase nemática – ordem orientacional de longo alcance entre os constituintes.

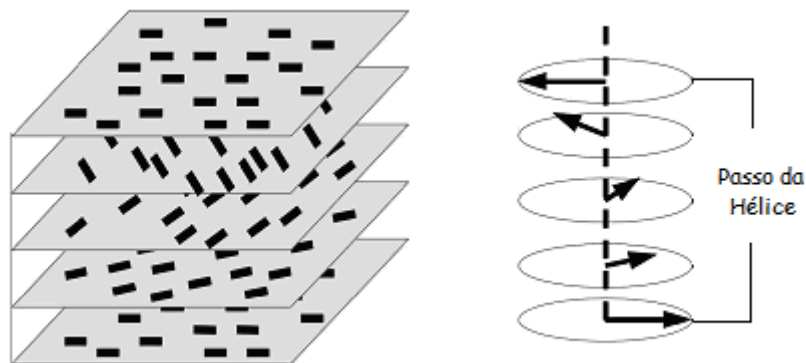


Figura 3: Representação da mesofase colestérica. A presença de centros quirais determina um ordenamento helicoidal da mesofase. O símbolo \blacksquare representa uma entidade molecular de cristal líquido colestérico.

- **Mesofase esmética:** as fases esméticas são caracterizadas por apresentarem uma ordem posicional de curto alcance ao longo de uma dimensão, onde as moléculas estão organizadas em camadas periódicas com ordem orientacional de longo alcance bem definida no interior das camadas, o que difere as fases esméticas entre si.

Na fase *esmética A* as moléculas estão orientadas com seu eixo de simetria normal ao plano das camadas. Já na fase *esmética C*, as orientações médias das moléculas estão inclinadas com um ângulo θ em relação a normal.

Uma fase esmética bastante interessante é formada por moléculas quirais, chamada *esmética C**. A diferença para a fase esmética C usual é que existe uma rotação da direção de inclinação em torno do eixo que coincide com a direção normal das camadas mantendo fixo o ângulo θ . A importância deve-se a observação de propriedades ferroelétricas e anti-ferroelétricas nessa mesofase com grande potencial tecnológico na produção de mostradores digitais de alto desempenho (Figura 4).

As mesofases esméticas possuem um grande poliformismo e podem se apresentar organizadas de forma retangular e hexagonal nas camadas gerando outras mesofases esméticas como, por exemplo, esmética B, esmética I, esmética F etc.

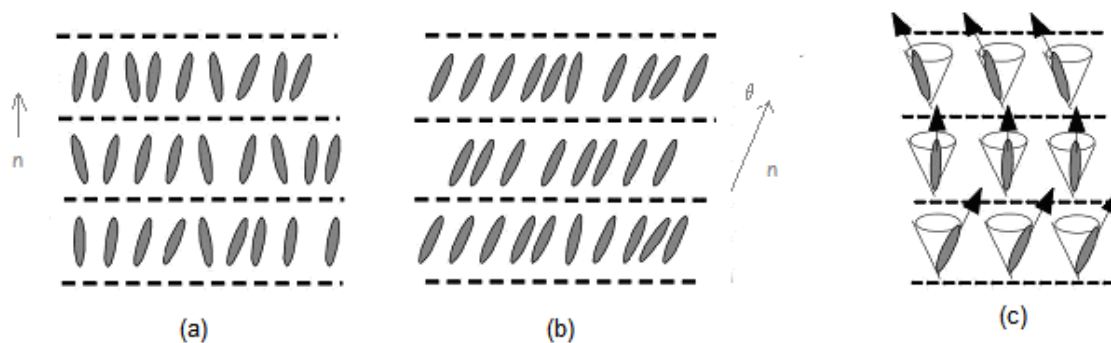


Figura 4: Representação das mesofases esméticas - (a) esmética A; (b) esmética C; (c) esmética C* (quiral).

Os cristais líquidos podem ser calamíticos, possuem uma dimensão (comprimento) maior que as outras duas dimensões, o seu formato é parecido com um bastão ou discóticos que possuem o formato de discos. Ambos estão na classe dos termotrópicos, pois suas mesofases são induzidas pela variação da temperatura.

Quando a indução da mesofase ocorre principalmente pela variação da concentração do solvente tem-se o cristal líquido liotrópico.

Os cristais líquidos liotrópicos (CLL) são formados por moléculas anfifílicas que possuem uma parte polar e uma parte apolar. Ao ser induzida a mesofase por um solvente, geralmente água, o CLL se organiza em micelas ou vesículas, onde a parte polar (cabeça) ficará para fora e a parte apolar (cauda) ficará para dentro (Figura 5). Caso o solvente indutor

da mesofase seja apolar teremos uma inversão de fase; a parte polar ficará para dentro da micela e a apolar em contato com o solvente.

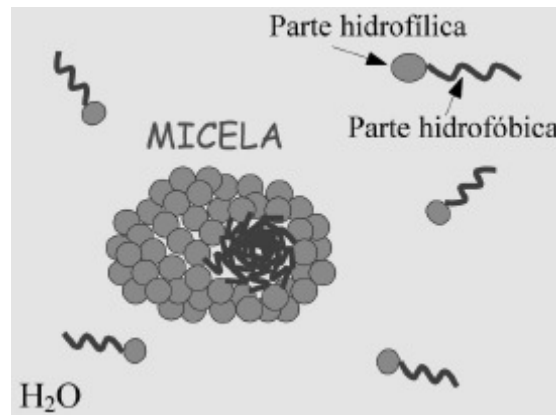


Figura 5: Representação de cristal líquido liotrópico organizado em micelas.

1.3. CRISTAL LÍQUIDO POLIMÉRICO (CLP).

O CLP é uma classe de material que combina as propriedades dos polímeros com as propriedades dos cristais líquidos. Dos polímeros são anexadas as propriedades de flexibilidade, processabilidade e a massa molecular, dos cristais líquidos agregam-se as propriedades mesogênicas.

O mesógeno pode ser incorporado à cadeia polimérica de várias formas, fazendo parte da cadeia principal, ligado diretamente entre si ou através de um grupo espaçador (Figura 6) ou como um grupo lateral ligado por um espaçador na cadeia polimérica.

No CLP a mesofase tende a ser mais ordenada e a faixa de temperatura de existência da mesofase maior (para cristais líquidos termotrópicos). Portanto monômeros com mesofase nemática tendem a apresentar mesofases esmétricas e monômeros com mesofases esmétricas tendem a apresentar mesofases esmétricas mais ordenadas⁷.

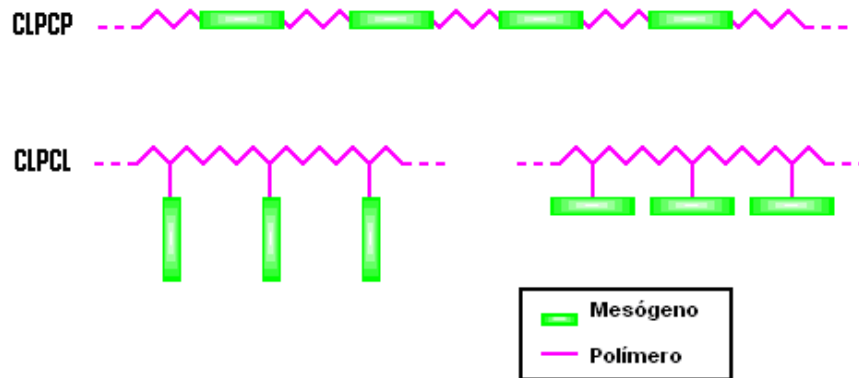


Figura 6: Cristais líquidos poliméricos de cadeia principal (CLPCP) e cadeia lateral (CLPCL).

1.3.1. Cristais Líquidos Poliméricos de Cadeia Principal (CLPCP)

Nos CLPCP o grupo mesógeno faz parte da cadeia polimérica. Neste tipo de cristal líquido polimérico o grau de flexibilidade e a estrutura são determinados pelas propriedades mesomórficas do cristal líquido.

CLPCP podem ser sintetizados a partir de monômeros calamíticos e discóticos por condensação. Mesofases nemáticas e esmétricas têm sido observadas em CLPCP.

Cadeias poliméricas rígidas possuem dificuldades de empacotamento em camadas e normalmente apresentam mesofases nemáticas, contudo polímeros flexíveis possuem facilidade de se organizarem em camadas apresentando mesofases esmétricas⁷.

No geral, CLPCP tendem a ser cristalinos com alto ponto de fusão e elevada viscosidade.

1.3.2. Cristais Líquidos Poliméricos de Cadeia Lateral (CLPCL)

Nos CLPCL o grupo mesógeno não faz parte da cadeia principal, é ligado lateralmente através de um grupo espaçador, podendo estar num dos extremos do grupo mesógeno ou lateralmente.

O grupo mesógeno, o espaçador e a cadeia polimérica influenciam diretamente nas propriedades do cristal líquido polimérico.

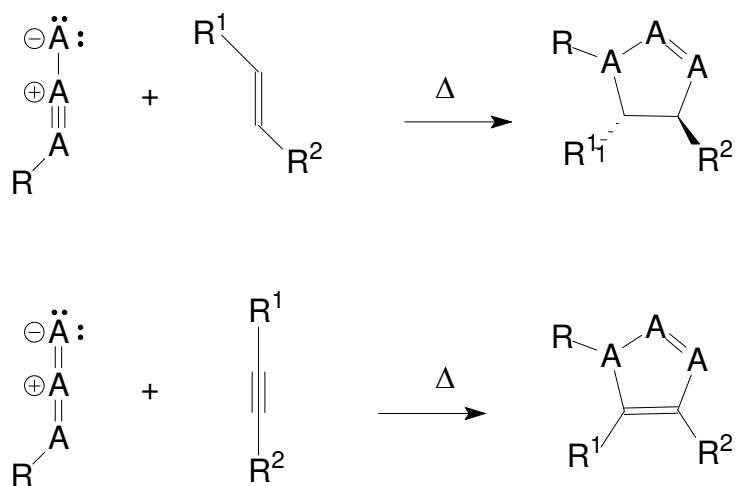
A cadeia polimérica vai determinar se o CLPCL será mais rígido ou flexível, com forte tendência à anisotropia. Os polímeros mais usados são⁷: polisiloxanos (cadeias mais flexíveis), poliacrilatos e polimetacrilatos (cadeias mais rígidas).

O grupo mesogênico ligado lateralmente à cadeia principal influenciará o polímero quanto à anisotropia.

O grupo espaçador que separa o mesógeno da cadeia polimérica influencia na ordem das mesofases e na estabilidade térmica da cadeia polimérica.

1.4. REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO 1,3-DIPOLAR.

A reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar⁸ é também conhecida como cicloadição de Huisgen. Um dipolarófilo reage de maneira concertada com um composto 1,3-dipolar produzindo um heterocíclico com cinco membros (Esquema 1).



Esquema 1: Reação de cicloadição [3+2] 1,3-Dipolar.

Os dipolarófilos podem ser alcenos ou alcinos. Os compostos 1,3-Dipolares contêm um ou mais heteroátomos e possuem ao menos uma estrutura de ressonância que apresenta a carga do dipolo (Figura 7).

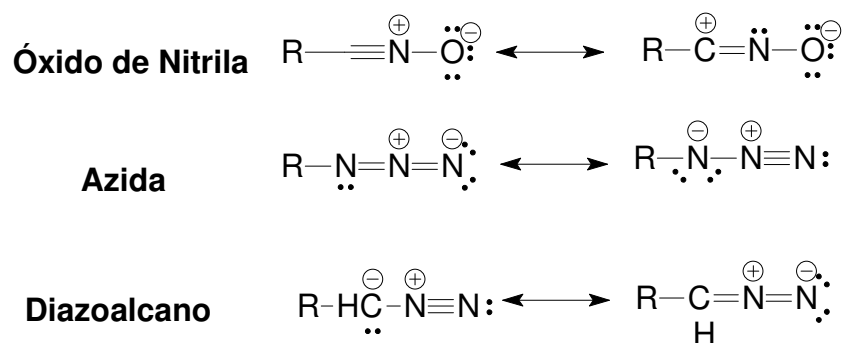
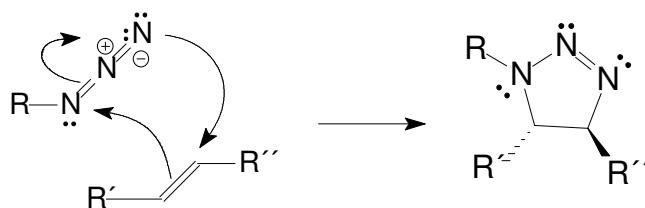


Figura 7: Representação de compostos 1,3-Dipolares usados nas reações de cicloadição [3+2].

Na reação pericíclica 1,3-Dipolar o dipolarófilo participa com 2 elétrons (2π -elétrons) e o composto dipolar com 4 elétrons (4π -elétrons) de forma concertada (Esquema 2). A adição é estereoseletiva, uma cicloadição [$4\pi + 2\pi$] semelhante à Reação de Diels-Alder sendo que o componente com 4π -elétrons possui somente três átomos. Também é conhecida por Cicloadição [3+2], considerando o número de átomos envolvidos.



Esquema 2: Mecanismo concertado da adição 1,3-Dipolar.

A reação ocorre devido à interação dos orbitais moleculares HOMO (composto dipolar) e LUMO (dipolarófilo) para alguns compostos e LUMO (composto dipolar) e HOMO (dipolarófilo) para outros compostos⁹.

Grupos doadores de elétrons ligados ao composto dipolar e retiradores de elétrons ligados ao dipolarófilo favorecem a interação HOMO do composto dipolar com o LUMO do dipolarófilo, levando à formação de novas ligações. Invertendo os grupos doadores/receptores de elétrons a reação passa a ser controlada pelas interações LUMO (dipolo) e HOMO (dipolarófilo).

Quanto menor a diferença de energia dos orbitais de fronteira, mais rápida será a reação. Dependendo do tipo de interação entre os compostos dipolar e dipolarófilo, os grupos retiradores e doadores de elétrons influenciam a reação diminuindo essa diferença de energia.

Para uma reação onde se tem uma interação HOMO do composto dipolar e LUMO do dipolarófilo, grupos doadores de elétrons ligados ao composto dipolar e grupos retiradores de elétrons ligados ao dipolarófilo diminuem a diferença de energia entre HOMO e LUMO, acelerando a reação.

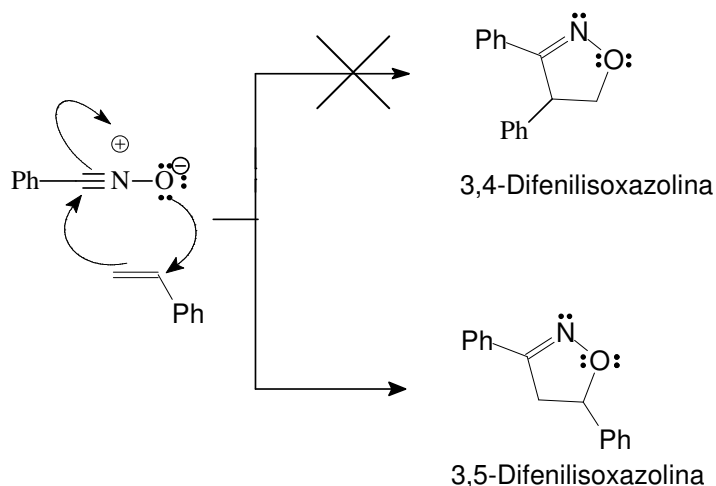
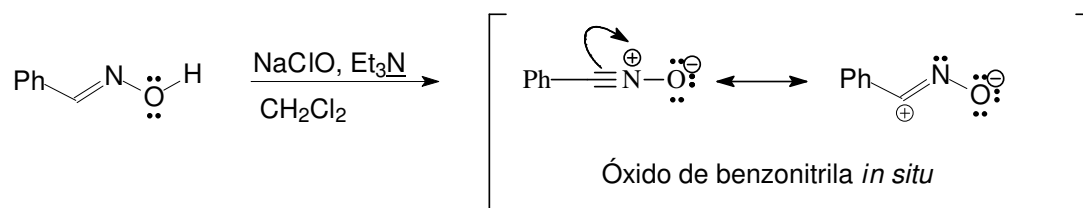
1.4.1. Preparação de isoxazolininas através da reação de cicloadição 1,3-dipolar.

A cicloadição 1,3-Dipolar de óxido de nitrila (composto 1,3-Dipolar) com um alceno (dipolarófilo) oferece uma interessante maneira de preparação de isoxazolininas em uma única etapa, um intermediário versátil para síntese de compostos bifuncionais⁴.

Os compostos isoxazolinínicos possuem aplicações como agente anti-cancerígeno¹⁰, cristais líquidos e aditivos para cristais líquidos¹¹, inibidores de glicose¹², etc.

Observando o Esquema 3 pode-se verificar que dependendo da forma de aproximação do estireno em relação ao componente 1,3-dipolar existe a possibilidade de formação da isoxazolinina 3,4-dissubstituída ou 3,5-dissubstituída.

A cicloadição do óxido de benzonitrila com estireno leva a formação exclusiva de um cicloaduto 3,5-substituído devido às interações HOMO e LUMO serem mais favorecida que a do cicloaduto 3,4-substituído¹³.



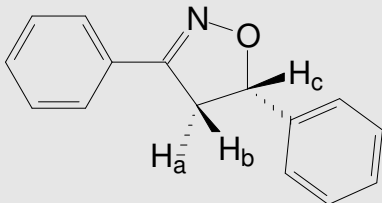
Esquema 3: Síntese de isoxazolina 3,5-dissubstituída.

Kateley e colaboradores¹³ fizeram estudos de modelagem molecular no qual mostraram os valores dos estados de transição para produzir os regioisômeros 3,4 e 3,5-isoxazolínicos obtidos da reação entre o estireno e benzaldeído oxima. Os resultados mostraram que a 3,5-isoxazolina é 3 kcal/mol mais estável que a 3,4-isoxazolina. Esta diferença pode ser atribuída às interações estéricas desfavoráveis entre os dois grupos fenila na 3,4-isoxazolina.

Kateley e colaboradores¹³ fizeram simulação dos deslocamentos em RMN ¹H para a isoxazolina 3,4-dissubstituída e 3,5-dissubstituída. Os deslocamentos obtidos pelo simulador 2,0 ACD/HNMR e aproximação pela eletronegatividade do oxigênio foram: para a isoxazolina 3,4-dissubstituída o hidrogênio ligado ao carbono C-4 um duplo dubleto em 4,5 ppm e para os dois hidrogênios ligados ao C-5 dois duplos dubletos em 5,1 ppm. Na simulação para a isoxazolina 3,5-dissubstituída observou-se em 3,4 ppm e 3,8 ppm dois duplos dubletos referentes aos hidrogênios ligados ao C-4 e em 5,7 ppm um duplo dubleto referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-5.

Kateley e colaboradores¹³ realizaram a cicloadição 1,3-dipolar entre a 4-feniloxima e estireno (Esquema 3) e os dados obtidos por RMN ¹H estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1: Dados espectroscópicos da 3,5-difenilisoxazolina

	
H Aromáticos	δ 7 ppm e 8 ppm
H _a	δ 3,346 ppm, dd, 1H, $^2J_{ab} = 16,4$ Hz, $^3J_{ac} = 8,4$ Hz
H _b	δ 3,783 ppm, dd, 1H, $^2J_{ab} = 16,4$ Hz, $^3J_{bc} = 11,2$ Hz
H _c	δ 5,741 ppm, dd, 1H, $^3J_{bc} = 11,2$ Hz, $^3J_{ac} = 8,4$ Hz

Também foi realizado análise dos orbitais moleculares de fronteira, de acordo com a divulgação de Houk *et al*, possibilitando um melhor entendimento da regioseletividade da reação.

A figura 8 apresenta os orbitais de fronteira e os coeficientes de Fukui da 3,4 e 3,5-difenilisoxazolina e pode-se observar que as interações HOMO do dipolo e LUMO do dipolarófilo e a magnitudes dos coeficientes favorecem a formação da 3,5-difenilisoxazolina (a) e desfavorecem a formação da 3,4-difenilisoxazolina (c).

Somente o cicloaduto isoxazolínico 3,5-dissubstituído foi observado. O rendimento médio da reação ficou em 56%.

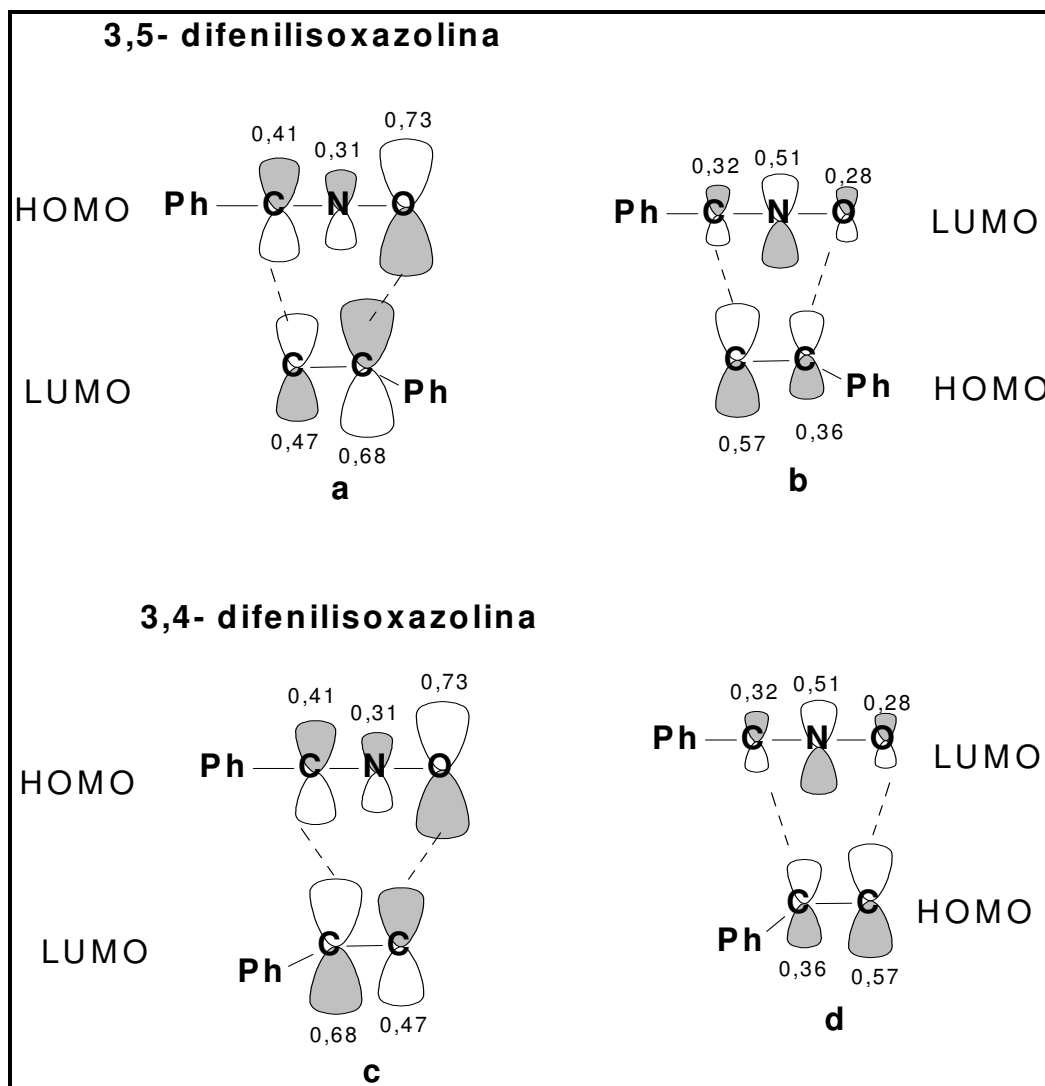
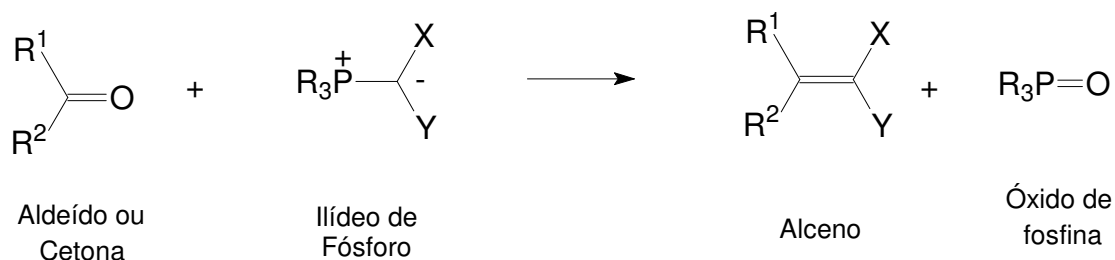


Figura 8: Representação dos orbitais de fronteira da 3,4 e 3,5-difenilisoxazolininas.

1.5 PREPARAÇÃO DE DIPOLARÓFILOS. REAÇÃO DE WITTIG.

Na preparação de dipolarófilos diferentes métodos sintéticos podem ser utilizados. Para a síntese de dipolarófilos vinilbenzênicos a melhor escolha é o protocolo de Wittig. A estratégia de síntese de alcenos através da metodologia de Wittig tem por finalidade a conversão de aldeídos e cetonas em alcenos. Essa transformação química acontece através da ação de espécies nucleofílicas de fósforo, ílideo de fósforo, os quais reagem com o respectivo composto carbonílico.

O Esquema 4 descreve simplificadamente a reação de Wittig e os seus componentes.

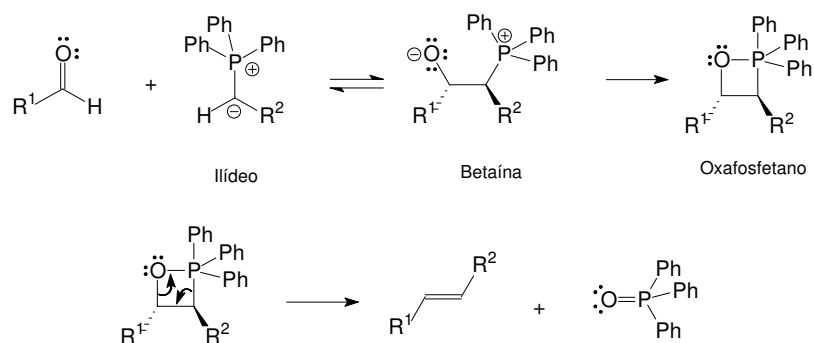


Esquema 4: Esquema genérico da reação de Wittig.

Este método de olefinação tem sido reconhecido devido a sua simplicidade, conveniência, eficiência e efetivo controle estereoquímico¹⁴.

Controlando o tipo de íldeo, o tipo de composto carbonílico e as condições de reação é possível obter alta seletividade. Íldeos ligados a substituintes com forte conjugação (ex. COOMe, CN ou SO₂Ph) são chamados íldeos estabilizados e produzem preferencialmente isômeros *E*. Íldeos ligados a grupos fenila ou alila são semi-estabilizados e produzem tanto isômero *Z* como isômero *E*. Os íldeos não estabilizados produzem preferencialmente isômeros *Z*.

No Esquema 5 é demonstrado que a adição do íldeo ao grupo carbonila é mediada pelo intermediário dipolar denominado betaína, que se fecha num intermediário cíclico de quatro membros e se decompõe rapidamente produzindo alceno e óxido de trifenilfosfina.



Esquema 5: Mecanismo da reação de Wittig.

3. CRISTAIS LÍQUIDOS POLIMÉRICOS DE CADEIA LATERAL (CLPCL).

Os primeiros cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral (CLPCL) foram sintetizados em 1978 por H. Finkelmann e colaboradores¹⁵ e despertaram muito a atenção dos químicos e físicos.

CLPCL são macromoléculas que possuem grupos laterais com propriedades mesogênicas que combinada com a cadeia polimérica possibilita o surgimento de propriedades físicas e químicas diferenciadas em relação aos CL.

Um dos primeiros trabalhos de CLPCL tendo poliacrilato na cadeia polimérica foi realizado por Portugall e colaboradores¹⁶. Nesse trabalho os autores descreveram a síntese e caracterização dos mesmos e os compararam com os seus correspondentes CLPCL que possuíam polimetacrilato como cadeia polimérica.

Nas Tabelas 2 e 3 podem-se observar as temperaturas de transição das fases dos monômeros e homopolímeros e as massas moleculares médias dos homopolímeros.

Tabela 2. Temperaturas de transição dos monômeros acrílicos 1-6.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ 1-5 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ 6			
Entrada	n	R	Temperaturas de transição (°C)
1a	2	CN	C 111 I
1b	6	CN	C 72 I
2	6	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	C 96 N 258 I
3a	2	$\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	C 110 N 252 I
3b	6	$\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	C 94 N 233 I
4a	2	OCH_3	C 92 I
4b	6	OCH_3	C 53 I
5a	2	OC_6H_{13}	C 75 I
5b	6	OC_6H_{13}	C 56 N 63 I
6	-	-	C 140 N 173 I

C – Cristal; N – Nemático; I – Isotrópico.

Tabela 3: Temperaturas de transição das fases e massa molecular média dos polímeros **7–16**.

Monômero	Polímero	Temperaturas de transição (°C)	Mn (g/mol)
1a	7a	T _g 63 N 93 I	-
1a	7b	T _g 75 N 110 I	1.800
1b	8a	T _g 25 N 109 I	2.700
1b	8b	T _g 33 N 133 I	20.000
2	9	T _g 56 C ₁ 110 C ₂ 118 S 138 N 257 I	-
3a	10	T _g 72 N 267 I	-
3b	11	T _g 35 N 211 I	-
4a	12a	T _g 53 N 100 I	4.500
4a	12b	T _g 59 N 144 I	14.000
4a	12c	T _g 62 N 116 I	39.000
4b	13a	T _g 22 S 90 N 109 I	2.500
4b	13b	T _g 35 S 97 N 123 I	43.000
5a	14	T _g 78 S 188 I	20.000
5b	15	T _g 28 S 130 I	21.000
6	16	T _g 103 lc 129 I	-

T_g - Transição vítrea; C – Cristal; S – Esmético; N – Nemático; I – Isotrópico; lc – amostra birefringente.

Portugall e colaboradores também sintetizaram copolímeros reagindo os monômeros **1b**, **3a**, **3b** e **6** com o monômero **2** e chegaram as seguintes conclusões:

a) Quando o grupo mesogênico é ligado à cadeia polimérica através de um grupo espaçador o CLPCL apresenta fases líquido-cristalinas similares aos CLPCL de baixa massa molecular.

b) O comportamento da fase do CLPCL depende da massa molecular. Com o aumento da massa molecular as temperaturas de transição se deslocam para temperaturas maiores e aumentam sua faixa de existência. O deslocamento das temperaturas é maior na transição da mesofase nemática-líquido isotrópico do que da transição vítrea.

c) Os copolímeros apresentaram na sua maioria mesofase esmética com uma ampla faixa de existência.

Pode-se destacar que ao comparar os monômeros com os seus polímeros correspondentes a polimerização possibilitou uma diminuição nas temperaturas de transição das mesofases. Para os monômeros que não apresentaram comportamento líquido-cristalino ocorreu o aparecimento de mesofases nemáticas e aqueles que já possuíam mesofase nemática ocorreu à formação de mesofases mais organizadas.

Os autores realizaram um comparativo de alguns poliacrilatos líquido-cristalinos com polimetacrilatos correspondentes (Tabela 4) e observaram que as temperaturas de transição vítrea dos poliacrilatos eram menores (T_g 25°C - 78°C) que as temperaturas de transição vítrea dos polimetacrilatos (T_g 47°C - 97 °C).

A T_g dos CLPCL foram diretamente influenciadas pelo comprimento do grupo espaçador. Foi observado que quanto menor o grupo espaçador maior a T_g .

Para CLPCL com grupo espaçador longo a T_g é principalmente influenciada pelo grupo mesogênico.

Polímeros derivados de acrilatos e metacrilatos correspondentes podem possuir ocasionalmente diferentes mesofases. Por exemplo, o poliacrilato **7** apresenta mesofase nemática enquanto o polimetacrilato correspondente é amorfo, o poliacrilato **13** apresenta mesofase nemática e esmética e o polimetacrilato correspondente apresenta somente mesofase nemática.

O mesmo comportamento foi observado em CLPCL com polisiloxanos na cadeia polimérica.

Estes resultados permitiram testar a hipótese de que grupos espaçadores flexíveis possibilitam um desacoplamento do movimento do grupo mesogênico no CLPCL e a cadeia polimérica levando a formação do cristal líquido polimérico.

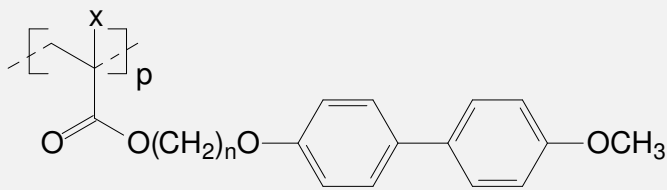
Tabela 4: Dados comparativos entre poliacrilatos e polimetacrilatos líquido-cristalinos.

$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}^1-\text{C}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}^2 \\ \end{array}$				
n	R²	Poliacrilatos R¹ = H		Polimetacrilatos R¹ = CH₃
		<i>entrada</i>	<i>Temperatura de transição (°C)</i>	<i>Temperatura de transição (°C)</i>
2	CN	7b	T _g 75 N 110 I	T _g - I ^a
2	OCH ₃	12c	T _g 62 N 116 I	T _g 97 N 120 I
6	OCH ₃	13b	T _g 35 S 97 N 123 I	T _g 47 N 111 I
2	OC ₆ H ₁₃	14	T _g 78 S 188 I	T _g 67 N 180 I
6	OC ₆ H ₁₃	15	T _g 28 S 130 I	T _g 47 N 115 I

a) Polímero amorfo, T_g não detectada; T_g - transição vítrea; S- mesofase esmética; N- mesofase nemática; I- líquido isotrópico.

Com o objetivo de estudar a influência da flexibilidade do grupo espaçador nas propriedades líquido-cristalinas do CLPCL, Aileen A. Craig e Corrie T. Imrie¹⁷ sintetizaram uma série de poliacrilatos com diferentes números de grupos metilênicos (n= 3-12) no grupo espaçador (Tabela 5) e compararam com polimetacrilatos correspondentes.

Os autores verificaram que o aumento do comprimento do grupo espaçador diminui a T_g até um determinado limite e o limite mínimo ocorre devido à plastificação do grupo mesogênico lateral com a cadeia polimérica.

Tabela 5: Dados dos CLPCL poliacrilatos de acordo com Imrie.¹⁴


n	Temperaturas de transição (°C)	Mn (g/mol)
3	T _g - SmA 156 I	9.600
4	T _g 110 SmA 148 I	10.300
5	T _g 88 E 143 SmA 156 I	13.000
6	T _g 77 E 128 SmA 145 I	12.900
7	T _g 57 E 107 SmA 145 I	7.600
8	T _g 56 E 101 SmA 135 I	7.900
9	T _g - E 127 SmA 133 I	8.800
10	T _g - E 125 SmA 137 I	7.800
11	T _g 48 E 132 SmA 144 I	8.600
12	T _g 51 SmA 132 I	6.500

T_g- transição vítrea; E- cristal E ; SmA- mesofase esmética A; I- líquido isotrópico.

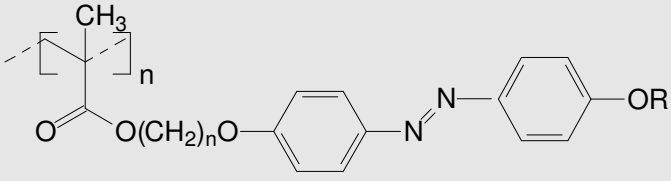
Ao comparar os poliacrilatos com seus correspondentes polimetacrilatos observaram que a estrutura da mesofase gerada pelo CLPCL influenciava na T_g.

Os CLPCL que exibem mesofases esméticas tendem a possuir T_g maior que os CLPCL que possuem arranjos interdigitais, devido ao melhor empacotamento das moléculas.

Quanto às temperaturas de clareamento não foi observado aumento da temperatura com o aumento do comprimento dos grupos espaçadores; Este comportamento foi explicado considerando que nos CLPCL 4-metoxibifenil baseados em poliacrilatos a temperatura de clareamento é controlada pela entropia e nos CLPCL 4-cianobifenil com mesofase interdigitais a temperatura de clareamento é controlada pela interação entre as unidades 4-cianobifenil.

Pratik R. Patel e Jayrang S. Dave¹⁸ relataram a síntese de seis polimetacrilatos ligados através de grupos espaçadores oxitetrametilenos e oxihexametilenos que por sua vez foram ligados a um núcleo azobenzênico com grupos terminais isobutílica, isoamila ou *n*-amila (Tabela 6).

Tabela 6: Polimetacrilatos azomesogênicos com grupos terminais ramificados.

			
n	R	Temperaturas de transição (°C)	Mn (g/mol)
4	isobutila	C 76 SmA 132 I	5056
6	isobutila	C 105 I	5789
4	isoamila	C 100 SmA 142 I	13.601
6	isoamila	C 72 SmA 105 I	5.810
4	<i>n</i> -amila	C 101 SmA 152 I	10.400
6	<i>n</i> -amila	C 86 N 119 SmA 132 I	7.135

Tg- transição vítrea; SmA- mesofase esméctica A; N – mesofase nemática; I– líquido isotrópico.

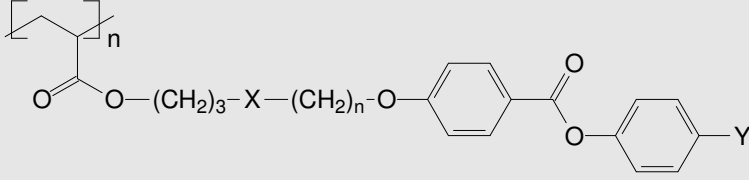
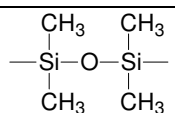
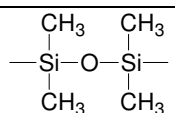
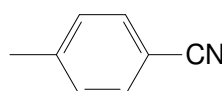
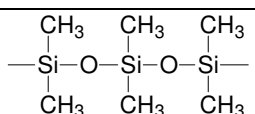
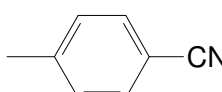
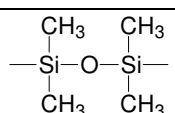
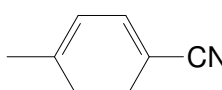
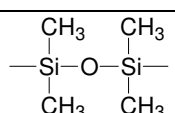
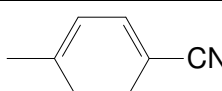
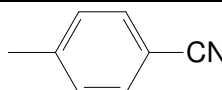
O crescente interesse de CLPCL com grupo azo na unidade mesogênica é devido a sua potencial aplicação em óptica não-linear, armazenamento óptico, mostradores eletro-óptico. A presença do grupo azobenzênico que ao ser exposto a radiação sofre uma isomerização *trans-cis* no grupo fotocromico induzindo a uma transição de fase e o polímero com metacrilato pode oferecer excelentes propriedades ópticas e grande momento dipolar permanente.

Observou-se em relação à série estudada uma diminuição das temperaturas de clareamento dos polímeros com o aumento do comprimento do grupo espaçador. Também se verificou que quando a razão entre o comprimento do grupo espaçador e o comprimento do grupo terminal é próxima a 1 aumenta a probabilidade de se obter somente mesofases esmécticas e que os CLPCL com os grupos terminais de cadeia normal apresentaram temperaturas de transição maiores devido ao menor impedimento estérico, facilitando os arranjos co-planares.

Pensando numa maior flexibilidade do grupo espaçador, a fim de possibilitar aplicações tecnológicas do CLPCL, Akiyama e colaboradores¹⁹ sintetizaram e estudaram a mobilidade do grupo mesogênico em função do aumento da flexibilidade do grupo espaçador pela introdução de unidades de siloxanos (Tabela 7). Tendo em vista que os mesmos conferem grande flexibilidade ao grupo lateral do CLPCL, desacoplando o movimento do grupo mesogênico em relação a cadeia polimérica e possibilitando um ordenamento anisotrópico e/ou uma mudança do diretor frente a um campo elétrico externo.

Concluiu-se que o siloxano é um espaçador que dá maior flexibilidade ao grupo lateral do CLPCL em relação aos espaçadores metilênicos e também diminui a T_g . Para alguns polímeros a excessiva mobilidade do espaçador com siloxanos impediu a formação de mesofases no núcleo rígido com dois anéis aromáticos.

Tabela 7: Temperaturas de transição dos CLPCL com siloxanos como espaçadores

			
X	n	Y	Temperaturas de transição
	3	CN	T_g 2 I
	3		T_g 10 S_A 278 I
	3		T_g -2 S_C ~150 S_A 210 I
	4		T_g 8 44 (C) 57 S_A 260 I
	5		T_g 5 S_A 281 I
--	8	CN	T_g 20 S_X 37 S_A 156 I
--	8		T_g 35 S_X 53 S_A 331 I

T_g – transição vítrea; I – líquido isotrópico; S_A – mesofase esmética A; S_C – mesofase esmética C; S_X – mesofase esmética desconhecida.

Quanto ao comportamento frente a um campo elétrico externo observou-se que o fator decisivo para uma resposta rápida é o tamanho do grupo mesogênico, ou seja, o grupo mesogênico deve ser o menor possível.

Akiyama e colaboradores²⁰ trabalharam com oligooxidoetileno como grupo espaçadores flexíveis e chegaram a conclusões similares as acima citadas para espaçadores siloxanos.

Na figura 9 podemos observar os conceitos do grupo em relação a espaçadores segmentados em CLPCL.

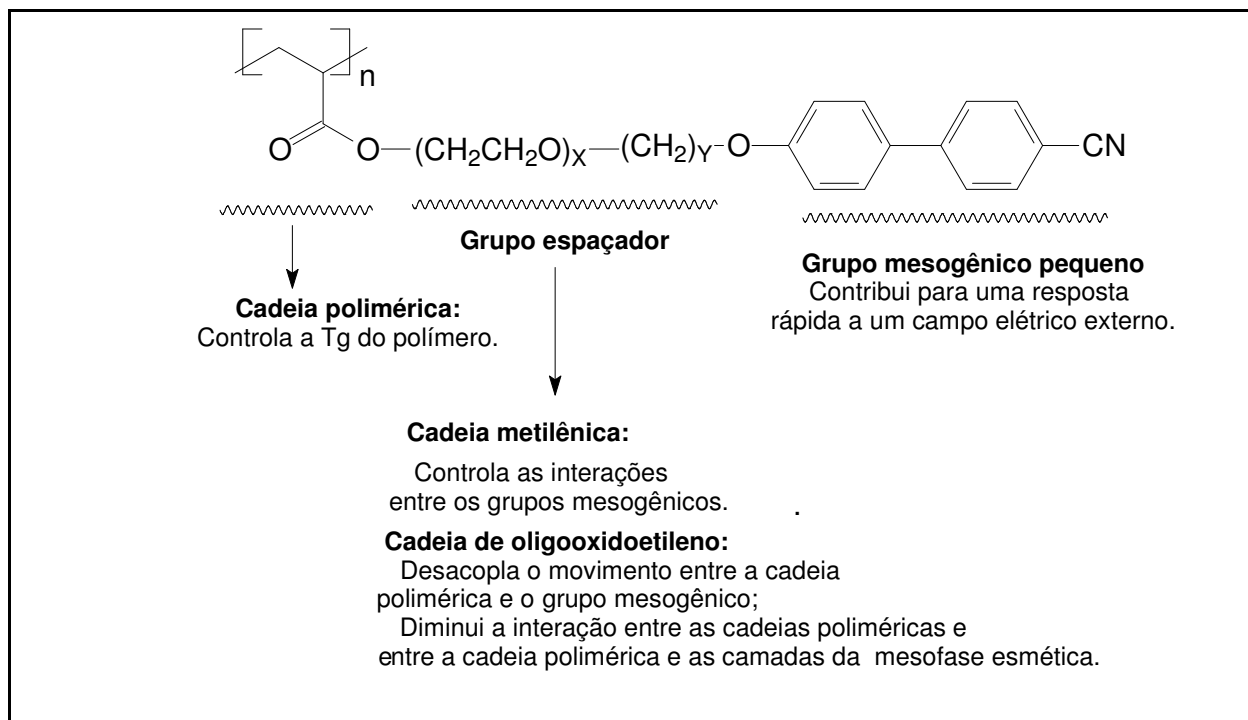


Figura 9: Conceito do grupo espaçador segmentado para CLPCL (P-xEO-C_y)

Recentemente Xiofang Chen e colaboradores²¹ sintetizaram e caracterizaram CLPCL alterando o comprimento do grupo espaçador com um grupo mesogênico do tipo banana e a cadeia polimérica formada por poliacrilatos ou polimetacrilatos.

Na Figura 10 pode-se observar a estrutura do CLPCL com grupo mesogênico do tipo banana.

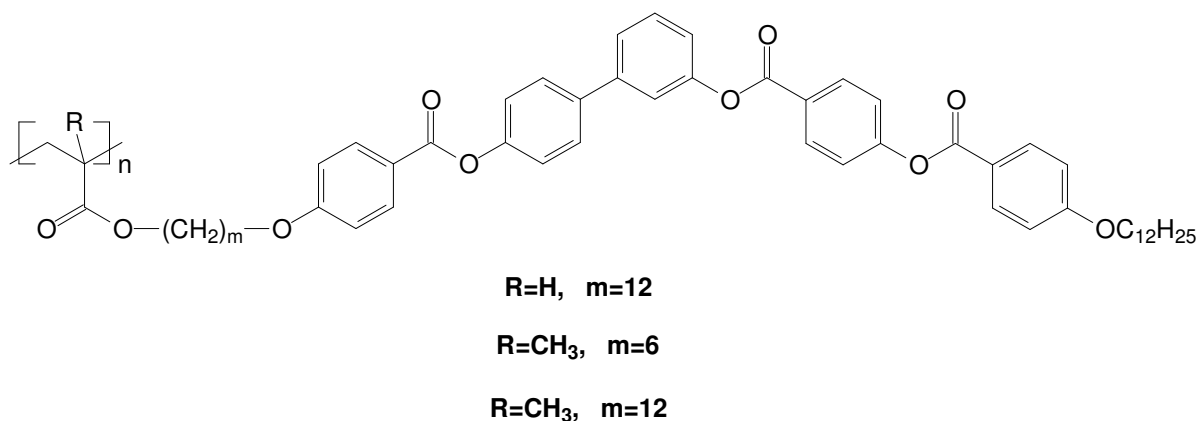


Figura 10: Estrutura química do CLPCL com grupo mesogênico do tipo banana

O CL do tipo banana possui uma estrutura molecular simétrica angular, e revela uma natureza quiral apesar de não possuir carbono assimétrico.

Sua natureza quiral é devido a sua estrutura angular que possibilita uma quebra de simetria na molécula.

As mesofases do tipo banana foram primeiramente identificadas como **B1 - B7** (**B** relaciona-se com banana, bumerangue, arco (bow) ou inclinado (bent)). Para uma melhor compreensão destas estruturas passou-se a denominá-las fase SmCP onde SmC significa mesofase esmética C e P significa polar.

Os polímeros foram produzidos utilizando dois métodos diferentes de polimerização: polimerização via radical livre (FRP) e polimerização por transferência atômica via radical (ATRP), onde o primeiro tipo é um método convencional e foi utilizado AIBN (azobisisobutironitrila) como iniciador radicalar e o segundo método foi utilizado brometo cuproso, PMDETA e EBP.

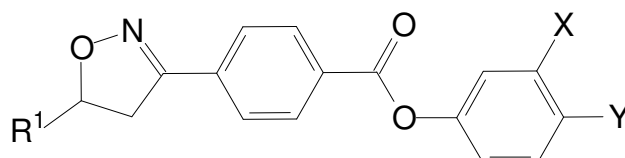
Xiofang Chen e colaboradores concluíram que os monômeros e polímeros sintetizados possuíam propriedades líquidas cristalinas do tipo SmCP e o ângulo do grupo mesogênico ficou entre 41° e 43°. Também realizaram estudos das propriedades eletro-ópticas e constataram que somente os CLPCL com baixa massa molecular apresentaram propriedades eletro-ópticas devido às baixas viscosidades.

Quanto a CLPCL onde a unidade mesogênica possui um grupo isoxazolinico pouco foi publicado na literatura científica.

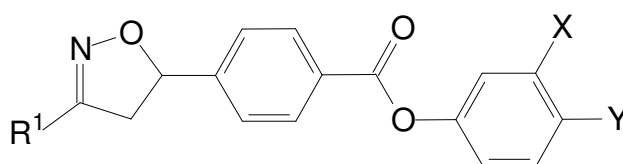
Um dos primeiros trabalhos que investigou as propriedades mesogênicas de moléculas que contenham a unidade 3,5-isoxazolinica foi realizado por Bezborodov e colaboradores²². Com o objetivo de sintetizar cristais líquidos com mesofase nemática e/ou esmética, baixando

as temperaturas de transição e ampliando sua faixa de existência (Figura 11), características verificadas em cristais líquidos (CL) que contêm grupos heterocíclicos não lineares tais como pirazóis, tiofenos, furanos e isoxazóis ligados na posição terminal do CL.

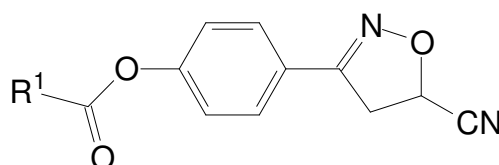
A presença dos heteroátomos aumenta o dipolo molecular e a anisotropia dielétrica do CL, parâmetros importantes para a síntese de novos compostos com aplicação em mostradores de CL.



- 17 a-** $R^1 = C_4H_9$; $X = H$; $Y = Et$.
b- $R^1 = C_5H_{11}$; $X = H$; $Y = Et$.
c- $R^1 = C_4H_9$; $X = F$; $Y = CN$.
d- $R^1 = C_5H_{11}$; $X = F$; $Y = CN$.
e- $R^1 = C_5H_{11}$; $X = H$; $Y = C_6H_4COOAm^*$.
f- $R^1 = C_5H_{11}$; $X = H$; $Y = COOOct^*$.



- 18 a-** $R^1 = C_5H_{11}$; $X = F$; $Y = C_6H_4COOAm^*$.
b- $R^1 = C_5H_{11}$; $X = F$; $Y = CN$.



- 19 a-** $R^1 = C_8H_{17}OC_6H_4$.
b- $R^1 = C_9H_{19}OC_6H_4$.
c- $R^1 = C_5H_{11}OC_6H_{10}$.

Figura 11: Cristais líquidos com isoxazolininas como grupo terminal.

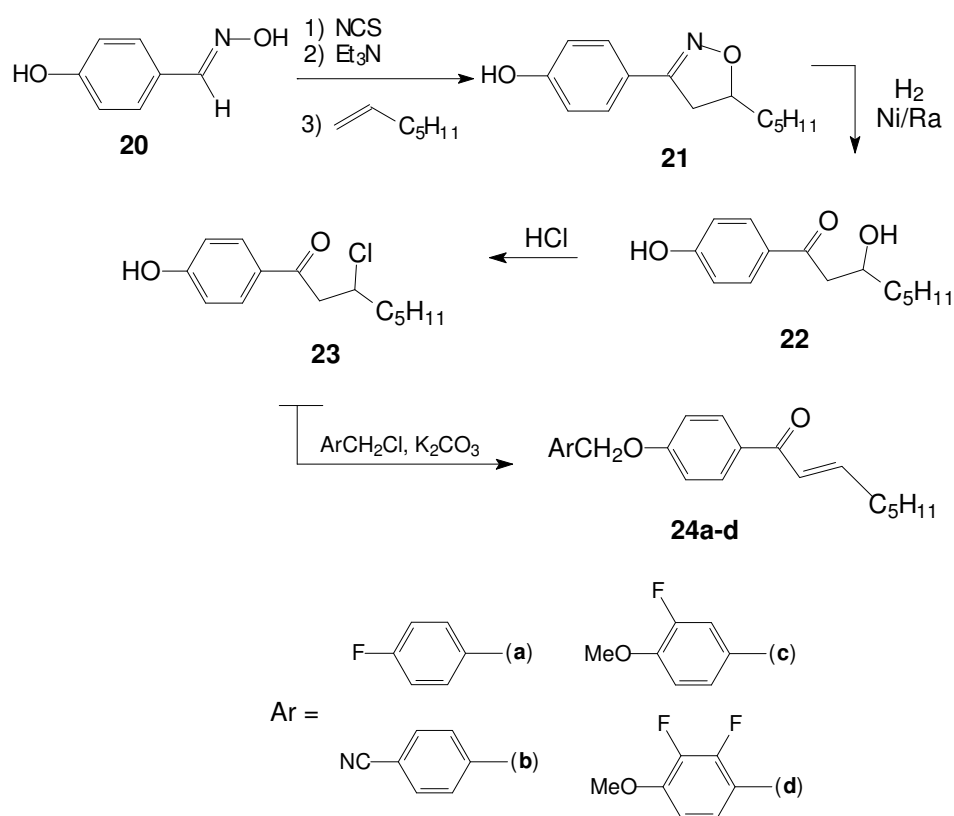
Os compostos sintetizados apresentaram na sua maioria mesofase esméctica A exceto os compostos **17c** e **17d** que apresentaram mesofase nemática, e **17e**, **17f** e **18b** que não apresentaram mesofase líquido-cristalina.

Investigações eletro-ópticas e parâmetros dinâmicos em mistura de CL contendo os cianoderivados **17d**, **18b** e **19c** demonstraram que estes compostos podem ser usados com sucesso em misturas de cristais líquidos para mostradores de CL nemáticos.

V. N. Kovganko e N. N. Kovganko¹¹ sintetizaram benziléteres substituídos e utilizaram a abertura do anel isoxazolínico a fim de introduzir grupos funcionais na cadeia lateral da molécula (Esquema 6).

Os autores não observaram propriedades liquido-cristalinas nos compostos **24a-d** e concluíram que isto ocorreu devido ao número insuficiente de anéis no núcleo rígido, mas que os compostos **24a-d** possuem uma estrutura típica de cristal líquido nemático podendo ser utilizados como aditivos isotrópicos para misturas de CL nemático.

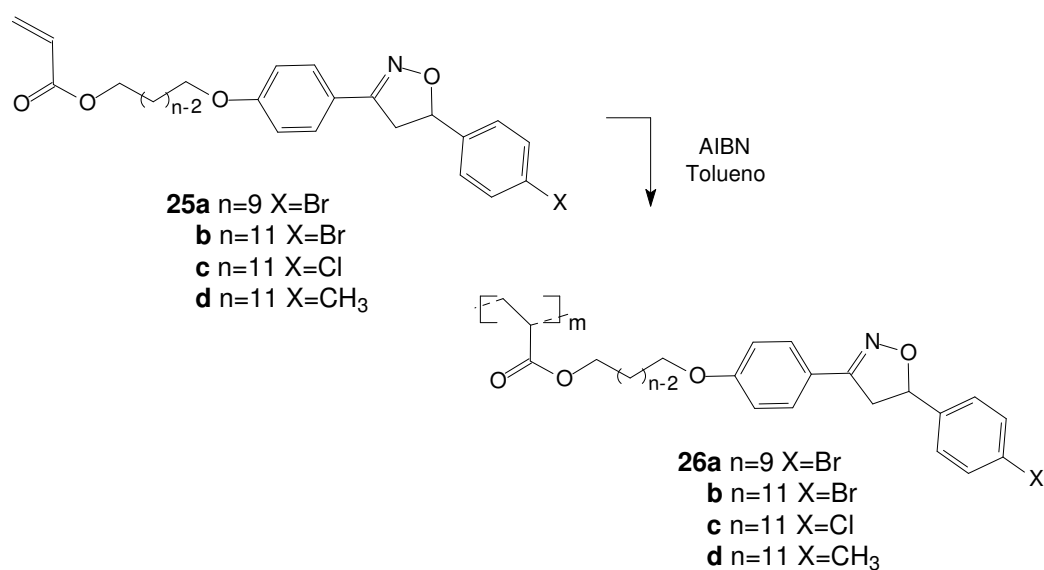
Em outro trabalho Kovganko²³ sintetizou duas séries de 5-alkil-5-arylisoaxazol oxidando o anel isoxazolínico e produziram CL esméticos.



Esquema 6: Síntese de benzilariléteres mesogênicos.

Os primeiros a sintetizarem CLPCL com a isoxazolina 3,5-dissubstituída como grupo mesogênico lateral foi o nosso grupo de pesquisa.

A síntese foi objeto de publicação na revista *Polymer Bulletin*⁴. Cicloadições 1,3-Dipolar de óxidos de nitrila foram usadas com sucesso para produzir CLPCL tendo isoxazolininas nos grupos laterais das cadeias poliméricas e como parte integrante dos núcleos rígidos dos grupos mesogênicos. Os homopolímeros foram sintetizados através de polimerização radicalar com rendimentos de 60-85% (Esquema 7).



Esquema 7: Polimerização do monômero isoxazolínico 3,5-dissubstituído **25a-d**.

As propriedades líquido-cristalinas dos monômeros **25a-d** e homopolímeros **26a-d** foram estudados por análise de DSC e POM (Microscopia de luz polarizada). Os monômeros **25a-d** não apresentaram propriedades líquido-cristalinas e os polímeros **26a-d** apresentaram mesofase nemática (Tabela 8).

As faixas de existência das mesofases mostraram-se dependente do tamanho do grupo espaçador, assim como do grupo terminal ligado à unidade mesogênica. O bromo como grupo terminal demonstrou maior eficiência em estabilizar a mesofase nemática, diminuindo a T_g para os homopolímeros baseados em isoxazolininas 3,5-dissubstituídas. O efeito da massa molar média do homopolímero na estabilidade do cristal líquido também foi observado.

Tabela 8: Parâmetros térmicos dos homopolímeros **26a-d**.

Polímero	T _g (°C)	N	T _i (°C)	ΔT (°C)	ΔH _i (J/g)	Mn (g/mol)
26a	9,6	•	70,4	60,8	8,8	6.857
26b₁	2,5	•	82,4	79,9	23,3	4.059
26b₂	a	•	90,7	41,5 ^a	25,2	8.804
26c	16,5	•	72,1	55,6	16,3	5.517
26d	21,4	•	83,4	62,0	24,4	4.033

T_g – temperatura da transição vítrea; N – mesofase nemática;
T_i – temperatura de isotropização; a – T_g 49,8°C N 91,3°C I.

3. OBJETIVOS

Considerando os resultados obtidos em trabalhos anteriores, o presente trabalho de mestrado tem como objetivo geral, a síntese e a caracterização térmica e estrutural de novos materiais com propriedades líquido-cristalinas. Os novos compostos mesogênicos apresentam anéis aromáticos unidos pelo sistema pentacíclico isoxazolínico.

3.1. SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS POLIMÉRICOS

A Figura 12 descreve a estrutura geral das moléculas alvos de síntese e caracterização. As unidades estruturais básicas necessárias para a potencialidade de cristal líquido são representadas pelas unidades acrilato-**A**, grupo espaçador-**B**, grupo carboxila-**C** e o sistema 3,5-isoxazolínico-**D**. A polimerização será executada com a finalidade de estabelecer um estudo comparativo das propriedades líquido-cristalinas com os parâmetros estruturais introduzidos.

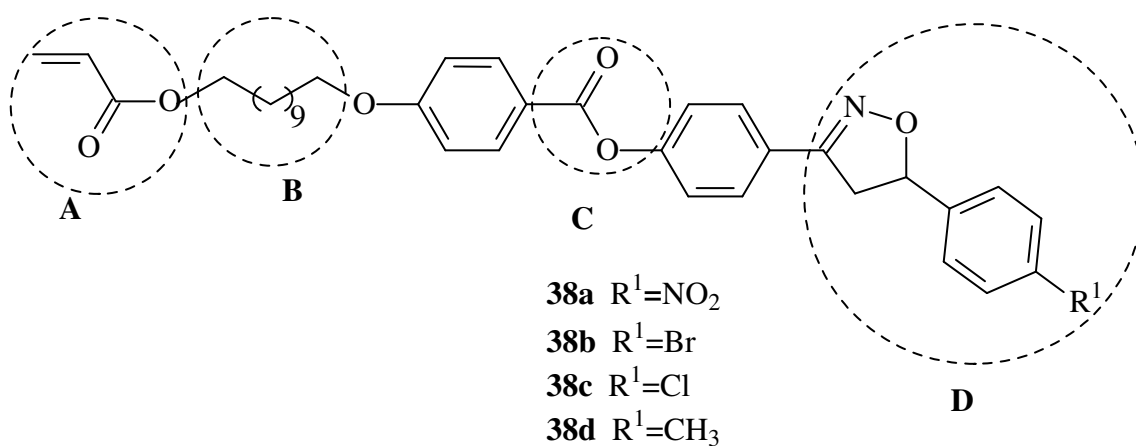


Figura 12. Estrutura geral do cristal líquido (monômero)

3.2. SÍNTESE DE CRISTAL LÍQUIDO NÃO-POLIMÉRICO (CLNP).

A preparação de compostos não poliméricos análogos aos compostos **38a-d** é um outro objetivo deste trabalho. A síntese do composto **40** com potencial líquido-cristalino contendo o grupo lateral-A, o grupo carboxila-B e o sistema 3,5-isoxazólico-C (Figura 13) é uma oportunidade de estabelecer um comparativo com a série de monômeros **38a-d**.

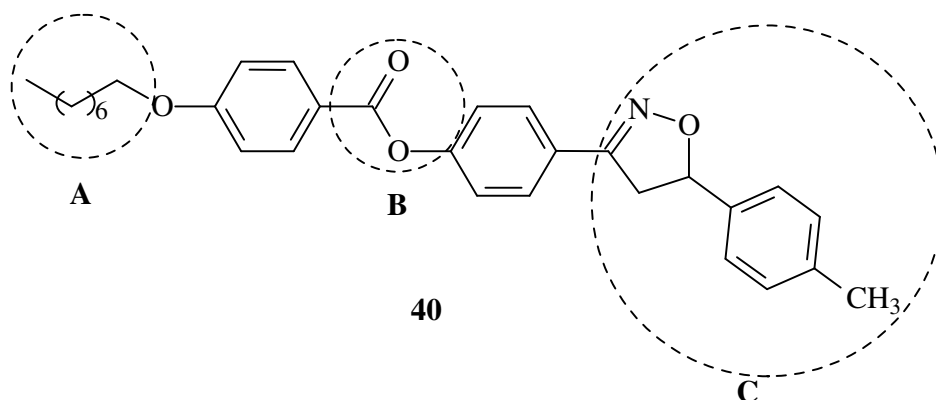
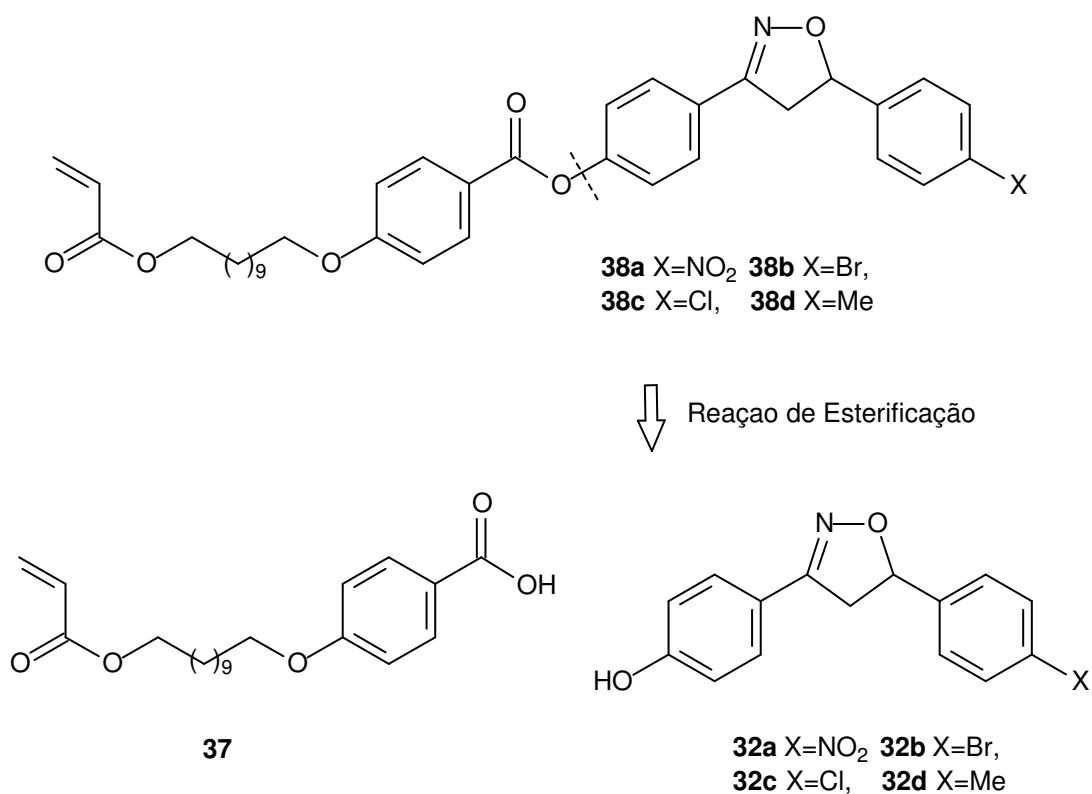


Figura 13. Estrutura geral do cristal líquido não polimérico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SÍNTESE CONVERGENTE DOS MONÔMEROS 38a-d.

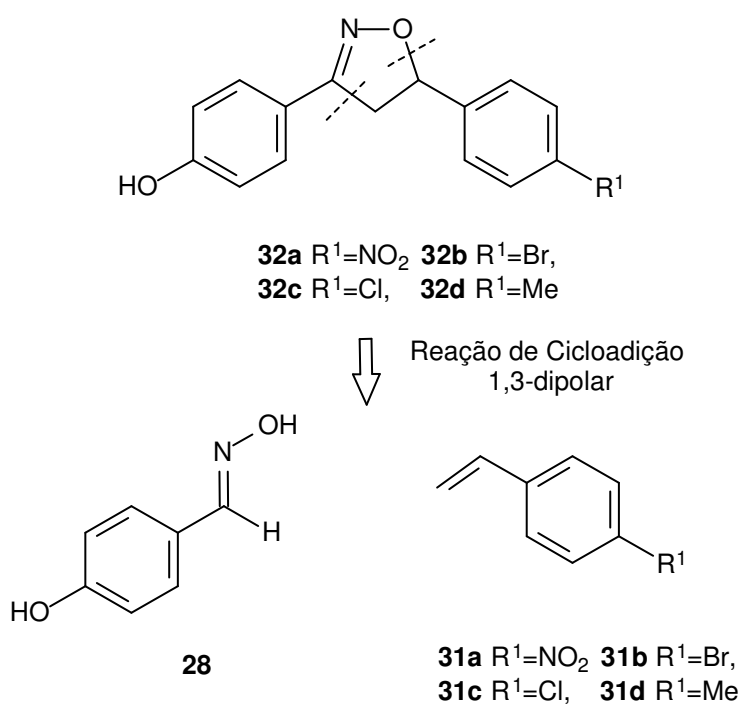
A preparação dos compostos alvos monoméricos segue uma rota sintética de natureza convergente. A desconexão de **38a-d** (Esquema 8) leva aos intermediários avançados **37** e **32a-d**, através da reação de esterificação.



Esquema 8: Análise retrossintética dos monômeros **38a-d** (Parte A).

Desconexões posteriores (Esquema 9) do intermediário **32a-d** via cicloadição 1,3 dipolar sugerem como materiais de partida a oxima **28** e os vinilbenzenos **31a-d** com substituinte R¹ em posição *para* do anel aromático.

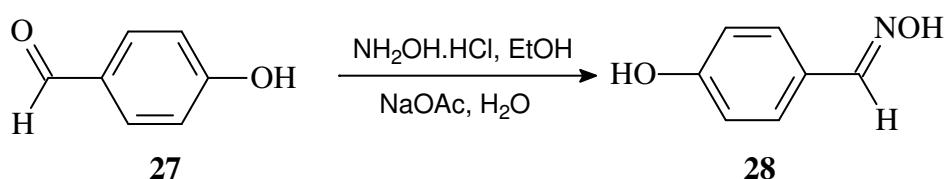
A oxima **28** deriva do *p*-hidroxibenzaldeído **27**, enquanto que os vinilbenzenos **31a-d** são materiais comerciais e podem ser produzidos pela olefinação de Wittig.



Esquema 9: Análise retrossintética dos monômeros **32a-d** (Parte B).

4.1.1 Síntese da oxima 28

O Esquema 10 descreve a síntese da oxima **28**. A rota de síntese iniciou pela preparação do *p*-hidroxibenzaldeído oxima **28** a partir da reação de adição nucleofílica, reagindo cloridrato de hidroxilamina com *p*-hidroxibenzaldeído comercial (**27**). Obteve-se um sólido amarelo com rendimento de 77%, totalmente solúvel em água.



Esquema 10: Preparação da oxima **28**.

A caracterização do composto foi realizada através das técnicas espectrais de ressonância magnética nuclear - RMN ^1H , RMN ^{13}C e infravermelho (IV).

Do espectro de RMN ^1H , conforme Figura 14, observou-se um singlete em 8,1 ppm referente ao hidrogênio da oxima, dois sinais alargados em 8,0-9,0 ppm referentes aos grupos hidroxilas ligados ao anel benzênico e ao nitrogênio e dois dubletos em 6,9 ppm e 7,4 ppm com as constantes de acoplamento iguais a 8,7 Hz referentes aos hidrogênios do anel aromático. No IV observou-se o desaparecimento do sinal da carbonila entre 1660 e 1820 cm^{-1} .

No espectro de RMN ^{13}C , conforme Figura 15, são observados os quatro picos típicos dos carbonos do anel aromático e um pico do carbono da oxima em 151,6 ppm.

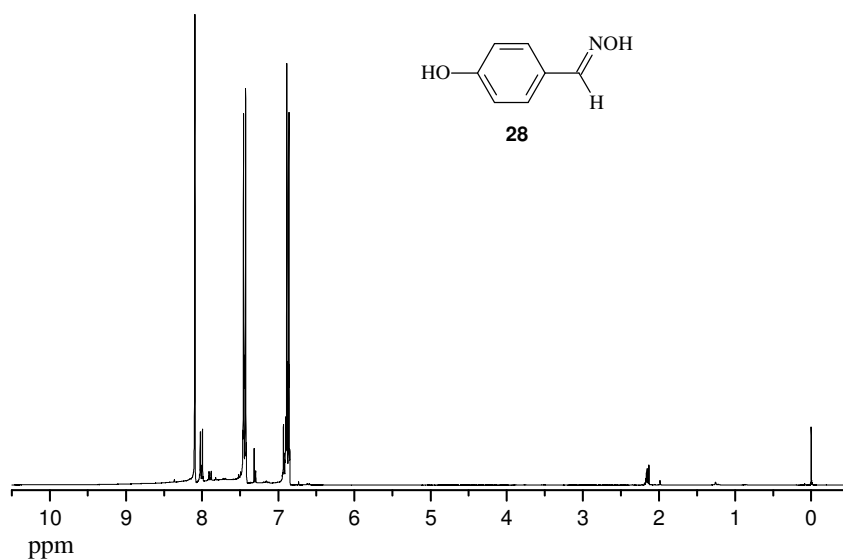


Figura 14: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, D_2O) da oxima **28**.

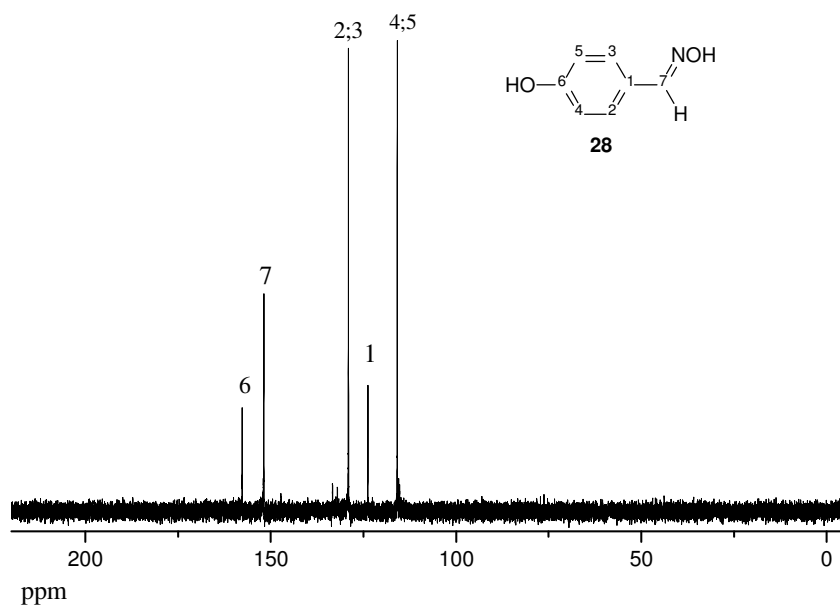
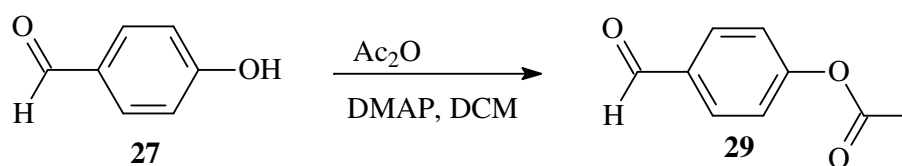


Figura 15: Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, D_2O) do composto **28**

Devido às dificuldades de isolamento do produto **28** da solução aquosa, resolveu-se diminuir a polaridade da oxima protegendo o grupo hidroxila do *p*-hidroxibenzaldeído (**27**) na forma de acetato de 4-hidroxifenila (**29**).

A primeira tentativa de acetilação foi realizada conforme o método descrito por Rajive Gupta e colaboradores²⁴ utilizando a tecnologia de microondas. A reação apresentou um baixíssimo rendimento e decomposição do material de partida. Partiu-se então para o método descrito por Vorbrüggen e colaboradores²⁵ (Esquema 11). Neste protocolo é utilizada a estratégia de proteção mediada pelo DMAP. Assim, a exposição de **27** a uma solução de anidrido acético, DMAP e diclorometano possibilitaram a obtenção de um óleo de cor amarelo claro com rendimento de 71%.



Esquema 11. Proteção do grupo hidroxila do *p*-Hidroxibenzaldeído.

A caracterização do produto foi realizada por RMN ¹H (Figura 16), RMN ¹³C (Figura 17) e infravermelho (IV). No espectro de RMN de ¹H observou-se um singlete em 10,0 ppm referente ao hidrogênio do grupo aldeído, dois dubletos em 7,9 ppm e 7,3 ppm referentes aos hidrogênios do anel aromático e em 2,3 ppm um singlete cuja integração indica 3 hidrogênios referente a metila do grupo protetor. No espectro de IV observaram-se duas bandas na região da carbonila em 1701 cm⁻¹ e 1755 cm⁻¹ associadas ao grupo C=O das carbonilas do aldeído e do acetato, respectivamente.

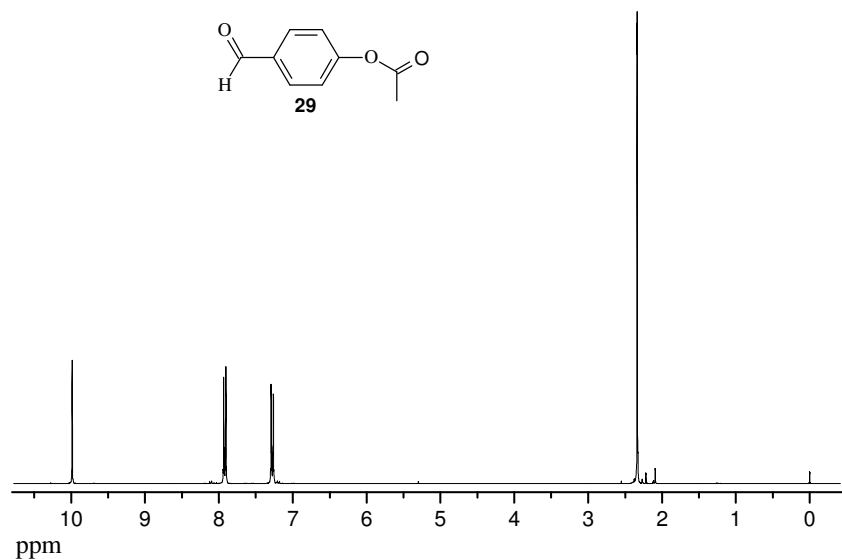


Figura 16: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do aldeído protegido **29**.

No espectro de RMN ^{13}C são observados novos picos em 21,0ppm, 168,6ppm e 190,9ppm atribuídos ao grupo metila e aos dois carbonos das carbonilas, éster e aldeído, respectivamente. Os outros 4 picos pertencem aos carbonos do anel aromático.

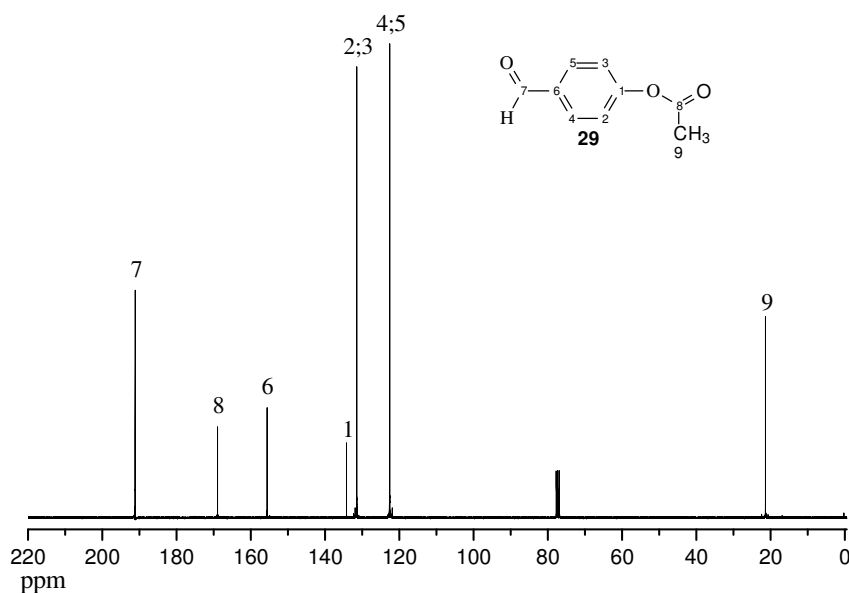
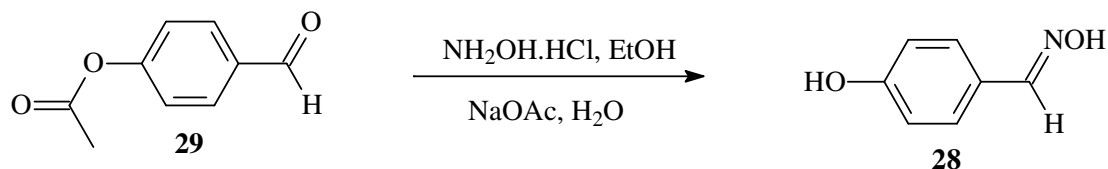


Figura 17: Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) do aldeído protegido **29**

Na seqüência partiu-se para a preparação da oxima **28** (Esquema 12) utilizando o aldeído protegido **29** com hidroxilamina em etanol e acetato de sódio como base. O produto **28** foi obtido com rendimento de 92%.



Esquema 12: Preparação da Oxima **28**.

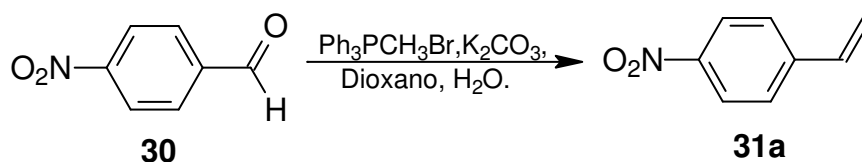
Na caracterização por RMN ¹H observou-se a formação da oxima conforme descrição anterior e a ausência do grupo protetor. O desaparecimento do grupo acetato foi observado no espectro de hidrogênio, de acordo com a Figura 14. A remoção do grupo protetor ocorreu durante a síntese da oxima devido às condições do meio reacional e ao modo de término da reação. Foram realizados outros experimentos com a remoção dos solventes sob pressão reduzida. O material sólido obtido foi analisado e confirmado como sendo o composto **28**.

4.1.2. Síntese de estireno *p*-substituído.

Os dipolarófilos necessários para a reação de cicloadição [3+2] podem ser sintetizados e/ou são disponíveis comercialmente (**31a**=NO₂, **31b**=Br, **31c**=Cl, **31d**=Me). Assim, o intermediário *p*-nitroestireno **31a** foi produzido via reação de Wittig, enquanto que os estirenos **31b-d** foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich.

Desse modo, o composto *p*-nitroestireno (**31a**) (Esquema 13) foi preparado a partir do *p*-nitrobenzaldeído **30** via reação de Wittig.

A reação do aldeído **30** com o ílide de fósforo obtido da reação do brometo de metiltrifenilfosfônio na presença de carbonato de potássio, produz o respectivo estireno **31a**. O produto líquido amarelado foi purificado por cromatografia em coluna com acetato de etila e hexano (2/98) com rendimento de 51%.



Esquema 13: Síntese de *p*-nitroestireno (**31a**).

Na Figura 18, referente ao espectro de ^1H do composto **31a**, pode-se observar o desaparecimento do singlete em 10,0 ppm confirmando a perda do grupo aldeído, os sinais referentes aos hidrogênios do anel aromático em 7,9 ppm e 7,5 ppm, a presença de um duplo dubleto em 6,7 ppm com $J_{\text{cis}}=10,8$ Hz e $J_{\text{trans}}=17,7$ Hz, um dubleto em 5,9 ppm com $J_{\text{trans}}=17,7$ Hz e mais um dubleto em 5,4 ppm com $J_{\text{cis}}=10,8$ Hz confirmando a formação da dupla ligação do alceno.

Na figura 19 referente ao espectro de ^{13}C pode-se observar os quatro picos referentes aos carbonos do anel aromático e em 117,8 ppm e 134,7 ppm os picos referentes aos carbonos da dupla ligação do alceno.

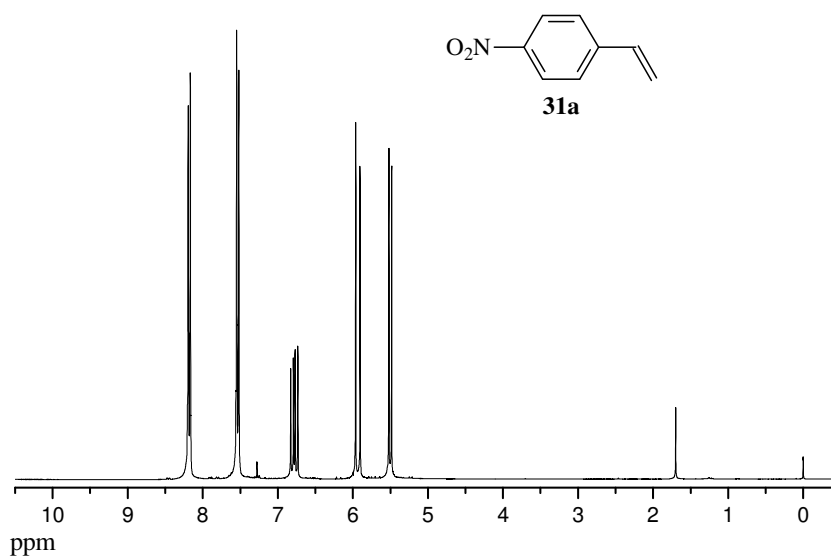


Figura 18: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do *p*-nitroestireno **31a**

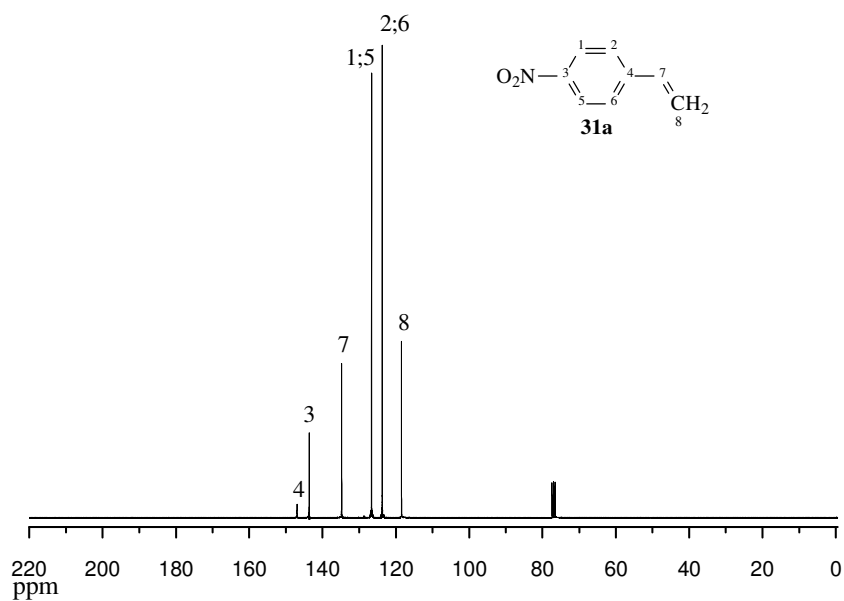


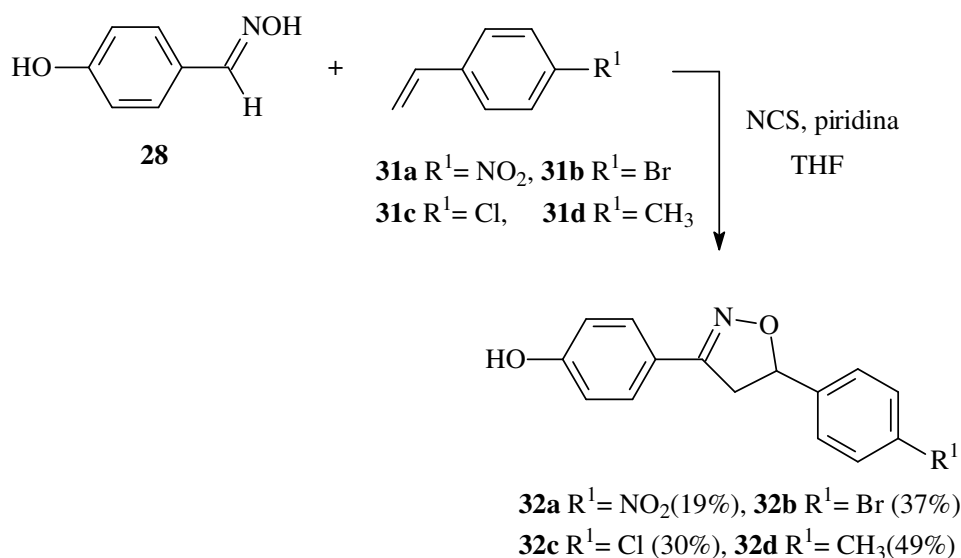
Figura 19: Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) do *p*-nitroestireno **31a**

Quanto ao espectro de infra-vermelho (IV) observou-se o desaparecimento da banda da carbonila entre $1660\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$ e uma banda referente ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ do grupo alceno em 1701 cm^{-1} .

4.1.4. Síntese das isoxazolinas 32a-d.

Estabelecida a preparação do estireno adequadamente substituído, partiu-se para a preparação das isoxazolinas correspondentes¹³. As primeiras reações foram realizadas em diclorometano, tendo como material de ensaio a oxima **28** com *p*-metilestireno (**31d**) comercial. A reação teve um baixo rendimento (20%, sem purificação), provavelmente devido à pouca solubilidade da oxima no diclorometano. Devido a esse fato, optou-se pela troca do solvente DCM para THF.

As isoxazolinas **32a-d** foram preparadas conforme Esquema 14 dando seqüência ao plano de síntese. A reação de cicloadição [3+2] foi executada a partir da mistura dos estirenos **31a-d** com piridina e NCS em THF. A seguir, foi feita a adição da oxima **28**, diluída em THF, lenta e gradualmente. O composto **32a** foi lavado com hexano, recristalizado em acetonitrila e teve um rendimento de 19%.



Esquema 14: Síntese das isoxazolinas **32a-d**.

As isoxazolinas foram caracterizadas por RMN ¹H, RMN ¹³C e IV. Na Figura 20, referente ao espectro de RMN ¹H da isoxazolina **32a**, pode-se observar em 9,6 ppm um sinal largo referente à hidroxila do fenol. Em 8,2 ppm, 7,6 ppm, 7,5 ppm e 6,9 ppm observaram-se quatro dubletos, com as constantes de acoplamento iguais a 8,9 Hz, referentes aos hidrogênios dos anéis benzênicos. Em 5,8 ppm pode-se observar um duplo dubleto referente a um sistema AMX formado pelos hidrogênios do anel isoxazolinico, com as constantes de acoplamento

$^3J_{\text{trans}}$ e $^3J_{\text{cis}}$ iguais a 8,5 Hz e 10,9 Hz respectivamente, em 3,9 ppm um duplo dubleto com as constantes de acoplamento $^3J_{\text{cis}}$ e $^2J_{\text{gem}}$ iguais a 10,9 Hz e 16,8 Hz respectivamente. E em 3,3 ppm mais um duplo dubleto do sistema AMX com as constantes de acoplamento $^3J_{\text{trans}}$ e $^2J_{\text{gem}}$ iguais a 8,5 Hz e 16,8 Hz respectivamente. A razão $\Delta \delta\nu/J$ foi calculada para os hidrogênios H_a , H_b e H_c do anel isoxazólico (destacados na figura 20). O valores encontrados foram os seguintes:

- $(\Delta \delta\nu/J)_{ab} = [(3,9-3,3).300/16,8] = 10,7;$
- $(\Delta \delta\nu/J)_{ac} = [(5,8-3,3).300/8,5] = 88,2;$
- $(\Delta \delta\nu/J)_{bc} = [(5,8-3,9).300/10,9] = 52,3.$

Considerando os valores acima, pode-se concluir que os hidrogênios H_a e H_b estão fracamente acoplados $[(\Delta \delta\nu/J)_{ab} = 10,7]$, pois a razão $\Delta \delta\nu/J$ é um maior que 10. Os hidrogênios H_a e H_c estão fracamente acoplados $[(\Delta \delta\nu/J)_{ac} = 88,2]$, pois a razão $\Delta \delta\nu/J$ é muito maior que 10. Os hidrogênios H_b e H_c estão fracamente acoplados $[(\Delta \delta\nu/J)_{bc} = 52,3]$ tipificando, portanto um sistema AMX de acordo com a notação do sistema de acoplamento de Pople²⁶.

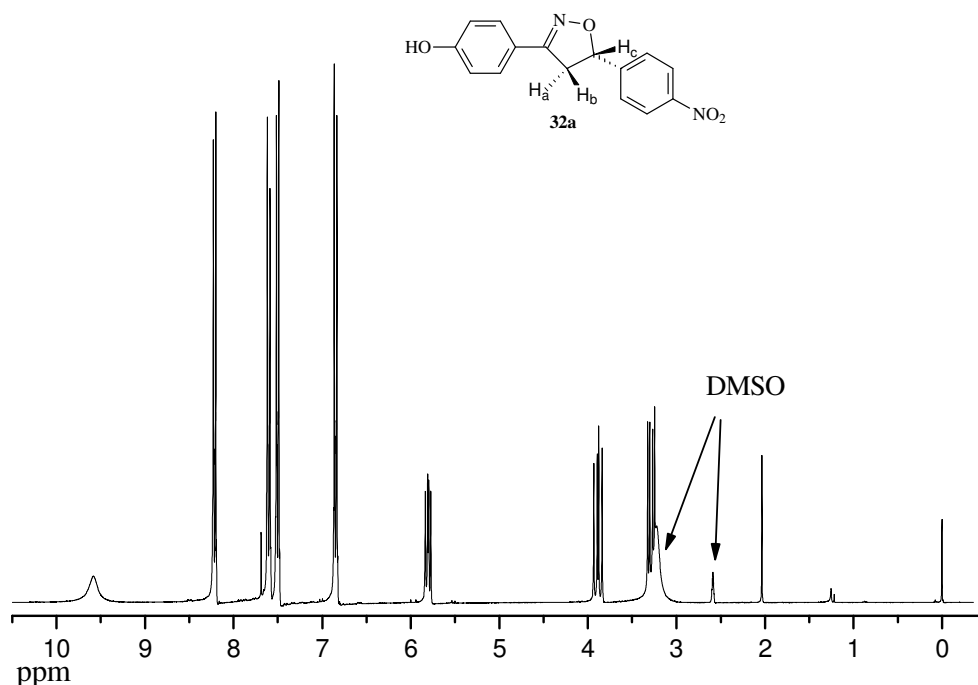


Figura 20: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, DMSO_{d6}/CDCl₃) da isoxazolina **32a**.

No espectro de Carbono-13 conforme Figura 21, são destacados os dois picos em 43,8 ppm e 80,8 ppm. O primeiro pico de ressonância é associado ao carbono metilênico C-4,

enquanto que o pico em 80,8 ppm é atribuído ao carbono metínico C-5, do sistema isoxazolínico. Os demais picos de ressonância para campo baixo são atribuídos aos carbonos aromáticos e imínico da porção rígida do composto **32a**.

Os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento dos sinais citados acima para o intermediário **32a** estão de acordo com as informações da 3,5-difenilisoxazolina na literatura¹³.

O composto **32b** foi preparado com rendimento de 37%, foi lavado com hexano e recristalizado em acetonitrila. Na caracterização por RMN ¹H observou-se em 9,6 ppm um sinal largo referente à hidroxila do fenol, em 8,2 ppm, 7,6 ppm, 7,2 ppm e 6,8 ppm observaram-se quatro doubletos referentes aos hidrogênios dos anéis benzênicos. Em 5,8 ppm, 3,8 ppm e 3,6 ppm observaram-se os três duplos doubletos referentes ao sistema AMX formado pelos hidrogênios do anel isoxazolínico.

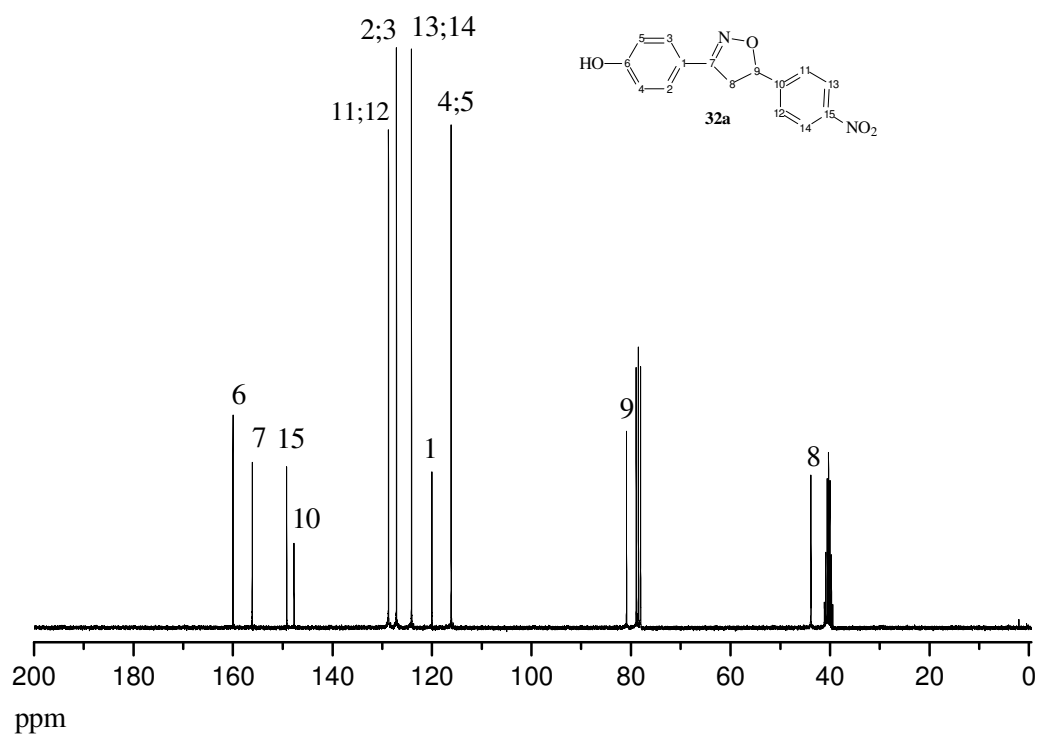


Figura 21: Espectro de RMN ¹³C (75 MHz, DMSO_{d6}/CDCl₃) isoxazolina **32a**.

No espectro de Carbono-13 os picos associados aos carbonos C-4 e C-5 foram observados em 43,2 ppm e 81,4 ppm respectivamente.

O composto **32c** foi preparado com rendimento de 30%, foi lavado com hexano e recristalizado em acetonitrila. Na caracterização por RMN ¹H observou-se em 9,5 ppm um

sinal largo referente à hidroxila do fenol, em 7,5 ppm e 6,8 ppm observaram-se dois dubletos referentes a quatro hidrogênios, em 7,3 ppm um singleto cuja integração apresentou quatro hidrogênios totalizando os oito hidrogênios dos anéis aromáticos. Em 5,8 ppm, 3,8 ppm e 3,6 ppm observaram-se os três duplos dubletos referentes ao sistema AMX formado pelos hidrogênios do anel isoxazolínico.

No espectro de Carbono-13 os picos associados aos carbonos C-4 e C-5 foram observados em 43,2 ppm e 81,0 ppm respectivamente.

O composto **32d** foi preparado com rendimento de 49%, foi lavado com hexano e recristalizado em acetonitrila. Na caracterização por RMN ¹H observou-se em 9,6 ppm um sinal largo referente à hidroxila do fenol, em 7,5 ppm, 7,3 ppm, 7,2 ppm e 6,8 ppm observaram-se quatro dubletos referentes aos hidrogênios dos anéis benzênicos. Em 5,6 ppm, 3,7 ppm e 3,3 ppm observaram-se os três duplos dubletos referentes ao sistema AMX formado pelos hidrogênios do anel isoxazolínico.

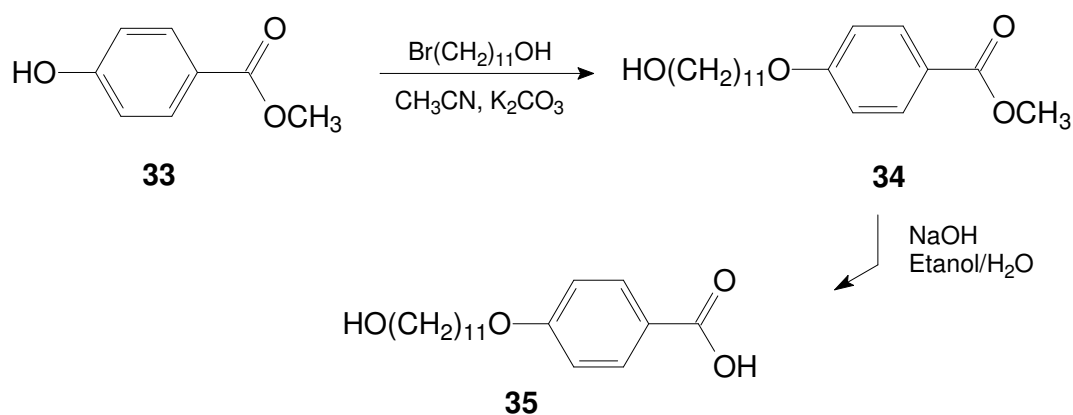
No espectro de Carbono-13 os picos associados aos carbonos C-4 e C-5 foram observados em 43,1 ppm e 81,7 ppm respectivamente. Na tabela 9 pode-se observar os dados espectroscópicos dos compostos **32a-d**.

Tabela 9: Dados espectroscópicos de RMN (^1H e ^{13}C) para os compostos **32a-d**.

Isoxazolina 32a	RMN ^1H ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}_{\text{d}_6}$, 300 MHz)	δ ppm 3,3 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,5$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 3,9 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 5,8 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,5$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, $J=8,7$); 7,5 (s, 2H, Ar, $J=8,7$); 7,6 (d, 2H, Ar, $J=8,7$); 8,2 (d, 2H, Ar, $J=8,7$); 8,4 (s, 1H, OH, largo).
	RMN ^{13}C ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}_{\text{d}_6}$ 75MHz)	δ ppm 43,8; 80,8; 116,1; 120,0; 124,1; 127,1; 128,7; 147,7; 149,1; 156,1; 159,9.
Isoxazolina 32b	RMN ^1H ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}_{\text{d}_6}$, 300 MHz)	δ ppm 3,3 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,5$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 3,8 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 5,6 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,5$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, $J=8,7$); 7,3 (s, 2H, Ar, $J=8,7$); 7,5 (d, 4H, Ar, $J=8,7$); 9,2 (s, 1H, OH, largo).
	RMN ^{13}C ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}_{\text{d}_6}$, 75MHz)	δ 43,2; 81,4; 115,8; 120,2; 126,4; 127,0; 128,3; 131,7; 140,1; 155,9; 159,1.
Isoxazolina 32c	RMN ^1H ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}_{\text{d}_6}$, 300 MHz)	δ ppm 3,3 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,5$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 3,8 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 5,7 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,5$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, $J=8,7$); 7,3 (s, 4H, Ar, $J=8,7$); 7,5 (d, 2H, Ar, $J=8,7$); 9,4 (s, 1H, OH, largo).
	RMN ^{13}C ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}_{\text{d}_6}$, 75 MHz)	δ ppm 43,2; 81,0; 115,6; 127,0; 128,1; 128,5; 133,5; 139,5; 155,8; 159,1.
Isoxazolina 32d	RMN ^1H ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}_{\text{d}_6}$, 300 MHz)	δ ppm 2,4 (s, 3H, CH_3); 3,4 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,5$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 3,7 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 5,7 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,5$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, $J=8,7$ Hz); 7,2 (d, 2H, Ar, $J=8,7$ Hz); 7,3 (d, 2H, Ar, $J=8,7$ Hz); 7,5 (d, 2H, Ar, $J=8,7$).
	RMN ^{13}C ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}_{\text{d}_6}$, 75 MHz)	δ ppm 20,8; 43,1; 81,7; 115,5; 120,2; 125,6; 128,0; 129,0; 137,5; 137,7; 155,7; 158,9.

4.1.4. Síntese do Ácido 37.

A preparação do intermediário **37**, o qual era necessário para o fechamento da rota sintética está descrita nos Esquemas 15 e 16. Num primeiro momento foi sintetizado o precursor **35** contendo um grupo espaçador de onze átomos de carbono. O precursor **35** foi preparado pela reação de alquilação do 4-hidroxibenzoato de metila **33** produzindo assim o éster **34**. A hidrólise básica do respectivo éster produz o ácido **35**.



Esquema 15: Preparação do ácido **35**.

O intermediário **35** foi preparado com 98% de rendimento, na forma de um sólido branco, sem necessidade de purificação, bastando apenas a remoção do solvente sob pressão reduzida.

Na caracterização por RMN ^1H (Figura 22) observou-se em 8,0 ppm e 6,9 ppm dubletos referentes aos hidrogênios do anel aromático. Em 4,0 ppm e 3,6 ppm tripletos referentes aos metilenos ligados aos oxigênios do éter e da hidroxila respectivamente. Em 3,9 ppm um singlete referente a três hidrogênios da metila do grupo éster e entre 1,8 ppm e 1,3 ppm multipletos referentes aos grupos metilênicos da cadeia alcoxílica.

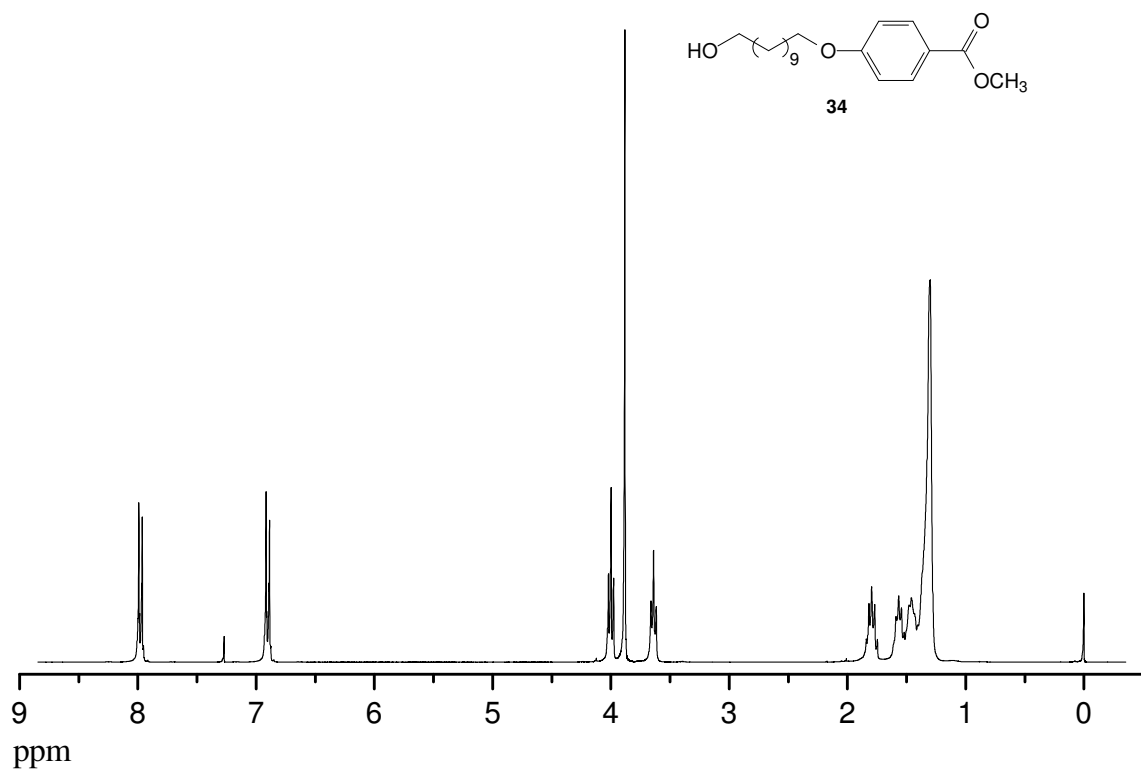


Figura 22: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do éster **34**.

O espectro de RMN ^{13}C (300MHz, CDCl_3) do éster **34** é mostrado na Figura 23. Os cinco picos de ressonância da região dos carbonos aromáticos referem-se aos carbonos do anel aromático e ao carbono do grupo éster. Na região entre 50 e 70 ppm aparecem três picos de ressonância dos carbonos metilênicos e metílico. E, na faixa de 20 a 35 ppm os demais sinais dos carbonos metilênicos do espaçador.

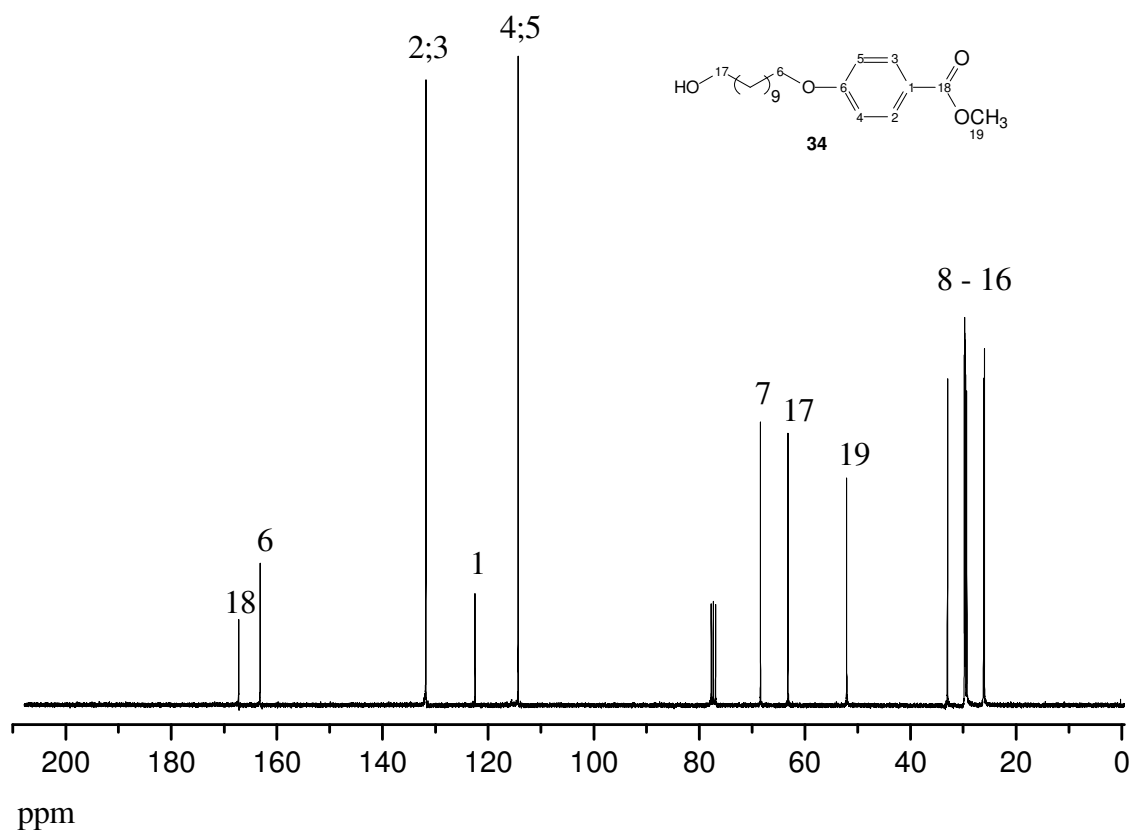


Figura 23: Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) do éster **34**.

Através da análise por infravermelho observou-se uma banda larga referente a hidroxila do grupo álcool em 3362 cm^{-1} e uma banda intensa referente a carbonila em 1724 cm^{-1} .

O intermediário **35** foi preparado com 94% de rendimento sem necessidade de purificação. Na caracterização por RMN ^1H (Figura 24) observou-se o desaparecimento do sinal referente ao grupo metila em 3,9 ppm e a presença dos outros sinais referentes ao composto **35** confirmando assim a hidrólise do éster **34**.

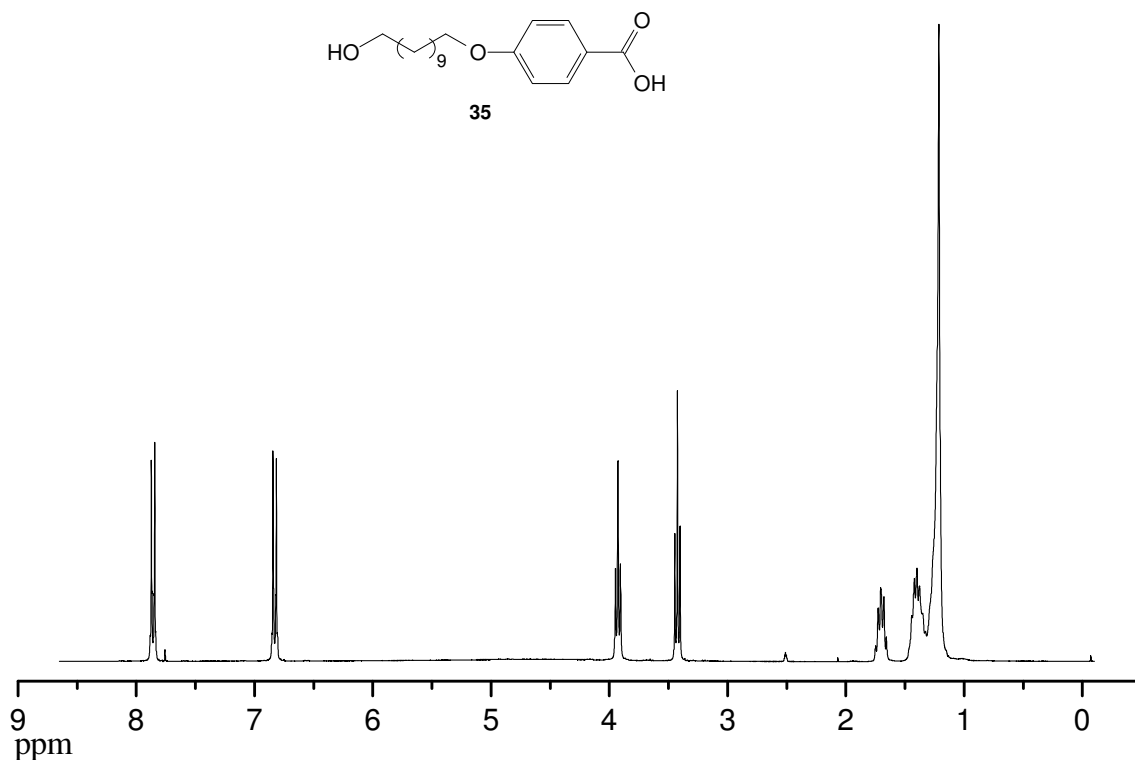


Figura 24: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do ácido **35**.

Na figura 25 pode-se observar o espectro de Carbono-13 do ácido **35** e comparado com o espectro de Carbono-13 do seu precursor (éster **34**) podemos observar basicamente o mesmo perfil com exceção do desaparecimento de um pico entre 50-70 ppm referente ao grupo metila do éster.

Através da análise por infravermelho observou-se uma banda larga referente à hidroxila do grupo álcool em 3439 cm⁻¹ e uma banda larga entre 2725-3082 cm⁻¹ referente à hidroxila do ácido carboxílico e uma banda intensa referente à carbonila em 1674 cm⁻¹.

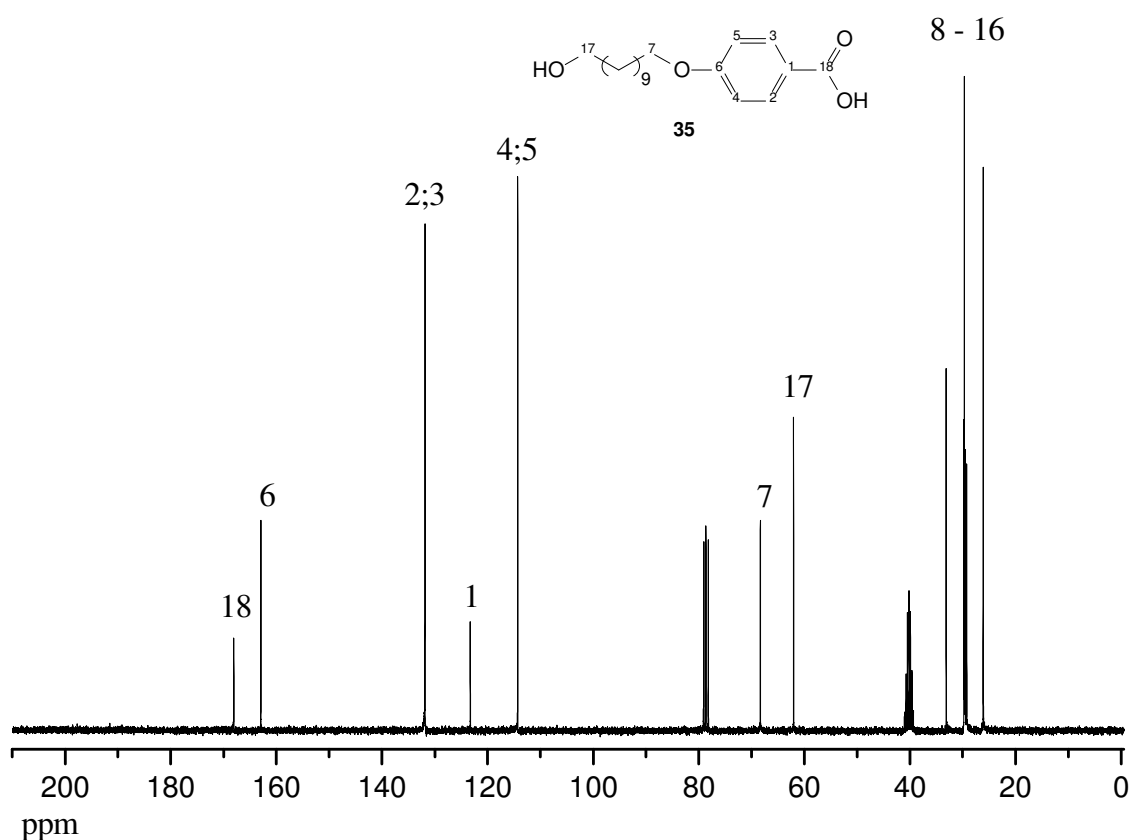
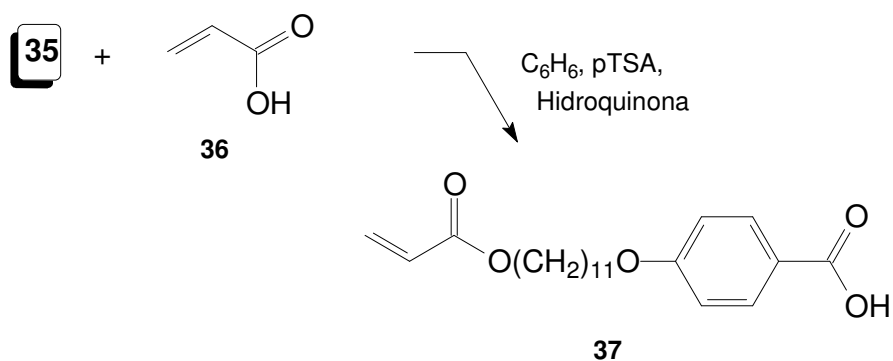


Figura 25: Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, $\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$) do ácido **35**.

A incorporação da unidade polimerizável acrilato do intermediário **37** foi alcançada através da reação de esterificação modificada¹⁶, entre o ácido acrílico (**36**) e composto **35** na presença de hidroquinona, de acordo com o Esquema 16. O ácido **37** foi preparado com 58% de rendimento, com aspecto de um sólido branco, o qual foi recristalizado em isopropanol e água.



Esquema 16. Preparação do acrilato **37** via esterificação com ácido acrílico **36**.

A Figura 26 apresenta o espectro de ressonância de hidrogênio para o composto **37**. Na caracterização por RMN ^1H observou-se em 8,0 ppm e 6,9 ppm dubletos com as constantes de acoplamento iguais a 8,9 Hz referentes ao anel aromático. Entre 6,5 ppm e 5,5 ppm podem-se observar três conjuntos de duplos dubletos relativos aos hidrogênios da dupla ligação do grupo acrilato.

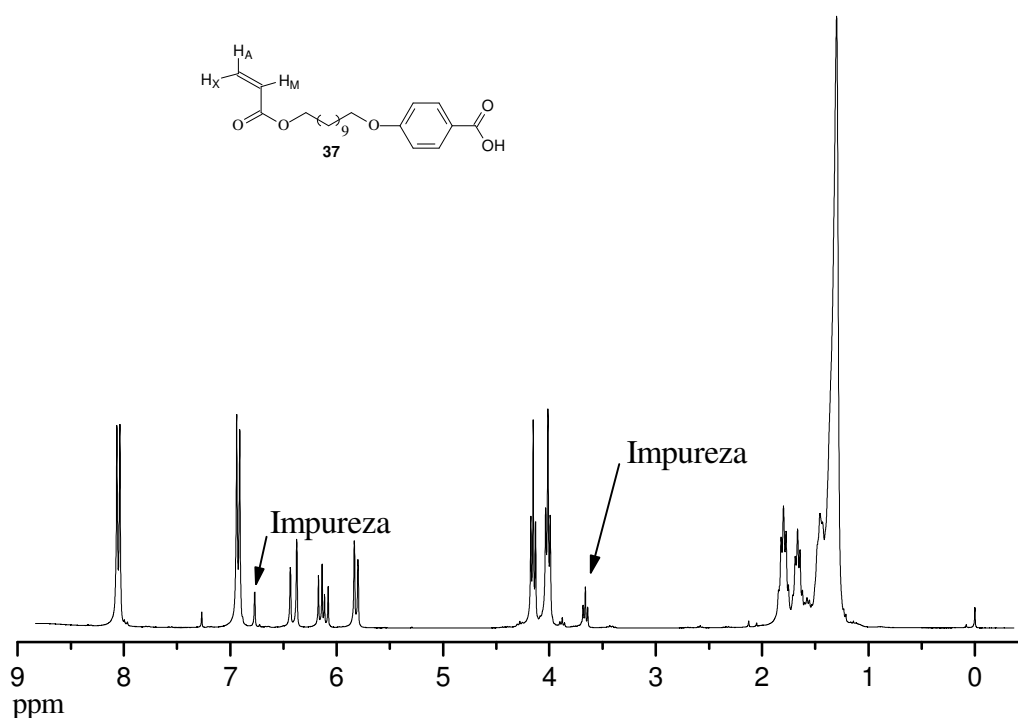


Figura 26. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do ácido **37**

No sistema AMX formado observa-se em 6,4 ppm um duplo dubleto com integração um (H_X) e com as constantes de acoplamento $^3J_{\text{trans}}$ e $^2J_{\text{gem}}$ respectivamente iguais a 17,3 Hz e 1,5 Hz, em 6,1 ppm um duplo dubleto referente a um hidrogênio (H_M) com as constantes de

acoplamento ${}^3J_{\text{trans}}$ e ${}^3J_{\text{cis}}$ respectivamente iguais a 17,3 Hz e 10,3 Hz e em 5,8 ppm mais um duplo dubleto referente com integração um (H_A) e com as constantes de acoplamento ${}^3J_{\text{cis}}$ e ${}^2J_{\text{gem}}$ respectivamente iguais a 10,3 Hz e 1,5 Hz. A razão $\Delta \delta v/J$ foi calculada para os hidrogênios H_a , H_M e H_x do anel isoxazolinico (destacados na figura 26). Os valores encontrados foram os seguintes:

- $(\Delta \delta v/J)_{AM} = [(6,1-5,8).300/10,3] = 8,7;$
- $(\Delta \delta v/J)_{AX} = [(6,4-5,8).300/1,5] = 120,0;$
- $(\Delta \delta v/J)_{MX} = [(6,4-6,1).300/17,3] = 5,2.$

Considerando os valores acima, pode-se concluir que os hidrogênios H_A e H_M estão moderadamente acoplados $[(\Delta \delta v/J)_{AM} = 8,7]$, pois a razão $\Delta \delta v/J$ é um pouco menor que 10. Os hidrogênios H_A e H_X estão fracamente acoplados $[(\Delta \delta v/J)_{ac} = 120,0]$, pois a razão $\Delta \delta v/J$ é muito maior que 10. Os hidrogênios H_M e H_X estão moderadamente acoplados $[(\Delta \delta v/J)_{bc} = 5,2]$ tipificando portanto um sistema AMX de acordo com a notação do sistema de acoplamento de Pople²⁶.

Em 4,2 ppm e 4,1 ppm dois tripletos referentes aos grupos metilênicos ligados aos oxigênios dos grupos éster e éter respectivamente. Finalmente na região entre 1,3 ppm e 1,8 ppm os sinais referentes à cadeia alcoxila.

Conforme indicado na Figura 26 observaram-se em 3,7 ppm um tripleto de integração dois e um dubleto em 6,8 ppm referente a um hidrogênio. Esses sinais provavelmente são referentes ao material de partida **35**.

Cabe salientar que o ácido **37** preparado segundo a metodologia de Portugall e colaboradores¹⁶ apresentou uma impureza referente ao ácido acrílico polimerizado que mesmo após sucessivas recristalizações permaneceu e dificultou a purificação dos monômeros da etapa seguinte.

Na Figura 27 pode-se observar além dos sinais referentes ao ácido **37** dois sinais em destaque pelas setas em 4,8 ppm e 2,7 ppm e sinais duplicados nos três duplos dubletos da dupla do acrilato (ver ampliação na figura 27) provenientes da formação de um composto decorrente de uma adição de Michael, subproduto da polimerização do ácido acrílico que ocorreu durante a reação de esterificação.

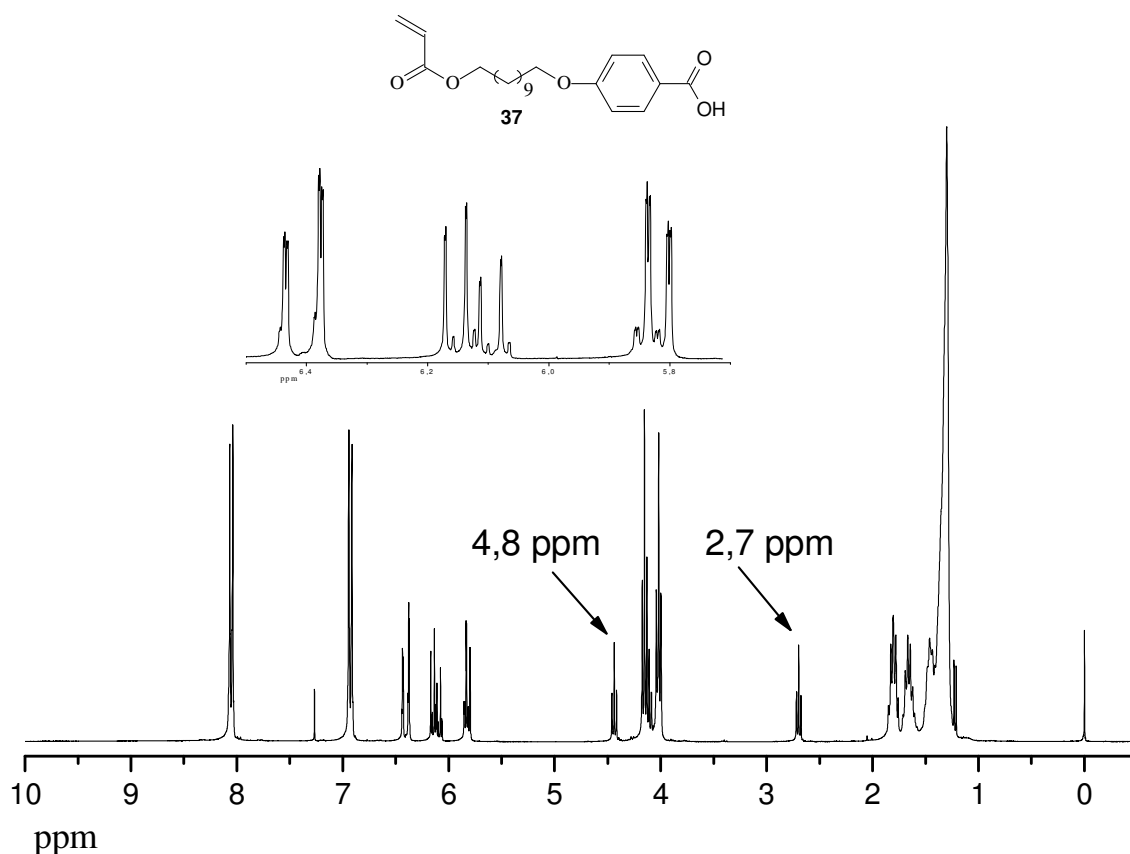


Figura 27: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do ácido **37** contaminado.

Utilizando um programa simulador de RMN ^1H obteve-se o espectro demonstrado na Figura 28. Pode-se observar entre 6,5 ppm e 5,5 ppm três duplos dubletos referentes aos hidrogênios do grupo alceno. Em 4,5 ppm um tripleto referente ao hidrogênios do carbono metilênico ligado ao oxigênio do grupo éster e em 2,5 ppm outro tripleto referente aos hidrogênios do carbono metilênico ligado a carbonila da carboxila. Foi realizada a simulação para a lactona 1,5-dioxocano-2,6-diona e observaram-se dois tripletos em 2,7 ppm e 4,2 ppm referentes aos hidrogênios metilênicos ligados oxigênios do ciclo e as carbonilas, respectivamente. Portanto pode-se concluir que os sinais que estão sobrepostos no espectro da Figura 27 são do ácido 3-acrilóiloxipropanóico.

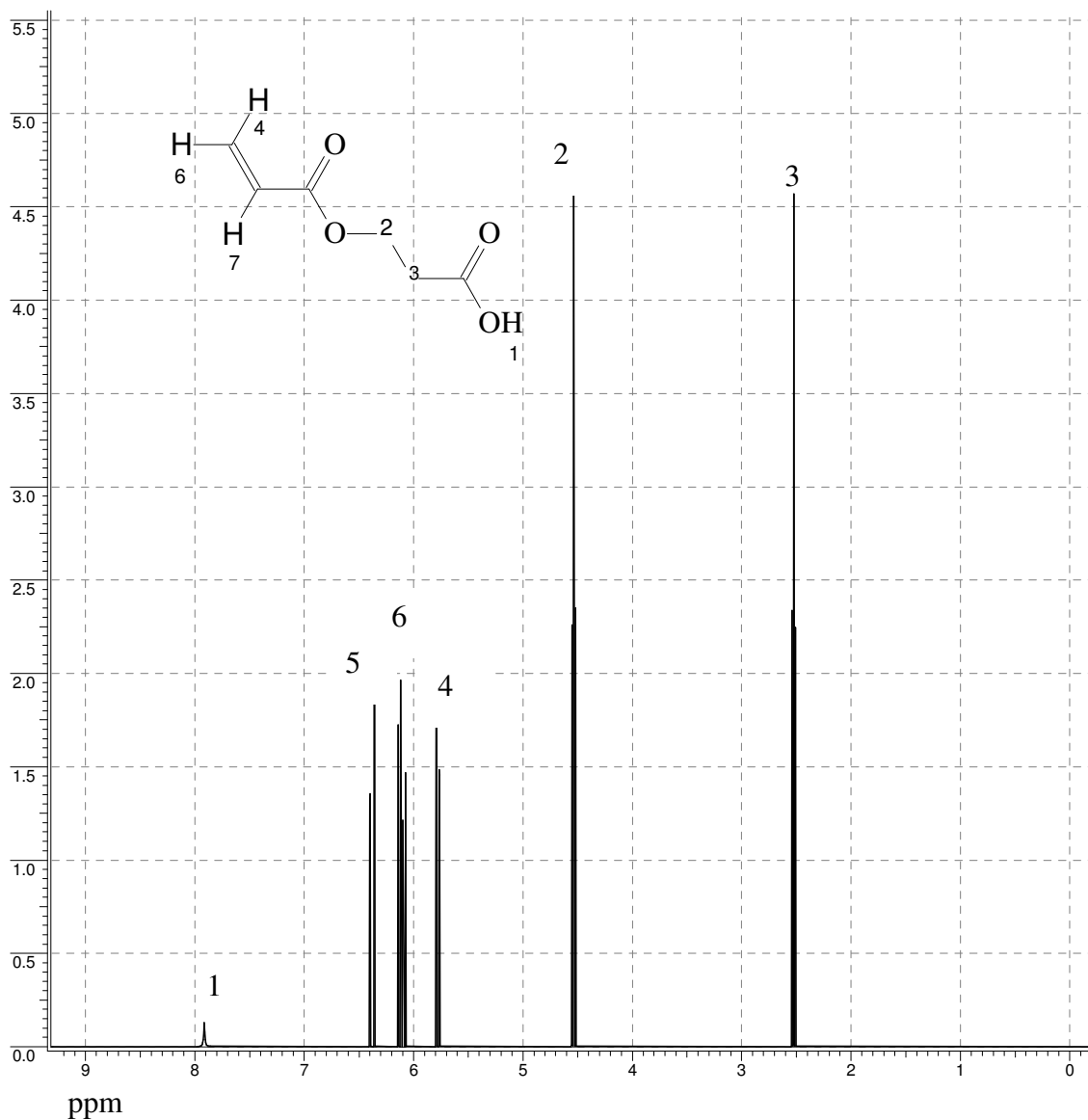


Figura 28: Espectro de RMN ^1H simulado em computador do ácido 3-acrilóiloxipropanóico.

Na figura 29 pode-se observar os mesmos sinais no reagente de partida comercial **36**. Analisou-se uma outra amostra comercial procedente da empresa Riedel e não se observou os sinais em 2,8 ppm e 4,5 ppm.

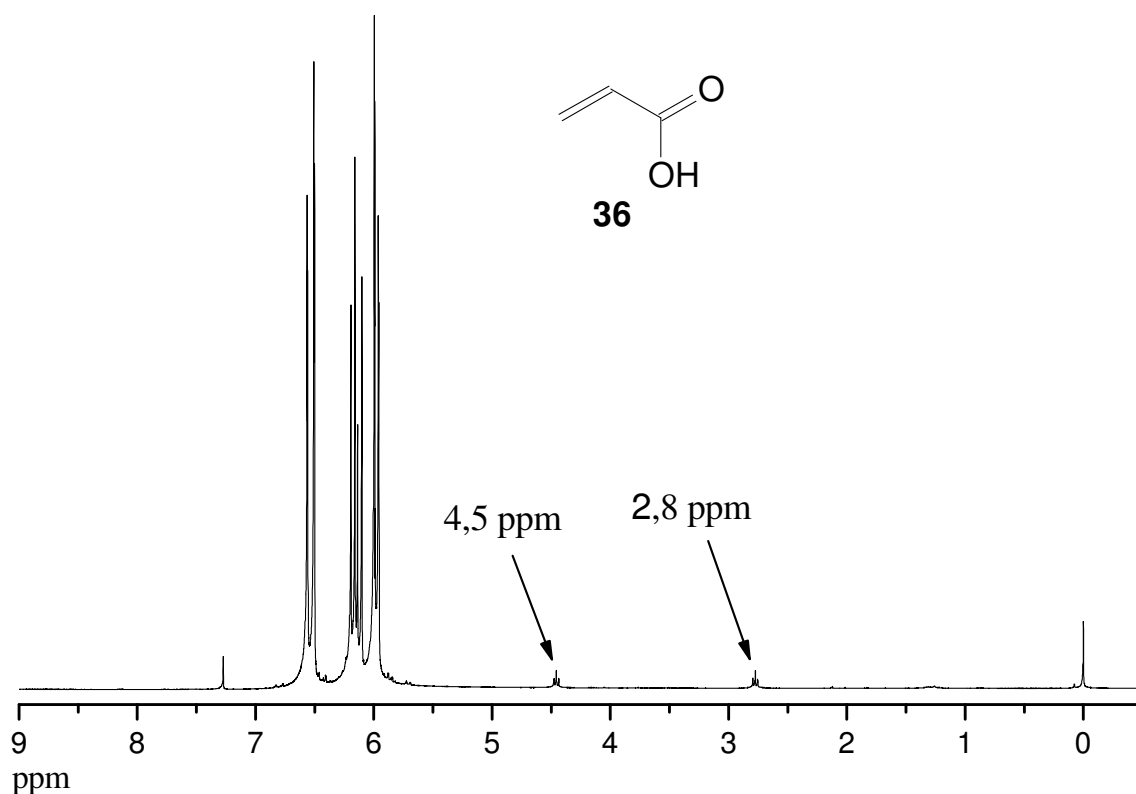
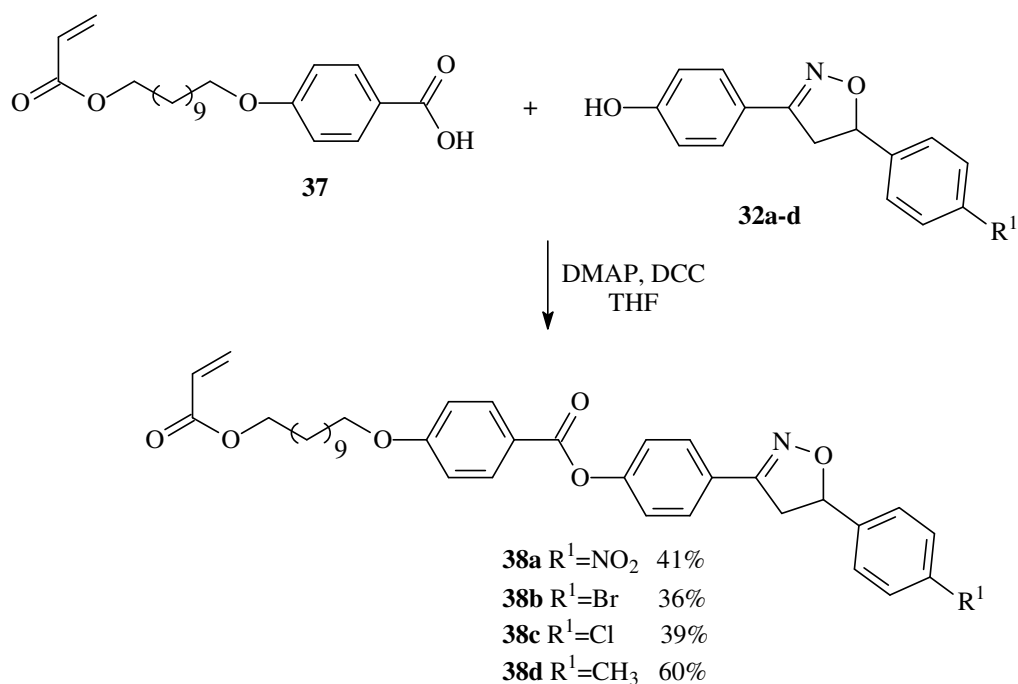


Figura 29. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do ácido acrílico **36**.

Para resolver o problema decidiu-se aumentar o inibidor hidroquinona de 0,2 equivalente para 1 equivalente e controlar a reação observando a água recolhida no Dean-Stark; acompanhando a reação por CCD a fim de utilizar o mínimo do tempo necessário para a esterificação. No final ocorreu uma redução do tempo de 4 horas de reação para 1 hora. Pode-se observar na Figura 26 que os sinais referentes ao dímero ou lactona desapareceram, mas apareceram sinais em 3,7 ppm e 6,8 ppm referentes ao ácido **35** que nos leva a conclusão que o reagente de partida não reagiu totalmente, necessitando-se de mais tempo de reação.

4.1.5. Síntese dos monômeros 38a-d.

Para preparação dos monômeros **38a-d** foi realizado a esterificação do ácido **37** e as isoxazolinas **32a-d** na presença de DCC, DMAP em THF (Esquema 17).



Esquema 17: Reação de Esterificação para a síntese dos monômeros **38a-d**.

Os monômeros foram caracterizados e confirmados por RMN ¹H e ¹³C e IV.

O monômero **38a** foi lavado em hexano e recristalizado em etanol, o rendimento foi de 41% e apresentou-se como um sólido branco que possui propriedades líquido-cristalinas quando observado sob luz polarizada.

Na Figura 30 pode-se observar o espectro de hidrogênio do monômero **38a** em 8,2 ppm, 8,1 ppm, 7,7 ppm, 7,6 ppm, 7,3 ppm e 7,0 ppm dubletos com as constantes de acoplamento 8,8Hz referentes aos hidrogênios dos três anéis aromáticos totalizando 12 hidrogênios. Em 6,4 ppm, 6,1 ppm e 5,8 ppm três duplos dubletos referentes a um sistema AMX formado pelos três hidrogênios da dupla ligação do acrilato. Em 5,8 ppm (ocorreu sobreposição com sinal de um dos hidrogênios da dupla do acrilato), 3,9 ppm e 3,3 ppm três duplos dubletos referentes ao sistema AMX formado pelos três hidrogênios do anel

isoxazolinico, em 4,2 ppm e 4,0 ppm tripletos referentes aos grupos metilênicos ligados aos oxigênios do grupo éster e éter respectivamente. E finalmente entre 1,3 ppm e 1,8 ppm multipletos referentes à cadeia alcoxila totalizando dezoito hidrogênios.

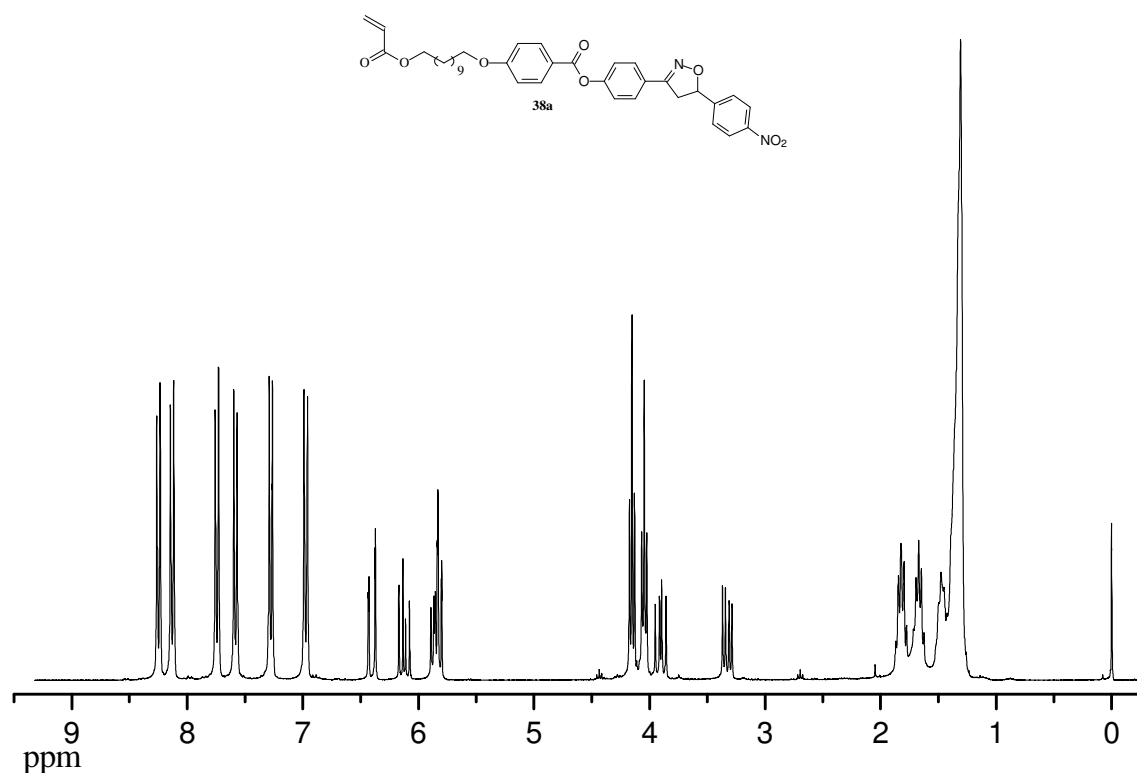


Figura 30: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do monômero acrilato **38a**.

A Figura 31 apresenta o espectro de Carbono-13 do monômero **38a**. Pode-se observar entre 115 ppm e 164 ppm os 12 picos referentes aos anéis aromáticos. Em 166,3 ppm e 164,5 ppm observaram-se os picos dos carbonos referentes as carbonilas dos grupos éster e acrilato. Os picos relacionados aos carbonos C-3, C-4 e C-5 do anel isoxazolinico foram observados em 152,7 ppm, 43,4 ppm e 81,2 ppm respectivamente. Os picos dos carbonos da dupla ligação do acrilato foram observados em 128,6 ppm e 130,7 ppm. Os picos dos carbonos ligados aos oxigênios dos grupos acrilato e éter foram observados em 62,7 ppm e 68,2 ppm

respectivamente e entre 25 ppm e 30 ppm os picos dos carbonos metilênicos do grupo alcóxila.

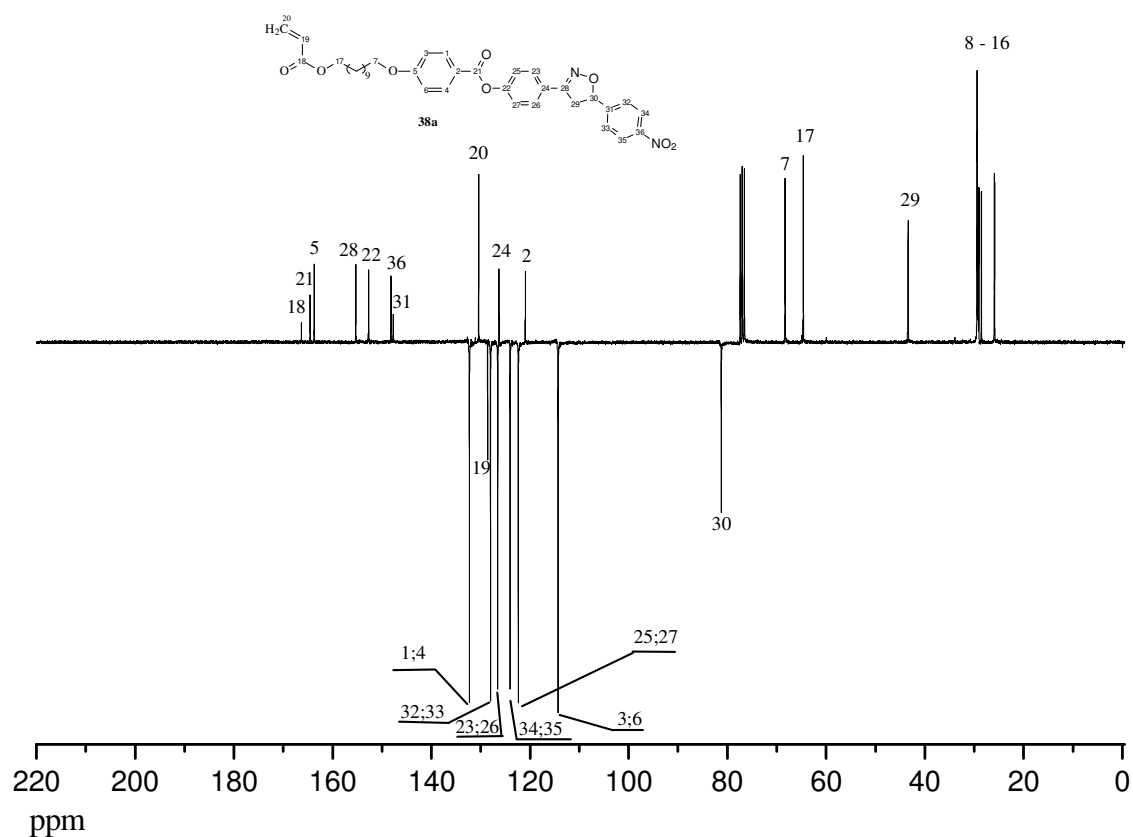


Figura 31: Espectro de RMN APT ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) do monômero acrilato **38a**.

No espectro de Infravermelho observou-se o desaparecimento das bandas das hidroxilas do ácido **37** e do fenol do composto **32a** respectivamente em 2925 cm^{-1} e 3409 cm^{-1} . O mesmo foi observado nos espectros de IV para os monômeros **38b-d**.

O monômero **38b** foi lavado em hexano e recristalizado em acetonitrila, o rendimento foi de 36% e apresentou-se como um sólido bege claro que possui propriedades líquido-cristalinas quando observado sob luz polarizada. Na caracterização por RMN ^1H observou-se o mesmo perfil do monômero **38a** exceto que na região dos hidrogênios aromáticos houve uma sobreposição de dois dubletos entre 7,2 ppm e 7,3 ppm e que não ocorreu sobreposição

dos sinais dos hidrogênios do anel isoxazolínico com os hidrogênios da dupla ligação do acrilato.

O monômero **38c** foi lavado em hexano e recristalizado em acetonitrila, o rendimento foi de 39% e apresentou-se um sólido bege que possui propriedades líquido-cristalinas quando observado sob luz polarizada. Na caracterização por RMN ^1H observou-se o mesmo perfil do monômero **38a** exceto que na região dos hidrogênios aromáticos houve uma sobreposição de dois dubletos em 7,4 ppm.

O monômero **38d** foi lavado em hexano e recristalizado em etanol e água, o rendimento foi de 60% e apresentou-se um sólido bege que possui propriedades líquido-cristalinas quando observado sob luz polarizada. Na caracterização por RMN ^1H observou-se o mesmo perfil do monômero **38a** exceto que na região dos hidrogênios aromáticos houve uma sobreposição de três dubletos entre 7,2 ppm e 7,3 ppm e que não ocorreu sobreposição dos sinais dos hidrogênios do anel isoxazolínico com os hidrogênios da dupla ligação do acrilato.

O perfil dos espectros de Carbono-13 dos monômeros **38a**, **38b**, **38c** e **38d** são muito similares e confirmaram as suas respectivas estruturas.

Na Tabela 10 estão listados os dados espectroscópicos de hidrogênio e carbono-13 dos monômeros **38a-d**.

Tabela 10: Dados espectroscópicos de RMN (^1H e ^{13}C) para o composto **38a-d**.

Monômero 38a	RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz)	δ (ppm) 1,4 (m, 12H, $(\text{CH}_2)_6$); 1,6 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,8 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$); 3,3 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,4$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 3,9 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 4,0 (t, 2H, CH_2O); 4,2 (t, 2H, CH_2O); 5,8 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,4$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz); 5,9 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{gem}}=1,6$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10,6$ Hz); 6,1 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}}=10,6$ Hz, $^3J_{\text{trans}}=17,2$ Hz); 6,4 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{gem}}=1,6$ Hz, $^3J_{\text{trans}}=17,2$ Hz); 7,0 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,3 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,7 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 8,1 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 8,2 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz).
	RMN APT ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz)	δ (ppm) 25,9; 28,6; 29,0; 29,1; 29,4; 43,4; 64,7; 68,3; 81,2; 114,3; 121,0; 122,4; 124,0; 126,3; 128,1; 128,6; 130,7; 132,3; 148,1; 152,7; 155,3; 163,7; 164,5; 166,3.
Monômero 38b	RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz)	δ (ppm) 1,4 (m, 12H, $(\text{CH}_2)_6$); 1,7 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,8 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$); 3,3 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,4$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 3,8 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 4,0 (t, 2H, CH_2O); 4,2 (t, 2H, CH_2O); 5,7 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,4$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz); 5,8 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{gem}}=1,6$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10,6$ Hz); 6,1 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}}=10,6$ Hz, $^3J_{\text{trans}}=17,2$ Hz); 6,4 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{gem}}=1,6$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=17,2$ Hz); 7,0 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,2 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,3 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,5 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,7 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 8,1 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz).
	RMN APT ^{13}C (CDCl_3 , DMSO-d_6 , 75 MHz)	δ (ppm) 24,1; 28,2; 28,3; 28,4; 28,5; 42,1; 63,6; 67,3; 80,9; 113,5; 121,4; 125,8; 126,8; 127,0; 127,6; 129,5; 130,8; 131,3; 139,1; 151,5; 154,5; 162,7; 163,6.
Monômero 38c	RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz)	δ (ppm) 1,4 (m, 12H, $(\text{CH}_2)_6$); 1,7 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,8 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$); 3,3 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,4$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 3,8 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 4,0 (t, 2H, CH_2O); 4,1 (t, 2H, CH_2O); 5,7 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,4$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10,8$ Hz); 5,8 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{gem}}=1,6$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10,6$ Hz); 6,1 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}}=10,6$ Hz, $^3J_{\text{trans}}=17,2$ Hz); 6,4 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{gem}}=1,6$ Hz, $^3J_{\text{trans}}=17,2$ Hz); 7,0 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,3 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,4 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,7 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 8,1 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz).
	RMN APT ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz)	δ (ppm) 26,2; 28,8; 29,3; 29,5; 29,7; 43,5; 65,0; 68,6; 82,1; 114,6; 121,3; 122,6; 125,5; 127,0; 128,2; 129,2; 130,7; 132,5; 139,6; 152,8; 155,6; 164,0; 164,8.
Monômero 38d	RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz)	δ (ppm) 0,9 (t, 3H, CH_3); 1,6 (m, 12H, $(\text{CH}_2)_6$); 2,4 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3,3 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{cis}}=8,4$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 3,8 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=16,8$ Hz); 4,1 (t, 2H, CH_2O); 4,2 (T, 2H, CH_2O); 5,7 (dd, 1H, CHHCH , $^3J_{\text{trans}}=8,4$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10,9$ Hz); 5,8 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{gem}}=1,6$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=10,6$ Hz); 6,1 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J_{\text{cis}}=10,6$ Hz, $^3J_{\text{trans}}=17,2$ Hz); 6,4 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $^2J_{\text{gem}}=1,6$ Hz, $^3J_{\text{trans}}=17,2$ Hz); 7,0 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,2 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,28 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,31 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,8 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 8,2 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz).
	RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz)	δ (ppm) 21,4; 26,1; 26,2; 29,7; 29,8; 34,1; 43,3; 60,2; 64,9; 68,5; 82,9; 114,6; 122,5; 126,1; 128,1; 129,6; 132,5; 138,0; 138,3; 152,6; 155,7; 163,9; 164,8; 166,5; 170,9.

Quanto às propriedades líquido-cristalinas os monômeros **38a-d** apresentaram mesofase monotrópica esméctica A (Tabela 11), coerente com a literatura^{7,22}.

A presença de um grupo espaçador longo (11 carbonos) e de dipolos laterais formados pelos grupos éster, éter e anel isoxazolínico conferem a molécula características que favorecem o aparecimento de mesofases mais organizadas. A presença desses grupos polares transversais ao eixo molecular maior permite estabelecer teoricamente uma forte tendência esmectogênica, possibilitando que sob certas circunstâncias ocorra uma maior compactação das moléculas e maior tendência de organização em camadas, conseqüentemente formação de mesofases mais organizadas.

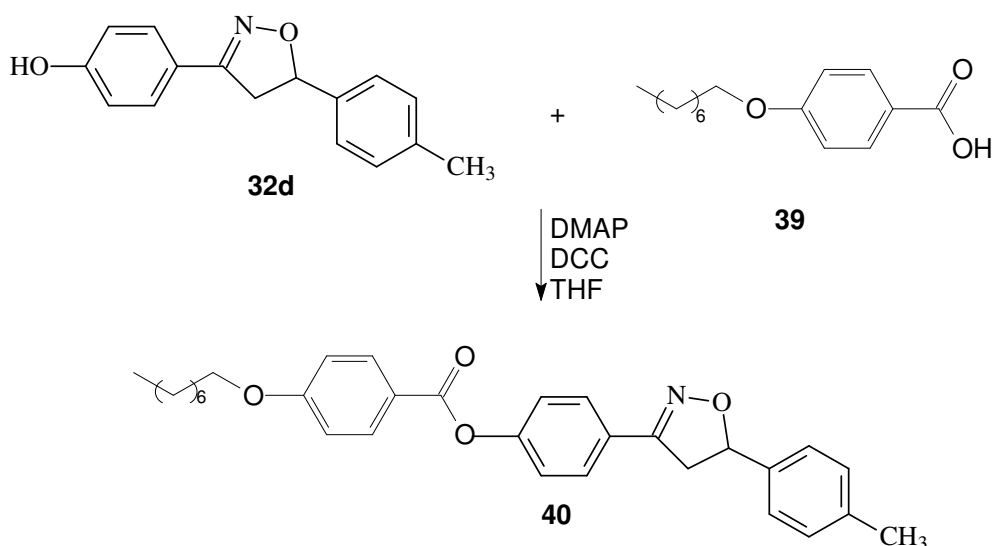
Tabela 11. Propriedades térmicas dos monômeros **38a-d** (°C) e as Entalpias [J/g] .

Monômero	Aquecimento / Resfriamento	
38a	C ₁ 112,5 [16,5] C ₂ 119,7 [13,3] I (104,5) Sm _A ^a 63 C	
38b	C 123,5 [51,3] I 114,7 C ^b	
38c	C 127,4 ^c [53,8] I (116) Sm _A ^d 99,7 C	
38d	C ₁ 70,6 [19,5] C ₂ 99,3 [21,1] I (83,4) Sm _A 75,3 C	

Transições de fase: C-cristal; Sm_A- esmética A; I-líquido isotrópico; ()-mesofase monotrópica.; a - Mesofase esmética A com forte dependência da velocidade de resfriamento. Resfriamento muito brusco favorece a formação da mesofase com textura homeotrópica com pequenos domínios focal-cônicos. Porém, decréscimo lento durante o resfriamento desfavorece a formação de estruturas líquido cristalina. A amostra solidifica na forma de placas em mosaico com cor cinza escuro; b - No resfriamento é observado a mesofase Sm_A com um curtíssimo intervalo de temperatura.; c - No termograma são observados dois picos em 93,5° e 108,5° associados provavelmente à mudança na estrutura do sólido. No entanto, a textura da amostra no processo de aquecimento não se altera; d - A presença da mesofase foi observada no resfriamento com forte característica homeotrópica e com pequenos domínios focais cônica.

4.2. SÍNTESE DO CRISTAL LÍQUIDO NÃO POLIMÉRICO (CLNP) 40.

Com a finalidade de fazer um estudo comparativo do comportamento líquido-cristalino entre o monômero **38d** com um composto que não possui o grupo acrilato ligado a sua cadeia lateral sendo, portanto não polimerizável, produziu-se o CLNP **40** (Esquema 18). Realizou-se a esterificação da isoxazolina **32d** com o ácido **39** (já preparado em trabalhos anteriores no laboratório). O composto **40** foi lavado em hexano e recristalizado em acetonitrila, o rendimento foi de 70% e apresentou-se um sólido branco que possui propriedades líquido-cristalinas quando observado sob luz polarizada.



Esquema 18: Esterificação do cristal líquido não polimérico **40**.

Na caracterização por RMN ^1H (Figura 32) observou-se em 8,1 ppm, 7,7 ppm e 7,5 ppm três dubletos e entre 7,3 ppm e 7,2 ppm uma sobreposição de três dubletos referentes aos hidrogênios dos três anéis aromáticos totalizando 12 hidrogênios. Em 5,7 ppm, 3,9 ppm e 3,3 ppm observou-se três duplos dubletos referentes aos três hidrogênios do anel isoxazolínico formando um sistema AMX. Em 4,0 ppm um tripleto referente ao grupo metilênico ligado ao oxigênio do grupo éter. Em 2,3 ppm um singleto referente à metila ligada ao anel aromático como grupo terminal. Na região entre 1,3 ppm e 1,8 ppm foi observado multipletos referentes aos metilenos da cadeia alcoxila e em 0,9 ppm um tripleto referente à metila da cadeia alcoxílica.

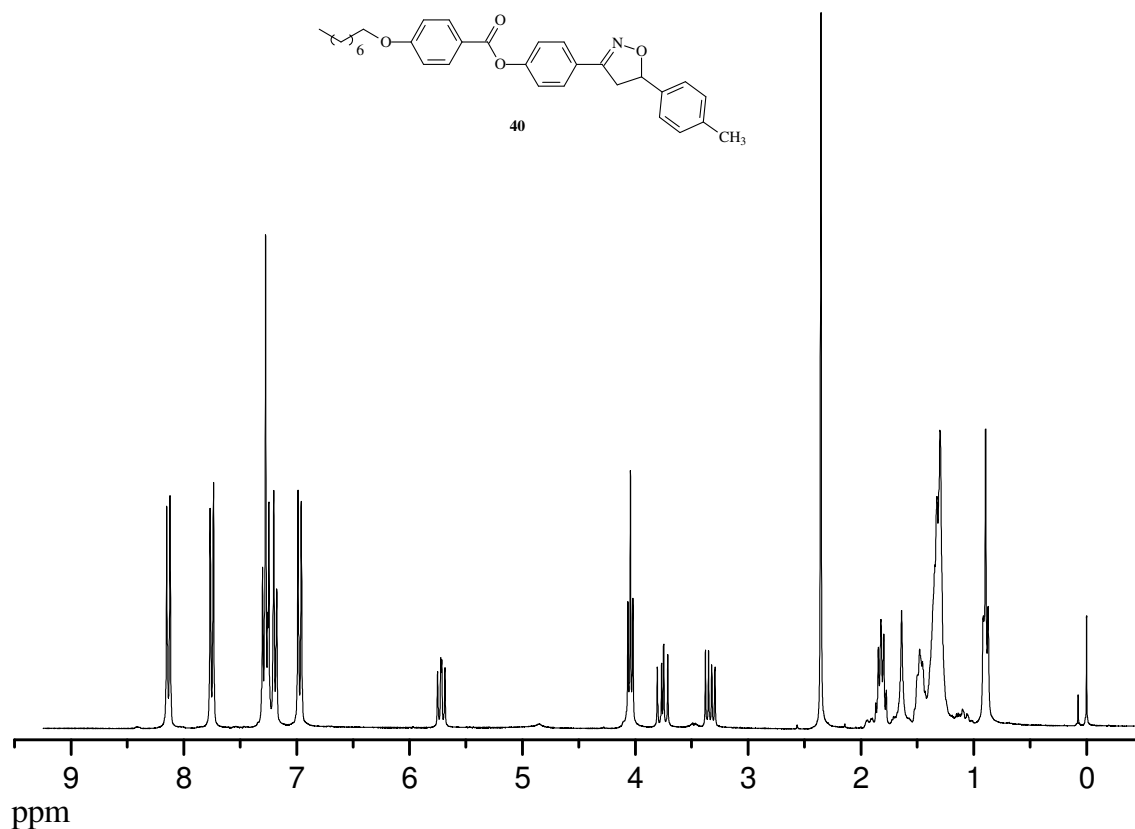


Figura 32: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do CLNP **40**.

A figura 33 apresenta o espectro de Carbono-13 do CLNP **40**. Observou-se em 164,5 ppm o pico referente ao carbono do grupo éster. Entre 114 ppm e 164 ppm os 12 picos referentes aos carbonos dos três anéis aromáticos. Em 43,0 ppm, 82,7 ppm e 157 ppm os picos referentes aos carbonos C-4, C-5 e C-3 do anel isoxazolinico, respectivamente.

O pico referente ao grupo metilênico ligado ao oxigênio da cadeia alcoólica pode ser verificado em 68,4 ppm e os outros grupos metilênicos entre 21 ppm e 32 ppm. Os picos das metilas terminais ligadas aos grupos alcóxila e aromático podem ser verificadas em 21,2 ppm e 22,6 ppm respectivamente.

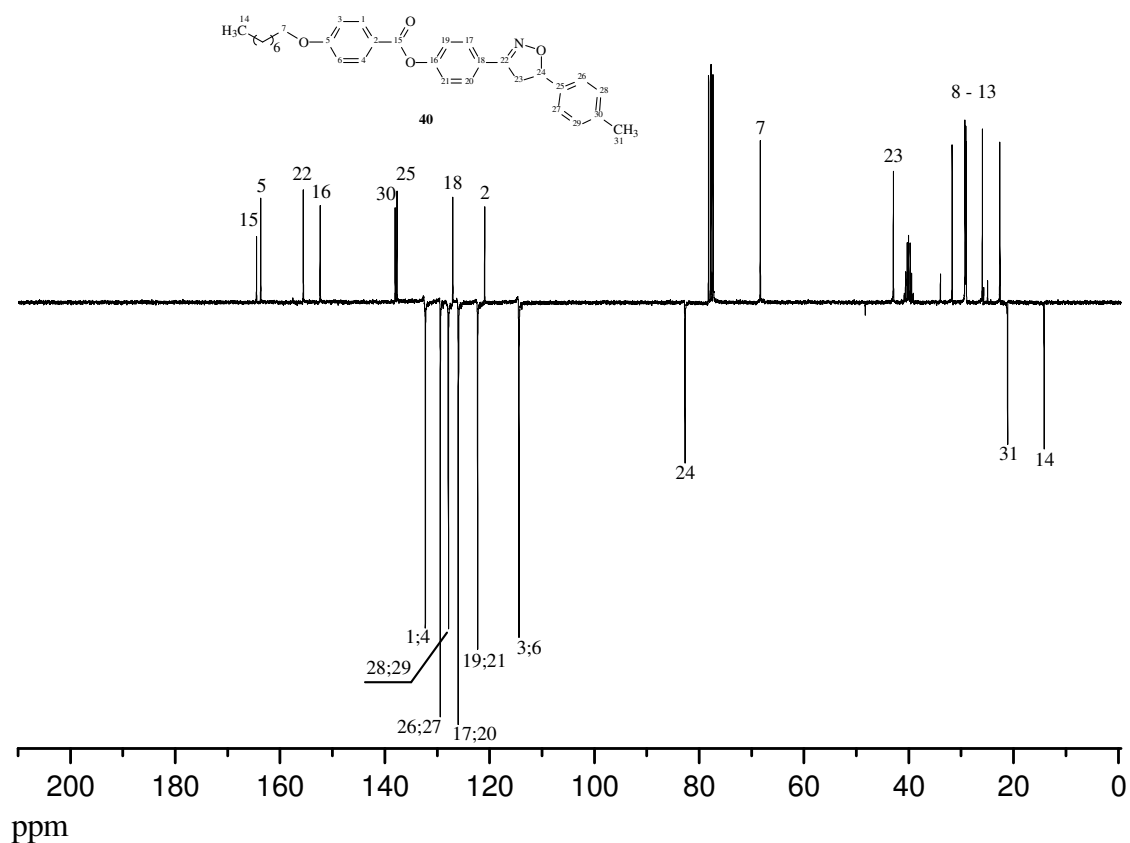


Figura 33: Espectro de RMN APT ^{13}C (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}_{d6}$) do CLNP **40**.

Quanto ao caráter líquido-cristalino, o composto **40** apresentou uma mesofase nemática com uma estreita faixa de existência (Tabela 12). Comparando com o monômero **38d** pode-se observar que a ausência do grupo acrilato aumentou a estabilidade térmica do composto **40** devido ao ponto isotrópico ter aumentado de 95 °C para 146 °C, indicando uma maior facilidade de empacotamento molecular, mas a ausência do grupo acrilato diminuiu a faixa de existência da mesofase estabilidade da mesofase e produziu uma mesofase menos organizada ou seja, mesofase nemática. Ocorrendo, portanto perda de níveis de organização molecular e dificultando a organização em camadas devido à diminuição dos dipolos transversais presentes no grupo.

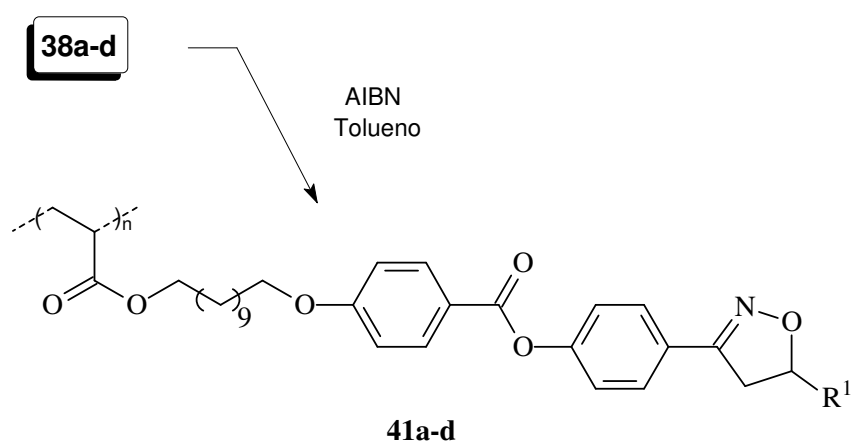
Tabela 12: Propriedades térmicas do cristal líquido não polimérico (°C) **40**.

Composto	C		N		I
40	•	(127)	•	146	•

Transições de fase: C - fase cristal; N - fase nemática; I - líquido isotrópico; () - mesofase monotrópica.

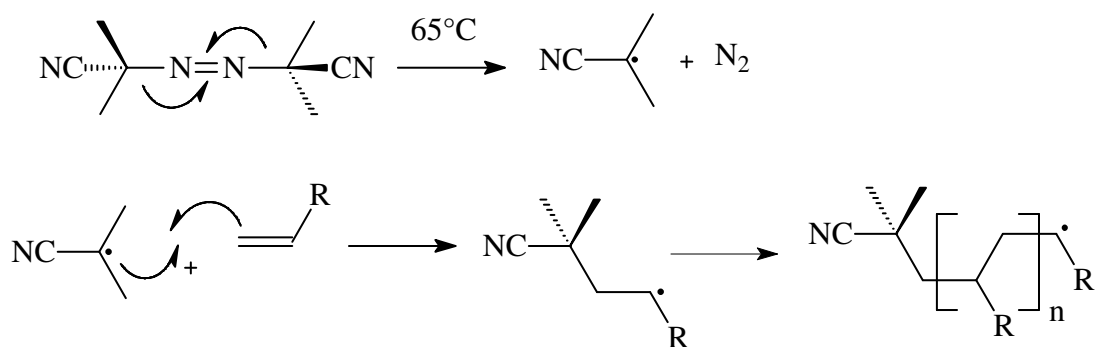
4.3. SÍNTESE DOS CRISTAIS LÍQUIDOS POLIMÉRICOS DE CADEIA LATERAL (CLPCL) **41a-d**.

Os polímeros **41a-d** (Esquema 19) foram produzidos através de polimerização radicalar com 5% em massa de AIBN em tolueno sob atmosfera inerte por 72 horas.



Esquema 19: Síntese dos Polímeros **41a-d**.

O esquema 20 pode-se observar o mecanismo de polimerização radicalar com AIBN, onde R pode ser um grupo mesogênico possibilitando, portanto a produção de CLPCL.



Esquema 20: Mecanismo de polimerização radicalar com AIBN.

Os polímeros **41a-d** foram sintetizados com rendimentos na faixa de 50%-84% em massa. A análise de RMN ¹H, conforme Figura 34, revelou o alargamento dos sinais e o desaparecimento dos sinais referentes à dupla ligação do grupo acrilato, confirmando a polimerização dos monômeros.

O polímero **41a** foi sintetizado com rendimento de 50% em massa, na análise por RMN ¹H observou-se alargamento dos sinais e o desaparecimento dos sinais referentes à dupla ligação do grupo acrilato, confirmando a polimerização. O mesmo foi observado nos espectros de hidrogênio dos polímeros **41b-d**.

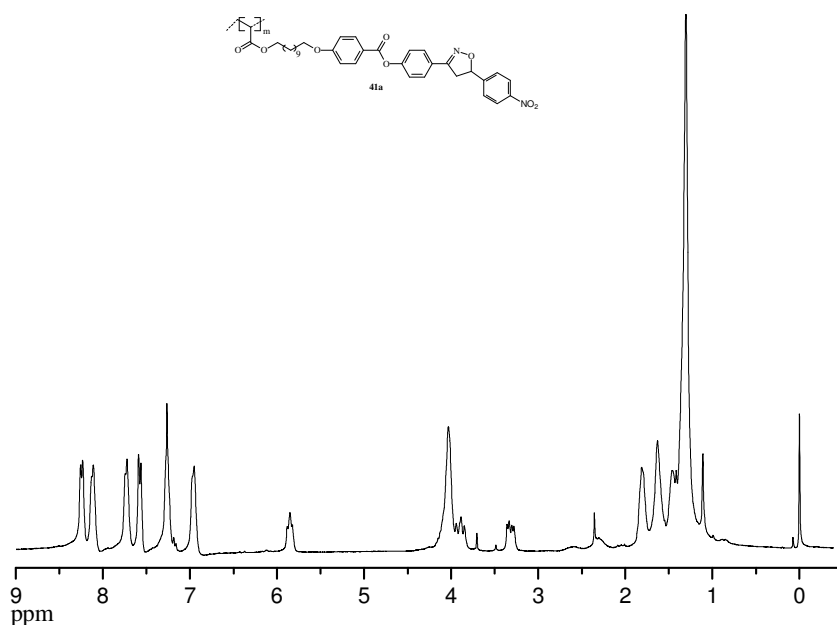


Figura 34: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do polímero **41a**.

Quanto às propriedades líquido-cristalinas apresentadas pelos polímeros **41a-d**, foi observado comportamento esmectogênico do tipo A. No aquecimento e no resfriamento observou-se a formação de mesofase esmética A com textura focal-cônica.

A Tabela 13 apresenta os dados obtidos das análises de DSC, POM e GPC dos polímeros **41a**, **41b**, **41c** e **41d**.

Tabela 13: Propriedades térmicas dos homopolímeros **41a-d** (°C)

Polímero	Mn	PD	DP	Yield (%)	g	SmA	I	ΔH^c
41a	5999	1.21	9.5	50	• 92.7	• 204	•	15.8
41b	2678	1.90	4.0	57	• d	• 209	•	e
41c	5884	1.18	9.5	62	• 127.0	• 212	•	15.9
41d	9015	1.70	15.0	84	• 73.0	• 175	•	e

^a g = Temperatura vítrea ; SmA – Mesofase esmética A ; I – Fase isotrópica. Mn: g.mol⁻¹; PD: Polidispersão; DP: Grau de polimerização. ^b A temperatura de clareamento foi determinada usando o sistema FT 82 hot stage. ^c A variação de Entalpia (ΔH , j/g) foi determinada da temperatura vítrea até a mesofase smectica A. ^d O valor de 90° C para a Tg do homopolímero **41b** foi observado somente no primeiro aquecimento. Durante o 2° e o 3° aquecimento o pico tende a desaparecer. ^e Valor não determinado.

Na figura 35 pode-se observar a textura focal cônica da mesofase esmética A formada pelo CLPCL **41b**.

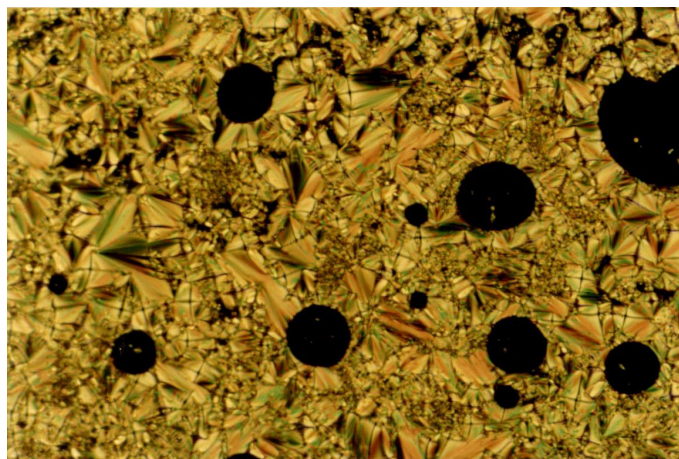


Figura 35: Textura da fase esmética A do Polímero **41b** a 180 °C (10X).

Na Figura 36 pode-se observar os termogramas dos homopolímeros **41a-d**.

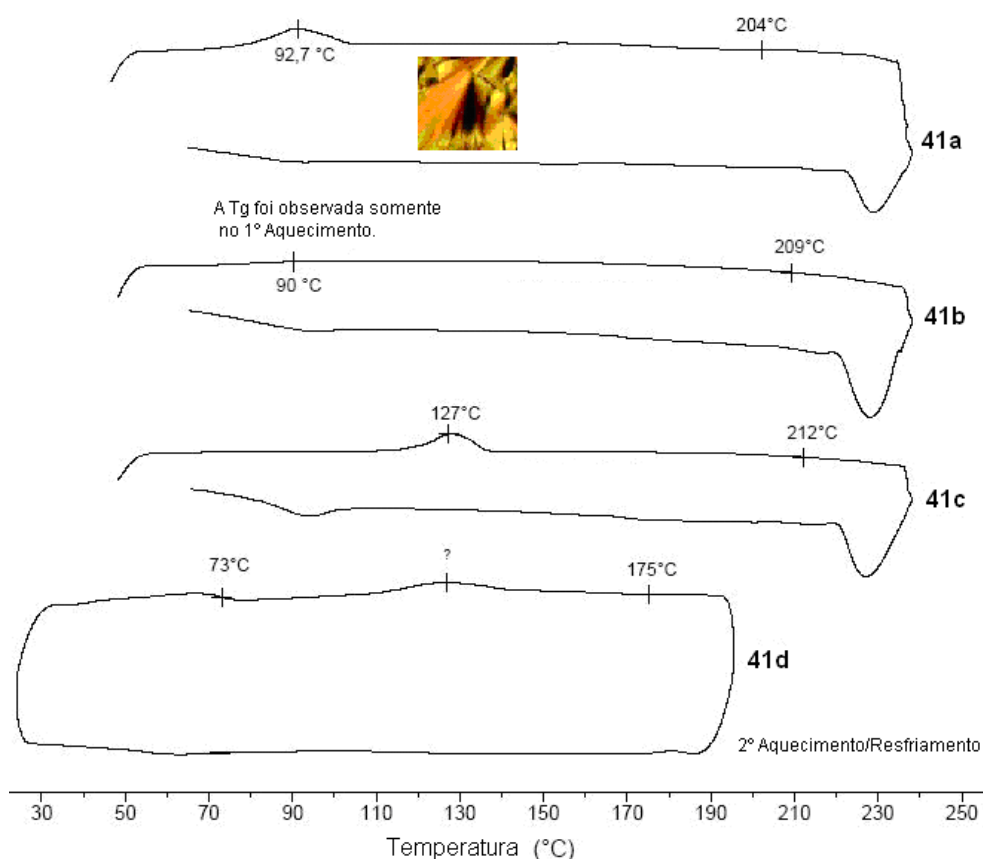


Figura 36: Termogramas dos homopolímeros **41a-d**.

A primeira conclusão que se pode obter é a comparação direta entre o comportamento dos monômeros e dos homopolímeros. O efeito da polimerização determina uma mudança drástica na estabilidade e na natureza da mesofase observada. Para os monômeros foi observado mesofase monotrópica esmétrica A, enquanto que para os homopolímeros a mesofase observada foi esmétrica A e enantiotrópica. Dessa forma, a polimerização é uma ação de auto-agregação dos sistemas.

Quanto à unidade espaçadora de 11 carbonos podemos observar que ocorreu um desacoplamento entre a cadeia carbônica e o grupo mesógeno, possibilitando a formação de mesofases mais organizadas. Por exemplo, nos monômeros observou-se mesofase monotrópica que somente pode ser observada no resfriamento da amostra. É uma mesofase metaestável com baixa estabilidade.

Com a polimerização obteve-se mesofase enantiotrópica, a mesofase pode ser observada tanto no aquecimento da amostra quanto no resfriamento, sob luz polarizada. Isto ocorreu devido a um aumento da organização da estrutura líquido-cristalina em função da polimerização aliada ao desacoplamento realizado pelo grupo espaçador.

Observando-se as temperaturas de clareamento dos monômeros, a estabilidade térmica ocorre na seguinte seqüência: Monômero-Cloro - **38c** (127,4°C) > Monômero-Bromo - **38b** (123,2°C) > Monômero-Nitro - **38a** (112,5°C) > Monômero-Metila - **38d** (99,3°C). Como a única diferença entre eles são os grupos terminais, Metila, Cloro, Nitro e bromo entendemos que o grupo cloro aumentou a estabilidade do monômero.

A polimerização não alterou essa tendência, observou-se melhor estabilização térmica do polímero com o grupo terminal cloro.

Resumindo num CLPCL a estabilidade da mesofase e o tipo de mesofase gerada depende de um conjunto de fatores:

- O tipo de cadeia polimérica, pois é necessário flexibilidade na cadeia carbônica para que ocorra uma organização em camadas da estrutura cristalina gerando mesofases esmélicas;
- O grupo espaçador precisa ser longo para que ocorra um desacoplamento do mesógeno em relação à cadeia carbônica;
- O núcleo rígido precisa ter certa linearidade e dipolos transversais para possibilitar a formação de mesofases mais organizadas.

Concluindo, observou-se que a unidade 3,5-dissubstituída isoxazolínica pode gerar mesofases esmélicas apesar de ocorrer em certo grau, perda da linearidade no mesógeno.

O comprimento do núcleo rígido também é um fator importante para se obter um CLPCL. No trabalho⁴ anterior divulgado pelo nosso grupo de pesquisa os monômeros não apresentaram mesofase líquido-cristalina, o acréscimo de um grupo éster e um anel aromático possibilitaram a formação de mesofase esmélica.

O grupo terminal influenciou a estabilidade do monômero e do polímero. No nosso trabalho observou-se que o grupo cloro estabilizou melhor tanto o monômero quanto o polímero.

Com a polimerização as mesofases ficaram estruturalmente mais organizadas, de monotrópica passou a enantiotrópica.

Quanto à estabilidade da mesofase, ou seja, a faixa de temperatura de existência da mesofase, observou-se a seguinte seqüência Polímero-Bromo **41b** (119°C) > Polímero-Metila **41d** (117°C) > Polímero-Nitro **41a** (111,3°C) > Polímero-Cloro **41c** (85°C).

5. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental desta dissertação foi desenvolvida no laboratório k 202 do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, sob a orientação do professor Doutor Aloir Antonio Merlo.

Os espectros de RMN ^1H e de ^{13}C foram obtidos no espectrômetro modelo Varian VNMRS – 300 MHz - (7,05T). As amostras foram preparadas em tubos de 5 mm de diâmetro em clorofórmio deuterado como solvente e como padrão interno TMS (tetrametilsilano) e quando necessário foi adicionado gotas de dimetilsulfóxido deuterado. Todas as amostras foram analisadas a temperatura ambiente. Os deslocamentos químicos são dados em ppm. Os Espectros de IV foram feitos em nujol utilizando os espectrômetros 300 Galaxy Series.

As transições térmicas e as texturas das mesofases foram determinadas usando-se um microscópio de luz polarizada Olympus BX 41 acoplado a uma placa de aquecimento controlado Mettler Toledo FP-90 e F 982 T e também utilizando um calorímetro de varredura diferencial (DSC – Perkin Elmer DSC4), em intervalos de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Os polímeros foram caracterizados por Cromatografia de permeação em gel (GPC – Waters 150C refractometer). As massas molares obtidas são relativas ao padrão poliestireno.

As reações foram acompanhadas por análise cromatográfica de camada delgada (CCD) com indicador UV e a revelação feita em uma câmara com luz ultravioleta.

As purificações foram feitas por lavagem com hexano e recristalização, precipitação em metanol ou coluna cromatográfica sílica gel 60 Merck 70-230 mesh.

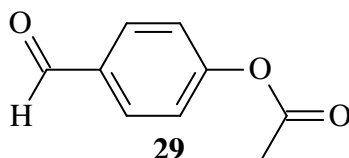
Os reagentes utilizados foram: *p*-hidroxibenzaldeído, cloreto de hidroxilamina, acetato de sódio, anidrido acético, 4-(*N,N*-dimetilamina)piridina (DMAP), *N,N*-diciclohexilcarbodiimida (DCC), brometo de metiltrifenilfosfônio, carbonato de potássio, *N*-clorosuccinimida (NCS), 11-bromo-1-undecanol, hidróxido de sódio, ácido acrílico, ácido *p*-toluenosulfônico (pTSA), hidroquinona e 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) adquiridos das empresas Sigma - Aldrich Inc., Riedel - de Haën Co., Acrós Organics, MERCK - Schuchardt OHG e Grupo Química Industrial Ltda.

Os solventes foram tratados de acordo com os métodos tradicionais descritos na literatura.

5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Segue abaixo os métodos de preparação e os dados espectrométricos de ^1H , ^{13}C e infravermelho dos compostos sintetizados.

5.1.1 Síntese do Acetato de 4-formilfenila (**29**)



Num balão de monotubular de 20 ml adicionou-se o *p*-hidroxibenzaldeído (4 mmol), anidrido acético (6 mmol), 10ml de diclorometano e finalmente DMAP – 4-*N,N*-dimetilaminopiridina (0,8 mmol). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 2 horas. O progresso da reação foi observado por CCD. Logo após o solvente foi destilado no rota-vapor e adicionou-se 20 ml de éter etílico. A solução com éter foi lavada com uma solução aquosa de NaHCO_3 a 5% e com água destilada. Adicionou-se à fase orgânica Na_2SO_4 anidro.

Na seqüência destilou-se o éter no rota-vapor. Obteve-se o acetato **29** sem necessidade de purificação.

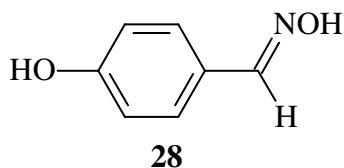
M = 164 g/mol; **Fórmula Molecular**: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$; **Rendimento**: 71%-94%. **Aspecto**: Líquido amarelo viscoso.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 2,3 (s, 3H, CH_3CO); 7,3 (d, 2H, Ar, $J=8,6$); 7,9 (d, 2H, Ar, $J=8,6$); 9,9 (s, 1H, COH).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): δ 21,1; 122,2; 131,0; 133,7; 155,1; 168,6; 190,9.

I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ /cm $^{-1}$: 2833; 1751; 1701; 1591; 1196; 1010; 833 (nujol).

5.1.2. Síntese da 4-hidroxibenzaldeído oxima (28).



Para a síntese da oxima **28** utilizou-se um balão monotubular de 100ml e adicionou-se o *p*-hidroxibenzaldeído **27** (2,7 mmol), o cloridrato de hidroxilamina (7,6 mmol), 5 ml de etanol e logo após acetato de sódio (10,8 mmol) saturado em água. A mistura foi aquecida por 40 min em refluxo ($\pm 70^{\circ}\text{C}$), logo após o término da reação, destilou-se o solvente e adicionou-se 15 ml de éter etílico a fim de extrair a oxima do meio aquoso. Adicionou-se Na_2SO_4 anidro e deixou-se por 24 h em repouso.

Na seqüência destilou-se o éter no rota-vapor. Obteve-se a oxima sem necessidade de purificação.

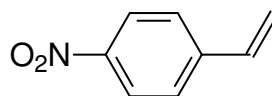
M = 137 g/mol; **Fórmula Molecular**: $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$; **Rendimento**: 70%-81%; **Aspecto**: Sólido amarelado; **P.F.** $77-79^{\circ}\text{C}$.

RMN ^1H (D_2O , 300 MHz): δ 2,0 (s, 1H, CH); 6,9 (d, 2H, Ar, $J=8,7$); 7,4 (d, 2H, Ar, $J=8,7$); 8,0 (s, 1H, NOH).

RMN ^{13}C (D_2O , 75 MHz): δ 115,8; 123,7; 129,0; 151,6; 157,7.

I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ /cm $^{-1}$: 3520-2625; 1693; 1606; 1512; 1427; 1199; 829 (nujol).

5.1.3. Síntese do 1-nitro-4-vinilbenzeno (31a)



A reação de Wittig²⁶ foi realizada do seguinte modo: Num balão monotubular de 250 ml dissolveu-se em 80 ml de 1,4-dioxano, 6,8 mmol do *p*-nitrobenzaldeído (**30**), 20,4 mmol de brometo de metiltrifenilfosfônio, 20,4 mmol de K_2CO_3 e 8 ml de água; a mistura foi refluxada por 3 dias a uma temperatura de 100°C . Logo após o término da reação colocou-se a mistura num funil de decantação e adicionou-se 50 ml de água e separou-se a fase orgânica da água. Dissolveu-se a fase orgânica em 100 ml de éter etílico, lavou-se por três vezes com

50 ml de água. O éter etílico foi destilado no evaporador rotatório e o produto **31a** com as impurezas foi purificado por cromatografia em coluna com Acetato de Etila / Hexano (2:98).

M = 149 g/mol; **Fórmula Molecular**: C₈H₇NO₂; **Rendimento**: 51%. **Aspecto**: Líquido amarelo; **P.F.** 20°C.

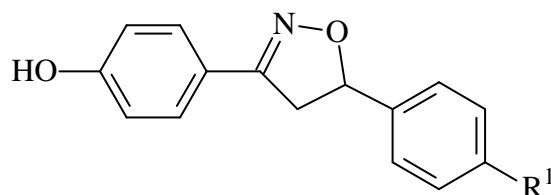
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 5,5 (d, 1H, CH=CH₂, ³J_{cis}=10,8 Hz); 5,9 (d, 1H, CH=CH₂, ³J_{trans}=17,7 Hz); 6,8 (dd, 1H, CH=CH₂, ³J_{cis}=10,8 Hz, ³J_{trans}=17,7 Hz); 7,5 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 8,2 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 118,5; 123,8; 126,7; 134,8; 143,7; 147,0.

I.V. ν_{máx.}/cm⁻¹: 3448; 2930; 1701; 1600; 1527; 1090; 854 (nujol).

5.1.4. Síntese das isoxazolinas **32a-d**.

A partir da oxima **28** reagiu-se com os estirenos **31a**, **31b** (*p*-bromoestireno comercial), **31c** (*p*-cloroestireno comercial) e **31d** (*p*-metilestireno comercial) correspondentes a fim de se obter as isoxazolinas **32a-d**.



32a R¹=NO₂

32b R¹=Br

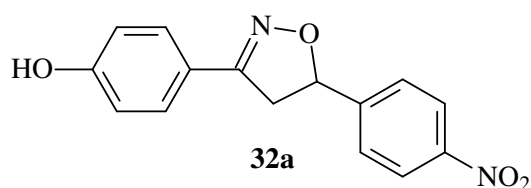
32c R¹=Cl

32d R¹=CH₃

Utilizou-se um balão de Schlenck de 250ml em atmosfera inerte, sob banho de gelo, colocou-se 8 ml de THF destilado e seco, estireno (2,8 mmol), NCS [*N*-clorosuccinimida] (4,2 mmol) e piridina destilada (4,2 mmol). Dissolveu-se a oxima **28** em 12 ml de THF e adicionou-se gota a gota lentamente no balão, logo após a adição total retirou-se o banho de gelo e aqueceu-se até a temperatura ambiente por 4 horas.

Removeu-se o solvente no rota-vapor e adicionou-se 50 ml de éter etílico. Logo após lavou-se a mistura com as soluções de HCl 1 mol/l (3x20 ml), NaHCO₃ saturada (1x15 ml), água destilada (1x15 ml) e finalmente cloreto de sódio saturado (1x20 ml). À solução orgânica adicionou-se Na₂SO₄ anidro e deixou-se descansar por 24 horas. Removeu-se o solvente no rota-vapor e purificou-se a isoxazolinina lavando em hexano e recristalizando em acetonitrila.

5.1.4.1. Dados do composto 4-[5-(4-nitrofenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il] fenol (32a)



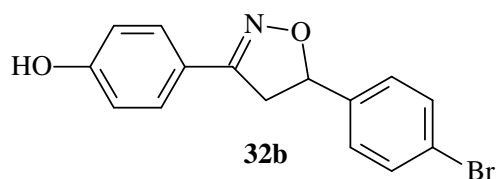
M = 284 g/mol; **Fórmula Molecular:** C₁₅H₁₃N₂O₄; **Rendimento:** 11-19%. **Aspecto:** Sólido amarelo; **P.F.** 146-147.

RMN ¹H (CDCl₃/DMSO_{d6}, 300 MHz): δ 3,3 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} =8,5 Hz, ²J_{gem} =16,8 Hz); 3,9 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{cis} =10,9 Hz, ²J_{gem} =16,8 Hz); 5,8 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} =8,5 Hz, ³J_{cis} =10,9 Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, J=8,7); 7,5 (s, 2H, Ar, J=8,7); 7,6 (d, 2H, Ar, J=8,7); 8,2 (d, 2H, Ar, J=8,7); 8,4 (s, 1H, OH, largo).

RMN ¹³C (CDCl₃/DMSO_{D6}, 75 MHz): δ 43,8; 80,8; 116,1; 120,0; 124,1; 127,1; 128,7; 147,7; 149,1; 156,1; 159,9.

I.V. ν_{máx.}/cm⁻¹: 3400; 2256; 1654; 1514; 1348; 997 (nujol).

5.1.4.2. Dados do composto 4-[5-(4-bromofenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il] fenol (32b)



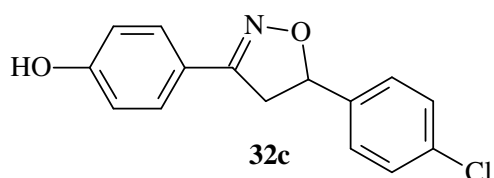
M = 318 g/mol; **Fórmula Molecular:** C₁₅H₁₂NO₂Br; **Rendimento:** 60%. **Aspecto:** Sólido bege; **P.F.** 172-175°C.

RMN ¹H (CDCl₃/DMSO_{d6}, 300 MHz): δ 3,3 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} =8,5 Hz, ²J_{gem} =16,8 Hz); 3,8 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{cis} =10,9 Hz, ²J_{gem} =16,8 Hz); 5,6 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} =8,5 Hz, ³J_{cis} =10,9 Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, J=8,7); 7,3 (s, 2H, Ar, J=8,7); 7,5 (d, 4H, Ar, J=8,7); 9,2 (s, 1H, OH, largo).

RMN ¹³C (CDCl₃/DMSO_{D6}, 75 MHz): δ 43,2; 81,4; 115,8; 120,2; 126,4; 127,0; 128,3; 131,7; 140,1; 155,9; 159,1.

I.V. ν_{máx.}/cm⁻¹: 3344; 3000; 1602; 1516; 1355; 1277; 1225; 816 (nujol).

5.1.4.3 Dados do composto 4-[5-(4-clorofenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il] fenol (32c)



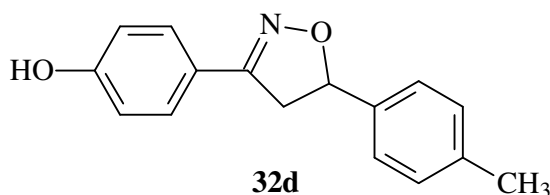
M = 273 g/mol; **Fórmula Molecular:** C₁₅H₁₂NO₂Cl; **Rendimento:** 30%. **Aspecto:** Sólido bege escuro; **P.F.** 178-180°C.

RMN- ¹H (CDCl₃/DMSO_{d6}, 300 MHz): δ 3,3 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} =8,5 Hz, ²J_{gem} =16,8 Hz); 3,8 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{cis} =10,9 Hz, ²J_{gem} =16,8 Hz); 5,7 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} =8,5 Hz, ³J_{cis} =10,9 Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, J=8,7); 7,3 (s, 4H, Ar, J=8,7); 7,5 (d, 2H, Ar, J=8,7); 9,4 (s, 1H, OH, largo).

RMN ¹³C (CDCl₃/DMSO_{D6}, 75 MHz): δ ppm 43,2; 81,0; 115,6; 127,0; 128,1; 128,5; 133,5; 139,5; 155,8; 159,1.

I.V. ν_{máx.}/cm⁻¹: 3143; 1596; 1272; 1174; 829 (nujol).

5.4.1.4 Dados do composto 4-[5-(4-metilfenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il] fenol (32d)



M = 253 g/mol; **Fórmula Molecular**: C₁₆H₁₅NO₂; **Rendimento**: 49%. **Aspecto**: Sólido amarelo; **P.F.** 174°C.

RMN-¹H (CDCl₃/DMSO_{d6}, 300 MHz): δ 2,4 (s, 3H, CH₃); 3,4 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} = 8,5 Hz, ²J_{gem} = 16,8 Hz); 3,7 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{cis} = 10,9 Hz, ²J_{gem} = 16,8 Hz); 5,7 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} = 8,5 Hz, ³J_{cis} = 10,9 Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, J = 8,7 Hz); 7,2 (d, 2H, Ar, J = 8,7 Hz); 7,3 (d, 2H, Ar, J = 8,7 Hz); 7,5 (d, 2H, Ar, J = 8,7); 9,5 (s, 1H, OH, largo).

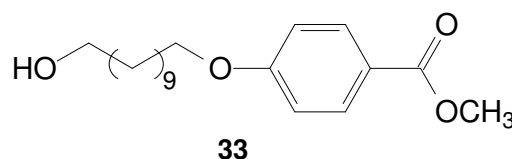
RMN¹³C (CDCl₃/DMSO_{d6}, 75 MHz): δ 20,8; 43,1; 81,7; 115,5; 120,2; 125,6; 128,0; 129,0; 137,5; 137,7; 155,7; 158,9.

I.V. v_{máx.}/cm⁻¹ : 3410; 3097; 1591; 1514; 1437; 1278; 1169; 843; 800 (nujol).

5.1.5. Síntese do Ácido 37.

Para síntese do ácido **37** primeiramente foi necessário uma *O*-alquilação do intermediário **33** que na seqüência sofreu uma hidrólise básica produzindo o intermediário **34** que em seguida reagiu com o ácido acrílico **36** para finalmente produzir o ácido **37**.

5.1.5.1. Preparação do 4-(11-hidroxiundeciloxi)Benzoato de metila (34).



Colocou-se em um balão de 150 ml o 4-hidroxibenzoato de metila – **33** (50 mmol), carbonato de potássio (75 mmol) e 40 ml de acetonitrila sob agitação em refluxo a 80°C. Após 15 minutos adicionou-se gota-a-gota o 11-bromo-1-undecanol (55 mmol) dissolvido em acetonitrila e deixou-se a reação em refluxo por 72 horas. Após o término da reação filtrou-se a quente e removeu-se o solvente no rota-vapor. Obteve-se o intermediário **34**, um sólido branco com rendimento de 98% e ponto de fusão igual a 85°C.

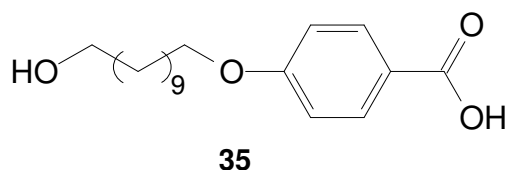
M = 322,4 g/mol; **Fórmula Molecular**: C₁₉H₃₀O₄; **Rendimento**: 98%; **Aspecto**: Sólido branco; **P.F.** 85°C.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,5 (m, 16H, (CH₂)₈); 1,7 (m, 2H, CH₂); 3,6 (t, 2H, CH₂OH); 3,8 (t, 3H, COOCH₃); 3,9 (m, 2H, CH₂O); 6,9 (d, 2H, Ar, J= 8,9 Hz); 8,0 (d, 2H, Ar, J=8,9).

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 26,0; 26,2; 29,3; 29,5; 29,6; 29,7; 29,8; 33,0; 52,0; 63,1; 68,4; 114,3; 122,5; 131,8; 163,2; 167,2.

I.V. v_{máx.}/cm⁻¹ 3362; 2920; 2849; 1724; 1608; 1257; 1109; 846 (nujol).

5.1.5.2. Preparação do intermediário ácido 4-(11-hidroxiundeciloxi) benzóico (35).



Na seqüência realizou-se uma hidrólise básica. Em um balão de 250 ml adicionou-se o intermediário **34** (50 mmol), NaOH (50 mmol) dissolvido em 40 ml de etanol/água e colocou-se em refluxo por 6 horas. Após as 6 horas, transferiu-se o material para um béquer com um banho de gelo e acrescentou-se HCl concentrado aos poucos até formar um sólido branco - intermediário **35**.

Filtrou-se o sólido e obteve-se um sólido branco com ponto de fusão entre 108-110 °C e rendimento de 94%.

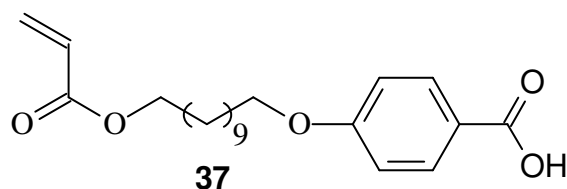
M = 308,4 g/mol; **Fórmula Molecular**: C₁₈H₂₈O₄; **Rendimento**: 94%; **Aspecto**: Sólido branco; **P.F.** 108-110°C.

RMN- ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,4 (m, 16H, (CH₂)₈); 1,7 (m, 2H, CH₂); 3,4 (t, 2H, CH₂O); 3,9 (m, 2H, CH₂O); 6,8 (d, 2H, Ar, *J*= 8,9 Hz); 7,8 (d, 2H, Ar, *J*=8,9).

RMN- ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 26,1; 29,3; 29,5; 29,7; 29,8; 33,1; 62,0; 68,3; 114,3; 123,3; 131,9; 162,9; 168,1.

I.V. ν_{máx.}/cm⁻¹: 3439; 2920; 1674; 1605; 1252; 1166; 1049; 845 (nujol).

5.1.5.3. Preparação do ácido 4-[11(acrilóiloxi)undecilóxi] benzóico(37).



Finalmente o ácido **37** foi produzido colocando-se em um balão, acoplado a um sistema Dean-Stark, o intermediário **35** (5,4 mmol), o ácido acrílico (**36**) (40 mmol) e dissolveu-se em 50 ml de benzeno, adicionou-se pTSA – ácido *p*-toluenosulfônico (1 mmol) e hidroquinona (5,4 mmol).

Colocou-se o sistema em refluxo até que se observou um volume de 0,1 ml recolhido no Dean-Stark (após 1h). Após este tempo a solução foi filtrada a quente e o filtrado concentrado no rota-vapor.

O Ácido **37** foi purificado por recristalização em etanol e água (1:1).

M = 362 g/mol; **Fórmula Molecular**: C₁₂H₃₀O₅; **Rendimento**: 58%; **Aspecto**: Sólido branco; **P.F.** 94°C.

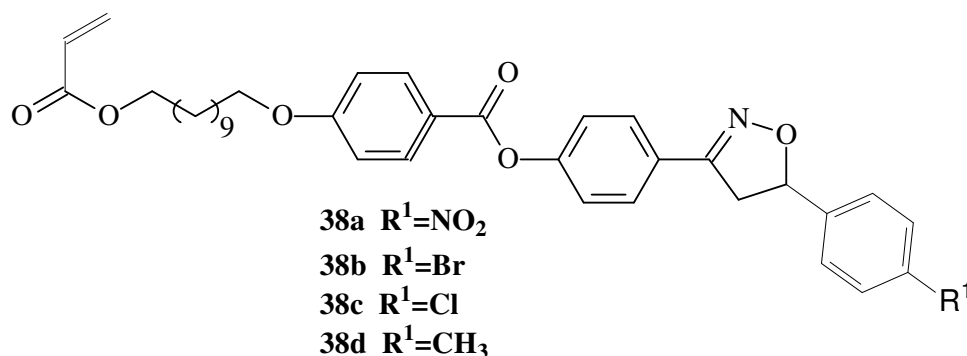
RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1,4 (m, 16H, $(\text{CH}_2)_8$); 1,7 (m, 4H, CH_2); 4,0 (t, 2H, CH_2O); 4,1 (t, 2H, CH_2O); 5,8 (dd, 1H, $J_{\text{cis}}=10,3$ Hz, $J_{\text{gem}}=1,5$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6,1 (dd, $J_{\text{trans}}=17,3$ Hz, $J_{\text{cis}}=10,3$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6,4 (dd, $J_{\text{trans}}=17,3$ Hz, $J_{\text{gem}}=1,5$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6,9 (d, 2H, Ar, $J=8,9$ Hz); 8,0 (d, 2H, Ar, $J=8,9$).

RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 25,8; 25,9; 28,5; 29,0; 29,2; 29,4; 32,5; 64,7; 68,1; 114,1; 121,4; 128,5; 130,4; 132,2; 163,6; 166,4; 171,8.

I.V. $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$: 2925; 1726; 1679; 1602; 1427; 1255; 1167; 850 (nujol).

5.1.6. Síntese dos Monômeros 38a-d.

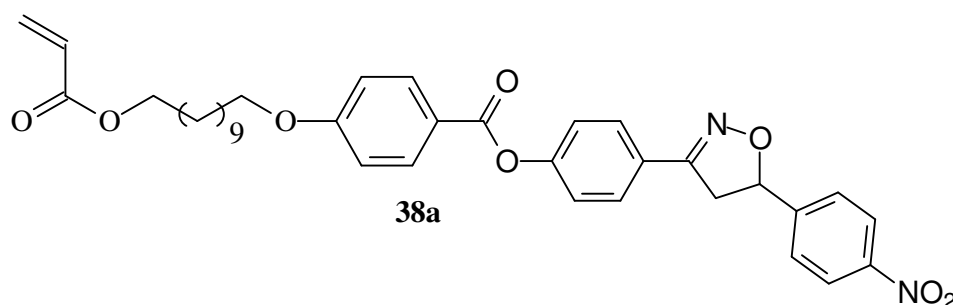
A síntese convergente dos monômeros **38a-d** foi finalizada com a esterificação do ácido **37** e as isoxazolininas **32a-d**.



Colocou-se num balão monotubular de 50 ml, 20 ml de THF anidro e destilado, o ácido **37** (2,8 mmol), a isoxazolinina referente a monômero desejado (**32a-d**) (2,8 mmol), DMAP [4-(*N,N*-dimetilamino)piridina] (0,28 mmol) e finalmente DCC [*N,N*-Diciclohexilcarbodiimida] (3,64 mmol). Deixou-se a mistura reacional sob agitação a temperatura ambiente por 48 horas. Logo após filtrou-se num funil de Büchner; destilou-se o solvente da fase orgânica.

O produto foi purificado por recristalização em acetonitrila ou Etanol. Os rendimentos ficaram entre 36%-60%.

5.1.6.1. Dados do intermediário 4-[11-(acriloiloxi)undeciloxi]benzoato de 4-[5-(4-nitrofenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il] fenila (38a).



M = 628,7 g/mol; **Fórmula Molecular:** C₃₆H₄₀N₂O₈; **Rendimento:** 41%. **Aspecto:** Sólido bege; **Temperaturas de transição** (aquecimento e resfriamento): C₁ 112 C₂ 120 I (105) S_{mA} 65 C.

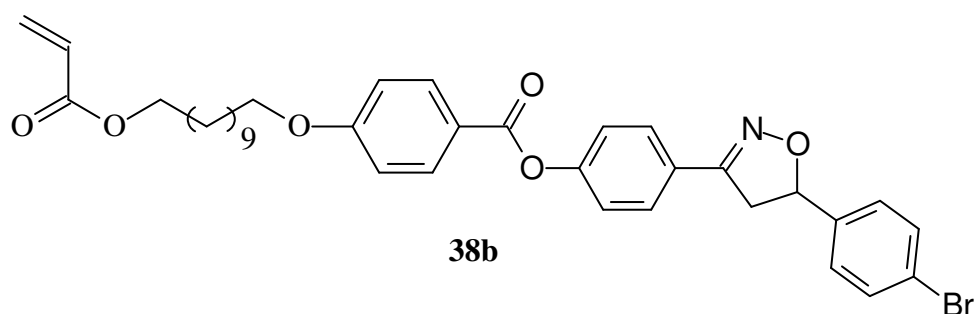
Obs: Mesofase esméctica A com forte dependência da velocidade de resfriamento. Resfriamento muito brusco favorece a formação da mesofase com textura homeotrópica com pequenos domínios focal-cônica. Porém, decréscimo lento durante o resfriamento desfavorece a formação de estruturas líquido cristalina. A amostra solidifica na forma de placas em mosaico com cor cinza escuro.

RMN- ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,4 (m, 12H, (CH₂)₆); 1,6 (m, 2H, CH₂CH₂O); 1,8 (m, 2H, CH₂CH₂OCO); 3,3 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans}= 8,5 Hz, ²J_{gem}=16,8 Hz); 3,9 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{cis}=10,9 Hz, ²J_{gem}=16,8 Hz); 4,0 (t, 2H, CH₂O); 4,2 (t, 2H, CH₂O); 5,8 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans}= 8,5 Hz, ³J_{cis}=10,9 Hz); 5,9 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem}=1,6 Hz, ³J_{cis}=10,6 Hz); 6,1 (dd, 1H, CH=CH₂, ³J_{cis}=10,6 Hz, ³J_{trans}=17,2 Hz); 6,4 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem}=1,6 Hz, ³J_{trans}=17,2 Hz); 7,0 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,3 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,7 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 8,1 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 8,2 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz).

RMN- ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 25,9; 28,6; 29,0; 29,1; 29,4; 43,4; 64,7; 68,3; 81,2; 114,3; 121,0; 122,4; 124,0; 126,3; 128,1; 128,6; 130,7; 132,3; 148,1; 152,7; 155,3; 163,7; 164,5; 166,3.

I.V. v_{máx}/cm⁻¹: 2920; 1724; 1602; 1517; 1352; 1263; 1205; 840 (nujol).

5.1.6.2. Dados do intermediário 4-[11-(acrilóiloxi)undecilóxi]benzoato de 4-[5-(4-bromofenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il] fenila (38b).



M = 662,6 g/mol; **Fórmula Molecular**: C₃₆H₄₀BrNO₆; **Rendimento**: 36%. **Aspecto**: Sólido bege escuro; **Temperaturas de transição** (aquecimento e resfriamento): **C** 123 **I** 114,7 **C**.

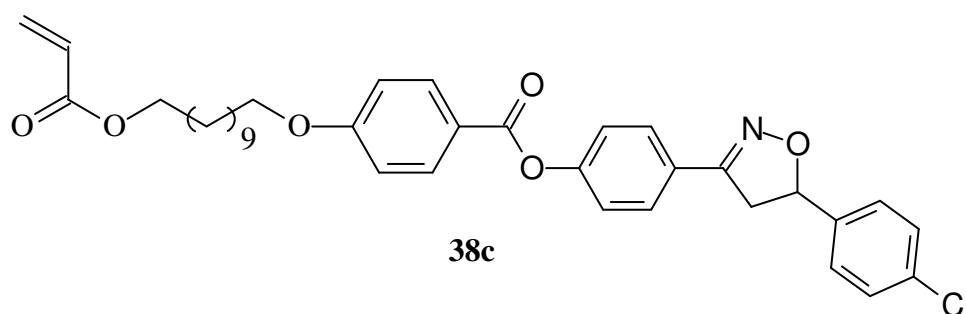
Obs: No resfriamento foi observado a mesofase Sm_A com um curtíssimo intervalo de temperatura.

RMN- ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,4 (m, 12H, (CH₂)₆); 1,7 (m, 2H, CH₂CH₂O); 1,8 (m, 2H, CH₂CH₂OCO); 3,3 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans}=8,5 Hz, ²J_{gem}=16,8 Hz); 3,8 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{cis}=10,9 Hz, ²J_{gem}=16,8 Hz); 4,0 (t, 2H, CH₂O); 4,2 (t, 2H, CH₂O); 5,7 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans}=8,5 Hz, ³J_{cis}=10,9 Hz); 5,8 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem}=1,6 Hz, ³J_{cis}=10,6 Hz); 6,1 (dd, 1H, CH=CH₂, ³J_{cis}=10,6 Hz, ³J_{trans}=17,2 Hz); 6,4 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem}=1,6 Hz, ³J_{cis}=17,2 Hz); 7,0 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,2 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,3 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,5 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,7 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 8,1 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz).

RMN- ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 24,1; 28,2; 28,3; 28,4; 28,5; 42,1; 63,6; 67,3; 80,9; 113,5; 121,4; 125,8; 126,8; 127,0; 127,6; 129,5; 130,8; 131,3; 139,1; 151,5; 154,5; 162,7; 163,6.

I.V. ν_{máx}/cm⁻¹: 2916; 1728; 1606; 1508; 1284; 1208; 1070; 840 (nujol)

5.1.6.3. Dados do intermediário 4-[11-(acrilóiloxi)undecilóxi]benzoato de 4-[5-(4-clorofenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il] fenila (38c).



M = 618,1 g/mol; **Fórmula Molecular:** C₃₆H₄₀ClNO₆; **Rendimento:** 39%. **Aspecto:** Sólido bege; **Temperaturas de transição** (aquecimento e resfriamento): **C 127 I (116) Sm_A 99,5 C.**

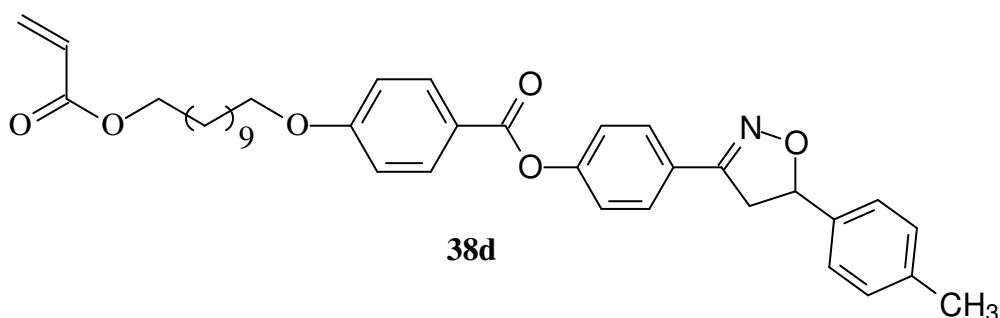
Obs: No termograma são observados dois picos em 93,5° e 108,5° associados provavelmente à mudança na estrutura do sólido. No entanto, a textura da amostra no processo de aquecimento não se altera. A presença da mesofase foi observada no resfriamento com forte característica homeotrópica e com pequenos domínios focais cônica.

RMN- ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,4 (m, 12H, (CH₂)₆); 1,7 (m, 2H, CH₂CH₂O); 1,8 (m, 2H, CH₂CH₂OCO); 3,3 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans}=8,5 Hz, ²J_{gem}=16,8 Hz); 3,8 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{cis}=10,9 Hz, ²J_{gem}=16,8 Hz); 4,0 (t, 2H, CH₂O); 4,1 (t, 2H, CH₂O); 5,7 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans}=8,5 Hz, ³J_{cis}=10,9 Hz); 5,8 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem}=1,6 Hz, ³J_{cis}=10,6 Hz); 6,1 (dd, 1H, CH=CH₂, ³J_{cis}=10,6 Hz, ³J_{trans}=17,2 Hz); 6,4 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem}=1,6 Hz, ³J_{trans}=17,2 Hz); 7,0 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,0 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,3 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,4 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,7 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 8,1 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz).

RMN- ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 26,2; 28,8; 29,3; 29,5; 29,7; 43,5; 65,0; 68,6; 82,1; 114,6; 121,3; 122,6; 125,5; 127,0; 128,2; 129,2; 130,7; 132,5; 139,6; 152,8; 155,6; 164,0; 164,8.

I.V. ν_{máx}/cm⁻¹: 2918; 1728; 1606; 1508; 1259; 1168; 1072; 823 (nujol)

5.1.6.4 Dados do intermediário 4-[11-(acrilóiloxi)undecilóxi]benzoato de 4-[5-(4-metilfenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il] fenila (38d).



M = 597 g/mol; **Fórmula Molecular:** C₃₇H₄₃NO₆; **Rendimento:** 60%. **Aspecto:** Sólido bege;
Temperaturas de transição (aquecimento e resfriamento): C 134 I (126) Sm_x 95 C.

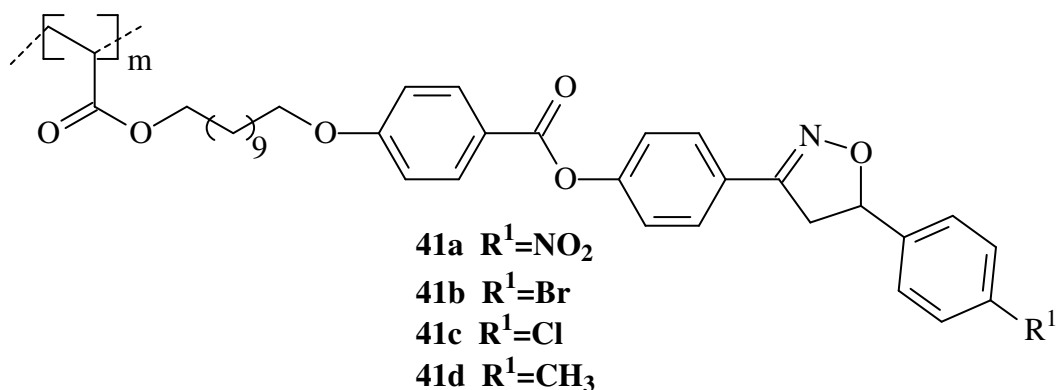
RMN- ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = δ 0,9 (t, 3H, CH₃); 1,6 (m, 12H, (CH₂)₆); 2,4 (t, 2H, CH₂CH₂O); 3,3 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{cis}=8,4 Hz, ²J_{gem}=16,8 Hz); 3,8 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{cis}=11,1 Hz, ²J_{gem}=16,8 Hz); 4,1 (t, 2H, CH₂O); 4,2 (T, 2H, CH₂O); 5,7 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans}=8,4 Hz, ³J_{cis}=10,8 Hz); 5,8 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem}=1,8 Hz, ³J_{cis}=10,8 Hz); 6,1 (dd, 1H, CH=CH₂, ³J_{cis}=10,2 Hz, ³J_{trans}=17,1 Hz); 6,4 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem}=1,5 Hz, ³J_{trans}=17,4 Hz); 7,0 (d, 2H, Ar, J=9,0 Hz); 7,2 (d, 2H, Ar, J=8,7 Hz); 7,28 (d, 2H, Ar, J=8,7 Hz); 7,31 (d, 2H, Ar, J=8,7 Hz); 7,8 (d, 2H, Ar, J=9,0 Hz); 8,2 (d, 2H, Ar, J=9,0 Hz).

RMN- ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 21,4; 26,1; 26,2; 29,7; 29,8; 34,1; 43,3; 60,2; 64,9; 68,5; 82,9; 114,6; 122,5; 126,1; 128,1; 129,6; 132,5; 138,0; 138,3; 152,6; 155,7; 163,9; 164,8; 166,5; 170,9.

I.V. v_{máx.}/cm⁻¹: 3440; 2920; 2844; 2364; 1728; 1606; 1558; 1412; 1209; 810 (nujol)

5.1.7. Síntese dos Polímeros 41a-d.

A síntese dos polímeros líquido-cristalinos de cadeia lateral **41a-d** foi realizada partindo dos mesógenos (monômeros) **38a-d**.

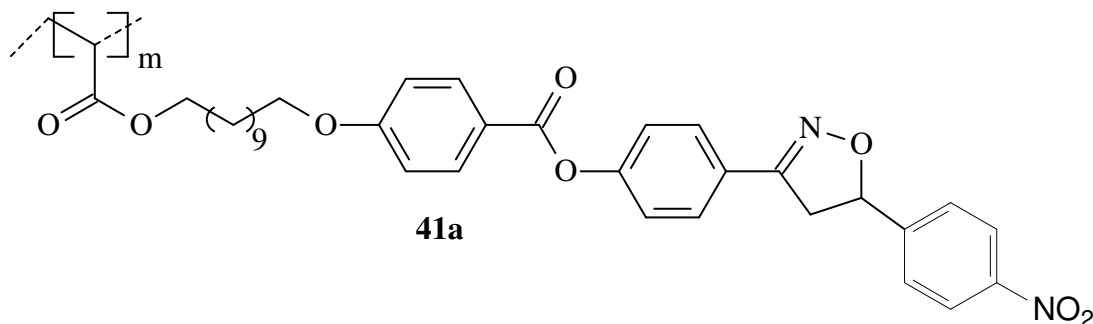


Num balão de Schelenck com tampa, colocou-se 0,150g do monômero **38a-d**, 5 ml de tolueno destilado e seco em atmosfera inerte; agitou-se o sistema durante 30 min. Logo após adicionou-se 5% em massa de AIBN [Azobisisobutironitrila] e fechou-se o balão até lacrar.

Aqueceu-se à temperatura de $\pm 70^\circ C$ por 72 horas. Após as 72 h precipitou-se o polímero formado em metanol gelado, filtrou-se com funil sinterizado e secou-se na linha de vácuo.

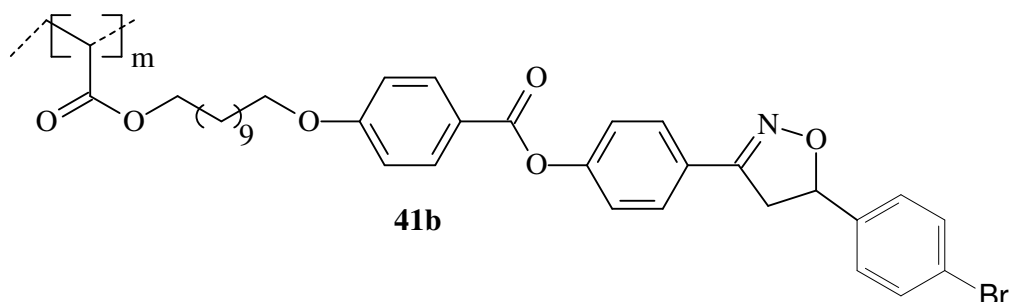
Dissolveu-se o polímero em clorofórmio e reprecipitou-se em metanol gelado a fim de eliminar todo monômero não polimerizado.

5.1.7.1. Dados do Polímero-Nítro (41a)



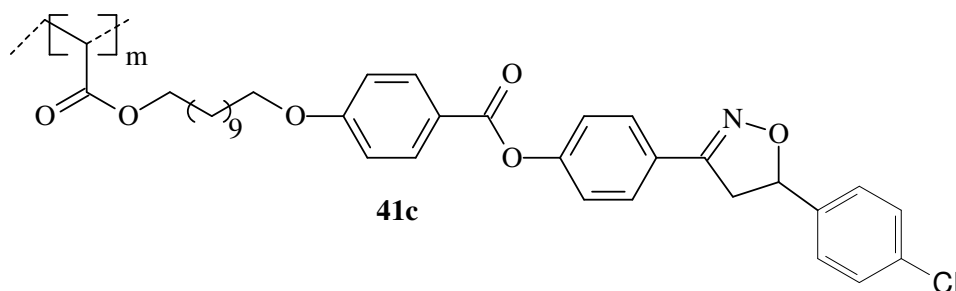
Mn = 5999 g/mol; **Mw** = 7288 g/mol; **Polidispersão** = 1,21; **Rendimento**: 50%. **Aspecto**: Sólido bege; **Temperaturas de transição**: C $90^\circ C$ **Sm_A** $204^\circ C$ **I**.

5.1.7.2. Dados do Polímero-Bromo (41b)



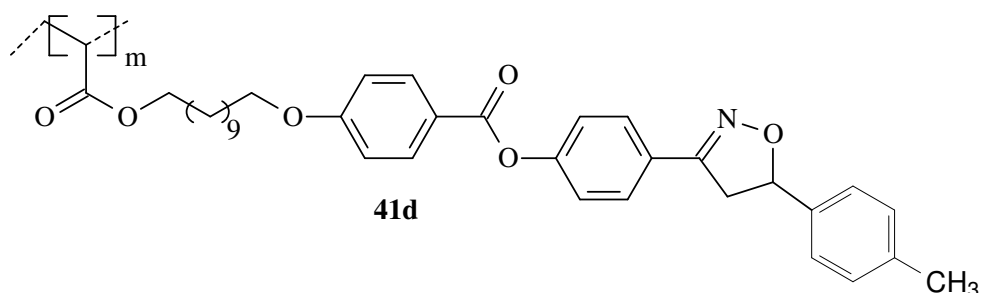
Mn = 2678 g/mol; **Mw** = 5150 g/mol; **Polidispersão** = 1,92; **Rendimento**: 57%. **Aspecto**: Sólido bege; **Temperaturas de transição**: C 90°C Sm_A 209°C I.

5.1.7.3. Dados do Polímero-Cloro (41c)



Mn = 5884 g/mol; **Mw** = 6954 g/mol; **Polidispersão** = 1,15; **Rendimento**: 62%. **Aspecto**: Sólido bege; **Temperaturas de transição**: C 127°C Sm_A 212°C I.

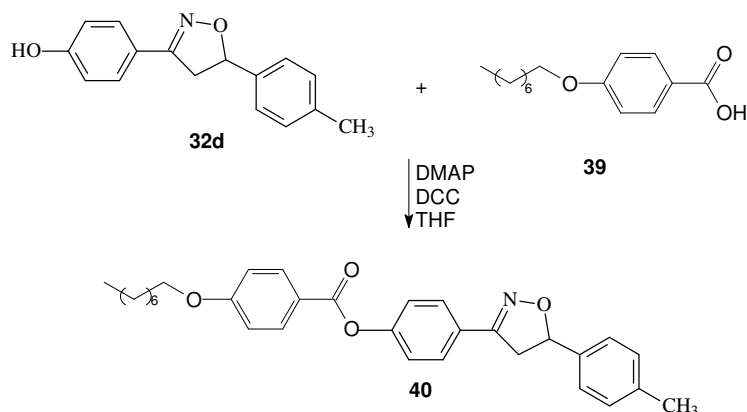
5.1.7.4. Dados do Polímero-Metil (41d)



Mn = 9015 g/mol; **Mw** = 15.410 g/mol; **Polidispersão** = 1,71; **Rendimento**: 84%. **Aspecto**: Sólido bege; **Temperaturas de transição**: Tg 58,3 °C Sm_A 133 °C I.

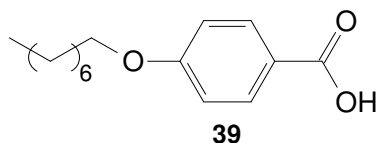
5.1.8. Síntese do CLNP – 40

O CLNP **40** foi produzido numa reação de esterificação (Esquema 20) entre a isoxazolina **32d** e o ácido **39** (material de estoque do laboratório K-202) de acordo com o procedimento descrito acima para a produção dos monômeros **38a-d**.



Esquema 21: Esterificação do CLNP **40**

5.1.8.1. Dados do ácido 4-(octiloxi) benzóico (**39**).



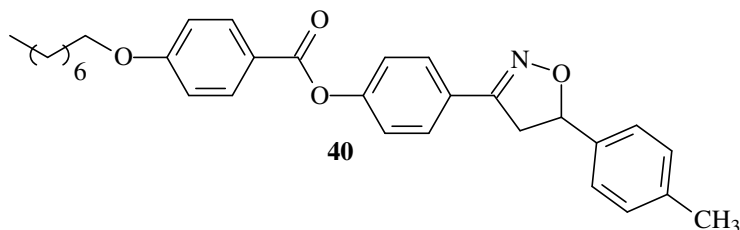
M = 250,3 g/mol; **Fórmula Molecular:** C₁₅H₂₂O₃; **Rendimento:** 94%; **Aspecto:** Sólido branco; **P.F.** 101-105°C.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz): δ 0,9 (m, 3H, CH₃); 1,4 (m, 10H, (CH₂)₅); 1,8 (m, 2H, CH₂); 4,0 (m, 2H, CH₂O); 6,9 (d, 2H, Ar, *J* = 8,9 Hz); 8,1 (d, 2H, Ar, *J* = 8,9 Hz).

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 14,2; 22,7; 26,0; 29,2; 29,3; 29,4; 31,8; 68,2; 114,1; 123,0; 131,8; 162,9; 168,6.

I.V. ν_{máx.}/cm⁻¹: 2920; 1674; 1605; 1252; 1166; 1049; 845 (nujol).

5.1.8.2. Dados do 4-(octiloxi)benzoato de 4-[5-(4-metilfenil)-4,5-dihidroisoxazol-3-il] fenila (40).



M = 485,6 g/mol; **Fórmula Molecular:** C₃₁H₃₅NO₄; **Rendimento:** 70%. **Aspecto:** Sólido branco; **Temperaturas de transição:** C (127) °C N 146 °C I.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,9 (t, 3H, CH₃); 1,6 (m, 12H, (CH₂)₆); 2,4 (t, 2H, CH₂CH₂O); 3,3 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans}=8,5 Hz, ²J_{gem}=16,8 Hz); 3,8 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{cis}=10,9 Hz, ²J_{gem}=16,8 Hz); 4,1 (t, 2H, CH₂O); 4,2 (t, 2H, CH₂O); 5,7 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans}=8,5 Hz, J_{cis}=10,9 Hz); 7,0 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,2 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,25 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,3 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 7,8 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz); 8,1 (d, 2H, Ar, J=8,8 Hz).

RMN- ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 14,1; 21,1; 22,6; 25,9; 29,0; 29,1; 29,2; 31,7; 42,9; 68,3; 82,7; 114,4; 120,9; 122,3; 125,9; 127,0; 127,9; 129,4; 132,2; 137,7; 138,0; 152,3; 155,5; 163,7; 164,7.

I.V. v_{máx.}/cm⁻¹: 3438 (largo e intenso); 2921; 2360; 1726; 1602; 1204; 1085; 810 (nujol).

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foram sintetizados quatro novos monômeros com um grupo acrilato, um grupo espaçador com 11 carbonos, com o núcleo rígido formado por três anéis aromáticos, um grupo éster, um anel isoxazolínico e grupos terminais diferentes – Nitro (**38a**), Bromo (**38b**), Cloro (**38c**) e metila (**38d**). Os monômeros apresentaram mesofase esmética A monotrópica com exceção do monômero **38b** que não apresentou mesofase líquido cristalina.. Também foi realizada uma comparação entre o monômero-metil **38d** e o CLNP **40** e observou-se que a retirada do grupo acrilato no CLNP **40** instabilizou a mesofase (observou-se uma mesofase nemática) demonstrando a importância dos dipolos transversais do grupo acrilato na formação de mesofase mais organizadas.

Polimerizou-se os monômeros **38a-d** via radical livre usando AIBN como iniciador radicalar em tolueno. E os polímeros **41a-d** apresentaram mesofase esmética A enantiotrópica. A polimerização possibilitou uma maior organização do sistema.

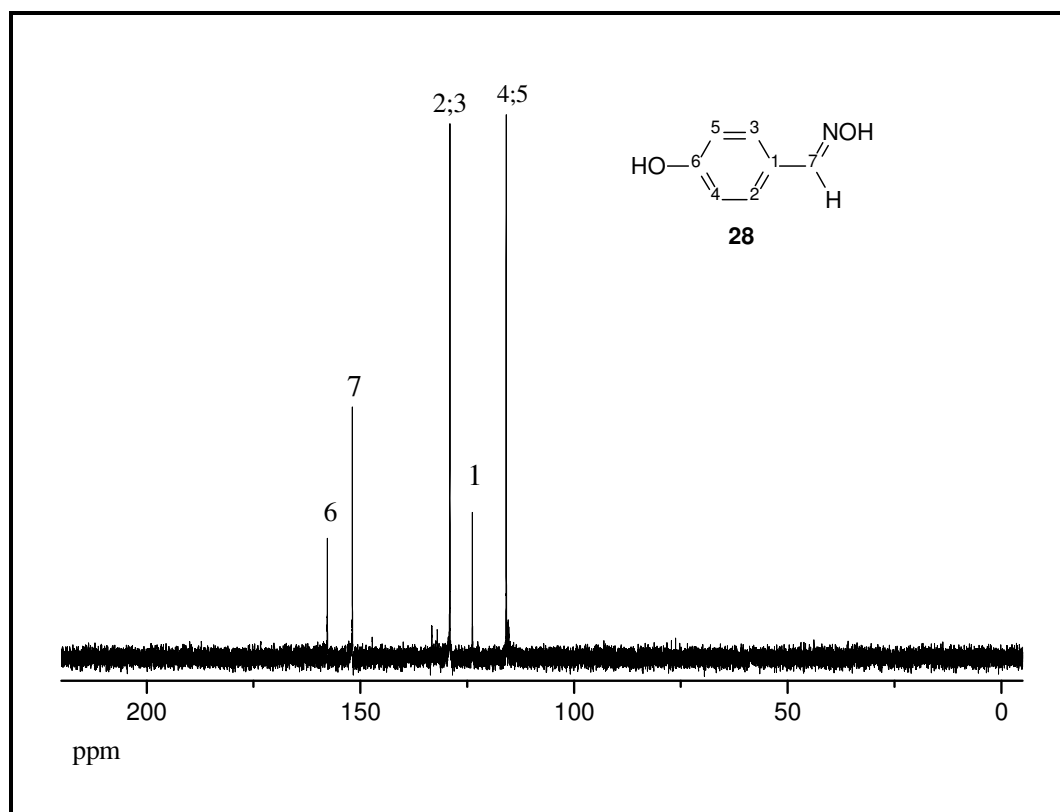
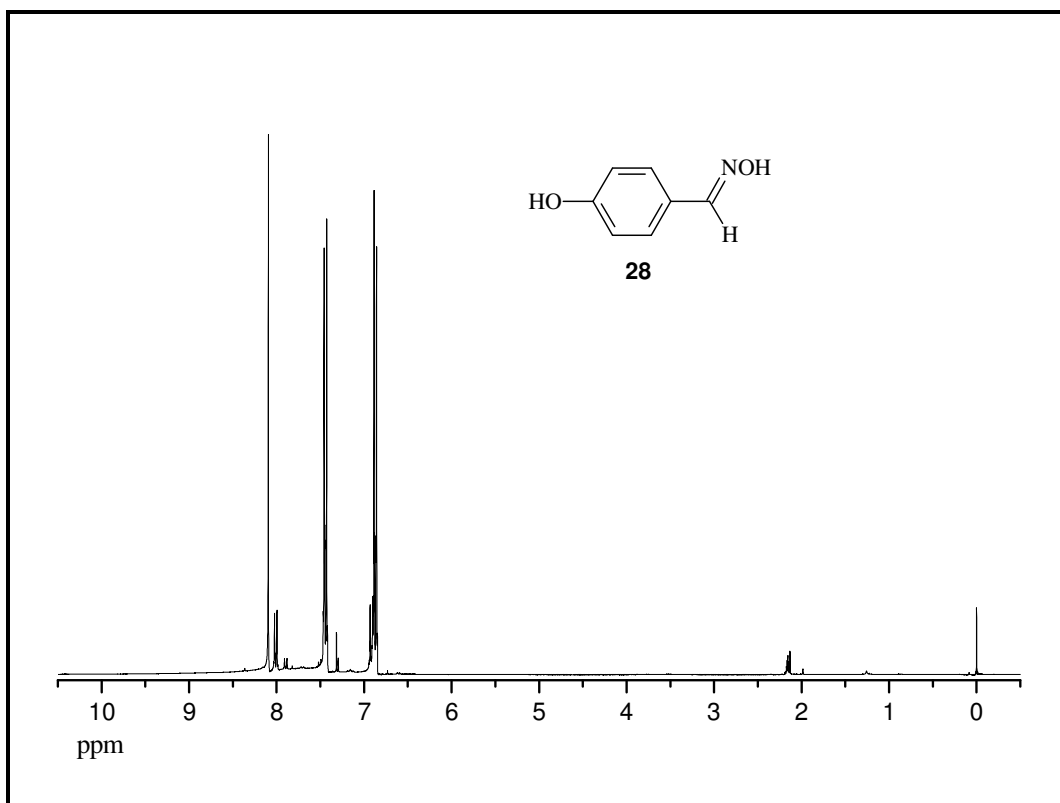
Quanto às perspectivas futuras poderíamos ampliar a síntese dos monômeros com novos grupos terminais especialmente grupos alcóxilas com cadeias de 7 a 10 carbonos objetivando mesofases esméticas mais estáveis. Ampliar o comparativo dos monômeros com os CLNP visando determinar a influência do grupo acrilato na estabilização da mesofase líquido cristalina no monômero e polimerizar os monômeros via RAFT possibilitando um controle maior do grau de polimerização e a produção de copolímeros líquido-cristalinos com a 3,5-dissubstituída isoxazolina fazendo parte do grupo mesógeno.

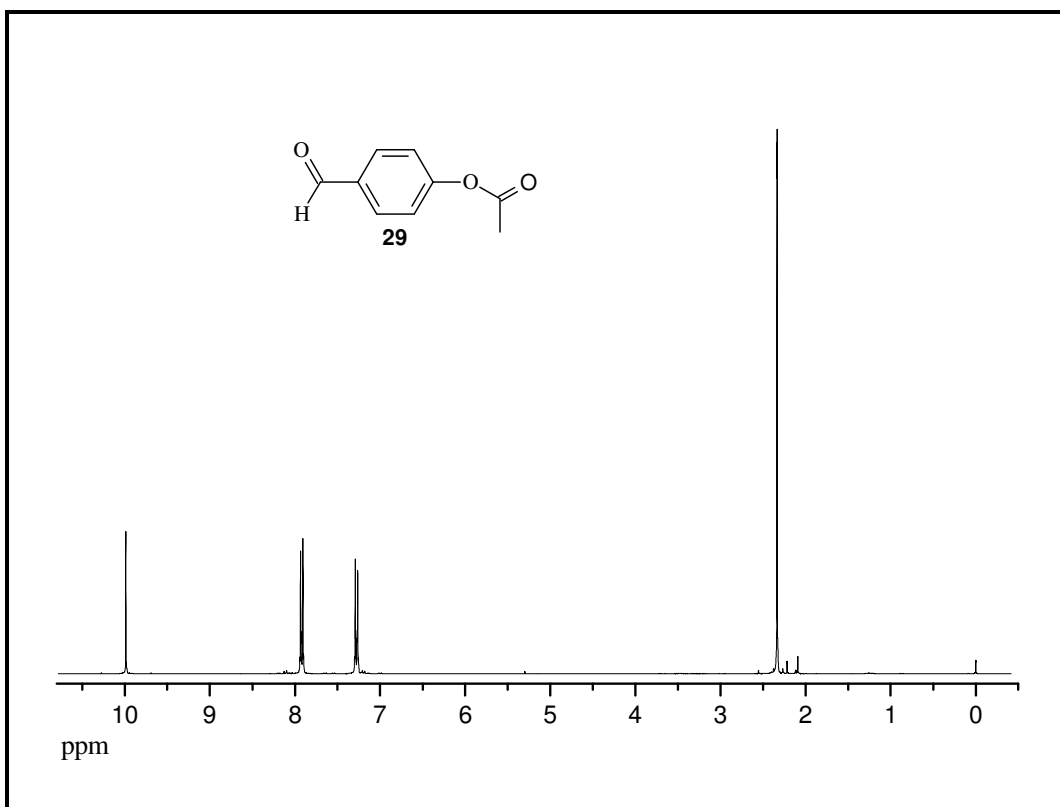
7.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wang, X. J.; Zhou, Q. F.; *Liquid Crystal Polymer*, editora World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapura, **2004**.
2. Becker, W.; Lemp, H. J.; *Information Display*, **2004**, *20*, 10-14
3. Lehmann, O.; *Z. Phys. Chem.*, **1889**, *4*, 462.
4. Ritter, O. M. S.; Giacomelli, F.C.; Passo, J. A.; Silveira, N. P.; Merlo, A. A.; *Polym. Bull.*, **2006**, *56*, 549-561.
5. Friedel, G.; *Ann. de Phys.*, **1922**, *18*, 273.
6. Bechtold, I. H.; *Rev. Bras. Ens. Fís.*, **2005**, *27*, 333-342.
7. Collings, P. J.; Hird M.; *Introduction to Liquid Crystals*, editora Taylor and Francis: Londres, **1997**.
8. Huisgen, R.; *1,3-dipolar Cycloaddition Chemistry*, editora Padwa A., New York, **1984**.
9. Carruthers, W.; *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, editora Pergamon Press: Great Britain, **1991**.
10. Simoni, D.; Grisolia, G.; Giannini, G.; Roberti, M.; Rondanin, R.; Piccagli, L.; Baruchello, R.; Rossi, M.; Romagnoli, R.; Invidiata, F. P.; Grimaudo, S.; Jung, M. K.; Hamel, E.; Gebbia, N.; Crosta, L.; Abbadessa, V.; Cristina, A. D.; Dusonchet, L.; Meli, M.; Tolomeo, M.; *J. Med. Chem.*, **2005**, *48*, 723-736.
11. Kovganko, V. N.; Kovganko, N. N.; *Russ. J. Org. Chem.*, **2005**, *41*, 1165-1169.
12. Benlifa, M.; Vidal, S.; Gueyrard, D.; Goekjian, P. G.; Msaddek, M.; Praly, J.; *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 6143-6147.
13. Kateley, J. L.; Martin, B. W.; Wisner, C. D.; Brummomd, C. A.; *J. Chem. Ed.*, 2002, *79*, 225.
14. Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B.; *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 869-927.
15. Finkelmann, H.; Ringsdorff, J.H.; Wendorff, J. H.; *Makromol. Chem.*, **1979**, *17*, 1655.
16. Portugall, M.; Ringsdorf, H.; Zentel, R.; *Makromol. Chem.*, **1982**, *183*, 2311-2321.
17. Craig, A. A.; Imrie, T. C.; *Macromolecules*, **1999**, *13*, 6215-6220.
18. Patel, P. R.; Dave, J.; *Liq. Cryst.*, **2003**, *30*, 691-696.
19. Akiyama, E.; Nagase, Y.; Koide, N.; Araki, K.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 1995-2003.
20. Akiyama, E.; Nagase, Y.; Koide, N.; Araki, K.; *Phys. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 2319-2326.
21. Chen, X.; Tenneti, K. K.; Li, C. Y.; Bai, Y.; Wan, X.; Fan, X.; Zhou, Q.; Rong, L.; Hsiao, B. S.; *Macromolecules*, **2007**, *40*, 840-848.

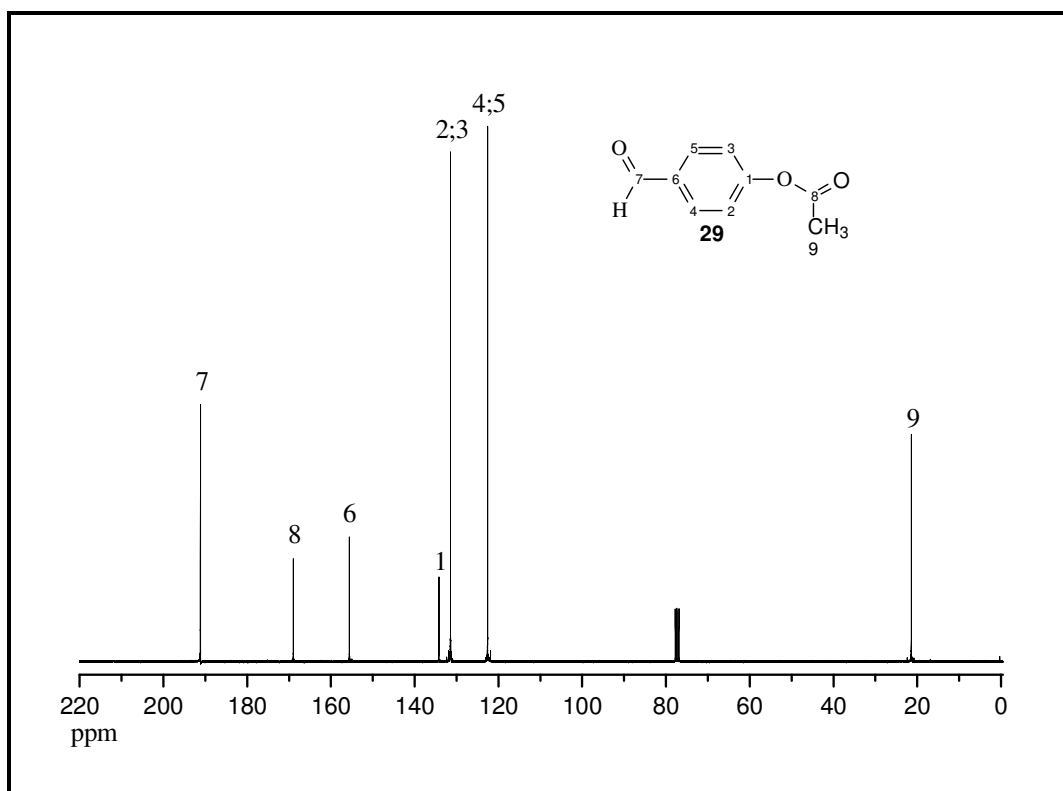
22. Bezborodov, V. S.; Kauhanka, M. M.; Lapanik, V. I.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2004**, *411*, 1145-1152.
23. Kovganko, V.N.; Kovganko, N.N.; *Russ. J. Org. Chem.*, **2006**, *42*, 243-248.
24. Gupta, R.; Paul, S.; Nanda, P.; Loupy, A.; *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 4261-4265.
25. Vorbrüggen, H.; Höfle, G.; Steglich, W.; *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, *17*, 569-583.
26. Macomber, R. S.; *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*; Wiley-Interscience Publication: New York, **1997**.
27. Park, S. Y.; You, Y.; Kim, S. H.; Jung, H. K.; *Macromolecules*, **2006**, 349-356.
28. Percec, V.; Keller, A.; *Macromolecules*, **1990**, *23*, 4347-4350.
29. Ritter, O. M. S., Síntese e Caracterização de Novos Materiais Líquido-Cristalinos Derivados de Bifenilcarboxilatos e 3,5-Isoxazolinás, Tese de Doutorado, UFRGS, 2005.
30. Hsiue, G. H.; *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4366.
31. Kunieda, T.; Fukunaga, K.; *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 6041-6044.
32. Gin, D. L.; Pecinovsky, C. S.; Nicodemos, G. D.; *Chem. Mat.*, **2005**, *17*, 4889-4891.
33. Leigh, W. J.; Mitchell, D. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5005-5010.
34. Kad, G. L.; Kaur, I.; Bhandari, M.; Singh, J.; Kaur, J.; *Org. Proc. Res.dev.*, **2003**, *7*, 339-340.
35. Aki, S.; Nishi, T.; Minamikawa, J.; *Chem. Lett*, **2004**, *33*, 940-941.
36. Bezborodov, V. S.; Kauhanka, M. M.; Lapanik, V. I.; *Liq. Cryst.*, **2004**, *31*, 295-297.
37. Prado, A. G. S.; Oliveira, E.; Torres, J. D.; Silva, C. C.; Luz, A. A. M.; Bakuzis, P.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, *17*, 994-999.
38. Eastwood, A.J.; Contoret, A. E. A.; Farrar, S. R.; Fowler, S.; Kelly, S. M.; Khan, S. M.; Nicholls, J. E.; O'Neill, M.; *Synt. Met.*, **2001**, *121*, 1659-1660.
39. Taran, F.; Mioskowski, C.; Hanédanian, M.; Loreau, O.; *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 7035-7038.
40. Zhang, R.; Xie, P.; *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2529-2550.
41. Lendlein, A.; Jiang, H.; Kelch, S.; *Advanc. Mat.*, **2005**, *18*, 1471-1475.
42. Olga M. S.; Merlo, A. A.; Ritter, P.; Fabiano V.; Silveira, N. P.; Geissler, E.; Zukerman-Schpector, J.; *Liq. Cryst.*, **2002**, *29*, 1187-1200.
43. Olga M. S.; Merlo, A. A.; Silveira, N. P.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, *17*, 348-356.
44. Hammond, P. T.; Moment, A.; *Polym.*, **2001**, *42*, 6945-6959.
45. Correia, C. R. D.; Almeida, W. P.; *J. Braz. Chem. Soc.*; **1999**, *10*, 401-414.
46. Jaxa-Chamiec, A.; Shah, V. P.; Kruse, L. I.; *J. Chem. Perkin Trans. I*, **1989**.

47. Mohammadpoor-Baltork, I.; Aliyan, H.; Khosropour, R.; *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *57*, 5851-5854.
48. Yamamoto, H.; Ishihara, K.; Kurihara, H.; *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 3791-3793.
49. Huisgen, R.; *J. Org. Chem.*, **1968**, *33*, 2291.
50. Huisgen, R.; *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 403.
51. Hiberty, P. C.; Ohanessian, G.; Schlegel, H. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 719-123.
52. Bulman, P. P. C.; Purdie, M.; Lathbury, D.; *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 1061-1080.
53. Blavins, J. J.; Karadakov, P. B.; *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 4285-4292.
54. Simoni, D.; Rossi, M.; Rondanin, R.; Mazzali, A.; Baruchello, R.; Malagutti, C.; Roberti, M.; Invidiata, F. P.; *Org. Lett.*, **2000**, *02*, 3765-3768.
55. Taylor, R. J. K.; Lang, S.; *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 5489-5492.
56. Overberger, C. G.; Marvel, C. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, *67*, 2250.
57. Itsuno, S.; Koichi, I.; *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 3950-3952.
58. Li, J.; Liang, Y.; Wang, D.; Liu, W.; Xie, Y.; Yin, D.; *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 2832-2834.
59. Daubresse, N.; Francesch, C.; Rolando, C.; *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 10761-10770.
60. Magnus, N. A.; *et al*; *Org. Proc. Res. Dev.*, **2005**, *9*, 621-628.
61. Collings, P. J.; *J. Frank. Inst.*, **2005**, *342*, 599-608.
62. Leigh, W. J.; Mitchell, D. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5005-5010.
63. Kunieda, T.; Fukunaga, K.; *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 6041-6044.

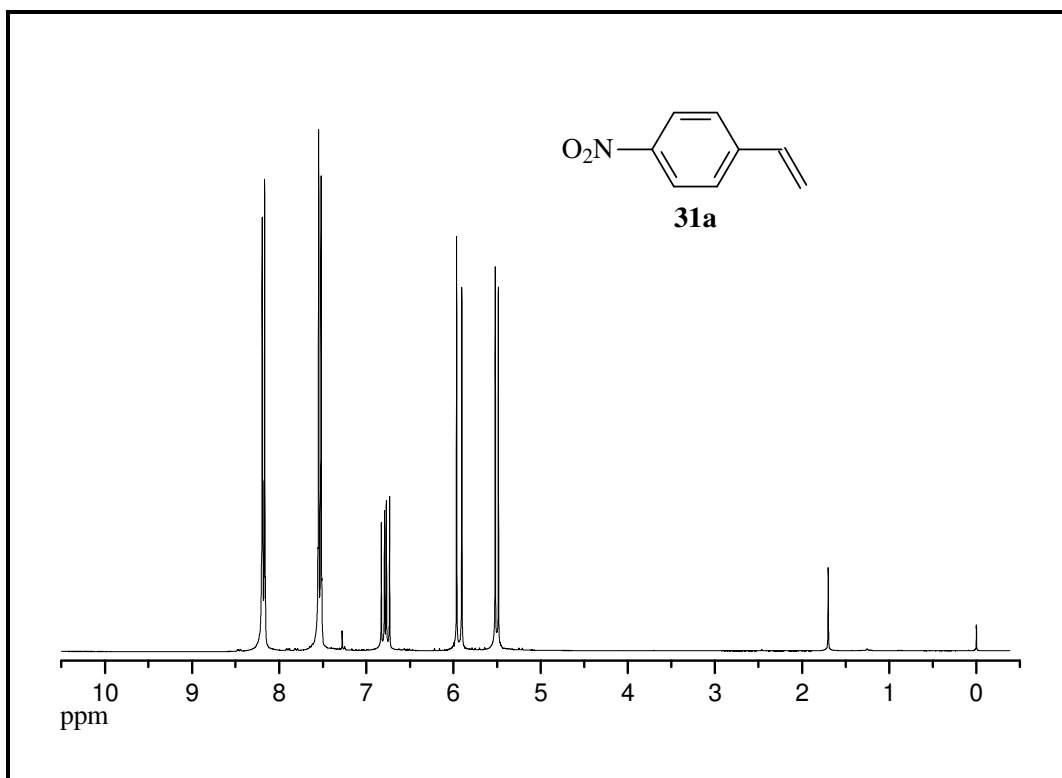




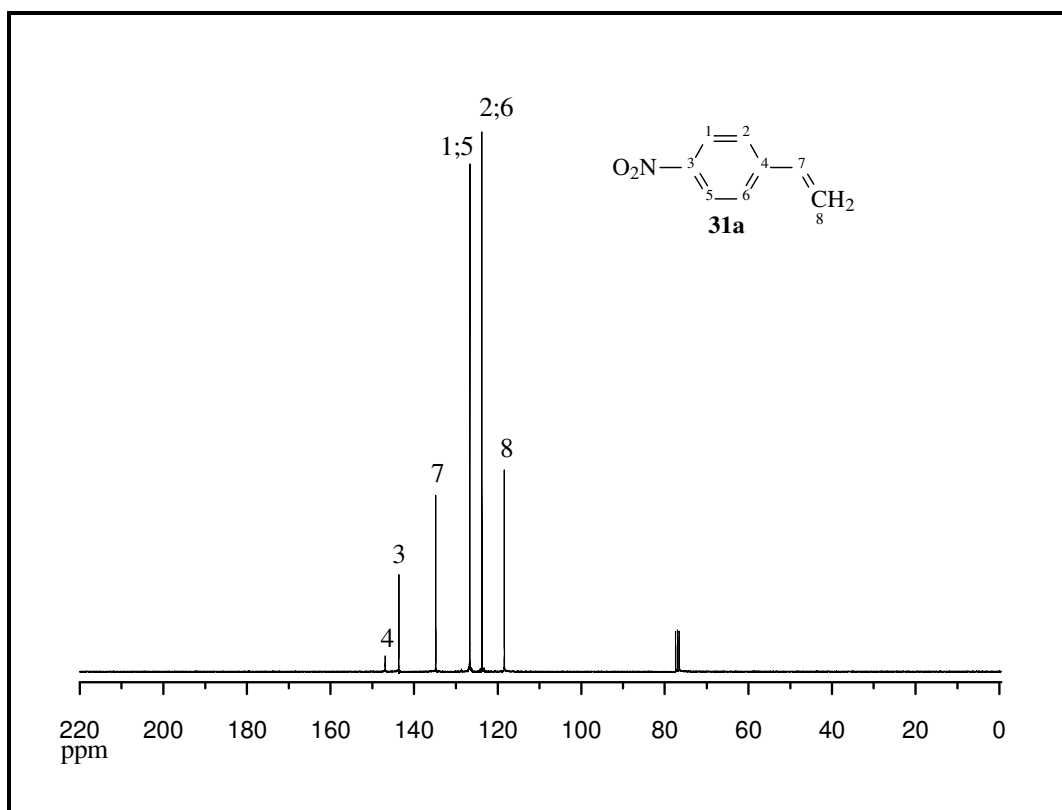
Espectro de RMN ^1H (CDCl₃), 300 MHz do composto **29**



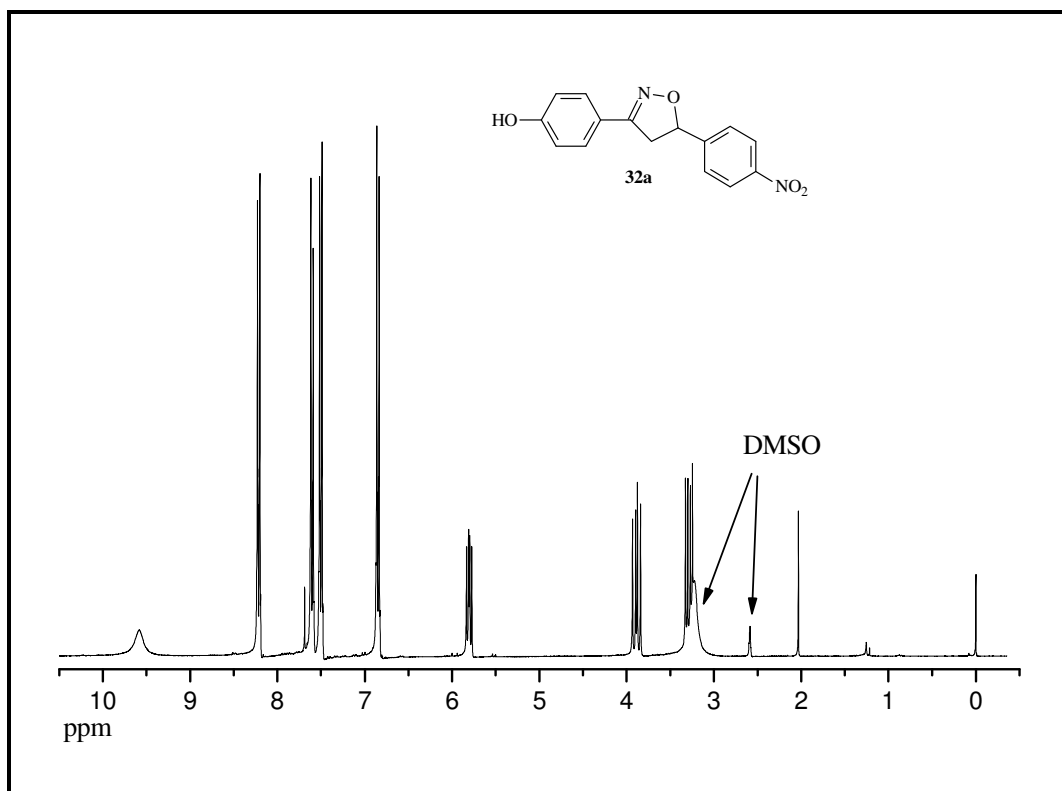
Espectro de RMN ^{13}C (CDCl₃), 75 MHz do composto **29**



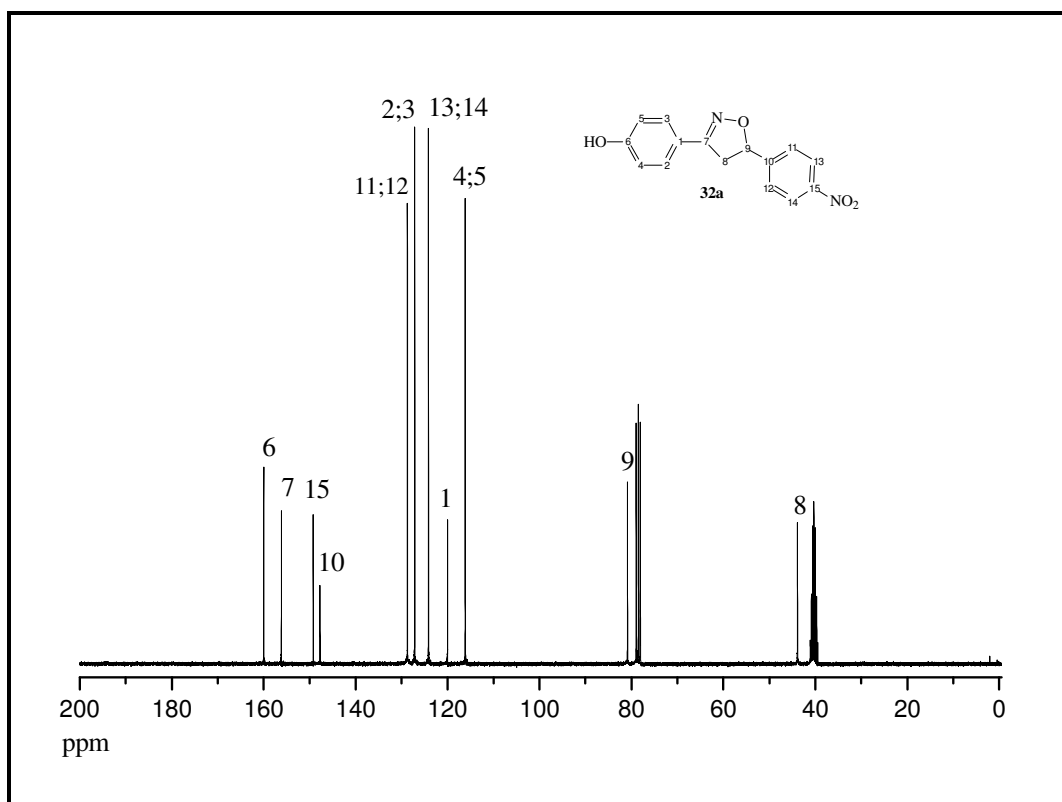
Espectro de RMN ^1H (CDCl_3), 300 MHz do composto **31a**



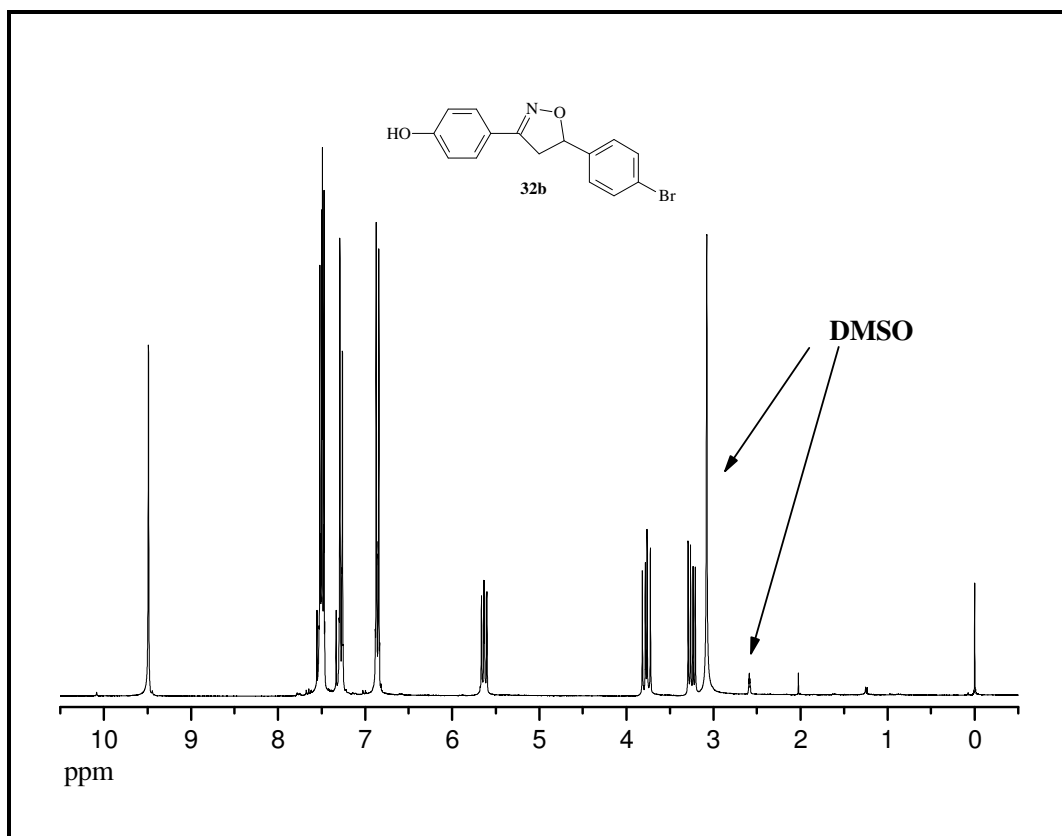
Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3), 75 MHz do composto **31a**



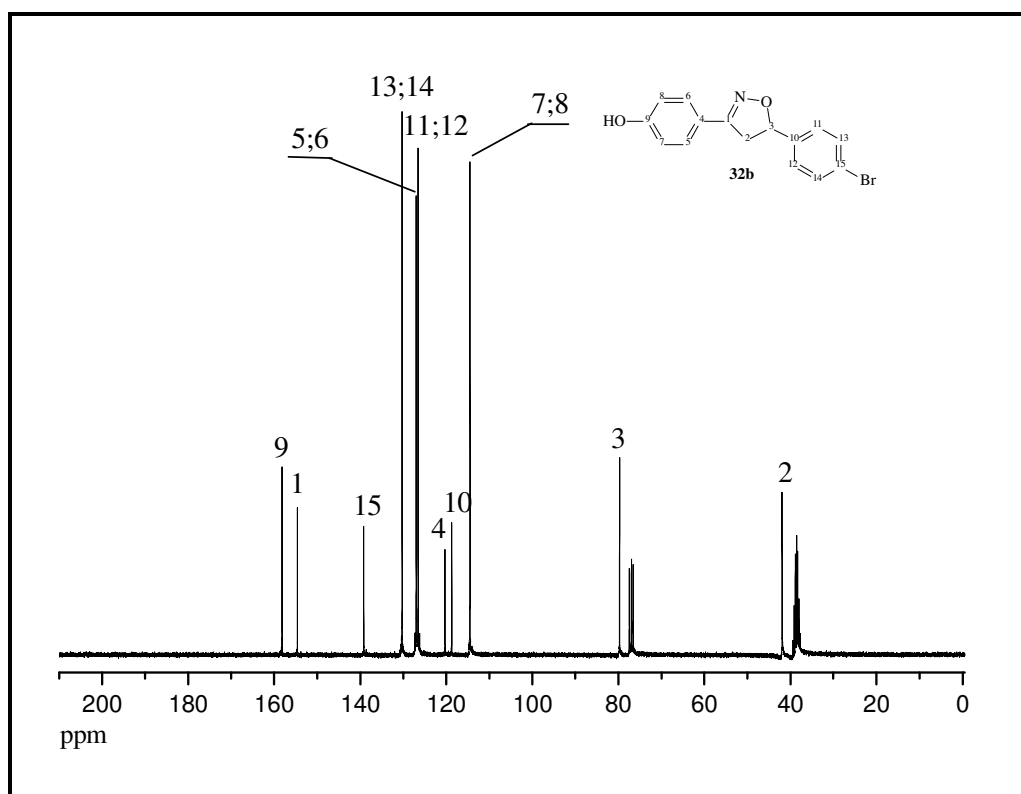
Espectro de RMN ¹H (CDCl₃/DMSO_{d6}), 300 MHz do composto **32a**



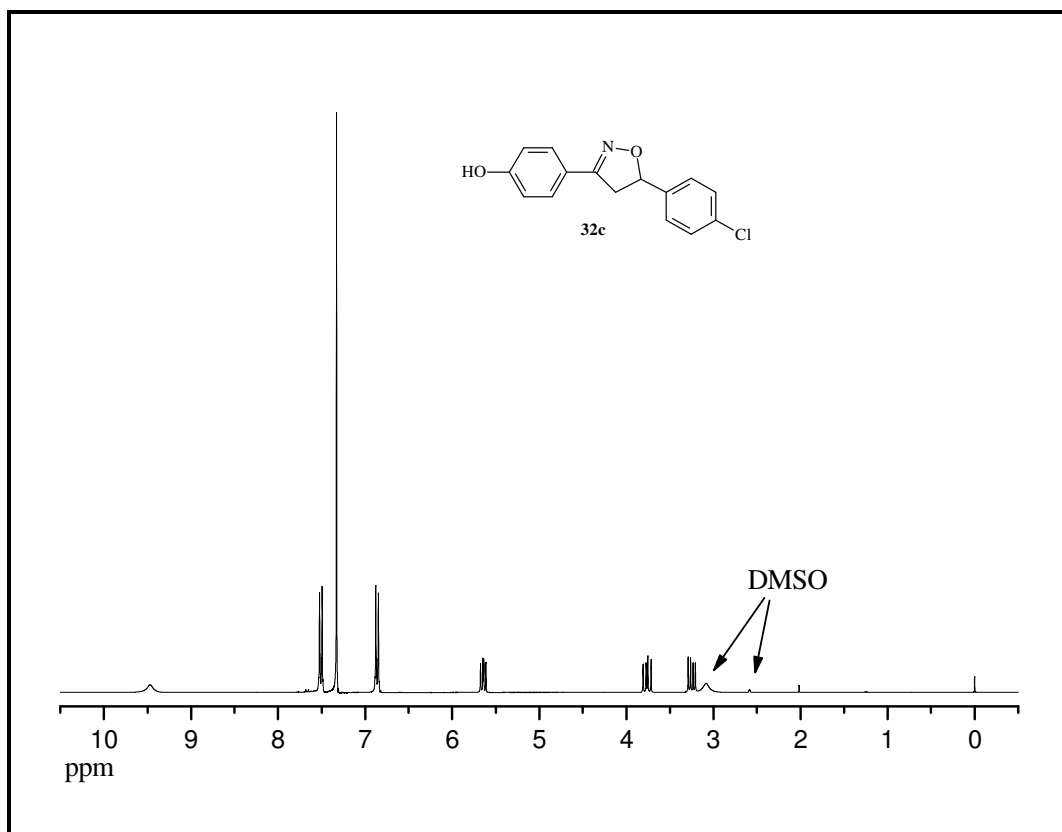
Espectro de RMN ¹³C (CDCl₃/DMSO_{d6}), 75 MHz do composto **32a**



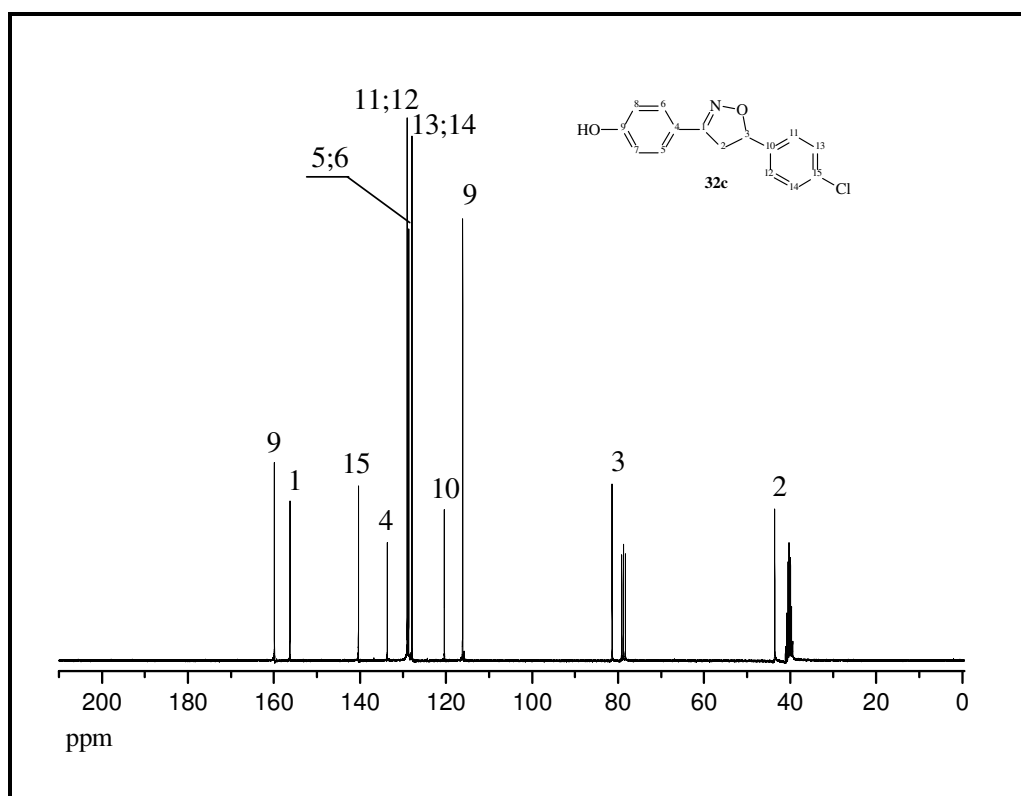
Espectro de RMN ¹H (CDCl₃/DMSO_{d6}), 300 MHz do composto **32b**



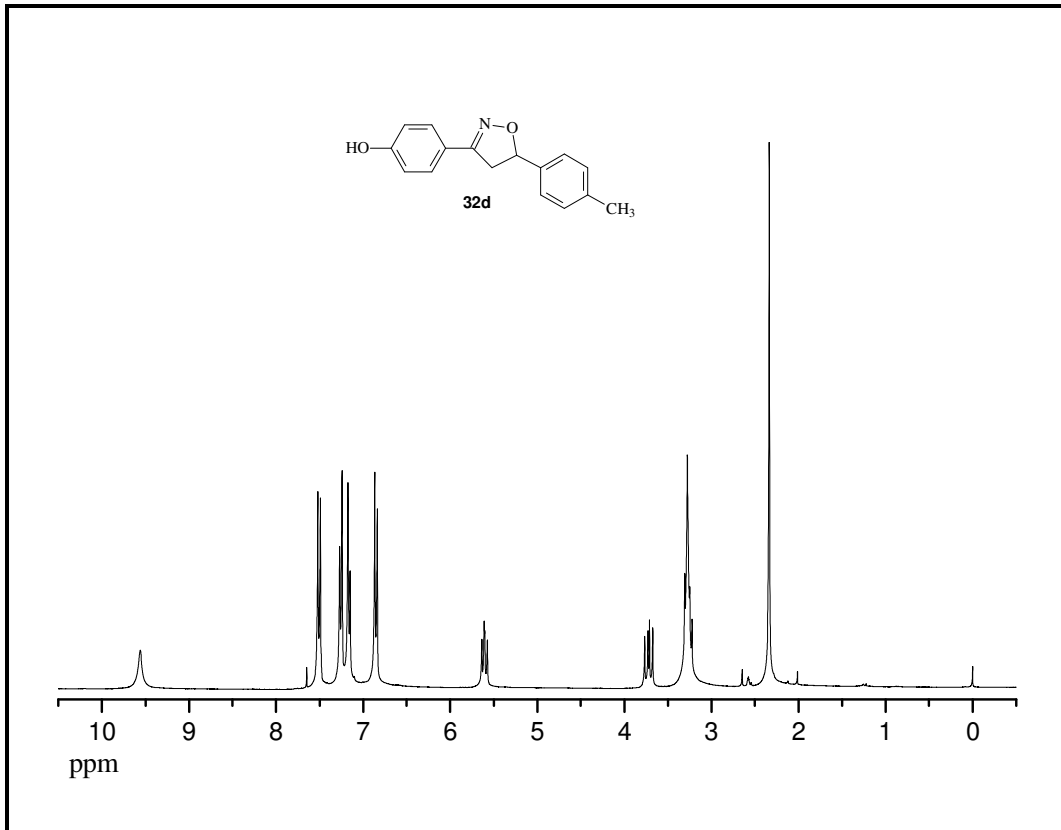
Espectro de RMN ¹³C (CDCl₃/DMSO_{d6}), 75 MHz do composto **32b**



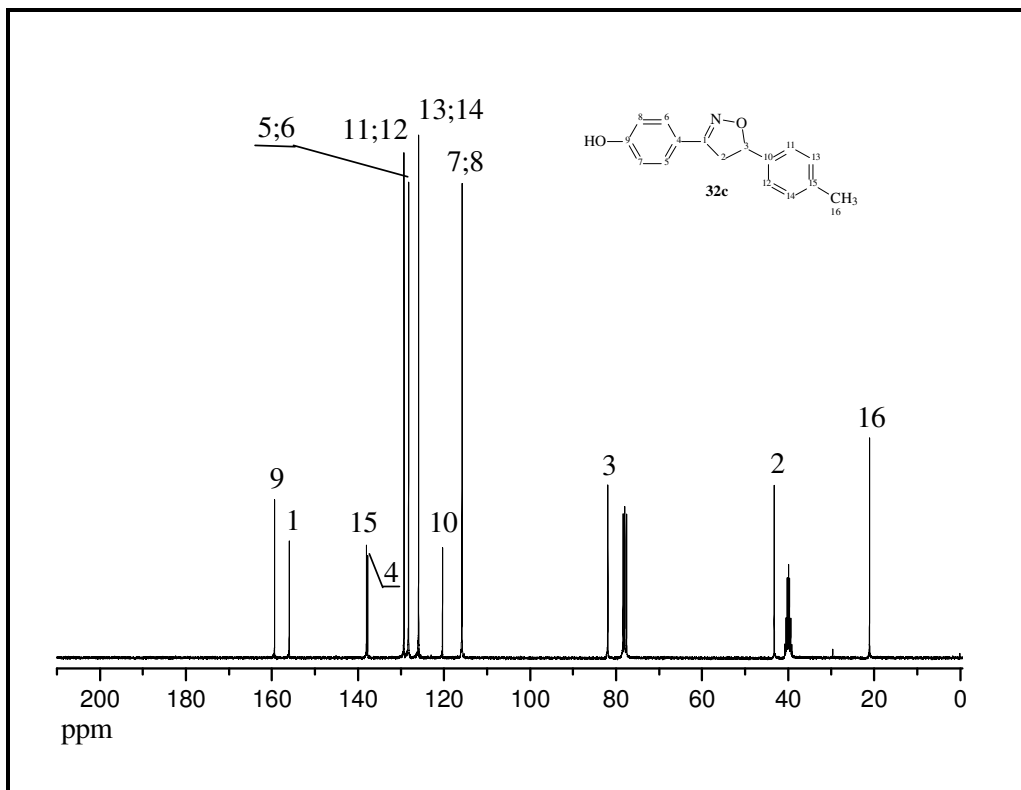
Espectro de RMN ¹H (CDCl₃/DMSO_{d6}), 300 MHz do composto **32c**



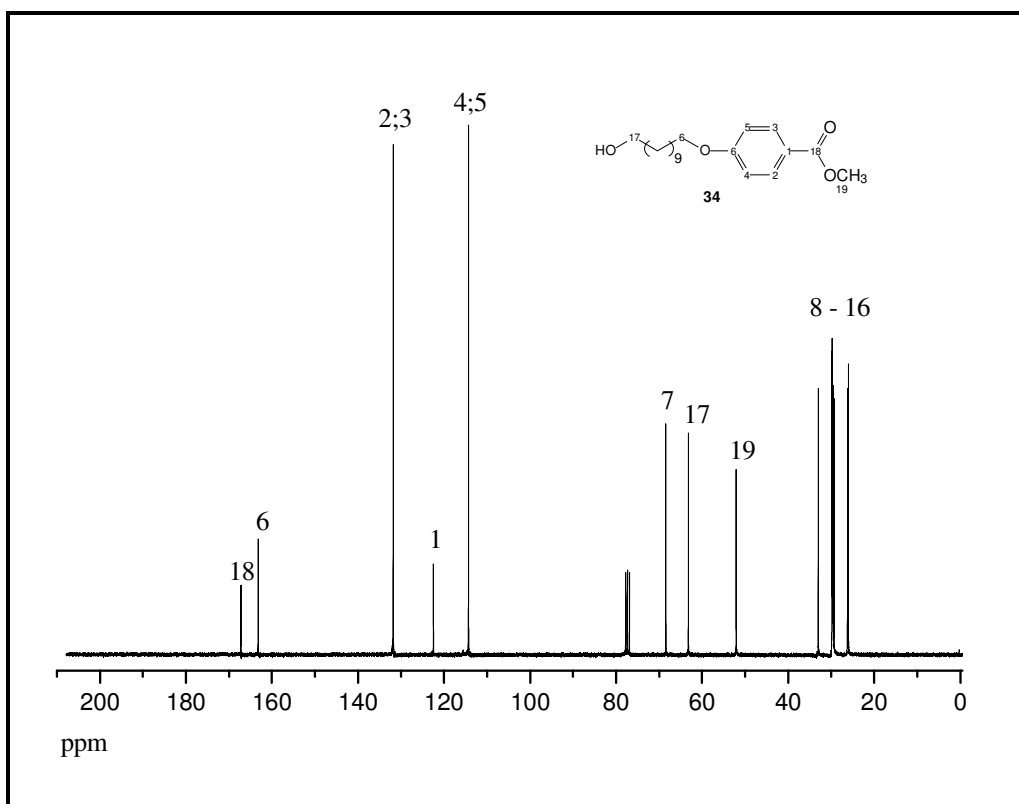
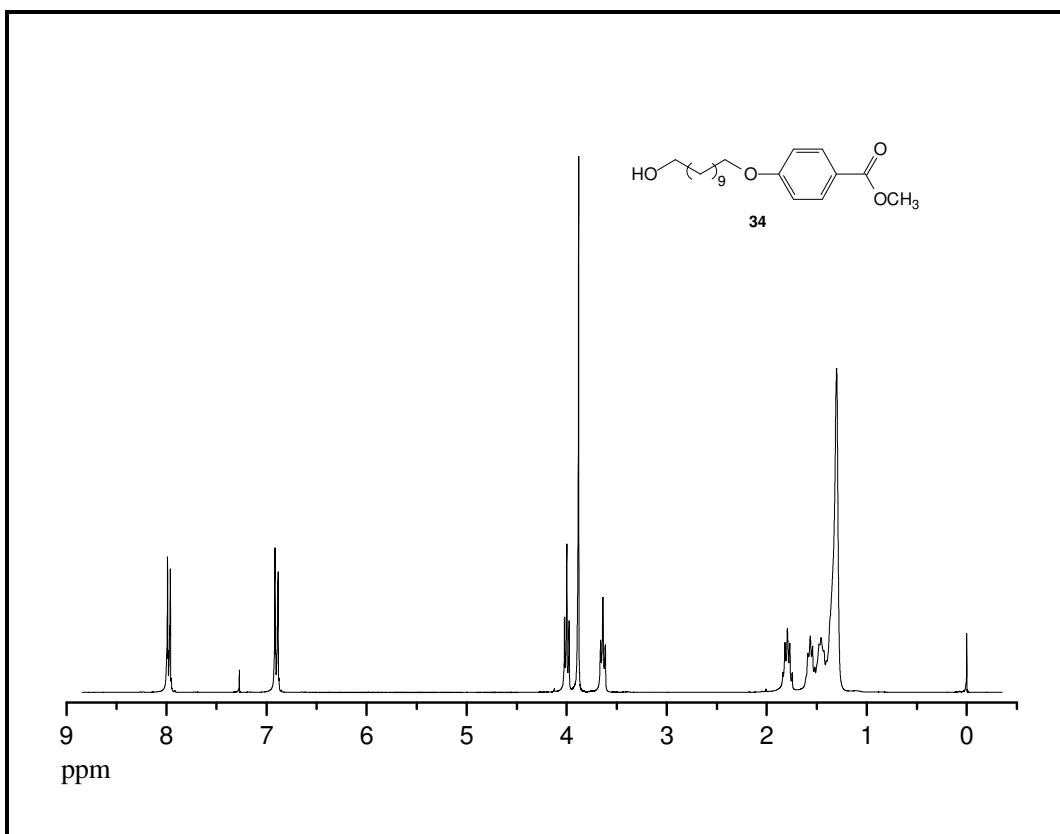
Espectro de RMN ¹³C (CDCl₃/DMSO_{d6}), 75 MHz do composto **32c**

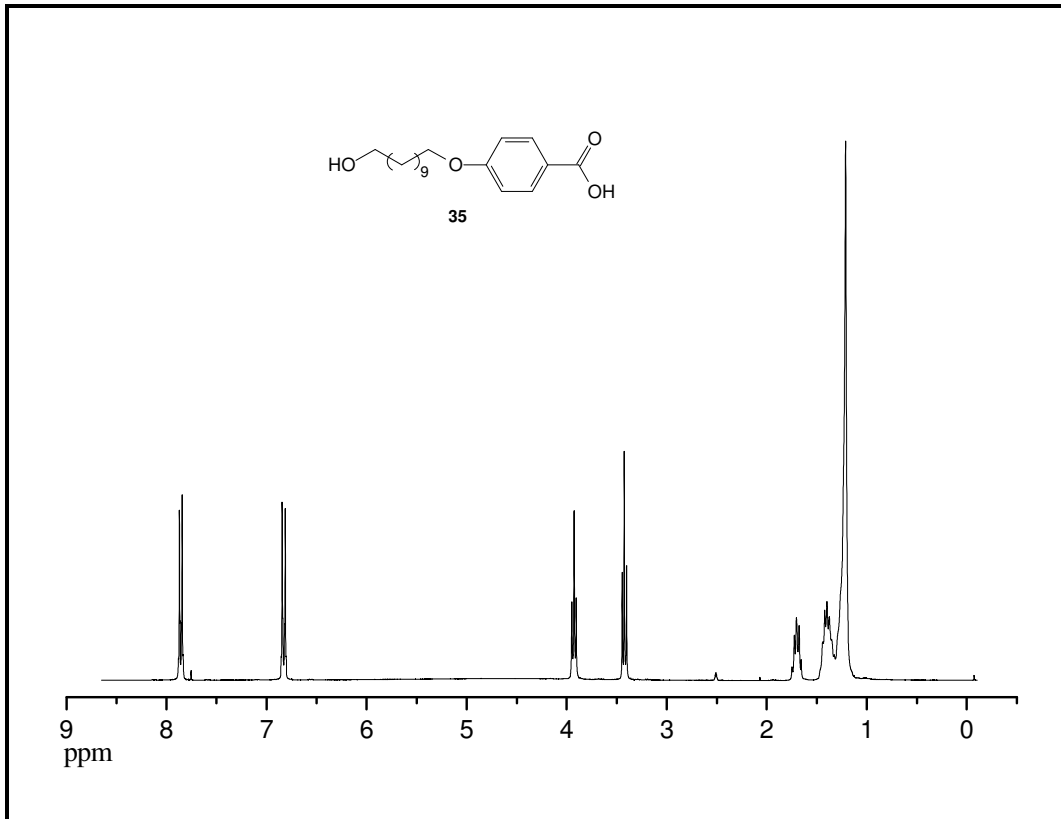


Espectro de RMN ¹H (CDCl₃/DMSO_{d6}), 300 MHz do composto **32d**

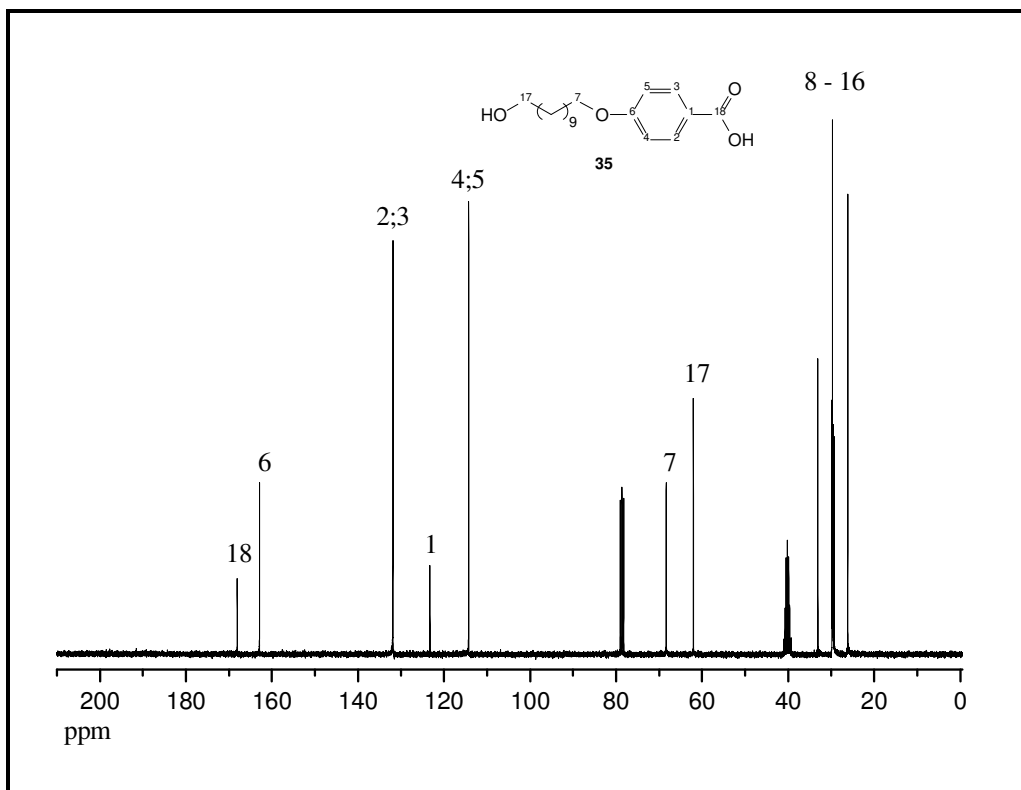


Espectro de RMN ¹³C (CDCl₃/DMSO_{d6}), 75 MHz do composto **32d**

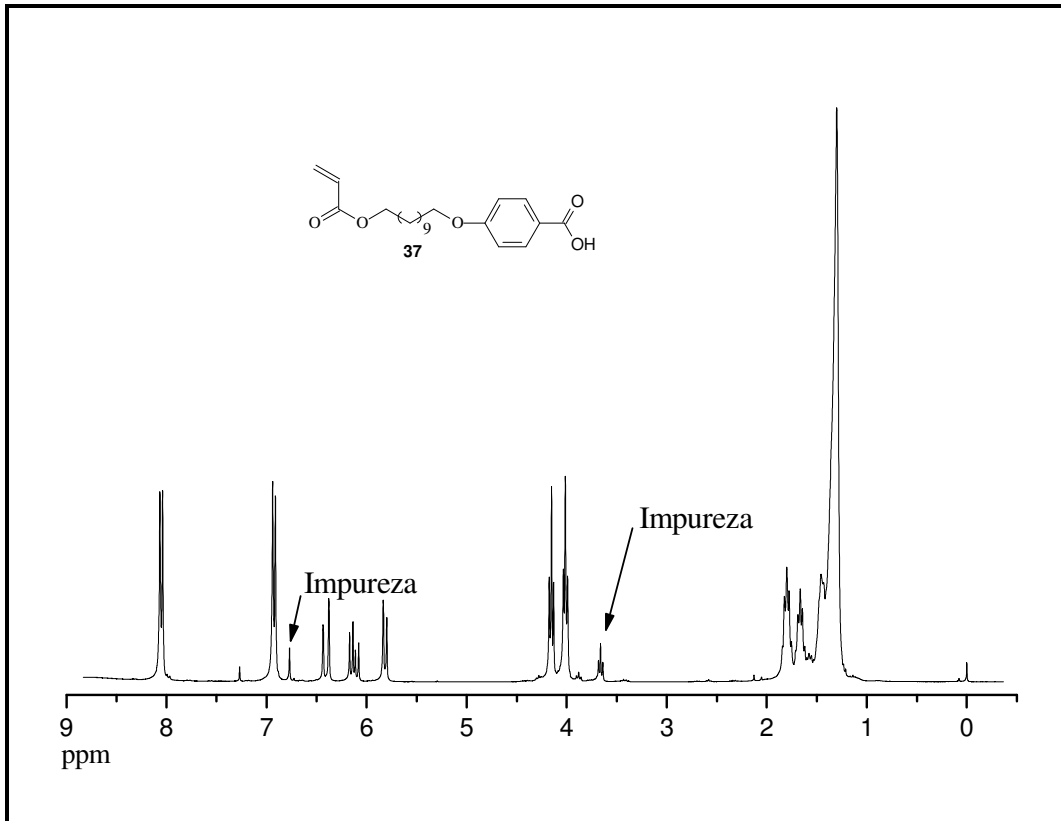




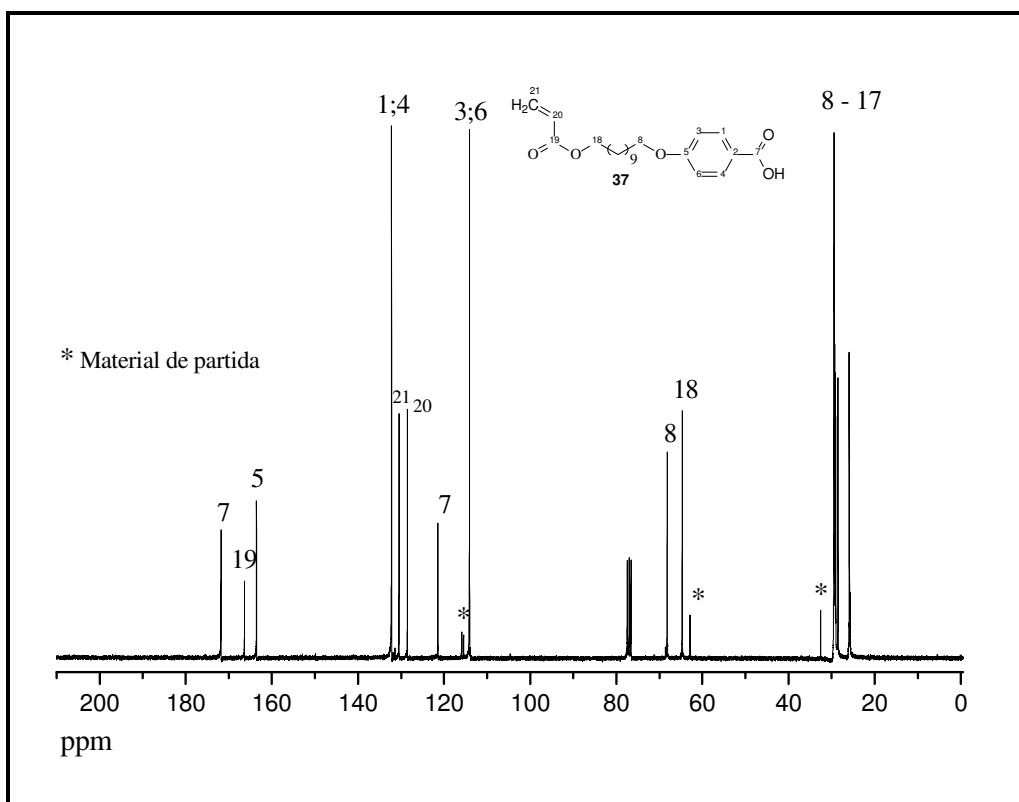
Espectro de RMN ^1H (CDCl₃), 300 MHz do composto **35**



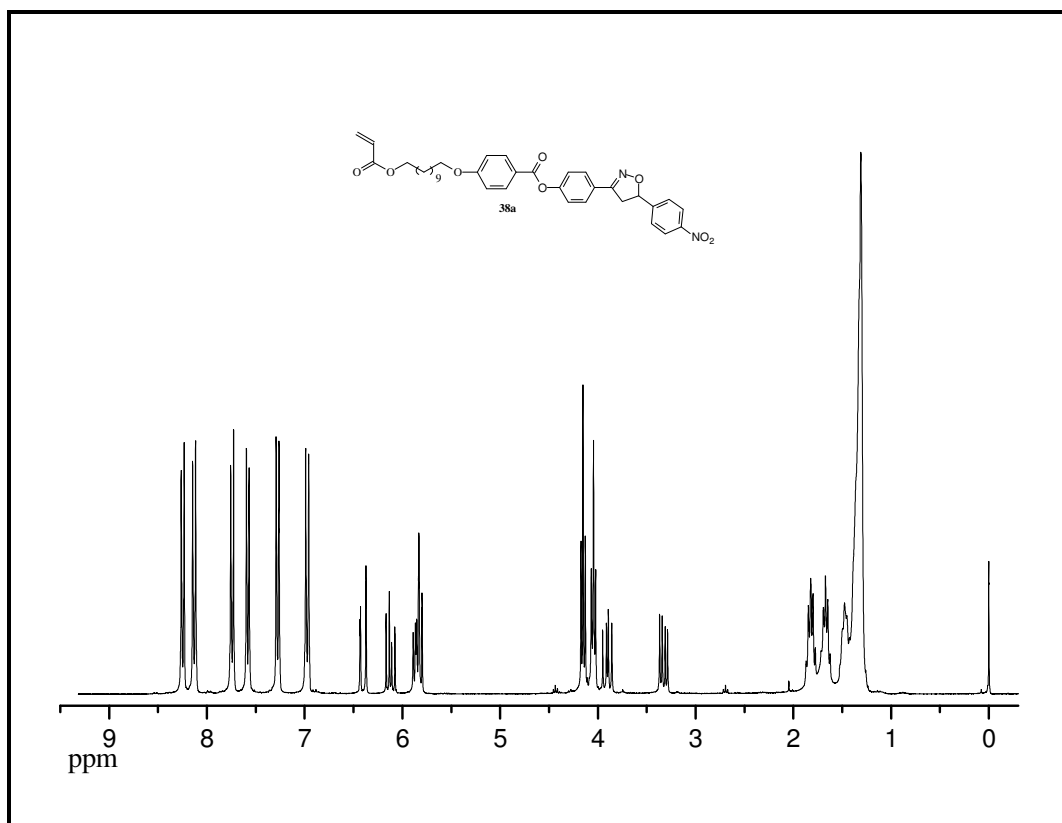
Espectro de RMN ^{13}C (CDCl₃), 75 MHz do composto **35**



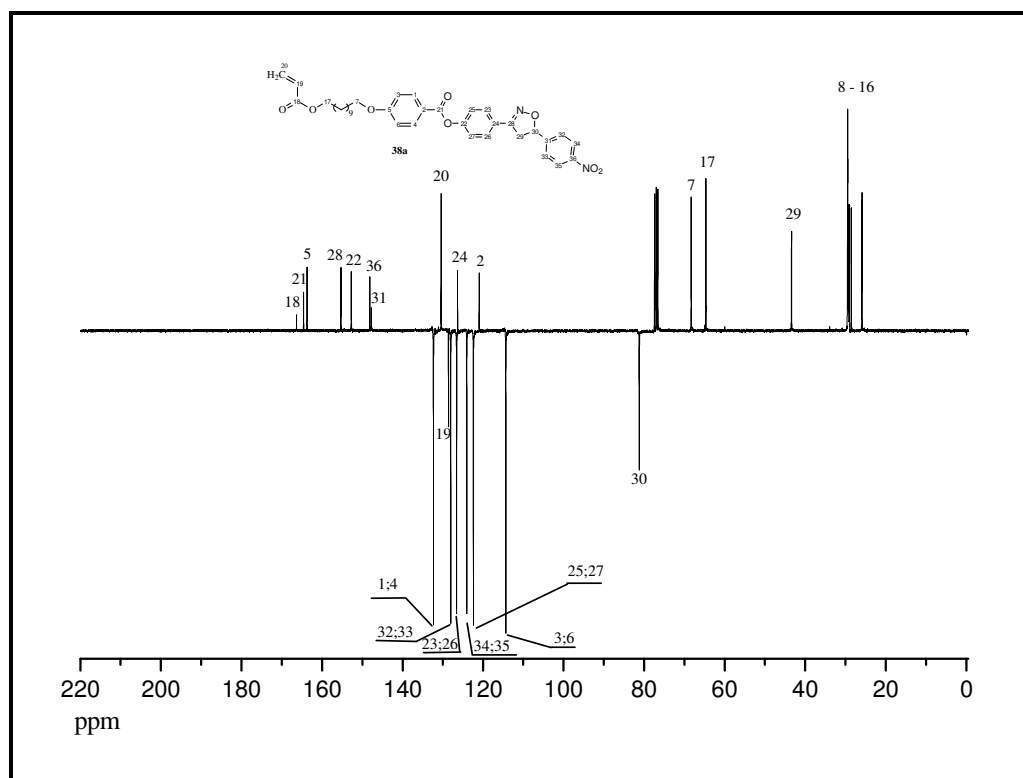
Espectro de RMN ^1H (CDCl_3), 300 MHz do composto **37**



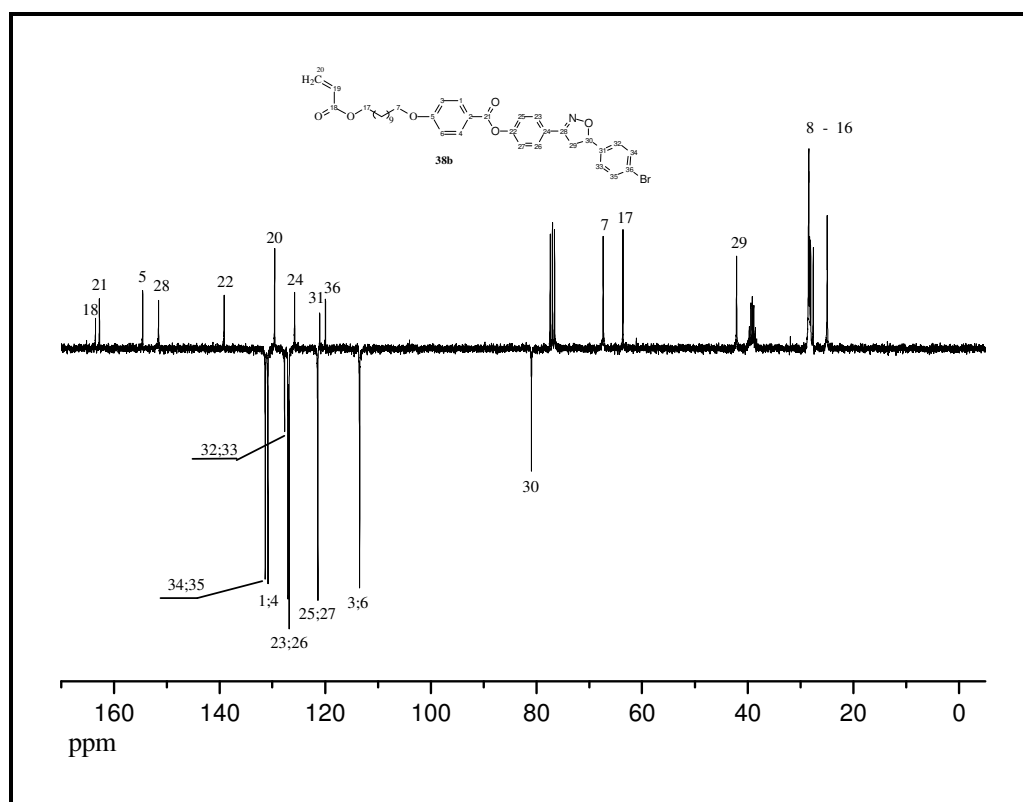
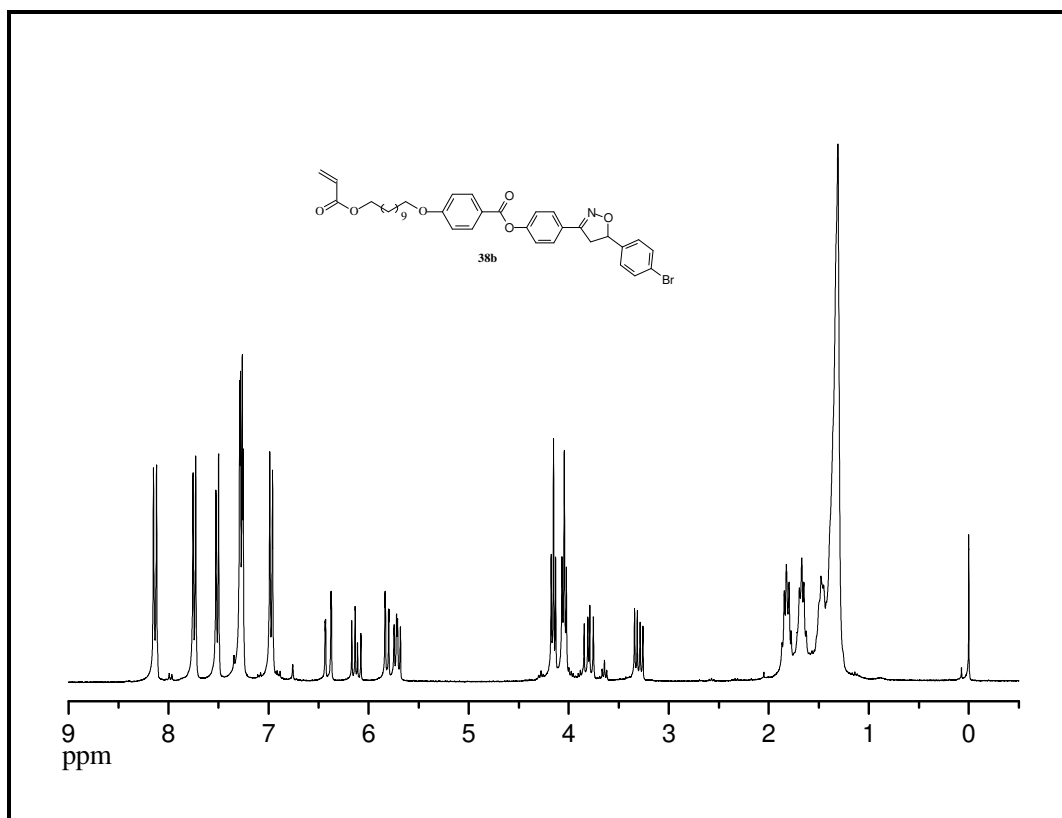
Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3), 75 MHz do composto **37**

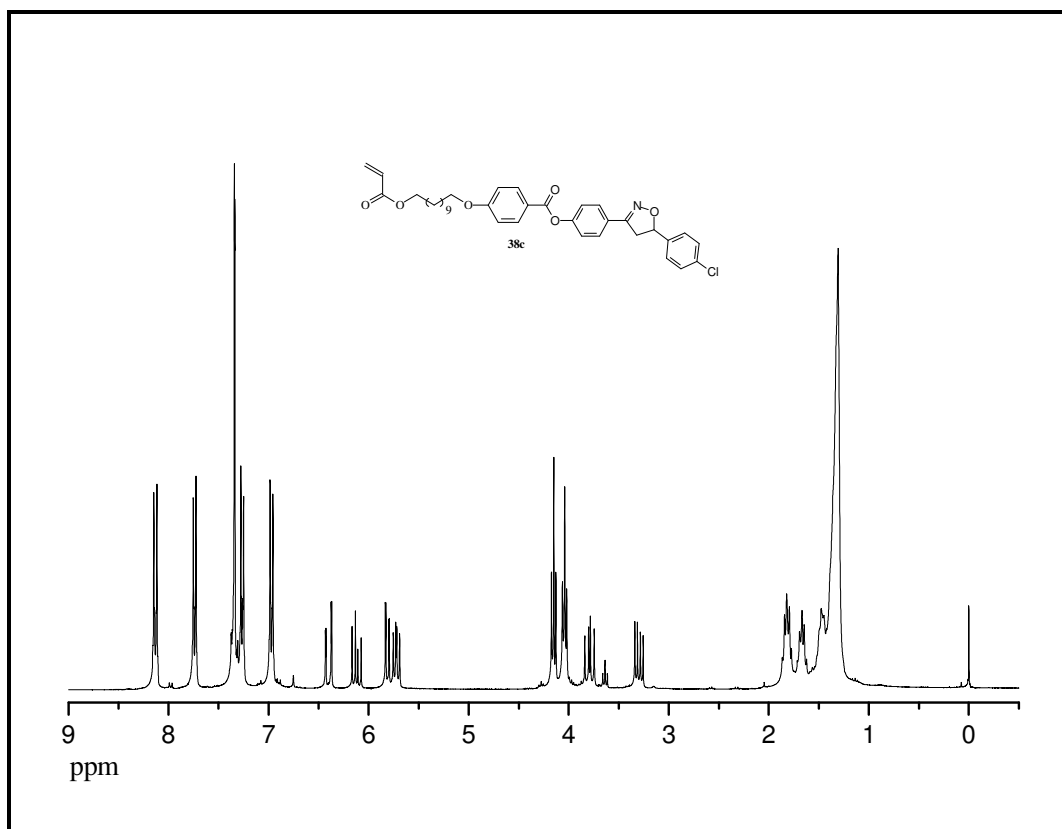


Espectro de RMN ¹H (CDCl₃), 300 MHz do composto **38a**

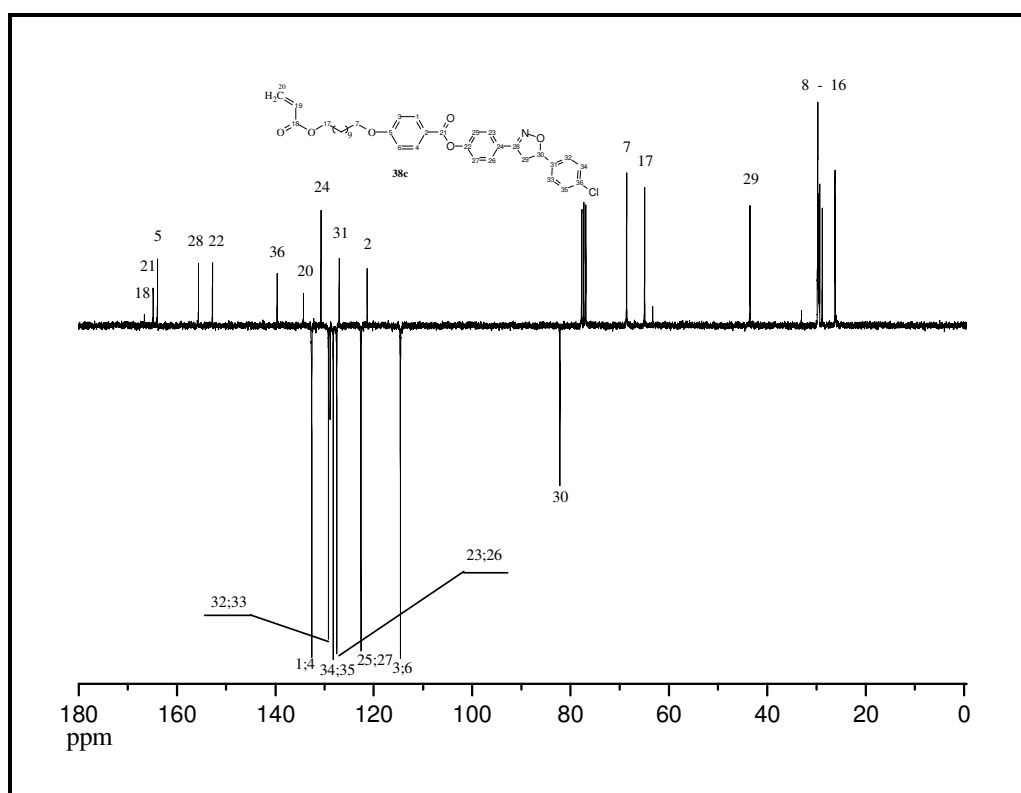


Espectro de RMN APT-¹³C (CDCl₃), 75 MHz do composto **38a**

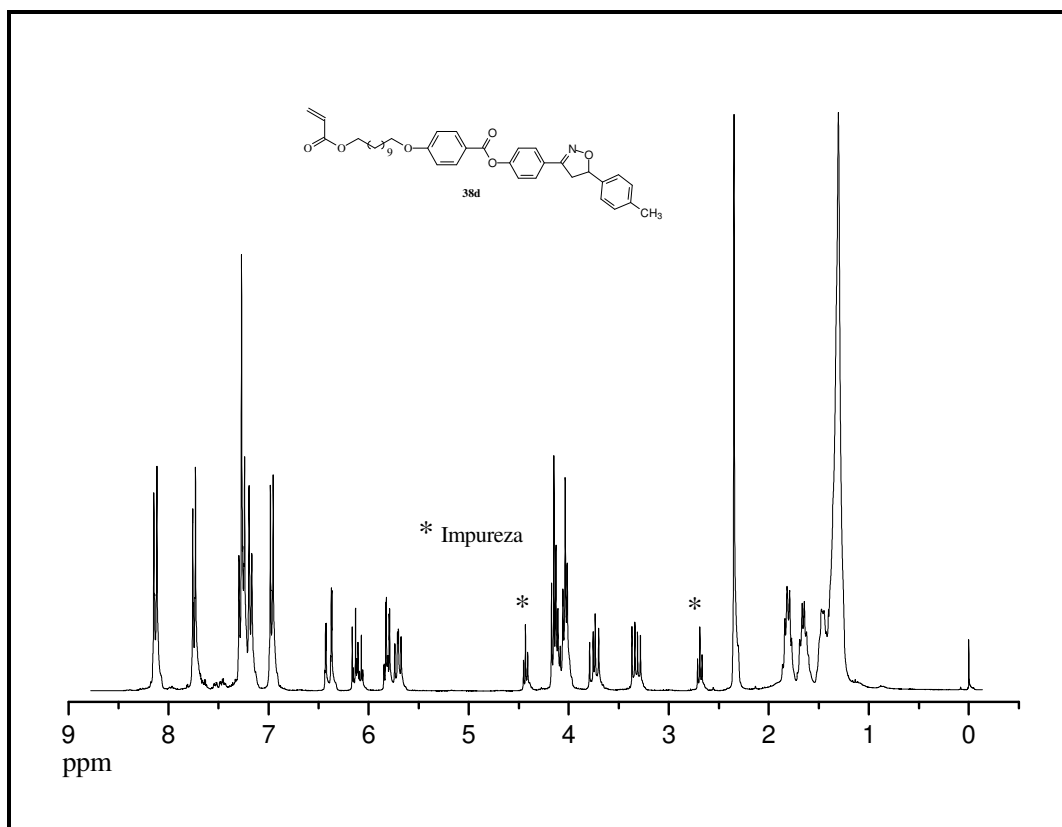




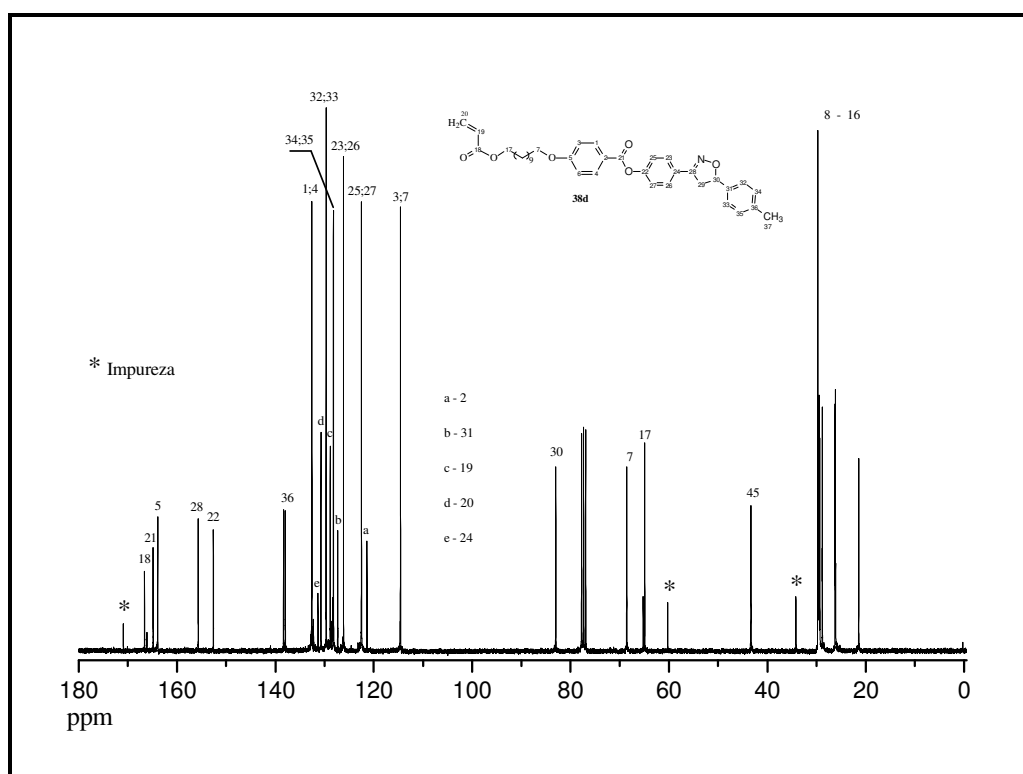
Espectro de RMN ^1H (CDCl₃), 300 MHz do composto **38c**



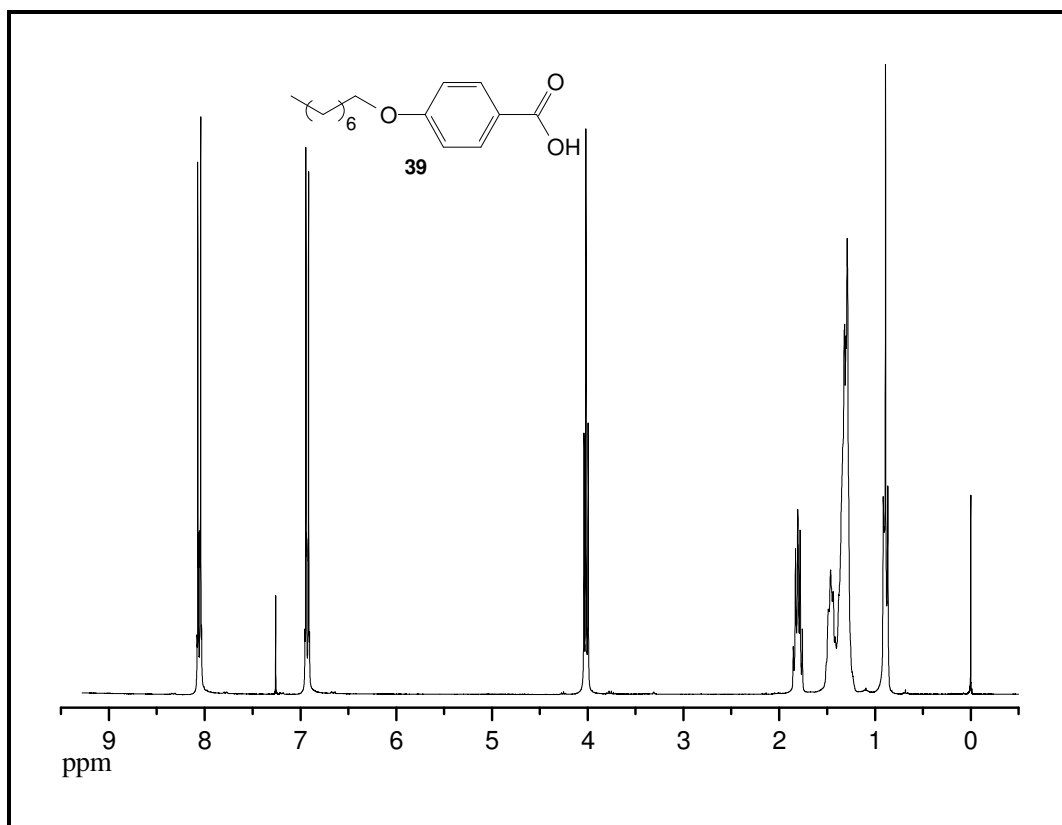
Espectro de RMN APT- ^{13}C (CDCl₃), 75 MHz do composto **38c**



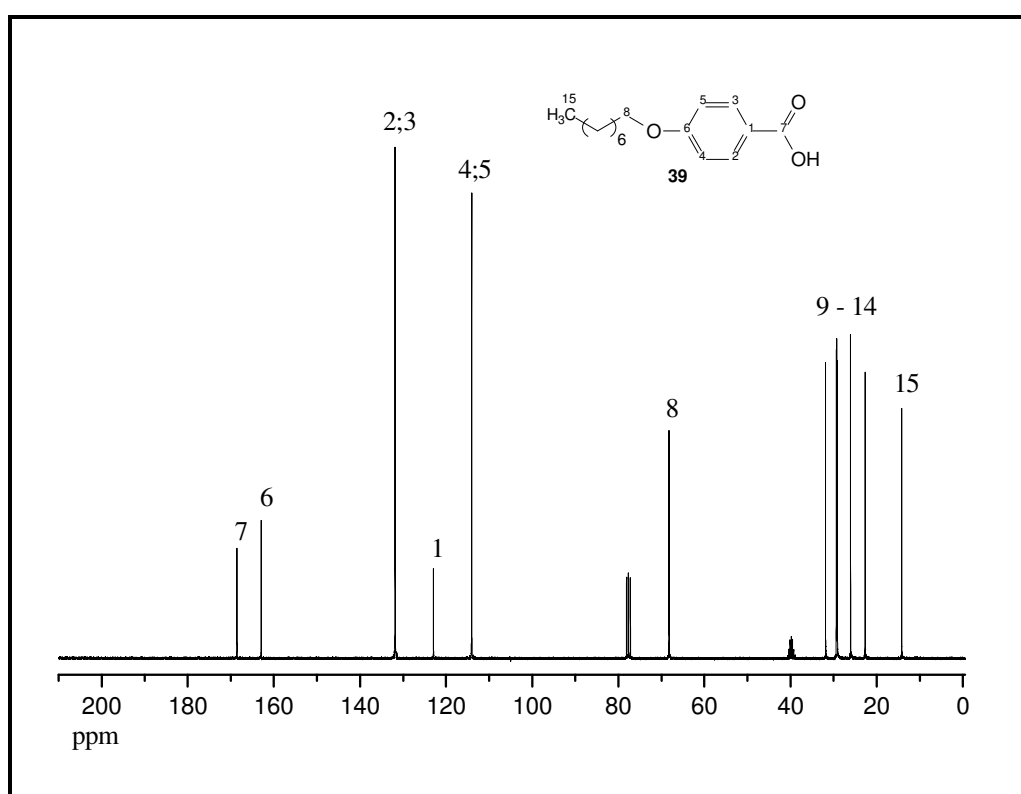
Espectro de RMN ^1H (CDCl_3), 300 MHz do composto **38d**



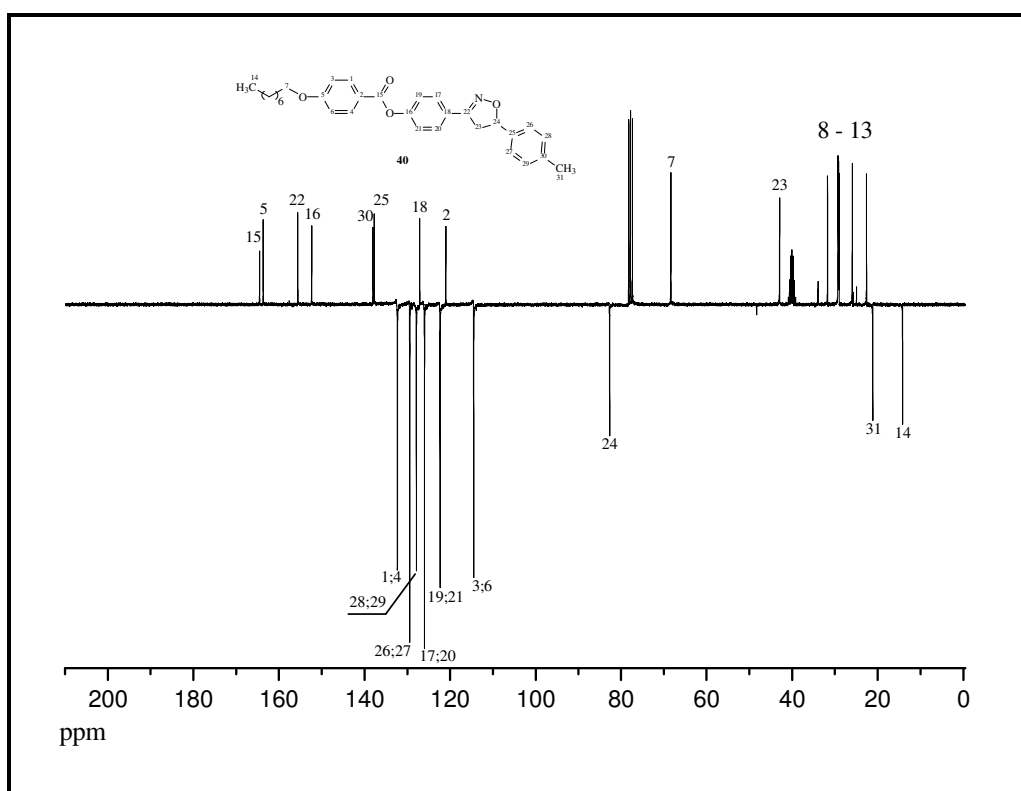
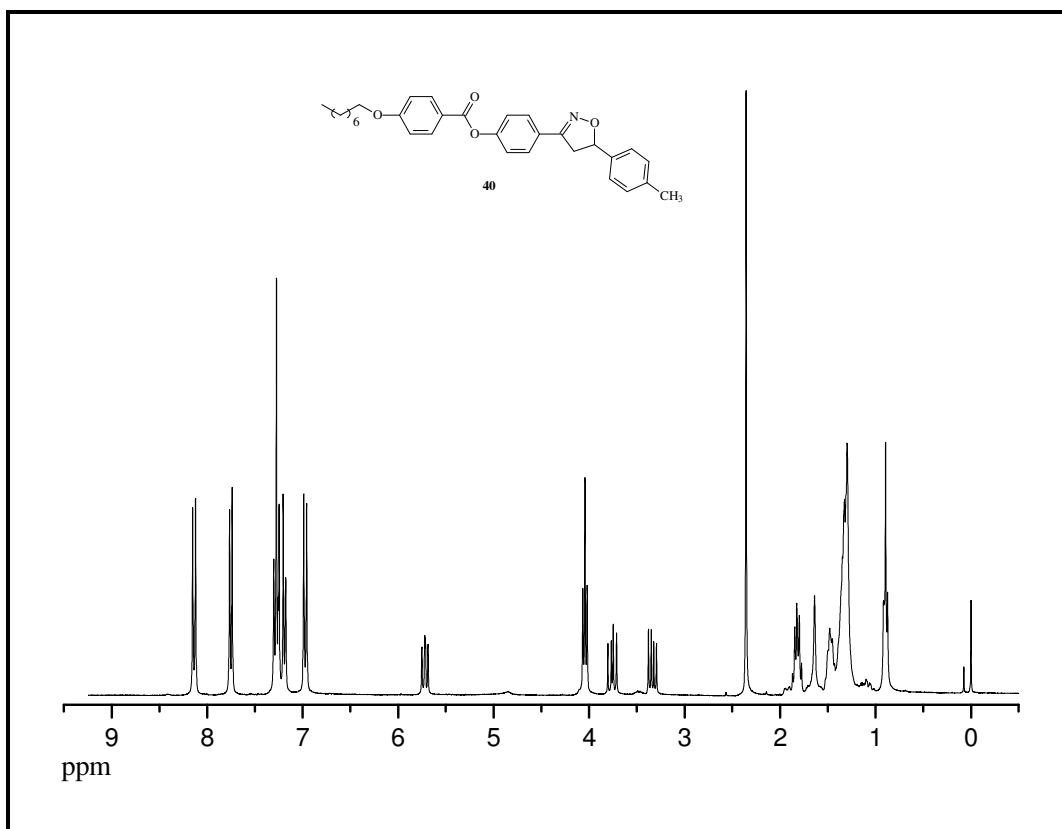
Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3), 75 MHz do composto **38d**

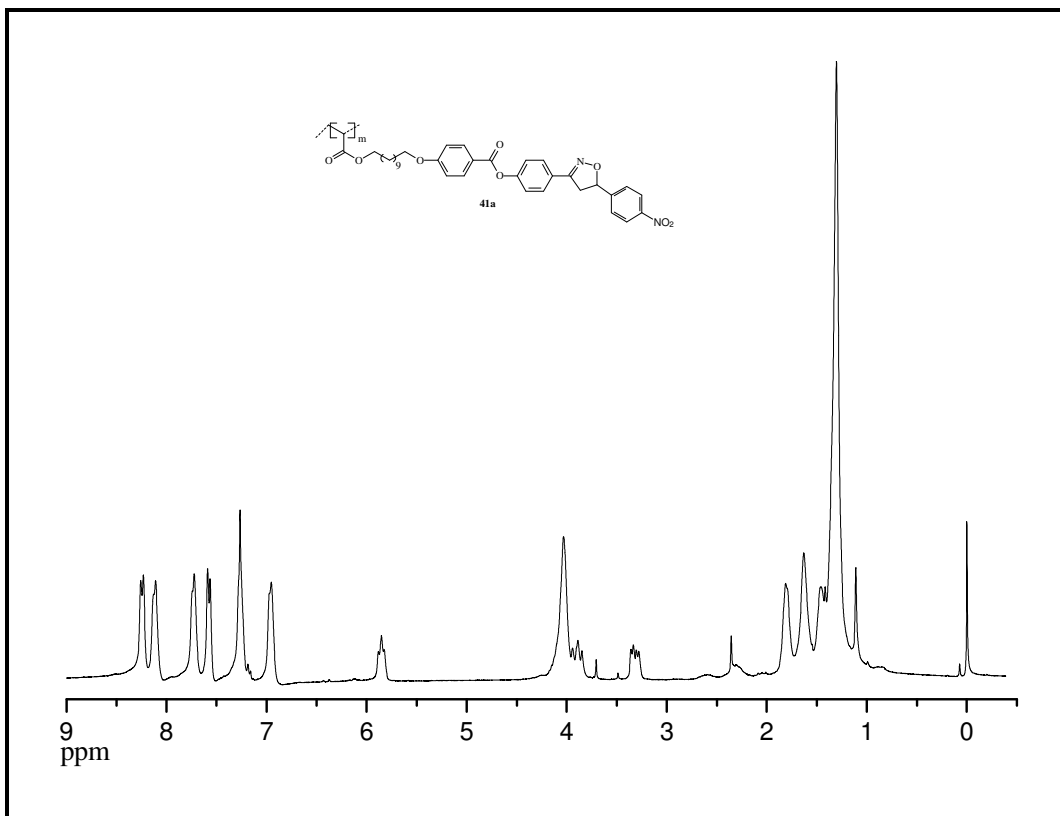


Espectro de RMN ¹H (CDCl₃), 300 MHz do composto **39**

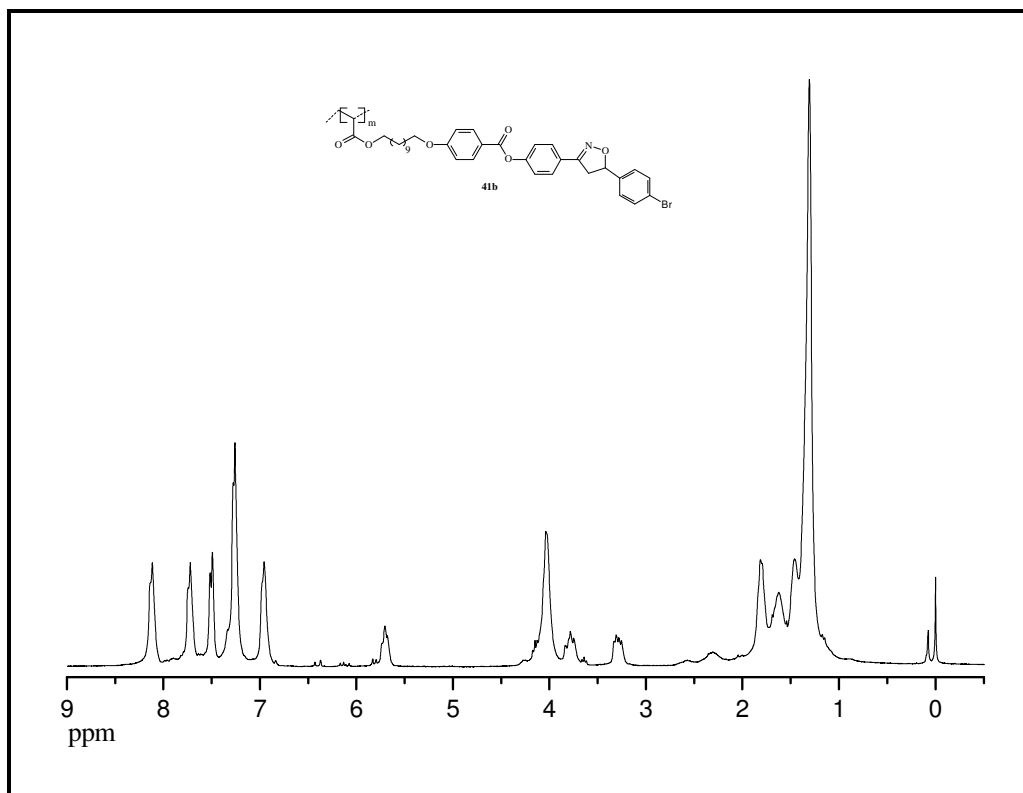


Espectro de RMN ¹³C (CDCl₃/DMSO_{d6}), 75 MHz do composto **39**

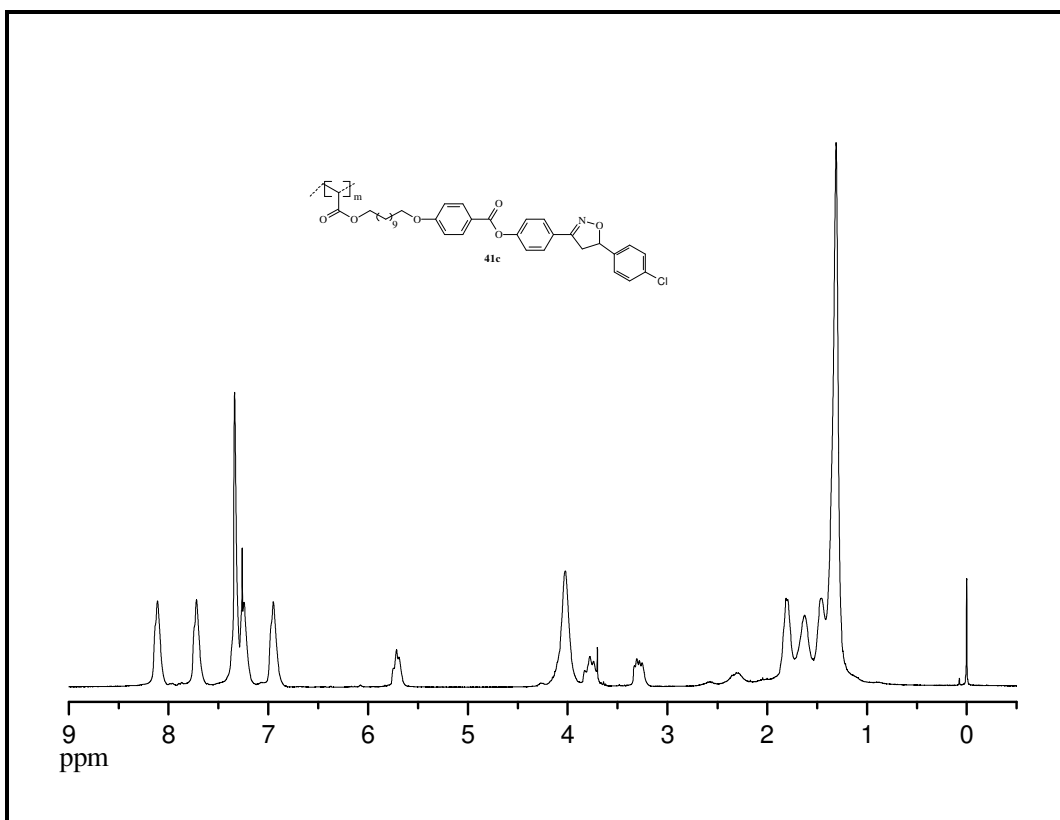




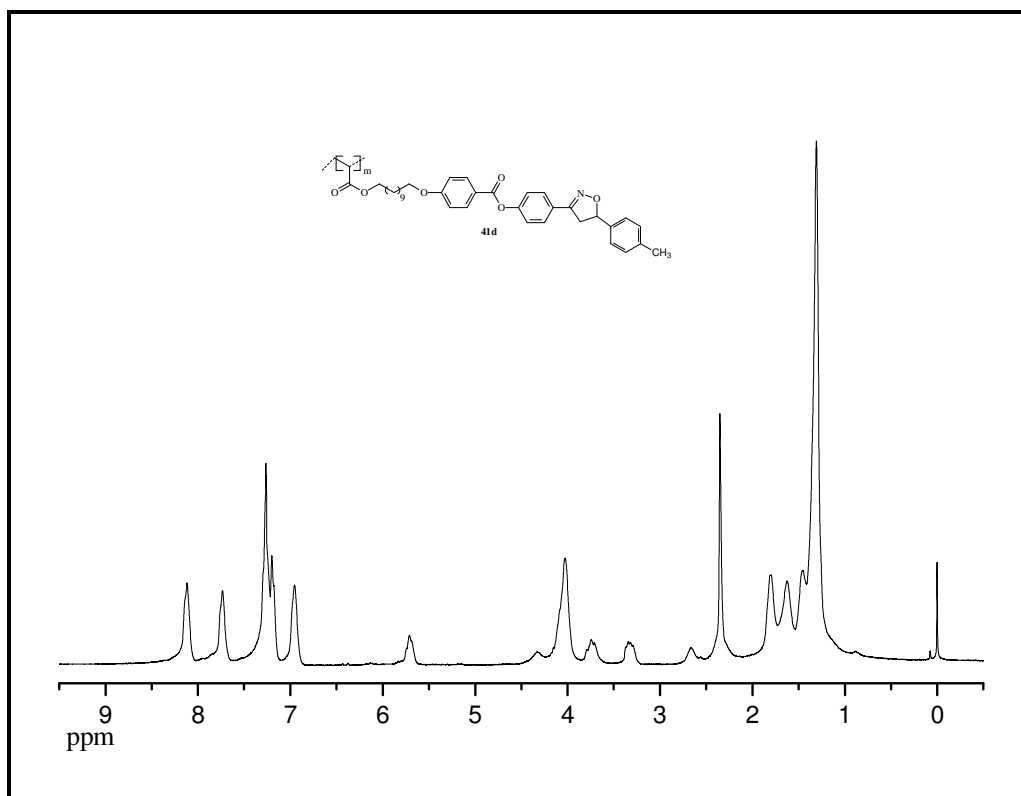
Espectro de RMN ¹H (CDCl₃), 300 MHz do composto **41a**



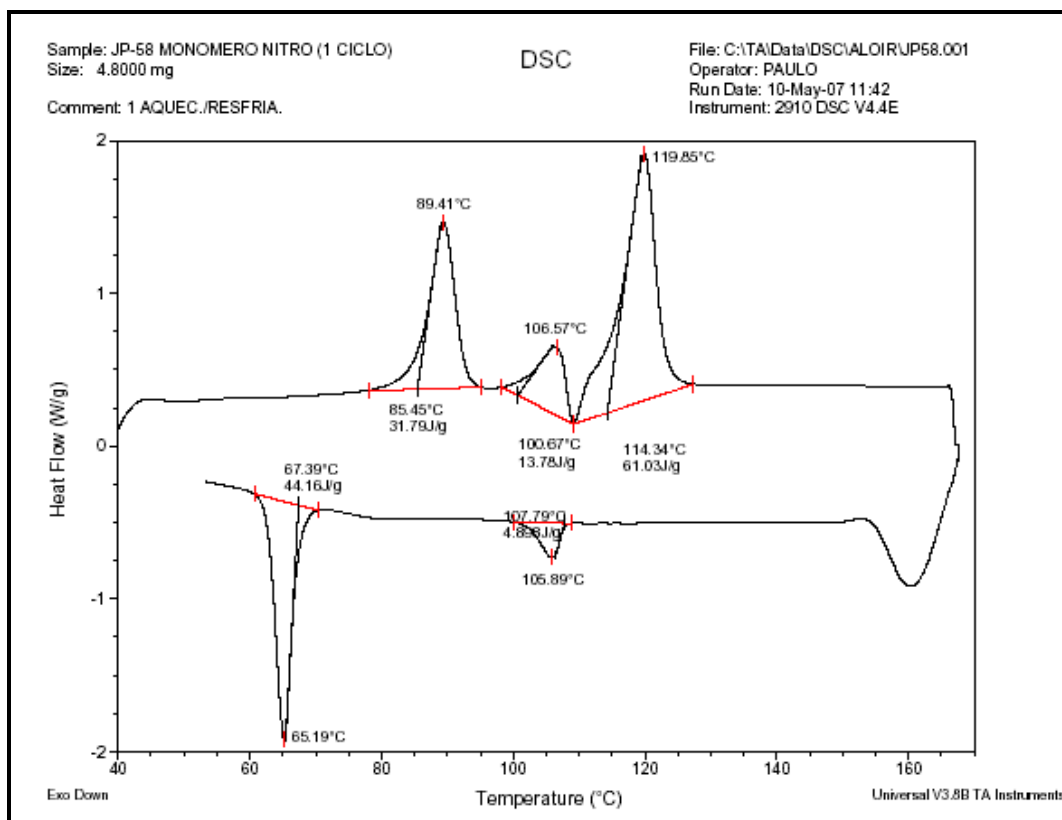
Espectro de RMN ¹H (CDCl₃), 300 MHz do composto **41b**



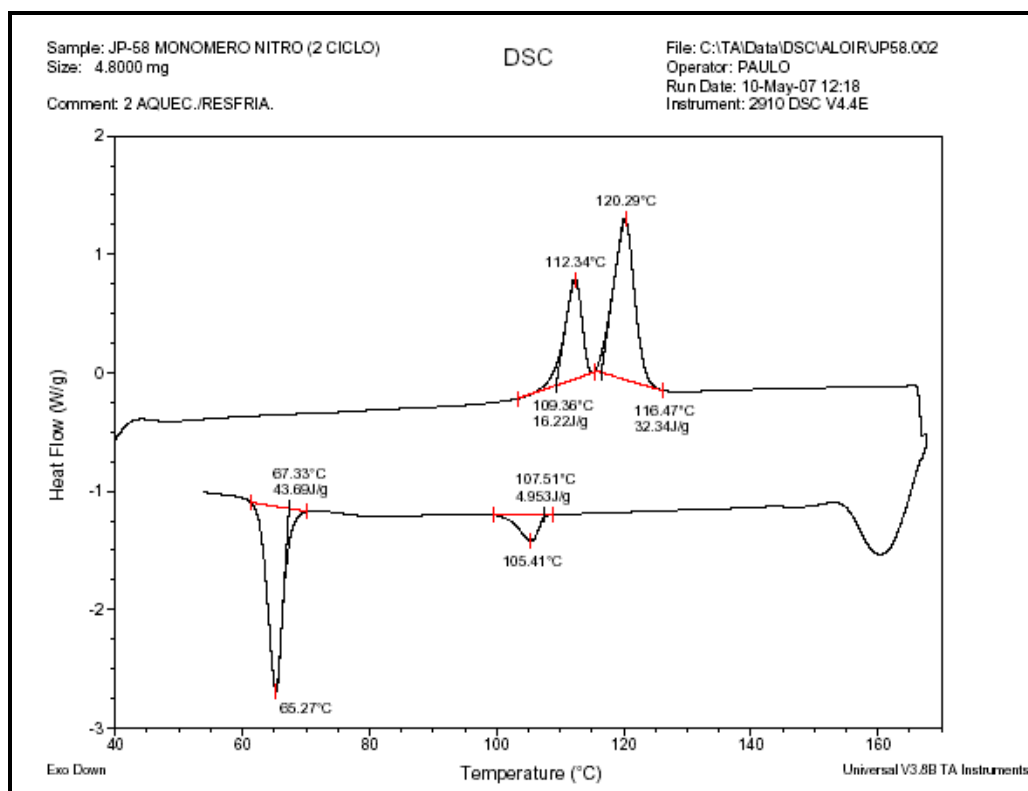
Espectro de RMN ^1H (CDCl_3), 300 MHz do composto **41c**



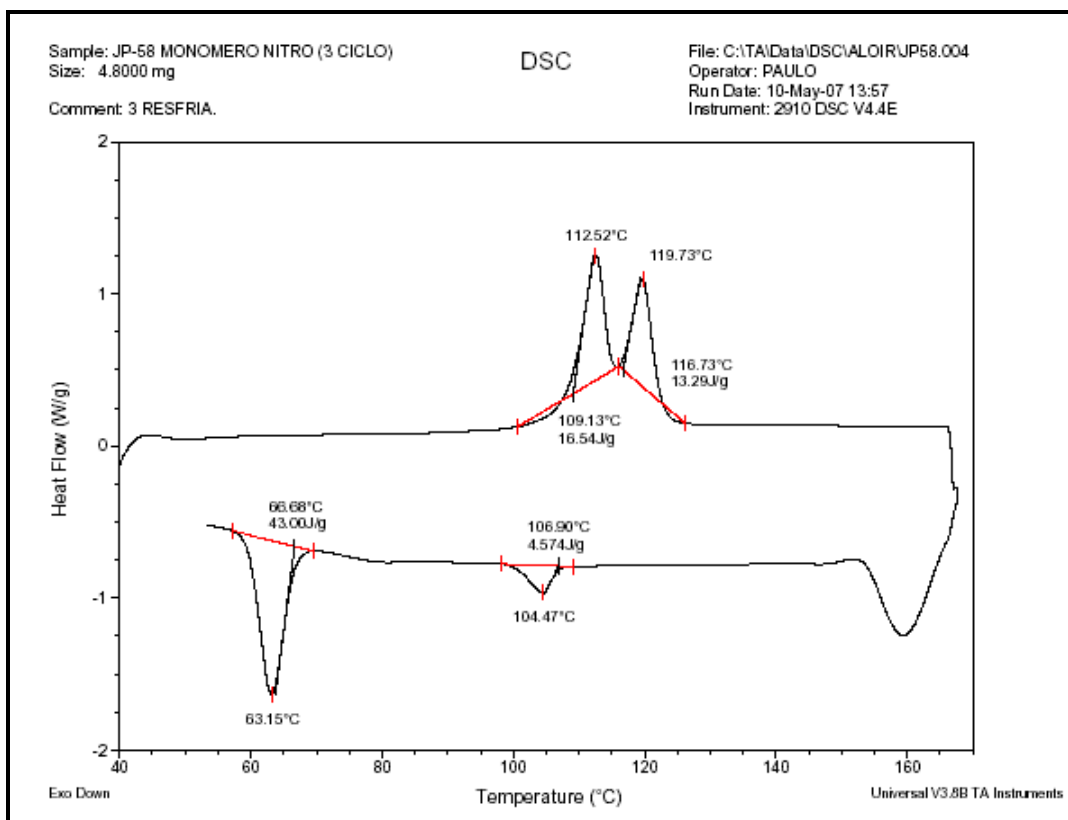
Espectro de RMN ^1H (CDCl_3), 300 MHz do composto **41d**



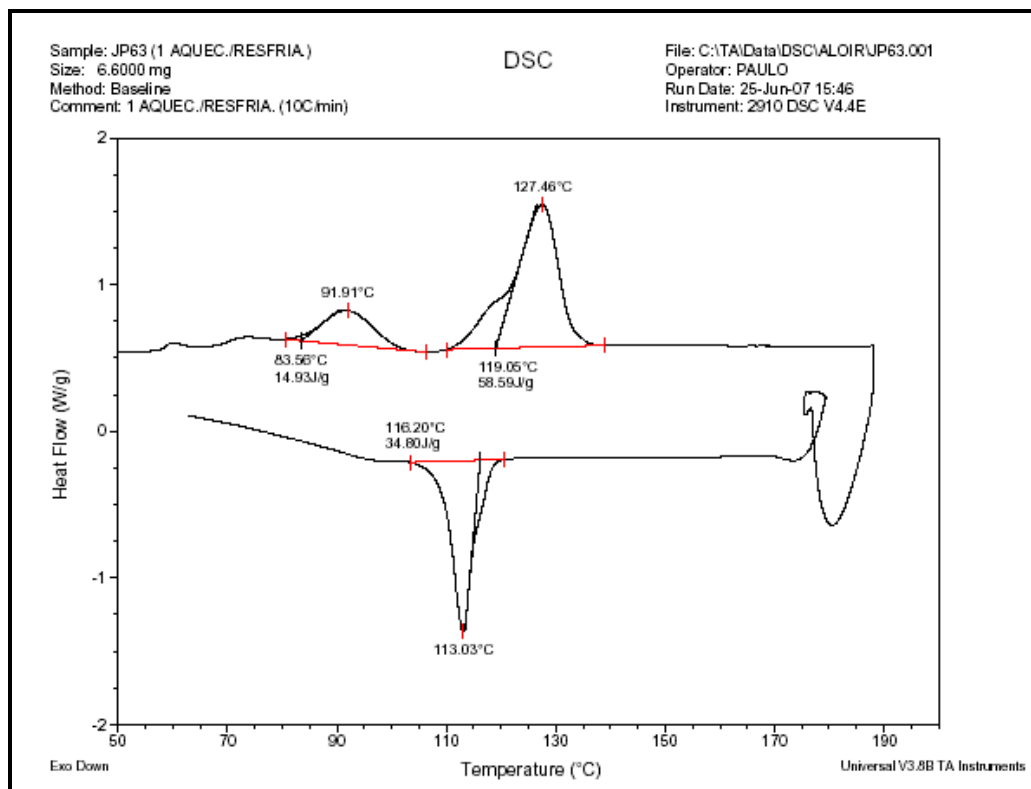
(DSC). Termograma do composto **38a** - 1º Ciclo (10°C/min)



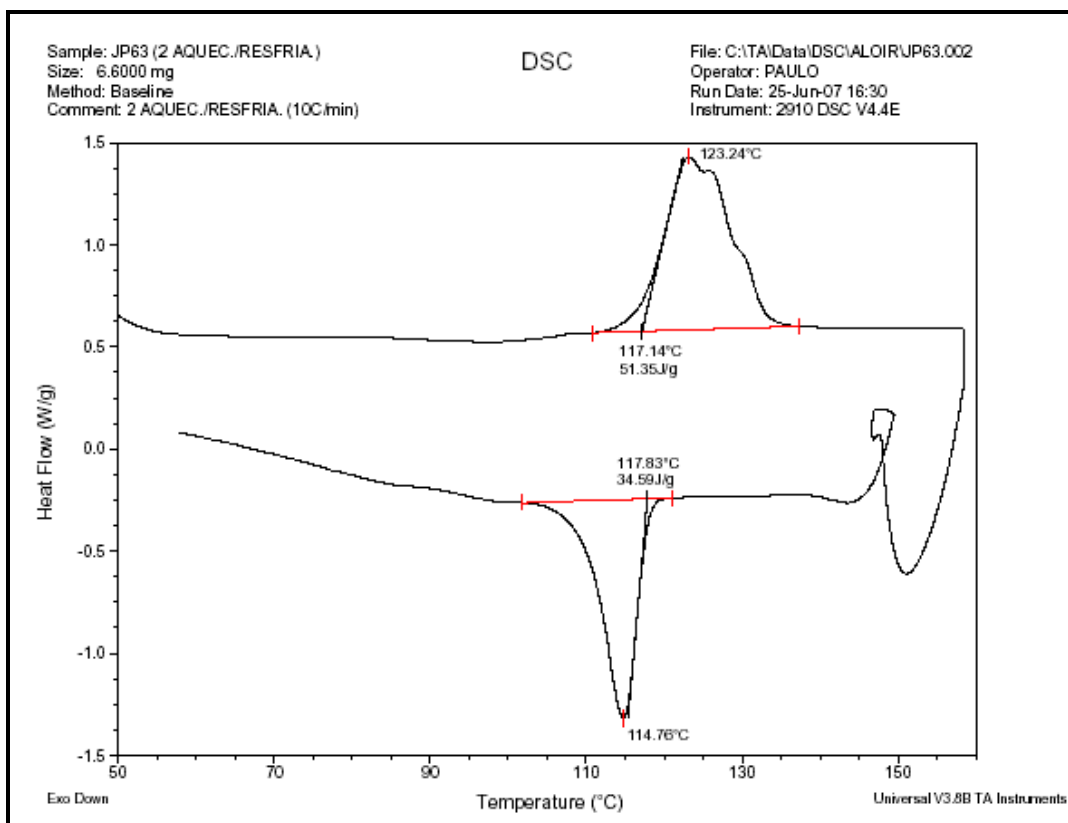
(DSC). Termograma do composto **38a** - 2º Ciclo (10°C/min)



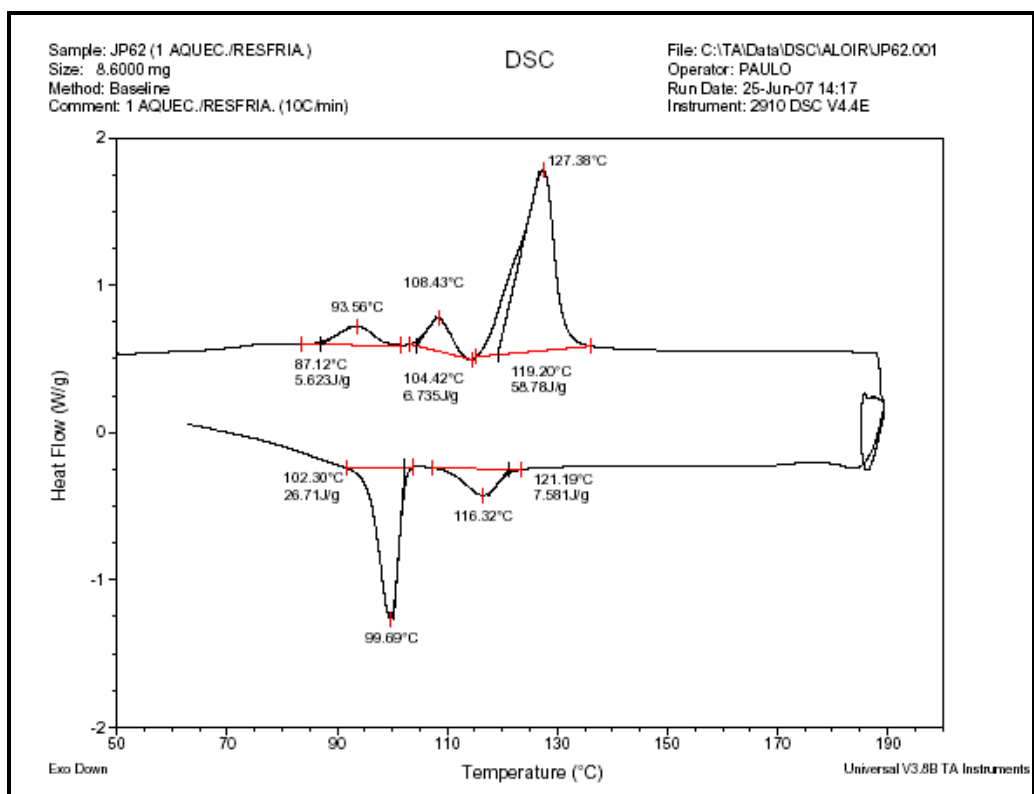
(DSC). Termograma do composto **38a** - 3º Ciclo (10°C/min)



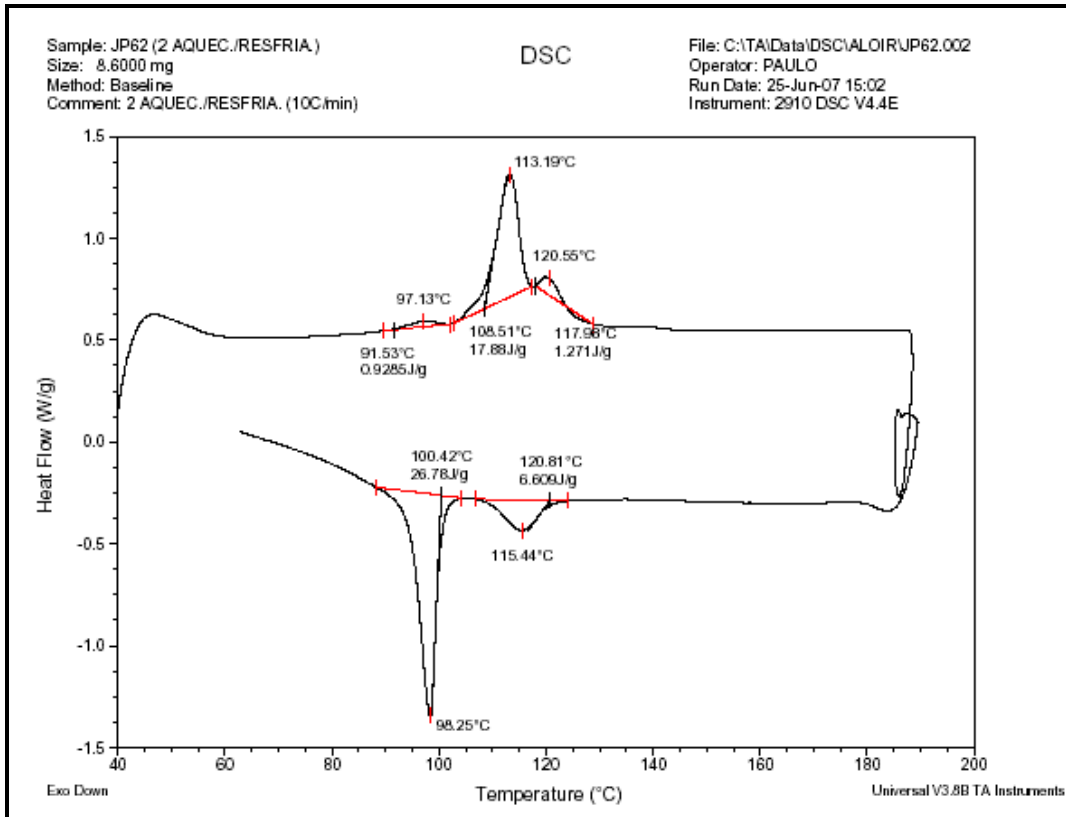
(DSC). Termograma do composto **38b** - 1º Ciclo (10°C/min)



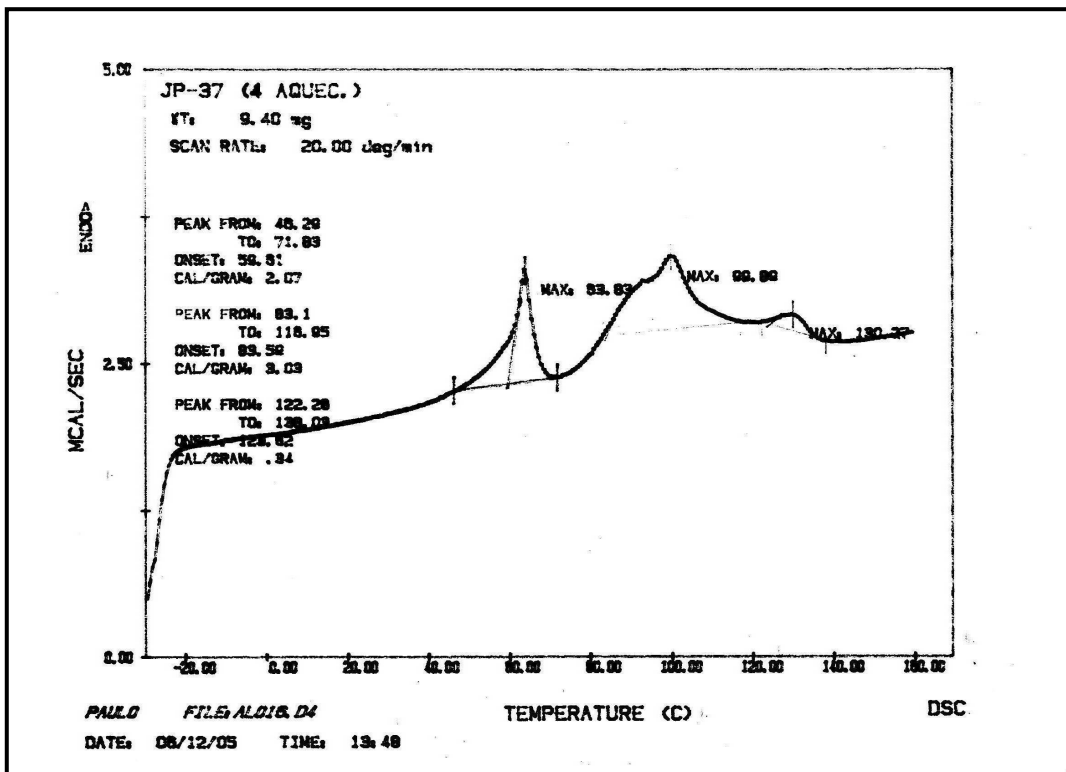
(DSC). Termograma do composto **38b** - 2º Ciclo (10°C/min)



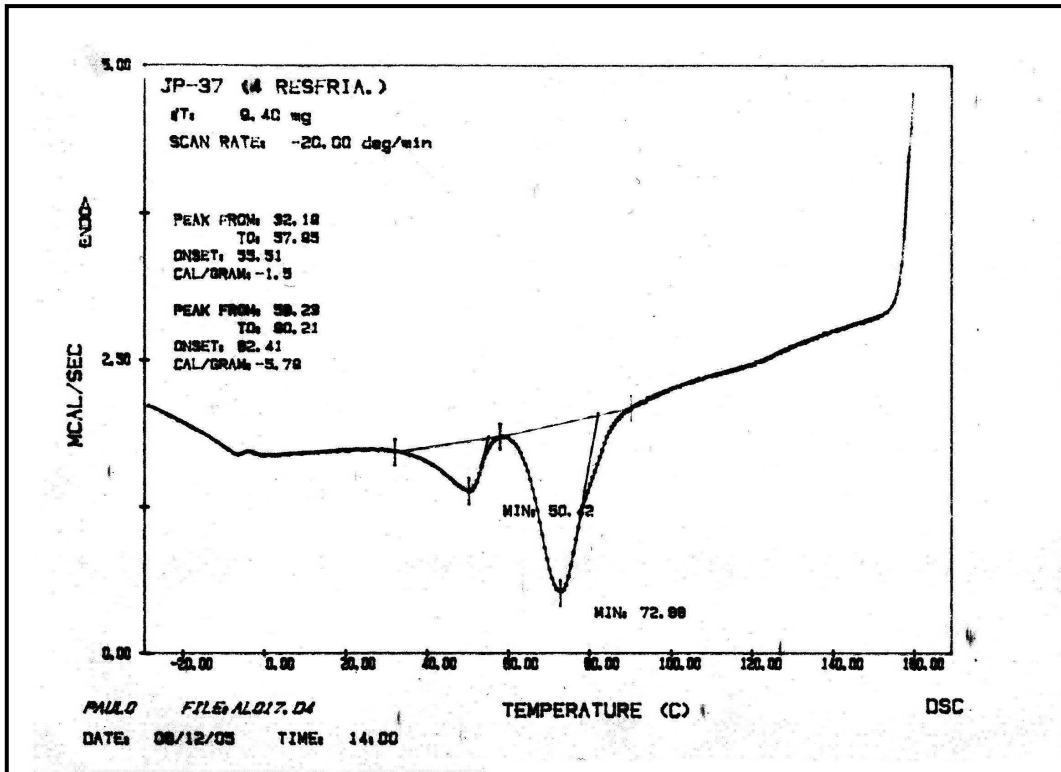
(DSC). Termograma do composto **38c** - 1º Ciclo (10°C/min)



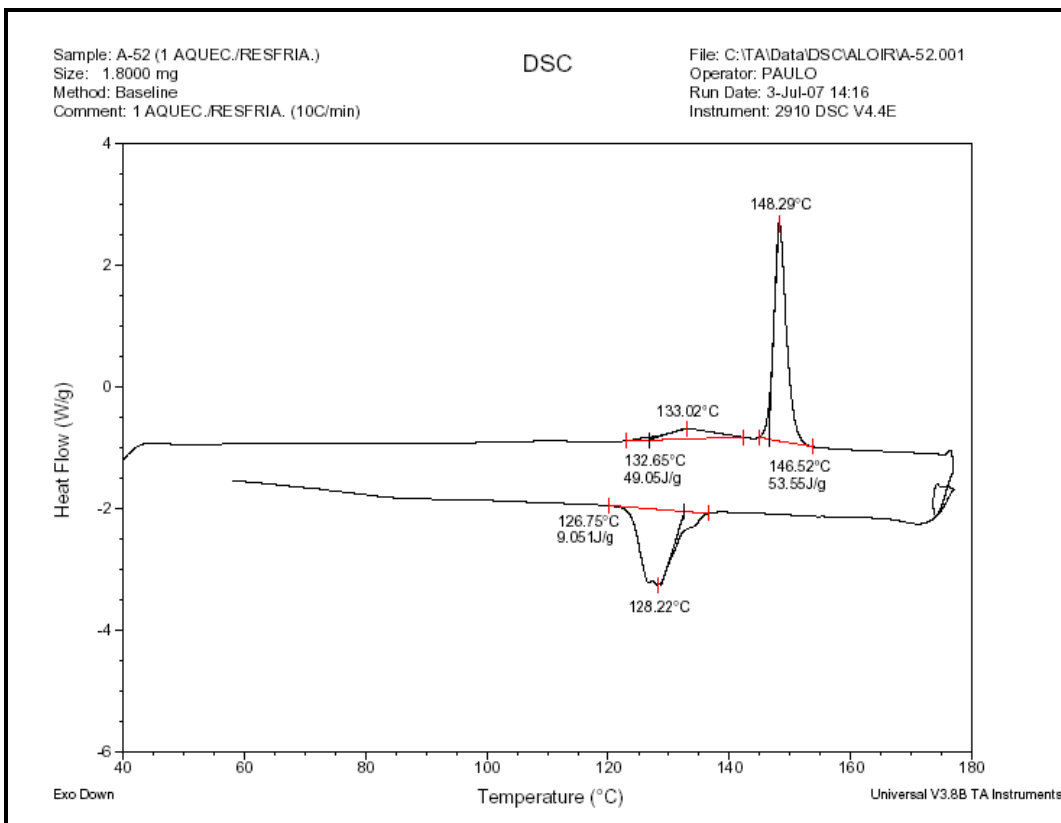
(DSC). Termograma do composto **38c** - 2º Ciclo (10°C/min)



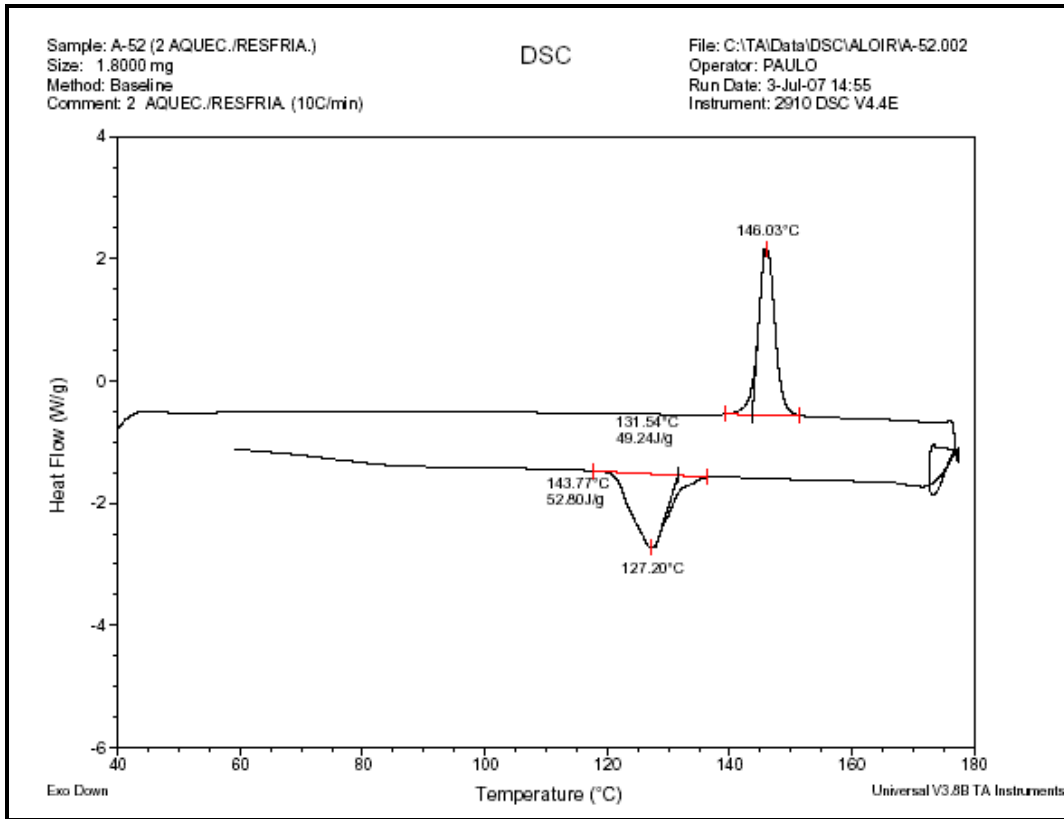
(DSC). Termograma do composto **38d** - Aquecimento(20°C/min)



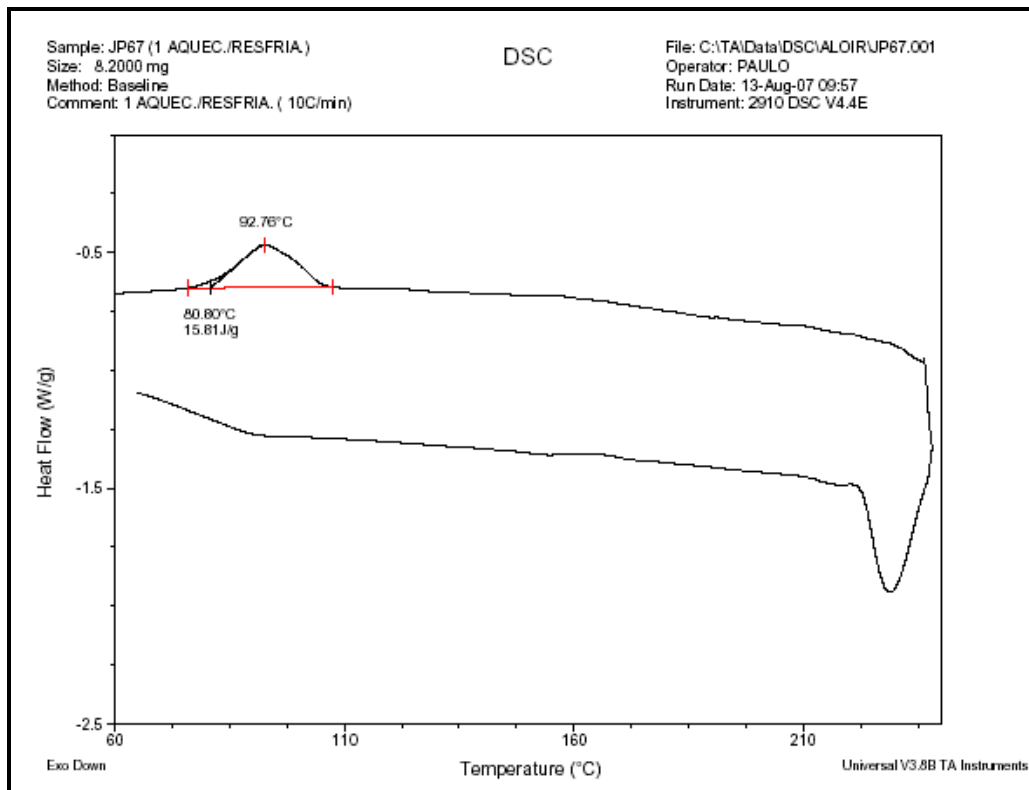
(DSC). Termograma do composto **38d** - Resfriamento(20°C/min)



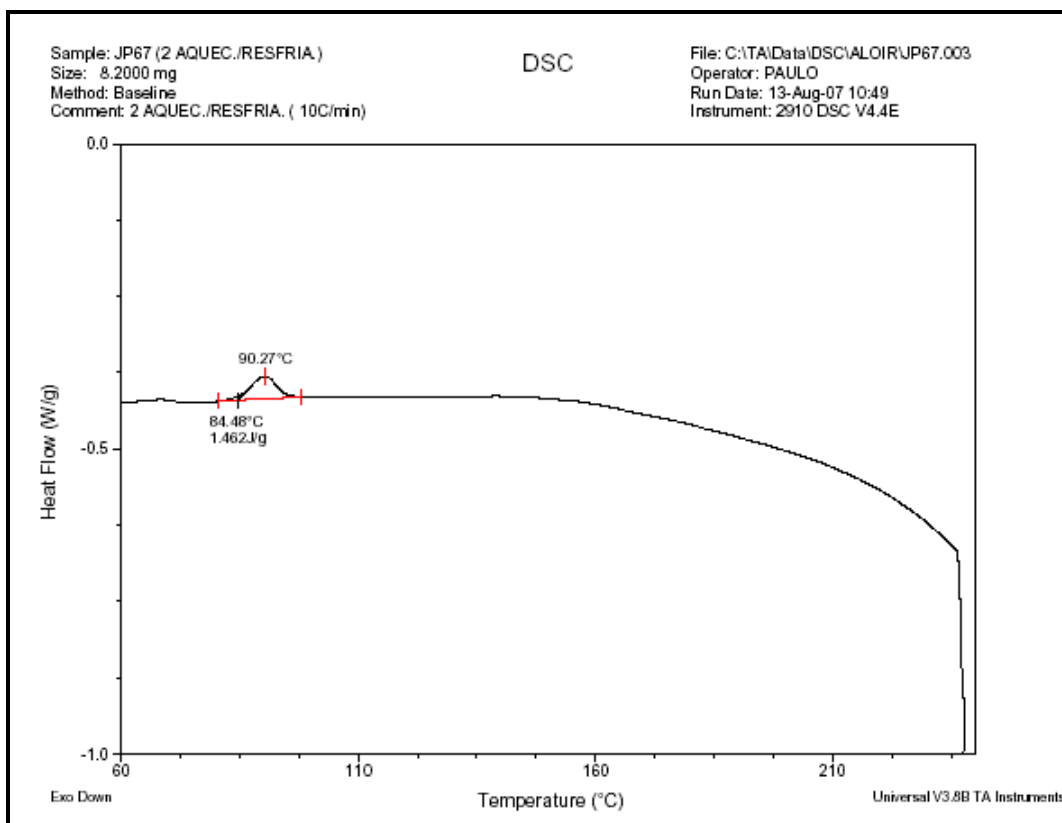
(DSC). Termograma do composto **40** - 1º Ciclo (10°C/min)



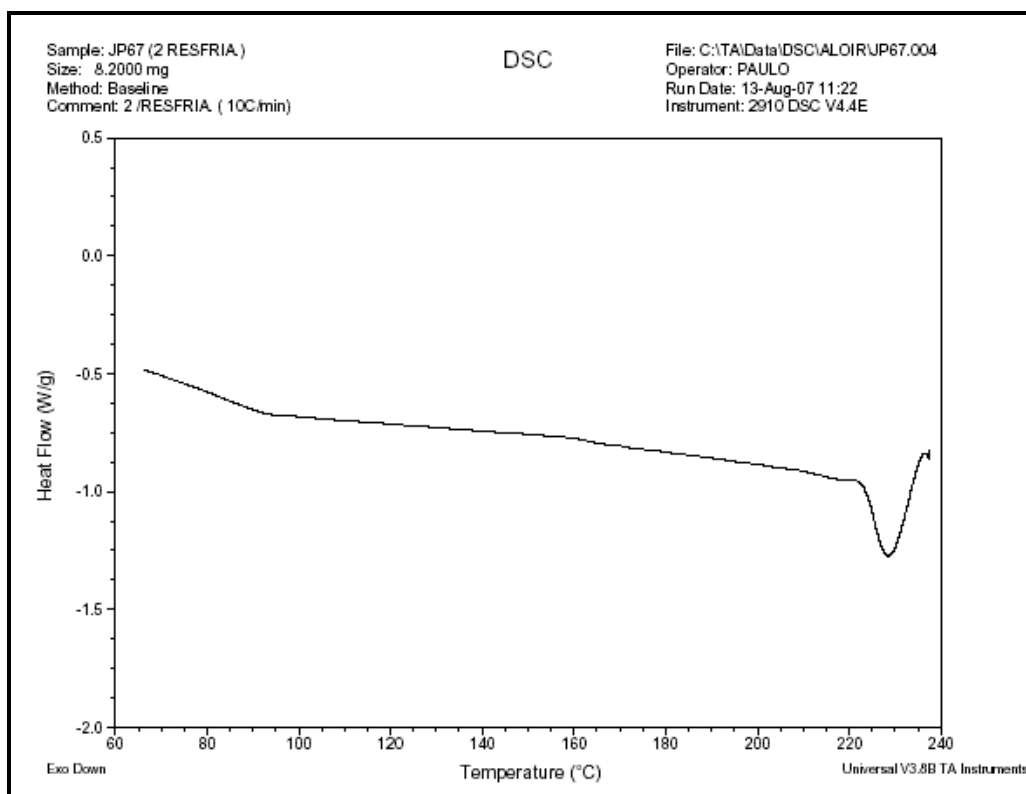
(DSC). Termograma do composto **40** - 2º Ciclo (10°C/min)



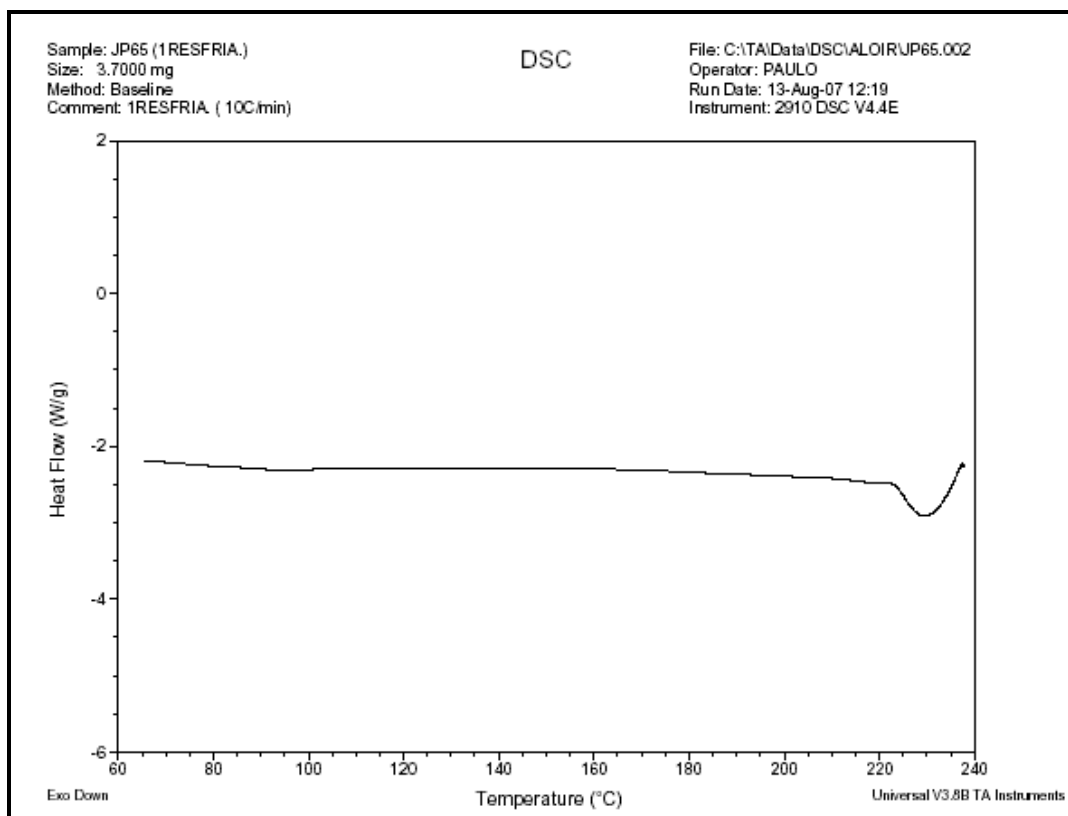
(DSC). Termograma do composto **41a** - 1º Ciclo (10°C/min)



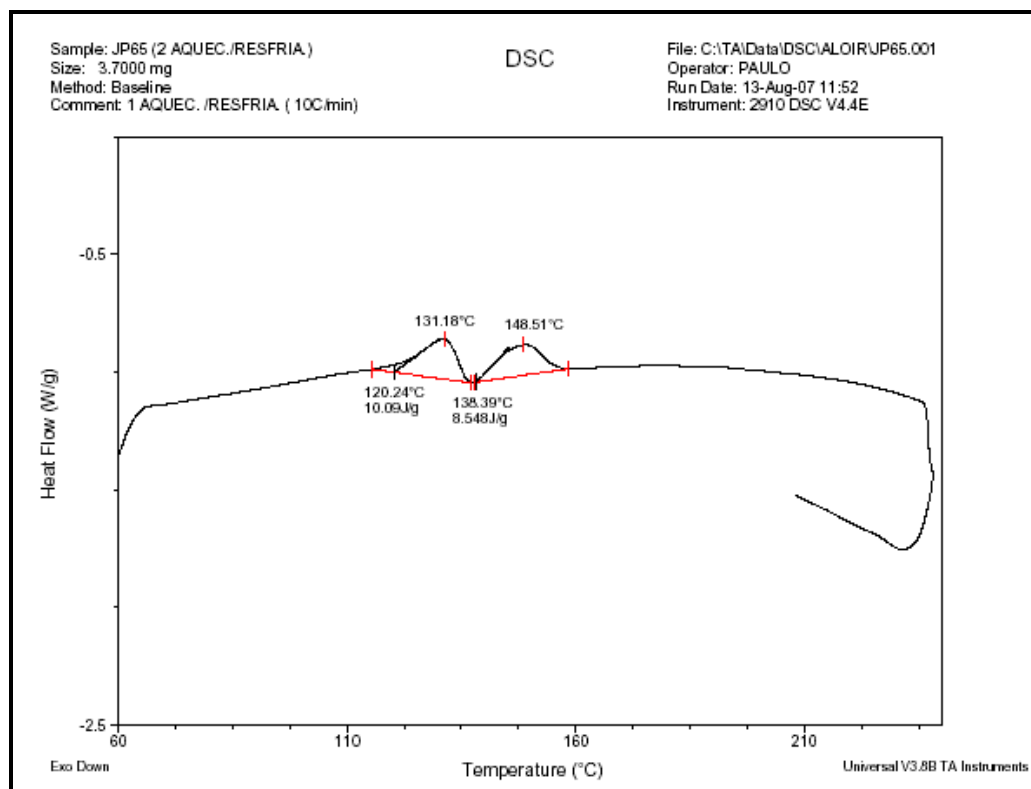
(DSC). Termograma do composto **41a** - 2º Ciclo: Aquecimento (10°C/min)



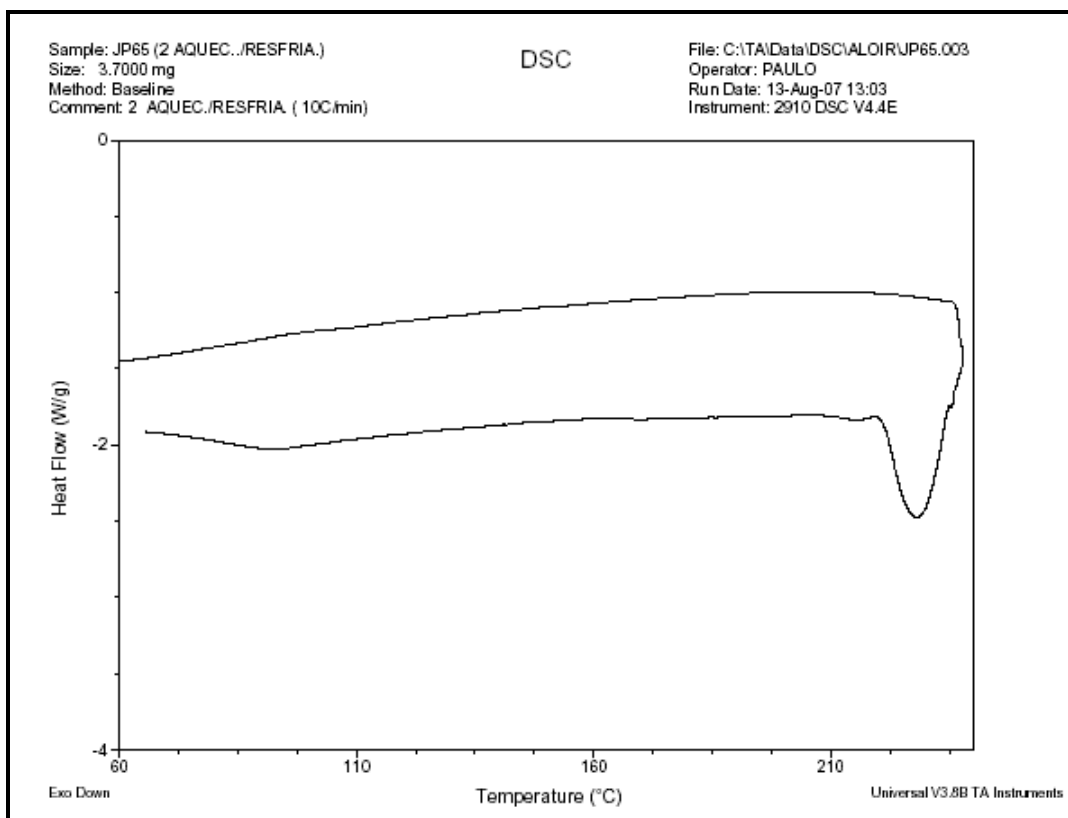
(DSC). Termograma do composto **41a** - 2º Ciclo: Resfriamento (10°C/min)



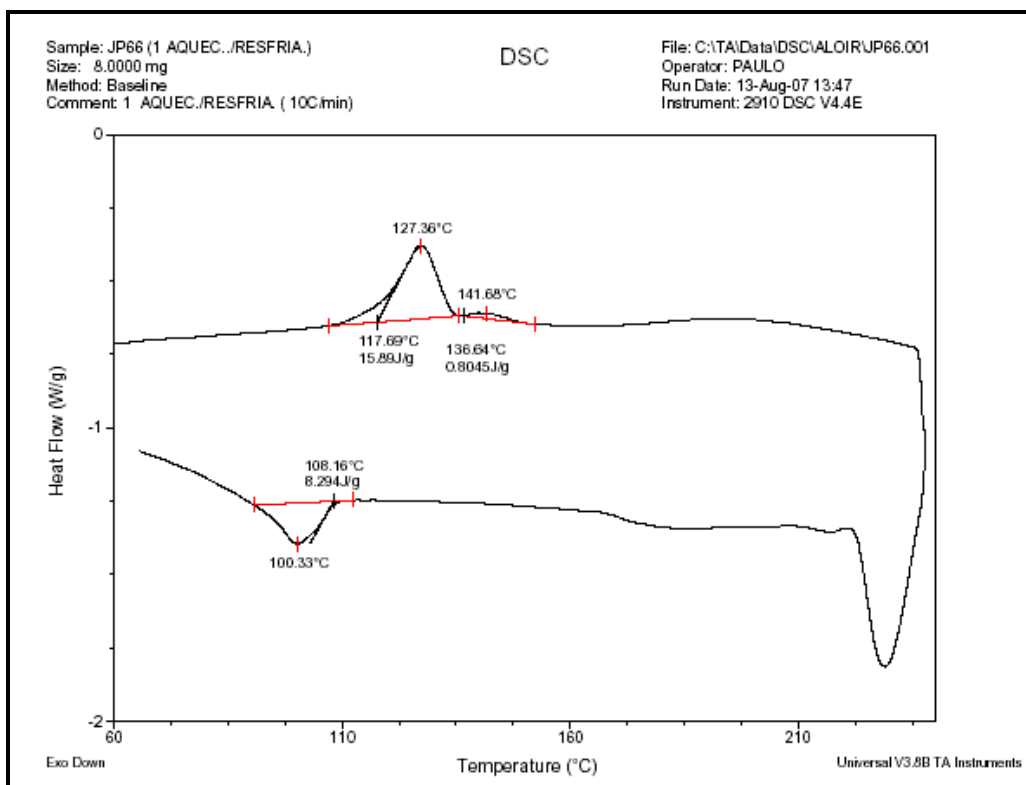
(DSC). Termograma do composto **41b** - 1º Ciclo: Resfriamento (10°C/min)



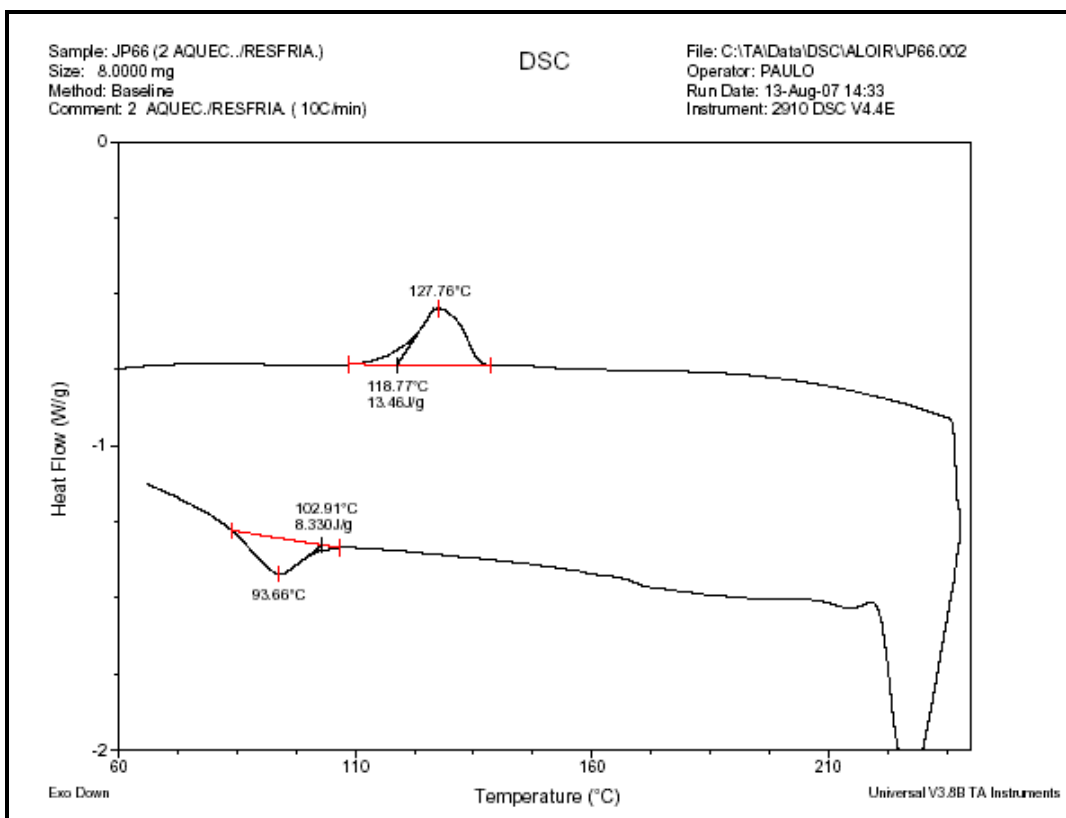
(DSC). Termograma do composto **41b** - 2º Ciclo: Aquecimento (10°C/min)



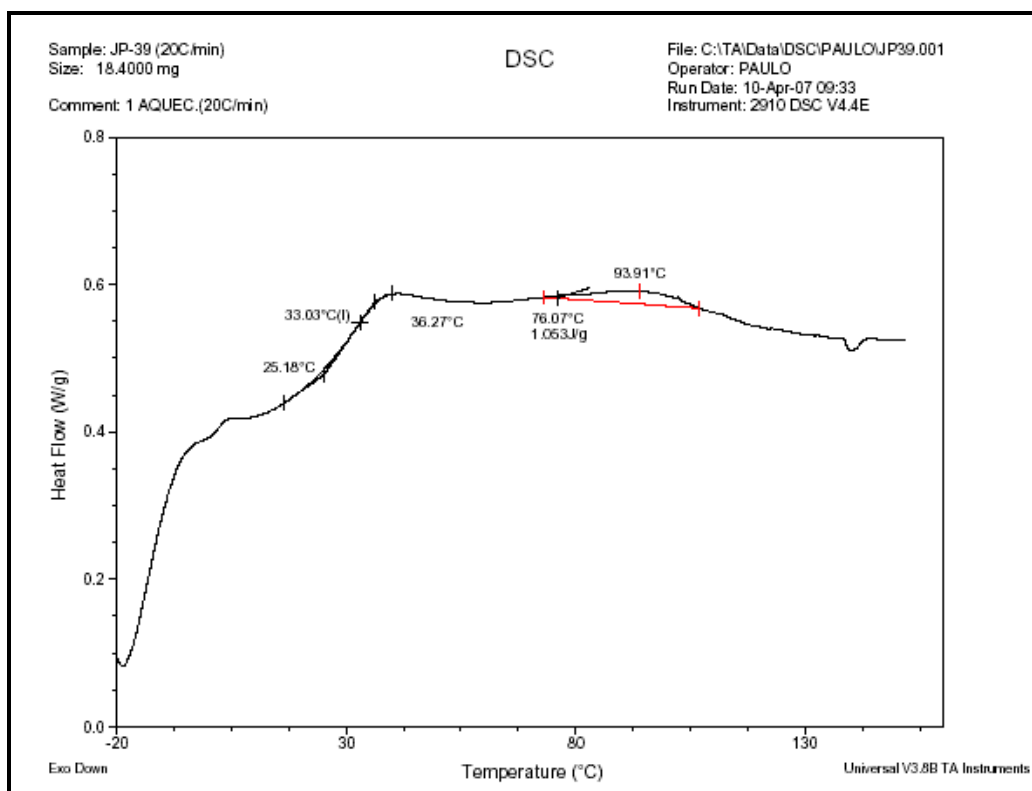
(DSC). Termograma do composto **41b** - 2º Ciclo: Resfriamento (10°C/min)



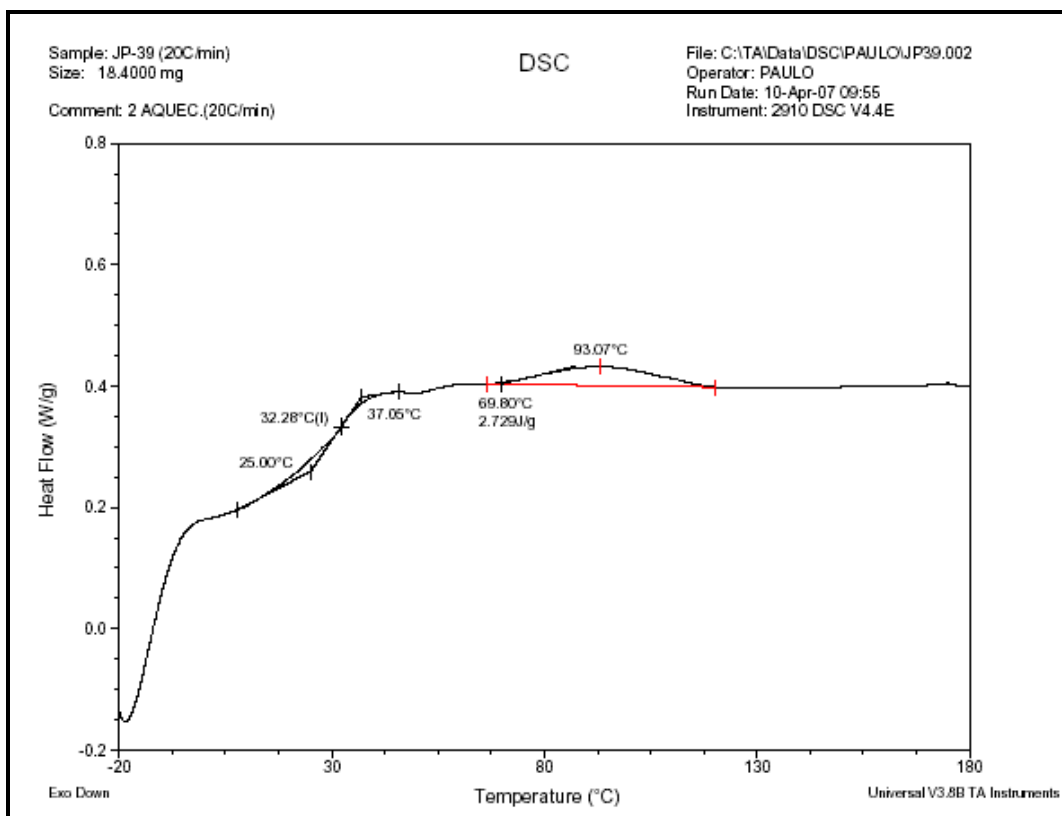
(DSC). Termograma do composto **41c** - 1º Ciclo (10°C/min)



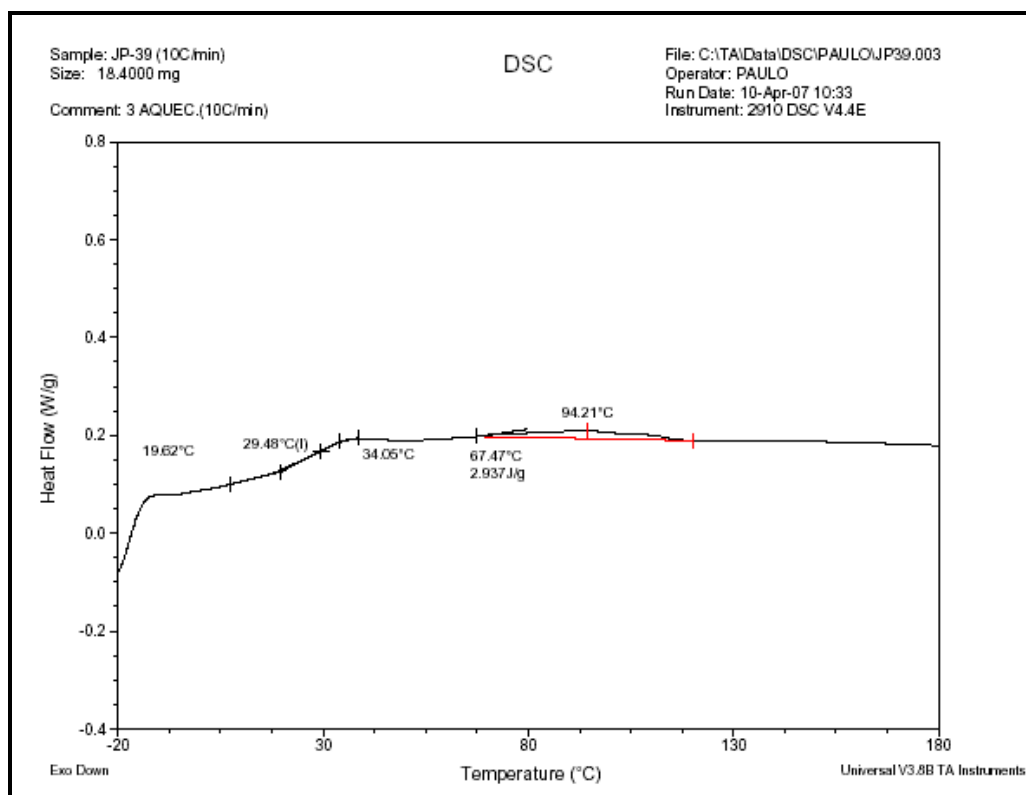
(DSC). Termograma do composto **41c** - 2° Ciclo (10°C/min)



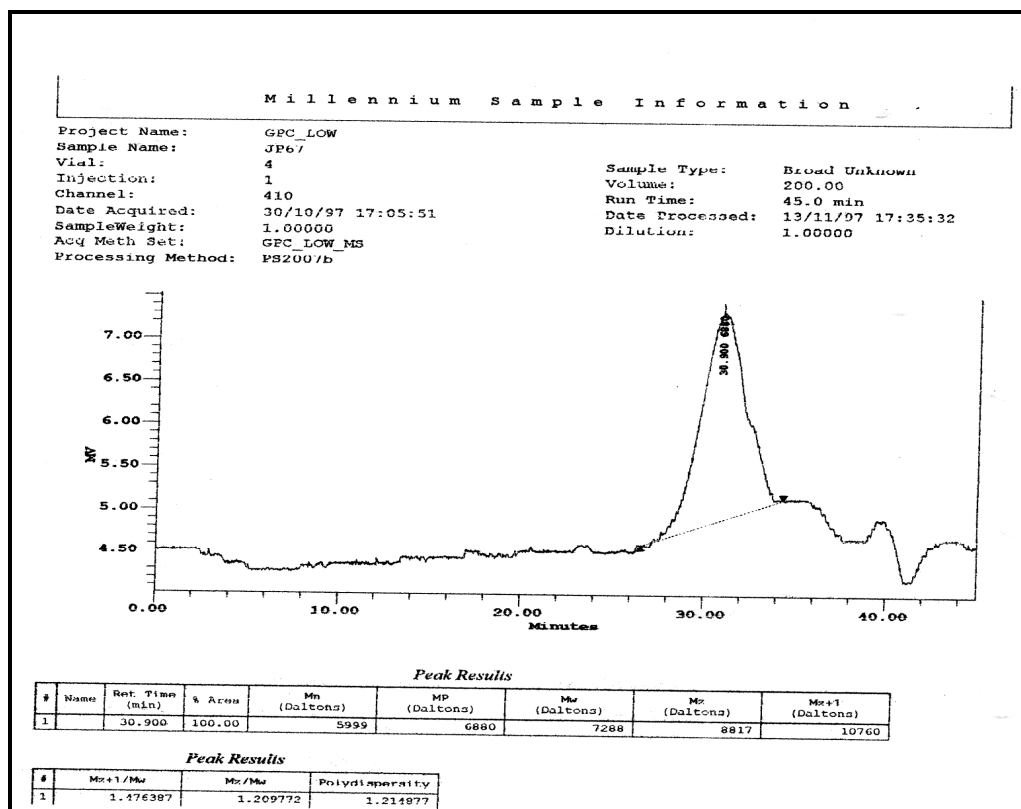
(DSC). Termograma do composto **41d** - 1° Ciclo: Aquecimento (20°C/min)



(DSC). Termograma do composto **41d** - 2º Ciclo: Aquecimento (20°C/min)

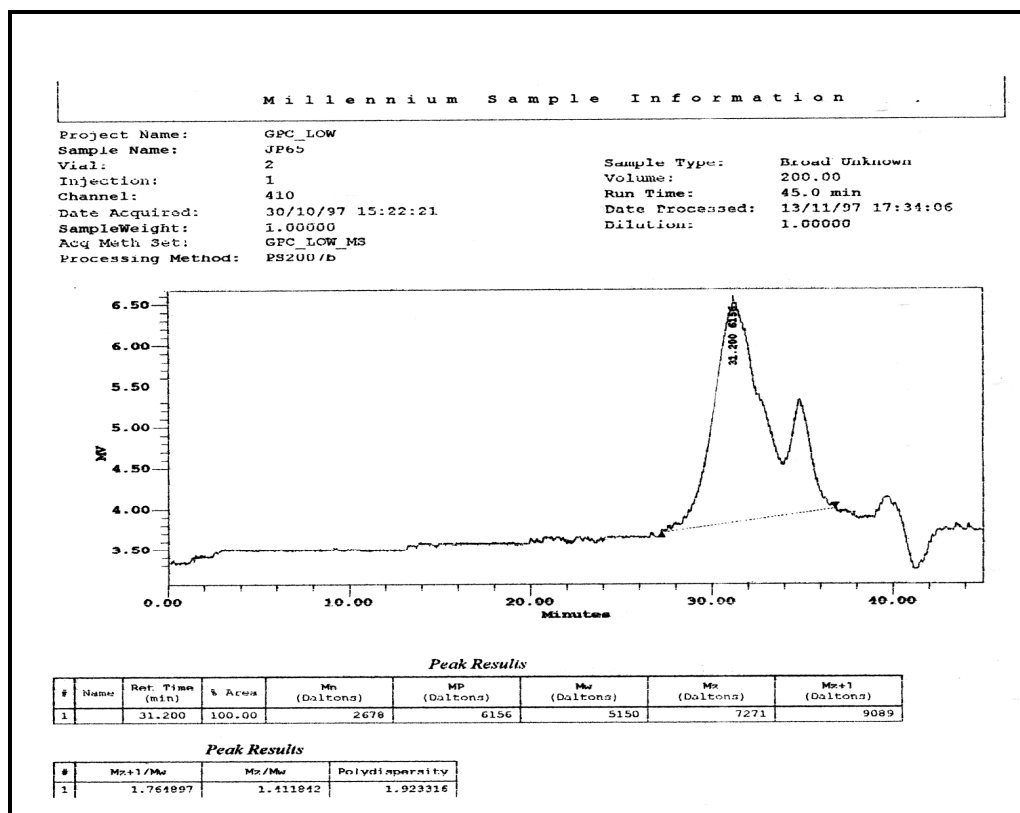


(DSC). Termograma do composto **41d** - 3º Ciclo: Aquecimento (10°C/min)

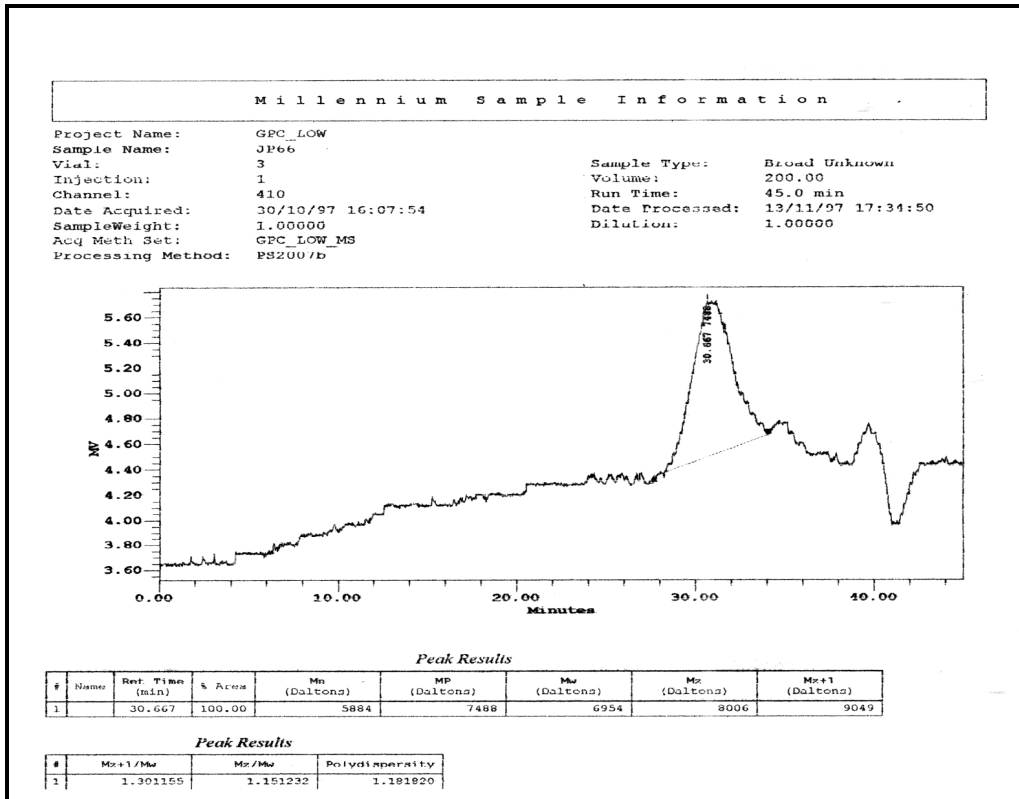


Erro!

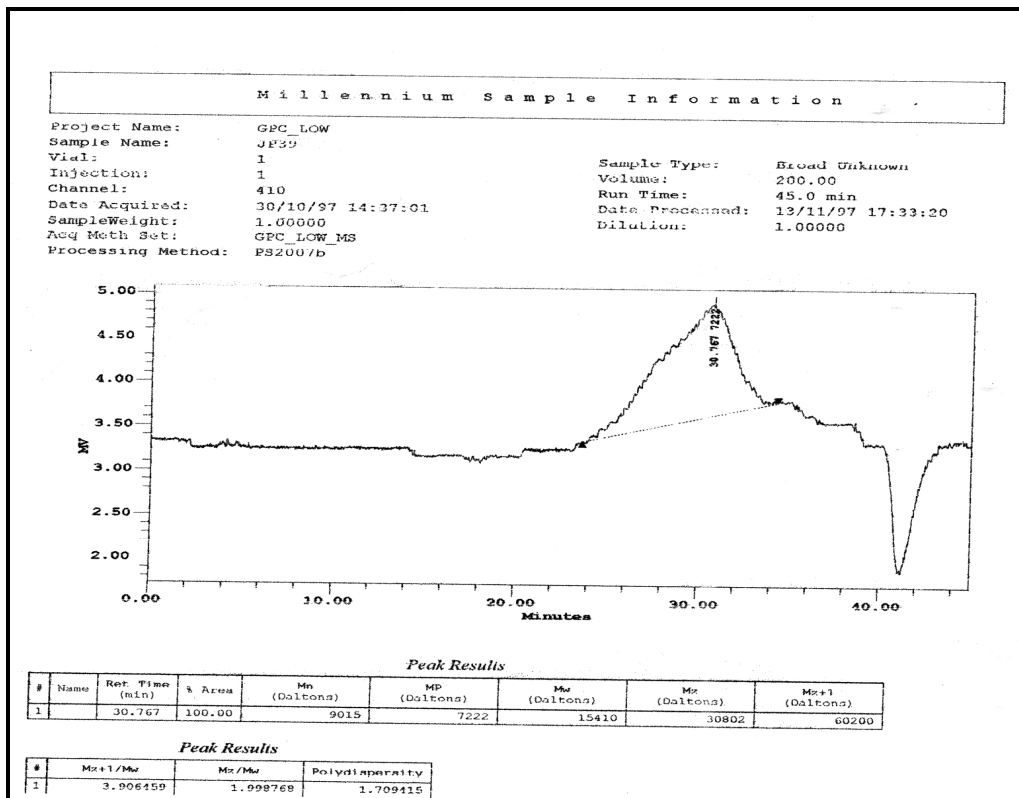
Cromatograma (GPC) do composto 41a



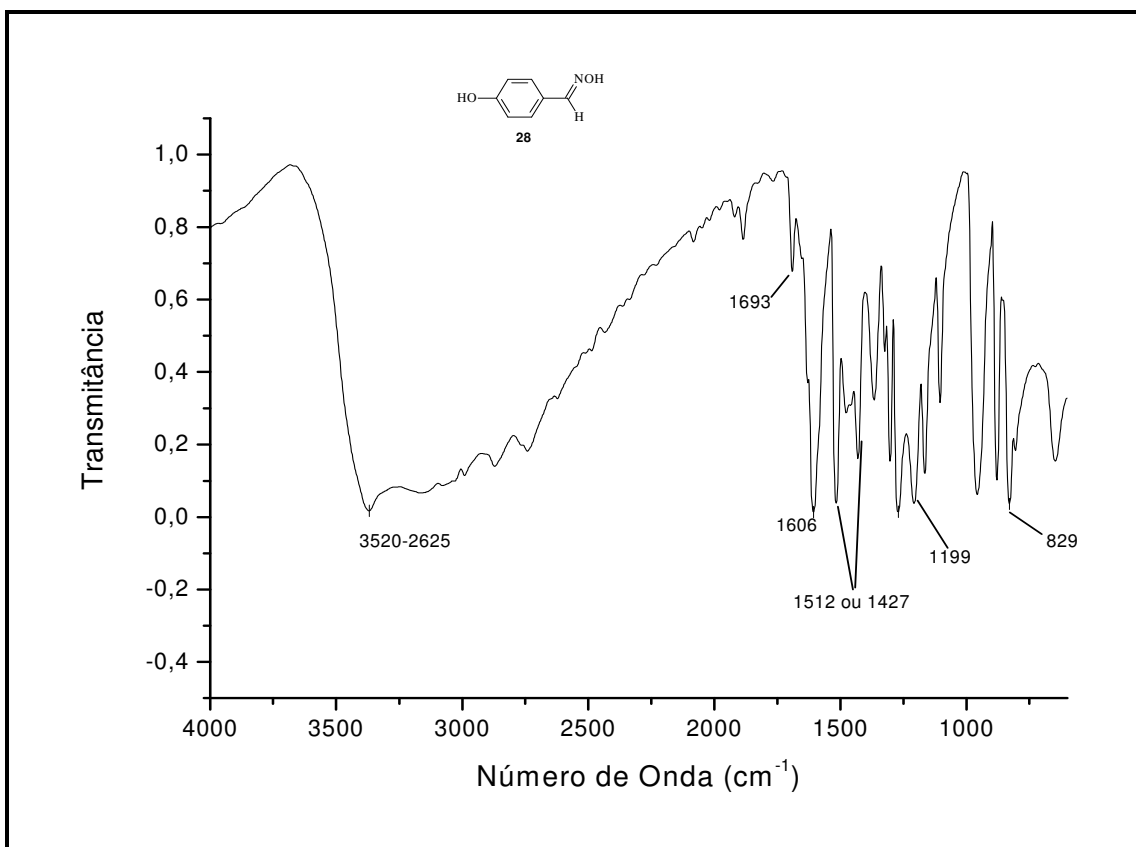
Cromatograma (GPC) do composto 41b



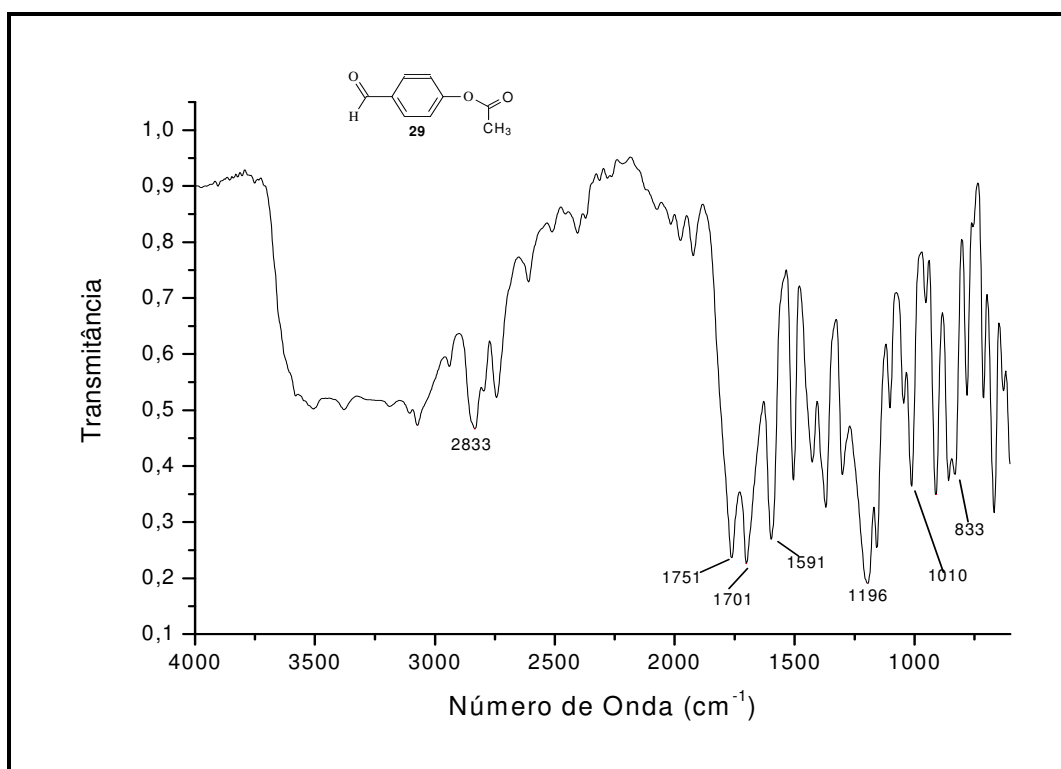
Cromatograma (GPC) do composto 41c



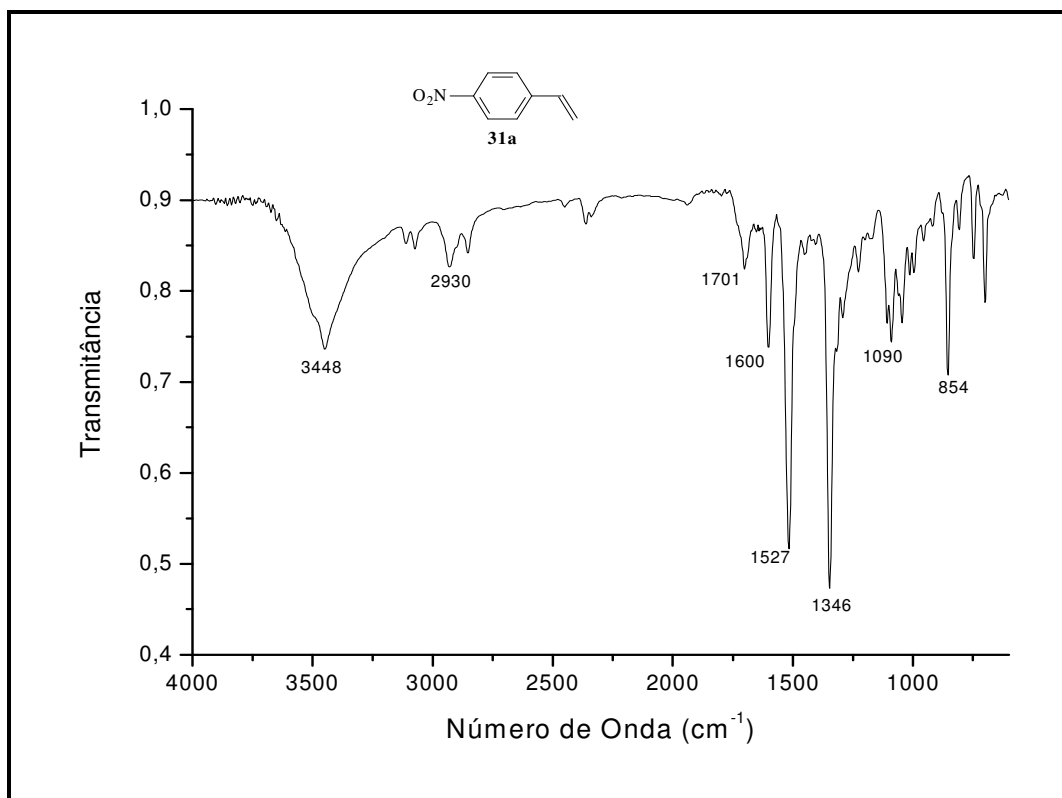
Cromatograma (GPC) do composto 41d



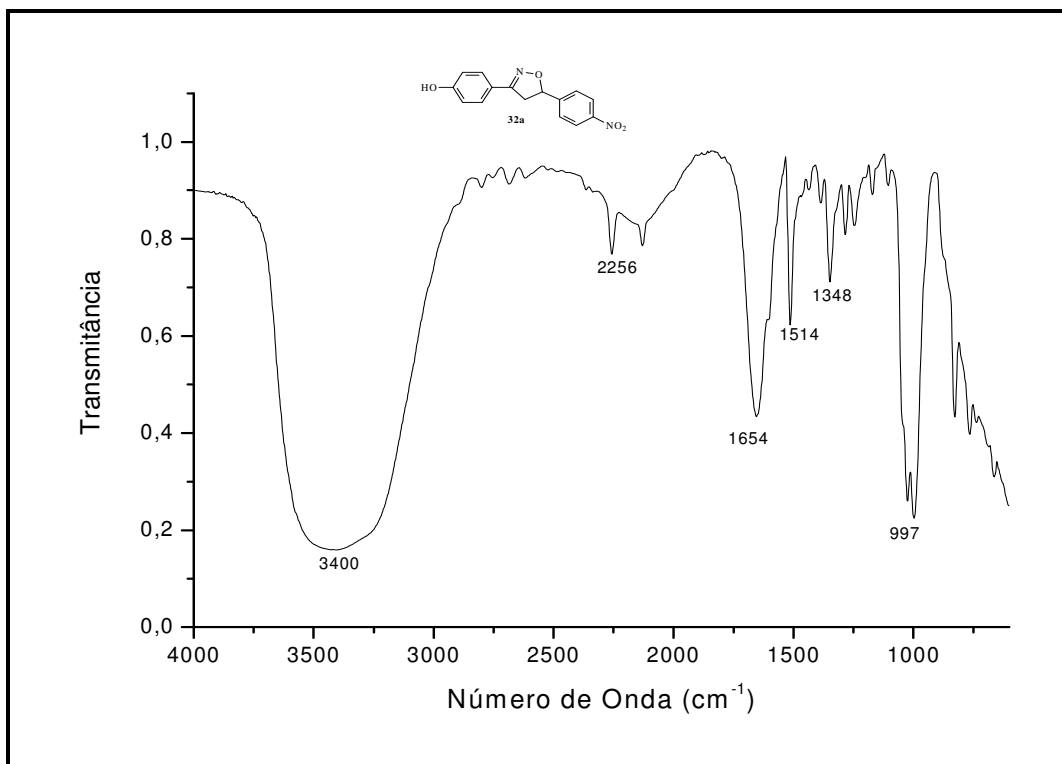
Espectro de Infravermelho do composto **28** (nujol)



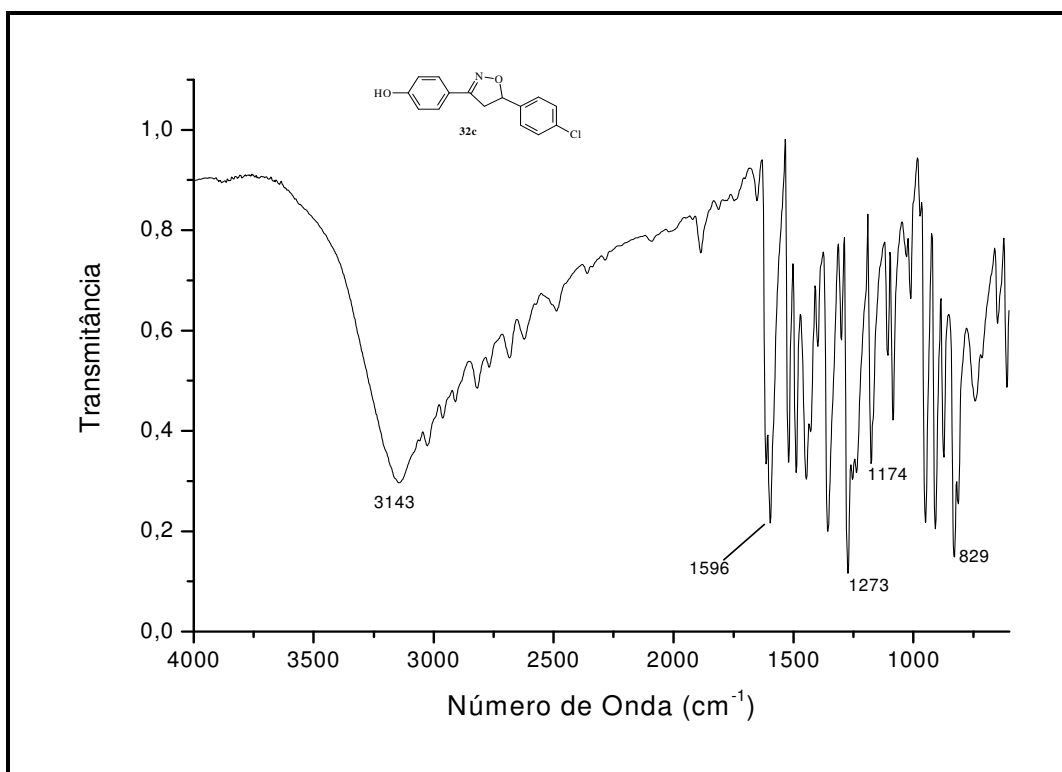
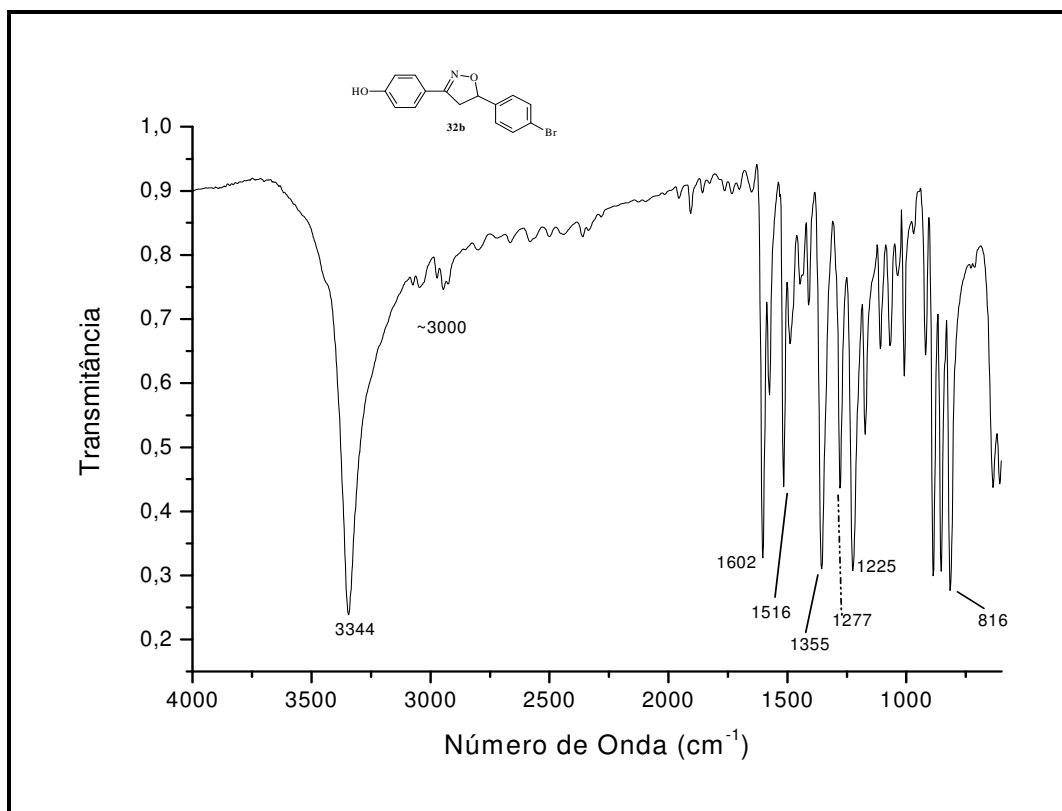
Espectro de Infravermelho do composto **29** (nujol)

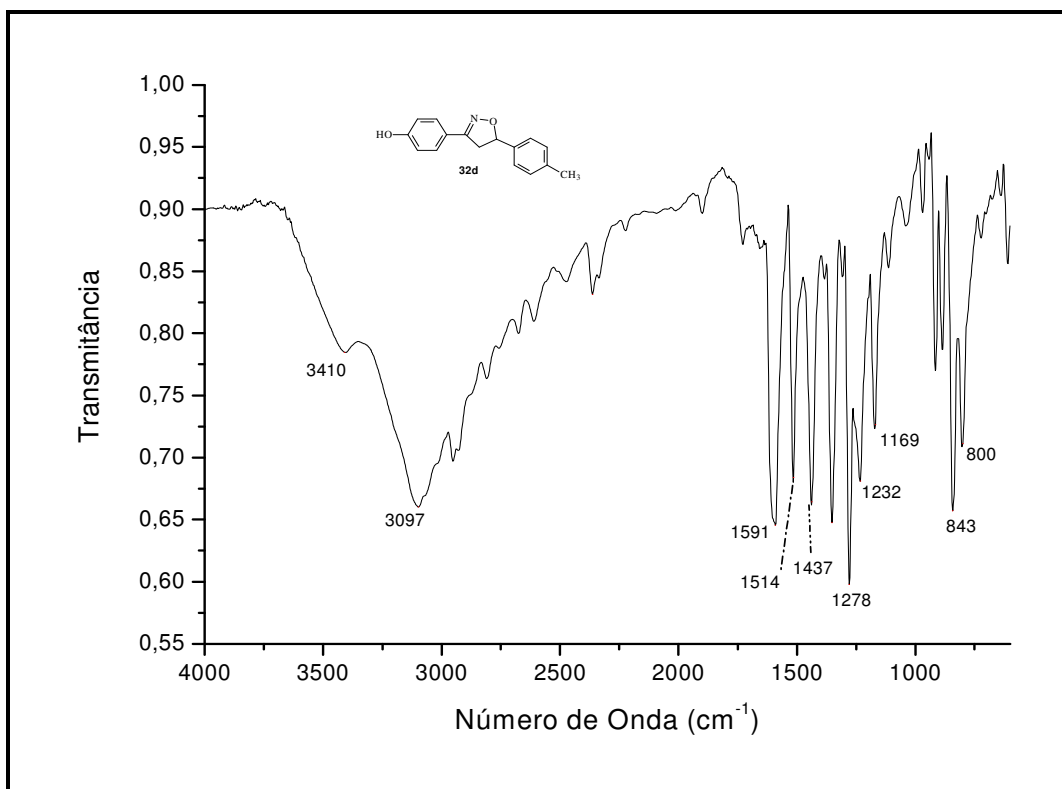


Espectro de Infravermelho do composto **31a** (nujol)

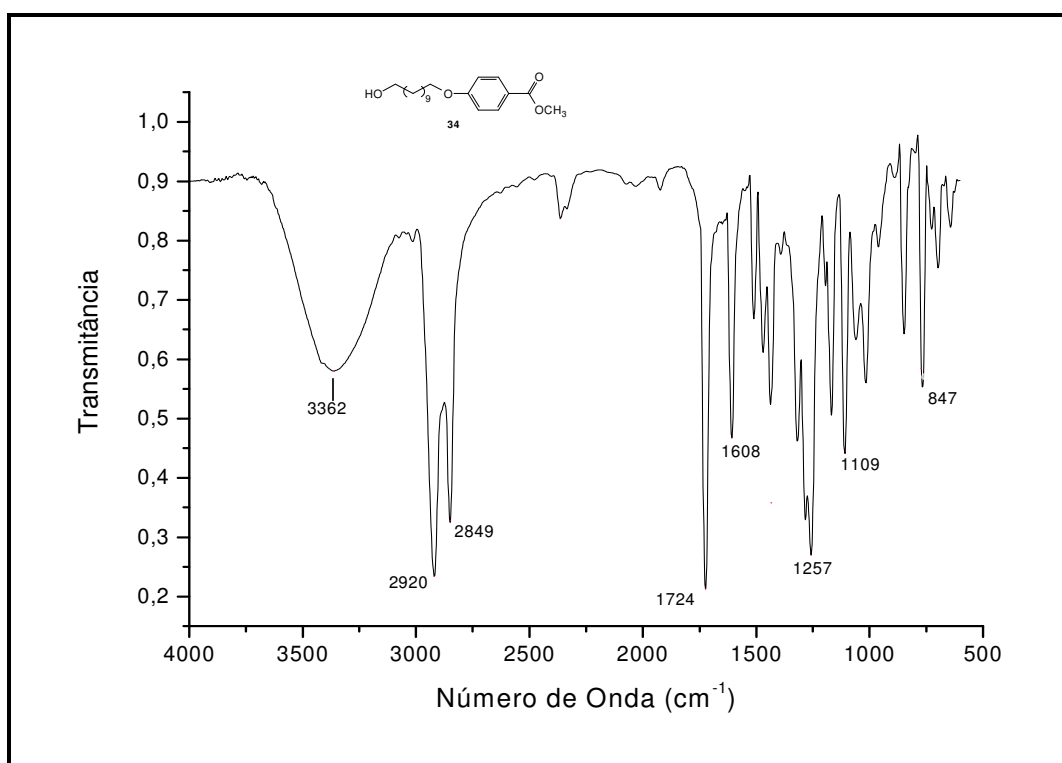


Espectro de Infravermelho do composto **32a** (nujol)

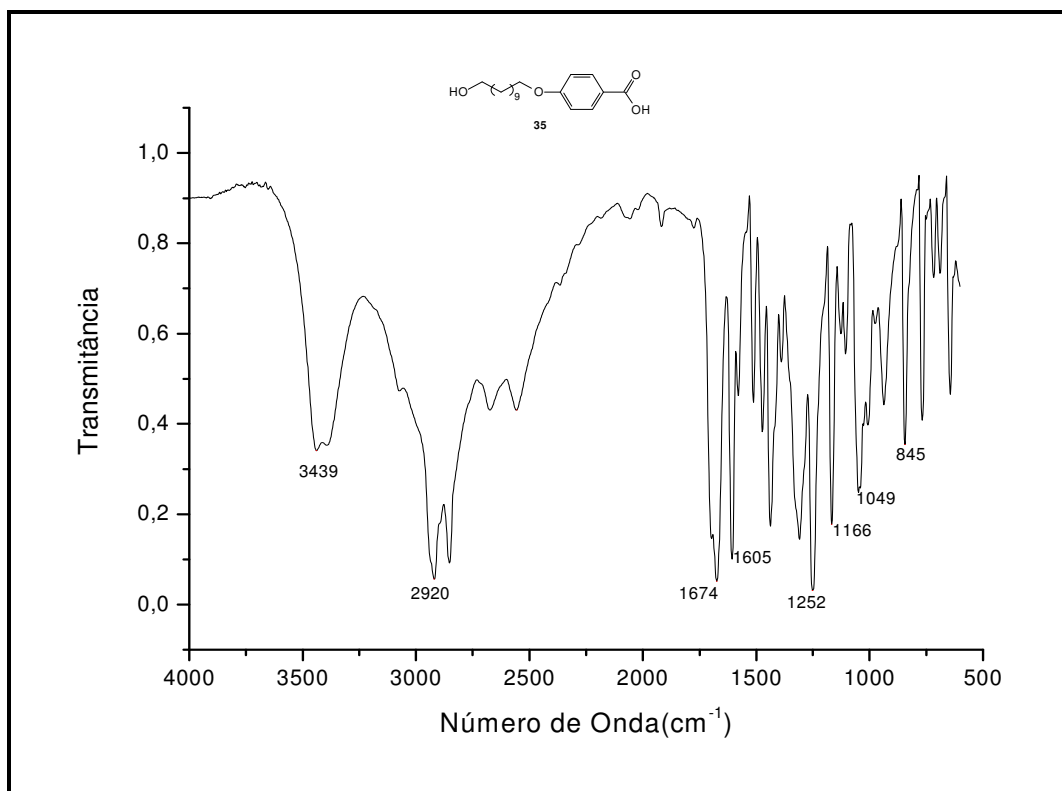




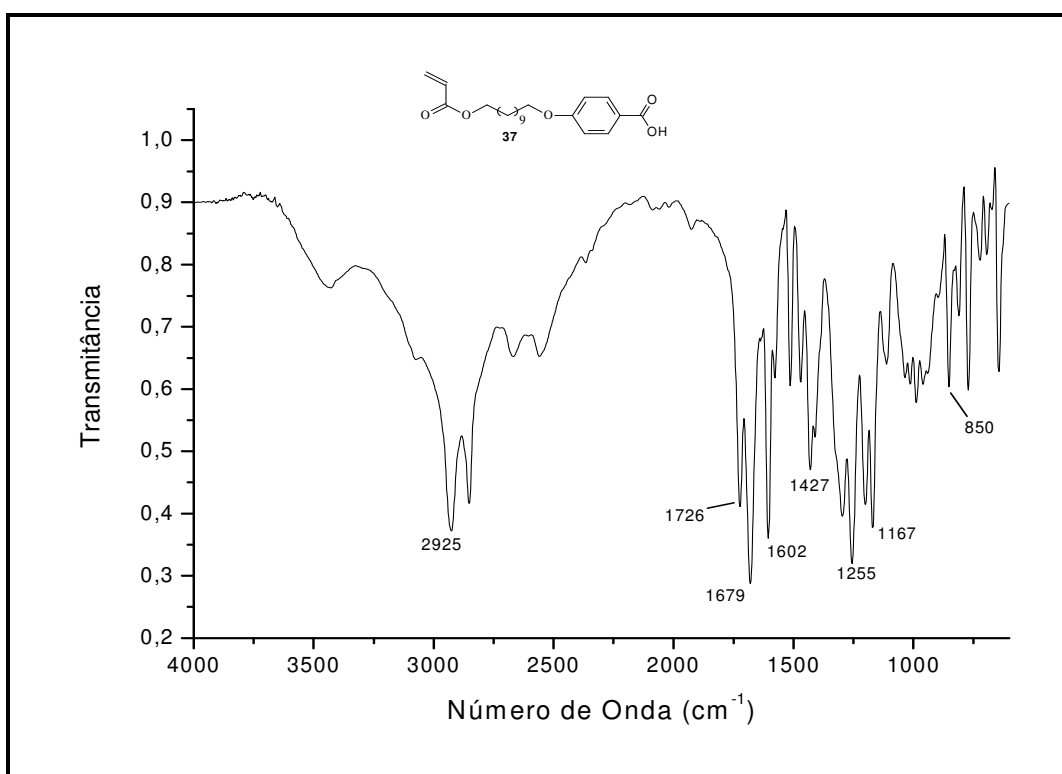
Espectro de Infravermelho do composto **32d** (nujol)



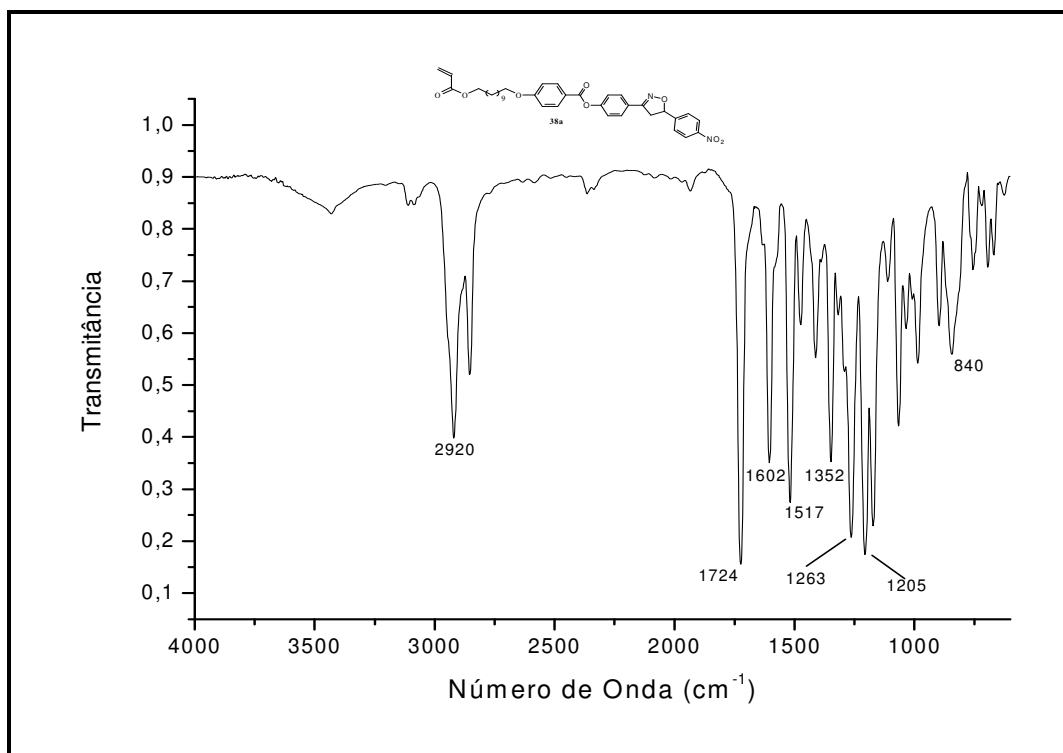
Espectro de Infravermelho do composto **34** (nujol)



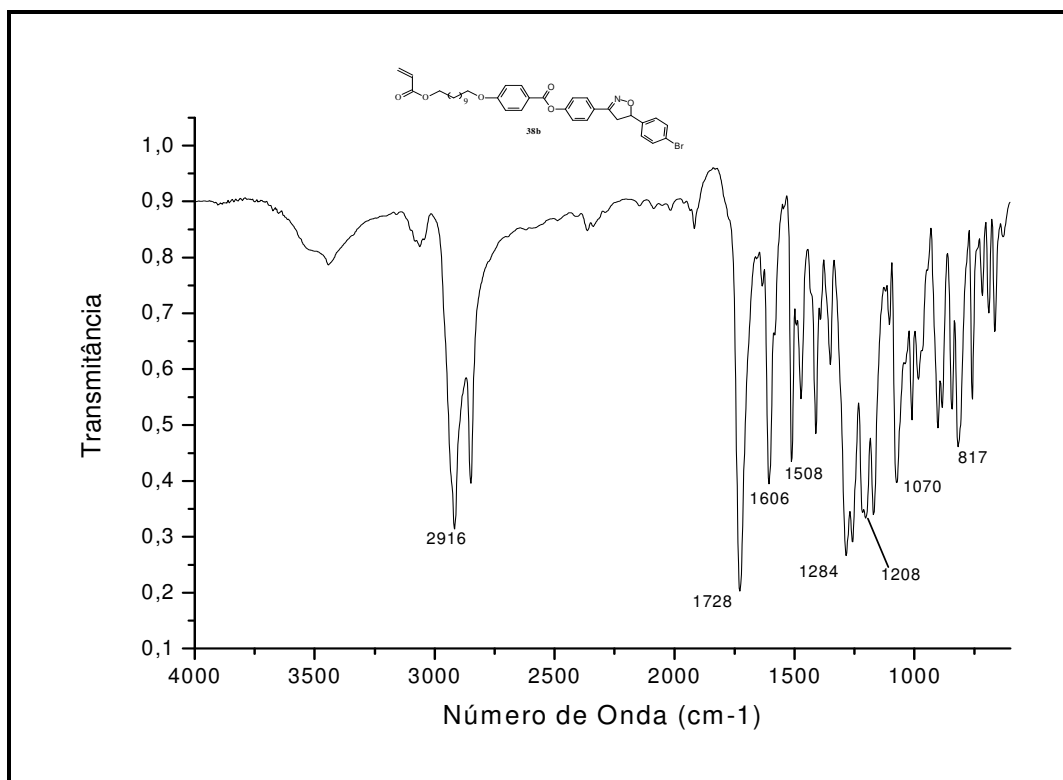
Espectro de Infravermelho do composto **35** (nujol)



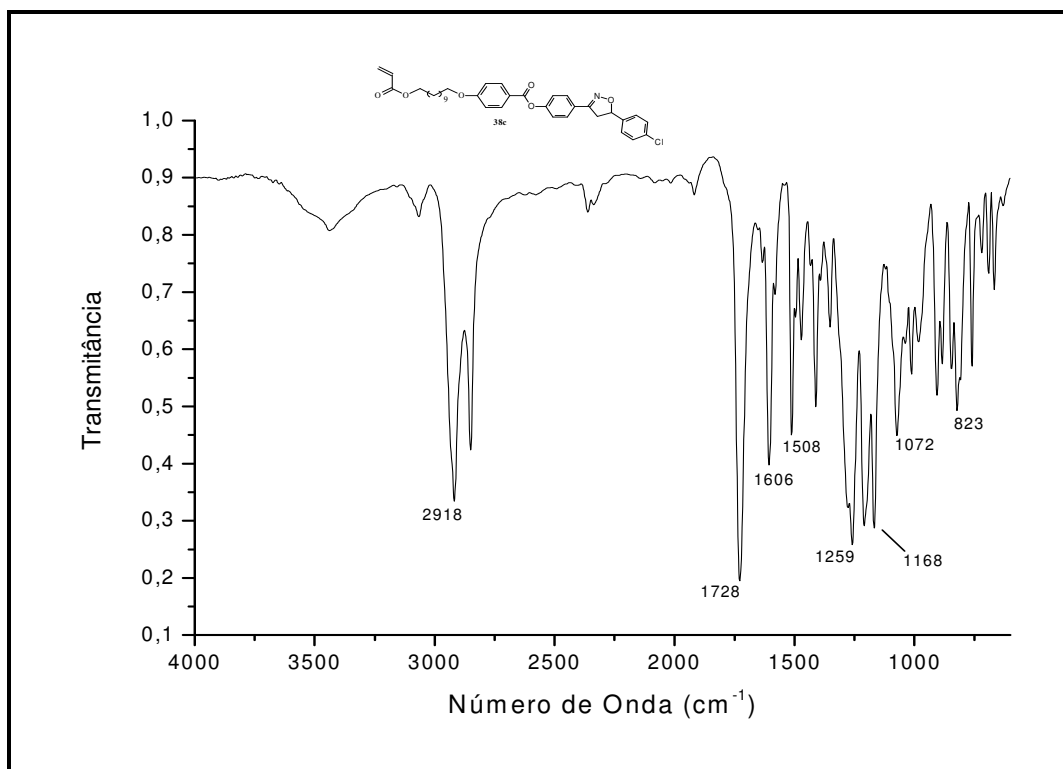
Espectro de Infravermelho do composto **37** (nujol)



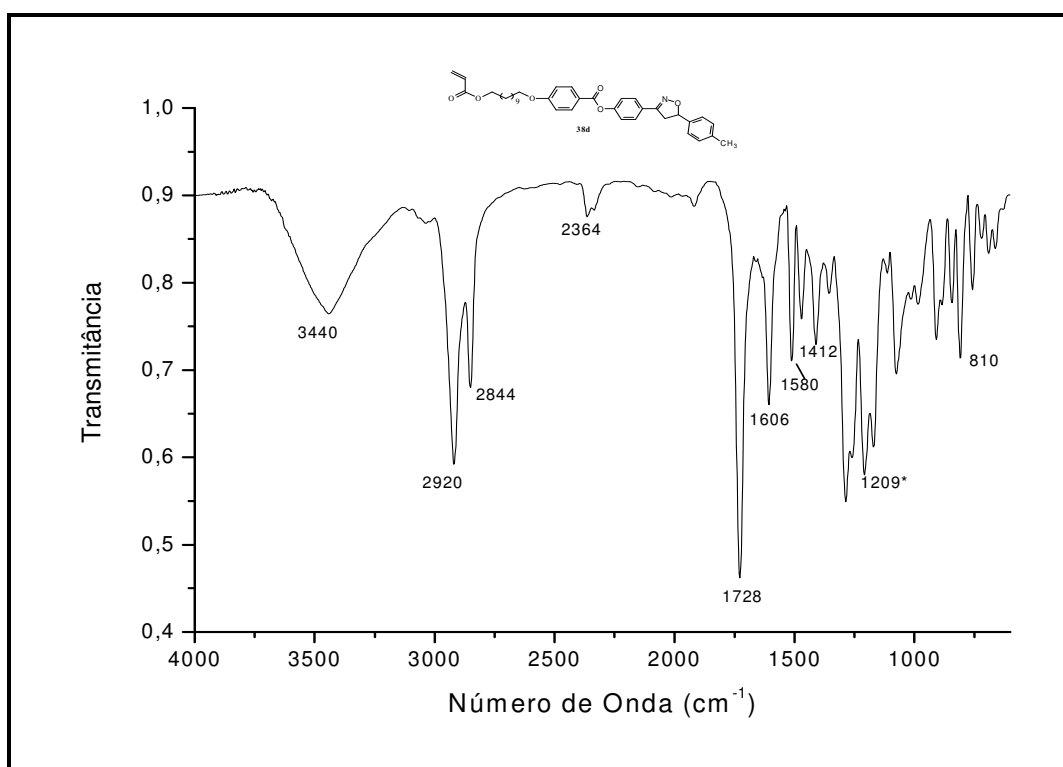
Espectro de Infravermelho do composto **38a** (nujol)



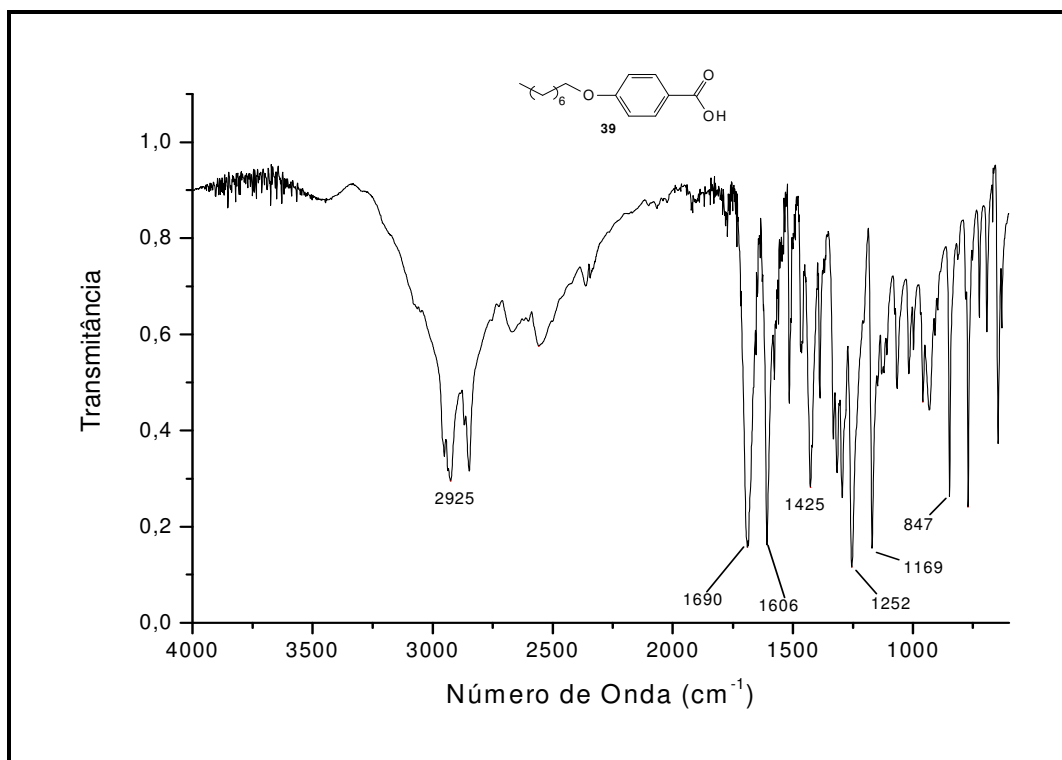
Espectro de Infravermelho do composto **38b** (nujol)



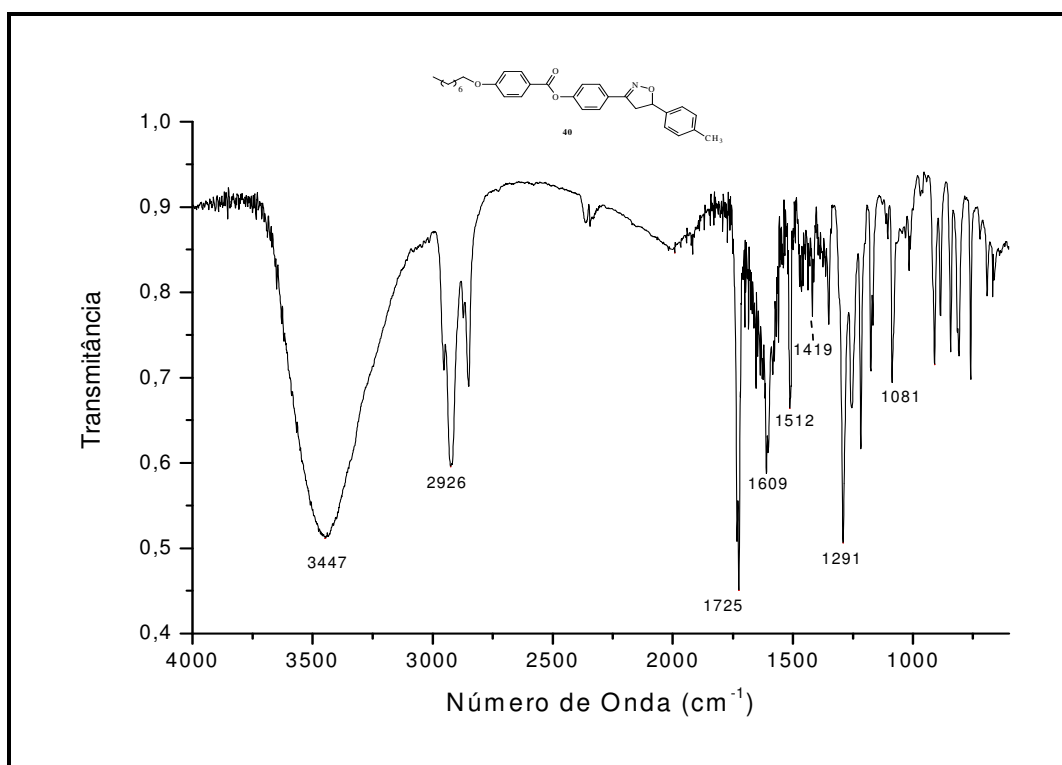
Espectro de Infravermelho do composto **38c** (nujol)



Espectro de Infravermelho do composto **38d** (nujol)



Espectro de Infravermelho do composto **39** (KBr)



Espectro de Infravermelho do composto **40** (KBr)

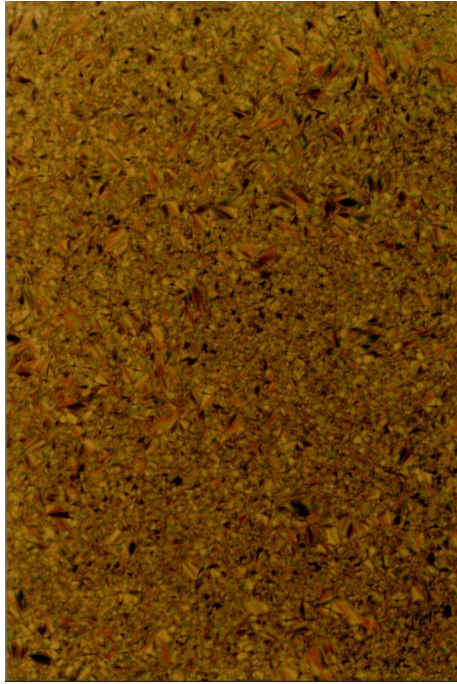


Foto 1: Textura da fase cônica esmética A do Polímero-Nitro **41a** TA – ampliação 10X.

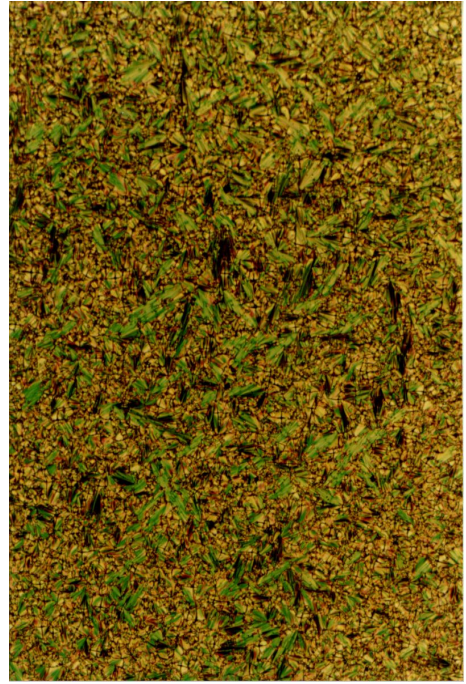


Foto 2: Textura da fase cônica esmética A do Polímero-Nitro **41a** a 40 °C – ampliação 10X.

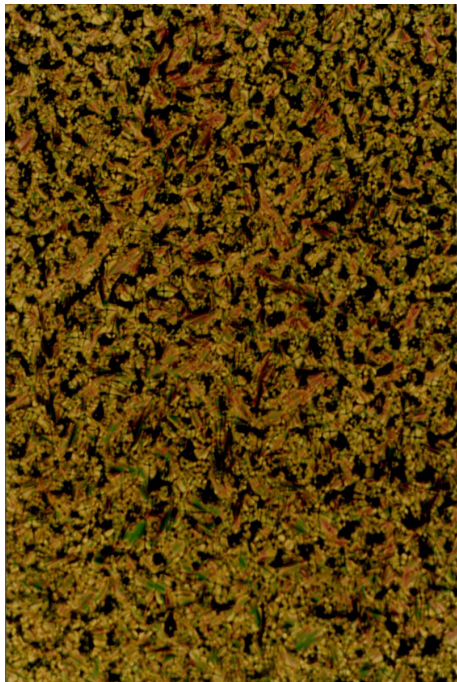


Foto 3: Textura da fase cônica esmética A do Polímero-Nitro **41a** a 168°C – ampliação 10X.

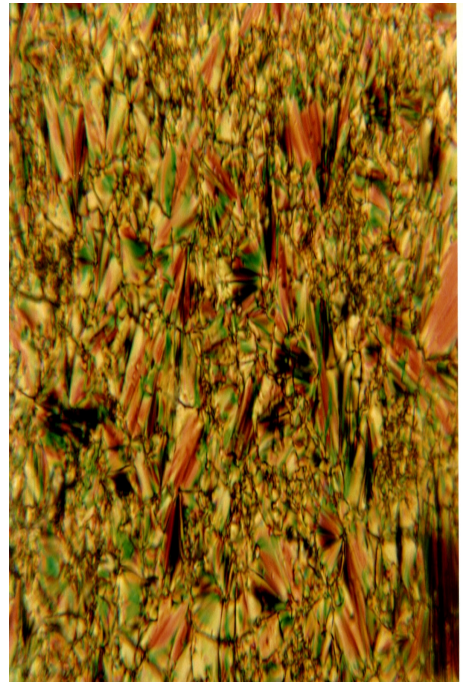


Foto 4: Textura da fase cônica esmética A do Polímero-Bromo **41a** TA – ampliação 40X.

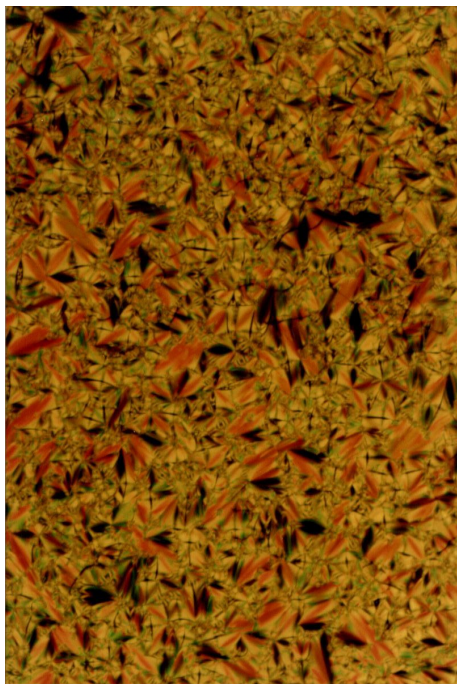


Foto 5: Textura da fase cônica esmética A do Polímero-Bromo **41b** TA – ampliação 10X.

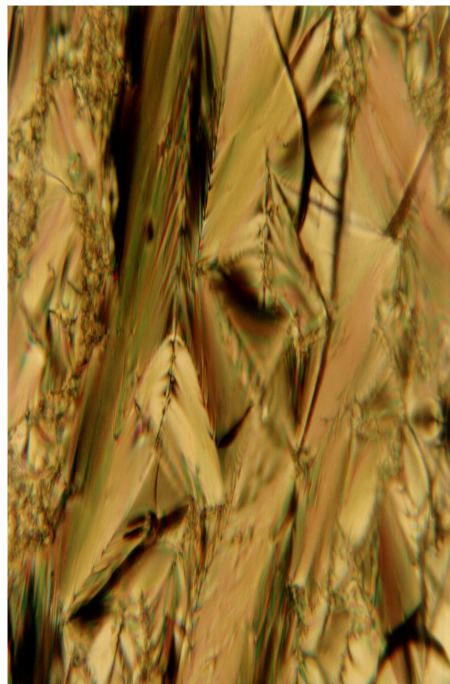


Foto 6: Textura da fase cônica esmética A do Polímero-Bromo **41b** TA – ampliação 40X.

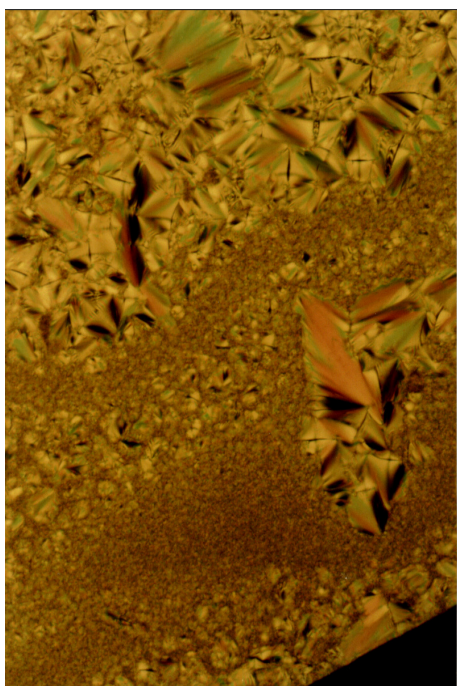


Foto 6: Textura da fase cônica esmética A do Polímero-Bromo **41b** a 40 °C – ampliação 10X.

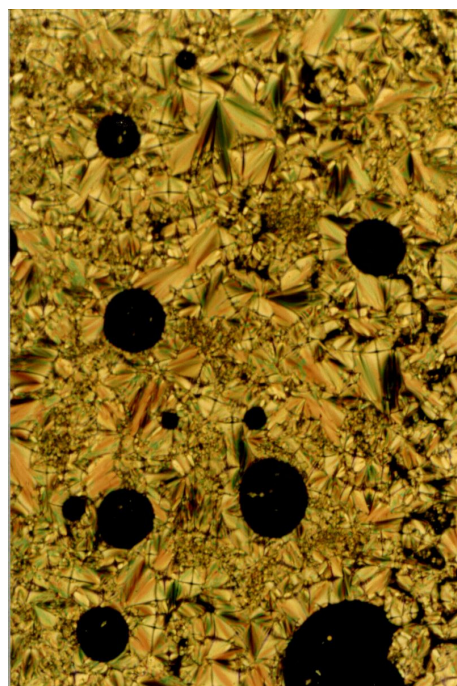


Foto 7: Textura da fase cônica esmética A do Polímero-Bromo **41b** a 180 °C – ampliação 10X.

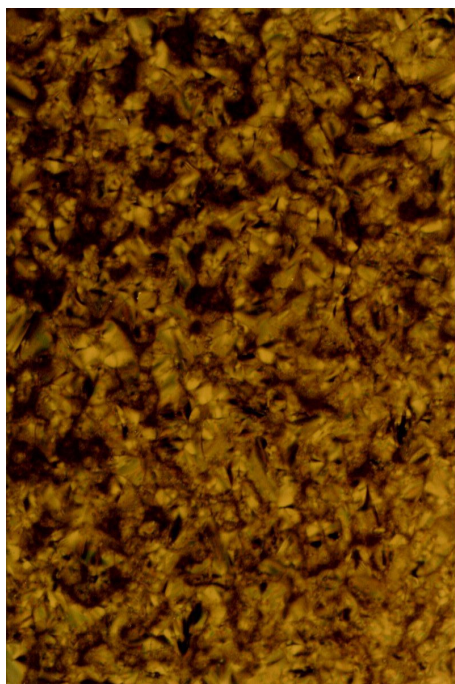


Foto 7: Textura da fase cônica esméctica A do Polímero-Cloro **41c** TA – ampliação 10X.

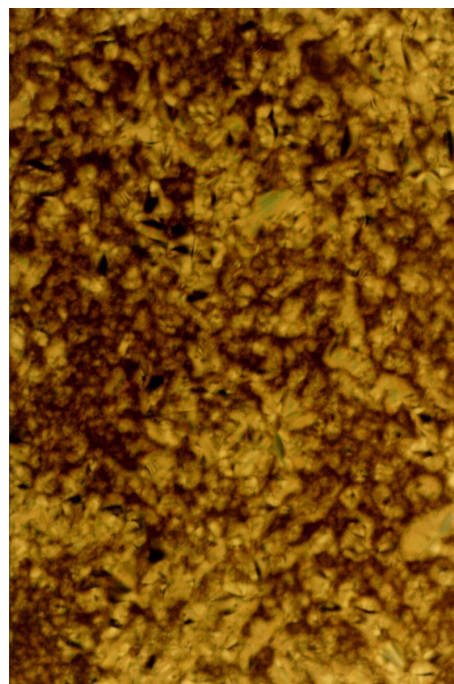


Foto 8: Textura da fase cônica esméctica A do Polímero-Cloro **41c** a 40 °C – ampliação 10X.

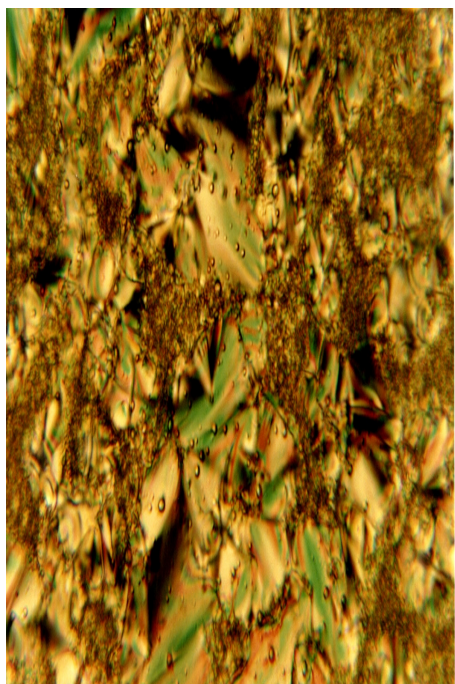


Foto 9: Textura da fase cônica esméctica A do Polímero-Cloro **41c** TA – ampliação 40X.

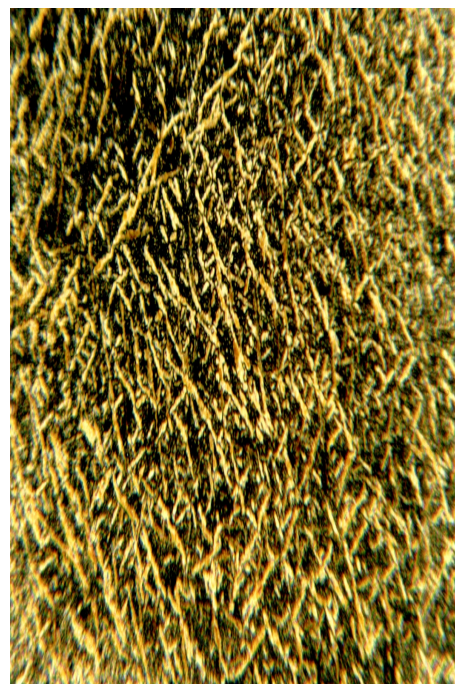


Foto 10: Textura da fase cônica esméctica A do Polímero-Metila **41d** TA – ampliação 40X.

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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