UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA



LUANA DEZINGRINI LOPES

# SÍNTESE DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS COM O NÚCLEO 3,5-DIFENILISOXAZOL E ANÁLISE DA RELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADE

TESE DE DOUTORADO

Porto Alegre, junho de 2022.

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

LUANA DEZINGRINI LOPES

# SÍNTESE DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS COM O NÚCLEO 3,5-DIFENILISOXAZOL E ANÁLISE DA RELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADE

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Química

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo Orientador

Porto Alegre, junho de 2022.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2017 e junho de 2022, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Aloir Antonio Merlo. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão examinadora

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

Prof. Dr. Fabiano Bernardi

Prof<sup>a</sup>. Dra.Fernanda Poletto

Prof. Dr. Hugo Gallardo

Prof. Dr. Marco Antônio Ceschi

"The ones that love us never really leave us..." Sirius Black J.K. Rowling

#### AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por possibilitar a conclusão desse doutorado. À minha mãe Odila que sempre me incentivou, me ajudou e continua me guiando através dos seus ensinamentos e amor inexplicável que me acompanham sempre. Ao meu pai Carlos por toda a dedicação comigo, pelo exemplo, apoio, paciência, ensinamentos e amor.

Aos meus familiares, por estarem sempre presentes, pelo apoio nos momentos difíceis e comemorações nos momentos alegres. Ao meu marido Filipi, por sonhar e construir junto comigo diariamente, sempre com muito amor, companheirismo e alegria, tornando tudo mais leve e melhor ao seu lado.

Ao meu orientador, professor Aloir Merlo, pela dedicada e excelente orientação, por sempre me motivar quando tudo parecia dar errado, obrigada por estar sempre disponível para longas discussões, explicações e até mesmo conversas sobre a vida.

Aos meus grandes amigos, obrigada pela compreensão nos momentos em que não me fiz presente em função de estudo e conclusão deste trabalho (e também ensaios no CTG).

Aos meus antigos e novos colegas do LaSOMI e anexos: Eric, Luma, Carol, Léo, Gabriel, Fernanda, Rafa, Doug, Itamar e Fran por proporcionarem um ambiente de trabalho agradável, por todos os bons momentos, pelas ajudas e discussões bastante construtivas para esta tese.

Aos professores, funcionários e colegas do IQ UFRGS pelas contribuições, ao Júlio pelas análises de DSC, à Joyce e ao professor Francisco pelas análises de RMN. Aos professores Adailton e Fabrício pelas análises de DRX e ao professor Paulo Gonçalves pelos cálculos teóricos. Ao professor Cesar Petzhold e às professoras Fernanda Poletto e Juliana Maria Schneider pelas sugestões no exame de qualificação.

E por fim, à CAPES e ao CNPq pelas bolsas de doutorado, à UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ). Muito obrigada!

## SUMÁRIO

LIS	STA DE FIGURAS	
LIS	STA DE ESQUEMAS	7
LIS	STA DE TABELAS	
LIS	STA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	9
1	INTRODUÇÃO	
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
<b>2.1</b> 2 2	CRISTAIS LÍQUIDOS	20 20 24 25 26
2.2	O HETEROCICLO ISOXAZOL	
2.3	CRISTAIS LÍQUIDOS FLUORADOS	
2.4	FUNCIONALIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS	41
<b>2.5</b> 2 2 2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO2.5.1Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)2.5.2Calorimetria diferencial de varredura (DSC)2.5.3Difração de Raios X (DRX)	
3	OBJETIVOS	51
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	ISOXAZÓIS COM CADEIA SEMIPERFLUORADA	52
4.2	ISOXAZOL COM GLICEROL COMO GRUPO POLAR	75
4.3	ISOXAZÓIS COM SUBSTITUINTE BENZÍLICO	81
4.4	MISTURAS EUTÉTICAS DE ISOXAZÓIS	110
5	CONCLUSÕES	118
6	EXPERIMENTAL	

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 132
8. ANEXOS	. 142

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ilustração exemplificando que nem todas as propriedades dos cristais líquidos são intermediárias entre as dos sólidos e líquidos16
Figura 2. Exemplos de heterociclos de 5 membros utilizados em cristais líquidos 17
Figura 3. Proteção das hidroxilas do glicerol, formando a molécula do solketal 19
Figura 4. Estrutura química do benzoato de colesterila
Figura 5. (a) Friedrich Reinitzer (1857-1927); (b) Otto Lehmann (1855-1922)
Figura 6. Protótipos da RCA (a) Heilmeier mostrando o primeiro LCD. (b) O primeiro relógio digital de LCD
Figura 7. Estruturas moleculares do pentilcianobifenila e do pentiloxicianobifenila 24
Figura 8. Exemplos de cristais líquidos liotrópicos e termotrópicos e suas mesofases. <sup>29</sup>
<b>Figura 9.</b> Representação de uma molécula com núcleo rígido em forma de bastão (calamítica) com grupos terminais e laterais que frequentemente compõem esses compostos
Figura 10. Principais mesofases em sistemas calamíticos
Figura 11. Processo de mudança de fase em cristais líquidos termotrópicos calamíticos.
<b>Figura 12</b> . Molécula com núcleo trifenileno e representação da anisometria molecular em CLT discóticos ( $x,y >> z$ )
Figura 13. Representação do arranjo molecular de cristais líquidos discóticos nas mesofases mais usuais
<b>Figura 14</b> . Exemplos de materiais líquido-cristalinos com arquitetura não convencional. (A) Estrutura policatenar; (B) Estrutura com núcleo curvo na forma de banana
Figura 15. Diferentes estruturas moleculares e a organização em mesofases colunares.
Figura 16. Exemplos de heterociclos de 5 membros utilizados em cristais líquidos 34
Figura 17. Exemplos de mesógenos contendo 3,5-difenilisoxazol e suas respectivas transições
Figura 18. Algumas das primeiras estruturas de isoxazóis sintetizados com propriedades líquido-cristalinas ao longo dos anos
Figura 19. Estruturas simplificadas das isoxazolinas com mesofases investigadas por Bezborodov <i>et al</i>
Figura 20. Primeiro relato da oxidação da isoxazolina 3,5-dissubstituída para obter cristais líquidos com o heterociclo isoxazol
<b>Figura 21.</b> Estruturas de cristais líquidos fluorados com suas respectivas temperaturas de transição

**Figura 22.** Ilustração da organização em colunas através de ligação não covalente (em cima) e covalente (embaixo) entre um líquido iônico e uma molécula em forma de leque..

Figura 23. (a) Esquema geral de funcionamento de um microscópio óptico de luz
polarizada. A amostra é observada entre um polarizador e um analisador dispostos a 90° entre si. (b) Representação de uma molécula calamítica (birrefringente), mostrando os índices de refração paralelo $(n_e)$ e perpendicular $(n_o)$ ao eixo óptico
<b>Figura 24</b> . Representação das moléculas orientadas: (A) perpendiculares ao plano dos vidros e a textura homeotrópica (parte escura); (B) paralelas ao plano dos vidros e a textura planar
<b>Figura 25</b> . Construção da textura focal-cônica a partir do surgimento dos bastonetes durante o resfriamento do isoxazol representado acima
Figura 26. Exemplo de textura <i>Schlieren</i> para mesofase nemática, com singularidades com 2 e 4 dobras associadas
<b>Figura 27</b> . Texturas de mesofases Col <sub>hex</sub> . (A) Focal-cônica em forma de leques. (B) Esferulítica com cruzes de malta
Figura 28. Exemplo de um termograma de DSC obtido para a isoxazolina ilustrada 48
<b>Figura 29.</b> (A) Representação da Lei de Difração de Bragg, com a identificação do ângulo $\theta$ e a distância entre os planos atômicos <i>d</i> . (B) Distância no espaço recíproco representada pelo vetor de espalhamento Q
Figura 30. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto 6 55
<b>Figura 31</b> . (A) Cicloadição 1,3-dipolar controlada pelo HOMO do dipolarófilo e LUMO do composto 1,3-dipolar. (B) Combinação para formação dos isômeros 3,5 e 3,4-dissubstituídos
Figura 32. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto 7
Figura 33. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 101 MHz) do composto 7
Figura 34. Mapa de contorno do espectro de COSY do isoxazol 7
<b>Figura 35.</b> Mapa de contorno do espectro de HSQC com edição da multiplicidade (CDCl <sub>3</sub> , <sup>1</sup> H: 400 MHz e <sup>13</sup> C: 101 MHz) do isoxazol <b>7</b>
<b>Figura 36.</b> Mapa de contorno do espectro de HMBC (CDCl <sub>3</sub> , <sup>1</sup> H: 400 MHz e <sup>13</sup> C: 101 MHz) do isoxazol <b>7</b>
<b>Figura 37.</b> Mapa de contorno do espectro de ROESY (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do isoxazol <b>7</b> .
Figura 38. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto 10
<b>Figura 39.</b> Partes dos espectros de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz), mostrando as principais diferenças entre os compostos <b>12</b> e <b>13</b>
Figura 40. Espectro de RMN de <sup>19</sup> F (CDCl <sub>3</sub> , 376,5 MHz) do composto 12
Figura 41. Termograma de DSC da isoxazolina 6
<b>Figura 42.</b> Texturas das mesofases SmA obtidas por MOLP após resfriamento da fase isotrópica dos compostos <b>3</b> , <b>4</b> , <b>6</b> , <b>7</b> e <b>8</b>

<b>Figura 43.</b> Texturas das mesofases SmC (esquerda) e SmA (direita) obtidas por MOLP após resfriamento da fase isotrópica dos compostos <b>10</b> , <b>12</b> e <b>13</b>
Figura 44. Gráfico de barras das temperaturas de transição dos intermediários 3, 4, 6, 7e 8 e ILCs de terminação polar 10, 12 e 13.69
<b>Figura 45.</b> Estrutura do CL <b>13</b> para ilustrar como os segmentos foram divididos para calcular os parâmetros de solubilidade de Hildebrand ( $\delta$ )
<b>Figura 46.</b> Comparação das temperaturas de transição dos compostos <b>10</b> (entrada X) e <b>13</b> (entrada XII) com seus respectivos análogos não fluorados (entrada IX e XI)
<b>Figura 47.</b> Estruturas com inversão dos substituintes com terminação polar em relação ao heterociclo isoxazol
Figura 48. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto 22
Figura 49. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto 23
Figura 50. Texturas observadas durante o resfriamento da amostra 22
Figura 51. Texturas observadas durante o resfriamento da amostra 23. Em cima: duas fotos em regiões diferentes da mesofase Col. Embaixo: mesofase SmA homeotrópica.80
Figura 52. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto 20b
Figura 53. Espectro de RMN-APT de <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 101 MHz) do composto 20b 84
<b>Figura 54.</b> Fotomicrografias (40x) do composto <b>20a</b> . Ponto de fusão a 139 °C mostrando a coexistência do cristal e da fase SmA (a); fase SmA e fase N, a 144 °C e 146 °C por aquecimento, respectivamente (b) e (c); fase nemática por aquecimento a 158 °C (d); transição da fase SmA para a fase SmC, a 126 °C, (e); fase SmC após resfriamento a 116 °C (f).
<b>Figura 55.</b> Fotomicrografias polarizadas (40x) do composto <b>20b</b> em um substrato de vidro não tratado e lamínula de vidro. Mesofase N a 166 °C (a) e (b); mesofase SmA a 159°C (c); mesofase SmC a 143°C, 141°C, 129°C, 123° e 108°C (d) a (h), respectivamente, com mudanças na cor que aumentam gradativamente devido ao aumento da birrefringência; fase cristalina à temperatura ambiente com grandes círculos concêntricos (i)
<b>Figura 56.</b> Termograma de DSC do composto <b>20a</b> no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin <sup>-1</sup>
<b>Figura 57.</b> Termograma de DSC do composto <b>20b</b> no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin <sup>-1</sup>
<b>Figura 58.</b> Gráfico de barras das temperaturas de transição dos produtos <b>20a</b> e <b>20b</b> durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento
<b>Figura 59.</b> Padrões de DRX para o composto <b>20b</b> em fase isotrópica, nemática e SmA, em (A) 180°C, (B) 165°C e (C) 157°C, respectivamente
<b>Figura 60.</b> Padrão de difração de raios X mostrando a ordem lamelar das mesofases SmA (145-161°C) e SmC (111-145°C) do composto <b>20b</b>
<b>Figura 61.</b> Espaçamento da camada esmética $d_{001}$ versus temperatura (A) e espaçamento relativo $d/d_{AC}$ versus temperatura reduzida (B) para o composto <b>20b</b>
<b>Figura 62.</b> Espaçamento da bicamada esmética d <sub>bicamada</sub> (Å) versus temperatura para o composto <b>20b</b>

**Figura 66.** Hipersuperfície, conformação mais estendida e mais estável e dois diedros C1-C7-O1-C8 selecionados do composto **20b** em conformação dobrada e linear, respectivamente. À direita, perspectiva de Newman para confôrmeros dobrados e lineares para **20b** mostrando os ângulos diedros relevantes entre os átomos de carbono C8 – C1.

Figura 67. Interação do íon de lítio com o anel aromático......106

**Figura 69.** Proposta de modelo de organização monocamada na fase SmA para **20b**, e as correlações intracamada e intercamada. 109

**Figura 71.** Curvas geradas a partir das temperaturas  $T_e$  para cada fração molar, obtidas pela equação de Schröder-van Laar para os dois componentes da mistura M06. ...... 111

Figura 76. Formação dos cristais no resfriamento de M04 em (A) 113 °C e (B) 105 °C.

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Reação de cicloadição (3+2) 1,3-dipolar, mostrando o estado de transiç cíclico, seguida da reação de oxidação	ção 36
Esquema 2. Rota sintética para obter o intermediário fenol 8	53
Esquema 3. Síntese dos produtos com terminação polar 10, 12 e 13 a partir do fenol	8. 54
Esquema 4. Reação de alquilação do solketal 14 com dibrometo de alquila	63
Esquema 5. Síntese dos isoxazóis com grupos polares solketal (22) e glicerol (23)	77
Esquema 6. Rota sintética para obtenção dos isoxazóis com grupo benzilóxi (20a e 20	<b>b</b> ). 82

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Valores de temperatura de transição (°C) e entalpia (kJ/mol) obtidos via DSC.
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros de Hildebrand ( $\delta$ , Jcm <sup>-3</sup> , MPa <sup>1/2</sup> ) calculados para os blocos de construção dos CLs e as diferenças entre os parâmetros ( $\Delta\delta$ ) para diferentes partes da estrutura molecular. $\Delta$ T (°C) representa a estabilidade da mesofase para cada composto
<b>Tabela 3.</b> Temperaturas (°C) de transição de fase para os compostos <b>22</b> e <b>23</b> , registradas nos ciclos de aquecimento a 10 °C.min <sup>-1</sup> de DSC e MOLP. As entalpias ( $\Delta$ H em kJ.mol <sup>-1</sup> ) e entropias (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) são apresentadas na segunda e terceira linha, respectivamente.81
<b>Tabela 4.</b> Temperaturas (°C) de transição de fase para 20a e 20b, registradas nos ciclos de aquecimento e resfriamento a 10 °C.min <sup>-1</sup> de DSC e MOLP. As entalpias ( $\Delta$ H em kJ.mol <sup>-1</sup> ) são apresentadas na segunda linha e as entropias (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) são apresentadas na terceira linha
<b>Tabela 5.</b> XRD do composto 20b.95
<b>Tabela 6.</b> Comprimento de correlação ( $\xi$ ) para o CL <b>20b</b> .101
<b>Tabela 7.</b> Estruturas químicas dos componentes das misturas, suas massas molares (g/mol), temperaturas de fusão (°C), entalpia (kJ/mol), temperaturas de fusão teórica e experimental das misturas (°C)
Tabela 8. Dados do cristal e refinamento de estrutura para 20a
<b>Tabela 9.</b> Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para 20a.202
Tabela 10. Ângulos de torção [°] para 20a. 206
<b>Tabela 11.</b> Contribuições de cada grupo para a energia de vaporização molar ( $\Delta U$ ) evolume molar (V) em T = 25 °C.220

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	Angstrom
5CB	Pentilcianobifenila
50CB	Pentiloxicianobifenila
J	Constante de acoplamento
<sup>3</sup> J	Constante de acoplamento a três ligações
$J_{gem}$	Constante de acoplamento geminal
$J_{cis}$	Constante de acoplamento cis
$J_{trans}$	Constante de acoplamento trans
B3LYP	Funcional de Becke, Lee, Yang e Parr
BP	do inglês Blue Phase
CAM	do inglês Coulomb-Attenuating Method
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CED	Densidade de energia coesiva
CRT	Tubo de raios catódicos
Ch	Mesofase Colestérica
CL	Cristal Líquido
CLL	Cristal Líquido Liotrópico
CLT	Cristal Líquido Termotrópico
Col	Mesofase Colunar
COSY	do inglês, Correlation Spectroscopy
Cr	Fase Cristalina
CrE	Mesofase Cristal E
CrX	Mesofase Cristal X
Ср	Capacidade calorífica
d	Distância entre os planos reais
DCM	Diclorometano
DFC	Domínio focal-cônico
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DMF	<i>N</i> , <i>N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura

FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
HMBC	do inglês Heteronuclear Multiple Bond Correlation
НОМО	Orbital Ocupado de Maior Energia
HSQC	do inglês Heteronuclear Single Quantum Correlation
Ι	Isotrópico
ILC	Isoxazol líquido cristalino
IV	Espectroscopia de infravermelho
LA	Espaçamento da camada na fase SmA
LC	Espaçamento da camada na fase SmC
LCD	Mostrador de Cristal Líquido (Liquid Crystal Display)
LUMO	Orbital Desocupado de Menor Energia
MOLP	Microscopia óptica de luz polarizada
Ν	Mesofase Nemática
N*	Mesofase Nemática Quiral
ND	Nemática Discótica
NCS	N-clorosuccinimida
OFETs	Transistores Orgânicos de Efeito de Campo
OLEDs	Diodos Orgânicos Emissores de Luz
ORTEP	do inglês Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
ppm	Parte por milhão
Q	Distância recíproca
RCA	do inglês Radio Corporation of America
RMN-APT	do inglês Attached Proton Test
RMN de <sup>13</sup> C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN de <sup>19</sup> F	Ressonância Magnética Nuclear de Flúor 19
RMN de <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio 1
ROESY	do inglês Rotating frame Overhause Effect Spectroscopy
Sm	Mesofase Esmética
SmA	Mesofase Esmética A
SmA1	Mesofase Esmética A Monocamada
SmA2	Mesofase Esmética A Bicamada
SmB	Mesofase Esmética B
SmC	Mesofase Esmética C
SmC*	Mesofase Esmética C Quiral

Mesofase Esmética X
Brometo de tetrabutilamônio
do inglês Antiferroelectric Twist Grain Boundary
Temperatura eutética teórica
Transição vítrea
Tetrahidrofurano
Tetrametilsilano
Nemático torcido
Deslocamento químico
Parâmetro de solubilidade de Hildebrand
Onda eletromagnética incidente
Comprimento de correlação
Variação de entalpia
Variação de entropia
Energia de vaporização
Volume
Fração molar eutética

#### RESUMO

Além da propriedade intrínseca de auto-associação, que já confere grande aplicabilidade aos cristais líquidos (CLs), a variedade de formas como esses materiais podem ser funcionalizados agrega ainda maior importância no meio científico e tecnológico. Moléculas calamíticas com terminações funcionalizadas têm sido sistematicamente investigadas e analisadas em relação à repulsão estérica, efeitos dipolares, interações de ligações de hidrogênio e incompatibilidades.

A presente tese descreve a síntese e caracterização de novos materiais líquido cristalinos contendo como núcleo rígido o heterociclo 3,5-difenilisoxazol, para, através da relação estrutura-propriedade, avaliar a influência das modificações dos grupos terminais nas propriedades mesomórficas. A síntese dos compostos contou com a metodologia de preparação do anel isoxazolina, através da cicloadição (3+2) 1,3-dipolar entre alcenos e óxidos de nitrila, os quais foram gerados pelas oximas preparadas a partir de aldeídos. Todas as isoxazolinas foram oxidadas aos seus respectivos isoxazóis utilizando dióxido de manganês. As moléculas sintetizadas foram caracterizadas por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>19</sup>F, espectroscopia de infravermelho e análise elementar. O comportamento mesomórfico foi investigado por MOLP, DSC e DRX.

Foram sintetizados isoxazóis com uma cadeia semiperfluorada como substituinte (cauda) e com um grupo alquila (espaçador) e um grupo polar terminal na outra extremidade. Conforme a rota sintética planejada, todos os intermediários já carregam a cadeia semiperfluorada em suas estruturas, ocasionando a presença de mesofases esméticas em todos os intermediários e no produto final.

O glicerol e suas variantes moleculares são grupos importantes para serem introduzidos no final da cadeia alquílica a fim de analisar os efeitos na organização e propriedades das mesofases, portanto avaliou-se a influência da posição do substituinte glicerol em relação ao anel isoxazol. O resultado mais surpreendente é que após a hidrólise do grupo solketal, o isoxazol terminado em 1,2-diol apresentou mesofase colunar. Este resultado mostra que a posição dos substituintes em relação ao anel heterocíclico influencia a organização molecular e o tipo de mesofase formada.

A molécula **20b**, contendo um grupo benzila ligado ao anel aromático da posição 3 do heterociclo, é um intermediário utilizado na preparação do produto com glicerol. A fim de conhecer a influência do grupo benzila na organização das mesofases, além das

análises de MOLP e DSC, realizou-se um estudo aprofundado utilizando a técnica de difração de raios X das mesofases, difração de raios X de monocristal e RMN de <sup>7</sup>Li.

A maioria das aplicações práticas de cristais líquidos requerem propriedades eletroópticas e físicas que podem ser obtidas apenas pela formulação de misturas multicomponentes de cristal líquido. Assim, em busca de diminuir o ponto de fusão do composto **20b**, após determinar as composições eutéticas de misturas binárias e suas temperaturas de fusão teóricas, foram preparadas 6 misturas, utilizando em todas o isoxazol **20b** como um dos componentes, e analisadas por DSC e MOLP.

**Palavras-chave:** cristais líquidos, isoxazol, cadeia semiperfluorada, glicerol, síntese, difração de raios X.

### ABSTRACT

In addition to the intrinsic property of self-assembling, which already gives great applicability to liquid crystals (LCs), the variety of ways in which these materials can be functionalized adds even greater importance in the scientific and technological environment. Calamitic molecules with functionalized ends have been systematically investigated and analyzed in relation to steric repulsion, dipolar effects, hydrogen bond interactions and incompatibilities.

The present thesis describes the synthesis and characterization of new liquid crystalline materials containing the heterocycle 3,5-diphenylisoxazole as a rigid core, in order, through the structure-property relationship, to evaluate the influence of the modifications of the terminal groups on the mesomorphic properties. The synthesis of the compounds relied on the methodology of preparing the isoxazoline ring, through the (3+2) 1,3-dipolar cycloaddition between alkenes and nitrile oxides, which were generated by oximes prepared from aldehydes. All isoxazolines were oxidized to their respective isoxazoles using manganese dioxide. The synthesized molecules were characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>19</sup>F NMR, infrared spectroscopy and elemental analysis. Mesomorphic behavior was investigated by POM, DSC and XRD.

Isoxazoles were synthesized with a semiperfluorinated chain as a substituent (tail) and with an alkyl group (spacer) and a terminal polar group at the other end. According to the planned synthetic route, all intermediates already carry the semiperfluorinated chain in their structures, causing the presence of smectic mesophases in all intermediates and in the final product.

Glycerol and its molecular variants are important groups to be introduced at the end of the alkyl chain in order to analyze the effects on the organization and properties of the mesophases, therefore, the influence of the position of the glycerol substituent in relation to the isoxazole ring was evaluated. The most surprising result is that after hydrolysis of the solketal group, the 1,2-diol-terminated isoxazole exhibited columnar mesophase. This result shows that the position of the substituents in relation to the heterocyclic ring influences the molecular organization and the type of mesophase formed.

Molecule **20b**, containing a benzyl group attached to the aromatic ring at position 3 of the heterocycle, is an intermediate used in the preparation of the product with glycerol. In order to understand the influence of the benzyl group on the organization of the mesophases, in addition to the POM and DSC analyses, a detailed study was carried out

using the technique of X-ray diffraction of the mesophases, single crystal X-ray diffraction and <sup>7</sup>Li NMR.

Most practical applications of liquid crystals require electro-optical and physical properties that can only be obtained by formulating multicomponent liquid crystal mixtures. Thus, in order to reduce the melting point of compound **20b**, after determining the eutectic compositions of binary mixtures and their theoretical melting temperatures, 6 mixtures were prepared, using isoxazole **20b** as one of the components, and analyzed by DSC and POM.

**Keywords:** liquid crystals, isoxazole, semiperfluorinated chain, glycerol, synthesis, X-ray diffraction.

## 1 INTRODUÇÃO

Os cristais líquidos (CLs) são uma classe de materiais funcionais que possuem um amplo espectro de usos nas áreas de informação, energia, meio ambiente, alimentos, saúde e novas tecnologias.<sup>1</sup> CLs são materiais moleculares que combinam a ordem molecular e anisotropia de um sólido cristalino com a mobilidade e tensão superficial de um líquido isotrópico.<sup>2</sup> Esses compostos fazem parte da classe conhecida como *soft matter* e envolvem uma ampla variedade de materiais, desde sistemas com baixa massa molecular até estruturas poliméricas. Os estados líquido cristalinos existentes entre o estado sólido e o estado líquido são chamados de mesofases e são designados conforme o grau de liberdade encontrado.

O grande interesse nos cristais líquidos reside no fato de que suas propriedades nem sempre são intermediárias entre as dos sólidos e as dos líquidos, e algumas de suas propriedades são únicas (Figura 1).<sup>3</sup> A facilidade com que as moléculas em algumas fases do líquido cristalino respondem a estímulos externos como luz, calor, força mecânica e campos elétricos ou magnéticos desempenha um papel muito importante para muitas aplicações. Por exemplo, sua sensibilidade elevada, juntamente com suas propriedades de auto-associação, auto-alinhamento e auto-cura são responsáveis pela maior parte da utilidade comercial dos cristais líquidos. Além disso, um fator importante é que a resposta das fases líquido cristalinas a pequenas mudanças no gradiente de temperatura ou à adição de pequenas quantidades de dopantes quirais é muitas vezes considerável em cristais líquidos e insignificante em sólidos e líquidos. <sup>3</sup> Assim, o entendimento da relação entre as estruturas químicas de compostos líquidos cristalinos e suas funções específicas está se tornando cada vez mais importante.<sup>4</sup>



Figura 1. Ilustração exemplificando que nem todas as propriedades dos cristais líquidos são intermediárias entre as dos sólidos e líquidos.

O projeto de novos cristais líquidos termotrópicos como materiais funcionais avançados envolve a seleção adequada de fragmentos de núcleo, grupos de ligação e funcionalidades terminais. A maioria das diferentes moléculas que têm sido sintetizadas, em busca das propriedades líquido cristalinas, é composta por anéis aromáticos de cinco e seis membros. A introdução de heterociclos na estrutura dos cristais líquidos é um método bastante útil para se variar propriedades como geometria, polaridade, estabilidade química e térmica entre outras. Uma das características dos anéis heterocíclicos é a sua anisotropia eletrônica, que é consequência da diferença de eletronegatividade entre os átomos, gerando uma nuvem eletrônica não uniforme na estrutura. Essa polarizabilidade anisotrópica é uma das características importantes para a indução de mesofases e de outras propriedades. Alguns dos principais heterociclos de 5 membros que fazem parte das estruturas de cristais líquidos encontrados na literatura estão demonstrados na Figura 2.



Figura 2. Exemplos de heterociclos de 5 membros utilizados em cristais líquidos.

O núcleo isoxazol foi selecionado para fazer parte dos compostos finais devido à sua estabilidade térmica e química, momento dipolar acentuado, geometria, aromaticidade e capacidade bem conhecida de induzir mesofases. Este heterociclo N,O de 5 membros foi esquecido pelas comunidades de CLs em comparação com outros heterociclos famosos amplamente utilizados nos compostos líquido cristalinos,<sup>5</sup> apesar de seu alto desempenho na formação da mesofase como já demonstrado anteriormente pelo nosso grupo.<sup>6</sup>

Depois do nitrogênio e do oxigênio, o flúor é um dos heteroátomos favoritos para incorporação em pequenas moléculas.<sup>7</sup> A combinação de diversas características como pequeno tamanho, alta eletronegatividade, levando a baixa polarizabilidade e interações intermoleculares fracas, ligação C-F muito forte, grande estabilidade química e térmica, baixa tensão superficial de líquidos, baixa densidade de energia coesiva (CED) e baixa energia superficial de sólidos tem estimulado o estudo do efeito singular do flúor nas propriedades dos compostos orgânicos.<sup>8</sup>

A presença do substituinte flúor em estruturas mesogênicas tem considerável influência em muitas propriedades, como temperaturas de transição de fase, momento dipolar, anisotropia dielétrica, anisotropia óptica, constante elástica e viscosidade. Quando presentes como cadeias alquílicas perfluoradas, ou semiperfluoradas, ocorrem propriedades específicas da organização que surgem essencialmente de uma combinação de separação por microfase e efeitos estéricos. Na verdade, os segmentos de alcano perfluorados não são fortemente miscíveis tanto com os aromáticos quanto com os alifáticos e tendem facilmente a se microssegregar deles. Além disso, segmentos perfluorados têm maior volume molecular e flexibilidade reduzida em comparação com cadeias alquílicas lineares, que impactam na organização molecular. Por esses motivos, organizações fascinantes de cristais líquidos podem ser obtidas em vários tipos de estruturas moleculares por simples inserção de segmentos perfluorados.<sup>9</sup>

Cristais líquidos calamíticos (em forma de bastão)<sup>10</sup> tradicionais apresentam, em geral, duas cadeias alquílicas conectadas ao núcleo rígido.<sup>11</sup> As propriedades mesogênicas aparecem naturalmente nesses casos como uma consequência do caráter anfifílico dessas moléculas, e ao fornecerem característica de flexibilidade à unidade de núcleo rígido, essas cadeias também desempenham um papel importante na diminuição do ponto de fusão da molécula. No entanto, através da síntese é possível introduzir grupos polares nos términos das cadeias alquílicas (ciano, halogênio, hidroxilas, etc.) com o objetivo de induzir a segregação a partir dos diferentes segmentos polares da molécula, contribuindo para o empilhamento molecular e favorecendo a formação de estruturas em sistemas lamelares.<sup>12</sup>

Dentre as alternativas para inserir hidroxilas no término da cadeia alquílica, utilizar o glicerol é uma forma interessante, pois além de possuir três hidroxilas ele é um subproduto da indústria do biodiesel, sendo uma fonte primária para a síntese de cristais líquidos neste trabalho. O mesmo é comercializado como matéria-prima para as indústrias de alimentos, cosméticos, fármacos e outros. Porém, devido ao aumento da produção de biodiesel nos últimos anos, têm-se gerado um volume de glicerol muito superior ao utilizado pelo mercado atualmente.<sup>13</sup> Para o glicerol ser utilizado, é necessária a purificação do mesmo, sendo que, esse processo encarece o custo do produto final. O que chama a atenção é que o glicerol bruto pode ser utilizado para obter o *solketal* (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol), composto intermediário das sínteses propostas neste trabalho.<sup>14</sup>

A figura a seguir apresenta a reação de cetalização utilizada para proteger duas hidroxilas do glicerol, formando assim a molécula conhecida como solketal ou DL-1,2-isopropilideno-glicerol. O solketal é um produto comercial e sua comercialização é feita na forma racêmica ou enriquecida. Explorando a diferença de reatividade entre as hidroxilas é possível ligar diferentes grupos em busca de produtos finais com diferentes características.



Figura 3. Proteção das hidroxilas do glicerol, formando a molécula do solketal.<sup>14</sup>

O texto a seguir começa abordando a história dos cristais líquidos, apresentando definições, suas estruturas e classificação relevantes a este trabalho. Na sequência a importância de aliar o uso de heterociclos e compostos fluorados para a obtenção de materiais líquido cristalinos para diferentes aplicações. A importância da funcionalização dos CLs com a inserção de um grupo polar (glicerol) no término das cadeias alquílicas é apresentada. Por último, são abordadas as técnicas de análise utilizadas para estudar as propriedades térmicas e estruturais dos cristais líquidos sintetizados.

## **2** REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

## 2.1.1 Aspectos históricos

O primeiro relato sobre a observação de um aspecto característico de sistemas líquidocristalinos foi feito pelo biólogo Rudolf Virchow, em 1854, quando analisava a mielina de fibras nervosas e pelo oftalmologista Carl von Mettenheimeir, em 1857, constatando que esta era ao mesmo tempo fluida e birrefringente.<sup>15</sup> Porém, é preciso distinguir um simples relato de um fenômeno não usual das observações que permitiram a compreensão do significado e importância desse fenômeno. Portanto, a descoberta dos cristais líquidos é atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer, que em 1888 publicou seu trabalho onde descrevia a observação de dois pontos de fusão para o benzoato de colesterila.<sup>16</sup> Reinitzer observou que, ao aquecer essa substância, ela passava de sólido para um líquido turvo a 145,5 °C e que se tornava um líquido translúcido na temperatura de 178,5 °C (mais tarde chamado de ponto de clareamento). Na Figura 4 está apresentada a estrutura química do éster benzoato de colesterila, que foi proveniente do colesterol extraído de cenouras.



Figura 4. Estrutura química do benzoato de colesterila.

Buscando compreender este comportamento, Reinitzer enviou amostras do composto ao físico alemão Otto Lehmann, um cristalógrafo experiente que trabalhava no desenvolvimento de microscópios ópticos com luz polarizada, pedindo a confirmação de suas observações. Ao analisar as amostras, Lehmann estava certo de que o líquido turvo possuía simultaneamente atributos de líquido e cristal, e em 1889 usou o termo "cristais que fluem". Baseado nas propriedades que observou em suas análises, como o fato de que na fase em que o líquido era turvo a substância era homogênea e que sob o efeito da luz polarizada comportava-se como um cristal, percebeu que estava lidando com um novo estado da matéria, e introduziu então o termo Cristal Líquido (CL).<sup>17, 18</sup>



Figura 5. (a) Friedrich Reinitzer (1857-1927); (b) Otto Lehmann (1855-1922).

Em seguida, em 1890, Ludwig Gattermann e A. Ritschke publicaram o primeiro trabalho da síntese completa dos primeiros cristais líquidos termotrópicos sintéticos.<sup>19</sup> O trabalho reporta em particular a síntese do *para*-azoxianisol, que forma um líquido turvo a 116 °C e tem o ponto de clareamento a 134 °C, apresentando a mesofase que hoje conhecemos como nemática. Esse novo composto foi utilizado nos estudos posteriores de cristais líquidos, pois seu método de síntese era bem definido e relativamente fácil e a faixa de temperatura em que essas propriedades eram observadas foi mais acessível do que no caso do benzoato de colesterila.

Na época começaram a surgir dúvidas sobre as observações e explicações de Reinitzer e Lehmann e, em particular, questionamentos sobre a pureza das substâncias que foram utilizadas.<sup>20</sup> Cristalinidade ainda parecia incompatível com fluidez, e os físico-químicos Georg Quincke e Gustav Tammann consideraram que o fenômeno observado por Lehmann era devido ao fato de que as substâncias analisadas por ele eram algum tipo de mistura, e ainda compararam o fenômeno com aquele observado em uma mistura binária de água e fenol, que abaixo da temperatura crítica de miscibilidade apresentava uma turbidez semelhante àquela observada nos "chamados cristais líquidos".<sup>21</sup> Foi essencialmente o aspecto turvo de uma gota de cristal líquido que causou objeções e deu origem às hipóteses de que os materiais eram suspensões ou emulsões. No entanto, essas hipóteses não se encaixavam muito bem com as observações. Seria entendido mais tarde que a turbidez era devido a mudanças na orientação média das moléculas de um ponto para outro da amostra, que consistia em muitas áreas adjacentes delimitadas por linhas que exibiam descontinuidade óptica e estrutural – uma textura de polidomínio, em outras

palavras. A luz não podia se propagar através do material sem ser desviada ou espalhada, o que alterava a transparência do cristal líquido

Em busca da explicação para a origem microscópica da cristalinidade líquida, o número de pesquisas no estudo desse fenômeno começou a ser ampliado. Um prérequisito para estes estudos envolve saber que tipo de material pode apresentar comportamento mesomórfico, esses novos materiais são planejados e desenvolvidos por químicos orgânicos sintéticos.<sup>22</sup>

Nesse contexto, na Universidade de Halle, o alemão Daniel Vorländer foi o primeiro cientista a estudar a relação entre estrutura molecular e propriedades dos líquidos cristalinos (como ele insistia em chamá-los). Em 1903 seus alunos de pós-graduação publicaram um trabalho com a síntese de ésteres análogos do p-azoxianisol, que apresentaram uma fase anisotrópica diferente daquela já observada por Lehmann, chamada mais tarde de esmética. Alguns anos depois, Vorländer publicou um artigo que foi a primeira grande contribuição para o assunto durante os 30 anos seguintes, apresentando o primeiro estudo sistemático de como manipular moléculas orgânicas a fim de favorecer o surgimento do comportamento líquido-cristalino.<sup>23</sup> Analisando a série de ésteres análogos do azoxianisol, Vorländer percebeu que a posição para- nos ésteres era importante na indução das mesofases, pois os análogos substituídos nas posições ortoe *meta*- não apresentavam o mesmo comportamento. No seu trabalho subsequente ele apontou a influência da forma molecular no estado líquido-cristalino, concluindo que as moléculas que apresentavam tais propriedades tinham a forma de um bastão (mais tarde chamadas de moléculas calamíticas<sup>a</sup>) e, em 1908, ele relatou pela primeira vez uma substância que poderia exibir mais de uma mesofase.<sup>24</sup>

O trabalho de Vorländer é impressionante, considerando que mais de 2000 compostos líquido-cristalinos são originários do seu grupo de pesquisa, antes disso havia apenas entre 20 e 30 compostos conhecidos.<sup>25</sup> Os primeiros estudos teóricos foram publicados apenas após as contribuições de Vorländer e ao longo dos anos seguintes vários trabalhos continuaram a ser publicados na área, quando em 1922 o francês Georges Friedel publicou a primeira revisão sobre cristais líquidos e descreveu as diferentes fases que eles podem assumir, classificando (e definindo) essas fases em esméticas (fases lamelares),

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> O termo calamítico tem origem grega *kálamos* e significa junco, cana, em forma de haste. Utiliza-se a terminologia calamítica para designar moléculas com anisometria cilíndrica ou em forma de bastão.

nemáticas e colestéricas.<sup>26</sup> As primeiras análises de difração de raios X feitas por de Broglie e Edmond Friedel em amostras de compostos calamíticos confirmaram a estrutura em camadas das mesofases esméticas.<sup>10</sup>

Apenas na década de 60 os cristais líquidos tiveram sua primeira aplicação prática. James Fergason e Ted Ray Taylor demonstraram que os derivados do colesterol eram apropriados para a utilização como indicadores de temperatura. Fergason mais tarde tornou-se protagonista na evolução da indústria de *displays* de cristal líquido (LCD). Ainda nos anos 60, membros da instituição *Radio Corporation of America* (RCA), descobriram algumas características eletro-ópticas de cristais líquidos (CL) que demonstravam possibilidade do seu uso na implementação em *displays*. Utilizando uma mistura de bases de Schiff que exibia mesofase nemática numa faixa de temperatura adequada para a aplicação, foi apresentado o primeiro mostrador de informação de CL (LCD) que operava à temperatura ambiente (Figura 6).<sup>27</sup>



Figura 6. Protótipos da RCA (a) Heilmeier mostrando o primeiro LCD. (b) O primeiro relógio digital de LCD.

Os displays de CL de efeito de campo foram patenteados em 1970 por Martin Schadt e Wolfgang Helfrich do centro de pesquisa Hoffmann-La Roche na Suíça e, independentemente, por Fergason nos Estados Unidos em 1971, onde ele desenvolvia o modo de operação nemático torcido (TN).

As telas de cristal líquido foram usadas pela primeira vez em calculadoras de bolso produzidas pela Sharp em 1973. Característica destas eram as suas exibições amareladas, como os *p*-azoxibenzenos utilizados absorviam na luz visível, tiveram que ser protegidos por um filtro. Seguindo essas inovações básicas, o desafio agora era para os químicos desenvolverem cristais líquidos estáveis. Nem as bases de Schiff sensíveis à hidrólise nem os *p*-azoxibenzenos sensíveis à luz foram estáveis o suficiente a longo prazo para aplicação prática.

Em 1973, George Gray, que trabalhava com cristais líquidos que mostravam excelentes resultados nas células que operavam no modo TN, como o pentilcianobifenila

e o pentiloxicianobifenila (conhecidos como 5CB e 5OCB), mas que operavam em temperaturas maiores que a ambiente, publicou um trabalho mostrando que uma mistura desses materiais exibia uma fase nemática entre -3 e 52 °C.  $^{28}$ 



Figura 7. Estruturas moleculares do pentilcianobifenila e do pentiloxicianobifenila.

Todos esses avanços possibilitaram a aplicação desses dispositivos em mostradores de informação tais como os televisores, computadores, câmeras digitais, entre outros. Mas apenas em 2007, a qualidade da imagem dos televisores LCD ultrapassou a qualidade da imagem das TVs baseadas em tubo de raios catódicos (CRT). Na busca por dispositivos que operem com maior rapidez, com menor consumo de energia, entre outras qualidades, o planejamento na sua construção a partir das características observadas em novos materiais é uma tarefa importante, o qual está diretamente relacionado com o *design* de materiais funcionais, de modo que a síntese orgânica é uma ferramenta chave para melhorar e desenvolver métodos de construção de novos compostos com propriedades diferenciadas.

Além do sucesso na área dos *displays*, nos últimos anos surgiram novas abordagens para utilizar os cristais líquidos como materiais sensíveis a luz, força mecânica e campo elétrico, também para funcionar como máquinas moleculares auto-montadas, membranas de separação, sensores, e novas aplicações relacionadas com a biologia estão sendo propostas, por exemplo, na área de engenharia de tecidos.<sup>1</sup>

#### 2.1.2 Definições, estruturas e classificação

Os compostos que apresentam comportamento líquido cristalino são denominados mesógenos. Atualmente já é conhecido uma quantidade enorme de mesógenos e inúmeros outros surgem a todo momento, eles possuem diferentes formas e tamanhos, apresentamse na sua forma pura ou em misturas. Mesmo com toda essa diversidade, os cristais líquidos podem ser divididos em duas grandes categorias: cristais líquidos liotrópicos (CLL) e cristais líquidos termotrópicos (CLT). Existem ainda alguns casos em que os compostos podem ser enquadrados nos dois grupos, sendo chamados de cristais líquidos anfotrópicos.



**Figura 8.** Exemplos de cristais líquidos liotrópicos e termotrópicos e suas mesofases, sendo a micela a unidade geradora do comportamento liotrópico.<sup>29</sup>

## 2.1.2.1 Cristais líquidos liotrópicos (CLL)

Hoje sabe-se que a mielina observada por Mettenheimer pertence a essa categoria denominada de cristais líquidos liotrópicos (CLL). Os CLL são soluções onde a agregação de moléculas anfifílicas numa determinada concentração produz a estrutura isotrópica denominada de micela. A partir da formação da micela oriunda de moléculas que usualmente possuem uma parte polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica), auto-associam-se formando estruturas com formas e dimensões variadas desde bicamadas, micelas esféricas, micelas cilíndricas, estruturas cúbicas, etc.

A formação das mesofases liotrópicas é dependente da estrutura do mesógeno, da sua concentração, do solvente utilizado e da temperatura da solução. O lauril sulfato de sódio (SDS), utilizado na preparação de detergentes e produtos de limpeza, é um exemplo de composto que apresenta comportamento liotrópico dependente de sua concentração em presença de um solvente (Figura 8).<sup>30,31</sup>

Muitas moléculas líquido-cristalinas liotrópicas são capazes de formar géis, ou seja, o composto se organiza de maneira espontânea, formando uma rede supramolecular termorreversível de fibras auto-organizáveis via interações intermoleculares não covalentes. A existência desses agregados de fibras pode admitir interessantes propriedades aos géis líquido-cristalinos, que continuam a responder a estímulos externos, sendo uma promissora abordagem para o desenvolvimento de materiais moleculares funcionais.<sup>32,33</sup>

### 2.1.2.2 Cristais líquidos termotrópicos (CLT)

O cristal líquido estudado por Reinitzer e Lehmann se enquadra nessa categoria, assim como os materiais a serem desenvolvidos neste trabalho. As mesofases observadas nos cristais líquidos termotrópicos são induzidas pelo incremento na temperatura, e isso dependerá do tipo de estrutura molecular.

Quando as mesofases podem ser observadas tanto na rampa de aquecimento como na de resfriamento são chamadas de enantiotrópicas. Porém, podem existir mesofases que sejam termodinamicamente instáveis e sejam observadas apenas no resfriamento, as quais são conhecidas como monotrópicas. Assim, enquanto nos CLL a estrutura micelar é o agregado mínimo para gerar as mesofase liotrópicas, nos CLT é a molécula anisotrópica que é a geradora, a responsável do mesomorfismo, sem a necessidade do solvente.

A relação observada por Vorländer e Friedel permitiu uma nova divisão dentro dessa grande categoria, que se dá de acordo com o formato da estrutura molecular. As formas mais conhecidas são aquelas que se apresentam em forma de bastão (mesógenos calamíticos), em forma de disco (mesógenos discóticos) e estruturas com núcleo curvo. Além desses mesógenos clássicos, o intenso interesse em estruturas diferenciadas deu origem a uma vasta gama de subdivisões, onde estão contidos os mesógenos de arquitetura não convencional. Nas últimas duas décadas, outras estruturas moleculares foram descobertas, por exemplo, mesógenos em forma de taco de hóquei, cunha, dardo, cone, anel, peteca, bumerangue, halter e pirulito.<sup>5</sup>

Dependendo do arranjo molecular na mesofase, ou sua simetria, os cristais líquidos são subdivididos em mesofases nemáticas, colestéricas, esméticas e colunares. Cada uma dessas mesofases existe por uma determinada faixa de temperatura e exibe uma característica diferenciada.<sup>34</sup>

#### - Mesógenos Calamíticos:

Cristais líquidos calamíticos são moléculas em forma de bastão com um comprimento muito maior que sua largura. Os núcleos rígidos geralmente contêm anéis aromáticos (fenila, bifenila, etc.), mas também podem ser alicíclicos (colesterila, trans-4-ciclohexila, etc.). Além disso, dois núcleos são conectados por uma ligação covalente ou pela unidade de ligação X (-COO-, -N=N-, -CH=N-) ou por interações não covalentes (ligação de hidrogênio, ligação de halogênio). Os grupos terminais podem ser grupos alquila ou alcoxila e, em alguns casos, contém um grupo polar (CN, NCO, NCS, etc.).<sup>35</sup>



Figura 9. Representação de uma molécula com núcleo rígido em forma de bastão (calamítica) com grupos terminais e laterais que frequentemente compõem esses compostos.

Em geral, CLs calamíticos termotrópicos apresentam as mesofases nemática (N) e esmética (Sm). Algumas mesofases são características de compostos quirais, dentre elas a colestérica (Ch), ou nemática quiral (N\*), e a *blue phase* (BP). Na fase nemática, todas as moléculas se orientam na mesma direção, onde os bastões deslizam um sobre os outros na direção do comprimento do bastão. Esta é a fase que mais se aproxima do líquido isotrópico e, devido à baixa viscosidade, são os mais utilizados em LCDs.

Já na fase esmética, o arranjo acontece em camadas, e as mais comuns são a SmA, com arranjo molecular perpendicular à camada, e a SmC, que foi a primeira fase classificada em que o arranjo molecular é inclinado com relação ao plano da camada. A mesofase SmC pode apresentar propriedades polares quando composta por moléculas quirais, sendo designada por SmC\*, as quais podem levar à formação de cristais líquidos ferroelétricos e antiferroelétricos, materiais de interesse na fabricação de *displays* devido à sua resposta eletro-óptica cerca de 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> vezes mais rápida do que a mesofase nemática torcida na presença de um campo elétrico.<sup>36</sup> Em geral moléculas que têm anéis

aromáticos, grupos polares como conectores dos anéis e cadeias alquílicas nas suas extremidades levam à formação de mesofases inclinadas.<sup>37</sup>

Além das mesofases esméticas existem outras mesofases que se aproximam ainda mais da organização de um cristal. Essas mesofases, às vezes chamadas de cristal desorganizado, se caracterizam por terem ordem posicional e orientacional de longo alcance dentro das camadas, e ainda são subdivididas em outros dois grupos, onde um deles é caracterizado pela perda da liberdade de rotação em torno do eixo molecular (Figura 10).



Figura 10. Principais mesofases em sistemas calamíticos.<sup>38</sup>

A Figura 11 mostra o processo de transição entre fases em cristais líquidos calamíticos com o aumento da temperatura e as respectivas nomenclaturas das mesofases de acordo com a organização molecular. Ao fornecer a energia necessária para aumentar a temperatura do sólido para uma temperatura T<sub>1</sub>, acontece uma transição em que a nova fase apresenta perda da ordem rotacional em cada posição do cristal (cristal desorganizado). Aumentando ainda mais a temperatura até que se atinja uma nova transição em T<sub>3</sub>, as moléculas perdem a sua ordem translacional e passam a poder se movimentar dentro de uma camada restrita (esmético). Um novo aumento de temperatura até T<sub>5</sub> faz com que as moléculas percam sua ordem posicional e assumam uma ordem

apenas orientacional (nemático) até que na temperatura de clareamento T<sub>7</sub> se tenha perda completa da ordem do sistema, passando para a fase líquida (isotrópico).



Figura 11. Processo de mudança de fase em cristais líquidos termotrópicos calamíticos.

### - Mesógenos discóticos:

Em 1977, 90 anos após a descoberta dos cristais líquidos calamíticos, Chandrasekhar *et al.* relataram que não somente as moléculas em forma de bastão, mas também compostos com a forma molecular do tipo disco são capazes de formar mesofases.<sup>39</sup>

Geralmente os CLT discóticos consistem em moléculas com núcleos aromáticos rígidos e planos cercados por cadeias flexíveis, como está exemplificado na Figura 12 através da molécula com núcleo trifenileno. A diferença é que agora os eixos x e y são muito maiores do que o eixo z, resultando em uma anisometria geométrica semelhante à de um disco.



**Figura 12.** Molécula com núcleo trifenileno e representação da anisometria molecular em CLT discóticos (x, y >> z).

O comportamento térmico dos CLT discóticos é semelhante ao dos calamíticos, porém o arranjo estrutural nas mesofases é diferente, naturalmente devido às suas diferentes formas. As mesofases formadas por moléculas em forma de disco são basicamente de quatro tipos: (1) nemáticas, (2) esméticas, (3) colunares e (4) cúbicas. A fase colunar é a mais encontrada, seguida pela fase nemática, enquanto as outras fases raramente são observadas.<sup>40</sup> Na Figura 13 estão representadas as mesofases mais usuais, sendo a fase Nemática Discótica (ND) a menos ordenada, de modo que as moléculas possuem apenas uma ordem orientacional. Seguindo uma diminuição na entropia e aparecimento de uma ordem posicional, as moléculas tendem a formar colunas, devido às interações do tipo  $\pi - \pi$ , interações dipolares ou quadrupolares e interações de van der Waals entre as cadeias alquílicas terminais, gerando então as fases colunares (Col). Dependendo de como as colunas formadas se arranjam, as mesofases podem ser classificadas em sete classes: (1) colunar hexagonal (Col<sub>h</sub>), (2) colunar retangular (Col<sub>r</sub>), (3) colunar oblíqua (Col<sub>ob</sub>), (4) fase plástica colunar (Col<sub>p</sub>), (5) fase helicoidal colunar (H), (6) fase colunar quadrada (tetragonal) (Coltet) e (7) fase lamelar colunar (Col<sub>L</sub>), onde as mais comuns são as hexagonais (Col<sub>h</sub>) e retangulares (Col<sub>r</sub>).<sup>40</sup>



ND

Colunar Hexagonal Col<sub>h</sub>

Colunar Retangular Colr

Figura 13. Representação do arranjo molecular de cristais líquidos discóticos nas mesofases mais usuais.

Atualmente, os cristais líquidos discóticos com núcleos aromáticos vêm ganhando grande atenção devido à possibilidade de aplicação como materiais de transporte de carga em uma dimensão, para uso em fotocondutores, dispositivos emissores de luz, transistores orgânicos e aplicações fotovoltaicas.<sup>41–43</sup> A auto-organização em colunas promove um ótimo empacotamento entre os mesógenos, de modo que a distância entre os núcleos rígidos aromáticos está em torno de 3,5 Å, originando uma forte interação entre orbitais moleculares.<sup>44</sup> Esta interação, denominada de  $\pi$ -stacking, leva a formação de uma banda de condução. Assim, materiais que possam gerar mesofases discóticas colunares têm sido confirmados como ótimos transportadores de cargas.<sup>45</sup> De fato, estes materiais podem ser comparados a verdadeiros nanofios, onde existe um canal condutor interno (centro aromático) rodeado por uma camada isolante (cadeias alifáticas periféricas).<sup>46</sup> Consequentemente, a pesquisa destes mesógenos tem aberto portas para aplicações em condutores unidimensionais,<sup>47</sup> OLEDs,<sup>48</sup> células fotovoltaicas<sup>43</sup> e Transistores Orgânicos de Efeito de Campo (OFETs).<sup>49</sup>

É importante notar que, embora as fases colunares sejam mais características nos mesógenos em forma de disco, elas não são exclusivas dos discóticos. Os surfactantes que se agregam em micelas cilíndricas para formar fases colunares liotrópicas são conhecidos há muito tempo, e até mesmo algumas moléculas semelhantes a bastonetes (moléculas policatenares), dendrímeros e mesógenos de núcleo curvo exibem fases colunares termotrópicas. Para evitar a ambiguidade de nomenclatura para a estrutura de uma fase e a forma de suas moléculas constituintes, é estritamente necessário apontar que a molécula é discótica enquanto a mesofase pode ser colunar, nemática, lamelar ou cúbica, dependendo do arranjo dos discos nas referidas mesofases.<sup>40</sup>
#### - Mesógenos não convencionais:

Cristais líquidos com formas não convencionais são aqueles em que a sua estrutura anisotrópica se desvia das formas clássicas de bastão e disco. Algumas dessas moléculas exibem mesofases com morfologias não usuais, que às vezes combinam organização lamelar e colunar.<sup>50,51</sup> Moléculas com núcleo curvo, policatenares, dendrímeros, oligômeros, entre outros, constituem essa classe.<sup>52–54</sup> Policatenares são moléculas que possuem mais de duas cadeias terminais e moléculas com núcleo curvo podem assumir diferentes formas (forma de banana, de V, de bumerangue ou de bastão de *hockey*).<sup>55</sup> Uma estratégia para originar CLs com estruturas não convencionais é incorporar heterociclos na estrutura molecular, causando desvios da linearidade.

Na Figura 14 estão apresentados dois exemplos de moléculas com arquitetura não convencional: policatenar (A) e em forma de banana (B).



**Figura 14.** Exemplos de materiais líquido-cristalinos com arquitetura não convencional. (A) Estrutura policatenar; (B) Estrutura com núcleo curvo na forma de banana.<sup>56</sup>

Como mencionado anteriormente, não apenas moléculas semelhantes a discos, mas também uma variedade de outras formas moleculares são usadas para projetar cristais líquidos colunares. Moléculas com formas não convencionais como anéis, leques, cones e tigelas podem se auto-montar em estruturas colunares. Moléculas policatenares compostas por estruturas rígidas com várias cadeias alquílicas longas também podem formar tais conjuntos colunares, como exemplificado na figura a seguir.<sup>57</sup>



Figura 15. Diferentes estruturas moleculares e a organização em mesofases colunares. Reproduzida com permissão da ref. <sup>58</sup>.

### 2.2 O HETEROCICLO ISOXAZOL

As estruturas de cerca de metade dos compostos orgânicos conhecidos incluem ao menos um componente heterocíclico, que são ciclos, aromáticos ou não, que possuem em sua estrutura pelo menos um átomo diferente de carbono, sendo os mais frequentes: nitrogênio, oxigênio e enxofre. Os heterociclos podem ser usados para agregar diversas propriedades aos materiais. A incorporação de porções heterocíclicas como unidades centrais nos cristais líquidos termotrópicos pode resultar em grandes alterações em suas mesofases e propriedades físicas. No início do século XX, Daniel Vorländer já havia mostrado que moléculas contendo unidades de heterociclos permitiam a formação de mesofases.<sup>59,60</sup> Esta área de pesquisa tem crescido ainda mais nos últimos anos devido às

melhorias nas metodologias sintéticas, e assim um grande número de cristais líquidos termotrópicos contendo unidades heterocíclicas já foi sintetizado.

A presença de heteroátomos pode alterar significativamente a polaridade, polarizabilidade, conjugação, capacidade para fazer ligações de hidrogênio, a forma geométrica da molécula, influenciando assim o tipo de mesofase, as temperaturas de transição de fase, propriedades ópticas, dielétricas e outras propriedades dos mesógenos. Alguns exemplos de anéis heterocíclicos usados como um sistema central nas moléculas mesogênicas incluem benzotiazol, tiofeno, 1,3,4-tiadiazol, piridina, entre outros.<sup>5,61,62</sup>

Alguns dos heterociclos encontrados na literatura estão demonstrados na Figura 16.



Figura 16. Exemplos de heterociclos de 5 membros utilizados em cristais líquidos.

A presença de pares de elétrons isolados e a diferença de eletronegatividade entre o heteroátomo e o carbono na estrutura cíclica leva a novas propriedades físico-químicas e reatividade. A presença, bem como o tipo do heterociclo empregado, pode ter uma influência direta em suas propriedades. O uso desses anéis contribui para os estudos referentes à compreensão sobre a influência dos fatores estéricos, eletrônicos e estruturais nas propriedades mesomórficas. Fatores como estabilidade térmica e química, ângulo de ligação, momento de dipolo, conjugação, planaridade, capacidade para realizar ligações de hidrogênio ou complexar com metais são alguns dos fatores cruciais e que devem ser levados em conta no planejamento dos mesógenos. O heterociclo incorpora um forte momento dipolar e esse efeito polar favorece o aumento da polarizabilidade molecular, com grande impacto na formação da mesofase.

Compostos heterocíclicos de cinco membros, como imidazóis<sup>63</sup>, tetrazóis<sup>64</sup>, oxadiazóis<sup>65</sup> entre outros são frequentemente encontrados na natureza. As isoxazolinas e os isoxazóis fazem parte desse grupo, apresentando propriedades antibacterianas, antifúngicas, anti-inflamatórias, analgésicas, entre outras.<sup>66,67</sup> Contendo dois

heteroátomos ligados entre si, sendo um de oxigênio, o qual recebe a numeração 1, e um átomo de nitrogênio na posição 2 (ver Esquema 1), esses compostos apresentam vasta empregabilidade em produtos biológicos, farmacêuticos e tecnológicos.

Dentre os heterociclos de cinco membros, o isoxazol é um importante precursor para preparação de materiais funcionais, especialmente cristais líquidos.<sup>6,68–71</sup> Devido a sua aromaticidade seus elementos encontram-se espacialmente no mesmo plano, o que melhora a interação intermolecular e o empacotamento das moléculas e, através de uma escolha coerente, a conexão com outros grupos anisométricos é suficiente para gerar o comportamento mesomórfico, conforme os exemplos da Figura 17, sintetizados anteriormente pelo nosso grupo.



Figura 17. Exemplos de mesógenos contendo 3,5-difenilisoxazol e suas respectivas transições.

Do ponto de vista sintético existem diferentes abordagens para preparar isoxazóis, entre elas estão: 1) condensação de compostos 1,3-dicarbonílicos com hidroxilamina e 2) cicloadição 1,3-dipolar de óxidos de nitrila a compostos insaturados. Sendo esses dois métodos citados responsáveis por cerca de 90% de todas as sínteses desse heterociclo. Um dos inconvenientes dessas sínteses consiste no fato de muitas delas levarem a obtenção de misturas de regioisômeros. A cicloadição entre óxidos de nitrila (1,3-dipolar) e alcinos (dipolarófilo) produz o anel isoxazol diretamente. Essa reação pode ser realizada em solução ou por síntese em fase sólida.<sup>72</sup> Porém, o uso de alcinos como dipolarófilos pode resultar na mistura de dois regioisômeros, diminuindo os rendimentos e o produto isolado, além disso, são poucos os alcinos que podem ser obtidos comercialmente e a síntese desses compostos geralmente requer muitas etapas reacionais.<sup>73</sup>

A síntese desses compostos também pode ser feita utilizando óxidos de nitrila e alcenos para produção das isoxazolinas com posterior oxidação para a formação dos respectivos isoxazóis.<sup>71</sup> A oxidação das isoxazolinas leva à remoção de dois hidrogênios do heterociclo, aumentando a planaridade desses compostos e sua conjugação eletrônica (Esquema 1). O uso de olefinas monossubstituídas é uma alternativa para contornar o problema da mistura de regioisômeros, pois assim os produtos obtidos são exclusivamente ou predominantemente as isoxazolinas 3,5-dissubstituídas, seja qual for o substituinte no dipolarófilo.<sup>74</sup>



**Esquema 1.** Reação de cicloadição (3+2) 1,3-dipolar, mostrando o estado de transição cíclico, seguida da reação de oxidação.

Os anéis isoxazolina e isoxazol fazem parte de muitos trabalhos já publicados pelo nosso grupo de pesquisa utilizando a metodologia do Esquema 1, mostrando alto desempenho desses heterociclos na síntese de diferentes cristais líquidos com variadas mesofases, algumas estruturas estão apresentadas na Figura 17.

A síntese para obtenção de cristais líquidos com o núcleo 3,5-difenilisoxazol já havia sido demonstrada em 1992 por Seguel *et al.*, onde publicaram a existência de mesofases nemática e esmética A.<sup>75</sup> Seguido de outros trabalhos,<sup>76–82</sup> exemplificados na Figura 18, como por exemplo o artigo de Haino e colaboradores que relata a síntese de isoxazóis 3,5-dissubstituídos com características líquido-cristalinas, exibindo as mesofases N e SmA.<sup>72</sup>



Figura 18. Algumas das primeiras estruturas de isoxazóis sintetizados com propriedades líquido-cristalinas ao longo dos anos.

Apesar da falta de planaridade e conjugação eletrônica desse anel, em 2003, foi realizado um dos primeiros trabalhos que investigou as propriedades mesogênicas de isoxazolinas 3,5-dissubstituídas por Bezborodov e colaboradores (Figura 19).<sup>83</sup>



Figura 19. Estruturas simplificadas das isoxazolinas com mesofases investigadas por Bezborodov *et al.* 

Já existiam trabalhos anteriores sobre a obtenção de isoxazóis a partir da oxidação de isoxazolinas 3,5-dissubstituídas, mas somente em 2006 Kovganko e colaboradores relataram pela primeira vez essa síntese para avaliar as propriedades líquido-cristalinas., através das moléculas exemplificadas na Figura 20.<sup>84</sup>



Figura 20. Primeiro relato da oxidação da isoxazolina 3,5-dissubstituída para obter cristais líquidos com o heterociclo isoxazol.

## 2.3 CRISTAIS LÍQUIDOS FLUORADOS

A relevância dos compostos fluorados na ciência, assim como na vida cotidiana, está aumentando ano a ano, presentes na alimentação, nos cuidados de saúde ou tempo de lazer, bem como no setor de energia alternativa. Os estudos sobre o impacto do flúor e seus efeitos positivos são utilizados para o desenvolvimento de novos compostos com

propriedades sem precedentes, por exemplo, cristais líquidos, plásticos, tintas, tensoativos, membranas, polímeros condutores, produtos farmacêuticos e agroquímicos.<sup>85</sup>

A incorporação de flúor em moléculas orgânicas tem recebido grande atenção devido às características que o flúor traz aos produtos, tanto na ciência de materiais quanto na indústria farmacêutica.<sup>86–90</sup> O átomo de flúor é o menor átomo eletronegativo que pode ser usado para substituir o átomo de hidrogênio, e seu resultado é uma combinação única de alta polaridade e baixa polarizabilidade, juntamente com efeitos estéricos e conformacionais. Conforme descrito por Hird *et al.*, a combinação de flúor com materiais líquido cristalinos tem um grande impacto no ponto de fusão, temperaturas de transição e morfologias das mesofases, além de uma ampla gama de outras propriedades físicas.<sup>91</sup> Alguns exemplos de mesógenos já sintetizados anteriormente pelo nosso grupo estão apresentados na figura a seguir.



Cr 119°C SmA 129°C I / I 126°C SmA 117°C Cr



Cr 198°C Cr1 243°C I / I 234°C SmA (229°C) Cr1 75°C Cr



Cr 186,8°C SmC 203,2°C SmA 213,1°C I / I 212,3°C SmA 203,7°C SmC 172,5°C Cr

Figura 21. Estruturas de cristais líquidos fluorados com suas respectivas temperaturas de transição.

O impacto do átomo de flúor nos CLs está além da influência no núcleo rígido. Longos perfluorados, especificamente materiais contendo segmentos em cadeias perfluoroalquilas, têm sido extensivamente investigados devido à capacidade desses materiais de formar novas e complexas arquiteturas de CLs. Segmentos perfluorados possuem alto volume molecular, grande área superficial e flexibilidade reduzida em relação às cadeias alquílicas lineares, o que influencia na organização molecular em termos de energia interfacial.<sup>92</sup> Por essas razões, diferentes organizações moleculares podem ser obtidas pela simples inserção de segmentos perfluorados, levando ao aparecimento de mesofases com formas e complexidades variadas. Quando apresentadas como cadeias alquílicas perfluoradas ou semiperfluoradas, as propriedades específicas da organização ocorrem devido à combinação de separação de microfases e efeitos estéricos. Como exemplo, segmentos de alcanos perfluorados não são fortemente miscíveis com segmentos aromáticos e alifáticos e tendem a ser microssegregados deles,<sup>9</sup> o que favorece o aparecimento de materiais estruturados em camadas e colunas.<sup>93</sup>

Estudos anteriores sobre as relações estrutura-propriedade em CLs incorporando longas cadeias fluoradas em mesógenos calamíticos demonstraram que desacoplar o segmento perfluorado do núcleo rígido por um espaçador flexível curto permite a organização molecular em fases esméticas.<sup>94</sup> Na mesma direção, S. Marzouk *et al.* compararam dois grupos de moléculas de bifenilbenzoato, um com cadeias alquílicas hidrogenadas RH e outro com cadeias alquílicas fluoradas RF. Enquanto o primeiro grupo exibiu uma fase nemática estreita, o segundo apresentou mesofases lamelares com amplas faixas de temperatura (SmA, SmB e SmE).<sup>9</sup>

O caráter anfifílico é um fenômeno de segregação e é a base da origem do comportamento micelar em solventes e da formação da mesofase esmética para moléculas em forma de bastão. Originou-se da incompatibilidade do núcleo e da cadeia alquílica flexível, e a inserção da cadeia semiperfluorada potencializa esse caráter, impulsionando a formação de novas topologias de mesofases. A introdução de átomos de flúor na ciência dos materiais mudou o conceito de anfifilicidade da definição clássica para uma mais ampla. Tschierske *et al.* exploraram em um sentido mais profundo o que ocorre quando dois segmentos incompatíveis são conectados e formam uma estrutura em camadas, sem alterações pela adição de solvente.<sup>95</sup> Os materiais formados por diblocos de hidrocarbonetos perfluorados e não fluorados levam a um novo conceito, sendo definido por Krafft e Riess que tais moléculas não são apenas anfifílicas, mas também anfiestéricas e anfidinâmicas.<sup>92</sup>

## 2.4 FUNCIONALIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Além da propriedade intrínseca de auto-organização, que já confere aos cristais líquidos grande aplicabilidade, a variedade de formas como esses materiais podem ser funcionalizados agrega uma importância ainda maior no meio científico e tecnológico. Essa funcionalização pode ocorrer, por exemplo, pela inserção de vários grupos funcionais que possam gerar ligações de hidrogênio intermoleculares gerando propriedades de organogéis. Diversos casos de cristais líquidos formadores de fibras e géis orgânicos em soluções apolares são encontrados na literatura. Outra funcionalização interessante e com uma vasta gama de aplicações práticas, é a inserção de grupos funcionais do tipo azo (-N=N-) ou azoxi (-N=N+O<sup>-</sup>-). Isto permite um controle estrutural a nível molecular através da fotoisomerização cis-trans-cis reversível dos respectivos grupos.<sup>96</sup>

Quando tais materiais têm uma geometria molecular adequada, que permita uma alta conjugação  $\pi$  ao longo desses anéis, eles poderão apresentar fluorescência, que é uma propriedade muito interessante para aplicação em dispositivos eletroluminescentes como OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores de Luz) e sondas fluorescentes.<sup>97,98</sup> Quando o material orgânico possuir esse sistema com grande deslocalização da nuvem eletrônica pode ser um promissor semicondutor, pois o comportamento dos seus orbitais moleculares será parecido com o comportamento das bandas eletrônicas de um semicondutor inorgânico. Também, novos conjuntos colunares de CL são formados pela auto-organização de um líquido iônico, como o brometo de 1-butil-3-metilimidazólio e moléculas mesogênicas com grupos hidroxilas, (com terminação 1,2-diol), por meio de interações intermoleculares não covalentes (Figura 22). Essas e outras modificações estruturais são alguns exemplos de funcionalização de CLs.



**Figura 22.** Ilustração da organização em colunas através de ligação não covalente (em cima) e covalente (embaixo) entre um líquido iônico e uma molécula em forma de leque. Reproduzida com permissão da ref.<sup>99</sup>.

Moléculas em forma de bastão com terminações funcionalizadas são uma área ativa em CLs e têm sido sistematicamente investigadas e analisadas em relação à repulsão estérica, efeitos dipolares, interações de ligações de hidrogênio e outras incompatibilidades. Além disso, a formação de camadas também é favorecida pela inserção de um grupo polar no final da cadeia alquílica, o que altera a energia interfacial das camadas. Nesse sentido, o glicerol e suas variantes moleculares são grupos interessantes a serem introduzidos no final da cadeia alquílica para analisar os efeitos interfaciais na mesofase esmética. Toda essa pesquisa é direcionada para entender como esses efeitos atuam nos limites das estruturas lamelares e também o impacto nas fases de Vries em materiais SmA e SmC.<sup>100–103</sup>

## 2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Além das técnicas tradicionais utilizadas em síntese orgânica para caracterização dos produtos, foram utilizadas outras 3 técnicas para caracterização dos cristais líquidos sintetizados. As propriedades térmicas dos produtos obtidos foram investigadas por

microscopia óptica de luz polarizada com temperatura variável (MOLP) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Para determinação da estrutura e organização das mesofases utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX).

#### 2.5.1 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)

O passo inicial para identificação e classificação das mesofases termotrópicas é verificar se os compostos apresentam comportamento líquido-cristalino e analisar as suas texturas no microscópio óptico de luz polarizada (MOLP) acoplado com um forno de aquecimento. A partir dessa técnica é possível identificar o tipo de mesofase através das texturas observadas. Cada mesofase pode apresentar uma ou mais texturas diferentes, que dependerá do arranjo e conformação das suas moléculas e da interação intermolecular. Essa análise é feita por comparação a um banco de dados de texturas já conhecido.<sup>104</sup>

A técnica de MOLP é simples, rápida e, na maioria das vezes, fornece resultados claros acerca da definição do tipo de mesofase existente, através da análise das texturas obtidas. Para compreender o processo de formação das imagens dessas texturas é importante abordar o comportamento anisotrópico dos cristais líquidos. Devido a forma alongada das moléculas, as propriedades físicas desses materiais são diferentes quando medidas paralelas ou perpendiculares ao seu comprimento (Figura 23b).<sup>105</sup> Portanto, um material em que a molécula tem organização orientacional exibe diferentes constantes dielétricas dependendo da direção em relação à direção média da orientação molecular.

Quando essa propriedade é detectada através da passagem da luz pelo material, diz-se que o material apresenta anisotropia óptica ou birrefringência. Assim, os cristais líquidos possuem diferentes índices de refração para diferentes direções de propagação da luz, a qual é dividida em duas componentes, conhecidas como  $n_o$  e  $n_e$ , que são os índices de refração devido ao percurso dos raios ordinário e extraordinário, respectivamente, que se propagam com duas velocidades diferentes, ou seja, apresentando atraso de um em relação ao outro.<sup>106</sup>

Nessa técnica uma amostra é colocada entre uma lâmina e uma lamínula e inserida em um microscópio com dois polarizadores cruzados (um antes e um depois da amostra) e acoplado a um forno de aquecimento. Primeiramente, a luz da fonte é polarizada, e ao atravessar a amostra é desmembrada em dois raios de luz (ordinário e extraordinário) perpendiculares entre si (são ortogonais). Eles são chamados de incongruentes, ou seja, não interferem entre si para gerarem um único raio de luz. Porém, somente as componentes paralelas do campo elétrico em relação ao eixo de transmissão do analisador são transmitidas e então interferem-se mutuamente, gerando uma onda resultante que é detectada (Figura 23a).





Ou seja, a diferença de fase gerada pela diferença de velocidade que os dois raios percorrem ao longo do meio birrefringente é observada macroscopicamente na intensidade da luz que sai da amostra. Como a luz branca polarizada contém diferentes comprimentos de onda, uma imagem colorida é normalmente observada para materiais birrefringentes. Na prática, outro aspecto importante além da luz observada, são os defeitos presentes na imagem. As deformações por torção, curvatura, dobra, impurezas, defeitos da superfície, etc., geram padrões característicos de cada mesofase.

Existem dois tipos principais de texturas: homeotrópica, onde as moléculas estão alinhadas perpendiculares ao plano dos vidros (Figura 24A); e planar, nas quais as moléculas estão orientadas paralelas ao plano dos vidros (Figura 24B). Quando se observa a amostra usando microscópio de luz polarizada com polarizadores cruzados, a textura homeotrópica aparece quase toda preta, exceto nas vizinhanças de deformações, como bolhas de ar ou partículas de impurezas. A espessura da amostra pode influenciar, fazendo com que a textura homeotrópica não fique totalmente escura, como mostrado na Figura 24A.<sup>104</sup>



Figura 24. Representação das moléculas orientadas: (A) perpendiculares ao plano dos vidros e a textura homeotrópica (parte escura); (B) paralelas ao plano dos vidros e a textura planar.

A fase esmética A (SmA) usualmente exibe uma das duas texturas: homeotrópica ou focal-cônica. A textura focal-cônica, incluída nas texturas planares, é a mais observada, a fase muitas vezes se separa na forma de bastonetes (quando resfriada a partir do líquido isotrópico ou da fase nemática) os quais coalescem e constroem a textura focal-cônica (ou tipo leque: *fan-shaped*).<sup>107</sup>



 $R = (CH_2)_3(CF_2)_7CF_3$ 



**Figura 25.** Construção da textura focal-cônica a partir do surgimento dos bastonetes durante o resfriamento do isoxazol representado acima.<sup>6</sup>

A fase esmética C (SmC) também tem duas texturas possíveis: *schlieren* ou focalcônica. A segunda delas aparece como uma textura de leques quebrados. Na textura *schlieren* aparecem singularidades similares as que aparecem na mesofase nemática (N), porém no caso da SmC elas apresentam somente quatro manchas escuras (dobras) associadas, enquanto a N pode também exibir centros de onde saem duas ou quatro dobras (Figura 26). Observa-se, na foto, que as regiões escuras se originam de um ponto comum, chamado ponto de singularidade e as regiões escuras são as linhas de desclinação. Esses defeitos aparecem escuros pois justamente nessas regiões o eixo diretor é normal à superfície que contém a amostra.



**Figura 26**. Exemplo de textura *Schlieren* para mesofase nemática, com singularidades com 2 e 4 dobras associadas.<sup>108</sup>

As mesofases dos cristais líquidos discóticos apresentam as mais variadas texturas. Para a mesofase colunar hexagonal (Col<sub>hex</sub>), texturas focal-cônica e pseudo focal-cônica (forma de leques) são características. Também são possíveis texturas chamadas: mosaico, dendríticas, esferulíticas e impressão digital.<sup>41</sup> Na Figura 27 encontram-se dois exemplos de texturas para mesofase Col<sub>hex</sub>: pseudo focal-cônica (A) e esferulítica com cruzes de malta (B).



**Figura 27.** Texturas de mesofases Col<sub>hex</sub>. (A) Focal-cônica em forma de leques. (B) Esferulítica com cruzes de malta.<sup>41</sup>

### 2.5.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os CLs exibem uma rica variedade de fases e transições de fases, e para determinar as temperaturas e entalpias de transição também foi utilizada a técnica de DSC, que mede a diferença de energia absorvida ou liberada por uma amostra durante uma transição de fase, em relação a um material de referência submetido às mesmas condições. A análise gera um gráfico com picos referentes a cada mudança de fase em função da temperatura com a respectiva entalpia associada (a pressão constante), de onde é possível obter o valor para a entropia de transição, que está relacionado com a organização estrutural das moléculas na mesofase.

Nesta técnica, a amostra a ser investigada e a amostra de referência são aquecidas ou resfriadas por uma taxa de variação de temperatura idêntica. A amostra e a referência são colocadas em panelinhas e inseridas dentro do equipamento. Quando a amostra sofre uma transição de fase a temperatura dela permanece constante, enquanto a temperatura da referência continua aumentando/diminuindo. Consequentemente, a diferença de temperatura entre ambas aumenta, para manter essa diferença de temperatura entre a amostra e a referência constante, é necessário aumentar/diminuir o fluxo de calor para a

amostra. Essa diferença no fluxo de calor é gravada pelo instrumento gerando sinais referentes a transições endotérmicas (recebe energia) ou exotérmicas (libera energia). O resultado é uma curva de DSC como a apresentada na Figura 28, onde o eixo x é referente à temperatura e o eixo y ao fluxo de calor no sistema.<sup>109,110</sup>

Quando a amostra funde, por exemplo, do estado sólido cristalino (Cr) para a mesofase SmA, energia é absorvida pela a amostra, sendo necessário fornecer mais calor para manter a amostra e a referência na mesma temperatura. Como o DSC é realizado a pressão constante, o fluxo de calor é equivalente às mudanças de entalpia:

$$\frac{dq}{(dt)_p} = \frac{dH}{dt} \tag{1}$$

Dessa forma, através do termograma de DSC é possível obter os valores de variação de entalpia e entropia das transições, os quais estão relacionados com as mesofases de um cristal líquido pela organização de cada uma delas. As transições de fases apresentam frequentemente uma histerese com relação à temperatura no aquecimento e resfriamento, devido à diferença na velocidade de organização das moléculas.



Figura 28. Exemplo de um termograma de DSC obtido para a isoxazolina ilustrada.<sup>111</sup>

Esses eventos térmicos são classificados como de primeira ou segunda ordem. As transições de fase de primeira ordem – mais comuns para cristais líquidos – apresentam variação de entalpia e geram picos bem definidos no termograma, devido a uma

transferência descontínua de energia. Já os de segunda ordem ocorrem quando há variação da capacidade calorífica (Cp) do material, porém sem variação de entalpia, a transferência de energia se dá de forma contínua, apenas deslocando a linha de base – visto como em transições vítreas (Tg).<sup>108</sup>

Quanto maior for o valor da energia envolvida em uma transição, maior a mudança na ordem molecular dos CLs durante a transição de fase. Tipicamente, uma transição da fase sólida cristalina (Cr) para uma fase líquido-cristalina (CL) ou para o líquido isotrópico (I) envolve uma variação de entalpia em torno de 30-50 kJ.mol<sup>-1</sup>. Já para a transição de uma mesofase para outra ou para o líquido isotrópico, estão associadas variações de entalpia bem menores, aproximadamente 4-6 kJ.mol<sup>-1</sup> (observar as áreas dos picos na Figura 28). Transições entre fases esméticas, SmA para SmC durante o resfriamento, muitas vezes não são observadas pela técnica de DSC, pois a variação de entalpia envolvida é tipicamente menor do que 300 J.mol<sup>-1</sup>. Por outro lado, essa transição é facilmente percebida através das texturas observadas pela microscopia.<sup>112</sup>

#### 2.5.3 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica muito importante que permite a determinação inequívoca da estrutura cristalina ou de outros tipos de fases da matéria, como cristais líquidos. Nesta técnica, os padrões de difração podem ser interpretados como a interferência construtiva de raios que são espalhados pelos átomos localizados periodicamente no cristal, sendo os planos de espalhamento de um cristal definidos pelos índices de Müller. Os picos encontrados são referentes aos planos de simetria e quanto mais estreita a reflexão de Bragg, maior a cristalinidade do material. A lei de Bragg permite entender o difratograma estabelecendo a condição necessária para ocorrer interferência construtiva entre os raios espalhados pelos planos atômicos. Os planos, repetidos de forma periódica, espalham uma onda eletromagnética incidente ( $\lambda$ ) sob certo ângulo ( $\theta$ ), ver Figura 29A.



**Figura 29.** (A) Representação da Lei de Difração de Bragg, com a identificação do ângulo  $\theta$  e a distância entre os planos atômicos *d*. (B) Distância no espaço recíproco representada pelo vetor de espalhamento Q.

A distância entre os planos reais (d) e a distância recíproca (Q) (obtida no difratograma e representada pelo vetor de espalhamento) são inversamente proporcionais, ou seja, as distâncias recíprocas de baixos valores representam as maiores distâncias (distância entre planos de camadas por exemplo), enquanto que espalhamento com altos valores de Q estão relacionados com distâncias menores (distâncias entre as moléculas dentro de uma mesma camada).<sup>10</sup> As equações utilizadas na análise de DRX são mostradas a seguir.

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda$$
 (eq. 2)  $|Q| = 4\pi \operatorname{sen} \theta / \lambda$  (eq. 3)  $d = 2\pi/Q$  (eq. 4)

Onde *d* é a distância entre os planos atômicos;  $\theta$  é o ângulo desses planos em relação ao feixe;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente; *n* é um número inteiro e Q é a distância no espaço recíproco.<sup>113,114</sup> Dessa forma, a análise de DRX é muito importante para a correta identificação das mesofases. Tal técnica é determinante para afirmar o tipo de ordenamento tanto a nível macromolecular (formação de camadas, colunas, etc.) quando a nível intermolecular (distância entre moléculas e seu arranjo dentro de uma camada/coluna).

# **3** OBJETIVOS

O objetivo deste estudo é sintetizar novos materiais líquido cristalinos contendo como núcleo rígido o heterociclo isoxazol 3,5-dissubstituído. Através da relação estruturapropriedade, avaliar a influência das modificações dos grupos terminais nas propriedades mesomórficas.

## 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

 Sintetizar isoxazóis com uma cadeia semiperfluorada como substituinte (cauda) e com um espaçador metilênico e um grupo polar glicerol terminal na outra extremidade;

- Calcular o parâmetro de solubilidade de Hildebrand ( $\delta$ ) para analisar a incompatibilidade entre os segmentos das moléculas líquido cristalinas.



 Sintetizar isoxazóis com o grupo polar glicerol conectado ao grupo rígido por uma cadeia alquílica na posição 3 do heterociclo;



 Sintetizar isoxazóis com um grupo benziloxi ligado ao anel aromático da posição 3 do heterociclo;

- Calcular o comprimento de correlação ( $\xi$ ) para obter informações sobre o nível de organização nas mesofases.



 Avaliar misturas eutéticas dos isoxazóis, comparando o ponto de fusão teórico e experimental das misturas eutéticas preparadas.

- Utilizar a equação de Van Laar para calcular as temperaturas de fusão teóricas das misturas.

# **4** RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 ISOXAZÓIS COM CADEIA SEMIPERFLUORADA

Este primeiro capítulo descreve a síntese de isoxazóis com uma cadeia semiperfluorada como substituinte na posição 3 do heterociclo e com um grupo alquila (espaçador) e um grupo polar terminal como substituinte na posição 5 do heterociclo. Conforme a rota sintética planejada, todos os intermediários já carregam a cadeia semiperfluorada em suas estruturas.

#### **4.1.1** *Síntese*

A rota sintética delineada no Esquema 2 começou a partir da reação de alquilação do 4-hidroxibenzaldeído 1 com o iodeto de 3-(perfluoroctil)propila em DMF/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para obter o composto 3, que foi transformado na oxima 4 com alto rendimento, utilizando um procedimento bem estabelecido na literatura.<sup>115</sup> Em seguida, a oxima 4 foi exposta a uma solução aquosa de NaOCl/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para gerar, *in situ*, o óxido de nitrila reativo, que reagiu com o alceno 5 por meio da cicloadição (3 + 2) 1,3-dipolar.<sup>6</sup> O intermediário chave 3,5-difenilisoxazolina 6 foi subsequentemente oxidado, usando MnO<sub>2</sub> ativado, para atingir o anel isoxazol, e então através de hidrólise do 7, o grupo *terc*-butila foi removido, rendendo o fenol livre 8 com 98%.



Esquema 2. Rota sintética para obter o intermediário fenol 8.

A segunda parte da estratégia sintética consistiu em instalar um espaçador flexível com extremidade polar no fenol **8**. O dibromo **9** foi selecionado para formar o ILC **10** terminado em bromo. Para a síntese dos ILCs terminados em cetal e 1,2-diol, **12** e **13** respectivamente, optou-se por preparar o derivado de solketal **11**, e expô-lo à reação de alquilação com o fenol **8** para fazer o ILC terminado em cetal **12**, e subsequente hidrólise do cetal para fornecer o ILC **13** terminado em 1,2-diol, conforme descrito no Esquema 3. Alternativamente, o composto **12** terminado em cetal pode ser preparado pela reação de **10** com o solketal, conforme relatado anteriormente por Sales *et al.*<sup>100</sup> A rota descrita no Esquema 2 foi preferida para evitar problemas com a purificação de sólidos e com a baixa solubilidade dos compostos **10**, terminado em bromo e **12**, terminado em cetal.



Esquema 3. Síntese dos produtos com terminação polar 10, 12 e 13 a partir do fenol 8.

A metodologia para a reação de cicloadição (3+2) 1,3-dipolar para formação das isoxazolinas foi descrita por B. Roy e R. Narayan De em 2010,<sup>116</sup> ela consiste em uma reação bifásica, utilizando uma solução aquosa de hipoclorito de sódio como oxidante, diclorometano, a oxima e o alceno. A obtenção do produto pode ser comprovada pelo espectro de RMN de <sup>1</sup>H apresentado na Figura 30. Estão destacados os sinais referentes aos hidrogênios que confirmam a formação do ciclo e a regiosseletividade no regioisômero 3,5-dissubstituído. A verificação da formação dos produtos e a caracterização estrutural foi realizada através de análises de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, infravermelho e análise elementar.



Figura 30. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 6.

Analisando o espectro observam-se três duplos dubletos na região de 5,67 ppm (1H), 3,72 ppm (1H) e 3,32 ppm (1H). Através das constantes de acoplamento é possível atribuir corretamente os sinais. Nas isoxazolinas a ordem dos valores segue a tendência  $J_{gem}>J_{cis}>J_{trans}$ , assim, a partir dos dados pode-se calcular as constantes de acoplamento, cujos valores encontrados foram  $J_{gem} = 16,6$  Hz,  $J_{cis} = 10,8$  Hz e  $J_{trans} = 8,6$  Hz, de acordo com o previsto na literatura.<sup>117</sup>

A regiosseletividade é determinada tanto por fatores eletrônicos quanto estéricos. As interações possíveis entre dipolo e dipolarófilo dependem das energias relativas dos orbitais de fronteira e da magnitude dos coeficientes de Fukui de cada composto. A Figura 31 mostra um diagrama demonstrando a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO das espécies e as suas possíveis combinações.



**Figura 31.** (**A**) Cicloadição 1,3-dipolar controlada pelo HOMO do dipolarófilo e LUMO do composto 1,3-dipolar. (**B**) Combinação para formação dos isômeros 3,5 e 3,4-dissubstituídos.<sup>118</sup>

Os óxidos de nitrila (espécie 1,3-dipolar) têm energias do HOMO relativamente baixas.<sup>119</sup> Então através desse diagrama observa-se que a combinação predominante é aquela que acontece entre o HOMO do dipolarófilo e o LUMO do dipolo, pois é a que apresenta menor diferença de energia entre os orbitais. Dentro deste contexto são possíveis mais duas combinações entre o dipolo e o dipolarófilo (Figura 31B). A melhor combinação é aquela em que os coeficientes de Fukui são proporcionais, apresentando melhor sobreposição dos orbitais, portanto, a combinação 1 é predominante, além da aproximação favorecida do dipolarófilo no estado de transição pelo arranjo *anti* dos substituintes.<sup>120</sup>

A regiosseletividade tem sido abordada por outros autores em trabalhos publicados com estudos computacionais relacionados aos orbitais moleculares de fronteira e dados experimentais, mostrando que para a maioria dos casos a interação HOMO<sub>dipolarófilo</sub>-LUMO<sub>dipolo</sub> é favorecida, independente dos substituintes do alceno.<sup>121,122</sup>

A reação de oxidação das isoxazolinas consiste na retirada de dois hidrogênios do anel heterocíclico, introduzindo nele uma ligação dupla que promove a conversão dos carbonos  $sp^3$  em carbonos  $sp^2$ , o que contribui para o aumento da planaridade e da conjugação molecular. Neste trabalho optou-se pela metodologia que utiliza o dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>) como oxidante, em virtude da simplicidade experimental e dos altos rendimentos.<sup>123,124</sup>

A constatação da formação do isoxazol **7** é dada pela análise do espectro de RMN de <sup>1</sup>H, onde o principal indicativo que houve a oxidação é a inexistência dos três duplos dubletos referentes aos dois hidrogênios do carbono 4 e do hidrogênio do carbono 5, e a existência de um singleto na região, aproximadamente, de 6,5 a 7,1 ppm, referente ao hidrogênio no carbono 4 (Figura 32).



Figura 32. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 7.

No espectro de RMN de <sup>13</sup>C, apresentado na Figura 33, também é possível identificar facilmente os sinais que indicam a oxidação do heterociclo. Em 96,5 ppm e 170,4 ppm encontram-se os sinais referentes aos carbonos onde a ligação dupla é formada, identificados como 9 e 10 na estrutura, respectivamente.



Figura 33. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 7.

Para a identificação correta de todos os sinais no RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, foram realizados experimentos bidimensionais. O primeiro deles é o experimento de correlação homonuclear de <sup>1</sup>H (COSY), onde se observa no mapa de contorno apresentado na Figura 34 a correlação entre os hidrogênios aromáticos e a correlação entre os hidrogênios alifáticos. Assim, é possível atribuir corretamente os multipletos em 2,14 ppm e 2,34 ppm aos hidrogênios dos carbonos 2 e 1, respectivamente. Também é possível identificar quais sinais são referentes aos hidrogênios do mesmo anel aromático, por exemplo, os sinais em 6,99 ppm e 7,80 ppm pertencem a hidrogênios vicinais, assim como os sinais em 7,09 ppm e 7,74 ppm pertencem a outro anel aromático.



Figura 34. Mapa de contorno do espectro de COSY do isoxazol 7.

O experimento de HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*) editado foi utilizado para determinar as correlações heteronucleares <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C a uma distância (<sup>1</sup>*J*<sub>CH</sub>). O primeiro sinal no espectro de <sup>13</sup>C em 20,8 ppm é referente ao carbono 2 e se correlaciona com o multipleto em 2,14 ppm, seguido do sinal do carbono 1 em 28,2 ppm que se correlaciona com o multipleto em 2,34 ppm. Esses dois sinais aparecem com baixa intensidade e na forma de tripletos devido ao acoplamento com os átomos de flúor, com <sup>3</sup>*J* = 3,9 Hz e <sup>2</sup>*J* = 22,3 Hz, respectivamente. O próximo sinal que possui correlação no HSQC é referente ao carbono 9, que se correlaciona com o singleto em 6,69 ppm no espectro de <sup>1</sup>H. Na região dos aromáticos, é possível atribuir quais sinais do espectro de <sup>13</sup>C se correlacionam com quais sinais do espectro de <sup>1</sup>H, mas para saber atribuir com exatidão ainda é necessário analisar o experimento de HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*).



**Figura 35.** Mapa de contorno do espectro de HSQC com edição da multiplicidade (CDCl<sub>3</sub>, <sup>1</sup>H: 400 MHz e <sup>13</sup>C: 101 MHz) do isoxazol **7**.

O experimento de HMBC permite obter informações sobre as correlações a múltiplas ligações entre os heteronúcleos de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C ( ${}^{n}J_{CH}$ ). A primeira correlação importante a ser observada é a do sinal do carbono aromático quaternário e vizinho ao oxigênio, em 160,1 ppm, com o tripleto dos hidrogênios do carbono 3, indicando que esse sinal pertence ao carbono 4. A partir disso é possível identificar quais sinais do RMN de <sup>1</sup>H pertencem a esse mesmo anel aromático, sendo numerados como 5 e 6. Consequentemente o sinal em 157,8 ppm é referente ao carbono 14, apresentando correlações com os hidrogênios 13 e 12. Os dois sinais mais desblindados em 170,4 ppm e 162,6 ppm são dos carbonos 10 e 8, respectivamente.



**Figura 36.** Mapa de contorno do espectro de HMBC (CDCl<sub>3</sub>, <sup>1</sup>H: 400 MHz e <sup>13</sup>C: 101 MHz) do isoxazol **7**.

Com o experimento de ROESY (*Rotating frame Overhause Effect Spectroscopy*) é possível observar as correlações entre hidrogênios que interagem via espaço. Como é o caso da correlação que aparece entre os hidrogênios da metila 16 e os hidrogênios da posição 13 do anel aromático, assim como os hidrogênios da posição 5 do outro anel aromático interagem com os hidrogênios do CH<sub>2</sub> vizinho ao oxigênio. O hidrogênio do heterociclo apresenta correlação com os hidrogênios aromáticos 6 e 12. Conforme pode ser observado na Figura 37, essa análise confirmou a identificação dos sinais realizada a partir dos outros experimentos de RMN.



Figura 37. Mapa de contorno do espectro de ROESY (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do isoxazol 7.

Após a identificação completa de todos os sinais nos RMNs de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C para o isoxazol **7**, o próximo passo é a reação de desproteção, que ocorre em meio ácido para a formação do derivado de fenol **8**, conforme o Esquema 2. O produto da reação de desproteção foi alquilado através do protocolo da reação de Williamson, para formação de éteres. A reação de substituição nucleofílica bimolecular entre fenol e brometo de alquila deu origem aos produtos **10** e **12** com espaçador flexível com extremidade polar.

Na Figura 38 encontra-se o espectro de RMN de <sup>1</sup>H para o composto **10**, onde os principais picos indicativos da formação do produto são os dois tripletos próximos a 4,0 ppm (CH<sub>2</sub> vizinhos aos oxigênios) e o outro tripleto perto de 3,4 ppm referente aos hidrogênios do CH<sub>2</sub> vizinho ao bromo.



Figura 38. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 10.

Para inserir o solketal no isoxazol previamente preparado, primeiramente reagiu-se o DL-1,2-isopropilideno-glicerol (solketal) com um dibrometo de alquila, usando NaOH como base, formando o composto **11** (Esquema 4). Depois, ligou-se esse brometo contendo a porção solketal no isoxazol com o grupo fenol **8**, desta vez usando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e acetona, formando o produto **12**, conforme Esquema 3.



Esquema 4. Reação de alquilação do solketal 14 com dibrometo de alquila.

A etapa seguinte é a abertura do anel que protege as duas hidroxilas, através de uma reação de simples execução, utilizando agitação com HCl e etanol. Na Figura 39 está apresentada a comparação entre partes dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H dos compostos **12** e **13**, com destaque para as principais mudanças que evidenciam o sucesso da reação de abertura do anel. A multiplicidade dos núcleos de hidrogênios Ha/Hb, Hc e Hd/He em **12**, bem como para o composto diol **13** evidenciam o caráter diastereotópicos desses

núcleos. As setas em cores preta, vermelha e azul indicam a posição dos sinais dos núcleos de hidrogênios metilênicos vizinho à porção do glicerol e dos anéis aromáticos.



.35 4.30 4.25 4.20 4.15 4.10 4.05 4.00 3.95 3.90 3.85 3.80 3.75 3.70 3.65 3.60 3.55 3.50 3.45 3.40 3.35 **Figura 39.** Partes dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), mostrando as principais diferenças entre os compostos **12** e **13**.

Realizou-se a análise de RMN de <sup>19</sup>F, conforme apresentado na Figura 40, os sinais ficaram com baixa resolução, sendo difícil observar a multiplicidade dos núcleos em análise. Entretanto é possível identificar, pelo deslocamento químico e integrais aproximadas, que em -80,8 ppm encontra-se o sinal do CF<sub>3</sub>, seguido pelo sinal **h** em -114,3 ppm referente ao CF<sub>2</sub> vizinho à porção alquílica. Entre -121,6 e -123,4 ppm aparecem os sinais dos CF<sub>2</sub> identificados como **e**, **f**, **g**, **c**, **d**, e por último em -126,1 ppm o CF<sub>2</sub> vizinho ao CF<sub>3</sub> **b**.



Figura 40. Espectro de RMN de <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, 376,5 MHz) do composto 12.

#### 4.1.2 Propriedades líquido cristalinas

As propriedades térmicas dos produtos obtidos foram investigadas por microscopia óptica de luz polarizada com temperatura variável (MOLP) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As texturas das mesofases foram analisadas por MOLP ao resfriar as amostras, e as temperaturas de transição no aquecimento e resfriamento foram registradas pela técnica de DSC a 10 °C/min. Para exemplificar os termogramas de DSC obtidos, sendo cada pico referente a uma transição entre fases, na Figura 41 observa-se que ao aquecer a amostra  $\bf{6}$  ela passa da fase cristalina para a mesofase esmética A, chegando ao líquido isotrópico.

Analisando a estrutura da isoxazolina **6**, dois pontos chamam a atenção, que é a existência do carbono  $sp^3$  no heterociclo, o que diminui a planaridade, a conjugação e a rigidez do núcleo da molécula, e a presença do grupo protetor *terc*-butoxi que dificulta a interação intermolecular. Mesmo assim, o composto apresenta comportamento líquido-cristalino, o que pode ser atribuído à presença da cadeia semiperfluorada.



Figura 41. Termograma de DSC da isoxazolina 6.

Durante a síntese dos compostos contendo a cadeia semiperfluorada observou-se um fato surpreendente, todos os intermediários sintetizados apresentaram comportamento líquido-cristalino, desde o benzaldeído 3 até o diol final 13. A Figura 42 mostra as texturas observadas por MOLP ao resfriar as amostras da fase isotrópica. O benzaldeído 3, a oxima 4, a isoxazolina 6 e o isoxazol com fenol livre 8 apresentaram texturas predominantemente homeotrópicas com pequenos defeitos focais-cônicos em leque que permitiram identificar as mesofases como Smética A (SmA). O isoxazol 7 apresentou textura focal-cônica clássica, característica da mesofase SmA. As regiões coloridas são os defeitos dos domínios focais-cônicos (FCDs), originados por duas ou mais cônicas que se encontraram. As áreas pretas (texturas homeotrópicas) correspondem à orientação ortogonal dos eixos moleculares longos normais à superfície do vidro. Bolhas de ar também são vistas em algumas fotos. Durante a observação da isoxazolina 6, foi capturada uma imagem enquanto a mesofase SmA estava se formando a partir do isotrópico (6a). A imagem identificada como 6b mostra a mudança de cor na SmA que ocorreu no resfriamento da amostra, na parte superior está a textura a 124°C e na parte inferior está a textura a 140°C.



Figura 42. Texturas das mesofases SmA obtidas por MOLP após resfriamento da fase isotrópica dos compostos 3, 4, 6, 7 e 8.

Todos os ILCs **10**, **12** e **13** com terminação polar sintetizados a partir do fenol **8** exibiram propriedades de CL e a mesofase SmC foi atribuída além da mesofase SmA preexistente. A Figura 43 mostra três pares de texturas de mesofases – o lado esquerdo exibe as texturas SmC, enquanto o lado direito exibe as texturas SmA. Como regra geral, quando a mesofase SmA é formada por FCDs, a informação estrutural é transportada para a próxima mesofase abaixo dela, transformando as focais-cônicas em forma de leque em uma aparência marmorizada em forma de leque ou lixada/granulada (Figura 43 para **10** e **12** ILCs), e nenhuma textura homeotrópica é observada. Para ILC **13** a textura da mesofase SmA é quase homeotrópica (área preta). Após o resfriamento, a textura SmC que emerge na área homeotrópica é formada por pontos e linhas de declinação, o que é típico para defeitos de *Schlieren*, como visto no lado esquerdo da Figura 43 para **13**.


Figura 43. Texturas das mesofases SmC (esquerda) e SmA (direita) obtidas por MOLP após resfriamento da fase isotrópica dos compostos 10, 12 e 13.

O resultado mais marcante obtido e que chama a atenção é que todos os intermediários, mesmo o benzaldeído **3**, apresentaram mesofases enantiotrópicas, SmA para **3** a **8** e mesofases SmA e SmC para **10**, **12** e **13**. Começando com o benzaldeído **3**, ele apresenta uma pequena faixa de temperatura da mesofase em torno de 5 °C. Seguindo a sequência da rota sintética, a faixa de temperatura aumenta para 15 °C, 23 °C, 41 °C, 88 °C, para oxima **4**, isoxazolina **6**, isoxazol **7** e isoxazol com grupo fenol **8**, respectivamente. Para **8**, a janela de mesofase é de 88,4 °C, uma grande faixa de mesofase observada para um fenol.

Como comentado anteriormente, a isoxazolina **6** carrega o carbono *sp*<sup>3</sup> no heterociclo e contém o volumoso grupo *terc*-butoxi, esses dois parâmetros estruturais não favorecem a formação da mesofase. Assim, mesmo com baixa planaridade, conjugação parcial, baixa rigidez do núcleo e grupo volumoso que enfraquece as interações intermoleculares, o composto **6** apresenta um comportamento líquido cristalino com  $\Delta T_{SmA}$ = 23,3°C para a mesofase SmA. Passando para o segundo grupo, três ILCs de terminação polar contendo bromo, cetal e grupo 1,2-diol foram estudados. A presença de um grupo polar induz uma segunda mesofase esmética, SmC abaixo da mesofase SmA. A Figura 44 mostra a natureza e o alcance das mesofases para todos os ILCs sintetizados. Notavelmente, a combinação de cadeia alquílica fluorada longa e grupo flexível com terminação polar favorece a formação de mesofase inclinada (SmC) sobre mesofase ortogonal (SmA). A maior faixa de mesofase ( $\Delta T_{SmA} = 88,4$  °C) foi obtida para o isoxazol com grupo fenol **8**, e a segunda maior faixa de mesofase ( $\Delta T_{SmA+SmC} = 79,7$  °C) foi apresentada pelo ILC **13** terminado em 1,2-diol, tendo o segmento glicerol como grupo polar.



Figura 44. Gráfico de barras das temperaturas de transição dos intermediários 3, 4, 6, 7 e 8 e ILCs de terminação polar 10, 12 e 13.

A Tabela 1 apresenta as temperaturas de transição e os valores de entalpia obtidos via DSC para todos os CLs discutidos aqui.

CL	Temperaturas de transição (°C)	ΔH (kJ/mol)			
3	Cr 54,7 SmA 59,4 I	Cr 14,1 SmA 6,5 I			
4	Cr 104,3 SmA 119,4 I	Cr 28,0 SmA 0,7 I			
6	Cr 117,5 SmA 140,8 I	Cr 23,6 SmA 4,3 I			
7	Cr 161,9 SmA 202,7 I	Cr 31,4 SmA 4,9 I			
8	Cr 165,1 SmA 253,5 I	Cr 17,6 SmA 1,3 I			
10	Cr 113,3 SmC 157,5 SmA 187,3 I	Cr 19,8 SmC 4,7 SmA 3,6 I			
12	Cr 107,6 SmC 144,8 SmA 157,8 I	Cr 17,2 SmC 4,8 SmA 2,5 I			
13	Cr 134,0 SmC 208,9 SmA 213,7 I	Cr 12,6 SmC 1,4 SmA 6,8 I			

**Tabela 1.** Valores de temperatura de transição (°C) e entalpia (kJ/mol) obtidos via DSC.

Tonset foi considerada para todas as transições de fases listadas na Tabela 1. Taxa de varredura =  $10^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup>. Cr = cristal; SmC = fase esmética C; SmA = fase esmética A e I = isotrópico.

O conceito de microssegregação para projetar novas moléculas com mesofases não convencionais foi bem explorado por Tschierske *et al.*<sup>125</sup> e outros.<sup>91,92</sup> A ideia por trás do conceito de microssegregação é a incompatibilidade de segmentos moleculares ligados física ou quimicamente. Em escala molecular, a incompatibilidade favorece a formação de uma mesofase posicionalmente ordenada e é responsável pela baixa solubilidade dos compostos. O fenômeno de segregação é o oposto da mistura, sendo governado pela energia livre de Gibbs de mistura de líquidos ou, em sentido mais geral, de dois segmentos moleculares.

Assim, a entalpia de mistura ( $\Delta H_{mix}$ ) e a densidade de energia coesiva (CED, c) de dois componentes são parâmetros a serem avaliados, referentes à mistura ou separação de líquidos. Por outro lado, a solubilidade de líquidos com base nos valores do parâmetro de Hildebrand ( $\delta$ ) pode ser usada para estimar os valores de CED, pois corresponde à raiz quadrada da densidade de energia coesiva (c =  $\delta^2$ ).

Isso significa que quanto maior a diferença de  $\delta$  entre os segmentos ( $\Delta\delta$ ), maior a diferença de CED e maior a incompatibilidade entre eles, favorecendo a formação da mesofase.<sup>95,125</sup> Para moléculas anfifílicas, os parâmetros de solubilidade ( $\delta_{core}$ ,  $\delta_{cadeia}$ ), podem ser obtidos levando em consideração a contribuição da energia de vaporização ( $\Delta$ U) e volumes de segmentos distintos (V) conforme a equação (5) a seguir.<sup>126</sup>

$$\delta = \left(\frac{\Sigma \Delta U}{\Sigma V}\right)^{1/2} \tag{5}$$

70

Esta abordagem para estimar as interações entre segmentos particulares de moléculas mesogênicas está sendo aplicada aqui, considerando que a formação de mesofase não é observada para todos os intermediários hidrogenados até o composto **8**.<sup>100</sup> Assim, fica claro o papel fundamental da cadeia semiperfluorada na promoção da formação e estabilidade das mesofases. Utilizando este conceito na variação da solubilidade a nível molecular ( $\Delta\delta$ ), podemos compreender como o uso da cadeia semiperfluorada influencia no aparecimento das propriedades líquido-cristalinas nas moléculas; caso contrário, não seriam CLs com cadeias alquílicas comuns. O CL **13** foi usado como um exemplo ilustrativo (Figura 45) para mostrar como as moléculas foram divididas em segmentos moleculares para calcular os valores de  $\delta$  e  $\Delta\delta$ , tabelados na

Tabela 2.



**Figura 45.** Estrutura do CL **13** para ilustrar como os segmentos foram divididos para calcular os parâmetros de solubilidade de Hildebrand ( $\delta$ ).

Os parâmetros de solubilidade  $\delta$  foram calculados individualmente para a cadeia A, cadeia B e o núcleo. Os valores de  $\delta$  estão apresentados na

Tabela 2 e também foram calculados para os CLs hidrogenados previamente sintetizados por nosso grupo, para fins de comparação. Existem duas colunas na

Tabela 2 com os valores de  $\Delta \delta_A$  e  $\Delta \delta_B$ , que se referem a  $\delta_{núcleo}$  -  $\delta_{cadeia A}$  e  $\delta_{núcleo}$  -  $\delta_{cadeia}$ <sub>B</sub>, respectivamente. Os valores de contribuição individual de energia e volume de vaporização foram obtidos a partir de dados tabelados por Fedors *et al.*<sup>127,128</sup> Os valores de  $\delta$  para cadeias alquílicas hidrogenadas são maiores do que para cadeias semiperfluoradas, e para o isoxazol heterocíclico de 5 membros são cerca de duas unidades maior do que para a isoxazolina.

Assim, os valores dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand são um guia para estimar o ganho de estabilidade da mesofase por mudanças na natureza polar dos substituintes terminais. A

Tabela 2 mostra que a diferença entre os parâmetros de solubilidade dos segmentos  $(\Delta \delta_A)$  tende a aumentar substituindo a cadeia alquílica pela cadeia semiperfluorada. Por

exemplo, comparando os resultados de  $\Delta \delta_A$  para moléculas onde o segmento "cadeia A" possui uma cadeia alquílica com moléculas onde a "cadeia A" possui uma cadeia semiperfluorada, observamos um aumento de cerca de 4 MPa<sup>1/2</sup> no parâmetro de Hildebrand. Quanto maior a diferença em  $\delta$  significa que a segregação entre segmentos para moléculas anfifílicas ou para dois líquidos aumenta. Assim, o arranjo estruturado em camadas e a imiscibilidade são consequências do aumento de  $\Delta \delta$ .

	CL		δδ		2 4	34	Ат
			núcleo	cadeia B	ΔΟΑ	ΔΟΒ	
I	$C_{12}H_{25}$	17,06	25,79	17,06	8,73	8,73	-
II	$F_{3}C(F_{2}C)_{7}(H_{2}C)_{3}$ Ref. 6	12,94	25,79	12,94	12,85	12,85	14,5*
111	$F_{3}C(F_{2}C)_{7}(H_{2}C)_{3}$	12,94	25,79	17,06	12,85	8,73	24,1
IV	$C_{10}H_{21}$ Ref. 100	16,98	25,79	14,92	8,81	10,87	-
v	$F_3C(F_2C)_7(H_2C)_{3}$ Nesse trabalho: 6	12,94	25,79	14,92	12,85	10,87	23,3
VI	$C_{12}H_{25}$ Ref. 6	17,06	27,44	17,06	10,38	10,38	44,9
VII	$F_{3}C(F_{2}C)_{7}(H_{2}C)_{3} \sim O_{Ref. 6}^{N-O} O_{12}H_{25}$	12,94	27,44	17,06	14,50	10,38	83,3
VIII	$F_{3}C(F_{2}C)_{7}(H_{2}C)_{3} - O$ Ref. 6	12,94	27,44	12,94	14,50	14,50	26,3
IX	$C_{10}H_{21}$ Ref. 100	16,98	27,44	18,72	10,46	8,72	59,4
x	$F_3C(F_2C)_7(H_2C)_{3}$ Nesse trabalho: 10	12,94	27,44	18,72	14,50	8,72	74,0
XI	$C_8H_{17}$	16,86	27,44	22,39	10,58	5,05	44,1

**Tabela 2.** Parâmetros de Hildebrand ( $\delta$ , Jcm<sup>-3</sup>, MPa<sup>1/2</sup>) calculados para os blocos de construção dos CLs e as diferenças entre os parâmetros ( $\Delta\delta$ ) para diferentes partes da estrutura molecular.  $\Delta T$  (°C) representa a estabilidade da mesofase para cada composto.



Todos os parâmetros de solubilidade ( $\delta$ ) são apresentados em MPa<sup>1/2</sup>. Faixas de mesofase ( $\Delta$ T) são apresentadas em °C. \*Mesofase monotrópica.

Os dados dos parâmetros de Hildebrand nos permitem abordar alguns comentários sobre o comportamento mesogênico. Normalmente, o núcleo anisotrópico em compostos de CLs é composto por anel aromático ou 1,4-ciclohexano. Da entrada I, II e III as moléculas são compostas por isoxazolina 3,5-dissubstituída e cadeias alquílicas hidrogenadas em I, cadeias semiperfluoradas em II e uma mistura de ambas em III. Sua análise térmica revelou que a entrada I não é um CL, a entrada II é um CL instável (monotrópico), enquanto a entrada III exibe mesofase enantiotrópica com faixa de temperatura de  $\Delta T = 24,1$  °C para mesofase SmA.<sup>6</sup> A força motriz por trás desse comportamento dos CLs é a combinação de dois segmentos moleculares que possuem forma, volume e flexibilidade distintos.<sup>95</sup> As entradas IV e V são isoxazolinas de terminação volumosa contendo o grupo *terc*-butila. Mesmo com o núcleo não aromático e o grupo volumoso, a entrada V, que apresenta maior variação entre os parâmetros de Hildebrand ( $\Delta \delta_A$ ), apresentou comportamento mesomórfico, enquanto para a entrada IV não foram detectadas propriedades de cristal líquido.

Para CLs de terminação polar, vale a pena mencionar e discutir o efeito dos átomos de flúor. A Figura 46 descreve a natureza e a faixa de mesofase total para CLs terminados em bromo (entrada IX e X) e para CLs terminados em glicerol (entrada XI e XII). Ao trocar a cadeia alquílica pela cadeia fluorada, a formação da mesofase é altamente favorecida, estendendo a faixa de mesofase em 14,6 °C para CLs terminados em bromo, e para CLs terminados em glicerol a faixa de mesofase foi estendida em 35,6 °C. Através da fluoração da cadeia alquílica dos mesógenos, a diferença nas densidades de energia coesiva (CED) e, consequentemente, o  $\Delta\delta$  entre os segmentos aumenta. Portanto, o caráter anfifílico induzido por cadeias fluoradas é um fator importante a ser considerado no planejamento de estruturas de cristal líquido. Fica claro pelos nossos dados que a estabilização da mesofase, o aumento da temperatura de clareamento da mesofase e a redução do valor de CED são consequências diretas do efeito de segregação na escala molecular criado pelos átomos de flúor.



IX:  $R = n-C_{10}H_{21}$ X:  $R = (CH_2)_3(CF_2)_7CF_3$ Cr 85,8 SmB 105,5 SmA 145,2 I  $\Delta T=59,4$  °C Cr 113,3 SmC 157,5 SmA 187,3 I  $\Delta T=74,0$  °C



XI:  $R = n-C_8H_{17}$ Cr 85,8 SmX 93,7 SmC 122,2 SmA 129,9 I  $\Delta T$ =44,1 °CXII:  $R = (CH_2)_3(CF_2)_7CF_3$ Cr 134,0 SmC 208,9 SmA 213,7 I  $\Delta T$ =79,7 °C

Figura 46. Comparação das temperaturas de transição dos compostos 10 (entrada X) e 13 (entrada XII) com seus respectivos análogos não fluorados (entrada IX e XI).

#### 4.2 ISOXAZOL COM GLICEROL COMO GRUPO POLAR

O glicerol e suas variantes moleculares são grupos importantes para serem introduzidos no final da cadeia alquílica a fim de analisar os efeitos na organização e propriedades das mesofases. Além disso, considerando que o heterociclo isoxazol possui elevado momento de dipolo na direção do nitrogênio do anel, um estudo importante e de grande interesse para compreender melhor as propriedades finais dos cristais líquidos é avaliar a influência da posição dos substituintes em relação ao anel isoxazol.

Anteriormente, nosso grupo de pesquisa já sintetizou e avaliou as propriedades do isoxazol com grupo polar no final da cadeia alquílica ligada no anel aromático da posição 5 do heterociclo. Assim, neste tópico será apresentada a síntese do isoxazol com a inversão da posição dos substituintes em relação ao heterociclo, conforme apresentado na Figura 47.



Figura 47. Estruturas com inversão dos substituintes com terminação polar em relação ao heterociclo isoxazol.

### 4.2.1 Síntese

No Esquema 5 está apresentada a rota sintética para obtenção dos isoxazóis com os grupos polares no término do substituinte na posição 3 do heterociclo. Para isso, utilizouse o intermediário **20b** para realizar a reação de hidrogenólise e remover o grupo benzila. O fenol **21** foi utilizado para ligar o composto **11**, através de uma reação de substituição, e dar origem ao produto **22**, que foi submetido a uma reação de hidrólise para desproteger as duas hidroxilas do glicerol, formando o produto **23**.



Esquema 5. Síntese dos isoxazóis com grupos polares solketal (22) e glicerol (23).

Para verificar a formação dos produtos foi realizada a técnica de RMN de <sup>1</sup>H, onde encontram-se sinais característicos que indicam o sucesso das reações de alquilação e de hidrólise, como apresentado na Figura 48 e Figura 49. Em 4,27 ppm encontra-se o multipleto referente ao H<sub>a</sub> destacado na estrutura, em seguida aparecem os dois duplos dubletos dos hidrogênios H<sub>b</sub> e H<sub>b</sub>' (4,06 ppm e 3,73 ppm). Os tripletos dos hidrogênios CH<sub>2</sub> vizinhos aos oxigênios ligados aos anéis aromáticos ficaram sobrepostos em 4,00 ppm. Os dois CH<sub>2</sub> destacados na estrutura, vizinhos ao oxigênio, acoplam com os diferentes hidrogênios vizinhos e formam o multipleto localizado entre 3,56 - 3,38 ppm. Para confirmar a permanência do grupo isopropilideno observa-se os dois singletos em 1,42 ppm e 1,36 ppm referentes aos dois CH<sub>3</sub> ligados no anel.



Figura 48. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 22.

O produto 22 foi submetido a reação de hidrólise para obtenção do diol 23. Através da análise do espectro de RMN de <sup>1</sup>H observa-se que a reação foi bem sucedida. Alguns picos no espectro não estão bem resolvidos devido à baixa solubilidade do produto em diferentes solventes, entretanto é possível atribuir os sinais conforme a Figura 49. Em 4,01 ppm encontra-se o tripleto referente aos hidrogênios  $CH_2$  vizinhos aos oxigênios ligados aos anéis aromáticos, semelhante ao produto anterior. O H<sub>a</sub> aparece em 3,86 ppm e os hidrogênios H<sub>b</sub> aparecem em 3,68 ppm, ambos como multipletos. Os hidrogênios dos carbonos destacados continuam como multipletos na região de 3,56 - 3,42 ppm. Também, a ausência dos singletos referentes aos hidrogênios das metilas ligadas ao anel confirma que a hidrólise ocorreu.



Figura 49. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 23.

# 4.2.2 Propriedades líquido cristalinas

Após a remoção da benzila do composto **20b** e posterior reação para ligar o solketal com a cadeia alquílica (Esquema 5) obteve-se o produto **22**, que apresentou mesofases SmC e SmA, conforme a Figura 50.



Figura 50. Texturas observadas durante o resfriamento da amostra 22.

Depois de realizada a abertura do anel 1,3-dioxolano obteve-se o diol **23**, que durante o resfriamento partindo do líquido isotrópico exibiu uma textura homeotrópica, indicativa de mesofase SmA. Em seguida começaram a surgir lentamente pontos que foram crescendo e se aglomerando para formar a textura exibida na Figura 51 (em cima). Essa textura, diferente das observadas até o momento, pertence a uma mesofase colunar que ainda necessita da análise de raios X para elucidar sua natureza.



Figura 51. Texturas observadas durante o resfriamento da amostra 23. Em cima: duas fotos em regiões diferentes da mesofase Col. Embaixo: mesofase SmA homeotrópica.

Quando comparado com o isoxazol com grupo glicerol ligado na posição 5 do heterociclo, observa-se que a mudança de posição dos substituintes influenciou fortemente na organização molecular e o tipo de mesofase formada. Passando a apresentar uma mesofase colunar no lugar da mesofase esmética, que é estruturada em camadas. Na Tabela 3 estão apresentados os valores de temperaturas de transição, entalpias e entropias para os produtos **22** e **23** em comparação com o isoxazol com inversão da posição dos substituintes em relação ao heterociclo.

**Tabela 3.** Temperaturas (°C) de transição de fase para os compostos **22** e **23**, registradas nos ciclos de aquecimento a 10 °C.min<sup>-1</sup> de DSC e MOLP. As entalpias ( $\Delta$ H em kJ.mol<sup>-1</sup>) e entropias (J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) são apresentadas na segunda e terceira linha, respectivamente.

	CL	Temperaturas de transição (°C) ΔΗ (kJ/mol) ΔS (J/mol.K)
I	$C_8H_{17\sim0}$ Ref. 100	<b>Cr</b> 69,6 <b>SmC</b> 96,9 <b>SmA</b> 106,6 <b>Iso</b> 35,9 0,04 3,42 105 0,10 9,00
II	С <sub>8</sub> H <sub>17~0</sub> Ref. 100	<b>Cr</b> 85,8 <b>SmX</b> 93,7 <b>SmC</b> 122,2 <b>SmA</b> 129,9 <b>Iso</b> 20,6 7,44 0,13 5,02 57,3 20,3 0,34 12,4
ш	$\begin{array}{c} & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ &$	<b>Cr</b> 77,3 <b>SmC</b> 110,5 <b>SmA</b> 116,0* <b>Iso</b> 25,8 3,3** 73,6 8,6**
IV	HO + O + O + O + O + O + O + O + O + O +	<b>Cr</b> 104,8 <b>Col</b> 136,3 <b>SmA</b> 144,7 <b>Iso</b> 12,4 0,8 5,2 32,8 1,95 12,4

\*Temperatura obtida por MOLP; \*\* $\Delta$ H e  $\Delta$ S calculados utilizando o pico que engloba SmA+SmC.

## 4.3 ISOXAZÓIS COM SUBSTITUINTE BENZÍLICO

Nesta seção falaremos sobre isoxazóis contendo um grupo benzila ligado ao anel aromático da posição 3 do heterociclo. A molécula **20b** estudada nesta seção é o intermediário utilizado na preparação dos produtos da seção anterior, onde foram sintetizados isoxazóis com grupo polar terminal na posição invertida em relação a compostos previamente estudados. Normalmente moléculas com formato calamítico são construídas com núcleos rígidos centrais e cadeias flexíveis nas extremidades, porém diversos outros formatos são encontrados na literatura. Deste modo, a fim de se conhecer a influência do grupo benzila na organização das mesofases, além das análises de MOLP e DSC, um estudo aprofundado utilizando a técnica de difração de raios X será apresentado.

#### 4.3.1 Síntese

A rota sintética seguiu as mesmas etapas de oximação, cicloadição (3+2) 1,3-dipolar, oxidação com MnO<sub>2</sub> e desproteção descritas no capítulo 4.1. No Esquema 6, o aldeído **15** foi o precursor da oxima **16**. Em seguida, a oxima **16** foi reagida com o alceno **5** através da cicloadição (3+2) 1,3-dipolar para gerar a isoxazolina **17** com alta regiosseletividade. A etapa de oxidação com MnO<sub>2</sub> ativado resultou no isoxazol **18**, que foi submetido a uma reação de hidrólise para remover o grupo *terc*-butila, obtendo-se o fenol livre **19** com 96% de rendimento. Por fim, realizou-se a reação de alquilação utilizando 1bromodecano, formando o produto **20b** (76%). O produto **20a** foi sintetizado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>38</sup>



Esquema 6. Rota sintética para obtenção dos isoxazóis com grupo benzilóxi (20a,<sup>38</sup> e 20b).

A evidência da formação dos produtos está exemplificada no RMN de <sup>1</sup>H do composto **20b** apresentado na Figura 52. É possível identificar em 3,99 ppm o tripleto referente aos dois hidrogênios da cadeia alquílica vizinhos ao oxigênio, proveniente da etapa de alquilação. Em 5,11 ppm encontra-se o singleto do CH<sub>2</sub> da benzila, e em 6,63 ppm o singleto do hidrogênio do anel isoxazol.



Figura 52. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 20b.

Na análise de RMN-APT (*Attached Proton Test*) é possível separar os sinais dos carbonos de acordo com o número de hidrogênios ligados a ele, de modo que no espectro da Figura 53 os carbonos CH<sub>3</sub> e CH apontam para baixo e os CH<sub>2</sub> e C quaternários apontam para cima. É possível identificar facilmente os dois sinais que indicam a formação do heterociclo isoxazol. O deslocamento dos sinais dos carbonos 4 e 5 do heterociclo para frequências mais altas no espectro de RMN-APT de <sup>13</sup>C é indicativo da existência dos carbonos  $sp^2$  no lugar dos carbonos  $sp^3$  da isoxazolina, como pode ser visto na Figura 53. Os sinais dos carbonos 4 e 5 do composto **20b** aparecem em 95,9 ppm e 170,4 ppm, respectivamente. Em 68,3 ppm e 70,2 ppm encontram-se os sinais dos carbonos vizinhos aos oxigênios do CH<sub>2</sub> da cadeia alquílica e do CH<sub>2</sub> benzílico, respectivamente.



Figura 53. Espectro de RMN-APT de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 20b.

#### 4.3.2 Propriedades dos cristais líquidos

As propriedades térmicas (pontos de fusão, temperaturas de transição de fase e texturas mesomórficas) foram investigadas pelas técnicas de DSC e MOLP. A natureza das mesofases foi caracterizada e identificada por análise de MOLP e as microfotografias estão mostradas na

Figura **54** e Figura 55. A amostra **20a** funde para a fase SmA a 139,6 °C, como visto na

Figura **54**a, onde é mostrada a coexistência da fase cristalina e da fase SmA. A temperatura de transição da fase SmA para N foi 146 °C. A

Figura 54b e

Figura 54c mostram a orientação homeotrópica para 20a. A birrefringência é um pouco alterada pelo aparecimento de pequenos pontos de luz ao longo da amostra, concomitante com a cor do anel na borda da amostra derretida e bolha de ar, devido à oscilação térmica do diretor de fase. Aquecendo ainda mais, a textura da fase N assume sua natureza a 158  $^{\circ}$  C (

Figura 54d). A fase SmC foi detectada no resfriamento e a transição SmA – SmC foi registrada a 126 °C. A Figura **54**e mostra a transição da mesofase SmA, com alinhamento homeotrópico, para a mesofase SmC com textura acinzentada, a 126 °C, que evolui para uma textura filiforme à medida que a temperatura diminui ( Figura **54**f) e finalmente cristaliza em 108°C.



**Figura 54.** Fotomicrografias (40x) do composto **20a**. Ponto de fusão a 139 °C mostrando a coexistência do cristal e da fase SmA (a); fase SmA e fase N, a 144 °C e 146 °C por aquecimento, respectivamente (b) e (c); fase nemática por aquecimento a 158 °C (d); transição da fase SmA para a fase SmC, a 126 °C, (e); fase SmC após resfriamento a 116 °C (f).

As texturas das mesofases para o composto **20b** são descritas através das microfotografias na Figura 55a-i, registradas durante o resfriamento. Uma mistura de texturas planar e homeotrópica para a mesofase nemática foi registrada a 166 °C, Figura 55a. A transição da mesofase SmA para SmC foi seguida de acordo com a Figura 55c para a Figura 55h, começando com pequenos domínios focais cônicos (FCDs) e textura homeotrópica (grande área preta) transformando-se lentamente em textura focal cônica de leque quebrada e aparência acinzentada e finalmente em textura tipo fio (Figura 55g). A cristalização ocorre a 108 °C e, a temperatura ambiente, círculos grandes, regulares e concêntricos são formados a partir do estado isotrópico (Figura 55i).



Figura 55. Fotomicrografias polarizadas (40x) do composto 20b em um substrato de vidro não tratado e lamínula de vidro. Mesofase N a 166 °C (a) e (b); mesofase SmA a 159°C (c); mesofase SmC a 143°C, 141°C, 129°C, 123° e 108°C (d) a (h), respectivamente, com mudanças na cor que aumentam gradativamente devido ao aumento da birrefringência; fase cristalina à temperatura ambiente com grandes círculos concêntricos (i).

Os termogramas de DSC para os compostos **20a** e **20b** estão apresentados na Figura 56 e Figura 57, com ciclos endotérmicos para cima e ciclos exotérmicos para baixo. Alguns picos não aparecem nos termogramas DSC. As curvas de DSC para **20a** não exibiram o pico endotérmico para transição SmA-N, nem os picos exotérmicos referentes às transições N-SmA e SmA-SmC. Para **20b** o pico relacionado à transição SmC para SmA durante o aquecimento não é visto, assim como o pico exotérmico SmA-SmC. Para

ambos os ILCs, as temperaturas para essas transições de fase foram atribuídas pela observação por MOLP através da modificação de textura observada durante os ciclos de aquecimento e resfriamento.

Assim, o composto **20a**, sob investigação por microscopia, apresentou duas transições de fase abaixo do ponto de fusão – a 137 °C ele entra na mesofase SmA e a 126 °C uma terceira transição de fase foi registrada como sendo a mesofase SmC e, finalmente, a 108 °C, amostra **20a** começou a cristalizar. Para **20b**, três picos são vistos nos ciclos de aquecimento e resfriamento. O pico relacionado à transição de fase entre a mesofase SmA e SmC está ausente em ambos os ciclos. Por meio da análise MOLP, a temperatura de transição SmC-SmA no aquecimento e resfriamento foi registrada como 148 °C e 145 °C, respectivamente.

A natureza das mesofases esméticas foi ainda analisada por estudos de DRX (ver abaixo). Como visto na Figura 55, a maior parte da textura para **20b** após resfriamento é homeotrópica e a aparência óptica muda gradualmente para brilhante à medida que a temperatura diminui; a birrefringência aumentando ao longo da Figura 55d-h. Nas análises de MOLP a birrefringência aumenta gradualmente sem descontinuidades ou mudanças abruptas na textura à medida que a temperatura diminui.<sup>129</sup> As mudanças nas texturas e o aumento da birrefringência são consequência da biaxialidade da mesofase SmC devido à simetria inerente das mesofases SmA ortogonal e SmC inclinada. Para investigar a natureza da mesofase SmC no trabalho atual, a análise de DRX do composto **20b** foi realizada.



**Figura 56.** Termograma de DSC do composto **20a** no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



**Figura 57.** Termograma de DSC do composto **20b** no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.

Os valores dos dados de transição estão tabelados na Tabela 4. ILCs terminados com grupo benzilóxi exibiram polimorfismo esmético C (SmC), esmético A (SmA) e nemático (N). Para **20a**, o comportamento monotrópico para a fase SmC foi detectado após resfriamento a 126°C. Mudanças na textura da mesofase, abaixo do ponto de fusão após o resfriamento, de textura homeotrópica (cor preta) para cor acinzentada, como visto na

Figura **54**e, foi a indicação de transição entre as mesofases SmA e SmC. Para **20b**, todas as temperaturas de transição para mesofases foram atribuídas acima do ponto de fusão. Para ambos os ILCs algumas temperaturas de transição foram registradas pela análise MOLP, uma vez que os resultados de DSC não registraram o pico correspondente da temperatura de transição (Tabela 4). Assim, para **20a**, a transição de fase SmA – N foi registrada a 146 °C (no aquecimento), enquanto a transição de fase SmA – SmC foi registrada a 126 °C (no resfriamento). Para **20b**, as temperaturas de transição entre as fases SmC – SmA foram registradas em 148 °C (no aquecimento) e 145 °C, no resfriamento.

**Tabela 4.** Temperaturas (°C) de transição de fase para **20a** e **20b**, registradas nos ciclos de aquecimento e resfriamento a 10 °C.min<sup>-1</sup> de DSC e MOLP. As entalpias ( $\Delta$ H em kJ.mol<sup>-1</sup>) são apresentadas na segunda linha e as entropias (J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) são apresentadas na terceira linha.

			Temperaturas de transição (°C)			
CL	n		ΔH (kJ/mol)			
			ΔS (J/mol.K)			
	8	Aquecimento	<b>Cr</b> 139,6 <b>SmA</b> 146 <sup>a</sup> <b>N</b> 167,6 <b>I</b>			
			<b>Cr</b> 36,6 <b>SmA</b> x <b>N</b> 0,9 <b>I</b>			
209			Cr 88,6 SmA x N 2,1 I			
20a	0		I 166,0 N 137 <sup>a</sup> SmA 126 <sup>a</sup> SmC 114,9 Cr			
		Resfriamento	I 0,67 N x SmA x SmC 39,3 Cr			
			I 1,5 N x SmA x SmC 101,2 Cr			
20b			<b>Cr</b> 133,7 <b>SmC</b> 148 <sup>a</sup> <b>SmA</b> 162,4 <b>N</b> 169,8 <b>I</b>			
	10	Aquecimento	Cr 34,9 SmC x SmA 0,14 N 0,97 I			
			Cr 85,9 SmC x SmA 0,32 N 2,2 I			
			I 168,9 N 161,3 SmA 145 <sup>a</sup> SmC 111,1 Cr			
		Resfriamento	I 1,56 N 0,12 SmA x SmC 30,2 Cr			
			I 3,5 N 0,3 SmA x SmC 78,5 Cr			

Cr = Cristal; SmC = Esmético C; SmA = Esmético A; N = Nemático; I = Isotrópico. <sup>a</sup>Valor obtido por MOLP; Utilizando as temperaturas registradas na tabela anterior, a Figura 58 mostra a natureza e o alcance das mesofases para os ILCs sintetizados durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento. Com esse gráfico fica mais fácil visualizar e comparar as estabilidades e as faixas de temperaturas das mesofases.



Figura 58. Gráfico de barras das temperaturas de transição dos produtos 20a e 20b durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento.

## 4.3.3 Difração de Raios X

Análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas com o objetivo de estudar as estruturas das mesofases do ILC **20b**. Os padrões de DRX foram coletados em estado isotrópico, estado fundido e estado cristalino, em diferentes temperaturas. A Figura 59 mostra os padrões de difração a 180°C, 165°C e 157°C, que correspondem ao estado isotrópico, nemático e esmético A, respectivamente. Na região de baixo ângulo, não foi observada difração a 180 °C no estado isotrópico; enquanto um pico de Bragg em  $2\theta = 2,70^{\circ}$  com baixa intensidade apareceu em 165°C e sua intensidade aumentou fortemente em 157°C. Na região de alto ângulo, uma difração larga centrada em cerca de 18° é vista devido ao arranjo líquido das moléculas alongadas de **20b**. As distâncias de correlação calculadas entre as cadeias fundidas adjacentes nesta porção do difratograma são cerca de 4,9 Å. A fase N convencional das moléculas calamíticas geralmente apresenta um

amplo pico largo na região de baixo ângulo. Este pico difuso é devido a esta mesofase não apresentar ordem translacional (semelhante a um líquido) e ordem posicional de curto alcance. O pico em  $2\theta = 2,70^{\circ}$  na fase N com baixa intensidade é incomum, e sugere que a fase N aqui analisada apresenta caráter esmético, o que explica a transição N-SmA sem valor de entalpia para **20a** e baixo valor para **20b**. Além disso, ajuda a entender a predominância da textura homeotrópica (áreas pretas) na faixa das fases SmA e N.

Na Figura 59B, que corresponde à faixa de mesofase nemática, os picos de difração de raios X registrados revelaram que alguma ordem esmética é preservada aleatoriamente, evidenciada pela presença de um pico em  $2\theta = 2,70^{\circ}$  com baixa intensidade e nitidez, tipicamente associados aos aglomerados cibotáticos que permeiam a fase nemática. Assim, a presença deste tipo de domínios na mesofase em análise é própria da mesofase nemática cibotática (Ncib). Diminuindo ainda mais a temperatura, o pico de pequeno ângulo tornou-se mais nítido e intenso como pode ser visto na Figura 59C e, sugerindo a transição da fase Ncib para a fase SmA.

O pico agudo em  $2\theta = 2,70^{\circ}$  a  $157^{\circ}$ C corresponde a um espaçamento lamelar de 32,7Å. O comprimento molecular calculado de **20b** é estimado em 33,4 Å, confirmando que uma estrutura de monocamada para SmA pode ser atribuída a **20b**. A formação de estruturas lamelares para as mesofases esméticas em análise também é configurada pela razão 1:2 entre as posições dos picos de primeira e segunda ordem: d<sub>001</sub> e d<sub>002</sub>.



Figura 59. Padrões de DRX para o composto 20b em fase isotrópica, nemática e SmA, em (A) 180°C, (B) 165°C e (C) 157°C, respectivamente.

A análise do comportamento esmético do composto **20b** foi estendida para outras temperaturas. A Figura 60 mostra os padrões de difração registrados após o resfriamento do estado isotrópico e das fases LC. Na região de alto ângulo, todos os difratogramas exibiram um pico difuso em cerca de  $2\theta \sim 18^{\circ}$ , como mencionado acima (Figura 59), relacionado ao comportamento líquido do composto mesogênico. Após o resfriamento da

fase isotrópica, a fase Ncib foi detectada através de seu padrão de DRX discutido acima (Figura 59B). Na região de baixo ângulo em torno de  $2\theta = 2,70^{\circ}$ , ao esfriar, padrões de DRX foram registrados em diferentes temperaturas, mostrando um pico nítido e intenso, que corresponde ao pico de espalhamento de primeira ordem e é atribuído como índice de Muller 001. O espaçamento da camada esmética *d* é derivado deste pico e assume o valor de 32,7 Å. Acompanhando este pico, aparece um segundo pico de espalhamento localizado em cerca de  $2\theta = 5,40^{\circ}$ , que foi designado como o pico de segunda ordem (d<sub>002</sub>). A razão de 1:2 entre estes dois picos equidistantes é indicativa de um ordenamento lamelar das moléculas no ambiente esmético. Ao comparar o comprimento molecular estimado (L) para **20b** de 33,45 Å (otimização da geometria por DFT) com o primeiro pico de difração, (d<sub>001</sub>) pode-se inferir que as moléculas adotaram a configuração mais estendida na mesofase esmética em uma estrutura lamelar monocamada (dispersão de raios X a 160°C, 157°C, 153°C, Figura 60).

A Tabela 5 exibe todos os dados de DRX complementares medidos para o **20b**. O espaçamento lamelar assume o valor de d = 32,7 Å para o arranjo monocamada, e após o resfriamento, o espaçamento entre as camadas é reduzido para d = 31,5 Å. A posição do pico em  $2\theta = 2,70^{\circ}$  é constante para toda faixa da fase SmA e seu valor aumenta após a transição para a fase SmC, onde a 125°C, o pico de espalhamento aparece em  $2\theta = 2,80^{\circ}$  correspondente a diminuição do espaçamento das camadas. A redução do espaçamento das camadas na faixa de temperatura mais baixa, de acordo com os dados coletados na Tabela 5, deve-se à inclinação das moléculas no ambiente SmC. A retração da camada observada durante a transição da fase SmA para SmC foi calculada em 9,6% e o ângulo de inclinação  $\theta_{XRD}$  a 125 °C é estimado em 15,35°, usando as medições de DRX de acordo com a relação  $\theta_{XRD} = \cos^{-1}(L_C/L_A)$ , onde  $L_C$  e  $L_A$ , respectivamente, denotam o espacamento das camadas nas fases SmC e SmA.

Portanto, a fase SmC tem uma estrutura de monocamada inclinada onde a retração da camada aumenta concomitantemente com a diminuição da temperatura. A periodicidade da monocamada nas fases SmA e SmC aumenta fortemente pelo aumento da intensidade dos picos de difração à medida que a temperatura é reduzida da fase nemática para a fase SmC.

Ao lado do pico principal coletado durante o experimento, um pico extra com pequena intensidade foi encontrado no lado esquerdo do pico de primeira ordem (d<sub>001</sub>) denominado de d<sub>extra</sub> que apareceu em  $2\theta = 1,375^{\circ}$  (a 155 °C) e aumentou para  $2\theta = 1,425^{\circ}$  (a 125 °C), correspondendo ao intervalo de valores de espaçamento de 64,2 Å a 62,0 Å. Considerando

que o comprimento molecular foi estimado em 33,4 Å, o pico de espalhamento pode estar associado à estrutura de bicamada nas fases SmA e SmC. Levando em consideração a existência desse terceiro pico, a razão entre o pico da bicamada,  $d_{001}$  e  $d_{002}$  é de 1:2:3, configurando assim a formação de estruturas lamelares. A estrutura de bicamada é assim caracterizada por uma espessura em torno de 64 Å na mesofase SmA e cerca de 61 Å na mesofase SmC.

Nesta amostra observa-se a coexistência de dois tipos de organização lamelar (bicamada e monocamada) dentro das fases esméticas. No entanto, na fase N alguma ordem esmética é preservada aleatoriamente, evidenciada pela presença de um pico em  $2\theta = 2,70^{\circ}$  na fase N com baixa intensidade, sugerindo a existência de domínios esméticos. Isto é definido como regiões cibotáticas na fase N (ver Figura 60).



Figura 60. Padrão de difração de raios X mostrando a ordem lamelar das mesofases SmA (145-161°C) e SmC (111-145°C) do composto 20b.

Temp	Posiç	ão do pic	o (2 <del>0</del> )	Distância (Å)				Ângulo de inclinação
T (°C)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	d <sub>extra</sub>	d <sub>001</sub> -mono	d <sub>002</sub>	d <sub>001</sub> /L <sup>a</sup>	$\theta_{\rm XRD}(^{\circ})$
125	1,425	2,800	5,600	61,99	31,55	15,78	0,96	16,3
128	1,425	2,800	5,575	61,99	31,55	15,85	0,96	16,3
130	1,425	2,775	5,550	61,99	31,84	15,92	0,97	14,1
132	1,425	2,775	5,500	61,99	31,84	16,07	0,97	14,1
134	1,400	2,750	5,500	63,10	32,13	16,07	0,98	11,5
136	1,375	2,725	5,450	64,25	32,42	16,22	0,99	8,1
138	1,375	2,700	5,400	64,25	32,72	16,37	-	-
141	1,350	2,700	5,375	65,44	32,72	16,44	-	-
143	1,375	2,700	5,400	64,25	32,72	16,37	-	-
145	1,375	2,700	5,400	64,25	32,72	16,37	-	-
147	1,375	2,700	5,400	64,25	32,72	16,37	-	-
149	1,400	2,700	5,375	63,10	32,72	16,44	-	-
153	1,375	2,700	5,400	64,25	32,72	16,37	-	-
157	-	2,700	-	-	32,72	-	-	-
160	-	2,700	-	-	32,72	-	-	-
165	-	2,700	-	-	32,72	-	-	-

Tabela 5. XRD do composto 20b.

A transição das fases  $SmA \rightarrow SmC$  foi caracterizada por mudanças de birrefringência na análise de MOLP (

Figura **54** e Figura 55) e apoiada pela contração da camada na transição da fase SmA ortogonal para a fase SmC inclinada. Como mostrado na Figura 61, o perfil do espaçamento da camada esmética versus temperatura (A) e o gráfico do  $d/d_{AC}$  versus a temperatura reduzida (B) mostram um grau de redução após a transição para a fase SmC na T<sub>AC</sub> (temperatura de transição SmA-SmC). O espaçamento entre camadas é quase constante na fase SmA e o espaçamento relativo entre camadas  $d/d_{AC}$  permanece próximo da unidade até 138°C, quando a transição de SmA para SmC inicia em 138°C, com a redução dos valores conforme mostrado na Figura 61B. Este perfil é compatível com uma

a) Comprimento molecular calculado L = 33,45 Å

contração de camada característica de esmetogênicos convencionais inclinados e destaca a ausência de expansão térmica negativa encontrada no comportamento do tipo de Vries.<sup>130</sup>



**Figura 61.** Espaçamento da camada esmética  $d_{001}$  versus temperatura (A) e espaçamento relativo  $d/d_{AC}$  versus temperatura reduzida (B) para o composto **20b**.

O crescimento da periodicidade da bicamada não foi acompanhado pela diminuição da intensidade da estrutura da monocamada à medida que a temperatura é reduzida. A estrutura de bicamada pode ser considerada como uma fase esmética frustrada que coexiste com a estrutura de monocamada e sua formação ocorre no intervalo da fase SmA. Conforme mostrado na Figura 62, a estrutura de bicamada no regime SmA sofre uma contração de camada na transição para o regime SmC da mesma forma que foi observado para a estrutura de monocamada analisada acima. A retração para a estrutura de bicamada observada durante a transição da fase SmA para SmC apresentou o mesmo valor da estrutura de monocamada, sendo de 9,6% e inclinação molecular a 125°C de  $\theta_{XRD} = 16^{\circ}$ . O comportamento óptico da amostra, como exemplificado pela birrefringência na seção

de MOLP, parece não ser muito afetado pela simultaneidade dos domínios SmC mono e bicamada. Como esperado, a organização de bicamada e monocamada em ambas as fases se torna mais fraca quando a temperatura aumenta e tende a desaparecer na mesofase Ncib, o que é acompanhado por uma perda de birrefringência nas fases ortogonais SmA e Ncib.



Figura 62. Espaçamento da bicamada esmética d<sub>bicamada</sub> (Å) versus temperatura para o composto 20b.

A temperatura de transição de SmA para SmC não registrada por DSC (Figura 57) foi determinada por MOLP (Figura 55) e análise de DRX (Figura 61 e Figura 62). No entanto, seu valor difere em sete graus pela comparação das mudanças na birrefringência e a contração do espaçamento das camadas, no resfriamento. Enquanto a temperatura de transição para a transição SmA para SmC por MOLP foi registrada em 145 °C através das mudanças na birrefringência (Figura 55c-d), o valor para a temperatura de transição por análise de DRX foi registrado em 138 °C para estruturas de monocamada e bicamada de **20b**.

Como apontado por Giesselmann *et al.*,<sup>131</sup> as propriedades ópticas são governadas pela ordem do núcleo aromático, enquanto o DRX sonda essencialmente a ordem dos principais eixos moleculares (propriedades dependentes da eletrônica *versus* dependentes da massa), o que gera a observação geral de que os ângulos de inclinação por raios X e ângulos de inclinação óptica não coincidem. Para materiais SmC, a regra geral é que a inclinação obtida por DRX é menor que a inclinação óptica ( $\theta_{raioX} < \theta_{opt}$ ). Isso é explicado pelo fato de que a parte central da molécula, que dá a principal contribuição ao tensor dielétrico, inclina mais do que as cadeias terminais da molécula, enquanto que, no

experimento de raios X, a inclinação molecular é dada pela inclinação média de toda a molécula. Exceções são conhecidas para a mesofase esmética antiferroelétrica que possui uma torção no eixo diretor, essa fase possui blocos esméticos torcidos, ou seja, com torção de fronteira de grão (TGBCa, do inglês *antiferroelectric twist grain boundary*), onde  $\theta_{raioX} > \theta_{opt}$  foram obtidos.<sup>132</sup>

A diferença na temperatura de transição da mesofase SmA para SmC observado para **20b** pode estar relacionado com a forma como as moléculas se comportam sob análise óptica ou de difração de raios X no processo de resfriamento. Particularmente neste composto, a cadeia benzílica conectada ao 3,5-diarilisoxazol de núcleo rígido desempenha um papel significativo para o efeito de ancoragem e permite que o núcleo aromático se incline mais rapidamente do que a molécula inteira. Assim, a birrefringência localizada aproximadamente 7 °C acima da contração da camada determinada por medições de DRX é consequência da rápida resposta do núcleo rígido à luz polarizada que está passando pela amostra sob análise MOLP.

O grupo benzila fornece um espaço livre para a rotação ou inclinação do núcleo duro sem aglomeração estérica e mantém o espaçador de camada constante até 138 °C. A inserção do desenho na parte superior da Figura 63 é uma tentativa de descrever a oscilação térmica da molécula confinada em contornos esméticos. A seta no núcleo da unidade representa o eixo óptico. Enquanto a birrefringência pode ser detectada a 145°C por MOLP devido à rápida oscilação do eixo óptico, indicando a transição da mesofase SmA para SmC, o centro de massa para **20b** permanece quase invariável até 138°C devido à lentidão desse processo. Apenas a 138 °C a inclinação da molécula foi detectada por difração de raios X como uma resposta da molécula inteira, podendo induzir ao erro a atribuição correta da transição da fase ortogonal para a fase inclinada, como é visto neste caso.



**Figura 63.** O desenho representa o comportamento dos ângulos  $\theta_{X-ray} \in \theta_{opt}$  sob oscilação térmica para a molécula **20b** (A). Ângulo de inclinação  $\theta_{XRD}$  de **20b** obtido a partir de padrões de XRD durante o resfriamento (B).

Com o objetivo de obter informações sobre o nível de organização nas camadas, o comprimento de correlação  $\xi$  foi determinado por meio da equação de Ornstein-Zernike. Primeiro, o eixo x do difratograma foi convertido para a função de espalhamento Q, usando a expressão Q =  $(4\pi/\lambda)$ .sen $\theta$ . Após, o comprimento de correlação  $\xi$  foi calculado ajustando os dados ao modelo I(Q) = I<sub>0</sub>/(1+(Q-Q\_0)<sup>2</sup>· $\xi^2$ ), onde Q<sub>0</sub> é a posição do pico d<sub>001</sub> e I<sub>0</sub> sua intensidade.<sup>133</sup> De acordo com esta função, valores altos de  $\xi$  estão ligados a um pico estreito e bem definido, enquanto valores baixos de  $\xi$  são produzidos por um pico largo. O comportamento do comprimento de correlação  $\xi$  em mesógenos com núcleo curvo e taco de hóquei com resultados semelhantes foram estudados.<sup>134,135</sup>

A Figura 64 mostra as mudanças do parâmetro de correlação  $\xi$  com a temperatura, para o composto **20b**, para mono e bicamada. O valor de  $\xi$  na fase SmC para ambos os regimes permanece não muito alterado, diminuindo continuamente na mesofase SmA e na mesofase Ncib seu valor se aproxima do mínimo, com o aumento da temperatura. Em geral, o comprimento de correlação  $\xi$  variou de cerca de 60 nm a 3 nm em toda a faixa de temperatura investigada para a estrutura de monocamada. Na SmC o  $\xi$  oscila para cima e

para baixo em torno de 60 nm devido às flutuações de inclinação e ao tamanho dos aglomerados – aproximadamente 20 camadas foram correlacionadas na fase SmC. Quando a temperatura se aproxima da transição SmC para SmA, a correlação cai rapidamente e finalmente na mesofase Ncib, um pequeno traço de agrupamento pode ser encontrado, devido à presença de um ordenamento esmético<sup>136,137</sup> que pode produzir um baixo valor residual de  $\xi = 3,44$  nm. O comprimento de correlação ( $\xi$ ) para a estrutura em bicamada é em torno de 23 nm para as mesofases esméticas C e A e sua formação não foi detectada em DRX na mesofase nemática. O tamanho desta organização lamelar é cerca de um terço da estrutura da monocamada. Como pode ser visto na Figura 64, ao diminuir a temperatura, o parâmetro  $\xi$  aumentou a partir das mesofases Ncib $\rightarrow$ SmA $\rightarrow$ SmC. Verificou-se que para a fase Ncib aproximadamente uma camada estava correlacionada enquanto que para a fase SmA 5 a 9-10 camadas estavam em correlação, e na fase SmC



Figura 64. Dependência do comprimento de correlação ( $\xi$ ) com a temperatura para mono e bicamada, calculado a partir da difração de raios X para 20b.

Na tabela a seguir encontram-se os valores calculados do comprimento de correlação (ξ) para monocamada e bicamada em cada temperatura.

T (°C)	$T-T_N$ (°C)	$\xi$ monocamada (nm)	ξ bicamada (nm)
125	-37	56	23
128	-34	67	24
130	-32	56	23
132	-30	68	24
134	-28	58	23
136	-26	60	23
138	-24	58	23
141	-21	56	23
143	-19	57	23
145	-17	57	22
147	-15	57	24
149	-13	43	14
153	-9	38	10
157	-5	14	
160	-2	6.0	
165	3	3.0	

**Tabela 6.** Comprimento de correlação ( $\xi$ ) para o CL **20b**.

#### 4.3.4 Análise de Difração de Raios X de Monocristal

Apenas cristais do composto **20a** cristalizados em solução de etanol foram coletados e adequados para análise de difração de raios X de monocristal. Os parâmetros estruturais como distância e ângulos de ligação e ângulos de torção para o isoxazol **20a** foram adquiridos. A estrutura molecular do **20a** é representada pelo diagrama ORTEP (*Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*), com elipsoides térmicos desenhados no nível de probabilidade de 40% (Figura 65). Tabelas cristalográficas completas serão depositadas no *Cambridge Crystallographic Data Center*.

Dados do monocristal **20a** mostraram que ele pertence ao sistema monoclínico com o grupo espacial P 21/n e dimensões de célula de a = 19,677(3) Å, b = 5,4845(6) Å e c = 22,863(3) Å. Na fase cristalina, as moléculas de **20a** são levemente inclinadas com constante de rede  $\beta$  = 94,869(2)°. A Figura 65 descreve o ORTEP e as vistas em perspectiva, as moléculas de **20a** em suas células unitárias são empilhadas de maneira antiparalela formando uma camada 2D ao longo do eixo *b*. As camadas em **20a** são compostas por pilhas de moléculas com inversão de posição atômica dos heteroátomos N e O no anel isoxazol. O grupo benzila impede que as moléculas nas pilhas sejam associadas por interações de empilhamento  $\pi$ . A distância face a face é superior a 5,0 Å entre os anéis de benzeno e a distância do átomo de hidrogênio em H – C15 com o nitrogênio N1 – O2 é 2,702 Å assim como o átomo C15 com o nitrogênio N1 – O2 é de 3,544 Å. Os ângulos selecionados para C15-C16-C17, C14-C15-C16 e C15-C14-C11 são 121,7(2)°, 104,7(2)° e 129,2(2)°, respectivamente, relacionados ao anel isoxazol.

Ângulos de torção também foram escolhidos para correlacionar com o comportamento da camada conforme observado nos dados de difração de raios X presentes neste estudo. Os ângulos diedros entre N1-C14-C11-C12 e O2-C16-C17-C22 para o anel isoxazol e C8-O1-C7-C1, O1-C7-C1-C6 e O1-C7-C1-C2 para o grupo benzila são  $-19,9(3)^{\circ}$ ,  $18,1(3)^{\circ}$ ,  $-176,5(2)^{\circ}$ ,  $63,8(3)^{\circ}$  e  $-117,5(3)^{\circ}$ , respectivamente. Particularmente importantes são os ângulos de torção dos grupos arila conectados ao anel isoxazol e do grupo benzila terminal. O anel isoxazol desvia-se da planaridade dos grupos arila nos átomos C14 e C16 em  $-19,9(3)^{\circ}$  e  $18,1(3)^{\circ}$ , respectivamente, e esta ligeira torção observada na porção 3,5-diarilisoxazol permite alguma interação atrativa entre a ligação N-O de alta polarização e átomos de hidrogênio e carbono na ligação H – C15, através da curta distância calculada entre N – O e H – C15 como mencionado acima, o que favorece o empacotamento anisotrópico nas mesofases por interações de cargas elétricas parciais.

O grupo benzila terminal também merece ser discutido no contexto do empacotamento na fase cristalina e nas mesofases. Os ângulos diedros das ligações O1-C7-C1-C2 e O1-C7-C1-C6 são – 117,5(3)° e 63,8(3)°, respectivamente. Isso significa que no empacotamento da fase cristalina, que emerge durante o processo de cristalização, a benzila e o grupo arila ligado no átomo de carbono C14 do isoxazol são torcidos, o que impede a coplanaridade total na fase cristalina. Uma vista lateral do eixo *b* na célula unitária mostra o empacotamento molecular cabeça-cauda e a interdigitação parcial com a distância molecular de 34,906 Å para os dímeros interdigitados (Figura 65a). A vista em perspectiva na Figura 65b ao longo do eixo *a* mostra que o grupo benzila e a porção 3,5-diarilisoxazol estão inclinados cerca de 45° do eixo *c*, movendo camada por camada ocorre a inversão de moléculas no empacotamento no modo espinha de peixe para ajustar o núcleo formado pelo 3,5-diarilisoxazol e o grupo terminal benzila.



**Figura 65.** ORTEP (topo), gráfico da estrutura molecular interdigitada (a) e empacotamento espinha de peixe (b) do composto **20**<sup>a</sup>. Os elipsoides foram desenhados com 40% de probabilidade.

#### 4.3.5 Cálculos teóricos

Os cálculos teóricos foram realizados pelo professor Paulo Gonçalves, do Instituto de Química/UFRGS. A otimização da geometria por DFT e a varredura relaxada (*relaxed scan*) da hipersuperfície foram realizadas usando o funcional híbrido CAM-B3LYP<sup>138</sup> em conjunto com a base 6-31G(d) definida em fase gasosa. Os efeitos do solvente foram incluídos com formalismo IEF-PCM<sup>139</sup> juntamente com THF ( $\epsilon$ =7,43) com o objetivo de avaliar as possíveis mudanças no perfil energético da reação. Os efeitos do solvente foram considerados no mesmo nível da teoria realizando cálculos de otimização de energia e cálculos de frequência para caracterizar os pontos estacionários. Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 16.<sup>140</sup> Uma varredura relaxada foi realizada para o composto **20b**, usando o método CAM-B3LYP/6-31G(d) para encontrar possíveis confôrmeros. A varredura da superfície de energia potencial foi realizada com o ângulo diedro C1-C7-O1-C8 (Figura 66) girando 10 graus na faixa de 0-360 graus com o congelamento da coordenada C2-C1-C7-O1, e posteriormente, foi feita uma varredura neste diedro, também de 10 graus na faixa de 0-360 graus. O resultado obtido é a
hipersuperfície de energia potencial desses dois ângulos conforme mostrado na Figura 66, onde as coordenadas de varredura são SC1 e SC2 correspondem aos ângulos diedros C1-C7-O1-C8 e C2-C1-C7-O1.

O vale mais profundo nesta hipersuperfície corresponde ao confôrmero mais estável com ângulo diedro C1-C7-O1-C8 de -81,55° e -21,92° para a torção C2-C1-C7-O1. No topo desta hipersuperfície localiza-se o confôrmero de maior energia tendo o ângulo diedro C1-C7-O1-C8 de 94,86° e 90,64° para a torção C2-C1-C7-O1. Essas conformações são separadas por 5,66 kcal/mol. O comprimento molecular e o dipolo foram selecionados para as conformações mais estável e mais estendida, representadas na Figura 66. O ângulo de torção do grupo benzila reduz o comprimento (L) do eixo molecular de 33,45 Å para 29,82 Å, assim como o dipolo tem seu valor reduzido pela metade. A redução do comprimento molecular, bem como do valor do dipolo, transforma a conformação "linear" em uma conformação dobrada em fase gasosa. No arranjo dobrado, o grupo benzila terminal está posicionado quase paralelo à orientação do dipolo, o que atenua o dipolo total para a molécula 20b. A distribuição de carga anisotrópica é alterada de linear para conformação dobrada impulsionada pelo arranjo preferencial das ligações C8 – O1 – C7 que favorece as interações intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  do grupo benzila face a face de uma camada para outra camada, favorecendo assim a formação de clusters com alta correlação de comprimento a longa distância ( $\xi \sim 60$  nm), a formação de organização de mono e bicamadas nas fases esméticas A e C, bem como na fase Ncib. Além disso, conforme discutido nos parágrafos anteriores usando a análise de DRX, o espaçamento de camada d<sub>001</sub> determinado na mesofase SmA é de 32,72 Å, sendo inferior ao valor teórico obtido para a conformação linear (33,45 Å). A redução na espessura da camada para o arranjo ortogonal na mesofase SmA, após resfriamento em comparação com o comprimento molecular para conformação linear é novamente um ajuste da organização cabeça-cauda na mesofase SmA através do processo rotacional ao longo do eixo molecular para maximizar as interações anisotrópicas entre o grupo benzila terminal e o dipolo localizado na unidade do diarilisoxazol.

A projeção de Newman usando o ângulo diedro C1-C7-O1-C8 de -81,55° e -171,55° para conformação dobrada e linear (Figura 66), respectivamente, indica que a estabilização do arranjo dobrado vem da doação eletrônica do orbital não ligante (*n*) contendo o par de elétrons isolados do átomo de oxigênio para o orbital antiligante da ligação C7 – C1, ( $n \rightarrow \sigma^*_{C7-C1}$ ). Para o arranjo linear, ocorre a doação do orbital não

ligante (*n*) ao orbital antiligante de H – C7 ( $n \rightarrow \sigma^*_{C7-H}$ ). Assim, o nível populacional a favor da conformação dobrada é determinado pelo efeito estereoeletrônico envolvendo a transferência de polarização do oxigênio com o par de elétrons não compartilhado (orbital não ligante, *n*) para o orbital receptor antiligante em arranjo quase antiperiplanar.<sup>141</sup> No canto inferior direito da Figura 66, duas projeções de Newman destacam a estabilização de confôrmeros envolvendo o orbital não ligante *n* e o antiligante  $\sigma^*_{C7-C1}$  ou  $\sigma^*_{C7-H}$ , que favorece a conformação dobrada devido à melhor estabilização eletrônica envolvendo o orbital receptor C7- C1 em vez de C7-H. Os cálculos teóricos fornecem uma pista de como a forma molecular e os valores de dipolo nos ajudam a correlacionar o comportamento mesomórfico e a análise de DRX discutida acima.



Figura 66. Hipersuperfície, conformação mais estendida e mais estável e dois diedros C1-C7-O1-C8 selecionados do composto 20b em conformação dobrada e linear, respectivamente. À direita, perspectiva de Newman para confôrmeros dobrados e lineares para 20b mostrando os ângulos diedros relevantes entre os átomos de carbono C8 – C1.

## 4.3.6 *RMN de <sup>7</sup>Li*

Para investigar ainda mais o efeito do grupo benzila terminal na organização lamelar nas fases SmC e SmA e no aglomerado cibotático que permeia a fase nemática, um experimento de ressonância magnética nuclear de lítio (RMN <sup>7</sup>Li) foi realizado. O fenômeno está relacionado ao fato de que a região de carga negativa do quadrupolo de um anel aromático pode interagir favoravelmente com espécies de carga positiva; um efeito particularmente forte é observado com cátions de alta densidade de carga<sup>142</sup> ou ligação CH.<sup>143</sup> Uma das interações cátion- $\pi$  mais estudadas envolve a ligação entre um sistema  $\pi$  aromático e um metal alcalino, no contato de van der Waals com o anel aromático, a saber definida como interação íon- $\pi$  e geralmente centrada no topo da face  $\pi$ .<sup>144</sup>

Nos parágrafos anteriores o comportamento mesomórfico discutido na fase condensada (fases esméticas e Ncib) o grupo benzila desempenhou uma função essencial na natureza e estabilidade das mesofases. Para confirmar a interação de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre o grupo benzílico terminal das moléculas **20a** e **20b** e a importância deste grupo na organização molecular das mesofases, foram preparadas soluções do isoxazol **20b** com diferentes concentrações de LiCl. Essas misturas foram submetidas à análise de RMN de <sup>7</sup>Li para observar se haveria um deslocamento do pico do lítio devido à interação com o anel aromático descrito na Figura 67.



Figura 67. Interação do íon de lítio com o anel aromático.

O espectro de RMN de <sup>7</sup>Li foi registrado à temperatura ambiente para uma solução padrão de LiCl em THF contendo um capilar de D<sub>2</sub>O como referência interna e para quatro soluções preparadas com 0,01 mmol do composto **20b** em 1 mL de THF e adicionados 5,0; 3,0; 1,0 e 0,5 equivalentes de LiCl em relação ao número de mols de **20b**. A solução padrão de LiCl em THF foi configurada como o pico de ressonância de referência do cátion lítio a 0,500 ppm<sup>145</sup> e os espectros de RMN de <sup>7</sup>Li de **20b** com variação da concentração de LiCl foram registrados. Os espectros de RMN de <sup>7</sup>Li podem

ser vistos na Figura 68, onde no topo da figura está o espectro da amostra de referência de LiCl (0,500 ppm) e outros espectros registrados correspondem às soluções de **20b** com concentração variável de LiCl.

A espectroscopia de RMN de <sup>7</sup>Li demonstrou a capacidade do grupo benzila de coordenar íons de lítio, conforme pode-se observar na Figura 68, em comparação com o sinal do íon de lítio livre, houve um deslocamento em todas as soluções com o isoxazol, sendo que o maior deslocamento foi da solução com menos LiCl, de 0,500 ppm para 0,417 ppm ( $\Delta\delta$  = -0,083 ppm) na parte inferior da Figura 68. Isso mostra que está acontecendo uma blindagem do núcleo de lítio com os elétrons do sistema  $\pi$ .



**Figura 68.** Espectros de RMN de <sup>7</sup>Li do isoxazol **20b** com diferentes quantidades de LiCl e a solução referência de LiCl.

#### 4.3.7 Modelo para estrutura das fases esméticas

O modelo de organização molecular considerando os dados apresentados neste trabalho é apresentado na Figura 69 e Figura 70. Conforme discutido anteriormente, a análise de DRX para **20b** apresentou picos de difração que estão associados à fase nemática cibotática (Ncib), e fases monocamadas SmA e SmC. Após o resfriamento e uma vez dentro do ambiente SmA, a organização da bicamada foi observada por picos de reflexão extra à esquerda do pico de reflexão de primeira ordem da fase SmA. Esta organização permanece após o resfriamento no ambiente da fase SmC. O comprimento de correlação ( $\xi$ ) ao longo da camada normal na fase Ncib aumentou à medida que se aproximou da transição de fase Ncib-SmA, e aumentou ainda mais na fase de transição SmA-SmC. O valor de  $\xi$  foi estimado como 33,9 Å a 165 °C (Ncib), 430 Å a 149 °C (SmA), 570 Å de 145 °C a 138 °C (SmA) e cerca de 600 Å na mesofase SmC.

As interações  $\pi$ - $\pi^{146}$  e as interações CH/ $\pi^{147}$  no grupo benzila terminal em **20a** e **20b** são responsáveis pelas interações intercamadas e intracamadas no ordenamento cibotático. O arranjo antiparalelo proposto para moléculas com orientação alternada dos núcleos aromáticos é reforçado pelos dados de raio X de monocristal do **20a**, mostrando que as moléculas no sistema monoclínico são levemente inclinadas e o empacotamento molecular é cabeça-cauda e arranjo com interdigitação parcial das moléculas. Nas mesofases, as estruturas monoméricas são mantidas pela interação CH/ $\pi$  que favorece a difusão lateral, e as interações  $\pi$ - $\pi$  também favorecem a difusão longitudinal intercamadas das moléculas, e o resultado é o comprimento de correlação de grande valor (~600 Å) para estrutura de monocamada.

As forças de empacotamento associadas ao arranjo monomérico das moléculas de **20b** na mesofase, também são responsáveis pelo aparecimento das estruturas diméricas com comprimento de correlação de cerca de 230 Å. Nesse sentido, há algum grau de frustração para as moléculas de **20b**, uma vez que elas podem existir como estruturas de monocamada ou bicamada nas mesofases SmA e SmC, ambas sendo impulsionadas pelas interações CH/ $\pi$  e  $\pi$ - $\pi$ , respectivamente.



Figura 69. Proposta de modelo de organização monocamada na fase SmA para 20b, e as correlações intracamada e intercamada.

A evolução da estrutura cibotática para estrutura de mono e bicamada prevista para **20b** é delineada em quatro quadros da Figura 70. No quadro A, os domínios cibotáticos permeiam a mesofase nemática, mantendo alguma ordem posicional curta nesses domínios, que se transformam durante o resfriamento em estruturas de monocamada bem definidas (SmA<sub>1</sub>) no quadro B. O quadro C é uma representação do crescimento da estrutura de bicamada (SmA<sub>2</sub>) que permeia a mesofase de monocamada SmA, espera-se que a difusão longitudinal favoreça a migração de moléculas através do arranjo molecular interdigitado intermediário indetectável SmA<sub>d</sub>. Uma vez formados, esses arranjos moleculares coexistem nas mesofases SmA e SmC, conforme ilustrado no quadro D, mostrando comprimento de correlação de ~ 600 Å e 230 Å, respectivamente para as mesofases SmA<sub>1</sub> e SmA<sub>2</sub>.



Figura 70. Modelo de organização molecular para: (A) mesofase nemática com domínios esméticos; (B) organização em monocamada com orientação cabeça-cauda para SmA; (C) SmA<sub>1</sub>: monocamada, SmA<sub>d</sub>: interdigitada, SmA<sub>2</sub>: bicamada; (D) SmA<sub>1</sub> monocamada com domínios de bicamada SmA<sub>2</sub>.

## 4.4 MISTURAS EUTÉTICAS DE ISOXAZÓIS

A mistura de diferentes cristais líquidos é uma técnica comum para adequar suas propriedades a aplicações específicas. A maioria das aplicações práticas de cristais líquidos requerem propriedades eletro-ópticas e físicas que podem ser obtidas apenas pela formulação de misturas multicomponentes de cristal líquido. Em particular, a mistura de dois mesógenos bastante diferentes um do outro pode alterar fortemente as características e até o tipo de mesofase das misturas em comparação com os compostos puros. O estudo dessas misturas é importante para o desenvolvimento de novas tecnologias e também no entendimento da natureza e características de vários tipos de interações moleculares envolvidas na formação e extinção das mesofases.

Para um sistema binário, a relação dos compostos na mistura eutética pode ser estimada a partir das curvas teóricas de fusão dos dois compostos, para traçar essas curvas geralmente utiliza-se uma expressão termodinâmica clássica do tipo van't Hoff, chamada de Schroeder-van Laar. Essa equação tem sido usada por muitos anos para calcular misturas eutéticas idealizadas, este cálculo assume que cada componente em uma mistura atua essencialmente como uma impureza na redução do ponto de fusão do outro componente, mas sem interações intermoleculares. Usando regras de seleção especiais para a combinação de cristais líquidos, é possível obter muitas misturas nas quais o ponto de fusão observado está próximo do valor eutético calculado. No entanto, em muitos outros casos, os componentes selecionados não se comportam próximos da idealidade, de modo que a mistura dos cristais líquidos tem um ponto de fusão consideravelmente maior do que o da mistura eutética calculada.<sup>148</sup>

Neste capítulo está descrito o método utilizado para determinar as composições eutéticas de misturas binárias e suas temperaturas de fusão teóricas, e comparar com as temperaturas experimentais. As misturas foram preparadas utilizando o isoxazol **20b** investigado no capítulo 4.2 como um dos componentes. As composições eutéticas das misturas foram estimadas usando a equação de Schroeder-van Laar (6), em que  $\Delta H_1$  e  $T_1$  são correspondentes a entalpia e a temperatura de transição do cristal para a mesofase do composto puro, respectivamente, e R a constante universal dos gases.

$$\ln(\mathbf{x}_1) = \frac{\Delta H_1}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_e}\right) \tag{6}$$

Primeiramente, a equação de Schröder-van Laar é resolvida para a temperatura  $T_e$  para cada fração molar de cada componente da mistura individualmente, como **20b** e o isoxazol **VI** que constituem a mistura **M06**, gerando um gráfico conforme exemplificado na Figura 71. Para um sistema binário ideal, a temperatura eutética teórica ( $T_e$ ) e a fração molar ( $x_e$ ) que determina a composição da mistura eutética é obtida no ponto de intersecção das duas curvas.



**Figura 71.** Curvas geradas a partir das temperaturas T<sub>e</sub> para cada fração molar, obtidas pela equação de Schröder-van Laar para os dois componentes da mistura **M06**.

Para obter valores com maior exatidão também foi utilizada a análise numérica. Foi construído um sistema de equações 3 x 3 no ambiente computacional do programa Maple 17, usando a equação de Schroeder-van Laar para cada componente da mistura e a restrição  $x_1 + x_2 = 1$ . Os valores de  $x_e$  e T<sub>e</sub> obtidos numericamente foram verificados graficamente ao identificar a intersecção das curvas geradas a partir da equação de Schroeder-van Laar dos componentes individuais da mistura, adotando como restrição a soma das frações molares ser igual à unidade.



Figura 72. Ajuste da curva para construir um diagrama de fases teórico da mistura M06 com o ponto eutético.

Então, as quantidades de cada composto foram calculadas através das massas molares e pesadas. Após preparar as misturas, todas foram observadas no microscópio (MOLP) e encaminhadas para análise de DSC. Na

**Tabela 7** estão apresentadas as estruturas dos componentes das misturas, suas massas molares, as temperaturas e entalpias de fusão individuais e as temperaturas teórica (Maple 17) e experimental (DSC e MOLP) do ponto de fusão da mistura eutética. **Tabela 7.** Estruturas químicas dos componentes das misturas, suas massas molares (g/mol), temperaturas de fusão (°C), entalpia (kJ/mol), temperaturas de fusão teórica e experimental das misturas (°C).

Cód.	Estrutura	Massa Molar (g/ mol)	T Fusão (°C)	ΔH (kJ/ mol)	Te calc. (°C)	Te DSC/ MOLP (°C)
M01		643,9	151,7	27,2	2 109,9	105,3/ 115-120
	Ref.149	483,6	130,5	35,1		
M02	$\begin{array}{c} S & H \\ C_{8}H_{17}O \\ Ref. 150 \\ \end{array}$	870,7	165,2	35,3	117,0	128,7/ 144-155
		483,6	130,5	35,1		
M03	$\begin{array}{c} & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ &$	868,7	186,1	43,5	123,6	128,8/ 134-172
	0 20b	483,6	130,5	35,1		
M04	$Ref.^{151}$	311,2	129,9	19,3	97,6	114,5/ 118-120
		483,6	130,5	35,1		

Cód.	Estrutura	Massa Molar (g/ mol)	T Fusão (°C)	ΔH (kJ/ mol)	Te calc. (°C)	Te DSC/ MOLP (°C)
M05		311,2	148,5	26,4	108,4	123,7/ 126
	Ref.151	483,6	130,5	35,1		
M06	$F \xrightarrow{F} VI$	401,2	135,5	27,2	104,3	116,2/ 119-121
	Ref.151	483,6	130,5	35,1		

Durante as análises no microscópio, as misturas foram aquecidas e resfriadas para observar as mudanças físicas das substâncias em busca de identificar visualmente possíveis mesofases, mudanças na birrefringência e pontos de fusão e clareamento. Nas figuras a seguir estão apresentadas as imagens obtidas para cada mistura.



Figura 73. Micrografias observadas na fusão do material M01 heterogêneo com a coexistência de líquido com sólidos dispersos. No resfriamento, observa-se a formação dos domínios estrelares e com o resfriamento abaixo de 120 °C, a mesofase SmA com textura focal cônica foi observada.

Para a mistura **M01** observou-se um ponto de fusão na faixa de 115 °C a 120 °C, com a coexistência de uma fase líquida com uma fase cristalina. Na temperatura de 180 °C, todo o sólido observado em domínios dispersos pelo líquido fundiu, formando uma única fase líquida. Essa mistura não apresentou um ponto eutético, como foi analisado pela microscopia. A presença da fase líquida coexistindo com sólidos dispersos a partir de 120 °C, no aquecimento, indica uma segregação ou incompatibilidade das duas substâncias. A temperatura observada corresponde a fusão do **20b** com regiões de sólido disperso do composto **I**, pois a presença desse composto diminui o PF do **20b**. No resfriamento, observou-se a formação de domínios estrelares, que com o resfriamento contínuo surgiram as estruturas focal-cônicas da mesofase SmA.



Figura 74. Micrografias da amostra M02, mostrando a fusão parcial do material na faixa de 144-149 °C (esquerda) e mesofase SmA com textura focal-cônica no resfriamento (direita).

A amostra **M02** apresentou um comportamento heterogêneo na fusão, similar à mistura anterior. Na faixa de 144-149 °C, parte do material fundiu e um material residual de fundo cinzento permaneceu sólido até 155 °C, a partir dessa temperatura toda a amostra apresentou apenas a fase líquida. No resfriamento, parte do material cristaliza na forma de longas agulhas que se aglomeram para formar esferulitas. A redução da temperatura da amostra permitiu a visualização da mesofase SmA com a textura focal-cônica.



Figura 75. M03 (A) Coexistência de fases líquidas e sólidas durante o aquecimento a 158 °C, (B) No resfriamento, em 151 °C, formação da mesofase SmA com a textura focal-cônica.

A amostra **M03** mostrou um comportamento heterogêneo durante a análise térmica na fusão, ficando ainda mais claro a segregação e incompatibilidade das moléculas pela natureza química e seus dipolos. Em 134 °C um dos componentes sólidos fundiu e uma textura acinzentada permaneceu sólida até a temperatura de aquecimento de 172 °C, a

partir da qual toda a amostra tornou-se líquida. No resfriamento observou-se a textura focal-cônica para SmA.



Figura 76. Formação dos cristais no resfriamento de M04 em (A) 113 °C e (B) 105 °C.

Para a mistura **M04** observou-se o ponto de fusão na faixa de temperatura de 118 °C a 120 °C, e como temperatura de cristalização a faixa de 105 °C a 113 °C, ocorrendo a formação de agulhas, porém nenhuma mesofase.



**Figura 77.** (A) Fase cristal e (B-D) evolução da mesofase nemática no resfriamento de **M05** (111 °C, 110 °C e 109 °C).

A microscopia identificou para a mistura **M05** o ponto de fusão de 126 °C e a temperatura de cristalização de 98 °C. Foi detectada a presença de mesofase nemática durante o resfriamento na faixa de temperatura 135°C-98 °C, com a característica textura *schlieren*.



Figura 78. M06 (A) Textura da mesofase nemática obtida no resfriamento em 106 °C.(B) Transição da mesofase nemática para a fase cristalina em 96 °C.

Para a mistura **M06** o ponto de fusão prático foi entre 119-121 °C. Foi detectada a presença de mesofase nemática durante o resfriamento, na faixa de 123 °C-96 °C.

## **5** CONCLUSÕES

Na busca por novos cristais líquidos, as sínteses e caracterizações de novas moléculas contendo o núcleo 3,5-difenilisoxazol foram descritas. Os heterociclos isoxazolinas foram obtidos utilizando a reação de cicloadição (3+2) 1,3-dipolar, a qual se mostrou eficiente e regiosseletiva. Através da reação de oxidação mediada por MnO<sub>2</sub>, as isoxazolinas foram convertidas nos respectivos isoxazóis com êxito. Também foram realizadas reações de oximação, alquilação, desproteção e hidrólise.

O primeiro objetivo concluído foi a síntese de 3,5-difenilisoxazóis com uma cadeia semiperfluorada como substituinte (cauda) e com um grupo alquila (espaçador) e um grupo polar terminal na outra extremidade. As estratégias adotadas permitiram que todos os intermediários, desde o benzaldeído **3** até o diol final **13**, apresentassem mesofases

esméticas. Confirmando que as cadeias longas semiperfluoradas tem uma grande influência na organização molecular, tendo papel fundamental na indução de mesofases.

Foi possível demonstrar e confirmar a importância da cadeia longa fluorada para induzir mesofases em moléculas com outras características que geralmente dificultam o aparecimento de propriedades líquido-cristalinas. Devido à fluoração da cadeia alquílica dos mesógenos, a diferença das densidades de energia coesiva (CED) e, consequentemente, o  $\Delta\delta$  entre os segmentos aumentou, favorecendo a segregação e organização em mesofases em camadas. Considerando que todos os intermediários e o produto final apresentaram mesofases esméticas, o caráter anfifílico induzido pelas cadeias fluoradas é um fator importante a ser considerado no planejamento de estruturas de cristal líquido.

Na segunda rota sintética realizada obteve-se os isoxazóis contendo um grupo benzila ligado ao anel aromático da posição 3 do heterociclo O comportamento mesomórfico discutido para os ILCs **20a** e **20b** foi guiado pela interação CH/ $\pi$  (intracamada) e  $\pi$ – $\pi$  (intercamada) que favorece a difusão lateral e a difusão longitudinal das moléculas, respectivamente, para produzir os aglomerados cibotáticos na fase nemática (Ncib) e arranjo de monocamada e bicamada nas mesofases SmA e SmC. Interações intracamadas e intercamadas desempenharam um papel fundamental para estabelecer a correlação de longo alcance normal à camada, determinada pelo comprimento de correlação  $\xi$ . Cálculos teóricos mostraram que a população de confôrmeros é dominada principalmente pela conformação dobrada, que pode ser usada para racionalizar a formação da estrutura de bicamada determinada pela análise de DRX. A conformação linear com estabilidade intermediária contribuiu menos para o nível populacional de **20b**. A disposição cabeçacauda foi assumida para o arranjo molecular em Ncib e mesofases SmA e SmC, considerando os dados coletados de DRX de monocristal para **20a**.

Demonstrou-se com sucesso que o glicerol e seus derivados são grupos interessantes para preparar moléculas anisométricas que respondem ao estímulo térmico, conforme evidenciado pelos cristais líquidos finais apresentados aqui. O resultado mais significativo obtido e que chama a atenção é que após a hidrólise do grupo *solketal*, o isoxazol **23** com substituinte na posição 3 do heterociclo terminado em 1,2-diol apresentou uma mesofase colunar substituindo a mesofase SmC, observada quando o glicerol foi inserido na outra extremidade da molécula. Enquanto para os ILCs terminados em cetal, mesofases esméticas foram detectadas em ambas as posições terminais das cadeias alquílicas. Este resultado mostra que a posição dos substituintes em relação ao

anel heterocíclico altera significativamente o comportamento mesomórfico dos cristais líquidos.

Tendo em vista a importância das misturas de cristais líquidos para a maioria das aplicações, neste último projeto foi realizado um estudo preliminar onde apresentou-se um método para estimar as proporções de misturas eutéticas de compostos utilizando a equação de Schröder-van Laar. Foram preparadas 6 misturas, utilizando sempre como um dos componentes o isoxazol **20b**, que foram analisadas por MOLP e DSC. Essas misturas não apresentaram um ponto eutético conforme o calculado, algumas apresentaram claramente a coexistência de uma fase líquida e uma cristalina, indicando a incompatibilidade das duas substâncias. Certificou-se assim que não somente a semelhança nos valores de entalpia de fusão é necessária, mas também a semelhança estrutural e dos grupos polares dos componentes.

## **6** EXPERIMENTAL

#### 6.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram obtidos em espectrômetros Varian Inova 300, Varian VNMRs 300 e Bruker Avance 400 (Instituto de Química – UFRGS). Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno para os espectros de RMN de <sup>1</sup>H, e em relação ao CDCl<sub>3</sub> para os espectros de RMN de <sup>13</sup>C. Colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, sl = sinal largo, d = dubleto, dd = duplo dubleto, dt = duplo tripleto, ddt = duplo dubleto de tripleto, t = tripleto, q = quadrupleto, m = multipleto), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (*J*) expressa em Hertz (Hz).

## 6.2 ANÁLISES TÉRMICAS

O comportamento térmico dos produtos obtidos foi observado em um microscópio óptico modelo Olympus BX 41 acoplado a uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP-90 F 982 T, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. As análises de DSC foram realizadas em um aparelho DSC Q20 fabricado pela *TA Instruments*, utilizando-se gás nitrogênio ultrapuro com vazão de 50 mL/min e taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, sem isotermas, utilizando panelas *Tzero Aluminium Hermetic*, no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT - UFRGS).

## 6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

#### 6.3.1 DRX de pós com aquecimento

As medidas de DRX foram realizadas usando um difratômetro Rigaku Ultima-IV com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm) operando a 40 KV e 25 mA. Uma varredura contínua  $\theta/\theta$  foi aplicada na faixa de 1 a 30 graus a 2 $\theta$  com variação angular de 0,02 para coleta de dados. O padrão de DRX foi coletado da fase isotrópica (180°C) para a fase cristalina à temperatura ambiente. Todas as medições foram registradas após um tempo de espera de cinco minutos antes de iniciar a coleta dos dados de DRX para reduzir os gradientes de temperatura. As posições dos picos 2 $\theta$  foram definidas usando o ajuste de Lorentz e aplicadas à conhecida equação de Bragg ( $\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$ ) para calcular a distância entre cada plano cristalino adjacente (espaçamento d).

#### 6.3.2 Comprimento de correlação ( $\xi$ )

O comprimento de correlação ao longo da camada normal ( $\xi$ ) para **20b** foi determinado como segue. Primeiramente, os valores de 2 $\theta$  dos difratogramas coletados durante as mesofases nemáticas e esméticas foram utilizados para o cálculo da função de espalhamento Q, de acordo com a equação  $|Q| = 4\pi \text{sen}\theta/\lambda$ , onde  $\lambda$  é a radiação Cu-K $\alpha$  utilizada. Tendo calculado o valor Q, os valores de intensidade para cada pico de difração no espaço recíproco foram plotados em relação ao parâmetro Q (para os picos relacionados à organização de monocamada e bicamada) usando a expressão de Ornstein-Zernike.

Os picos de difração foram ajustados usando a função Lorentziana descrita pela expressão de Ornstein-Zernike  $I(q) = I_0/(1+(Q-Q_0)^2 \cdot \xi^2)$ , onde  $I_{(Q)}$  é a intensidade,  $Q_0$  é a posição do pico e  $I_0$  é sua intensidade e  $\xi$  o fator de correlação. Os valores dos três parâmetros do modelo ( $Q_0$ ,  $I_0$  e  $\xi$ ) foram obtidos por meio de modelos de regressão não

linear escritos no software GraphPad Prism 9.2. Os valores de  $\xi$  para **20b** monocamada e bicamada estão descritos na Tabela 6.

#### 6.3.3 DRX de monocristal

As análises de difração de raios X para o composto **20a** foram realizadas com um difratômetro Bruker APEX II DUO usando radiação Mo-Kα monocromática de grafite, à temperatura de 200(2) K. As imagens foram gravadas por varreduras phi e ômega usando o software APEX2. Todos os dados foram corrigidos para Lorentz, efeitos de polarização e para absorção. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos e refinadas aplicando o método dos mínimos quadrados de matriz completa no método F2 usando os softwares SHELXS97 e SHELXL2014, respectivamente. As imagens de ORTEP foram desenhadas usando o software PLATON e Mercury. Todos os átomos não hidrogênio foram refinados com parâmetros de deslocamento anisotrópicos. Os átomos de hidrogênio aromáticos foram colocados em suas posições idealizadas com distâncias de 0,95 Å. Tabelas cristalográficas completas para o composto **20a** serão depositadas no *Cambridge Crystallographic Data Center* como publicação suplementar. Cópias dos dados podem ser obtidas gratuitamente na página inicial do CCDC em <u>www.ccdc.cam.ac.uk</u>.

## 6.4 CÁLCULOS TEÓRICOS

A otimização da geometria DFT e a varredura relaxada da hipersuperfície foram realizadas usando o funcional híbrido CAM-B3LYP em conjunto com a base 6-31G(d) configurada em fase gasosa. Os efeitos do solvente foram incluídos com formalismo IEF-PCM juntamente com THF ( $\varepsilon$ =7,43) com o objetivo de avaliar as possíveis mudanças no perfil energético da reação. Os efeitos do solvente foram considerados no mesmo nível da teoria realizando cálculos de otimização de energia e cálculos de frequência para caracterizar os pontos estacionários. Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 16. Uma varredura relaxada foi realizada para o composto **7b**, usando o método CAM-B3LYP/6-31G(d) para encontrar possíveis confôrmeros.

#### 6.5 PREPARAÇÃO DO ALDEÍDO

Em um frasco de schlenk flambado e sob atmosfera inerte foram adicionados o 4hidroxibenzaldeído 1 (1,0 mmol), o iodeto de 3-(perfluoroctil)propila 2 (1,5 mmol), o carbonato de potássio anidro ( $K_2CO_3$ - 2,2 mmol) e DMF seco (7 mL). A reação ficou sob agitação a 60 °C por 18h. Então éter etílico (40 mL) foi adicionado e a suspensão filtrada. Sais foram lavados com éter etílico (3 x 30 mL) e o solvente evaporado. A purificação do produto 3 foi feita através de recristalização em hexano.



**4-(3-(Perfluoroctil)propiloxi)benzaldeído (3):** Sólido branco; Rendimento: 98%; Temperaturas de transição: Cr 54,7 °C SmX 59,4 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 9,92$  (s, 1H); 7,87 (m, 2H); 7,03 (m, 2H); 4,16 (t, 2H, J = 5,9 Hz); 2,36 (m, 2H); 2,18 (m, 2H); <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 190,7$ ; 163,5; 132,0; 130,2; 114,7; 66,6; 27,8; 20,4.

#### 6.6 SÍNTESE DAS OXIMAS

Em um balão monotubulado foram colocados 1,0 mmol do aldeído, previamente preparado (**3**) ou aldeído comercial (**15**), e o cloridrato de hidroxilamina NH<sub>2</sub>OH·HCl (1,0 mmol) dissolvidos em EtOH (4 mL). Após, foi adicionado o acetato de sódio (AcONa – 1,0 mmol) dissolvido em água destilada (2 mL). A reação foi deixada sob refluxo por aproximadamente 1 h. Após a concentração do solvente, colocou-se as oximas **4** e **16** na geladeira e os cristais formados foram filtrados e lavados com água destilada gelada, enquanto a oxima **4a**, que é líquida, foi extraída com diclorometano, seca com sulfato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e o solvente removido no evaporador rotatório.



(*E*)-4-(3-(Perfluoroctil)propiloxi)benzaldeído (4): Sólido branco; Rendimento: 99%; Temperaturas de transição: Cr 104,3 °C SmA 119,4 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8,09 (s, 1H); 7,52 (m, 2H); 6,90 (m, 2H); 4,07 (t, 2H, *J* = 5,9 Hz); 2,32 (m, 2H); 2,12 (m, 2H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta = 160,2$ ; 150,0; 133,1; 128,7; 125,4; 115,0; 114,5; 66,7; 28,2 (t, J = 22,4 Hz, <u>CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>); 20,8 (t, J = 3,9 Hz, <u>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>).</u> C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>F<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>: calcd. C 36,20; H 2,03; N 2,35; obtido C 35,37; H 2,14; N 2,36.</u>



(*E*)-4-(benzilóxi)benzaldoxima (16): Sólido branco; rendimento: 97%. PF: 109-112 °C. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8,17 (s, 1H); 8,10 (s, 1H); 7,99 – 7,89 (m, 2H, *Z*); 7,59 – 7,48 (m, 2H); 7,48 – 7,30 (m, 5H); 7,08 – 6,95 (m, 2H); 5,12 (s, 2H, *Z*); 5,10 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 160,35; 160,06 (*Z*); 149,98; 146,29 (*Z*); 136,63; 136,56 (*Z*); 133,08; 128,73; 128,67; 128,20; 127,57; 124,91; 123,77 (*Z*); 115,28; 114,79 (*Z*); 70,15; 70,09.

#### 6.7 SÍNTESE DAS ISOXAZOLINAS

Em um balão monotubulado, sob agitação constante, foram adicionados diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - 4 mL), 1,0 mmol do 4-*terc*-butoxiestireno e 1,0 mmol da oxima **4** ou **16**. Adicionou-se gota-a-gota a solução de hipoclorito de sódio 5% (3 mL, 2,0 mmol). Após a adição completa da solução, a reação permaneceu à temperatura ambiente por 30 minutos. Ao término da reação o CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foi evaporado e água foi adicionada para filtrar e lavar o produto obtido. As isoxazolinas foram recristalizadas em etanol.



**5-(4-(***terc***-butoxi)fenil)-3-(4-(3-(Perfluoroctil)propiloxi)fenil)isoxazolina** (6): Sólido branco; Rendimento: 75%; Temperaturas de transição: Cr 117,5 °C SmA 140,8 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,64 (m, 2H); 7,29 (m, 2H); 6,95 (m, 4H); 5,67 (dd, 1H, *J* = 10,8 Hz, *J* = 8,6 Hz); 4,08 (t, 2H, *J* = 5,9 Hz); 3,72 (dd, 1H, *J* = 16,6 Hz, *J* = 10,8 Hz); 3,32 (dd, 1H, *J* = 16,6 Hz, *J* = 8,5 Hz); 2,32 (m, 2H); 2,12 (m, 2H); 1,34 (s, 9H). <sup>13</sup>C RMN

(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 160,1; 155,9; 155,5; 135,7; 128,5; 126,8; 124,5; 122,6; 114,7; 82,4; 78,8; 66,5; 43,3; 28,9; 28,0 (t, *J* = 22,3 Hz, <u>CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>); 20,6. C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>F<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>: calcd. C 46,70; H 3,40; N 1,82; obtido C 45,98; H 3,51; N 1,95.</u>



**3-(4-(benzilóxi)fenil)-5-(4-(***terc***-butóxi)fenil)isoxazolina** (17): Sólido branco; Rendimento: 70%; PF: 119 °C – 121 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,63 (m, 2H); 7,36 (m, 7H); 6,99 (m, 4H); 5,65 (dd, 1H, *J* = 10,8 Hz, *J* = 8,5 Hz); 5,09 (s, 2H); 3,70 (dd, 1H, *J* = 16,6 Hz, *J* = 10,8 Hz); 3,31 (dd, 1H, *J* = 16,6 Hz, *J* = 8,5 Hz); 1,33 (s, 9H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 160,3; 155,9; 155,5; 136,6; 135,7; 128,8; 128,4; 128,2; 127,6; 126,8; 124,4; 122,4; 115,2; 82,3; 78,8; 70,1; 43,3; 28,9.

#### 6.8 SÍNTESE DOS ISOXAZÓIS

Em um balão monotubulado, adaptado com Dean-Stark e condensador, foram adicionados a isoxazolina **6** ou **17**, (1 mmol), o dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub> - 15,0 mmol) e o tolueno (35 mL). A mistura foi deixada sob refluxo por aproximadamente 6h. Após o término, a mistura foi filtrada sobre celite, lavada com  $CH_2Cl_2$  e o solvente evaporado. Quando necessária, a purificação foi feita através de recristalização em etanol.



**5-(4-(***terc***-butoxi)fenil)-3-(4-(3-(Perfluoroctil)propiloxi)fenil)isoxazol (7):** Sólido branco; Rendimento: 82%; Temperaturas de transição: Cr 161,9 °C SmA 202,7 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,77 (m, 4H); 7,09 (m, 2H); 6,99 (m, 2H); 6,69 (s, 1H); 4,10 (t, 2H, *J* = 5,9 Hz); 2,34 (m, 2H); 2,14 (m, 2H); 1,41 (s, 9H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 40 °C)  $\delta$  = 170,4; 162,6; 160,1; 157,8; 128,4; 126,9; 124,0; 122,6; 122,4; 115,0; 96,5; 79,5; 66,6; 29,1; 28,2 (t, *J* = 22,3 Hz, <u>CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>); 20,8.</u> C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>F<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>: calcd. C 46,83; H 3,14; N 1,82; obtido C 46,27; H 2,98; N 1,93.



**3-(4-(benziloxi)fenil)-5-(4-(***terc*-butoxi)fenil)isoxazol (18): Sólido branco; Rendimento: 70%; PF: 130 °C -134 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,76 (m, 4H); 7,40 (m, 5H); 7,07 (m, 4H); 6,67 (s, 1H); 5,12 (s, 2H); 1,40 (s, 9H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 170,2; 162,6; 160,2; 157,6; 136,7; 128,7; 128,3; 128,2; 127,6; 126,9; 124,0; 122,6; 122,1; 115,3; 96,5; 79,5; 70,2; 29,0.

## 6.9 REAÇÃO DE DESPROTEÇÃO

**Procedimento 1:** Em um balão monutubulado adaptado com condensador de refluxo adicionou-se: metanol (25 mL), o isoxazol **7** ou **18** (1 mmol), ácido acético (13 mmol, 0,74 mL), ácido bromídrico (HBr, 13 mmol, 1,49 mL). A reação foi aquecida sob refluxo, temperatura na qual permaneceu por 12 h. Então, resfriou-se a mistura a temperatura ambiente e adicionou-se solução saturada de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) até elevar o pH da solução a 7. A solução foi filtrada em funil de Büchner e lavado com água destilada.



**5-(4-(fenol)-3-(4-(3-(perfluoroctil)propiloxi)fenil)isoxazol (8):** Sólido amarelo claro; Rendimento: 98%; Temperaturas de transição: Cr 165,1 °C SmA 253,5 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetona-d6) δ = 7,89 (m, 2H); 7,79 (m, 2H); 7,10 (m, 2H); 7,10 (s, 1H); 7,02 (m, 2H); 4,24 (t, 2H, J = 6,1 Hz); 2,52 (m, 2H); 2,17 (m, 2H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, Acetona-d6) δ = 171,2; 163,2; 161,1; 160,4; 128,9; 128,3; 123,1; 120,1; 116,9; 115,7; 96,5; 67,2; 28,3 (t, J = 22,0 Hz, <u>CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>); 21,2 (t, J = 3,8 Hz, <u>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>).</u> C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>F<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>: calcd. C 43,77; H 2,26; N 1,96; obtido C 43,27; H 2,03; N 2,08.</u>



**3-(4-(benziloxi)fenil)-5-(4-fenol)isoxazol (19):** Sólido marrom claro; Rendimento: 96%; PF: 190 °C - 192 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 7,87 (m, 2H); 7,77 (m, 2H); 7,51 (m, 2H); 7,39 (m, 3H); 7,15 (m, 2H); 7,08 (s, 1H); 7,01 (m, 2H); 5,20 (s, 2H). <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 171,2; 163,2; 161,1; 160,3; 138,1; 129,3; 128,9; 128,7; 128,5; 128,3; 123,1; 120,1; 116,8; 116,1; 96,5; 70,6.

## 6.10 REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO

Em um balão monotubulado adaptado com condensador de refluxo foi adicionado 25 mL de acetona, dibromoalcano (3,0 mmol),  $K_2CO_3$  (2,5 mmol) e o composto **8** (1,0 mmol). Para a síntese do produto **20b** utilizou-se o 1-bromodecano (1,1 mmol), 5mL de acetona e  $K_2CO_3$  (2,5 mmol) e o composto **19** (1,0 mmol). O sistema foi aquecido sob refluxo e permaneceu nessa temperatura por 72 h. Após esse tempo a reação foi filtrada em funil de Büchner, o sólido foi lavado com  $CH_2Cl_2$ . As fases orgânicas foram concentradas e o sólido obtido foi recristalizado em hexano.



5-(4-(10-bromodeciloxi)fenil)-3-(4-(3-(perfluoroctil)propiloxi))fenil)isoxazol (10): Sólido branco; Rendimento: 72%; Temperaturas de transição: Cr 113,3 °C SmC 157,5 °C SmA 187,3 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,78 (m, 4H); 6,98 (m, 4H); 6,65 (s, 1H); 4,10 (t, 2H, *J* = 5,9 Hz); 4,01 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,41 (t, 2H, *J* = 6,9 Hz); 2,34 (m, 2H); 2,14 (m, 2H); 1,84 (m, 4H); 1,45 (m, 4H); 1,34 (sl, 8H). C<sub>36</sub>H<sub>35</sub>BrF<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>: calcd. C 46,37; H 3,78; N 1,50; obtido C 45,31; H 3,66; N 1,74.



**3-(4-(benzilóxi)fenil)-5-(4-(decilóxi)fenil)isoxazol (20b):** Sólido branco; Rendimento: 76%; Temperaturas de transição: Cr 132,2 °C SmC 162,5 °C N 170,0 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,77 (m, 4H); 7,40 (m, 5H); 7,06 (m, 2H); 6,97 (m, 2H); 6,63 (s, 1H); 5,11 (s, 2H); 3,99 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 1,79 (m, 2H); 1,45 (m, 2H); 1,30 (m, 12H); 0,88 (m, 3H). <sup>13</sup>C RMN-APT (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 170,4; 162,6; 160,8; 160,3; 136,8; 128,8; 128,3; 128,2; 127,6; 127,5; 122,3; 120,3; 115,4; 115,0; 95,9; 70,2; 68,3; 32,0; 29,70; 29,68; 29,5; 29,4; 29,3; 26,1; 22,8; 14,2.

## 6.11 REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE

Em um balão bitubulado foram adicionados o composto benzilado (400 mg) e o solvente seco (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH, 40mL/20mL) sob agitação. O sistema foi purgado 3 vezes com vácuo e argônio. O catalisador de paládio sobre carbono (Pd/C - 100 mg) foi adicionado ao sistema que foi purgado com vácuo e hidrogênio (H<sub>2</sub>) 3 vezes. O sistema ficou submetido à atmosfera de H<sub>2</sub> durante aproximadamente 2 horas. A purificação do produto **10** foi feita através de cromatografia em coluna de SiO<sub>2</sub> com acetato de etila/hexano.



**5-(4-(deciloxi)fenil)-3-(4-fenol)isoxazol (21):** Sólido branco; Rendimento: 53%; PF: 133 °C – 134 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 8,79 (s, -OH); 7,81 (m, 4H); 7,10 (s, 1H); 7,09 (m, 2H); 6,97 (m, 2H); 4,08 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 1,80 (m, 2H); 1,49 (m, 2H); 1,31 (m, 12H); 0,88 (m, 3H). <sup>13</sup>C RMN-APT (101 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 170,9; 163,5; 161,8; 160,0; 129,1; 128,2; 121,8; 121,2; 116,7; 116,0; 96,9; 68,9; 32,6; 30,35; 30,31; 30,12; 30,06; 29,97; 26,8; 23,3; 14,3.

### 6.12 INSERÇÃO DO GRUPO 1,2-ISOPROPILIDENO-GLICEROL

Alquilação 1: Em um balão monotubulado foi adicionado 20 mmol (2,5 mL) de solketal (14) a 20 mL de uma solução aquosa de NaOH 50 % (m/m). A mistura foi aquecida a 60 °C e então foram adicionados o brometo de tetrabutilamômio (TBAB, 2 mmol, 0,645 g) e o 1,10-dibromodecano (60 mmol). A reação permaneceu sob agitação e aquecimento por 48 h. Logo após, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente e extraída com  $CH_2Cl_2$ . A fase orgânica foi lavada três vezes com água destilada. O composto 11 foi purificado por cromatografia em coluna, usando como fase estacionária SiO<sub>2</sub> e como eluente uma solução de acetato de etila em hexano (4 %, v/v).

$$\operatorname{BrC}_{10}\operatorname{H}_{20}-O \xrightarrow{O} O \xrightarrow{O} O$$

**4-[(bromodeciloxi)metil]-2,2-dimetil-1,3-dioxolano** (**11):** Líquido transparente; Rendimento 62 %; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 4,26 (m, 1H); 4,06 (dd, 1H, *J* = 8,2 Hz, *J* = 6,4 Hz); 3,73 (dd, 1H, *J* = 8,2 Hz, *J* = 6,4 Hz); 3,45 (m, 6H); 1,85 (m, 2H); 1,56 (m, 2H); 1,42 (m, 2H); 1,42 (s, 3H); 1,36 (s, 3H); 1,29 (m, 10H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 109,3; 74,8; 71,8; 66,9; 34,0; 32,8; 29,55; 29,46; 29,40; 29,37; 28,7; 28,2; 26,8; 26,0; 25,4.

Alquilação 2: Em um balão monotubulado equipado com condensador foram adicionados o fenol 8 ou 21 (1,0 mmol), o carbonato de potássio anidro ( $K_2CO_3 - 2,5$  mmol) e acetona (20 mL). Por fim foi adicionado o composto 11 (1,2 mmol) e o sistema levado a refluxo por 48h. Ao final a suspensão foi filtrada, o carbonato lavado com acetona e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e o solvente evaporado. Os produtos foram purificados por recristalização em etanol.



5-(4-(10-((2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metoxi)deciloxi)fenil)-3-(4-(3-(perfluoroctil)propiloxi)fenil)isoxazol (12): Sólido branco; Rendimento: 86%; Temperaturas de transição: Cr 110 °C SmC 143 °C SmA 158 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,78 (m, 4H); 6,98 (m, 4H); 6,65 (s, 1H); 4,27 (m, 1H); 4,10 (t, 2H, *J* = 5,9 Hz); 4,06 (dd, 1H, *J* = 8,2 Hz, *J* = 6,4 Hz); 4,01 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,73 (dd, 1H, *J* = 8,2 Hz, *J* = 6,4 Hz); 3,47 (m, 4H); 2,34 (m, 2H); 2,14 (m, 2H); 1,81 (m, 2H); 1,57 (m, 2H); 1,47 (m, 2H); 1,42 (s, 3H); 1,36 (s, 3H); 1,31 (sl, 10H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 170,4; 162,6; 160,9; 160,0; 128,4; 127,5; 122,4; 120,3; 115,0; 114,9; 109,5; 95,9; 74,9; 72,01; 71,97; 68,3; 67,1; 66,5; 29,69; 29,64; 29,62; 29,57; 29,5; 29,3; 28,1 (t, *J* = 22.3 Hz, <u>CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>); 26,9; 26,2; 26,1; 25,5; 20,7. <sup>19</sup>F RMN (376,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = -80,76 (m, 3F); -114,36 (m, 2F); -121,82 (m, 6F); -122,72 (m, 2F); -123,39 (m, 2F); -126,12 (m, 2F). C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>F<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>: calcd. C 51,28; H 4,71; N 1,42; obtido C 50,85; H 4,76; N 1,62.</u>



**5-(4-(deciloxi)fenil)-3-(4-((10-((2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metoxi)decil)oxi)fenil)** isoxazol (22): Sólido branco; Rendimento: 65%; Temperaturas de transição: Cr 77,3 °C SmC 110,5 °C SmA 116,0 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,76 (m, 4H); 6,98 (m, 4H); 6,64 (s, 1H); 4,27 (m, 1H); 4,06 (dd, 1H, *J* = 8,2 Hz, *J* = 6,4 Hz); 4,00 (m, 4H); 3,73 (dd, 1H, *J* = 8,3 Hz, *J* = 6,4 Hz); 3,47 (m, 4H); 1,80 (m, 4H); 1,57 (m, 2H); 1,46 (m, 4H); 1,42 (s, 3H); 1,36 (s, 3H); 1,30 (m, 22H); 0,88 (m, 3H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 170,3; 162,7; 160,8; 160,6; 128,2; 127,5; 121,7; 120,3; 115,0; 114,9; 109,4; 95,9; 74,9; 72,0; 71,9; 68,3; 68,2; 67,0; 32,0; 29,68; 29,67 (2x); 29,62; 29,60; 29,54; 29,50; 29,48; 29,43; 29,32; 29,28; 26,9; 26,2; 26,1; 25,5; 22,8; 14,2.

## 6.13 REAÇÃO DE HIDRÓLISE

Em um balão monotubulado adicionou-se o produto com o grupo solketal **12** ou **22** (1,0 mmol), 12 mL de etanol 95% e 0,4 mL de HCl concentrado. Ficou agitando a 70 °C por aproximadamente 5 horas, e após esfriar o sólido foi filtrado e lavado com água.



**3**-((**4**-(**3**-(**perfluoroctil**)**propiloxi**)**fenil**)**isoxazol-5**-**i**])**fenoxi**)**deciloxi**)**propano-1,2**-**diol** (**13**)**:** Sólido branco; Rendimento: 96%; Temperaturas de transição: Cr 134,0 °C SmC 208,9 °C SmA 213,7 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T= 40 °C)  $\delta = 7,77$  (dd, 4H, J = 18,4 Hz, J = 8,8 Hz); 6,98 (dd, 4H, J = 8,9 Hz, J = 1,5 Hz); 6,64 (s, 1H); 4,10 (t, 2H, J = 5,9 Hz); 4,02 (t, 2H, J = 6,5 Hz); 3,86 (m, 1H); 3,68 (m, 2H); 3,49 (m, 4H); 2,56 (d, OH); 2,33 (m, 2H); 2,14 (m, 2H e OH); 1,81 (m, 2H); 1,57 (m, 2H); 1,46 (m, 2H); 1,31 (sl, 10H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 40 °C)  $\delta = 170,5$ ; 162,6; 160,9; 160,1; 128,4; 127,6; 122,5; 120,4; 115,1; 115,0; 96,0; 77,4; 72,7; 72,0; 70,6; 68,4; 66,6; 64,5; 29,8; 29,6; 29,5; 29,3; 28,17; 26,4; 26,24; 26,17; 20,8. C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>F<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>: calcd. C 49,63; H 4,49; N 1,48; obtido C 49,18; H 4,59; N 1,69.



**3-((10-(4-(5-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol-3-il)fenoxi)decil)oxi)propano-1,2-diol** (23): Sólido branco; Rendimento: 94% Temperaturas de transição: Cr 104,8 °C M 136,3 °C SmA 144,7 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,76 (m, 4H); 6,97 (m, 4H); 6,64 (s, 1H); 4,01 (t, 4H, *J* = 6,5 Hz); 3,86 (m, 1H); 3,68 (m, 2H); 3,49 (m, 4H); 2,68 (sl, -OH); 2,27 (sl, -OH); 1,80 (m, 4H); 1,57 (m, 2H); 1,47 (m, 4H); 1,31 (m, 22H); 0,88 (m, 3H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 170,4; 162,7; 160,9; 160,7; 128,3; 127,5; 121,8; 120,4; 115,1; 115,0; 96,0; 72,6; 72,0; 70,6; 68,4; 68,3; 64,4; 32,0; 29,73; 29,70; 29,68; 29,60 (2x); 29,54; 29,51; 29,46; 29,44; 29,35; 29,33; 26,22; 26,15 (2x); 22,8; 14,2.

# 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Kato, T., Uchida, J., Ichikawa, T. & Sakamoto, T. Functional Liquid Crystals towards the Next Generation of Materials. *Angewandte Chemie - International Edition* 57, 4355–4371 (2018).
- 2. Carsten Tschierske, E. Liquid Crystals Materials Design and Self-Assembly. Topics in Current Chemistry vol. 318 (2012).
- Lydon, J. E. Liquid Crystalline Semiconductors Introduction to Liquid Crystalline Phases. in (eds. Bushby, R. J., Kelly, S. M. & O'Neill, M.) (Springer Dordrecht, 2013). doi:10.1007/978-90-481-2873-0.
- 4. Carlescu, I. Introductory Chapter: Liquid Crystals. in *Liquid Crystals Self-Organized Soft Functional Materials for Advanced Applications* (IntechOpen, 2018). doi:10.5772/intechopen.82296.
- Kotian, S. Y. *et al.* Small molecule based five-membered heterocycles: A view of liquid crystalline properties beyond the biological applications. *Journal of Molecular Liquids* vol. 297 111686 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111686 (2020).
- 6. Lopes, L. D. & Merlo, A. A. Synthesis and Liquid Crystal Properties of New Fluorinated Isoxazoles. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **612**, 149–157 (2015).
- 7. Leroux, F. R., Manteau, B., Vors, J. & Pazenok, S. Trifluoromethyl ethers synthesis and properties of an unusual substituent. **15**, (2008).
- 8. Hird, M. & Hird, M. Fluorinated liquid crystals properties and applications. 2070–2095 (2007) doi:10.1039/b610738a.
- Marzouk, S. *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of liquid crystals containing a perfluorinated segment via different linkers. *Journal of Fluorine Chemistry* **197**, 15–23 (2017).
- 10. Demus, D., Goodby, J., Gray, G., Spiess, H. & Vill, V. Handbook of Liquid Crystals -Fundamentals. (Wiley-VCH, 1998).
- 11. Ghosh, T. & Lehmann, M. Recent advances in heterocycle-based metal-free calamitics. *Journal of Materials Chemistry C* vol. 5 12308–12337 Preprint at https://doi.org/10.1039/c7tc03502k (2017).
- 12. Vardar, D. *et al*. Pyridine-based chiral smectogens: effects of polar end groups on liquid crystal properties. *Liquid Crystals* **48**, 616–625 (2021).
- 13. Pinheiro, R. S., César, A. da S. & Batalha, M. O. Impactos da produção de glicerina derivada de biodiesel em outros setores: um estudo multi-casos. *Encontro Nacional de Engenharia de Produção* 11 (2010).
- 14. Kautz, J., Feltrin, W., Sales, E. S., Eifler-Lima, V. L. & Merlo, A. A. Condensation reaction of glycerol and carbonyl compounds: Synthesis, characterization, and derivatization for liquid crystals. *Quimica Nova* **38**, 1053–1062 (2015).

- 15. Percec, V. Liquid crystals 100 years later. What are the new concepts used in the design of molecular, macromolecular and supramolecular liquid crystals? Macromol. Symp vol. 117 (1997).
- 16. Reinitzer, F. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie* **9**, 421–441 (1888).
- 17. Dunmur, D. & Sluckin, T. *Soap, science, and flat-screen TVs: A history of liquid crystals.* (Oxford University Press, 2011).
- 18. Lehmann, O. Über fliessende Krystalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **4**, 462–472 (1889).
- 19. Gattermann, L. & Ritschke, A. Ueber Azoxyphenoläther. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **23**, 1738–1750 (1890).
- 20. Geelhaar, T., Griesar, K. & Reckmann, B. 125 years of liquid crystals--a scientific revolution in the home. *Angew Chem Int Ed Engl* **52**, 8798–8809 (2013).
- 21. Tammann, G. Ueber die sogenannten flüssigen Krystalle. Ann Phys **309**, 524–530 (1901).
- Mitov, M. Liquid-crystal science from 1888 to 1922: Building a revolution. ChemPhysChem vol. 15 1245–1250 Preprint at https://doi.org/10.1002/cphc.201301064 (2014).
- 23. Vorländer, D. Ueber krystallinisch-flüssige Substanzen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **39**, 803–810 (1906).
- 24. Vorländer, D. Einfluß der molekularen Gestalt auf den krystallinisch-flüssigen Zustand. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **40**, 1970–1972 (1907).
- 25. Demus, D. One century liquid crystal chemistry: From Vorländer's rods to disks, stars and dendrites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **364**, 25–91 (2001).
- 26. Friedel, G. Les états mésomorphes de la matière. Annales de Physique 9, 273–474 (1922).
- 27. Cristaldi, D. J. R., Pennisi, S. & Pulvirenti, F. *Liquid crystal display drivers: Techniques and circuits. Liquid Crystal Display Drivers: Techniques and Circuits* (Springer Netherlands, 2009). doi:10.1007/978-90-481-2255-4.
- 28. Gray, G. W., Harrison, K. J. & Nash, J. A. New family of nematic liquid crystals for displays. *Electronics Letters* **9**, 130–131 (1973).
- 29. Sales, E. S. Efeitos interfaciais na mesofase SmA em cristais líquidos isoxazóis via difração de raio-x. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020).
- 30. Auvray, X., Perche, T., Anthore, R. & Petipas, C. Structure of Lyotropic Phases Formed by Sodium Dodecyl Sulfate in Polar Solvents. *Langmuir* **7**, 2385–2393 (1991).
- Alvares, R., Gupta, S., Macdonald, P. M. & Prosser, R. S. Temperature and pressure based NMR studies of detergent micelle phase equilibria. *Journal of Physical Chemistry B* 118, 5698–5706 (2014).
- Kato, T., Mizoshita, N. & Kishimoto, K. Functional liquid-crystalline assemblies: Selforganized soft materials. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 45 38–68 Preprint at https://doi.org/10.1002/anie.200501384 (2005).

- 33. Kato, T. Electric Field-Assisted Alignment of Self-Assembled Fibers Composed of Hydrogen-Bonded Molecules Having Laterally Fluorinated Mesogens. 6763–6767 (2009).
- 34. Andrienko, D. Introduction to liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids* **267**, 520–541 (2018).
- 35. Devadiga, D. & Ahipa, T. N. An up-to-date review on halogen-bonded liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids* vol. 333 115961 Preprint at https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115961 (2021).
- Rudquist, P. Smectic LCD modes. in *Handbook of Visual Display Technology* (eds. Chen, J., Cranton, W. & Fihn, M.) vol. 3 1445–1464 (Springer Berlin Heidelberg, 2012).
- 37. Merlo, A. A., Gallardo, H. & Taylor, T. R. Cristais Líquidos Ferroelétricos CLF. uma Abordagem Sintética. *Química Nova* **24**, 354–362 (2001).
- 38. da Rosa, R. R. Isoxazolinas e isoxazóis como reais candidatos na preparação de cristais líquidos polares. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018).
- 39. Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K. & Suresh, K. A. *Liquid crystals of disc-like molecules*. vol. 9 (1977).
- 40. Kumar, S. *Chemistry of discotic liquid crystals: From monomers to polymers*. (Taylor and Francis Group, 2011).
- 41. Laschat, S. *et al.* Discotic liquid crystals: From tailor-made synthesis to plastic electronics. *Angewandte Chemie International Edition* **46**, 4832–4887 (2007).
- 42. Cristiano, R. *et al.* Tristriazolotriazines: A core for luminescent discotic liquid crystals. *Chemical Communications* 5134–5136 (2008) doi:10.1039/b810680k.
- 43. Schmidt-Mende, L. *et al.* Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science (1979)* **293**, 1119–1122 (2001).
- 44. Kumar, S. Self-organization of disc-like molecules: Chemical aspects. *Chemical Society Reviews* **35**, 83–109 (2006).
- 45. D. Adam *et al.* Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. *Nature* **371**, 141–143 (1994).
- 46. van Nostrum, C. F. Self-Assembled Wires and Channels. *ADVANCED MATERIALS* **8**, 1027–1030 (1996).
- 47. Sergeyev, S., Pisula, W. & Geerts, Y. H. Discotic liquid crystals: A new generation of organic semiconductors. *Chemical Society Reviews* **36**, 1902–1929 (2007).
- 48. Ghedini, M. *et al*. A red emitting discotic liquid crystal containing the cyclopalladated nile red chromophore. *Inorganic Chemistry Communications* **10**, 243–246 (2007).
- Pisula, W. *et al.* A zone-casting technique for device fabrication of field-effect transistors based on discotic hexa-perihexabenzocoronene. *Advanced Materials* **17**, 684–689 (2005).
- 50. Tschierske, C. Non-conventional liquid crystals The importance of micro-segregation for self-organisation. *Journal of Materials Chemistry* **8**, 1485–1508 (1998).

- 51. Tschierske, C. Micro-segregation, molecular shape and molecular topology Partners for the design of liquid crystalline materials with complex mesophase morphologies. *Journal of Materials Chemistry* **11**, 2647–2671 (2001).
- 52. Yelamaggad, C. v., Shashikala, I., Shankar Rao, D. S. & Krishna Prasad, S. Bent-core Vshaped mesogens consisting of salicylaldimine mesogenic segments: Synthesis and characterization of mesomorphic behaviour. *Liquid Crystals* **31**, 1027–1036 (2004).
- 53. Saez, I. M. & Goodby, J. W. Supermolecular liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry* **15**, 26–40 (2005).
- 54. Gorecka, E. *et al.* Axially polar columnar phase made of polycatenar bent-shaped molecules. *J Am Chem Soc* **126**, 15946–15947 (2004).
- 55. Francescangeli, O. & Samulski, E. T. Insights into the cybotactic nematic phase of bentcore molecules. *Soft Matter* **6**, 2413–2420 (2010).
- 56. Madhusudana, N. v. On some liquid crystals made of banana-shaped molecules and their mixtures with rod-like molecules. *Liquid Crystals* **36**, 1173–1184 (2009).
- 57. Kato, T., Yasuda, T., Kamikawa, Y. & Yoshio, M. Self-assembly of functional columnar liquid crystals. *Chemical Communications* 729–739 (2009) doi:10.1039/b816624b.
- 58. Bushby, R. J. & Lozman, O. R. Discotic liquid crystals 25 years on. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **7**, 343–354 (2002).
- 59. Vorländer, D. Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinischen Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **105U**, 211–254 (1923).
- 60. Bruce, D. W., Heyns, K. & Vill, V. Vorländer's wheel. *Liquid Crystals* 23, 813–819 (1997).
- 61. Ong, L. K., Ha, S. T., Yeap, G. Y. & Lin, H. C. Heterocyclic pyridine-based liquid crystals: synthesis and mesomorphic properties. *Liquid Crystals* **45**, 1574–1584 (2018).
- 62. Gallardo, H. *et al.* Non-symmetrical luminescent 1,2,4-oxadiazole-based liquid crystals. *Liquid Crystals* **35**, 857–863 (2008).
- 63. Voss, M. E., Beer, C. M., Mitchell, S. A., Blomgren, P. A. & Zhichkin, P. E. A simple and convenient one-pot method for the preparation of heteroaryl-2-imidazoles from nitriles. *Tetrahedron* **64**, 645–651 (2008).
- 64. McKie, A. H., Friedland, S. & Hof, F. Tetrazoles are potent anion recognition elements that emulate the disfavored anti conformations of carboxylic acids. *Organic Letters* **10**, 4653–4655 (2008).
- 65. Karthikeyan, M. S., Prasad, D. J., Mahalinga, M., Holla, B. S. & Kumari, N. S. Antimicrobial studies of 2,4-dichloro-5-fluorophenyl containing oxadiazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry* **43**, 25–31 (2008).
- 66. Kumar, A., Rout, S., Panda, C. S., Raju, M. B. v & Ravikumar, B. V. v. Synthesis and biological evaluation of 3, 5-diarylisoxazoles as antibacterial, antifungal and antiinflammatory agents. *Journal of Advanced Pharmaceutical Research* **2**, 94–101 (2011).
- 67. Gaonkar, S. L., Lokanatha Rai, K. M. & Prabhuswamy, B. Synthesis of novel 3-[5-ethyl-2-(2-phenoxy-ethyl)-pyridin]-5-substituted isoxazoline libraries via 1,3-dipolar

cycloaddition and evaluation of antimicrobial activities. *Medicinal Chemistry Research* **15**, 407–417 (2007).

- 68. Lu, L. Y., Kuo, H. M., Sheu, H. S., Lee, G. H. & Lai, C. K. Polarization effects in mesogenic isoxazoles and 1,3,4-oxadiazoles. *Tetrahedron* **70**, 5999–6011 (2014).
- 69. Fritsch, L. & Merlo, A. A. An old dog with new tricks: Schiff bases for liquid crystals materials based on isoxazolines and isoxazoles. *ChemistrySelect* **1**, 23–30 (2016).
- 70. Kuo, H. M., Tsai, S. L., Lee, G. H., Sheu, H. S. & Lai, C. K. Heterocyclic 3,5-disubstituted phenylpyrazoles and isoxazoles: Synthesis and mesomorphic behavior. *Tetrahedron* **69**, 618–626 (2013).
- 71. Vilela, G. D. *et al.* Expeditious preparation of isoxazoles from D 2 -isoxazolines as advanced intermediates for functional materials. *Tetrahedron Letters* **52**, 6569–6572 (2011).
- 72. Haino, T. *et al.* Solid-phase synthesis of liquid crystalline isoxazole library. *Tetrahedron Letters* **45**, 2277–2279 (2004).
- 73. Gallardo, H. *et al.* Optical and thermal properties of unsymmetrical liquid crystalline compounds based on isoxazole. *Liquid Crystals* **36**, 839–845 (2009).
- 74. Carruthers, W. Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis. vol. 8 (Pergamon Press, 1990).
- Seguel, C. G., Borchers, B., Haase, W. & Aguilera, C. Synthesis and thermotropic properties of new mesogenic pyrazole and isoxazole derivatives. *Liquid Crystals* 11, 899– 903 (1992).
- Bartulin, J., Martinez, R., Muller, H. J., Fan, Z. X. & Haase, W. Synthesis and Mesomorphic Properties of the 3,5-Bis-Al koxypheny I-Pyrazoles and-1soxazoles. Mol. Cryst. Liq. Cryst vol. 220 (1992).
- 77. Bartulin, J., Martinez, R., Gallardo, H., Muller, J. & Taylor, T. R. Synthesis and Mesomorphic Properties of 3,5-bis-(p-n -Alkoxyphenyl)lsoxazole and 3,5-bis-(p-n -Alkoxyphenyl)Pyrazole. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **225**, 175–182 (1993).
- 78. Iglesias, R., Serrano, J. L. & Sierra, T. FLCs with a five-membered ring in the mesogenic core. *Liquid Crystals* **22**, 37–46 (1997).
- 79. Barbera, J. *et al.* ß-diketone, pyrazole and isoxazole derivatives with polar groups: Liquid crystalline and non-linear optical properties. *Liquid Crystals* **22**, 265–273 (1997).
- Gallardo, H., Zucco, C. & da Silva, L. Synthesis and characterization of a new series of liquid crystal compounds derived from isoxazoles. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* 373, 181–190 (2002).
- Brown, D. H. & Styring, P. Synthesis, regioisomerism and characterization of unsymmetrical alkenyl-terminated isoxazole liquid crystals. *Liquid Crystals* 30, 23–30 (2003).

- 82. da Silva, L., Gallardo, H., Magnago, R. F. & Begnini, I. M. Liquid crystals containing the isoxazole and tetrazole heterocycles. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **432**, 1–13 (2005).
- 83. Bezborodov, V., Kauhanka, N. & Lapanik, V. New liquid crystalline 3,5-disubstituted 4,5dihydro-1,2-oxazoles. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **411**, 1145–1152 (2004).
- 84. Kovganko, V. N. & Kovganko, N. N. Synthesis of liquid-crystalline substances from the 5alkyl-5-arylisoxazole series. *Russian Journal of Organic Chemistry* **42**, 243–248 (2006).
- 85. Berger, R., Resnati, G., Metrangolo, P., Weber, E. & Hulliger, J. Organic fluorine compounds: A great opportunity for enhanced materials properties. *Chemical Society Reviews* **40**, 3496–3508 (2011).
- 86. Huchet, Q. A. *et al.* Partially fluorinated alkoxy groups Conformational adaptors to changing environments. *Journal of Fluorine Chemistry* **198**, 34–46 (2017).
- 87. Dey, D. & Chopra, D. Evaluation of the role of isostructurality in fluorinated phenyl benzoates. *Crystal Growth and Design* **17**, 5117–5128 (2017).
- 88. Yamasaki, R. *et al.* Crystal Engineering of N,N'-Diphenylurea Compounds Featuring Phenyl-Perfluorophenyl Interaction. *Crystal Growth and Design* **17**, 5858–5866 (2017).
- 89. Liu, C. *et al.* Selective C4-F bond cleavage of pentafluorobenzene: Synthesis of N-tetrafluoroarylated heterocyclic compounds. *Tetrahedron Letters* **54**, 4649–4652 (2013).
- 90. Hiyama, T. Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications. (Springer-Verlag, 2000).
- 91. Hird, M., Goodby, J. W., Lewis, R. A. & Toyne, K. J. The fascinating influence of fluoro substituents on the synthesis and properties of liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **401**, 115–132 (2003).
- Krafft, M. P. & Riess, J. G. Chemistry, physical chemistry, and uses of molecular fluorocarbon- hydrocarbon diblocks, triblocks, and related compounds-unique "apolar" components for self-assembled colloid and interface engineering. *Chemical Reviews* 109, 1714–1792 (2009).
- Lose, D., Diele, S., Pelzl, G., Dietzmann, E. & Weissflog, W. Frustrated smectic phases in swallow-tailed compounds with perfluorinated chains. *Liquid Crystals* 24, 707–717 (1998).
- 94. Guittard, F., de Givenchy, T. E., Geribaldi, S. & Cambon, A. Highly fluorinated thermotropic liquid crystals: an update. *Journal of Fluorine Chemistry* **100**, 85–96 (1999).
- Tschierske, C. Fluorinated liquid crystals: Design of soft nanostructures and increased complexity of self-assembly by perfluorinated segments. *Topics in Current Chemistry* **318**, 1–108 (2012).
- 96. Westphal, E. SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS FUNCIONALIZADOS CONTENDO O HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL. (Universidade Federal de Santa Catarina, 2013).
- 97. Giménez, R., Piñol, M. & Serrano, J. L. Luminescent Liquid Crystals Derived from 9,10-Bis(Phenylethynyl)anthracene. *Chemistry of Materials* **16**, 1377–1383 (2004).

- Lydon, D. P., Porrès, L., Beeby, A., Marder, T. B. & Low, P. J. A simple "palladium-free" synthesis of phenyleneethynylene-based molecular materials revisited. *New Journal of Chemistry* 29, 972–976 (2005).
- 99. Shimura, H. *et al.* Noncovalent approach to one-dimensional ion conductors: Enhancement of ionic conductivities in nanostructured columnar liquid crystals. *J Am Chem Soc* **130**, 1759–1765 (2008).
- 100. Sales, E. S. *et al.* Insight into Out-of-Layer Fluctuations in the Smectic A Stability of 3,5-Diarylisoxazole Liquid Crystals. *ChemPhysChem* **21**, 1408–1419 (2020).
- 101. Roberts, J. C. *et al.* Design of liquid crystals with "de Vries-like" properties: Frustration between SmA- and SmC-promoting elements. *J Am Chem Soc* **132**, 364–370 (2010).
- Mandle, R. J. *et al.* Control of free volume through size exclusion in the formation of smectic C phases for display applications. *Journal of Materials Chemistry C* 3, 4333–4344 (2015).
- 103. Lagerwall, S. T., Rudquist, P. & Giesselmann, F. The orientational order in so-called de vries materials. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **510**, 148/[1282]-157/[1291] (2009).
- 104. Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*. (WILEY-VCH VerlagGmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003).
- 105. Burger, L. Novel implementation of a phase-only spatial light modulator for laser beam shaping. (University of Stellenbosch, 2016).
- 106. Nakata, M. Chirality and Polarity in Bent-core Liquid Crystals. (Faculty of the Graduate School of the Tokyo Institute of Technology, 2006).
- 107. Gray, G. W. & Goodby, J. W. Smectic Liquid Crystals Textures and Structures. (1984).
- 108. Fritsch, L. Reações Pericíclicas na Síntese de Novos Cristais Líquidos. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020).
- 109. Brown, M. E. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. (Kluwer Academic Publishers, 2001).
- 110. Heal, G. R., Laye, P. G., Price, D. M., Warrington, S. B. & Wilson, R. J. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. (The Royal Society of Chemistry, 2002).
- 111. Lopes, L. D. Síntese de Moléculas Fluoradas Contendo o Núcleo Isoxazol. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014).
- 112. Eccher, J. Estudo de mesofases líquido-cristalinas através de processamento digital de texturas ópticas. (Universidade Federal de Santa Catarina, 2010).
- 113. Agrawal, A. & Barron, A. R. Wide Angle X-ray Diffraction Studies of Liquid Crystals. https://cnx.org/contents/UX-PN\_YZ@2/Wide-Angle-X-ray-Diffraction-Studies-of-Liquid-Crystals 1–11 http://cnx.org/content/m46154/1.2/ (2013).
- 114. He, B. B. Two-Dimensional X-Ray Diffraction. (John Wiley & Sons, 2009).

- 115. Ritter, O. M. S., Giacomelli, F. C., Passo, J. A., Silveira, N. P. & Merlo, A. A. Synthesis of 3,5-Disubstituted Isoxazolines as a Template for Liquid-Crystalline Polymers. *Polymer Bulletin* **56**, 549–561 (2006).
- 116. Roy, B. & Narayan De, R. Enhanced rate of intramolecular nitrile oxide cycloaddition and rapid synthesis of isoxazoles and isoxazolines. *Monatsh Chem* **141**, 763–771 (2010).
- 117. Tavares, A. *et al.* Synthesis of liquid-crystalline 3,5-diarylisoxazolines. *Liquid Crystals* **37**, 159–169 (2010).
- 118. Kissane, M. & Maguire, A. R. Asymmetric 1,3-dipolar cycloadditions of acrylamides. *Chemical Society Reviews* **39**, 845–883 (2010).
- 119. Gothelf, K. v. & Jørgensen, K. A. Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions. *Chemical Reviews* **98**, 863–910 (1998).
- 120. Houk, K. N., Sims, Joyner., Duke, R. E., Strozier, R. W. & George, J. K. Frontier molecular orbitals of 1,3 dipoles and dipolarophiles. *J Am Chem Soc* **95**, 7287–7301 (1973).
- 121. Gonçalves, R. S. B., dos Santos, M., Bernadat, G., Bonnet-Delpon, D. & Crousse, B. A onepot synthesis of 3-trifluoromethyl-2-isoxazolines from trifluoromethyl aldoxime. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **9**, 2387–2394 (2013).
- 122. Jeddeloh, M. R., Holden, J. B., Nouri, D. H. & Kurth, M. J. A library of 3-aryl-4,5dihydroisoxazole-5-carboxamides. *Journal of Combinatorial Chemistry* **9**, 1041–1045 (2007).
- 123. BARCO, A., BENETTI, S., POLLINI, G. P. & BARALDI, P. G. Active γ-Manganese Dioxide Promoted Conversion of 4,5-Dihydro-1,2-oxazoles to 1,2-Oxazoles. *Synthesis (Stuttg)* 837–837 (1977) doi:10.1055/s-1977-24593.
- 124. Soldatenkov, A. T., Polyanskii, K. B., Kolyadina, N. M. & Soldatova, S. A. Oxidation of heterocyclic compounds by manganese dioxide (Review)\*. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **45**, 633–657 (2009).
- 125. Tschierske, C. Microsegregation: From basic concepts to complexity in liquid crystal selfassembly. *Israel Journal of Chemistry* **52**, 935–959 (2012).
- 126. Barton, A. F. M. *CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*. (CRC Press, 1991).
- 127. Fedors, R. F. A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of liquids. *Polymer Engineering and Science* **14**, 147–154 (1974).
- 128. Fedors, R. F. A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids. Supplement. *Polymer Engineering and Science* **14**, 472 (1974).
- 129. Yoshizawa, A., Nishizawa, A., Takeuchi, K., Takanishi, Y. & Yamamoto, J. Interlayer interactions induced by amphiphilicities of a rod-like molecule produce frustrated structures in conventional calamitic phases. *Journal of Physical Chemistry B* **114**, 13304–13311 (2010).
- Song, Q., Bogner, A., Giesselmann, F. & Lemieux, R. P. Tuning 'de Vries-like' properties in binary mixtures of liquid crystals with different molecular lengths. *Chemical Communications* 49, 8202–8204 (2013).
- 131. Rudquist, P., Osipov, M. A. & Giesselmann, F. On the orientational distribution functions in de Vries-type smectic liquid crystals. *Liquid Crystals* **45**, 2097–2108 (2018).
- 132. Meier, J. G. *et al.* Possible model of an antiferroelectric twist grain boundary phase. *Physical Review E Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **76**, (2007).
- 133. Yoshizawa, A., Nishizawa, A., Takeuchi, K., Takanishi, Y. & Yamamoto, J. Interlayer interactions induced by amphiphilicities of a rod-like molecule produce frustrated structures in conventional calamitic phases. *Journal of Physical Chemistry B* **114**, 13304–13311 (2010).
- Kaur, S. *et al.* Structural organization and molecular self-assembly of a new class of polar and non-polar four-ring based bent-core molecules. *Journal of Molecular Liquids* 295, (2019).
- 135. Kaur, S. *et al.* Influence of terminal halogen moieties on the phase structure of short-core achiral hockey-stick-shaped mesogens: Design, synthesis and structure-property relationship. *Molecular Systems Design and Engineering* **3**, 839–852 (2018).
- 136. Nishiya, W., Takanishi, Y., Yamamoto, J. & Yoshizawa, A. Molecular design for a cybotactic nematic phase. *Journal of Materials Chemistry C* **2**, 3677–3685 (2014).
- 137. Arakawa, Y., Sasaki, Y., Haraguchi, N., Itsuno, S. & Tsuji, H. Synthesis, phase transitions and birefringence of novel liquid crystalline 1,4-phenylene bis(4-alkylthio benzoates) and insights into the cybotactic nematic behaviour. *Liquid Crystals* **45**, 821–830 (2018).
- Yanai, T., Tew, D. P. & Handy, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **393**, 51–57 (2004).
- 139. Cancès, E., Mennucci, B. & Tomasi, J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to Isotropic and anisotropic dielectrics. *Journal of Chemical Physics* **107**, 3032–3041 (1997).
- 140. Frisch, M. J. et al. Gaussian 16 Rev. A.03. Preprint at (2016).
- 141. Carey, F. A. & Sundberg, R. J. Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms. (Springer, 2007).
- 142. Kennedy, C. R., Lin, S. & Jacobsen, E. N. The Cation– $\pi$  Interaction in Small-Molecule Catalysis. *Angewandte Chemie* **55**, 12596–12624 (2016).
- 143. Grabowski, S. J. & Lipkowski, P. Characteristics of X-H··· $\pi$  interactions: Ab initio and QTAIM studies. *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 4765–4773 (2011).
- 144. Frontera, A., Quiñonero, D. & Deyà, P. M. Cation-π and anion-π interactions. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science vol. 1 440–459 Preprint at https://doi.org/10.1002/wcms.14 (2011).
- 145. Strauss, M. J. *et al.* Lithium-Conducting Self-Assembled Organic Nanotubes. *J Am Chem Soc* **143**, 17655–17665 (2021).
- 146. Thakuria, R., Nath, N. K. & Saha, B. K. The Nature and Applications of π-π Interactions: A Perspective. *Crystal Growth and Design* vol. 19 523–528 Preprint at https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01630 (2019).

- 147. Nishio, M. The CH/π hydrogen bond in chemistry. Conformation, supramolecules, optical resolution and interactions involving carbohydrates. *Physical Chemistry Chemical Physics* vol. 13 13873–13900 Preprint at https://doi.org/10.1039/c1cp20404a (2011).
- 148. Margerum, J. D., van Ast, C. I., Myer, G. D. & Smith, W. H. Experimental Methods for Determining the Eutectic Composition of a Multi-Component Liquid Crystal Mixture. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **198**, 29–36 (1991).
- 149. Gonçalves, I. L., da Rosa, R. R., Eifler-Lima, V. L. & Merlo, A. A. The use of isoxazoline and isoxazole scaffolding in the design of novel thiourea and amide liquid-crystalline compounds. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **16**, 175–184 (2020).
- 150. Schneider, J. M. F. M. Síntese e Avaliação de Comportamento Térmico de Duas Novas Famílias de Tiazolinas e Tiazóis Derivados da L-Cisteína. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014).
- 151. Lopes, L. D. *et al.* Structural and morphological aspects of small 3,5-disubstituted isoxazoles. *Journal of Fluorine Chemistry* **211**, 24–36 (2018).

## 8. ANEXOS

 Dados experimentais de outros intermediários sintetizados no período da tese que não aparecem no texto principal da tese desenvolvida pela autora,.

## 1.1 ALDEÍDO

Em um balão monotubulado equipado com condensador foram adicionados o 4hidroxibenzaldeído (1,0 mmol), o carbonato de potássio anidro ( $K_2CO_3$  - 2,0 mmol) e acetona (5 mL). Por fim foi adicionado o 1-bromodecano (1,06 mmol) e o sistema levado a refluxo por 48h. Ao final a suspensão foi filtrada, o carbonato lavado com acetona e o solvente evaporado.



**4-(deciloxi)benzaldeído (24):** Líquido incolor; Rendimento: 90 %; <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ = 9,89 (s, 1H); 7,84 (m, 2H); 7,01 (m, 2H); 4,06 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 1,83 (m, 2H); 1,44 (m, 14H); 0,90 (t, 3H, *J* = 6,7 Hz).

1.2 OXIMAS



(*E*)-benzaldoxima (25a): Óleo incolor; Rendimento: 87%; <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 8,18$  (s, 1H); 7,56 (m, 2H); 7,38 (m, 3H); <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 150,4$ ; 131,8; 130,2; 128,9; 127,1.



(*E*)-2,3,4,5,6-(pentaflúor)benzaldoxima (25b): Sólido branco; Rendimento: 97%; PF: 132-134 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 9,24 (sl, 1H, -OH); 8,25 (s, 1H); <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 146,3; 143,7; 143,0; 140,5; 139,1; 136,6; 107,2.



(*E*)-2-(metoxi)benzaldoxima (25c): Sólido branco (agulhas); Rendimento: 98%. PF: 90-92 °C. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8,48 (s, 1H); 7,65 (m, 1H); 7,35 (m, 1H); 6,95 (m, 2H); 3,87 (s, 3H).



(*E*)-4-(deciloxi)benzaldoxima (25d): Sólido branco; Rendimento: 86 %; PF: 56 °C – 57 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta = 8,09$  (s, 1H); 7,91 (m, 2H, isômero *Z*); 7,49 (m, 2H); 7,29 (s, 1H, isômero *Z*); 6,89 (m, 2H, isômero *Z*, 2H, isômero *E*); 3,97 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 1,78 (m, 2H), 1,45 (m, 2H); 1,30 (m, 12H ); 0,87 (m, 3H). <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta = 160,8$ ; 160,5 (isômero *Z*); 150,1; 133,0 (isômero *Z*); 128,6; 124,4; 114,9; 114,4 (isômero *Z*); 68,2; 32,0; 29,7; 29,7; 29,5; 29,3; 26,1; 22,8; 14,3.



**5-(4-(***terc***-butoxi)fenil)-3-(fenil)isoxazolina (26a):** Sólido branco; Rendimento: 78%; PF: 80 °C – 81 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,69 (m, 2H); 7,39 (m, 3H); 7,28 (m, 2H); 6,98 (m, 2H); 5,68 (dd, 1H, *J* = 10,9 Hz, *J* = 8,5 Hz); 3,72 (dd, 1H, *J* = 16,7 Hz, *J* = 11,0 Hz); 3,33 (dd, 1H, *J* = 16,7 Hz, *J* = 8,5 Hz); 1,33 (s, 9H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 156,3; 155,5; 135,5; 130,2; 129,6; 128,8; 126,80; 126,77; 124,4; 82,5; 78,7; 43,0; 28,9.



**5-(4-(***terc***-butoxi)fenil)-3-(perfluorfenil)isoxazolina** (26b): Sólido branco; Rendimento: 62%; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,27 (m, 2H); 7,01 (m, 2H); 5,74 (dd, 1H, *J* = 11,0 Hz, *J* = 8,9 Hz); 3,77 (ddt, 1H, *J* = 17,3 Hz, *J* = 11,1 Hz, *J* = 1,2 Hz); 3,38 (ddt, 1H, *J* = 17,3 Hz, *J* = 8,9 Hz, *J* = 1,3 Hz); 1,35 (s, 9H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 156,0; 146,8; 134,3; 126,9; 124,5; 83,0; 78,9; 44,7 (t, *J* = 3,4 Hz); 28,9.



**5-(4-(***terc***-butoxi)fenil)-3-(2-metoxifenil)isoxazolina** (26c): Sólido branco; Rendimento: 77%; PF: 89 °C – 90 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,78 (dd, 1H, *J* = 7,7 Hz, *J* = 1,6 Hz); 7,38 (m, 1H); 7,31 (m, 2H); 6,98 (m, 4H); 5,63 (dd, 1H, *J* = 10,5 Hz, *J* = 9,0 Hz); 3,84 (dd, 1H, *J* = 17,4 Hz, *J* = 10,8 Hz); 3,84 (s, 3H); 3,47 (dd, 1H, *J* = 17,4 Hz, *J* = 8,8 Hz); 1,34 (s, 9H). <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  = 157,6; 156,1; 155,4; 135,9; 131,4; 129,5; 126,9; 124,3; 120,9; 118,8; 111,5; 82,6; 78,7; 55,5; 45,6; 28,9.



**5-(4-(***terc***-butóxi)fenil)-3-(4-(decilóxi)fenil)isoxazolina** (26d): Sólido branco; Rendimento: 57%; PF: 61 °C – 63°C; <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  = 7,67 – 7,58 (m, 2H); 7,33 – 7,26 (m, 2H); 7,04 – 6,94 (m, 2H); 6,94 – 6,87 (m, 2H); 5,66 (dd, 1H, *J* = 10,8 Hz, *J* = 8,5 Hz); 3,98 (t, 3*J* = 6,6 Hz, 2H); 3,72 (dd, 1H, *J* = 16,6 Hz, *J* = 10,8 Hz); 3,32 (dd, 1H, *J* = 16,6 Hz, *J* = 8,5 Hz); 1,84 – 1,73 (m, 2H); 1,53 – 1,23 (m, 23H); 0,94 – 0,84 (m, 3H). <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  = 160,8; 156,0; 155,5; 135,8; 128,4; 126,8; 124,5; 121,9; 114,8; 82,3; 78,8; 68,3; 43,4; 32,0; 29,7; 29,52; 29,46; 29,3; 29,0; 26,1; 22,8; 15,39; 15,38; 14,3.

1.4 ISOXAZÓIS



**5-(4-(***terc***-butoxi)fenil)-3-(fenil)isoxazol (27a) :** Sólido branco; Rendimento: 85%; P.F. 98 °C – 99 °C; <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,86 (m, 2H); 7,76 (m, 2H); 7,47 (m, 3H); 7,10 (m, 2H); 6,75 (s, 1H); 1,41 (s, 9H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  = 170,4; 163,0; 157,6; 130,0; 129,3; 129,0; 126,90; 126,88; 124,1; 122,5; 96,7; 79,5; 29,0.



**5-(4-(***terc***-butoxi)fenil)-3-(perfluorfenil)isoxazol (27b):** Sólido branco; Rendimento: 80%; PF: ; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,74 (m, 2H); 7,10 (m, 2H); 6,74 (t, 1H, *J* = 1,6 Hz); 1,41 (s, 9H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  = 171,0; 158,2; 152,1 – 136,9 (m, CF<sub>Ar</sub>); 127,1; 124,0; 121,6; 105,5 (m, CF<sub>Ar</sub>); 99,6 (t, C4 do isoxazol, *J* = 3,5 Hz); 79,7; 29,0.



**5-(4-(***terc***-butoxi)fenil)-3-(2-metoxifenil)isoxazol (27c):** Sólido branco; Rendimento: 82%; PF: 90 °C - 91 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,93 (dd, 1H, *J* = 7,7 Hz, *J* = 1,8 Hz); 7,76 (m, 2H); 7,42 (ddd, 1H, *J* = 8,4 Hz, *J* = 7,4 Hz, *J* = 1,8 Hz); 7,06 (m, 4H); 6,95 (s, 1H); 3,92 (s, 3H); 1,40 (s, 9H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 169,2; 160,7; 157,3; 131,2; 129,6; 126,8; 124,1; 122,9; 121,0; 118,2; 111,6; 100,3; 79,4; 55,7; 29,0.



**5-(4-(***terc***-butoxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol (27d):** Sólido branco; Rendimento: 93%; PF: 93 °C – 95 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,76 (m, 4H); 7,09 (m, 2H); 6,98 (m, 2H); 6,68 (s, 1H); 4,01 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 1,81 (m, 2H); 1,47 (m, 2H); 1,40 (s, 9H); 1,28 (m, 12H); 0,88 (m, 3H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 170,1; 162,7; 160,7; 157,5; 128,2; 126,8; 124,1; 122,6; 121,6; 114,9; 96,5; 79,5; 68,2; 32,0; 29,70; 29,68; 29,5; 29,4; 29,3; 29,0; 26,1; 22,8; 14,2.

1.5 FENÓIS



**3-(fenil)-5-(4-fenol)isoxazol (28a):** Sólido amarelo; Rendimento: 95%; PF: 167 °C – 169 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 9,01 (sl, OH); 7,94 (m, 2H); 7,80 (m, 2H); 7,51 (m, 3H); 7,16 (s, 1H); 7,02 (m, 2H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 171,5; 163,6; 160,3; 130,8; 130,4; 129,8; 128,3; 127,5; 120,1; 116,8; 96,8.



**5-(4-fenol)-3-(perflúorfenil)-isoxazol (28b):** Sólido branco; Rendimento: 99%; PF: 220 °C - 229 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 9,12 (sl, OH); 7,82 (m, 2H); 7,04 (m, 3H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 172,0; 160,9; 152,8 – 138,0 (m, CF<sub>Ar</sub>); 128,6; 119,3; 117,0; 106,5 (m, CF<sub>Ar</sub>); 99,9 (t, C4 do isoxazol, *J* = 3,1 Hz).



**5-(4-fenol)-3-(2-metoxifenil)isoxazol (28c):** Sólido amarelo; Rendimento: 93%; PF: 173 °C - 174 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 7,89 (dd, 1H, *J* = 7,6 Hz, *J* = 1,8 Hz); 7,78 (m, 2H); 7,47 (ddd, 1H, *J* = 8,4 Hz, *J* = 7,3 Hz, *J* = 1,8 Hz); 7,18 (dd, 1H, *J* = 8,4 Hz, *J* = 1,1 Hz); 7,13 (s, 1H); 7,06 (td, 1H, *J* = 7,5 Hz, *J* = 1,1 Hz); 7,01 (m, 2H); 3,95 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 170,1; 161,1; 159,9; 158,1; 131,9; 129,6; 128,0; 121,3; 120,2; 118,8; 116,6; 112,5; 100,1; 55,8.



**3-(4-(deciloxi)fenil)-5-(4-fenol)isoxazol (28d):** Sólido branco; Rendimento: 99%; PF: 145 °C – 146 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 7,85 (m, 2H); 7,77 (m, 2H); 7,07 (s, 1H); 7,04 (m, 4H); 4,06 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 1,79 (m, 2H); 1,48 (m, 2H); 1,31 (m, 12H); 0,88 (m, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 171,1; 165,9; 163,2; 161,6; 160,1; 128,9; 128,3; 122,6; 120,3; 116,7; 115,7; 96,6; 68,7; 32,6; 30,1; 30,0; 29,9; 26,8; 23,3; 14,4.

**Procedimento 2:** Em um frasco de schlenk flambado e sob atmosfera inerte foi adicionado o isoxazol (1,0 mmol) solubilizado em  $CH_2Cl_2$  seco (5,0 mL). Após colocar um banho de gelo e NH<sub>4</sub>Cl e esperar a temperatura estabilizar em aproximadamente -5 °C, adicionou-se o AlCl<sub>3</sub> (4,0 mmol). Ficou agitando nessa temperatura por 5 min e depois ficou sob agitação a temperatura ambiente por mais 4 dias. Para finalizar a reação verteu-se a mistura em água gelada, foi colocado em um funil de separação, extraído com  $CH_2Cl_2$ , lavado com NaHCO<sub>3</sub> e solução de NaCl.



**3,5-(4,4'-difenol)isoxazol (28e):** Sólido marrom; Rendimento: 92%; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, Acetona-d6)  $\delta = 8,94$  (sl, -OH); 8,78 (sl, -OH); 7,78 (m, 4H); 7,05 (s, 1H); 6,98 (m, 4H).

## 1.6 BROMETOS



**5-(4-(10-bromodeciloxi)fenil)-3-(fenil)isoxazol** (**29a):** Sólido branco; Rendimento: 80%; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,86 (m, 2H); 7,77 (m, 2H); 7,47 (m, 3H); 6,99 (m, 2H); 6,71 (s, 1H); 4,01 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,41 (t, 2H, *J* = 6,8 Hz); 1,83 (m, 4H); 1,37 (m, 12H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 170,6; 163,0; 160,8; 130,0; 129,4; 129,0; 127,5; 126,9; 120,1; 115,0; 96,1; 68,2; 34,2; 32,9; 29,54; 29,47; 29,43; 29,3; 28,8; 28,3; 26,1.



**5-(4-(10-bromodeciloxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol** (**29b):** Sólido branco; Rendimento: 91%; Temperaturas de transição: Cr 85,8 °C SmB 105,5 °C SmA 141,1 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,77 (m, 4H); 6,97 (m, 4H); 6,64 (s, 1H); 4,00 (t, 4H, J = 6,4 Hz); 3,41 (t, 2H, J = 6,8 Hz); 1,82 (m, 6H); 1,35 (m, 26H); 0,88 (m, 3H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 170,3; 162,7; 160,8; 160,7; 128,3; 127,5; 121,7; 120,3; 115,0; 114,9; 96,0; 68,28; 68,27; 34,2; 33,0; 32,0; 29,72; 29,70; 29,57; 29,54; 29,49; 29,47; 29,46; 29,35; 29,29; 28,9; 28,3; 26,2; 26,1; 22,8; 14,3.



**5-(4-(5-bromopentiloxi)fenil)-3-(perfluorfenil)isoxazol** (**29c):** Sólido branco; Rendimento: 30%; <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,77 (m, 2H); 7,00 (m, 2H); 6,71 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, *J* = 6,3 Hz); 3,46 (t, 2H, *J* = 6,7 Hz); 1,89 (m, 4H); 1,66 (m, 2H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, Acetona-d6)  $\delta$  = 171,8; 162,2; 153,0 – 137,8 (m, CF<sub>Ar</sub>); 128,5; 120,3; 116,2; 106,5 (m, CF<sub>Ar</sub>); 100,4; 68,8; 34,7; 33,4; 29,1; 25,5.



**5-(4-(10-bromodeciloxi)fenil)-3-(perfluorfenil)isoxazol** (**29d**): Sólido branco; Rendimento: 30%; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,77 (m, 2H); 7,00 (m, 2H); 6,70 (t, 1H, *J* = 1,7 Hz); 4,02 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,41 (t, 2H, *J* = 6,9 Hz); 1,84 (m, 4H); 1,51 – 1,29 (m, 12H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 171,1; 161,3; 152,1 – 136,9 (m, CF<sub>Ar</sub>); 127,7; 119,3; 115,2; 105,5 (m, CF<sub>Ar</sub>); 99,0 (t, C4 do isoxazol, *J* = 3,7 Hz); 68,3; 34,2; 32,9; 29,55; 29,48; 29,44; 29,3; 28,9; 28,3; 26,1.



**5-(4-(5-bromopentiloxi)fenil)-3-(2-metoxifenil)isoxazol (29e):** Rendimento: 96%; PF: 100,0 – 100,5 °C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,92 (dd, 1H, *J* = 7,6 Hz, *J* = 1,8 Hz); 7,77 (m, 2H); 7,42 (m, 1H); 7,02 (m, 4H); 6,91 (s, 1H); 4,03 (t, 2H, *J* = 6,3 Hz); 3,93 (s, 3H); 3,45 (t, 2H, *J* = 6,7 Hz); 1,89 (m, 4H); 1,66 (m, 2H). <sup>13</sup>C RMN-APT (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 169,3; 160,6; 160,4; 157,3; 131,2; 129,6; 127,4; 121,0; 120,7; 118,3; 114,9; 111,5; 99,8; 67,8; 55,7; 33,7; 32,5; 28,4; 24,9.



**3,5-bis(4-((8-bromooctil)oxi)fenil)isoxazol (29f):** Sólido branco; Rendimento: 42%; Temperaturas de transição: Cr 96,5 °C SmA 133,1 °C I; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7,76 (m, 4H); 6,97 (m, 4H); 6,64 (s, 1H); 4,00 (t, 4H, *J* = 6,5 Hz); 3,41 (t, 4H, *J* = 6,8 Hz); 1,83 (m, 8H); 1,42 (m, 16H). <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 170,3; 162,7; 160,7; 160,6; 128,2; 127,5; 121,7; 120,3; 115,0; 114,9; 95,9; 68,2; 68,1; 34,1; 32,9; 29,29; 29,28; 29,23; 28,8; 28,2; 26,05; 26,03.

O isoxazol **29f** que contém bromo terminal nas duas cadeias alquílicas apresentou mesofase SmA, conforme figura abaixo.



Anexo 1. Textura da mesofase SmA observada durante o resfriamento da amostra 29f.

## 2. ESPECTROS DE RMN



Anexo 2. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 3.



Anexo 3. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto 3.



Anexo 4. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 4.



Anexo 5. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz ) do composto 4.



Anexo 6. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 6.



Anexo 7. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 6.



Anexo 8. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 7.



Anexo 9. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, 40 °C) do composto 7.



Anexo 10. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (acetona- $d_6$ , 400 MHz) do composto 8.



Anexo 11. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (acetona-d<sub>6</sub>, 101 MHz) do composto 8.



Anexo 12. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 10.



Anexo 13. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 10.



Anexo 14. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 11.



Anexo 15. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 11.



Anexo 16. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 12.



Anexo 17. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 12.



Anexo 18. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 40 °C) do composto 13.



Anexo 19. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, 40 °C) do composto 13.







Anexo 21. Espectro de RMN-APT de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 16.



Anexo 22. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 17.



Anexo 23. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 17.



Anexo 24. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 18.



Anexo 25. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 18.



Anexo 26. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona, 400 MHz) do composto 19.



Anexo 27. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona, 101 MHz) do composto 19.



Anexo 28. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 20b.



Anexo 29. Espectro de RMN-APT de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 20b.



Anexo 30. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona, 400 MHz) do composto 21.



Anexo 31. Espectro de RMN-APT de <sup>13</sup>C (Acetona, 101 MHz) do composto 21.



Anexo 32. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 22.



Anexo 33. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 22.



Anexo 34. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 23.



Anexo 35. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 23.



Anexo 36. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto 24.



Anexo 37. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto 25a.



Anexo 38. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 25a.



Anexo 39. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 25b.



Anexo 40. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 25b.



Anexo 41. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 25c.



Anexo 42. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 25d.



Anexo 43. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 26a.





Anexo 45. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 26b.



Anexo 46. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 26b.



Anexo 47. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 26c.



Anexo 48. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) do composto 26c.



Anexo 49. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto 27a.



Anexo 50. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 27a.



Anexo 51. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 27b.


Anexo 52. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 27b.



Anexo 53. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 27c.



Anexo 54. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 27c.



Anexo 55. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 27d.



Anexo 56. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d6, 400 MHz) do composto 28a.



Anexo 57. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d6, 101 MHz) do composto 28a.



Anexo 58. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d6, 400 MHz) do composto 28b.



210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0  $\delta$  (ppm)

Anexo 59. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d6, 101 MHz) do composto 28b.



Anexo 60. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d6, 400 MHz) do composto 28c.



Anexo 61. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d6, 101 MHz) do composto 28c.



Anexo 62. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d6, 400 MHz) do composto 28d.



Anexo 63. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Acetona-d6, 400 MHz) do composto 28e.



Anexo 64. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 29a.



Anexo 65. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 29a.



Anexo 66. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 29b.



Anexo 67. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto 29c.



Anexo 68. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Acetona-d6, 101 MHz) do composto 29c.



Anexo 69. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 29d.



Anexo 70. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 29d.



Anexo 71. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 29e.



Anexo 72. Espectro de RMN-APT de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 29e.



Anexo 73. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto 29f.



Anexo 74. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz) do composto 29f.

## 3. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO



Anexo 75. Espectro de infravermelho do composto 4.



Anexo 76. Espectro de infravermelho do composto 6.



Anexo 77. Espectro de infravermelho do composto 7.



Anexo 78. Espectro de infravermelho do composto 8.



Anexo 79. Espectro de infravermelho do composto 10.



Anexo 80. Espectro de infravermelho do composto 12.



Anexo 81. Espectro de infravermelho do composto 13.

## 4. TERMOGRAMAS DE DSC



Anexo 82. Curva de DSC do composto 3 durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de  $10 \,^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .



**Anexo 83.** Curva de DSC do composto **4** durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



Anexo 84. Curva de DSC do composto 6 durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de  $10 \,^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .



**Anexo 85.** Curva de DSC do composto **7** durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



**Anexo 86.** Curva de DSC do composto **8** durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de  $10 \,^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .



**Anexo 87.** Curva de DSC do composto **10** durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



**Anexo 88.** Curva de DSC do composto **12** durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



**Anexo 89.** Curva de DSC do composto **13** durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



**Anexo 90.** Curva de DSC do composto **20b** durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



**Anexo 91.** Curva de DSC do composto **22** durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



**Anexo 92.** Curva de DSC do composto **23** durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



Anexo 93. Curva de DSC da mistura M01 durante o terceiro aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



Anexo 94. Curva de DSC da mistura M02 durante o terceiro aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



Anexo 95. Curva de DSC da mistura M03 durante o terceiro aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



**Anexo 96.** Curva de DSC da mistura **M04** durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



**Anexo 97.** Curva de DSC da mistura **M05** durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



**Anexo 98.** Curva de DSC da mistura **M06** durante o segundo aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.

# 5. DADOS CRISTALOGRÁFICOS DO MONOCRISTAL 20a

Empirical formula	C30 H33 N O3	
Formula weight	455.57	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 19.677(3) Å	<i>α</i> = 90°.
	b = 5.4845(6) Å	$\beta = 94.869(2)^{\circ}.$
	c = 22.863(3)  Å	$\gamma = 90^{\circ}$ .
Volume	2458.4(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.231 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.079 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	976	
Crystal size	0.360 x 0.200 x 0.06	0 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.312 to 29.994°.	
Index ranges	-27<=h<=27, -5<=k<	<=7, -31<=l<=32
Reflections collected	21518	
Independent reflections	7072 [R(int) = 0.048]	5]
Completeness to theta = $25.242^{\circ}$	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from	equivalents
Max. and min. transmission	0.7460 and 0.6374	
Refinement method	Full-matrix least-squ	ares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7072 / 0 / 308	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0818, $wR2 =$	0.1925
R indices (all data)	R1 = 0.1361, wR2 =	0.2209
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.480 and -0.592 e.Å	-3

 Tabela 8. Dados do cristal e refinamento de estrutura para 20a.

C(1)-C(6)	1.386(4)
C(1)-C(2)	1.389(4)
C(1)-C(7)	1.502(3)
C(2)-C(3)	1.390(4)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.379(4)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.382(4)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.390(3)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-O(1)	1.433(3)
C(7)-H(7A)	0.9900
C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-O(1)	1.371(3)
C(8)-C(9)	1.389(3)
C(8)-C(13)	1.394(3)
C(9)-C(10)	1.396(3)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.388(3)
С(10)-Н(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.400(3)
C(11)-C(14)	1.476(3)
C(12)-C(13)	1.382(3)
C(12)-H(12)	0.9500
С(13)-Н(13)	0.9500
C(14)-N(1)	1.316(3)
C(14)-C(15)	1.416(3)
C(15)-C(16)	1.358(3)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-O(2)	1.354(3)
C(16)-C(17)	1.459(3)
C(17)-C(22)	1.395(3)
C(17)-C(18)	1.399(3)
C(18)-C(19)	1.381(3)
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.400(3)
C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-O(3)	1.365(3)
C(20)-C(21)	1.393(3)
C(21)-C(22)	1.388(3)
C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-O(3)	1.442(3)
C(23)-C(24)	1.513(3)
C(23)-H(23A)	0.9900

**Tabela 9.** Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para 20a.

C(23)-H(23B)	0.9900
C(24)-C(25)	1.524(3)
C(24)-H(24A)	0.9900
C(24)-H(24B)	0.9900
C(25)-C(26)	1.522(3)
C(25)-H(25A)	0.9900
C(25)-H(25B)	0.9900
C(26)-C(27)	1.488(4)
C(26)-H(26A)	0.9900
C(26)-H(26B)	0.9900
C(27)-C(28)	1.558(5)
C(27)-H(27A)	0.9900
C(27)-H(27B)	0.9900
C(28)-C(29)	1.415(5)
C(28)-H(28A)	0.9900
C(28)-H(28B)	0.9900
C(29)-C(30)	1.458(5)
C(29)-H(29A)	0.9900
C(29)-H(29B)	0.9900
C(30)-H(30A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800
N(1)-O(2)	1.414(3)
C(6)-C(1)-C(2)	119.3(2)
C(6)-C(1)-C(7)	120.4(2)
C(2)-C(1)-C(7)	120.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)	120.2(3)
C(1)-C(2)-H(2)	119.9
C(3)-C(2)-H(2)	119.9
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(2)
C(4)-C(3)-H(3)	120.1
C(2)-C(3)-H(3)	120.1
C(3)-C(4)-C(5)	120.4(2)
C(3)-C(4)-H(4)	119.8
C(5)-C(4)-H(4)	119.8
C(4)-C(5)-C(6)	119.6(3)
C(4)-C(5)-H(5)	120.2
C(6)-C(5)-H(5)	120.2
C(1)-C(6)-C(5)	120.5(2)
C(1)-C(6)-H(6)	119.7
C(5)-C(6)-H(6)	119.7
O(1)-C(7)-C(1)	108.3(2)
O(1)-C(7)-H(7A)	110.0
C(1)-C(7)-H(7A)	110.0
O(1)-C(7)-H(7B)	110.0
C(1)-C(7)-H(7B)	110.0
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.4
O(1)-C(8)-C(9)	124.8(2)
O(1)-C(8)-C(13)	115.3(2)
C(9)-C(8)-C(13)	119.9(2)

C(8)-C(9)-C(10)	119.4(2)
C(8)-C(9)-H(9)	120.3
C(10)-C(9)-H(9)	120.3
C(11)-C(10)-C(9)	121.2(2)
C(11)-C(10)-H(10)	119.4
C(9)-C(10)-H(10)	119.4
C(10)-C(11)-C(12)	118.6(2)
C(10)-C(11)-C(14)	121.7(2)
C(12)-C(11)-C(14)	119.7(2)
C(13)-C(12)-C(11)	120.7(2)
C(13)-C(12)-H(12)	119.7
C(11)-C(12)-H(12)	119.7
C(12)-C(13)-C(8)	120.2(2)
C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(8)-C(13)-H(13)	119.9
N(1)-C(14)-C(15)	111.8(2)
N(1)-C(14)-C(11)	118.9(2)
C(15)-C(14)-C(11)	129.2(2)
C(16)-C(15)-C(14)	104.7(2)
C(16)-C(15)-H(15)	127.7
C(14)-C(15)-H(15)	127.7
O(2)-C(16)-C(15)	109.41(19)
O(2)-C(16)-C(17)	116.22(19)
C(15)-C(16)-C(17)	134.4(2)
C(22)-C(17)-C(18)	118.6(2)
C(22)-C(17)-C(16)	120.6(2)
C(18)-C(17)-C(16)	120.7(2)
C(19)-C(18)-C(17)	120.5(2)
C(19)-C(18)-H(18)	119.8
C(17)-C(18)-H(18)	119.8
C(18)-C(19)-C(20)	120.4(2)
C(18)-C(19)-H(19)	119.8
C(20)-C(19)-H(19)	119.8
O(3)-C(20)-C(21)	124.7(2)
O(3)-C(20)-C(19)	115.6(2)
C(21)-C(20)-C(19)	119.7(2)
C(22)-C(21)-C(20)	119.4(2)
C(22)-C(21)-H(21)	120.3
C(20)-C(21)-H(21)	120.3
C(21)-C(22)-C(17)	121.4(2)
C(21)-C(22)-H(22)	119.3
C(17)-C(22)-H(22)	119.3
O(3)-C(23)-C(24)	106.96(19)
O(3)-C(23)-H(23A)	110.3
C(24)-C(23)-H(23A)	110.3
U(3)-U(23)-H(23B)	110.3
U(24)-U(23)-H(23B)	110.3
H(23A)-U(23)-H(23B)	108.6
U(23)-U(24)-U(25)	112.0(2)
C(23)-C(24)-H(24A)	109.2

C(25)-C(24)-H(24A) 109.2	
C(23)-C(24)-H(24B) 109.2	
C(25)-C(24)-H(24B) 109.2	
H(24A)-C(24)-H(24B) 107.9	
C(26)-C(25)-C(24) 111.3(2)	
C(26)-C(25)-H(25A) 109.4	
C(24)-C(25)-H(25A) 109.4	
C(26)-C(25)-H(25B) 109.4	
C(24)-C(25)-H(25B) 109.4	
H(25A)-C(25)-H(25B) 108.0	
C(27)-C(26)-C(25) 116.3(3)	
C(27)-C(26)-H(26A) 108.2	
C(25)-C(26)-H(26A) 108.2	
C(27)-C(26)-H(26B) 108.2	
C(25)-C(26)-H(26B) 108.2	
H(26A)-C(26)-H(26B) 107.4	
C(26)-C(27)-C(28) 113.1(3)	
C(26)-C(27)-H(27A) 108.9	
C(28)-C(27)-H(27A) 108.9	
C(26)-C(27)-H(27B) 109.0	
C(28)-C(27)-H(27B) 109.0	
H(27A)-C(27)-H(27B) 107.8	
C(29)-C(28)-C(27) 117.1(3)	
C(29)-C(28)-H(28A) 108.0	
C(27)-C(28)-H(28A) 108.0	
C(29)-C(28)-H(28B) 108.0	
C(27)-C(28)-H(28B) 108.0	
H(28A)-C(28)-H(28B) 107.3	
C(28)-C(29)-C(30) 118.2(4)	
C(28)-C(29)-H(29A) 107.8	
C(30)-C(29)-H(29A) 107.8	
C(28)-C(29)-H(29B) 107.8	
C(30)-C(29)-H(29B) 107.8	
H(29A)-C(29)-H(29B) 107.1	
С(29)-С(30)-Н(30А) 109.5	
С(29)-С(30)-Н(30В) 109.5	
H(30A)-C(30)-H(30B) 109.5	
С(29)-С(30)-Н(30С) 109.5	
H(30A)-C(30)-H(30C) 109.5	
H(30B)-C(30)-H(30C) 109.5	
C(14)-N(1)-O(2) 105.18(18)	
C(8)-O(1)-C(7) 117.47(18)	
C(16)-O(2)-N(1) 108.87(17)	
C(20)-O(3)-C(23) 117.72(18)	

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.3(4)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-178.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.2(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.4(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.1(4)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	178.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.3(4)
C(6)-C(1)-C(7)-O(1)	63.8(3)
C(2)-C(1)-C(7)-O(1)	-117.5(3)
O(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.5(2)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	0.5(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-1.2(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1.1(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(14)	179.7(2)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.2(4)
C(14)-C(11)-C(12)-C(13)	-178.9(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-0.5(4)
O(1)-C(8)-C(13)-C(12)	-179.6(2)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	0.4(4)
C(10)-C(11)-C(14)-N(1)	161.5(2)
C(12)-C(11)-C(14)-N(1)	-19.9(3)
C(10)-C(11)-C(14)-C(15)	-20.8(4)
C(12)-C(11)-C(14)-C(15)	157.8(2)
N(1)-C(14)-C(15)-C(16)	1.7(3)
C(11)-C(14)-C(15)-C(16)	-1/0.1(2)
C(14) - C(15) - C(16) - O(2)	-1.8(3)
C(14)-C(15)-C(10)-C(17)	1/9.0(2)
O(2)-O(10)-O(17)-O(22)	16.1(5)
C(13)-C(10)-C(17)-C(22) O(2) C(16) C(17) C(18)	-102.7(3) 160.6(2)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-100.0(2) 18 5(4)
C(12)-C(17)-C(18)	-10(3)
C(12)-C(17)-C(18)-C(19)	177 8(2)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.4(3)
C(18)-C(19)-C(20)-O(3)	-178 0(2)
C(18) - C(19) - C(20) - C(21)	0.4(3)
O(3)-C(20)-C(21)-C(22)	1777(2)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.6(3)
C(20)-C(21)-C(22)-C(17)	-0.1(3)
C(18)-C(17)-C(22)-C(21)	0.8(3)
C(16)-C(17)-C(22)-C(21)	-177.9(2)
O(3)-C(23)-C(24)-C(25)	179.02(19)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-179.0(2)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	179.3(3)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	178.9(3)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-169.8(4)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-175.6(4)
C(15)-C(14)-N(1)-O(2)	-1.0(3)

Tabela 10.Ângulos de torção [°] para 20a.

C(11)-C(14)-N(1)-O(2)	177.11(19)	
C(9)-C(8)-O(1)-C(7)	-2.1(3)	
C(13)-C(8)-O(1)-C(7)	177.9(2)	
C(1)-C(7)-O(1)-C(8)	-176.5(2)	
C(15)-C(16)-O(2)-N(1)	1.3(3)	
C(17)-C(16)-O(2)-N(1)	-179.36(19)	
C(14)-N(1)-O(2)-C(16)	-0.2(3)	
C(21)-C(20)-O(3)-C(23)	-1.8(3)	
C(19)-C(20)-O(3)-C(23)	176.55(19)	
C(24)-C(23)-O(3)-C(20)	-175.90(19)	

### 6. DRX EM DIFERENTES TEMPERTURAS PARA 20b.



Anexo 99. Padrões de DRX em baixo ângulo para o composto 20b em diferentes temperaturas.



Anexo 100. Padrões de DRX em baixo ângulo para o composto 20b em diferentes temperaturas.



Anexo 101. Padrões de DRX em baixo ângulo para o composto 20b em diferentes temperaturas.



Anexo 102. Padrões de DRX em alto ângulo para o composto 20b em diferentes temperaturas.

# PASSO A PASSO PARA O CÁLCULO DO COMPRIMENTO DE CORRELAÇÃO (ξ)

Tratamento aplicado em cada difratograma

A

2θ foram transformados em q usando a relação

$$q = \left(\frac{4 \cdot \pi}{\lambda}\right) \cdot \operatorname{sen}(\theta)$$



A intensidade do sinal foi ajustada em função da nova variável q, usando o modelo:

$$I(q) = \frac{I_0}{1 + (q - q_0)^2 \cdot \epsilon^2}$$

Selecionou-se apenas a região de um único sinal. A presença de mais de um sinal não permite ajustar os dados à essa equação

#### Descrição por etapas

N	0	Р	Q	R
2theta	q	intensidad	e	
1	=(4*3,141592654*SEN	(RADIANOS	6(N2/2)))/(0	),15418)
1,025	0,729033137	175		

N	0	Р
2theta	q	intensidad
1	0,711252298	181
1,025	0,729033137	175
1,05	0,746813941	150
1,075	0,76459471	141
1,1	0,782375442	141
1,125	0,800156137	142
1,15	0,817936794	147
1,175	0,835717412	134
1,2	0,853497991	138
1,225	0,871278528	139
1,25	0,889059025	157

No Excel, colocar uma coluna nova entre as colunas 2theta e intensidade. Nessa coluna nova, digitar a fórmula acima. Isso vai transformar 2theta na variável q.

Selecionar a célula em que a fórmula foi inserida, clicar no canto inferior direito (seta vermelha), para poder arrastar até 2theta=30. Isso vai aplicar essa fórmula nas próximas dezenas de células.



Abrir um software estatístico com opções de regressão não linear (GraphPad Prism, Minitab, Statistic, Origin....). No exemplo a seguir foi usado o GraphPad Prism. Escolher o tipo de gráfico (XY) e marcar as opções destacadas:

Welcome to GraphPad	Prism			_									
GraphPad Pris Version 8.0.1	(244)			XY ta	x Minutes X A:Y e A:Y e e	A Control (1 A:Y2 A:Y3	B Treated B:Y1 B:Y2 B:	An X and Y	Coordinal Cont Treat		earn more		
New table & grap	bh	Dat	ta tab	le:					1				
Column				(	Enter or imp	ort data into	a new table						
Grouped				(	<del>) Start with s</del> a	<del>ample data to</del>	follow a tutori	d	-				
Contingency		Op	tions:										
Survival				X: (	Numbers								
Multiple variables					) Numbers wit	th error value	s to plot horizo	ntal error ba	rs				
Nested					) Elapsed time	25							
				<b>v</b> . 6	Enter and -	lat a ciccle V	value for each	noint	]				
Existing file					Enter and p		value for each	point:	sokumos				
Open a file					Enter and p	lot error value	es already calc	ulated elsewh	here				
LabArchives					Enter: Mea	an, SD, N		$\sim$					
Clone a graph													
Deines Tinn											Connel	Create	
Prism Tips											Cancel	Create	
Project2:Data 1 - GraphPad Piri Edit View Insert Chan m File Sheet	sm 8.0.1 () ge <u>A</u> rra Undo	244) Clipbo	amily ard	Window Help Analysis	Change	e Impo	rt Draw Wri	te	T	ext	Cancel	t Print Sen	d LA
Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Pris Edit: View Insert Chan sm File Sheet Sheet Sheet Sheet Sheet Sheet Sheet	sm 8.0.1 () ge Arra Undo - ⊖ - 5 +	244) nge <u>F</u> Clipbo & 1	amily ard	Window Help Analysis Analyze	Change D 2 2 Change D 2 2 Change D 2 Change Changh	Group B	t Draw Wir ↓ √a ∭ □ T T Group C	te Ω Ω Λ Α΄ Group D	т В <u>Г</u> <u>Ш</u> х Group E	ext ≧X, @ mini≣ Group F	Cancel	t Print Sen	d له ک Grou
Prism Tips	sm 8.0.1 (j ige _Arrai - Undo - ⊖ - 5 -	244) nge <u>F</u> Clipbo of ☐ ☐ Table	amily ard •	Window Helysis Analysis Analyze X q	Change □ □ 1 2 ↓ - □ ± 1 2 ↓ Group A intensidade	Group B Title	t Draw Wri Va V G V Group C Title	te 2 G 2 C 2 C 2 C 2 C 2 C 2 C 2 C 2 C 2 C 2 C	т В I U х Group E Trtle	ext <sup>2</sup> X₂ m m ≣ Group F Title	Cancel	t Print Sen Group H Title	d LA W & Grou Tit
Prism Tips	sm 8.0.1 () ge Arrai Undo • O + 5 •	244) nge <u>E</u> Clipbo & Table	amily ard	Window Help Analysis Analyze Analyze X q X	Change The set of the set of th	Group B Tatle Y	t Draw Wri va va Group C Title Y	te C C A A Group D Title Y	т В I U x Group E Tatle Y	ext <sup>2°</sup> X, ∰ ∰ ≣ Group F Title Υ	Cancel	t Print Sen → → → → → → → → → → → → → → → → → →	d LA W & Grou Tit
Prism Tips	sm 8.0.1 () ge Arra Undo C - S - X	244) nge <u>F</u> Clipbo & Table X 1 2	amily ard bornat: Y Title Title	Window Help Analysis Analyze Analyze Analyze X q X 0.7112 298 0.729033 V	Change Chang	Berne State	t Draw Wri va va Group C Title Y	te C C A A Group D Trite Y	т В I U x Group E Trite Y	ext Group F Title Y	Cancel	t Pint Sen → → → → → → → → → → → → → → → → → →	d LA Grou Tit
Prism Tips	sm 8.0.1 () ge _Ara: Undo - Undo - Ŭ - - Ŭ - - - - - - - - - - - - - -	244) nge <u>E</u> Clipbo S Table X 1 2 3	amily ard format: Title Title Title	Window Hely Analysis Analyze Analyze Analyze X q X 0.7112 298 0.729033 77 0.746813941	Change The set of the set of th	Group B Title Y	t Draw Wri va va Group C Title Y	te 2 Co Coup D Title Y	т В / U x Group E Trite Y	ext Scroup F Title Y	Cancel	t Print Sen Group H Trile Y	d LA Grou Tit
Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Prin Edit View Insert Chan File File File File File File File File	sm 8.0.1 () ge Ara Undo	244) nge E Clipbo Clipbo Clipbo Table X 1 2 3 4 5	amily ard format: Y Title Title Title	Window Hely Analysis Analysis Analyze X q X 0.7112 298 0.729033 7 0.746813941 0.764594710 0.764594710 0.764594710	Change The The The The The The The The The The	Group B Title Y	t Draw Win Va Va Group C Title Y	te 2 Δ Δ Δ Δ Δ Group D Title Y	BIUX Group E Tale Y	ext <sup>2</sup> X₂ m² m³ ≣ Group F Title Y	Cancel	Treate	d LA W & Grou Titt Y
Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Prin Edit View Insert Chan File File File File File File File File	sm 8.0.1 ( ge_Arra Undo S- S- > >	244) nge <u>F</u> Clipboo & T Table X 1 2 3 4 5 6	amily ard format: format: Title Title Title Title Title	Window Help Analysis Analyze X q X 0.7112 298 0.729033 17 0.746813941 0.764594710 0.782375442 0.800156137	Changy E ■ 1 2 ↓ - Sroup A intensidade Y 150 141 142	Group B Title Y	t Draw Win √a ¥ Group C Title ¥	te C C A' A' Group D Title Y	BIUX Group E Tale Y	ext <sup>2</sup> X <sub>2</sub> m m <sup>3</sup> ≣ Group F Trile Υ	Cancel	t Pint Sen Group H Title Y	d LA W & Grou Trit Y
Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Pris Edit View Insert Chan The Project Chan The Project Chan The Project Chan Projec	sm 8.0.1 ( ge Araa Undo - 5 - - 5 - - - - - - - - - - - - - - -	244) nge E Clipbo & ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	amily ard format: format: Title Title Title Title Title Title Title	Window Help Analysis Analyse Analyse X q X 0.7112 298 0.729033 7 0.746813941 0.764594710 0.764594710 0.782375442 0.800156137 0.817936794	Changs Changs 2	Group B Title Y	t Draw Win Va Va Group C Title Y	te C CX Group D Title Y	B I U x Group E Tale Y	ext Scoup F Title Υ	Cancel	t Print Sen	d LA Grou Triti
Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Pris Edit View Insert Chan The Project Info Data Tables New Data Tables New Data Tables Project info 1 New Info tesults New Analysis Sraphs Data 1	sm 8.0.1 () Undo C S N N N N N N	244) nge E Clipbo C	amily ard ard format: Format: Title Title Title Title Title	Window Help Analysis Analyze X q X 0.7112 298 0.729033 07 0.746813941 0.764594710 0.764594710 0.764594710 0.764594710 0.764594710 0.800156137 0.817936794 0.835717412 0.85377142	Change	Group B Title Y	t Draw Wri Va Va Group C Tritle Y	le C CX A Ar Group D Title Y	B I U x Group E Trile Y	ext Scoup F Title γ	Cancel	t Print Sem	d LA W & Grou Titt Y
Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Pris Edit View Insert Chan File File File File File File File File	sm 8.0.1 () Jone of the second	244) nge E Clipbo C	amily ard format: format: Title Title Title Title Title Title Title Title Title	Window Hely Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis X q X 0.7112, 298 0.746813941 0.764594710 0.764594710 0.764594710 0.764594710 0.764594710 0.764594710 0.76457442 0.800156137 0.817936794 0.8353497991 0.871278528	Change Change	Group B Title Y	t Draw Wri Va Va Group C Title Y	te S C A A' Group D Title Y	BIUX Group E Trile Y	ext Sroup F Title Υ	Cancel	t Print See	d LA
Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Pris Edit View Insert Chan The Prism Tips Trch Data Tables Data 1 New Infa Project info 1 New Infa Proj	sm 8.0.1 () ge Arra Undo - 5 - 5 - - - - - - - - - - - - - - -	244) nge E Clipbo Clipbo C Clipbo Clipbo C Clipbo C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	amily ard ard Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title	₩indow Help Analysis Analyze Analyze Analyze X q X 0.7112, 298 0.729033 r7 0.746813941 0.764594710 0.764594710 0.762375442 0.800156137 0.817936794 0.835717412 0.853497991 0.871278528 0.889059025	Change Chang	Group B Title Y	t Draw Win Va Va Group C Title Y	te C C A A' Group D Title Y	BIUX Group E Title Y	ext Sroup F Title γ	Cancel	t Print See Group H Title Y	d LA Grou
Prism Tips Prism Tips roject2:Data 1 - GraphPad Prin Edit View Insert Chan Tipe File File File File File File File Fil	sm 8.0.1 () ge Arra Undo - U - V - N N N N N N N N	244) nge E Clipbo C	amily ard ard format: forma	₩indow Help Anabysis Anabysis Anabyze X q X 0.7112 298 0.729033 7 0.746813941 0.764594710 0.764594710 0.764594710 0.817936794 0.835717412 0.853497991 0.85717412 0.853497991 0.8571278528 0.889059025 0.906839479	Change Change Change Carlot Carlo	Group B Title Y	t Draw Wri Va Va Group C Title Y	Group D Title Y	BIUX Group E Trile Y	ext Group F Trite Y X (set	Cancel	Trate Y	Grow Tri Y
Prism Tips Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Prin Edit View Insert Chan File File File File File File File File	sm 8.0.1 (j ge Arra Undo S S N N N N N N N N N N N	244) nge E Cilipbo Cilipbo Cilipbo Table X 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14	amily and format: Y format: Y Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title	Window Help Analyzis Analyzis Analyze Analyze Analyze X q 0.729033 t7 0.746813941 0.764594710 0.764594710 0.782375442 0.800156137 0.817936794 0.835717412 0.835717412 0.835497991 0.835497991 0.853497991 0.853497991 0.8549639479 0.924619889 0.942400256	Change Change Change Change Constant Change Chan	Group B Trile Y	Traw Write Volume 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Group D Title Y	BIUX Group E Tatle Y	ext Group F Title Y X (set	Cancel	t Print Sen Group H Trite Y Y	Groo Tra D
Prism Tips roject2:Data 1 - GraphPad Prin Édit View Insert Chan File File File File File File File File	sm 8.0.1 (j ge Arra Undo S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	244) Clipbo	amily and format: Y format: Y Title	Window Help Analyzis Analyzis Analyzis Analyze X q X 0.7112 298 0.729033 47 0.746813941 0.764594710 0.782375442 0.830717412 0.835717412 0.835717412 0.835717412 0.835717412 0.835717412 0.835497991 0.8371728528 0.936439479 0.924619889 0.942400256 0.942400256	Change Change Change Carlot Change Carlot Change Carlot Carlot Change Carlot	Group B Trile Y	Trav Wri Group C Trite Y	Group D Title Y	BIUX Group E Tatle Y	ext Group F Title Y X (set	Cancel	t Print Sen Group H Trite Y Y	Groo Tra D
Prism Tips Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Pri Edit View Insert Chan Sheet File File File File File File File File	sm 8.0.1 (j ge Ana Undo S C C N N N N N N N N N N N	244) Clipbo	amily ard format: Y format: Y format: Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title Title	₩indow Help Analyzis Analyzis Analyze Analyze X q 0.72903317 0.746813941 0.764594710 0.764594710 0.782375442 0.830717412 0.835717412 0.835717412 0.835717412 0.83547991 0.853497991 0.853497991 0.924619889 0.942400256 0.960180578 0.96180578	Change Change Change Change Coroup A intensidade Y 1500 1411 1412 147 1384 139 157 226 3033 3333 387 388	Group B Trile Y	Traw Write Volume 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	for a start of the	BIUX Group E Tatle Y	ext Group F Title Y X (set e no e intens	Cancel	reate reate reate reate reate reate reate reate reate	Grow Y OS
Prism Tips roject2:Data 1 - GraphPad Pri Édit View Insert Chan Sheet File File File File File File File File	sm 8.0.1 (j ge Ana Undo S C - S - N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	244) nge E Clipbo S Clipbo Clipbo Clipbo S Clipbo Clipbo S Clipbo S Clipbo S Clipbo S Clipbo S Clipbo Clipbo Clipbo S Clipbo	amily ard	₩indow Help Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis 0.72903317 0.746813941 0.764594710 0.764594710 0.835717412 0.835717412 0.835717412 0.835717412 0.83547991 0.853497991 0.853497991 0.924619889 0.942400256 0.960180578 0.96180578	Change Change Change Coroup A intensidade Y 1500 1411 1412 147 1384 139 157 226 3033 3333 387 388 454	Group B Trile Y	Traw Write Volume 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Group D Title Y	BIUX Group E Tatle Y	ext Group F Title Y X (set e no e intens	Cancel	reate Frint Sen Frint Group H Title Y helha) seta c	Grow Y OS
Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Pri Edit View Insert Chan File File Project2:Data 1 - GraphPad Pri Edit View Insert Chan File Project Info Data 1 Project info 1 Proj	sm 8.0.1 (j ge Ana Undo S C - S - N N N N N N N N N N N N N N N N N	244) nge E Clipbo S Clipbo Clipbo Clipbo S Clipbo Clipbo S Clipbo Clipbo S Clipbo	amily ard	₩indow Help Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis C 2003 0.729033 0.729033 0.729033 0.729033 0.729033 0.729033 0.729033 0.729033 0.72903 0.835717412 0.85347991 0.85347991 0.85347991 0.85347991 0.85347991 0.85347991 0.924619889 0.942400256 0.960180578 0.96180578 0.96180578 0.96180578	Change Change Change Change Caroup A intensidade Y 150 1150 141 141 141 142 141 142 141 142 138 333 337 388 454 455 200	Group B Trite Y	Traw Write Volume 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Group D Title Y	BIUX Group E Tatle Y	ext Group F Title Y X (set e no e intens	Cancel	reate Frint Sen Frint Sen Frint Title Y	Grow Trit Y
Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Pri Edit View Insert Chan Tipe View Insert Chan The View Insert Chan The View Insert Chan The View Insert Chan Data Tables Data 1 New Info Vesults New Analysis Sraphs Data 1 New Graph a,youts New Layout Tamily Data 1 Da	sm 8.0.1 () year Array Undo year Solution year	244) nge E Clipbo	amily ard	₩indow Help Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis C 729033 V7 0.746813941 0.764594710 0.764594710 0.85347931 0.85347931 0.85347931 0.85347931 0.85347931 0.85347931 0.85497931 0.85497931 0.85497931 0.924619889 0.942400256 0.960180578 0.96180578 0.96180578 0.96180578 0.96180578 0.96180578 0.96180578	Change Change Change Change Caroup A intensidade Y 150 1150 141 141 141 142 147 134 139 157 226 303 337 388 454 455 389 302 302 302 302 302 302 302 302	Group B Trile Y	Traw Write Volume 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Group D Title Y	BIUX Group E Tatle Y	ext Sroup F Title Y X (set e no e intens	Cancel	reate Frint Sen Frint Sen Frint Tinte Y	Grou Trid Y
Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Pri	sm 8.0.1 () undo Undo S S N N N N N N N N N N N N N	244) nge E Clipbo	amily ard	Window Help Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis Analyzis X q X q X Q 746813941 0.746813941 0.764594710 0.764594710 0.764594710 0.835717412 0.835717412 0.835717412 0.835717412 0.8359059025 0.960839479 0.942400256 0.960180578 0.977960854 0.995741084 1.049081485 1.046861520	Change Change Change Change Carologic Constantion	Group B Trite Y	Traw Write Volume 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Group D Title Y	BIUX Group E Tate Y	ext Tritle Y X (set e no e intens	Cancel	reate Frint Sen Group H Tatle Y helha) seta c	Grou Title Y
Prism Tips Project2:Data 1 - GraphPad Pri Edit View Insert Chan The Sheet The Sheet Ch Data Tables Data 1 New Data Tables Tho New Data Tables Project info 1 New Infa Vesults New Analysis Sraphs Data 1 New Graph ayouts New Layout amily Data 1 Data 1 Data 1 Data 1 Data 1 Data 1	sm 8.0.1 (i Undo Undo S N N N N N N N N N N N N N N N N N N	244) nge E Clipbo & □ Table X 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 5 16 17 18 19 20 21 22	amily ard	Window Hely Analysis Analysis Analysis X q q 0.7112 298 0.729033 7 0.746813941 0.764594710 0.764594710 0.782375442 0.800156137 0.817936794 0.835717412 0.85045744 0.835717412 0.85717412 0.859459025 0.906839479 0.924619889 0.942400256 0.960180578 0.967960854 0.977960854 0.977960854 0.977960854 0.977960854 0.977960854 0.97741084 1.013521266 1.031301400 1.049081485 1.068661520 1.084641504	Changy Changy Changy Changy Caroup A intensidade V V 181 141 141 141 142 147 138 139 157 226 333 387 388 454 445 389 302 2200 130	Group B Title Y	Traw Write Value of the second	Group D Title Y	BIUX Group E Tate Y	ext Title Y X (set P X (set P Intens	Cancel	reate reate reate reate reate reate	


Prism File Sheet Une	do , ~ c	Clipboard	Analysis	Chang El ⊇l 2↓ •	e Import	Draw √a	Write	T	ext	Export	Print Se	end L	A Hel
	•	0.0.	Analyze	<i>∎ u.u</i> ↓		🗆 -   T	TαA	$\mathbf{A}^{\mathbf{r}} \mathbf{B} I \ \underline{\mathbf{U}} \mathbf{x}$	: X <sup>5</sup> 順, 曲, 目	=•1=•  📟	65		• 0
Search	$\overline{}$	Table form	at X	Group A	Group B	Group C	Group [	Group E	Group F	Group G	Group H	Gro	up I
v Data Tables		XY	P	intensidade	Title	Title	Title	Title	Title	Title	Title	Ti	itle
Data 1		-	× X	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y		Y
New Data Table		23 Title	1.102421437*	107*									
y Info		24 Title	1.120201317*	71'									
Breiest info 1	"	25 Title	1.137981144*	65'									
Alexandre		26 Title	1.155760916*	74'						8. A.		1	
Bosults		27 Title	1.173540634*	62*					paaa	r os val	ores	aue	2
Annu Anabusia	"	28 Title	1.191320296*	Cut			Ctrl+X	0				-1	
Graphs		29 Title	1.209099901*	Сору			Ctrl+C	n	ão ent	ram no	ı anć	ılise	
V Graphs	"	30 Title	1.226879448*	Paste			Ctrl+V		2				
Data I		31 Title	1.244658938	Paste	Transpose	Ctrl+	Shift+T	A	ntes e	xplora	rog	rati	CO
New Graph		32 Title	1.262438367	Paste	Special	Ctrl+	Shift+V					,	
✓ Layouts	>>	33 Title	1.280217737	Impo	rt Data			co	om zoo	o <i>m</i> no e	eixo	x (o	į.
New Layout		34 Title	1.297997046					•.	0	<b>T</b>			
		35 Title	1.315776293	Inser				ITC	em 8 d	descrev	e co	mo	
		36 Title	1.333555478	Delet	e								
		37 Title	1.351334599	🗸 Exclu	de Values		Ctrl+E	a	ustar	as esco	ilas)		
Family	»	38 Title	1.369113655	Form	at Points		>		1	Ϊ Ϊ		1	
🔜 Data 1		39 Title	1.386892647	Cell F	ackground Cold	r	>						
🗠 Data 1		40 Title	1.404671572	Decir	nal Format								
		41 Title	1.422450431	Colu	nn Width								
		42 Title	1.440229222	One	More Subcolum								
		43 Title	1.458007944	one	nore subcolum								
		44 Title	1.475786597	Data	Object		>						
		45 Title	1 493565180	Selec	t		>						
		<		Use L	arger Font		Ctrl+M						
• •	6		(i) 🔳 🗠	Use S	maller Font		Ctrl+J	Row 1, X: q		Selected: Rows	30, Columns	2	











A Project2:Nonlin fit of Data 1 - GraphPad Prism 8.0.1 (244)

<u>File Edit View</u> Insert Change Ar	range	<u>Family Window H</u> elp						
Prism File Sheet Undo	Clipb	oard Analysis Inte	erpret Change	Draw Write		Text		Export
		Analyze		√a w Q T T α	A A B	<u>IU</u> x²x	_ <b>▲</b> ₂ ∰ ⊮ ≣ • \$≣	
Search ~						Table of resu	ults	
✓ Data Tables	» 👷	Nonlin fit	Α	В	С	D	E	F
🖽 Data 1		Table of results	intensidade					
① New Data Table		4						
✓ Info	» 1	Ornstein [6]						
<ol> <li>Project info</li> </ol>	2	Best-fit values						
① New Info	3	1	122154					
✓ Results	. 4	q	1.959	(16)	Anal	isar o d	ajuste	
😑 Nonlin fit of Data 1	5	E	-36.97		1	ام به الا مر ما	.\	
① New Analysis	6	95% CI (profile likelihood	)		(r qu	aaraa	o) e se	
✓ Graphs	» 7	1	117718 to 126660		as co	onstant	es fazem	
🗠 Data 1	8	q	1.957 to 1.960					
④ New Graph	9	E	-38.81 to -35.23		senti	do. Ess	a fela é	
✓ Layouts	» 10	Goodness of Fit			exib	ida ao	clicar no	
① New Layout	11	Degrees of Freedom	116					·
	12	R squared	0.9767		seta	verme	lha	
	13	Sum of Squares	803183051					
Family	,, 14	Sy.x	2631					
🧮 Data 1	15							
😑 Nonlin fit	16	Number of points						
🗠 Data 1	17	# of X values	119					
	18	# Y values analyzed	119					
	10							

# 8. PASSO A PASSO PARA O CÁLCULO DA TEMPERATURA EUTÉTICA **DAS MISTURAS**

1 Isolar o termo T <sub>e</sub> na Equ	ação de Schroeder van <u>Laar</u>
$\ln(\mathbf{x}_1) = -\frac{\Delta \mathbf{H}}{\mathbf{R}} \cdot \left(\frac{1}{\mathbf{T}_e} - \frac{1}{\mathbf{T}_1}\right)$	Equação de Schroeder van La
$\ln(\mathbf{x}_1) = -\frac{\Delta \mathbf{H}}{\mathbf{R}} \cdot \frac{1}{\mathbf{T}_e} + \frac{\Delta \mathbf{H}}{\mathbf{R}} \cdot \frac{1}{\mathbf{T}_1}$	Multiplicamos tudo o que est do parênteses por ΔH/R
$\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T_e} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T_1} - \ln(x_1)$	Passamos ln(x1) pra depois d com sinal trocado e o (–ΔΗ/F antes da igualdade com sinal
$\frac{1}{T_e} = \frac{\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T_1} - \ln(x_1)}{\frac{\Delta H}{R}}$	Dividimos ambos os lados <b>po</b>
$\left(\frac{1}{T_e}\right)^{-1} = \left(\frac{\frac{\Delta H}{R}\frac{1}{T_1} - \ln(x_1)}{\frac{\Delta H}{R}}\right)^{-1}$	Elevamos ambos os membro no expoente -1
$\mathbf{T}_{e} = \left(\frac{\frac{\Delta \mathbf{H}}{\mathbf{R}}\frac{1}{\mathbf{T}_{1}} - \ln(\mathbf{x}_{1})}{\frac{\Delta \mathbf{H}}{\mathbf{R}}}\right)^{-1}$	(1/T <sub>e</sub> )⁻¹ é igual ao T <sub>e</sub> . É o m dizer que o inverso do inve número é igual ao próprio
$\mathbf{T}_{e} = \left[ \left( \frac{\frac{\Delta \mathbf{H}}{\mathbf{R} \cdot \mathbf{T}_{1}}}{\frac{\Delta \mathbf{H}}{\mathbf{R}}} \right) - \left( \frac{\ln(\mathbf{x}_{1})}{\frac{\Delta \mathbf{H}}{\mathbf{R}}} \right) \right]^{-1}$	Dividimos ambos os term numerados por ∆H/R.
$\mathbf{T}_{e} = \left[ \left( \frac{\Delta \mathbf{H}}{\mathbf{R} \cdot \mathbf{T}_{1}} \cdot \frac{R}{\Delta \mathbf{H}} \right) - \left( \ln(\mathbf{x}_{1}) \cdot \frac{R}{\Delta \mathbf{H}} \right) \right]$	)] <sup>-1</sup> Os termos em azul são ca por estarem no numerado denominador.
$\mathbf{T}_{e} = \left[\frac{1}{\mathbf{T}_{1}} - \frac{\ln(\mathbf{x}_{1}) \cdot \mathbf{R}}{\Delta \mathbf{H}}\right]^{-1}$	Isolamos a temperatura eutética da mistura.
$\mathbf{T}_{e} = \left[\frac{\Delta \mathbf{H} - \mathbf{T}_{1} \cdot \ln(\mathbf{x}_{1}) \cdot \mathbf{R}}{\Delta \mathbf{H} \cdot \mathbf{T}_{1}}\right]^{-1}$	Essa equação pode estar diferente em alguns lugar ainda somar os termos.

e Schroeder van Laar

mos tudo o que está dentro eses por  $\Delta H/R$ 

ln(x1) pra depois da igualdade trocado e o  $(-\Delta H/R) \cdot (1/T_e)$  para gualdade com sinal trocado

ambos os lados por (ΔH/R)

ambos os membros nte -1

é igual ao  $T_e$ . É o mesmo que ue o inverso do inverso de um o é igual ao próprio número.

mos ambos os termos do rados por  $\Delta H/R$ .

mos em azul são cancelados starem no numerador e no minador.

quação pode estar um pouco nte em alguns lugares, podemos somar os termos.

2 Colocar a penúltima equação dentro de uma célula do Excel





Repetir o processo para outro composto, adotando a restrição da soma das frações molares ser igual a um:

	A	В	С	D	E
1	Composto	PF (K)	∆H <sub>fusão</sub> (KJ/mol)	∆H <sub>fusão</sub> (cal/mol)	R = 1,99 cal/mol/
2	Amostra 1	373,00	1,00	239,01	
3	Amostra 2	473,00	1,00	239,01	
4					
5	Xa	Amostra 1	Amostra 2		
6	0,001	-256,3876118	=(((1/\$B\$3)-((1,9	9/\$D\$3)*LN(1-A6	))) <b>^(-1))-</b> 273
7	0,002	-254,6260189	196,2998362		
8	0,003	-253,4109083	194,4686405		
0	0.004	252 4465077	103 6400635		

$$T_{e} = \left[\frac{1}{T_{1}} - \frac{\ln(x_{1}) \cdot R}{\Delta H}\right]^{-1} T_{e} = \left[\frac{1}{T_{1}} - \frac{\ln(1 - x_{1}) \cdot R}{\Delta H}\right]^{-1}$$
Tudo igual ao anterior (mudando as constantes, PF e  $\Delta H$ ). Com exceção de ln(1-x1) no lugar do ln(x1).





# 9. VALORES UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DO PARÂMETRO DE HILDEBRAND (δ)

Group	$\Delta U/k$ J mol <sup>-1</sup>	V/
		cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
	4.71	33.5
-CH <sub>2</sub> -	4.94	16.1
=CH <sub>2</sub>	4.31	28.5
CH <	3.43	-1.0
-CH=	4.31	13.5
>C<	1.47	-19.2
>C=	4.31	-5.5
-C≡	3.85	27.4
Conjugation in ring for each double bond	1.67	-2.2
Ring closure to 5-membered ring or larger	1.05	16
Phenyl	31.9	71.4
Phenylene	31.9	52.4
Phenyl trisubstituted	31.9	33.4
Phenyl tetrasubstituted	31.9	14.4
Phenyl hexasubstituted	31.9	-23.6
-F	4.19	18
-F (disubstituted in R <sub>H</sub> )	3.56	20.0
-F (trisubstituted in R <sub>H</sub> )	2.30	22.0
-Cl	11.55	24.0
-Br	15.5	30.0
-l	19.5	31.5
Halogen atoms attached to a double	$-20\%$ of $\Delta U$	4.0
bond or aromatic ring		
-CN	25,5	24
-OH	29.8	10.0
<ul> <li>–OH (vicinal diols)</li> </ul>	21.9	13.0
-0-	3.35	3.8

**Tabela 11.** Contribuições de cada grupo para a energia de vaporização molar ( $\Delta U$ ) evolume molar (V) em T = 25 °C.

Group	$\Delta U/k$ J mol <sup>-1</sup>	V/
·		cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
-CHO	21.4	22.3
>C=0	17.4	10.8
-COO-	18.0	18.0
-COOH	27.6	28.5
-NH <sub>2</sub>	12.6	19.2
-NH-	8.4	4.5
-N <	4.2	-9.0
-N=	11.7	5.0
-N=N-	4.2	-
-CONH <sub>2</sub>	41.9	17.5
-CONH-	33.5	9.5
-NO <sub>2</sub> (aromatic)	15.4	32.0
-S-	14.2	12
-Se-	17.2	16.0
> Si <	3.4	0
$-CF_3$ (in $R_F$ )	4.27	57.5
$-CF_2-(in R_F)^{[b]}$	3.28	23.1
–O– (perfluoroether) <sup>[b]</sup>	0.03	19
ring closure 6-membered ring (in $R_F$ ) <sup>[b]</sup>	9.51	39.9

Table 1. (Continued)

[a] From the data the  $\delta$  values of larger groups or complete molecules can be estimated according to  $\delta = (-\Sigma U/\Sigma V)^{1/2}$ ; i.e., for –  $(OCH_2CH_2)_3$ –OCH<sub>3</sub> the following contributions must be considered:

Group	- <i>U</i> /kJ mol <sup>-1</sup>	-Σ U/kJ mol <sup>-1</sup>	$V/cm^3 mol^{-1}$	$\Sigma V/cm^3 mol^{-1}$
6 × (-CH <sub>2</sub> -)	4.94	29.64	16.1	96.6
4 × (-O-)	3.35	13.4	3.8	15.2
$1 \times (-CH_3)$	4.71	4.71	33.5	33.5
Σ		47.14		145.3

leading to:  $\delta = (47 \ 140/145.3)^{1/2} = 18.0 \ MPa^{1/2}$ . [b] Values adapted from D. D. Lawson.<sup>[23]</sup>

# **10. ARTIGO PUBLICADO**

#### Journal of Molecular Liquids 349 (2022) 118157



# Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

# Born to be a Liquid Crystal: The role of fluorinated chain in the design and synthesis of new mesogens



# Luana D. Lopes, Aloir A. Merlo\*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brazil

# ARTICLE INFO

Article history: Received 4 September 2021 Revised 16 November 2021 Accepted 18 November 2021 Available online 22 November 2021

Keywords: Fluorinated liquid crystals Isoxazole Smectic mesophases Glycerol Hildebrand solubility parameter

#### ABSTRACT

The title of this article is devoted to the collection of compounds synthesized in this work, in which all the molecules had an astonished performance as "characters of a scientific movie" about liquid crystals (LCs). Just like movie stars, all compounds synthesized have shone magnificently on the LCs stage. The plot of this movie was designed by preparing 3,5-diarylisoxazoles carrying a semi-perfluorinated alkyl chain and a polar-terminated one with flexible spacer group. From the beginning to the end of the synthetic route, all the intermediates and the products exhibited smectic mesophases. The performance as LCs actors was analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy (POM). The cohesive energy density (CED) was calculated for some of them to analyze the effects of microphase segrega-tion on mesomorphic behavior.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

# 1. Introduction

Liquid crystals (LCs) are a class of functional materials that have a wide spectrum of uses in fields of information, energy, environment, separation, healthcare and new technologies [1]. LCs are molecular materials that combine the molecular order of a crystalline solid and the mobility of an isotropic liquid [2]. The great interest in liquid crystals lies in the fact that their properties are not always intermediate between those of solids and those of liquids, and some of their properties are unique [3]. For example, their unique sensitivity, coupled with their self-organizing, selfaligning and self-healing properties are responsible for most of the commercial usefulness of liquid crystals. The easiness in which the molecules in some liquid crystalline phases can be oriented by electric or magnetic fields plays a very important role for many applications. In addition, an important factor is that the response of liquid crystalline phases to small changes in the gradient of temperature or to the addition of small quantities of chiral dopants is often appreciable in liquid crystals and insignificant in solids and liquids [4].

The incorporation of fluorine into organic molecules has received great attention due to the characteristics that fluorine brings to the products, both in material science and in pharmaceutical industry [5]. The fluorine atom is the smallest electro negative atom that can be used to replace hydrogen atom, and its result is a

\* Corresponding author. E-mail address: aloir.merlo@ufrgs.br (A.A. Merlo).

https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118157 0167-7322/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved. unique combination of high polarity and low polarizability, along with steric and conformational effects. As described by Hird *et al.*, the combination of fluorine with LC materials has a great impact on the melting point, transition temperatures and mesophase morphologies, and a wide range of other physical properties [6].

Furthermore, the impact of fluorine atom on LCs is beyond the influence on hard core. Long perfluorinated segments, specifically on materials containing perfluoroalkyl chains, have been extensively investigated due to the ability of these materials to form new and complex LC architectures. Perfluorinated segments have high molecular volume, large surface area and reduced flexibility compared to linear alkyl chains, which influence the molecular organization in terms of interfacial energy [7]. For these reasons, different molecular organizations can be obtained by simply inserting perfluorinated segments, leading to the appearance of mesophases with varied shapes and complexities. When presented as perfluorinated or semi-perfluorinated alkyl chains, specific properties of the organization occur due to the combination of microphase separation and steric effects. As an example, perfluorinated alkane segments are not strongly miscible with both aromatic and aliphatic segments and tend to be micro-segregated from them [8], which favors the appearance of materials structured in layers and columns [9].

Earlier studies about the structure-property relations in LCs incorporating long fluorinated chains into rod-like mesogens demonstrated that decoupling the perfluorinated segment from the rigid core by a short flexible spacer allows molecular organiza-

tion into smectic phases [10]. In the same direction, S. Marzouk et al. compared a series of arylbenzoate molecules with hydrogenated alkyl chains R<sub>H</sub> and fluorinated alkyl chains R<sub>e</sub>. While the former exhibited a narrow nematic phase, the second displayed low-melting and high-clearing lamellar mesophases (SmA and SmB) and CrE phases [8]. The introduction of fluorine atoms in materials science has changed the concept of amphiphilicity from the classical definition to a wider one. Tschierske et al. have exploited in a deeper sense that it occurs when two incompatible segments are connected and they form a layered structure, without changes by adding solvent [11]. The materials formed by diblocks of perfluorinated and non-fluorinated hydrocarbons lead to a new concept, being defined by Krafft and Riess that such molecules are not only amphiphilic, but also amphisteric and amphidynamic [7].

The amphiphilic character is a segregation phenomenon and it is the base of the origin of the micellar behavior in solvents and the formation of smectic mesophase for rod-shape molecules. It was originated from the incompatibility of core and flexible alkyl chain, and the insertion of perfluoroalkyl chain enhances this character, driving the formation of new mesophase topologies. In addition, the formation of layers is also favored by inserting a polar group at the end of the alkyl chain, which alters the interfacial energy of the layers. Rod-shape molecules with functionalized terminations is an active area in LCs and it has been systematically investigated and analyzed with respect to steric repulsion, dipolar effects, hydrogen bonding interactions and other incompatibilities [12]. All of this research is addressed to understand how these effects act at the boundaries of lamellar structures and as well as the impact on the de Vries phases in SmA and SmC materials [13a,14]. In this sense, glycerol itself and its molecular variants are interesting groups to be introduced at the end of the alkyl chain to analyze the interfacial effects in the smectic LC phase [15

Herein, we describe the synthesis of liquid crystals, in which from the beginning to the end, all the intermediates and the final



Fig. 1. Polar-terminated isoxazoles with semi-perfluorinated chains, two of the stars in the liquid crystal movie,

# Journal of Molecular Liquids 349 (2022) 118157

product have the signature "born to be a liquid crystal". Through the precise choice of chemical segments for synthesis, the semiperfluorinated aldehyde, the oxime, the isoxazoline and the corresponding isoxazole with polar termination, they are all "stars" in this chemical spectacle. They all play an important role on the LC "stage" concerning to the nature and range of the mesophases. In this work, isoxazole ring has been selected due to its geometry, polarity, chemical and thermal stability. This 5-membered N,Oheterocycle has been forgotten by LCs communities compared to other famous heterocycles widely used in the LC compounds [16], despite its high performance in mesophase formation, diversity and feasibility as recently demonstrated by our group [13]. In Fig. 1, there are two of the stars that make up the cast of the liquid crystal film presented in this paper.

# 2. Results and discussion

## 2.1. Synthesis

2

The script writing strategy was based on the synthesis of  $\Delta^2$ isoxazoline through the (3 + 2) 1,3-dipolar cycloaddition reaction



Scheme 1. Synthetic route to obtain the intermediate with the phenol 8.

of nitrile oxide and alkene [17]. By transforming the arylaldehyde into its oxime and subsequently exposing it to the oxidant, the reactive nitrile oxide is reached in situ to react as the 1,3-dipolar component with the dipolarophile 4-tert-butoxystyrene, to access the key adduct of  $\Delta^2$ -isoxazoline. The synthetic intermediate "actors" in this scenario are the isoxazole liquid crystals (ILCs), obtained by the oxidation reaction of the corresponding isoxazoline, and followed by the deprotection of the phenol group. The end of this synthetic plot presents the polar-terminated isoxazole liquid crystals (ILCs) as the main "actors". This synthetic strategy has been largely used by us in the preparation of new LC materials and its main attribute is the high regioselectivity in favor of 3,5disubstituted isoxazolines [18]. The synthetic route outlined in Scheme 1 started from the alkylation reaction of the 4hydroxybenzaldehyde 1 with 3-(perfluorooctyl)propyl iodide in DMF/K2CO3 to obtain the compound 3, which was transformed into the oxime 4 in quantitative yield. Then, the oxime 4 was exposed to an aqueous solution of NaOCI/CH2Cl2 to generate, in situ, the reactive nitrile oxide, which reacted with the alkene 5 through the (3 + 2) 1,3-dipolar cycloaddition. The key intermediate 3,5diphenylisoxazoline 6 was subsequently oxidized using activated MnO2 to reach the isoxazole ring [19], and then by hydrolysis of 7, the tert-butyl group was removed, yielding the free phenol 8 in 98%.

The second "take" of our strategy is to install a flexible spacer with polar-end into the phenol 8. The dibromo 9 was selected to form the bromine-terminated ILC **10**. For the synthesis of ketaland **1**,2-diol-terminated ILCs, **12** and **13** respectively, we chose to prepare the solketal derivative **11**, and expose it to the alkylation reaction with phenol **8** to make the ketal-terminated ILC **12**, and subsequent ketal hydrolysis to provide the 1,2-diol-terminated ILC **13**, as outlined in Scheme 2. Alternatively, ketal-terminated **12** could be prepared by reacting **10** with solketal as previously reported by Sales *et al.*<sup>13a</sup> The route outlined in Scheme 2 was preferred to avoid problems with the purification of solids and low solubility of the bromine-terminated **10** and ketal-terminated **12**.

# 2.2. Liquid crystals properties

The "performance on stage of all the LCs stars" was accompanied by NMR/IR and elemental analysis for structural characterization, and by polarized optical microscopy analysis (POM) and differential scanning calorimetry (DSC) for thermal analysis. The textures of the mesophases were analyzed by POM when cooling the samples, and the transition temperatures upon heating and cooling were recorded using the DSC technique at 10 °C/min. As the title suggests, surprisingly all the intermediates and the final product presented liquid crystalline behavior.

Fig. 2 shows the textures observed by POM upon cooling the samples from isotropic phase. The benzaldehyde 3, the oxime 4, the isoxazoline 6 and the isoxazole with free phenol 8 presented mostly homeotropic textures with small fan focal-conic defects



Scheme 2. Synthesis of polar-terminated 10, 12 and 13 from 8 to complete the final cast

LD. Lopes and A.A. Merlo



Fig. 2. Textures of SmA mesophases obtained by POM upon cooling from isotropic phase of compounds 3, 4, 6, 7 and 8.

that allowed identifying the mesophases as Smectic A (SmA). The isoxazole **7** presented a classic focal-conic texture, characteristic of SmA mesophase. Colored regions are the focal-conic domains (FCDs) defects, originated by two or more conics that have met. Black areas (homeotropic textures) correspond to the orthogonal orientation of the long molecular axes normal to the glass surface. Air bubbles are also seen in some pictures. During the observation of the isoxazoline **6**, we captured a picture while the SmA mesophase was forming from isotropic (**6a**). The image identified as **6b** shows the SmA color change that occurred in the cooling of the sample, at the top is the texture at 124 °C and at the bottom is the texture at 140 °C.

All polar-terminated **10**, **11** and **12** ILCs synthesized from phenol **8**, displayed LC properties, and the SmC mesophase was assigned in addition to the pre-existing SmA mesophase. Fig. **3** shows three pairs of mesophase textures – the left side displays the SmC textures, whereas the right side displays the SmA textures. As a general rule, when the SmA mesophase is formed by FCDs, the structural information is carried to the next mesophase below it, transforming the fan-shaped focal conics into a marbled fanshaped or sanded/grained appearance (Fig. 3 for 10 and 12 ILCs), and no homeotropic texture is seen. For ILC 13 the texture of SmA mesophase is almost homeotropic (black area). Upon cooling, the SmC texture that emerges in homeotropic area is formed by disclination points and lines, which is typical for *schlieren* defects, as seen on the left side of Fig. 3 for 13.

The most striking result obtained and which calls our attention is that all the intermediates, even benzaldehyde **3**, presented enantiotropic mesophases, SmA for **3** to **8** and SmA and SmC mesophases for **10**, **12** and **13**. Starting from the benzaldehyde **3**, it presents a short mesophase temperature range about 5 °C. Following the synthetic route sequence, the temperature range increases to 15 °C, 23 °C, 41 °C, 88 °C, for oxime **4**, isoxazoline **6**, isoxazole **7** and isoxazole with phenol group **8**, respectively. For **8**, the meso phase window is 88.4 °C, a large mesophase range observed for a phenol.

A second comment is addressed to the isoxazoline **6**, which carries the sp<sup>3</sup> carbon in the heterocycle and contains the bulky *tert*butoxy group. These two structural parameters do not favor the mesophase formation. Thus, even with low planarity, partial conju-

Journal of Molecular Liquids 349 (2022) 118157



Fig. 3. Textures of the SmC (left) and SmA (right) mesophases obtained by POM upon cooling from isotropic phase of compounds 10, 12, and 13.

gation, low rigidity of the hard-core segment and bulky group which weakens the intermolecular interactions, the compound **6** shows a liquid crystalline behavior with  $\Delta T_{SmA}$  = 23.3 °C for SmA mesophase.

Moving on to the second group of LCs, three polar-terminated ILCs containing bromine, ketal and 1,2-diol group were studied. The presence of a polar-end group induces a second smectic mesophase, SmC below the SmA mesophase, Fig. 4 displays the nature and range of mesophase for all synthesized LCs. Notably, the combination of long perfluoroalkyl chain and flexible group with polar termination favors the formation of tilted mesophase (SmC) over orthogonal mesophase (SmA). The largest mesophase range ( $\Delta T_{SmA} \approx 88.4$  °C) was obtained for the isoxazole with phenol group **8**, and the second largest mesophase range ( $\Delta T_{SmA} \approx 50.4$  °C) was presented by the 1,2-diol-terminated ILC **13**, having the glycerol segment as polar group.

Table 1 presents the transition temperatures and enthalpy values obtained via DSC for all LCs discussed here.

The microsegregation concept to design new molecules with unconventional mesophases has been well explored by Tschierske et al. [20] and others [6,7]. The idea behind the microsegregation concept is the incompatibility of molecular segments physically or chemically bonded. On a molecular scale, the incompatibility favors the formation of a positionally ordered mesophase and is in charge of the low solubility of the compounds. The segregation phenomenon is the opposite of mixing, being governed by Gibbs free energy of mixing of liquids or, in more general sense, of two molecular segments. Thus, the enthalpy of mixing (AHmix) and the cohesive energy density (CED, c) of two components are parameters to be evaluated, concerning the mixing or demixing of liquids. On the other hand, the solubility of liquids based on Hildebrand parameter (\delta) values can be used to estimate CED values, since it corresponds to the square root of the cohesive energy density (c =  $\delta^2$ ). This means that the greater the difference of  $\delta$ between the segments ( $\Delta\delta$ ), the greater the difference in CED, and the larger the incompatibility between them, favoring the mesophase formation [11,20]. For amphiphilic molecules, the solubility parameters (\delta) can be obtained taking into account the contribution of vaporization energy and volumes of distinct segments  $(\delta_{core}, \delta_{chain})$ , according to the following Eq. (1) [21].

Journal of Molecular Liquids 349 (2022) 118157



Fig. 4. Bar graph of transition temperatures of intermediates 3, 4, 6, 7 and 8, and polar-terminated ILCs 10, 12 and 13.

Table 1		
Transition temperatures ("C) and enthalpy	(k]/mol) values	obtained via DSC.4

LC	Transition temperatures (°C)	ΔH (kJ/mol)
3	Cr 54.7 SmA 59.41	Cr 14.1 SmA 6.5 I
4	Cr 104.3 SmA 119.4 I	Cr 28.0 SmA 0.7 1
6	Cr 117.5 SmA 140.8 I	Cr 23.6 SmA 4.3 1
7	Cr 161.9 SmA 202.7 1	Cr 31.4 SmA 4.91
8	Cr 165.1 SmA 253.51	Cr 17.6 SmA 1.3 1
10	Cr 113.3 SmC 157.5 SmA 187.31	Cr 19.8 SmC 4.7 SmA 3.6
12	Cr 107.6 SmC 144.8 SmA 157.8 1	Cr 17.2 SmC 4.8 SmA 2.5
13	Cr 134.0 SmC 208.9 SmA 213.7 1	Cr 12.6 SmC 1.4 SmA 6.8

<sup>a</sup> Tonset was considered for all phase transition listed in this table. Scan rate = 10 °C min<sup>-1</sup>. Cr = crystal phase. SmC = Smectic C phase and SmA = Smectic A phase.

$$\delta = \left(\frac{\sum \Delta U}{\sum V}\right)^{1/2}$$
(1)

This approach to estimate the interactions between particular segments of mesogenic molecules is being applied here, considering that the formation of mesophase is not observed for all hydrogenated intermediates up to compound **8**.<sup>13a</sup> Thus, it is clear the fundamental role of the semi-perfluorinated chain in promoting the mesophases formation and stability. By using this concept in the variation of solubility at the molecular level ( $\Delta\delta$ ), we can understand how the use of the semi-perfluorinated chain influences the appearance of liquid crystalline properties in molecules; otherwise, they would not be LCs with ordinary alkyl chains. LC **13** was used as an illustrative example (Fig. 5) to show how the mole-

cules were divided into molecular segments to calculate the values of  $\delta$  and  $\Delta\delta$  tabulated in Table 2.

Solubility parameters & were calculated individually for chain A, chain B and core segments. The 5 values are tabulated in Table 2 and they were also calculated for the hydrogenated LCs previously synthesized by our group, for comparison purposes. There are two columns in Table 2 with the values of  $\Delta \delta_A$  and  $\Delta \delta_B$ , which refer to  $\delta_{core} - \delta_{chain A}$  and  $\delta_{core} - \delta_{chain B}$ , respectively. The individual contribution values of vaporization energy and volume were taken from data tabulated by Fedors et al. [22]. The & values for hydrogenated alkyl chains are higher than for semi-perfluorinated alkyl chains, and for 5-membered heterocyclic isoxazole it is about two units higher than for isoxazoline. Thus, Hildebrand solubility parameter values are a guide to estimate the stability gain of the mesophase by changes in the polar nature of terminal substituents. Table 2 shows that the difference between the solubility parameters of the segments  $(\Delta \delta_A)$  tends to increase by replacing the alkyl chain with the semi-perfluorinated chain. For example, comparing the  $\Delta\delta_A$  results for molecules where the segment "chain A" has an alkyl chain with molecules where the "chain A" has a semiperfluorinated chain, we observe an increase of about 4 MPa1/2 in the Hildebrand parameter. The greater the difference in  $\delta$  means that the segregation between segments for amphiphilic molecules or for two liquids increases. Thus, the arrangement structured in layers and immiscibility are consequences of the increase in  $\Delta\delta$ .

Hildebrand parameter data allow us to address some comments on mesogenic behavior. Usually, the anisotropic core in LCs compounds is composed of aromatic ring or 1,4-cyclohexane. From entry I, II and III molecules are composed of 3,5-disubstituted isox-



Fig. 5. Structure of LC 13 to illustrate how the segments were divided to calculate Hildebrand solubility parameters (\delta).

# Table 2

Hidebrand solubility parameters ( $\delta$ , Jcm<sup>-3</sup>, MPa<sup>1/2</sup>) calculated for building blocks of the LCs and the differences between the solubility parameters ( $\Delta\delta$ ) for different parts of the molecular structure. LC range ( $\Delta T$ , °C) represents the mesophase stability for each compound.

Entry	LC	δ <sub>chain A</sub>	åcore	õchain B	$\Delta\delta_A$	$\Delta \delta_B$	LC range
I	NO Cutas	17.06	25.79	17.06	8.73	8.73	-
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> .0 Ref. [18c]						
н	N-0-0-0-0(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CF <sub>3</sub>	12.94	25.79	12.94	12.85	12.85	14.5"
	F <sub>3</sub> C(F <sub>2</sub> C) <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> C) <sub>3</sub> .						
ш	N <sup>N</sup> O−O <sup>−</sup> C <sup>12H25</sup>	12.94	25.79	17.06	12.85	8.73	24.1
BV	Ref. [18c]	16.08	25.70	14.02	0.01	10.87	
IV.	and all the second	10.58	23.79	14,52	0.01	10.87	-
v	Ref. [13b]	12.94	25.79	14.97	12.85	10.87	23.3
	F1C(FyC)y(HyC)) w	12.54	23.73	11.24	12.00	10.07	23.3
VI	In this work: 6	17.06	27.44	17.06	10.38	10.38	44.9
	C12H25 OCTO						
VII	Ref. [18c]	12.94	27.44	17.06	14.50	10.38	83.3
	F <sub>3</sub> C(F <sub>2</sub> C) <sub>1</sub> (H <sub>2</sub> C) <sub>3</sub> , 0						
VIII	Ref. [18c]	12.94	27.44	12.94	14.50	14.50	26.3
	F3C(F2C);(H2C)3-0						
IX	N-O O C10H20Br	16.98	27.44	18.72	10.46	8.72	59.4
	C <sub>10</sub> H <sub>21-0</sub>						
х	N <sup>N</sup> O→O <sup>C</sup> 10 <sup>H</sup> 20 <sup>Br</sup>	12.94	27.44	18.72	14.50	8.72	74.0
	F3C(F2C)7(H2C)30						
XI	N-O-O-O-O-O-OH	16.86	27.44	22,39	10.58	5.05	44.1
VII.	GgH17-0-2-550 Ref. [13b]	12.04	27.44	22.20	1450	5.05	70.7
All	ECECUMED	12.94	27,99	22.39	14.50	5.05	79.7
	in this work: 13						

All the solubility parameters (δ) are presented in MPa<sup>1/2</sup>. LC ranges (ΔT) are presented in °C.

Monotropic mesophase.

azoline and hydrogenated alkyl chains in I, semi-perfluorinated chains in II and a mix of both in III. Their thermal analysis revealed that entry I is not a LC, entry II is an unstable LC (monotropic), while entry III displays enantiotropic LC with mesophase range of  $\Delta T = 24.1$  °C for SmA mesophase.<sup>18c</sup> The driving force behind this LCs behavior is the combination of two molecular segments that have distinct shape, volume and flexibility [11]. Entry IV and V are bulky-terminated isoxazolines containing the *tert*-butyl group. Even with the non-aromatic core and the bulky group, entry V, which has larger variation between the Hildebrand parameters ( $\Delta \delta_{\Lambda}$ ), displayed mesomorphic behavior, while for entry IV no liquid crystalline properties were detected.

For polar-terminated LCs, it is worth mentioning and discussing the effect of the fluorine atoms. Fig. 6 describes the nature and total mesophase range for bromine-terminated LCs (entry IX and X) and for glycerol-terminated LCs (entry XI and XII). By exchanging the alkyl chain for the fluorinated chain, the mesophase formation is highly favored, extending the mesophase range by 14.6 °C for bromine-terminated LCs, and for glycerol-terminated LCs the mesophase range has been extended by 35.6 °C. Through the fluorination of the alkyl chain of the mesogens, the difference in the cohesive energy densities (CED) and, consequently, the  $\Delta\delta$ between the segments increases. Therefore, the amphiphilic character induced by fluorinated chains is an important factor to be

Journal of Molecular Liquids 349 (2022) 118157



Entry IX:  $R = n-C_{10}H_{21}$ Entry X:  $R = (CH_2)_3(CF_2)_7CF_3$  Cr 85.8 SmB 105.5 SmA 145.2 I ∆T=59.4 °C Cr 113.3 SmC 157.5 SmA 187.3 I ∆T=74.0 °C



**Entry XI:**  $R = n-C_8H_{17}$  Cr 85.8 SmX 93.7 SmC 122.2 SmA 129.9 I  $\Delta$ T=44.1 °C **Entry XII:**  $R = (CH_2)_3(CF_2)_7CF_3$  Cr 134.0 SmC 208.9 SmA 213.7 I  $\Delta$ T=79.7 °C

Fig. 6. Comparison of transition temperatures of compounds 10 (entry X) and 13 (entry XII) with their respective non-fluorinated analogues (entry IX and XI).

considered when planning liquid crystal structures. It is clear from our data that the mesophase stabilization, the increase in the clearing temperature of the mesophase and the reduction of the CED value are direct consequences of the segregation effect on the molecular scale created by fluorine atoms.

#### 3. Conclusions

In this paper, we have synthesized polar-terminated 3,5diphenylisoxazoles, using a sequence of (3 + 2) 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxide to alkene, obtaining the isoxazoline, followed by the oxidation step to afford the respective isoxazole. The strategies adopted during the script writing allowed all intermediates and the final product to present smectic mesophases. Therefore, we can say that these molecules with semi-perfluorinated chains were born to be liquid crystals; the plot of this movie was well told and represented by all molecular actress and actors synthesized and characterized in this work.

It was possible to demonstrate and confirm the importance of the fluorinated long chain to induce mesophases in molecules with other characteristics that usually hinder the appearance of liquid crystalline properties. Due to the fluorination of the alkyl chain of mesogens, the difference of the cohesive energy densities (CED) and, consequently, the  $\Delta\delta$  between the segments increased, favoring the segregation and organization in layered mesophases. Considering that all the intermediates and the final product exhibited smectic mesophases, the amphiphilic character induced by fluorinated chains is an important factor to be considered when planning liquid crystal structures.

# 4. Experimental section

# 4.1. General

The textures of the products were determined using an Olympus BX43 Microscope equipped with a Mettler Toledo FP82HT Hot Stage with a FP90 Central Processor at a heating rate of 10 °-C min<sup>-1</sup> (magnification: 10x). The DSC analyses were carried out using a TA Instruments DSC Q20 differential scanning calorimeter, using sealed aluminium pans under nitrogen atmosphere, at a heating/cooling rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. FTIR spectra were acquired using a Nicolet 6700 FTIR in the ATR mode. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectra were recorded at Bruker Avance 400 MHz instruments. Chemical shifts are given in parts per million ( $\delta$ ) and they are referenced to tetramethylsilane (TMS). The following abbreviations were used to indicate multiplicity: s (singlet), d (doublet), t (triplet), dd (doublet of doublet), and m (multiplate).

# 4.2. Synthetic procedures

# 4.2.1. 4-[3-(Perfluorooctyl)propyloxy]benzaldehyde (3)

A solution of 4-hydroxybenzaldehyde **1** (1.0 mmol), 3-(perfluorooctyl)propyl iodide **2** (1.3 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.2 mmol) and dry DMF (7 mL), was stirred at 60 °C for 18 h under an inert atmosphere. Then, ethyl ether (40 mL) was added and the suspension filtered. Salts were washed with ethyl ether (3 × 30 mL) and the solvent evaporated. The product **3** was recrystallized from hexane. White solid; Yield: 98% (0.571 g); Transition temperatures: Cr 54.7 °C SmA 59.4 °C 1; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 9.92 (s, 1H); 7.87 (m, 2H); 7.03 (m, 2H); 4.16 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz); 2.36 (m, 2H); 2.18 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 190.7; 163.5; 132.0; 130.2; 114.7; 66.6; 27.8; 20.4. CAS number: 494798–73–1.



4.2.2. (E)-4-[3-(Perfluorooctyl)propyloxy]benzaldehyde oxime (4)

A solution of sodium acetate (1.0 mmol) in water (2 mL) was added to product **3** (1.0 mmol) and hydroxylamine hydrochloride (1.0 mmol) in ethanol (4 mL). The resultant reaction mixture was stirred at reflux for an hour. The solvent volume was reduced and the solution was cooled to precipitate the product **4**. White solid; Yield: 99% (0.591 g); Transition temperatures: Cr 104.3 °C SmA 119.4 °C I; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.09 (s, 1H); 7.52 (m, 2H); 6.90 (m, 2H); 4.07 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz); 2.32 (m, 2H); 2.12 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 160.2; 150.0; 133.1; 128.7; 125.4; 115.0; 114.5; 66.7; 28.2 (t, *J* = 22.4 Hz, <u>CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>); 20.8 (t, *J* = 3.9 Hz, <u>CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>), C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>F<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>: calcd. C 36.20, H 2.03, N 2.35; found C 35.37, H 2.14, N 2.36.</u></u>



4.2.3. 5-[4-(tert-butoxy)phenyl]-3-[4-[3-(Perfluorooctyl)propyloxy] phenyl}isoxazoline (6)

To a solution of alkene (1.0 mmol) and oxime (1.0 mmol) in dichloromethane (4 mL) at room temperature, was added dropwise a 5% aqueous sodium hypochlorite solution (3.0 mL, 2.0 mmol). After the completed addition, the reaction mixture was stirred for 30 min. The CH2Cl2 was evaporated in vacuum and water was added to the reaction mixture to filter and wash the product. Isoxazoline 6 was recrystallized from ethanol and filtered off and dried. White solid; Yield: 75% (0.579 g); Transition temperatures: Cr 117.5 °C SmA 140.8 °C I; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.64 (m, 2H); 7.29 (m, 2H); 6.95 (m, 4H); 5.67 (dd, 1H, J = 10.8 Hz, J = 8.6 Hz); 4.08 (t, 2H, J = 5.9 Hz); 3.72 (dd, 1H, J = 16.6 Hz, J = 10.8 Hz); 3.32 (2d, 1H, J = 16.6 Hz, J = 8.5 Hz); 2.32 (m, 2H); 2.12 (m, 2H); 1.34 (s, 9H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 160.1$ ; 155.9; 155.5; 135.7; 128.5; 126.8; 124.5; 122.6; 114.7; 82.4; 78.8; 66.5; 43.3; 28.9; 28.0 (t, J = 22.3 Hz, CH2-CF2); 20.6. C30H26-F17NO3: calcd. C 46.70, H 3.40, N 1.82; found C 45.98, H 3.51, N 1.95



4.2.4. 5-[4-(tert-butoxy)phenyl]-3-[4-[3-(perfluorooctyl)propiloxy] phenyl]isoxazole (7)

To a flask adapted with a Dean-Stark were added 3,5-disubstituted isoxazoline (1.0 mmol), toluene (35 mL) and MnO<sub>2</sub> (18.0 mmol). The mixture was heated under reflux. Reactions were monitored by thin-layer chromatography. After observing that all the isoxazoline was consumed, it was filtered over celite, washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and concentrated in vacuum to give the solid, which were purified by recrystallization in ethanol. White solid; Yield: 82% (0.631 g); Transition temperatures: Cr 161.9 °C SmA 202.7 °C I; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.77 (m, 4H); 7.09 (m, 2H); 6.99 (m, 2H); 6.69 (s, 1H); 4.10 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz); 2.34 (m, 2H); 2.14 (m, 2H); 1.41 (s, 9H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 40 °C)  $\delta$  = 170.4; 162.6; 160.1; 157.8; 128.4; 126.9; 124.0; 122.6; 122.4; 115.0; 96.5; 79.5; 66.6; 29.1; 28.2 (t, *J* = 22.3 Hz, <u>CH</u><sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>); 20.8. C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>F<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>: calcd. C 46.83, H 3.14, N 1.82; found C 46.27, H 2.98, N 1.93.



# 4.2.5. 3-{4-[3-(perfluorooctyl)propyloxy]phenyl]-5-(4-phenol) isoxazole (8)

A solution of isoxazole (1.0 mmol), methanol (25 mL), acetic acid (13.0 mmol, 0.74 mL), HBr (conc.) (13.0 mmol, 1.49 mL) was stirred under reflux for 12 h. After the consumption of starting material (followed by TLC), the mixture was cooled to room tem-

9

perature and neutralized to pH 6–7 with saturated solution of NaHCO<sub>3</sub>, the product was precipitated and filtered off and washed with water. Light yellow solid; Yield: 98% (0.699 g); Transition temperatures: Cr 165.1 °C SmA 253.5 °C I; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Acetone  $d_6$ )  $\delta$  = 7.89 (m, 2H); 7.79 (m, 2H); 7.10 (m, 2H); 7.10 (s, 1H); 7.02 (m, 2H); 4.24 (t, 2H, J = 6.1 Hz); 2.52 (m, 2H); 2.17 (m, 2H).<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, Acetone  $d_6$ )  $\delta$  = 171.2; 163.2; 161.1; 160.4; 128.9; 128.3; 123.1; 120.1; 116.9; 115.7; 96.5; 67.2; 28.3 (t, J = 22.0 Hz, CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>); 21.2 (t, J = 3.8 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>). C<sub>2</sub>eH<sub>16</sub>F<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>: calcd. C 43.77, H 2.26, N 1.96; found C 43.27, H 2.03, N 2.08.



4.2.6. 5-[4-(10-bromodecyloxy)phenyl]-3-[4-[3-(perfluorooctyl) propyloxy]phenyl] isoxazole (10)

A mixture of acetone (25 mL), 1,10-dibromodecane (3.0 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.5 mmol) and the isoxazole **8** (1.0 mmol) was heated under reflux for 72 h. The cooled reaction mixture was filtered and the solid washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic phases were concentrated and the crude material was recrystallized in hexane to give the desired product. White solid; Yield: 72% (0.671 g); Transition temperatures: Cr 113.3 °C SmC 157.5 °C SmA 187.3 °C 1; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.78 (m, 4H); 6.98 (m, 4H); 6.65 (s, 1H); 4.10 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz); 4.01 (t, 2H, *J* = 6.5 Hz); 3.41 (t, 2H, *J* = 6.9 Hz); 2.34 (m, 2H); 2.14 (m, 2H); 1.84 (m, 4H); 1.45 (m, 4H); 1.34 (m, 8H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 170.4, 162.6, 160.9, 160.0, 128.4, 127.5, 122.4, 120.3, 115.0, 114.9, 95.9, 68.3, 66.5, 34.2, 33.0, 29.6, 29.5, 29.46, 29.3, 28.9, 28.3, 28.1, 26.1, 20.7 (t, *J* = 3.5 Hz, <u>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>). C<sub>36</sub>H<sub>35</sub>BrF<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>: calcd. C 46.37, H 3.78, N 1.50; found C 45.31, H 3.66, N 1.74.</u>



# 4.2.7. 4-[(10-bromodecyloxy)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane (11)

To 20 mmol (2.5 mL) of solketal was added 20 mL of NaOH 50% (m/m) aqueous solution. The mixture was heated to 60 °C and added the tetrabutylammonium bromide (TBAB, 2 mmol, 0.645 g) and the 1,10-dibromodecane (60 mmol). The reaction remained under stirring and heating for 48 h. After the mixture was cooled to room temperature and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic phase was washed three times with distilled water. Compound **11** was purified by column chromatography, SiO<sub>2</sub> as stationary phase and ethyl acetate/hexane (4%, v/v) as eluent. Colorless liquid; Yield: 62% (4.356 g); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 4.26 (m, 1H); 4.06 (dd, 1H, *J* = 8.2 Hz, *J* = 6.4 Hz); 3.73 (dd, 1H, *J* = 8.2 Hz, *J* = 6.4 Hz); 3.73 (dd, 1H, *J* = 8.2 Hz, *J* = 6.4 Hz); 1.42 (m, 2H); 1.42 (s, 3H); 1.36 (s, 3H); 1.29 (m, 10H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 109.3; 74.8; 71.8; 66.9; 34.0; 32.8; 29.55; 29.46; 29.40; 29.37; 28.7; 28.2; 26.8; 26.0; 25.4.

4.2.8. 5-(4-{10-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-il)methoxy]decyloxy} phenyl)-3-{4-{3-(perfluorooctyl)propyloxy]phenyl}isoxazole (12)

A mixture of phenol 8 (1.0 mmol), K2CO3 (2.5 mmol), acetone (20 mL) and the compound 11 (1.2 mmol) was heated under reflux for 48 h. The suspension was filtered, the solid washed with acetone and CH2Cl2 and the solvent evaporated. The product 12 was purified by recrystallization in ethanol. White solid; Yield: 86% (0.846 g); Transition temperatures: Cr 107.6 °C SmC 144.8 °C SmA 157.8 °C I; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.78 (m, 4H); 6.98 (m, 4H); 6.65 (s, 1H); 4.27 (m, 1H); 4.10 (t, 2H, / = 5.9 Hz); 4.06 (dd, 1H, J = 8.2 Hz, J = 6.4 Hz); 4.01 (t, 2H, J = 6.6 Hz); 3.73 (dd, 1H, J = 8.2 Hz, J = 6.4 Hz); 3.47 (m, 4H); 2.34 (m, 2H); 2.14 (m, 2H); 1.81 (m, 2H); 1.57 (m, 2H); 1.47 (m, 2H); 1.42 (s, 3H); 1.36 (s, 3H); 1.31 (m, 10H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 170.4; 162.6; 160.9; 160.0; 128.4; 127.5; 122.4; 120.3; 115.0; 114.9; 109.5; 95.9; 74.9; 72.01; 71.97; 68.3; 67.1; 66.5; 29.69; 29.64; 29.62; 29.57; 29.5; 29.3; 28.1 (t, J = 22.3 Hz, CH2-CF2); 26.9; 26.2; 26.1; 25.5; 20.7. C42H46F17NO6: calcd. C 51.28, H 4.71, N 1.42; found C 50.85, H 4.76, N 1.62.



4.2.9. 3-((10-(4-(3-(4-(3-(perfluorooctyl)propyloxy)phenyl)isoxazol-5-yl)phenoxy) decyl)oxy)propane-1,2-diol (13)

A mixture of product 12 (1.0 mmol), 12 mL of ethanol 95% and 0.4 mL of concentrated HCl was heated under 70 °C for 5 h. The cooled reaction mixture was filtered and the solid washed with water, White solid; Yield: 96% (0.906 g); Transition temperatures: Cr 134.0 °C SmC 208.9 °C SmA 213.7 °C I; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 40 °C)  $\delta$  = 7.77 (dd, 4H, J = 18.4 Hz, J = 8.8 Hz); 6.98 (dd, 4H, J = 8.9 Hz, J = 1.5 Hz); 6.64 (s, 1H); 4.10 (t, 2H, J = 5.9 Hz); 4.02 (t, 2H, J = 6.5 Hz); 3.86 (m, 1H); 3.68 (m, 2H); 3.49 (m, 4H); 2.56 (d, OH); 2.33 (m, 2H); 2.14 (m, 2H and OH); 1.81 (m, 2H); 1.57 (m, 2H); 1.46 (m, 2H); 1.31 (m, 10H). 13C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 40 °C)  $\delta$  = 170.5; 162.6; 160.9; 160.1; 128.4; 127.6; 122.5; 120.4; 115.1; 115.0; 96.0; 77.4; 77.7; 72.0; 70.6; 68.4; 66.6; 64.5; 79.8; 29.6; 29.5; 29.3; 28.2; 26.4; 26.24; 26.17; 20.8.  $C_{39}H_{42}F_{17}NO_{6}$ : calcd. C 49.63, H 4.49, N 1.48; found C 49.18, H 4.59, N 1.69.



#### Author contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Journal of Molecular Liquids 349 (2022) 118157

# **Declaration of Competing Interest**

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

# Acknowledgments

This work was supported by CNPq 309661/2020-0 and Fapergs/ Edital PqG 002/2014. Thanks to FINEP. L. D. L. thanks CNPq agency for her fellowship. Thanks to professor Marcelo Valle - UFSJ for the illustrations, and thanks to Dr. Júlio César Vaghetti for the DSC and FTIR analyses.

# Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118157.

# References

- [1] (a) T. Kato, J. Uchida, T. Ichikawa, T. Sakamoto, Functional liquid crystals (a) L. Bato, P. Ochadi, L. Sanavas, L. Sanaholo, Patanolo, and Cyana R. Shao, L. Radzihovsky, M.A. Glaser, J.E. Maclennan, D. Bedrov, D.M. Walba, N. A. Clark, First-principles experimental demonstration of ferroelectricity in a thermotropic nematic liquid crystal: polar domains and striking electro-optics, Proc. Natl. Acad. Sci. 117 (2020) 14021-14031. C. Tschierske, Liquid Crystals: Materials Design and Self-assembly, vol. 318, Springer Science & Business Media, 2012.
- [3] (a) RJ. Mandle, The shape of things to come: the formation of modulated nematic mesophases at various length scales, Chem. A Eur. J. 23 (2017) 8771–8779. (b) M. Lehmann, M. Dechant, M. Lambov, T. Ghosh, Free space in liquid crystals-molecular design, generation, and usage, Acc. Chem. Res. 52 (2019) 1653–1664. (c) J.W. Goodby, Nano-objects – sculpting and shape in molecular material design (The Piere Gilles de Gennes ILCS prize lecture), Liquid Cryst. 46 (2019) 1903–1924.
- [4] (a) RJ, Bushby, SJN, Kelly, M. O'Neill, Liquid Crystalline Semiconductors. Materials, Properties and Applications, Springer Science & Business Media, vol. 169, 2012. (b) M.J. Moran, M. Magrini, D.M. Walba, I. Aprahamian, Driving a liquid crystal phase transition using a photochromic hydrazine, J. Am. Chem. Soc. 140 (2018) 13623-13627. (c) J.P.F. Lagerwall, F. Giesselmann, M.D. Wand, D.M.A. Walba, Chameleon chiral polar liquid crystal: rod-shaped when nematic, bent-shaped when smectic, Chem. Mater. 16 (2004) 3606-3615.
- [5] (a) Q.A. Huchet, N. Trapp, B., Kuhn, B. Wagner, H. Fischer, N.A. Kratochwil, E.M. Carreira, K. Müller, Partially fluorinated alkoxy groups conformational adaptors to changing environments, J. Fluor. Chem. 198 (2017) 34–46, (b) D. adaptors to changing environments, J. Fluor. Chem. 198 (2017) 34–46, (b) D. Dey, D. Chopra, Evaluation of the role of isostructurality in fluorinated phenyl benzoates, Cryst. Growth Des. 17 (2017) 5117–5128. (c) R. Vamasaki, M. Iida, A. Ito, K. Fukuda, A. Tanatani, H. Kagechika, H. Masu, I. Okamoto, Crystal engineering of N.N.-diphenylurea compounds featuring phenyl-perfluorophenyl interaction, Cryst. Growth Des. 17 (2017) 5858–5866. (d) C. Liu, H. Wang, X. Xing, Y. Xu, J. Ma. B. Zhang, Selective C4–F bond cleavage of Pnetfluorobenzene: synthesis of N.-tertafluoroarylated heterocyclic compounds, Tetrahedron Lett. 54 (2013) 4649–4652. (e) T. Hiyama, Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications, Springer, Berlin, 2000. 2000.
- [6] M. Hird, J.W. Goodby, R.A. Lewis, K.J. Toyne, The fascinating influ-tion of the second secon substituents on the synthesis and properties of liquid crystals, Mol. Cryst, Liq. Cryst. 401 (2003) 1–18.
   M.P. Krafft, J.G. Riess, Chemistry, physical chemistry, and uses of molecular
- M.P. Krafft, J.G. Riess, Chemistry, physical chemistry, and uses of molecular fluorocarbon hydrocarbon diblocks, triblocks, and related compounds-unique "apolar" components for self-assembled colloid and interface engineering, Chem. Rev. 109 (2009) 1714–1792.
   S. Marzouk, A. Khalfallah, B. Heinrich, J.E. Khiari, A. Kriaa, S. Méry, Synthesis and mesomorphic properties of liquid crystals containing a perfluorinated segment via different linkers, J. Fluorine Chem. 197 (2017) 15–23.
   D. Lose, S. Diele, G. Peldi, F. Dirtzmann, W. Wrissfling, Furstiated surversit and mesotral in encllower tilied environment with metodemonian de-definition in encllower tilied environment and the segment via different 24
- es in swallow-tailed compounds with perfluorinated chains, Liq. Cryst. 24 (1998) 707-717
- [10] (a) F. Guittard, E.T. de Givenchy, S. Geribaldi, A. Cambon, Highly fluorinated (b) robust of the state of t

- [11] C. Tschierske, Fluorinated liquid crystals: design of soft nanostructures and increased complexity of self-assembly by perfluorinated segments, Top. Curr. Chem. 318 (2012) 1–108.
- [12] (a) C. Tschierske, Liquid crystal engineering new complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering, Chem. Soc. Rev. 36 (2007) 1930–1970. (b) C. Tschierske, Molecular self-organization of amphotropic liquid crystals, Prog. Polym. Sci. 21 (1996) 775–852. (c) RJ. Mandle, EJ. Davis, C.-CA. Voll, DJ. Lewis, SJ. Cowling, JW. Goodby, Self-organization through size-exclusion in soft materials, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 2380–2388. (d) S. Sanches, W. Costa, I. Bechtold, R. Halfen, A. Merlo, L. Campo, Bromine-terminated azobenzene liquid crystals. Liquid Cryst. 46 (2019) 655–665. (e) D. Joachimi, C. Tschierske, H. Müller, J.H. Wendorff, L. Schneider, R. Kleppinger, Molecular selforganization of amphotropic cyanobiphenyl mesogens. Angewandte Chemie Int. Ed. Engl. 32 (1993) 1165–1167.
- [13] (a) E.S. Sales, G.M. dos Santos, Mandle, R. J.; Costa, W. C.; Bechtold, I. H.; Gonçalves, I. L.; Eifler-Lima, V. L.; Merlo, A. A. Insight into Out-of-Layer Fluctuations in the Smectic A Stability of 3,5-Diarylisoxazole Liquid Crystals. *ChemPhysChem* **2020**, 21, 1408-1419. (b) Gonçalves, I.; da Rosa, R.; Effler-Lima, V.; Merlo, A. The use of isoxazoline and isoxazole scaffolding in the design of novel thiourea and amide liquid-crystalline compounds. *Beitstein Journal of Organic Chemistry* **2020**, 16, 175-184. (c) Ritter, O. M. S.; Giacomelli, F. C.; Passo, J. A. dos Santos, N.P. da Silveira, AA. Merlo, Synthesis of 3,5disubstituted isoxazolines as a template for liquid-crystalline polymers, Polym. Bullet. 56 (2006) 549-561.
- [14] (a) J.C. Roberts, N. Kapernaum, Q. Song, D. Nonnenmacher, K. Ayub, F. Giesselmann, R.P. Lemieux, Design of liquid crystals with "de Vries-like" properties: frustration between SmA-and SmC-promoting elements. J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 364–370. (b) R. Mandle, E. Davis, J. Sarju, N. Stock, M. Cooke, S. Lobato, S. Cowling, J. Goodby, Control of free volume through size exclusion in the formation of smectic C phases for display applications, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 4333–4344. (c) S.T. Lagerwall, P. Rudquist, F. Giesselmann, The orientational order in so-called de vries materials, Mole. Cryst. Liquid Cryst. 510 (2009) 148/[1282]–157/[1291].
- [15] (a) K. Urata, Unique block molecules based on glycerol skeleton as C-3 building blocks for liquid crystals formation by self-assembly and their future potential for the "nano-chemistry', Eur. J. Lipid Sci. Technol. 105 (2003) 542-556. (b) A. Yoshizawa, A. Nishizawa, K. Takeuchi, Y. Takanishi, J. Yamamoto, Interlayer interactions induced by amphiphilicities of a rod-like molecule produce frustrated structures in conventional calamitic phases, J. Phys. Chem. B 114 (2010) 13304–13311. (c) N. Lindner, M. Kölbel, C. Sauer, S. Diele, J. Jokiranta, C. Tschierske, Formation of columnar and cubic mesophases by calamitic

molecules: novel amphotropic biphenyl derivatives, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 5261-5273.

- (1998) 5201-5273.
  [16] S. Kotian, C. Mohan, A. Merlo, S. Rangappa, S. Nayak, K. Rai, K. Rangappa, Small molecule based five-membered heterocycles: a view of liquid crystalline properties beyond the biological applications, J. Mol. Liq. 297 (2020) 111686.
- [17] (a) W.B. Martin, L.J. Kateley, D.C. Wiser, C.A. Brummond, Microscale synthesis of a diphenylisoxazoline by a 1,3-dipolar cycloaddition, J. Chem. Educ. 79 (2002) 225. (b) 1. Triandafilidi, C.G. Kokotos, Green organocatalytic synthesis of isoxazolines via a one-pot oxidation of allyloximes, Organ. Lett. 19 (2017) 106–109. (c) LD. Fader, E.M. Carreira, Stereochemically rich pentaketides from bis(isoxazolines): a general strategy for efficient polyketide synthesis, Organ. Lett. 6 (2004) 2485–2488. (d) T. Yamamoto, H. Togo, Transformation of arenes into 3-arylpyrazoles and 3-arylisoxazolines with beta-bromopropionyl chloride, hydrazine, and hydroxylamine, Tetrahedron 76 (2020) 9. (e) B. Roy, R. Narayan De, Enhanced rate of intramolecular nitrile oxide cycloaddition and rapid synthesis of isoxazoles and isoxazolines, Monatsh. Chem. 141 (2010) 763–771.
- [18] (a) A. Tavares, P.H. Schneider, A. Merlo, A. 3,5-disubstituted isoxazolines as potential molecular kits for liquid-crystalline materials, Eur. J. Organ. Chem. (2009) 889-897. (b) A. Tavares, O.M.S. Ritter, U.B. Vasconcelos, B.C. Arruda, A. Schrader, P.H. Schneider, A.A. Merlo, Synthesis of liquid-crystalline 3,5diarylisoxazolines, Liquid Cryst. 37 (2010) 159-169. (c) L. Lopes, A. Merlo, Synthesis and liquid crystal properties of new fluorinated isoxazoles, Mole. Cryst. Liquid Cryst. 612 (2015) 149-157. (d) L. Lopes, A. Bortoluzzi, G. Prampolini, F. dos Santos, P. Livotto, A. Merlo, Structural and morphological aspects of small 3,5-disubstituted isoxazoles, J. Fluor. Chem. 211 (2018) 24-36.
- [19] G.D. Vilela, R.R. da Rosa, P.H. Schneider, I.H. Bechtold, J. Ercher, A.A. Merlo, Expeditious preparation of isoxazoles from Delta(2)-isoxazolines as advanced intermediates for functional materials, Tetrahedron Lett. 52 (2011) 6569– 6572.
- [20] C. Tschierske, Microsegregation: from basic concepts to complexity in liquid crystal self-assembly, Isr. J. Chem. 52 (2012) 935–959.
   [21] (a) A.F.M. Barton, CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion
- [21] (a) A.F.M. Barton, C.K. Hanobook of solubility Parameters and Other Conesion Parameters, second ed., CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 1991. (b) S.P. Carvalho, E.F. Lucas, G. González, S. Luciana, LS. Spinelli, Determining hildebrand solubility parameter by ultraviolet spectroscopy and microcalorimetry, J. Brazil. Chem. Soc. 24 (2013) 1998–2007.
- BERTARD, C. 24 (2013) 1998–2007.
  [22] (a) R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids, Polym. Eng. Sci. 14 (1974) 147–154. (b) R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids: supplement, Polym. Eng. Sci. 14 (1974) 472.

11

# 11. PERMISSÕES PARA UTILIZAÇÃO DE IMAGENS

	Hom	e Hel	lp ∨	Email Support	Luana Lopes 🗸	
IGHTSEINK	Noncovalent Approach Enhancement of Ionic C Columnar Liquid Crysta	to One- onduct ls	-Dime ivitie:	ensional Ion C s in Nanostru	onductors: ictured	
ACS Publications Most Trusted. Most Cited. Most Read.	Author: Harutoki Shimura, Mas Publication: Journal of the Ame Publisher: American Chemical S Date: Feb 1, 2008	afumi Yos rican Che Society	shio, Ko mical S	ji Hoshino, et al ociety		
	Copyright © 2008, American Chemical Society					
PERMISSION/LICENSE IS	GRANTED FOR YOUR ORDER	AT NO (	CHARG	ε		
PERMISSION/LICENSE IS This type of permission/licen: charged for your order. Pleas - Permission is granted for you	GRANTED FOR YOUR ORDER se, instead of the standard Terms se note the following: our request in both print and elect	AT NO ( and Cond	CHARG ditions, mats, a	E is sent to you been	cause no fee is bein	
PERMISSION/LICENSE IS This type of permission/licen: charged for your order. Pleas - Permission is granted for yo - If figures and/or tables were - Please print this page for yo - Appropriate credit for the re from {COMPLETE REFERENCE information in place of the ca - One-time permission is gran granted (such as derivative w	GRANTED FOR YOUR ORDER se, instead of the standard Terms se note the following: bur request in both print and elect requested, they may be adapted bur records and send a copy of it t equested material should be given CITATION}. Copyright {YEAR} Am upitalized words. ted only for the use specified in y forks or other editions). For any u	AT NO ( and Cond cronic forr l or used i o your put a ss follow erican Ch your Right ses, pleas	CHARC ditions, mats, a in part. iblisher vs: "Rep emical tsLink r e subm	is sent to you been nd translations. /graduate school. printed (adapted) Society." Insert af equest. No addition it a new request.	cause no fee is bein with permission opropriate onal uses are	
PERMISSION/LICENSE IS This type of permission/licen: charged for your order. Pleas - Permission is granted for you - If figures and/or tables were - Please print this page for yo - Appropriate credit for the re from {COMPLETE REFERENCE information in place of the ca - One-time permission is grar granted (such as derivative w If credit is given to another so from that source.	GRANTED FOR YOUR ORDER se, instead of the standard Terms se note the following: our request in both print and elect e requested, they may be adapted our records and send a copy of it t equested material should be give: i CITATION}. Copyright {YEAR} Am upitalized words. nted only for the use specified in y rorks or other editions). For any u pource for the material you reques	AT NO ( and Cond cronic forri l or used i o your pu n as follov erican Ch your Right ses, pleas ted from l	CHARC ditions, mats, a in part. Iblisher vs: "Rep emical tsLink r e subm RightsL	is sent to you been nd translations. /graduate school. printed (adapted) Society." Insert ap equest. No addition it a new request. ink, permission m	cause no fee is bein with permission ppropriate onal uses are nust be obtained	

© 2022 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

# ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Apr 27, 2022

This Agreement between Luana Lopes ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5295500074345
License date	Apr 24, 2022
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Current Opinion in Colloid & Interface Science
Licensed Content Title	Discotic liquid crystals 25 years on
Licensed Content Author	Richard J Bushby, Owen R Lozman
Licensed Content Date	Nov 1, 2002
Licensed Content Volume	7
Licensed Content Issue	5-6
Licensed Content Pages	12
Start Page	343
End Page	354
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations

Number of figures/tables/illustrations 1

Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Title	Synthesis of new 3,5-diphenylisoxazole liquid crystals
Institution name	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Expected presentation date	Jun 2022
Portions	Figure 3
Specific Languages	Portuguese
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	