UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

SÍNTESE DE INTERMEDIÁRIOS AVANÇADOS PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS ORGÂNICOS ELETRÔNICOS

Guilherme Drechsler Vilela

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Julho de 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

Guilherme Drechsler Vilela

SÍNTESE DE INTERMEDIÁRIOS AVANÇADOS PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS ORGÂNICOS ELETRÔNICOS

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

Orientador

Porto Alegre, Julho de 2010

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações, as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2009 e junho de 2010, no Laboratório de Síntese Orgânica de Materiais Inteligentes da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo
Orientador

Prof. Dr. Cezar Liberato Petzhold
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Dennis Russowsky
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Universidade Federal de Santa Catarina

Guilherme Drechsler Vilela

Tenho o desejo de realizar uma tarefa importante na vida.

Mas meu primeiro dever está em realizar humildes

coisas como se fossem grandes e nobres.

AGRADECIMENTOS

Aos professores e funcionários do instituto de química da UFRGS pela colaboração neste trabalho.

Aos colegas e amigos do laboratório K202: Aline, Daniel, Eric, Helena, Joel, Juliana, Laura, Liliana, Raoní, Rodrigo, Sérgio e Tiago pela ajuda, pelo companheirismo, pelos momentos de descontração. À Rafaela, que me ajudou enormemente na realização deste trabalho e alegra o ambiente com cantoria. E aos ex-colegas, Abel, Bárbara, Lourega, Marcelo, Mariana, Olga e Ursula, para os quais as portas do K202 estarão sempre abertas. Aos colegas dos laboratórios K210 e K204 pela ajuda quando a balança tinha problemas.

A todos os "parsas", por me trazerem de volta ao mundo real, com futebol, churrascos, festas e idas a Lima e Silva, ou simplesmente com uma conversa casual.

A todos na minha família, de sangue e de escolha, que sempre me apoiaram nos melhores e piores momentos. Que souberam entender minhas ausências, que estiveram ao meu lado quando eu achava que nada daria certo e quando pensava ter descoberto um mundo novo eu sei que vocês estarão sempre junto a mim.

Aos professores Paulo Schneider e Renato Halfen pelas contribuições e sugestões durante os seminários e no convívio de laboratório.

Aos professores Cezar Petzhold e Marcelo D'Oca pelas sugestões na banca do exame de qualificação.

Ao professor Aloir Merlo pela orientação, amizade e por, às vezes, confiar mais em mim do que eu mesmo.

ÍNDICE

Agradecimentos.....V
Lista de Figuras.....VII
Lista de Esquemas.....IX
Lista de Tabelas.....X
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....XI
Resumo.....XII
Abstract.....XIII
1. OBJETIVOS.....1
2. INTRODUÇÃO.....2
Comportamento Eletrônico dos Sólidos.....3
Semicondutores Orgânicos.....6
Cristais Líquidos.....9
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....13
Síntese das Oximas.....15
Reação de Cicloadição [3+2] 1,3-Dipolar.....18
Oxidação das Isoxazolinas.....23
Acoplamento de Sonogashira.....29
Reação de Desproteção.....33
4. CONCLUSÕES E PERSPERCTIVAS.....38
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....39
Síntese das Oximas **3a-h**.....39
Síntese das 3,5-Isoxazolinas (**5a-p**).....41
Síntese dos 3,5-Isoxazóis (**6a-p**).....44
Acoplamento de Sonogashira.....47
Desproteção - Método 1.....49
Desproteção - Método 2.....50
Desproteção - Método 3.....50
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....52
ANEXOS.....55

Lista de Figuras

Figura 1: Distribuição energética dos orbitais moleculares de 1a) um átomo isolado, 1b) dois átomos isolados, 1c) dois átomos interagindo, 1d) cinco átomos interagindo e 1e) *N* átomos interagindo em um retículo cristalino.....4
Figura 2: Diagrama representativo das bandas eletrônicas de sólidos.....5
Figura 3: Exemplos de semicondutores orgânicos do tipo-*P* e do tipo-*N*.....7
Figura 4: Absorbâncias normalizadas de pentacenos derivados.....8
Figura 5: Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido, líquido-cristalino e líquido isotrópico.....9
Figura 6: Arranjo das moléculas de cristal liquido mostrando.....11
Figura 7: Análise retrossintética da fita molecular **1**.....14
Figura 8: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **3a**, indicando os sinais dos isômeros *E* e *Z*.....17
Figura 9: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **3g**, indicando os sinais dos isômeros *E* e *Z*.....18
Figura 10: Mecanismo de formação da isoxazolina. 1) Formação do radical succinimida. 2) Formação da cloroxima. 3) Formação do óxido de nitrila. 4) Cicloadição [3+2] 1,3 dipolar.....20
Figura 11: Representação das energias dos orbitais de fronteira do dipolo e do dipolarófilo. E representação da interação entre o HOMO do dipolo e o LUMO do dipolarófilo.....21
Figura 12: Espectro parcial de ^{1}H RMN (300 MHz), em $CDCl_3$, do composto **5m**.....22
Figura 13: Gráfico representativo da correlação de Karplus e representação do ângulo diedro entre hidrogênios de carbonos vizinhos.....23
Figura 14: ^{1}H RMN (300 MHz), em $CDCl_3$, da isoxazolina **5a**.....24
Figura 15: ^{1}H RMN (300 MHz), em $CDCl_3$, do isoxazol **6a**.....25
Figura 16: Termograma de DSC do composto **6f**.....27
Figura 17: Fotografias obtidas por microscopia óptica de luz polarizada do composto **6f**.....28
Figura 18: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **7b**.....30
Figura 19: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **8f**.....32

Figura 20: Ciclo catalítico da reação de acoplamento de Sonogashira.....33
Figura 21: ^{1}H RMN (300 MHz) em $CDCl_3$ com DMSO d^6 do composto **9b**.....35
Figura 22: Distribuição espacial, vista lateral e de cima, das mesofases nemática, esmética A e cristal E.....37
Figura 23: Exemplo de fita molecular, onde o núcleo é um tiofeno ou um benzotiadiazol.....38

Lista de Esquemas

Esquema 1: Síntese das oximas **3a-h**.....15

Esquema 2: Mecanismo de formação das aldoximas *E* e *Z*.....16

Esquema 3: Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.....19

Esquema 4: Reação de oxidação das isoxazolina **5a-d** a isoxazóis **6a-d**.....24

Esquema 5: Mecanismo para a reação de oxidação de isoxazolinas.....25

Esquema 6: Acoplamento de Sonogashira com 2-metil-3-butin-2-ol.....30

Esquema 7: Acoplamento de Sonogashira utilizando trimetilsililacetileno.....31

Esquema 8: Reação de desproteção pelo método 1.....34

Esquema 9: Mecanismo da reação de desproteção pelo método 1.....34

Esquema 10: Desproteção do Alquiniltrimetilsilila.....36

Lista de Tabelas

Tabela 1: Dados dos compostos **3a-h**.....15

Tabela 2: Dados das isoxazolinas **5a-p**.....19

Tabela 3: Comportamento térmico dos compostos **6a-p**.....26

Tabela 4: Transições térmicas e entalpias obtidas por DSC. $T_{on\ set}$ (ºC) e ΔH (Kcal/mol).....29

Tabela 5: Dados das reações de acoplamento de Sonogashira. a) catalisador = $[Pd(Ph_3P)_2Cl_2]$ e CuI; b) catalisador = $Pd(OAc)_2$.....31

Tabela 6: Comportamento térmico dos alcinos protegidos e terminais.....36

Lista de Símbolos e Abreviaturas

OLED: Diodo Orgânico Emissor de Luz

OTFT: Transistor Orgânico de Filme Fino

OSC: Célula Solar Orgânica

HOMO: Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia

LUMO: Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia

^{1}H RMN: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

^{13}C RMN: Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

NCS: *N*-Clorossuccinimida

TA: Temperatura Ambiente

THF: Tetrahidrofurano

DSC: Calorimetria de Varredura Diferencial

PPh_3: Trifenilfosfina

TMSE: Trimetilsililetinila

TBAF: Fluoreto de tetrabutilamônio

OFET: Transistor Orgânico de Efeito de Campo

CCD: Cromatografia em Camada Delgada

RESUMO

Este trabalho mostra a síntese de diversos compostos heterocíclicos aromáticos com o intuito de obter uma classe de precursores avançados para a síntese de moléculas com um sistema π-conjugado extenso na forma de fita molecular. Devido ao seu formato e à deslocalização dos elétrons, esta fita molecular deve apresentar as características desejadas de semicondutividade e comportamento mesogênico. Para chegarmos nestas moléculas foram utilizadas diferentes metodologias, como a adição nucleofílica aos aldeídos **2a-h**, gerando as aldoximas **3a-h**. Uma das etapas mais importantes da rota sintética é a cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre as aldoximas sintetizadas e diferentes alcenos, gerando as isoxazolinas **5a-p**. A oxidação das isoxazolinas com MnO_2 forma os derivados isoxazóis **6a-p**. A insaturação cria uma "ponte" entre os anéis benzênicos, o que possibilita o trânsito dos elétrons π por toda a extensão do sistema conjugado da molécula. A alguns destes isoxazóis são acoplados grupos etinila, por meio de reação de Sonogashira; estes alcinos terminais sintetizados são os precursores avançados para a síntese de moléculas conjugadas em forma de fita.

Todos os compostos sintetizados foram isolados e caracterizados por técnicas espectroscópicas. Nenhuma das isoxazolinas **5a-p** apresentou mesofase, contudo os isoxazóis **6a-f** apresentaram comportamento líquido-cristalino: mesofase esmectica A e cristal E para **6a**, **6b**, **6e** e **6f**; mesofase nemática e esméctica A para **6c**, e mesofase nemática para o **6d**. Dos alcinos terminais sintetizados, **9b** (R = *n*-octila) apresentou duas seqüência de mesofases – SmA → Nemática; para o **9f** (R = *n*-decila) foram observadas três seqüência de mesofases – Cristal E → SmA → Nemática. O alcino **9i** não apresentou comportamento líquido cristalino.

ABSTRACT

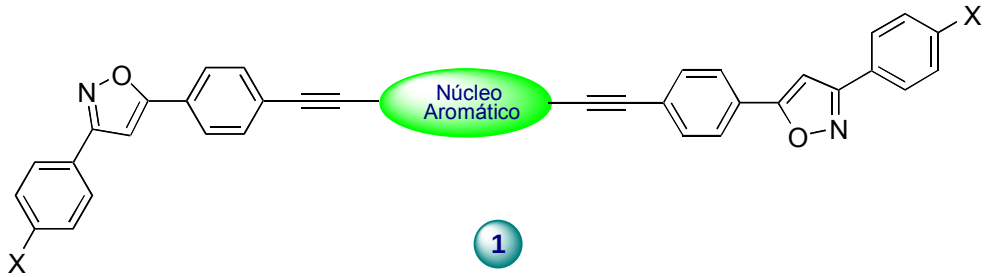
This work shows the synthesis of several heterocyclic aromatic compounds in order to obtain a class of advanced precursors for the synthesis of wide π-conjugated system in the form of molecular ribbon. Due to its shape and delocalization of electrons, the molecular ribbon must have the desired semiconducting and mesogenic behavior. To reach these molecules we have used different methodologies, such as nucleophilic addition to aldehydes **2a-h**, giving the aldoximes **3a-h**. One of the most important stages of the synthetic route is the cycloaddition [3 +2] 1,3-dipolar between nitrile oxide synthesized *in situ* from aldoximes and different alkenes, leading to isoxazolines **5a-p**. Oxidation with MnO_2 of isoxazolines produces derivatives isoxazoles **6a-p**. The unsaturation creates a bridge between the benzenic rings, allowing the transit of π-electrons throughout the length of the conjugated system of the molecule. A few of these isoxazoles are engaged ethinyl groups through a Sonogashira reaction, these terminal alkynes are summarized advanced precursors for the synthesis of conjugated ribbon-like molecules.

All compounds were isolated and characterized by spectroscopic techniques. None of the isoxazolines **5a-p** showed mesophase, however the isoxazoles **6a-f** showed liquid-crystalline behavior. The isoxazoles **6a**, **6b**, **6e** and **6f** showed mesophase smectic A (SmA) and crystal E; nematic (N) and smectic A phase to **6c** and only nematic phase to **6d**. Among all terminal alkynes synthesized, **9b** (R = *n*-octyl) displays SmA → N transition; **9f** (R = *n*-decyl) shows Crystal E → SmA → N. **9i** (R = methyl) didn't show liquid-crystalline behavior.

1. Objetivos

O presente projeto visa à preparação de precursores avançados para a síntese de materiais orgânicos eletrônicos, com propriedades líquido-cristalinas e estrutura em forma de fita molecular através da utilização de importantes metodologias de síntese orgânica. A estrutura **1** representa esquematicamente uma fita molecular a ser sintetizada com os precursores avançados. Essa estrutura é desejada para que o movimento de cargas se dê ao longo desta fita, que se espera ter aproximadamente 4 nm de extensão do sistema conjugado; dando a idéia de que é possível chegarmos a deposição de uma monocamada molecular de semicondutor no transistor.

Dessa forma, diferentes materiais orgânicos avançados com forte apelo aplicativo no campo tecnológico, tais como, OLEDs e principalmente OTFTs, com comportamento mesogênico, são objetos de síntese e caracterização do projeto proposto.



1

2. Introdução

Durante as últimas duas décadas um considerável interesse foi demonstrado na pesquisa de materiais orgânicos eletrônicos com possível aplicação em OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz), OTFTs (transistores orgânicos de filme fino) e OSCs (células solares orgânicas)[1,2]. E, nesta categoria de materiais têm se destacado os semicondutores orgânicos com propriedades mesogênicas, devido ao seu comportamento diferenciado, pois elevadas mobilidades de carga foram encontradas mesmo onde a molécula mesogênica tem ordem posicional e/ou orientacional flutuante[3]. Esta relativamente nova tecnologia dá à indústria de componentes eletrônicos uma nova alternativa à tecnologia atual, que usa o silício como semicondutor. Apesar de seus processos de obtenção e purificação serem conhecidos e largamente usados na produção de componentes eletrônicos, essa tecnologia apresenta limitações, sejam elas com relação às propriedades de armazenamento de dados, sejam no exaustivo processo de purificação do silício ou dificuldades na produção de transistores de filme fino. Esta nova versão tecnológica de semicondutores orgânicos apresenta certas vantagens com relação ao uso do silício como semicondutor, uma das principais características é a possibilidade de formação de filme flexível, desde que o silício é um sólido quebradiço e compostos orgânicos podem se assemelhar a plásticos flexíveis; outras vantagens são a maior compatibilidade com os substratos plásticos orgânicos usados, a facilidade de deposição do material, podendo ser a uma temperatura menor de fusão do silício ou até mesmo em um processo em solução, já que se trata de um semicondutor orgânico. Estas facilidades no processo causariam uma grande baixa no consumo de energia por parte das fábricas de transistores, mas também há desvantagens, como a facilidade de degradação de certos materiais orgânicos por exposição ao ar e altas temperaturas, mas estas desvantagens estão sendo sobrepujadas por trabalhos mais recentes.

COMPORTAMENTO ELETRÔNICO DOS SÓLIDOS

Um sólido pode ser pensado como formado por átomos isolados. E cada átomo no sólido apresenta um número expressivo de níveis discretos de energia que podem ser ocupados pelos elétrons. Normalmente, os elétrons ocupam os estados de mais baixas energias. Evidentemente, é possível ocorrer excitação destes estados eletrônicos para níveis mais altos em energia. Usualmente, somente os elétrons que ocupam originalmente os estados mais altos em energia no átomo, os chamados elétrons de valência, é que participam destes processos de excitação. Consideremos em primeiro lugar a combinação de dois átomos. Se não houver interação entre os átomos, os níveis de energia serão idênticos àqueles dos átomos isolados, com o número de níveis para um particular valor de energia sendo duplicado pelo fato de haver dois átomos presentes no sistema. Entretanto, se houver interações presentes, cada nível previamente existente no sistema será duplicado na medida em que as interações entre os átomos produzem desdobramentos de níveis. Similarmente, se mais átomos forem adicionados ao sistema, haverá um maior número de desdobramentos de níveis. E porque existem muitos átomos em um sólido, cada nível de energia de partícula única sofrerá desdobramentos em um número enorme de partes. Então, como os valores dos níveis de energia permanecem praticamente idênticos, o efeito de junção de um grande número de átomos é o de formar bandas de energia, de níveis de energia praticamente contínuos, separados por lacunas (*gaps*) onde não existem elétrons, como mostrado na Figura 1.

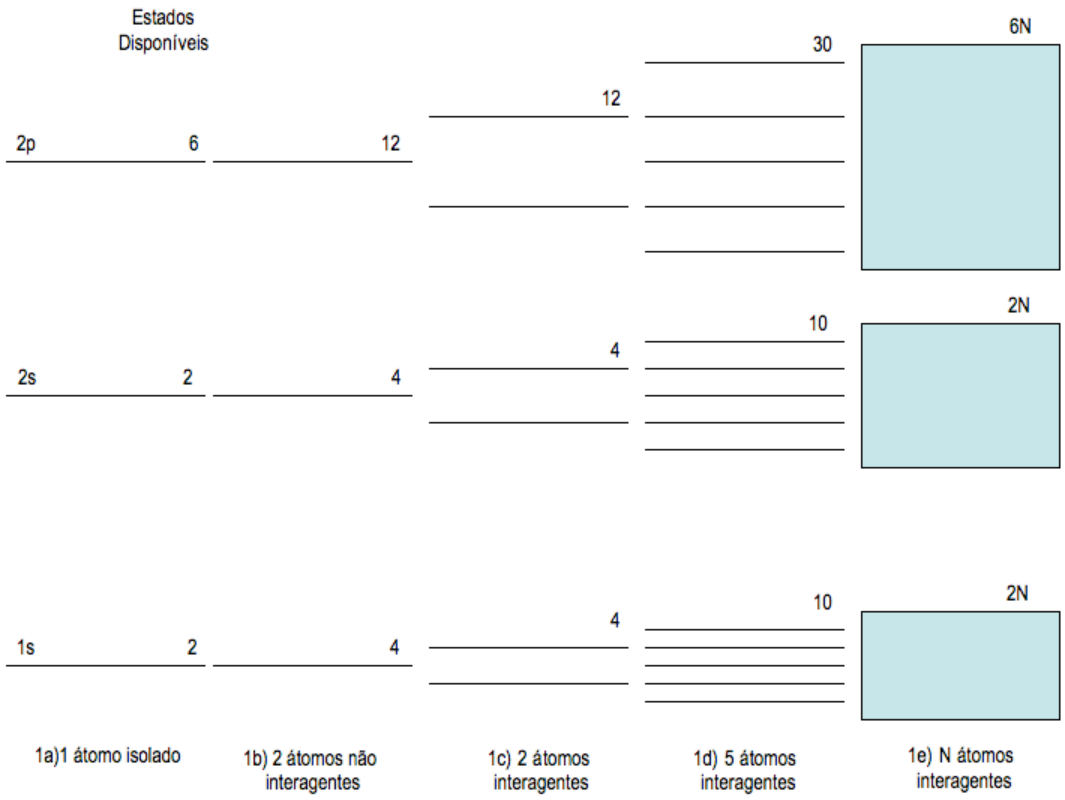


Figura 1: Distribuição energética dos orbitais moleculares de **1a)** um átomo isolado, **1b)** dois átomos isolados, **1c)** dois átomos interagindo, **1d)** cinco átomos interagindo e **1e)** *N* átomos interagindo em um retículo cristalino.

O modo como os elétrons ocupam as bandas disponíveis de energia é governado pelo Princípio de Exclusão de Pauli. As bandas são preenchidas com elétrons de maneira similar ao que ocorre quando níveis de elétrons são ocupados em átomos de muitos elétrons. As bandas em sólidos podem ser totalmente preenchidas, parcialmente preenchidas e vacantes. A banda com mais alto nível de energia ocupada pelos elétrons de valência e a banda não ocupada são determinantes para as propriedades de condução do sólido cristalino e este nível de energia ocupado mais elevado é o chamado Nível de Fermi. Se a banda contendo os elétrons de valência for totalmente preenchida nos referimos a ela como banda de valência e a banda seguinte como banda de condução. Se a banda que contém os elétrons de valência não for totalmente preenchida, ela será chamada de banda de condução. Um bom condutor tem uma banda de condução que é aproximadamente meio preenchida. Neste caso é muito mais fácil fazer com que um elétron ascenda a um nível mais alto de energia, de modo que estes elétrons possam adquirir energia devido à presença de um campo elétrico e participar da condução elétrica. Um material isolante, por outro lado, tem uma banda de valência cheia e o gap entre a banda de valência e a de condução é grande. Como resultado os elétrons não

podem adquirir energia facilmente de um campo elétrico e, portanto participarem da condução elétrica.

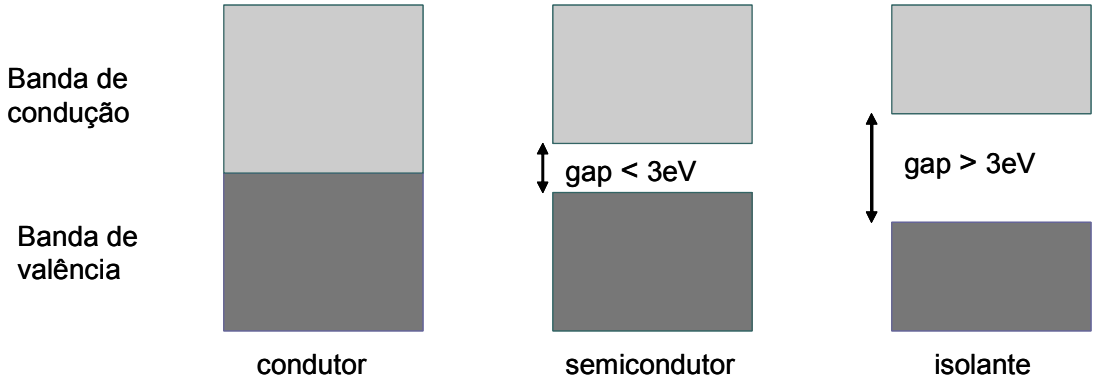


Figura 2: Diagrama representativo das bandas eletrônicas de sólidos**.**

Os semicondutores intrínsecos são aqueles feitos com materiais de altíssimo grau de pureza (normalmente silício ou germânio) onde a diferença de energia entre as bandas (*gaps*) já é baixa, estes materiais têm sua característica de semicondutor altamente ligada à temperatura, pois ela altera a distribuição dos níveis de energia do material. Semicondutores extrínsecos têm sua condutividade controlada por vestígios (10^{-5}) de dopantes, como gálio ou astato. Estes dopantes substituem alguns átomos de silício no retículo cristalino, e por possuir um elétron a mais (Ga ou B) ou um elétron a menos (As ou P) do que o silício eles modificam as propriedades eletrônicas do material como um todo. Se o dopante usado for uma substância com mais elétrons do que o silício, os elétrons do dopante vão popular um novo estado eletrônico na banda proibida, sem alterar os estados originais do semicondutor, próximo à banda de condução; por conseqüência o novo nível de Fermi fica entre este novo estado ocupado e a banda de condução, diminuindo consideravelmente o *gap* de energia, este tipo de material é chamado se semicondutor tipo-n porque há doação de elétrons do dopante para o semicondutor, conferindo-lhe caráter negativo; se o dopante usado for uma substância com menos elétrons do que o silício, cria-se um novo estado eletrônico desocupado na banda proibida, sem alterar os estados originais do semicondutor, próximo à banda de valência; por conseqüência o novo nível de Fermi fica entre este novo estado desocupado e a banda de valência, também diminuindo o *gap* de energia, como o dopante possui menos elétrons, ele cria "buracos" eletrônicos positivos no semicondutor, por isso ele é chamado de tipo-p; como os semicondutores extrínsecos possuem esses novos estados eletrônicos, eles não são afetados fortemente por variações

de temperatura, já que a temperatura afeta os níveis do semicondutor, mas não afeta fortemente os novos níveis formados, por este motivo a indústria de materiais eletrônicos usa os semicondutores extrínsecos ao invés dos intrínsecos.

SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

O comportamento eletrônico em sólidos orgânicos é diferente, pois não se trata simplesmente de interação entre substâncias puras em um retículo cristalino. Em um sólido orgânico devemos levar em conta a composição da molécula, seu empacotamento espacial, e, principalmente, a sua distribuição eletrônica. Para ser promissor como semicondutor, um material orgânico deve possuir um sistema π-eletrônico conjugado com grande deslocalização da nuvem eletrônica, pois o comportamento dos seus orbitais moleculares deve ser parecido com o comportamento das bandas eletrônicas de um semicondutor inorgânico. Em uma molécula orgânica, o *gap* de energia é medido entre os orbitais HOMO, que mimetiza a banda de valência, e LUMO que mimetiza a banda de condução. Por isso, quanto maior e mais conjugado o sistema π-eletrônico, maior será a deslocalização da nuvem eletrônica e menor será esta diferença de energia; ou seja, mais fácil será excitar os elétrons do HOMO para o LUMO. Além disso, um sistema com uma nuvem eletrônica bastante deslocalizada tende a possuir interações do tipo *π*-empacotamento *(π-stacking)*, aproximando as nuvens eletrônicas das moléculas vizinhas e assim melhorando a propriedade de condução intermolecular de densidade de carga pelo retículo cristalino do material.

Os semicondutores orgânicos, em sua grande maioria, comportam-se como semicondutores extrínsecos, tendo comportamento tipo-n ou tipo-p dependendo de seu comportamento eletrônico. Moléculas com sistema conjugado π-excessivo possuem seu HOMO com energia muito alta e por isso seus elétrons são facilmente excitados para um nível superior deixando vacâncias no HOMO e, deste modo, permitindo o transporte de "buracos" positivos, tornando esta classe de moléculas em materiais semicondutores do tipo-p, como exemplo deste tipo de material, podemos citar os compostos policíclicos fundidos aromáticos e os oligômeros de tiofeno[4-7]. Por outro lado, moléculas com sistema conjugado π-deficiente, como os compostos com ciclos contendo mais de um heteroátomo[8-9], possuem seu LUMO com energia baixa, facilitando que este promova o transporte de elétrons como se fosse à banda de condução, por isso estas moléculas se comportam como semicondutores do tipo-n.

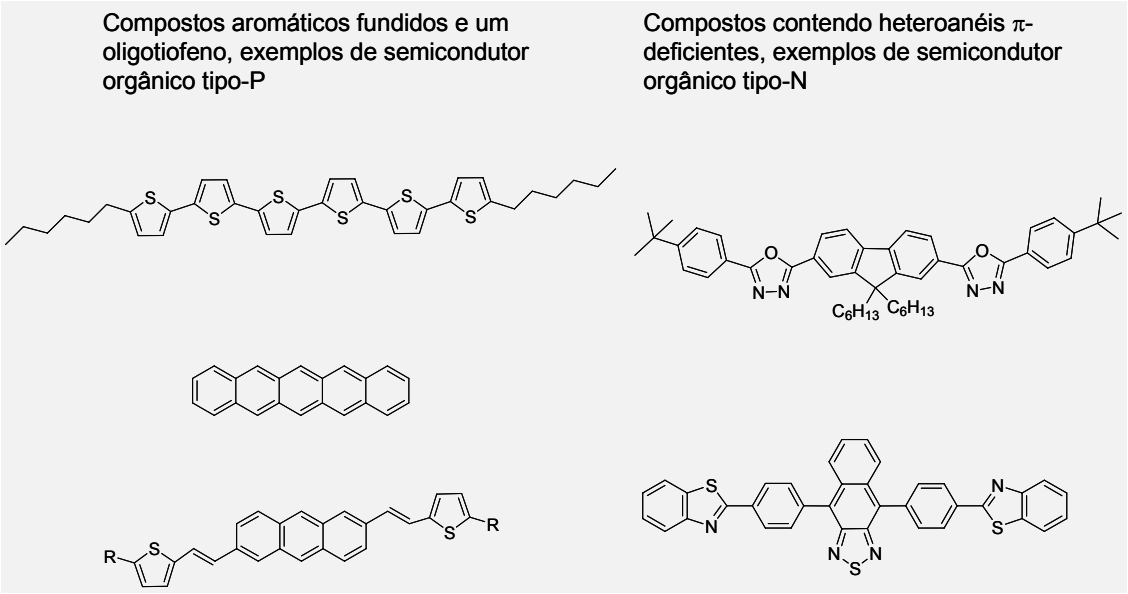


Figura 3: Exemplos de semicondutores orgânicos do tipo-p e do tipo-n.

Desde a primeira publicação citando o termo semicondutor orgânico, em 1954, escrita por Inokuchi[10], as pesquisas na área de semicondutores orgânicos detinham-se apenas aos compostos aromáticos policíclicos fundidos, com o tempo foram surgindo os compostos poliméricos e oligoméricos, todos eles semicondutores do tipo-p. Estes compostos mostraram-se bons semicondutores, inclusive atingindo uma mobilidade de carga próxima a do silício amorfo [4-7,11] que é de **0,1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$**. Mas para se produzir um transistor de alta eficiência deve-se juntar no mesmo dispositivo semicondutores do tipo-p e tipo-n, devido a isso tem aumentado a pesquisa com compostos heterocíclicos aromáticos π-deficientes, porque a presença destes heteroátomos modifica sua distribuição eletrônica, alterando sua polarizabilidade e até mesmo seu ponto de fusão[12-15]. Esta alteração na distribuição eletrônica faz com que estes compostos tenham um LUMO com energia mais baixa e isso leva estes materiais a apresentarem um comportamento de semicondutor orgânico do tipo-n. Estes compostos não apresentam uma mobilidade de carga tão elevada quanto a dos compostos de tipo-p, mas a maioria deles possui maior estabilidade tanto térmica quanto ao ar do que os semicondutores orgânicos do tipo-p.

Além da mobilidade de carga elevada, estabilidade ao ar, à luz e à temperatura também é necessária para que o material tenha aplicabilidade na indústria de componentes eletrônicos. A processabilidade do material também é fator determinante, pois se procura um material que possa ser depositado em solução, a baixa temperatura e que ele possa formar filme fino, de preferência flexível. Quanto mais diminuirmos a

diferença de energia entre HOMO e LUMO, maior é a facilidade de excitação de elétrons. Do ponto de vista da mobilidade de carga, este fato é positivo, mas também teremos maior facilidade de degradação do produto por ação do ar ou da luz, pois seus elétrons podem possuir tal energia que a luz natural pode acabar por excitá-los, tornando o material muito instável.

Este balanço entre maior mobilidade de carga, estabilidade e processabilidade é um dos grandes desafios do desenvolvimento de semicondutores orgânicos; como exemplo mais conhecido temos o pentaceno, que é o semicondutor orgânico de maior mobilidade de carga, chegando a uma mobilidade de 0,7 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ em um substrato de Si/SiO_2[11]; mas é um sólido praticamente insolúvel em qualquer solvente orgânico, mesmo à quente, além de possuir mediana estabilidade ao ar e muito baixa estabilidade à luz[5]. Uma saída para este problema é apresentada por Ong *et al*[16] é a inserção de ramificações no pentaceno. Neste trabalho é mostrado que a presença destas ramificações leva a um incremento significativo de estabilidade, como mostrado na Figura 4.

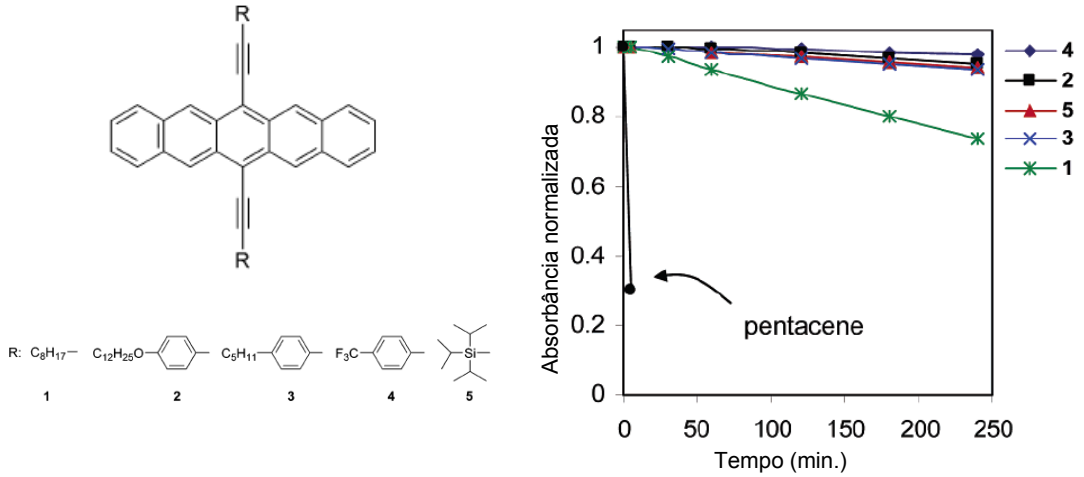


Figura 4: Absorbâncias normalizadas de pentacenos derivados a $\lambda_{máx.}$ em solução de tolueno como uma função do tempo sob exposição à luz branca e ao ar.

Isto se dá devido à ação dos substituintes, que retiram a densidade eletrônica excessiva da parte central da molécula, aumentando sua estabilidade e também a solubilidade.

Outra classe de materiais que vem sendo estudada mais a fundo hoje em dia é a dos cristais líquidos; pois eles aliam certa organização de cristal, necessária ao trânsito de elétrons, à fluidez de um líquido, facilitando o processamento do material.

CRISTAIS LÍQUIDOS

O comportamento líquido-cristalino em um material orgânico eletrônico é responsável pela maleabilidade e facilidade de manuseio do material. O estado mesogênico é um estado de organização molecular intermediário entre a organização tridimensional de um cristal e a falta total de organização de um líquido isotrópico. O estado sólido possui organização direcional e orientacional nas três dimensões e possui rigidez em suas ligações, o líquido isotrópico não possui organização direcional e nem orientacional; enquanto que um cristal líquido possui organização orientacional e/ou direcional em uma ou duas dimensões, como mostrado na Figura 5.

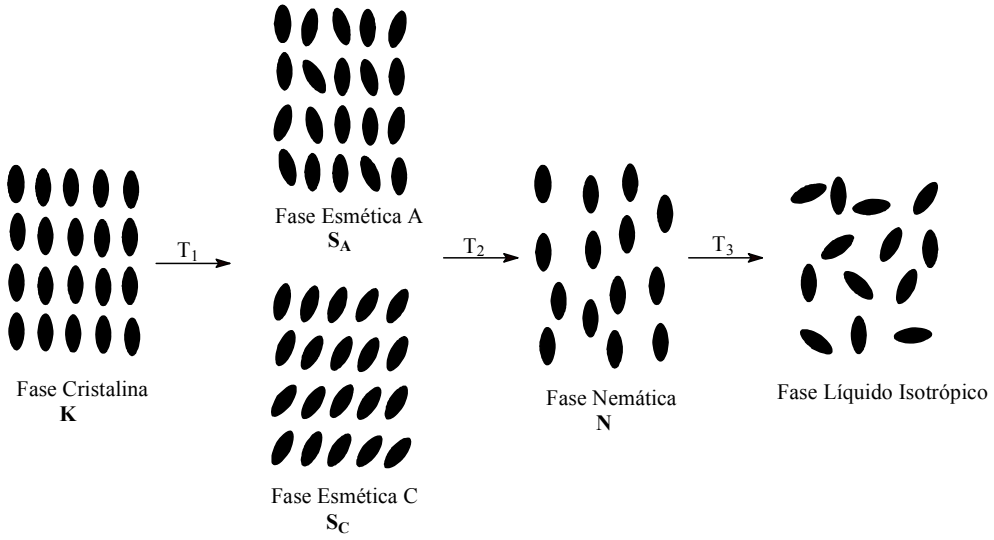


Figura 5: Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido, líquido-cristalino e líquido isotrópico**.**

Se as moléculas do cristal líquido possuem organização apenas orientacional na fase, mas estão aleatoriamente distribuídas no espaço dizemos que ela é uma mesofase nemática; se a mesofase possui tanto organização orientacional, quanto direcional, ela é chamada de mesofase esmética. Este comportamento dá ao cristal líquido a fluidez de um líquido, mas com a polarizabilidade anisotrópica de um sólido; outra característica importante dos cristais líquidos é a resposta a estímulos externos, modificando seu empacotamento e organização por ação de temperatura, campo elétrico ou magnético, ou até por efeito da luz; como exemplos, existem compostos onde a isomeria *cis-trans* define a existência ou não de mesofase.

Normalmente a molécula de cristal líquido consiste em um núcleo rígido, possuindo um sistema π-eletrônico conjugado e cadeias alquílicas em posições periféricas. O sistema π-eletrônico conjugado tem um papel importante na condução de cargas, enquanto que as partes flexíveis da molécula possuem um papel fundamental na auto-agregação do material, a qual é importante na formação de um filme fino de grande área, com alinhamento uniforme das moléculas. Este alinhamento uniforme entre as moléculas gera um melhor empacotamento das mesmas, maximizando as interações do tipo π-stacking, e assim melhorando a condução intermolecular de carga. Além disso, as partes flexíveis da molécula, por serem grupos alquílicos, aumentam a solubilidade do material em solventes orgânicos comuns[3], tornando o processo de deposição mais barato, pois assim podemos fazer um processo de deposição por solução e não por fusão ou sublimação como são usados hoje em dia.

O tipo de mesofase mais estudado para aplicação em semicondutores orgânicos tem sido do tipo nemática[17-19], porque sua maior fluidez leva a uma maior facilidade na formação do filme fino, e este filme formado pode ser orientado por campo elétrico, conferindo ao material bom empacotamento molecular e interações do tipo π-stacking.

No entanto, diversos grupos[3,17b-c] pesquisaram o comportamento de diferentes mesofases como semicondutores e chegaram a conclusão de que mesofases calamíticas lamelares mais organizadas geram melhor empacotamento das moléculas, superando até mesmo as mesofases colunares; isso porque as interações π-stacking são otimizadas pela sobreposição das lamelas e porque dentro das lamelas as moléculas interagem entre si, favorecendo a mobilidade de carga, diferentemente da mesofase nemática que não possui esta organização. Nestas mesofases calamíticas se destacam as mesofases esméticas com arranjo 3D, como a cristal E, estas moléculas são empacotadas com um arranjo do tipo espinhaço de peixe em sua estrutura de camadas, como visto na Figura 6 levando a um transporte de carga bidimensional mais eficiente como acontece no cristal do pentaceno[20-21a], mas mesmo assim estas estruturas não apresentam tanta rigidez quanto um cristal propriamente dito, sendo um material com maior processabilidade.

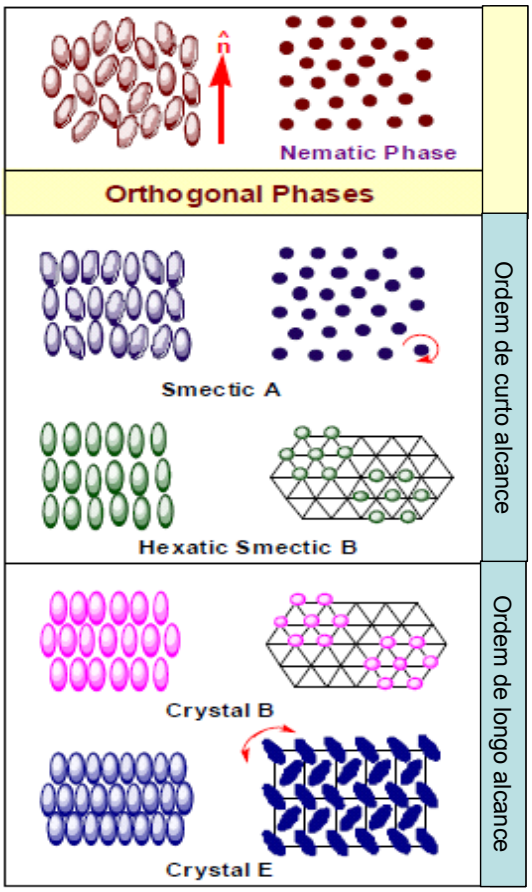


Figura 6: Arranjo das moléculas de cristal liquido mostrando, vistas lateral e superior, respectivamente, para diferentes mesofases. Modificada de "John W. Goodby's Lecture: Liquid Crystal Phase Transitions."[21b]

Outra característica encontrada neste tipo de mesofase é a pequena diferença entre a mobilidade de carga do filme fino formado e o material original, isto é devido, provavelmente, ao comportamento livre de defeitos para transporte de cargas, reportado para mesofase esmética cristal E. O mesmo material na fase cristal não deve apresentar mobilidade de carga tão elevada, pois o processo de cristalização forma micrograânulos, que quebram a estrutura de monodomínio, que é muito importante para a condução de cargas no material[17a-b].

Pode-se dizer que sistemas calamíticos são melhores para transistores que sistemas discóticos; em particular, mesofases esméticas são sistemas muito interessantes devido tanto à estrutura em camadas bidimensionais, quanto à ordem orientacional. De certo modo, estruturas em camadas bidimensionais são mais importantes para a homogeneidade dos filmes em nanoescala do que estruturas colunares em uma dimensão. De um certo ponto de vista pode-se notar que os estudos em semicondutores orgânicos em estado sólido têm buscado por materiais mais distantes da rigidez estanque do retículo cristalino, enquanto que na área dos semicondutores orgânicos

líquido-cristalinos têm-se buscado materiais mais organizados; ambas as áreas estão se aproximando de um denominador comum, e este denominador deve ser as mesofases calamíticas com arranjo 3D.

3 Resultados e Discussões

Transistores orgânicos de filme fino têm sido fabricados com diferentes semicondutores, como derivados de oligotiofenos e compostos aromáticos fundidos (ex., pentaceno e tetraceno). Eles mostram mobilidades eletrônicas na ordem de 0,1 cm^2 V^{-1} s^{-1}, assim como os transistores de silício amorfo[6], mas são facilmente oxidados devido a uma diferença de energia muito pequena entre HOMO e LUMO[7]. Por sua vez, heterociclos têm ganhado cada vez mais espaço na síntese de compostos com aplicação tecnológica, pois a presença de heteroátomos no anel modifica sua polarizabilidade, ponto de fusão e distribuição eletrônica[12-15]. É esta diferença na distribuição eletrônica, devido a eletronegatividade dos heteroátomos, que faz com que eles tenham comportamento de semicondutor do tipo-*n* para núcleos π-deficientes e do tipo-p para anéis heterociclicos π-excessivos. No entanto, a maior parte dos semicondutores orgânicos existentes é do tipo-*p*, como o pentaceno[4].

Devido a este somatório de fatores, propomos a síntese de uma série de intermediários e sua caracterização, com o propósito final de síntese de um tipo de molécula em forma de fita não repetitiva, com alternância de anéis benzênicos e heterociclos aromáticos. Um dos heterociclos selecionados foi o anel isoxazol, pois ele possui a polarizabilidade anisotrópica suficiente para induzir mesofase e é um heterociclo aromático, atendendo as duas prerrogativas almejadas para o material a ser sintetizado. A molécula alvo deve ter conjugação em quase toda sua extensão e esta molécula deve ser consideravelmente grande em uma das dimensões, para lhe conferir o aspecto de fita molecular com sistema π-eletrônico estendido. Para isso, foi planejado que a última etapa envolveria o acoplamento entre um centro heterocíclico aromático com outros dois "braços" também aromáticos distendidos, contendo anéis benzênicos e os isoxazóis. Para tal acoplamento é a utilizada a reação de Sonogashira. Como temos por objetivo a síntese de precursores avançados, limitaremos a discussão da rota sintética até uma etapa anterior ao acoplamento de Sonogashira bifuncional.

De acordo com nossos estudos atuais, compostos contendo o anel isoxazol podem apresentar propriedades líquido-cristalinas. A síntese destes compostos heterocíclicos pode ser feita a partir da reação de oxidação das respectivas isoxazolinas,

as quais freqüentemente são sintetizadas através de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre óxidos de nitrila e alcenos. Sendo assim, propõe-se o esquema retrossintético da fita molecular como mostrado na Figura 7, tendo como materiais de partida estirenos substituídos comerciais e as aldeidoximas **3a-h**, cuja preparação é simples e direta a partir dos respectivos aldeídos.

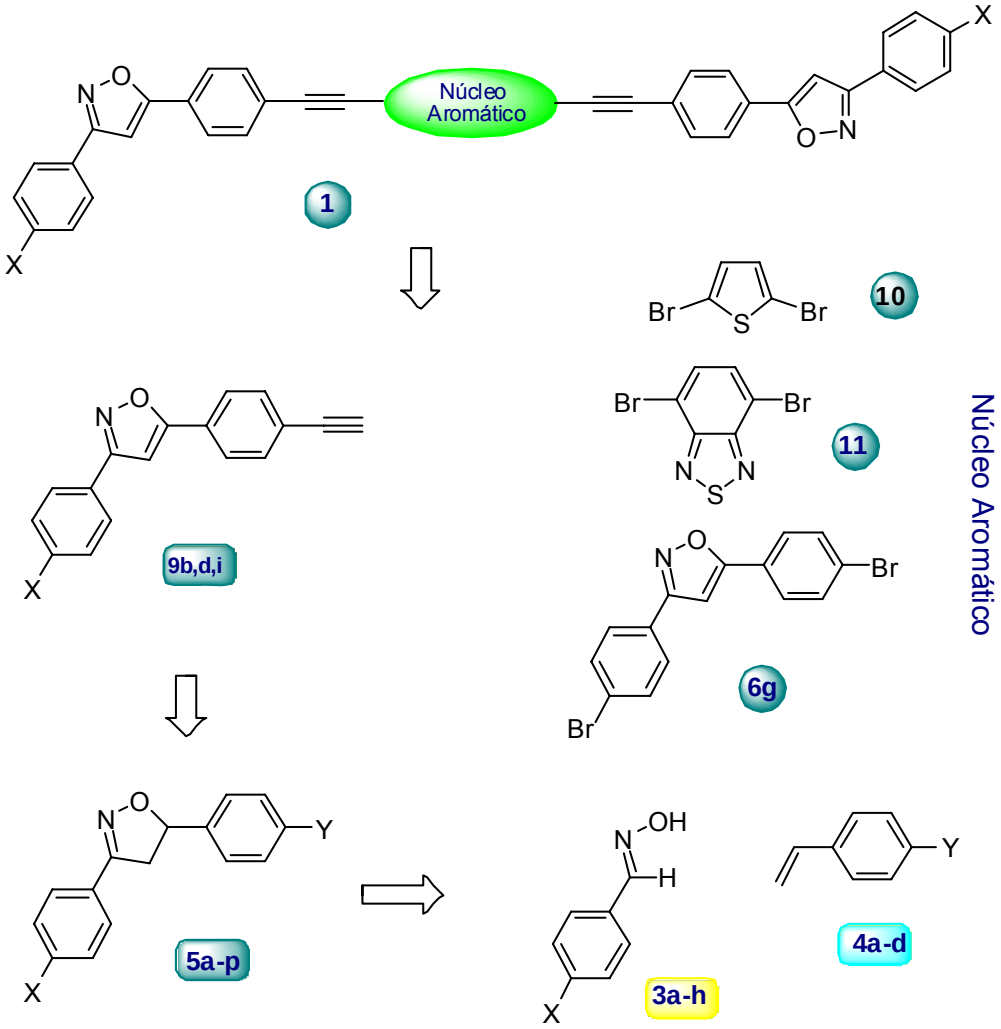


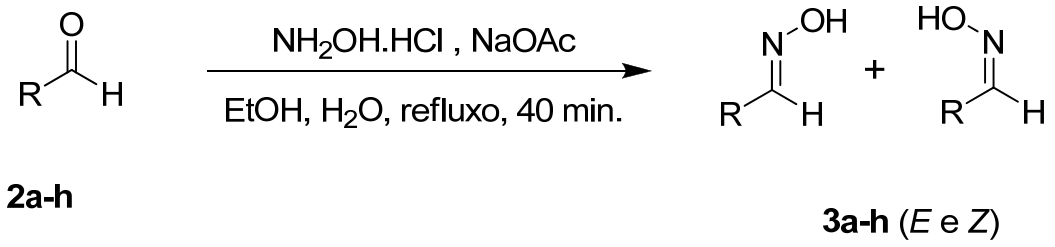
Figura 7: Análise retrossintética da fita molecular **1**.

Toda a síntese parte dos aldeídos **2a-h**, os quais são convertidos nas oximas **3a-h** por reação com hidroxilamina. Estas oximas são submetidas à reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar com os estirenos **4a-d**, levando à formação do heterociclo isoxazolina. Estas isoxazolinas **5a-p** por sua vez são oxidadas para que sejam obtidos os isoxazóis **6a-p**. Os isoxazóis conjugados **6b**, **6f** e **6i** são acoplados a um grupo etinila, por meio de uma reação de Sonogashira seguida da retirada do grupo terminal ligado ao carbono *sp*, assim são obtidos os precursores avançados com ligação tripla terminal **9b**, **9f** e **9i**. Estes precursores avançados devem ser acoplados posteriormente a um núcleo

aromático bifuncional por meio de novo acoplamento de Sonogashira, dando origem à molécula em forma de fita.

SÍNTESE DAS OXIMAS

A síntese dos heteroanéis aromáticos 3,5-dissubstituídos contidos na molécula-alvo **1** começa com a preparação de intermediários com o grupo funcional oxima (**3a-h**) a partir dos aldeídos **2a-h**, através da reação com cloridrato e hidroxilamina como descrito no Esquema 1, em ambos os casos há a formação dos isômeros *E* e *Z*. Estas oximas são responsáveis pela formação *in situ* do óxido de nitrila, que é componente 1,3-dipolar, na próxima etapa da rota sintética.[22]



Esquema 1: Síntese das oximas **3a-h**.

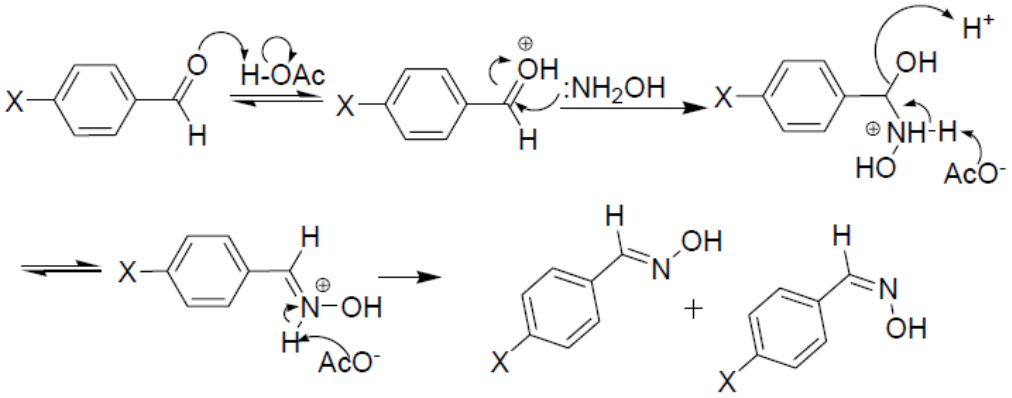
Para os diferentes aldeídos utilizados, os rendimentos variaram de bons a excelentes, como mostrado na Tabela 1, com os respectivos pontos de fusão.

Tabela 1: Dados dos compostos **3a-h**.

R N OH			
Composto	**R**	**Rendimento (%)**	**Ponto de Fusão (°C)**
3a	$(C_6H_4)OC_7H_{15}$	73	53,8
3b	$(C_6H_4)OC_8H_{17}$	91	81,8
3c	$(C_6H_4)OC_9H_{19}$	84	67,5
3d	$(C_6H_4)OC_{10}H_{21}$	79	55,0
3e	$(C_6H_4)Br$	95	112,0
3f	$(C_6H_4)NO_2$	97	128,0
3g	C_4H_9	76	Líquido
3h	C_8H_{17}	58	Líquido

O mecanismo da reação, como descrito no Esquema 2, começa com a reação do cloridrato de hidroxilamina com o acetato de sódio, formando a hidroxilamina e ácido acético, o ácido protona a carbonila do benzaldeído substituído; isso ativa o ataque à carbonila do aldeído pelo nitrogênio nucleofílico da hidroxilamina. A base conjugada do ácido acético abstrai um próton ligado ao nitrogênio, enquanto que o próton proveniente do ácido acético protona a hidroxila, levando à sua posterior saída na forma de água; logo após, a carga positiva sobre o nitrogênio é anulada pela desprotonação do mesmo; resultando na mistura das oximas *E* e *Z*.

$$NH_2OH.HCl + AcONa \rightarrow NH_2OH + NaCl + AcOH$$



Esquema 2: Mecanismo de formação das aldoximas *E* e *Z*.

A partir dos espectros de ^{1}H RMN observou-se que, tanto para as oximas aromáticas quanto nas oximas alifáticas, o isômero majoritariamente formado foi o isômero *E*, como mostrado nas Figuras 8 e 9. Isso se deve ao fato de a reação ser realizada sob temperatura de refluxo, levando à formação do produto termodinâmico, que é o isômero *E*. A Figura 8 mostra o espectro de ^{1}H RMN do composto **3a**, e nele o sinal do isômero *Z* em 7,3 ppm é minoritário (< 10%) se comparado com o sinal do isômero *E* em 8,1 ppm, de acordo com a literatura[23].

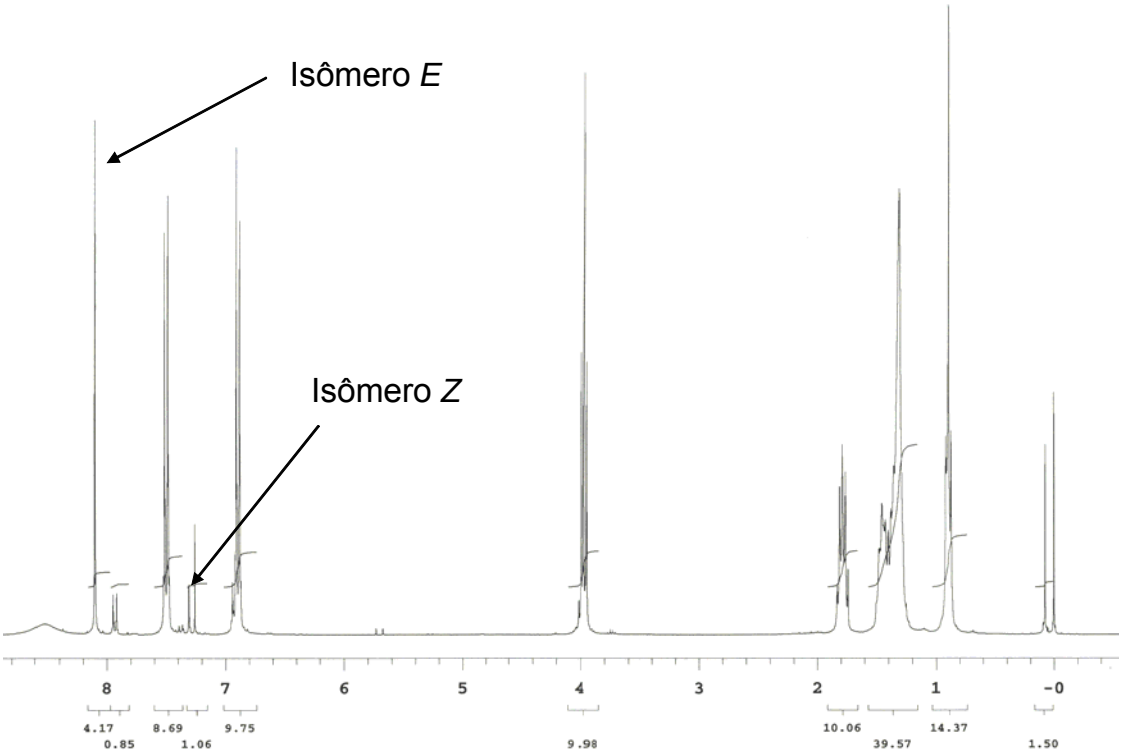


Figura 8: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **3a**, indicando os sinais dos isômeros *E* e *Z*.

A Figura 9 mostra o espectro de ^{1}H RMN do composto **3g**, que é uma oxima alifática, e nele percebemos que a proporção entre os isômeros é de 55% do isômero *E* e 45% do isômero *Z*, isso porque a diferença de energia entre os isômeros alifáticos é menor do que a diferença de energia dos isômeros nas oximas aromáticas. O espectro mostra os sinais do isômero *E* em 7,4 ppm e o sinal do isômero *Z* em 6,7 ppm.

A diferença dos deslocamentos químicos nos diferentes isômeros ocorre porque o par de elétrons não-ligante do nitrogênio da oxima acaba por blindar o H imínico do isômero *Z*, levando o seu sinal para campo mais alto, enquanto que o H imínico do isômero *E* não sofre este efeito de blindagem pelo par de elétrons não-ligantes, mantendo-se em campo mais baixo.

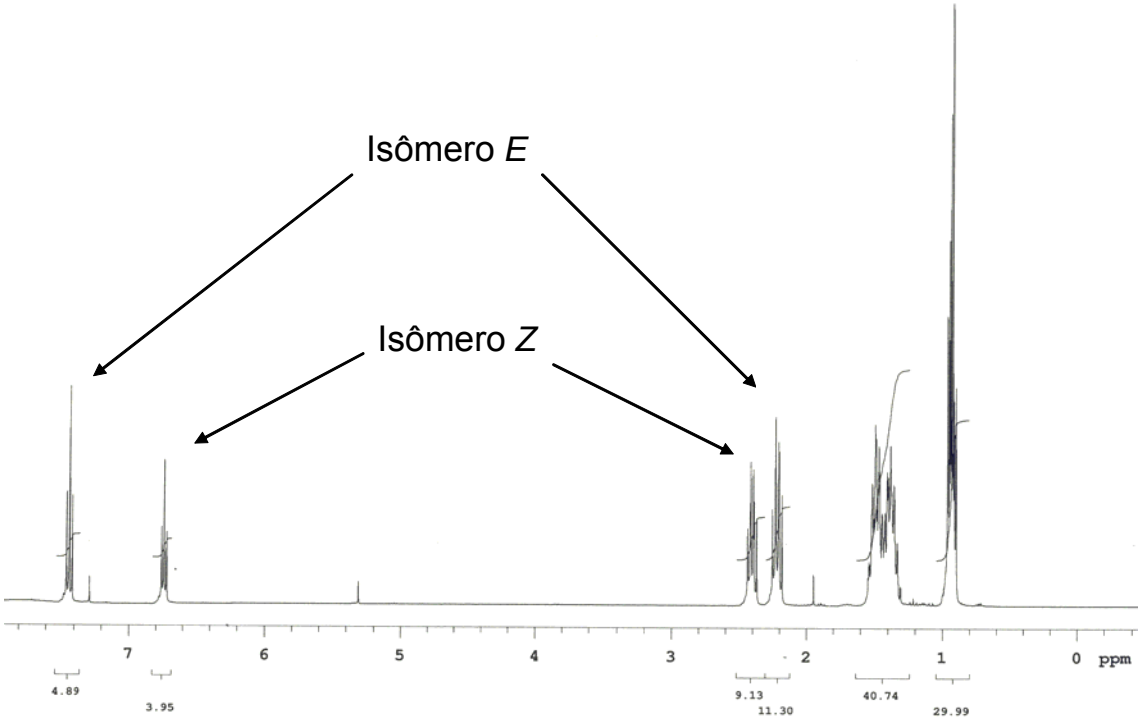
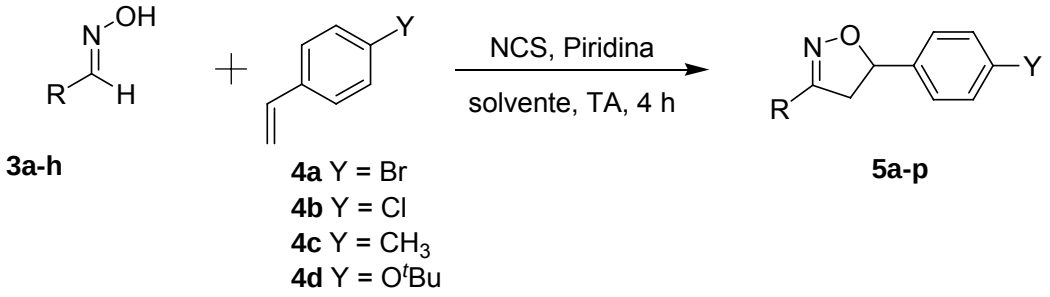


Figura 9: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **3g**, indicando os sinais dos isômeros *E* e *Z*.

REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO [3+2] 1,3 DIPOLAR

A reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar[23-25] entre oximas e estirenos (Esquema 3) é uma metodologia amplamente utilizada na síntese orgânica para a obtenção de moléculas com atividade biológica, e esta reação também é importantíssima pois forma um heteroanel que proporciona a polarizabilidade anisotrópica necessária para o aparecimento de mesofase. Desta forma foram utilizados como dipolarófilo os estirenos **4a-d** e as aldoximas **3a-h** como geradores dos precursores 1,3-dipolares.

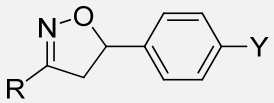
Com o intuito de otimizar a reação, foram avaliadas algumas condições experimentais; o tempo reacional foi variado e concluímos que acima de quatro horas não há variação no rendimento da reação; admitindo que a primeira etapa reacional pode ser radicalar, outra condição avaliada foi a utilização de atmosfera inerte, mas tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera normal a reação não demonstrou diferenças nos rendimentos; por fim avaliamos o efeito do solvente na reação, utilizando como tal THF, diclorometano e clorofórmio, a variação de solvente não surtiu grande efeito sobre os rendimentos, o tolueno está sendo avaliado como possível solvente para esta reação, mas os resultados obtidos até agora não indicam melhoras no rendimento.



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

As combinações efetuadas entre as oximas e os estirenos geraram uma biblioteca molecular de dezesseis isoxazolinas, mas em nenhuma das isoxazolinas sintetizadas foi observado comportamento de cristal líquido. A cicloadição [3+2] 1,3-dipolar apresentou rendimentos variando de medianos a bons, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Dados das isoxazolinas **5a-p**.



Composto	R	Y	Rendimento (%)	P. F. (°C)
5a	$(C_6H_4)OC_7H_{15}$	Br	75	115,8
5b	$(C_6H_4)OC_8H_{17}$	Br	43	109,5
5c	$(C_6H_4)OC_8H_{17}$	Cl	20	94,5
5d	$(C_6H_4)OC_8H_{17}$	CH_3	40	119,8
5e	$(C_6H_4)OC_9H_{19}$	Br	54	113,3
5f	$(C_6H_4)OC_{10}H_{21}$	Br	50	111,8
5g	$(C_6H_4)Br$	Br	30	123,2
5h	$(C_6H_4)Br$	Cl	14	120,0
5i	$(C_6H_4)Br$	CH_3	76	142,5
5j	$(C_6H_4)Br$	O^tBu	19	122,0
5k	$(C_6H_4)NO_2$	Br	42	132,0
5l	$(C_6H_4)NO_2$	Cl	19	140,5
5m	$(C_6H_4)NO_2$	CH_3	14	122,0
5n	C_4H_9	Br	25	Líquido
5o	C_4H_9	CH_3	44	Líquido
5p	C_7H_{15}	CH_3	49	Líquido

A Figura 10 mostra uma proposta mecanística para a formação do óxido de nitrila (etapas 1 a 3) e a cicloadição [3+2] 1,3-dipolar propriamente dita (etapa 4). Num primeiro tempo temos a cloração da oxima devido ao ataque da *N*-clorossuccinimida. Em seguida temos a dehidrocloração desta cloroxima pré-formada, dando origem ao óxido de nitrila (1,3-dipolo), que é a forma ativa responsável pela reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar com o estireno (dipolarófilo), tendo como produto as isoxazolinas 3,5-dissubstituídas **5a-p**. A geração *in situ* do óxido de nitrila é baseado no fato de que o equilíbrio entre a cloro-oxima e o óxido de nitrila normalmente favorece a cloro-oxima. Entretanto, o equilíbrio é alterado quando adicionamos um dipolarófilo aceptor, o óxido de nitrila presente possui uma concentração estacionária pequena, mas esta porção de óxido de nitrila é imediatamente consumida na formação da isoxazolina[26].

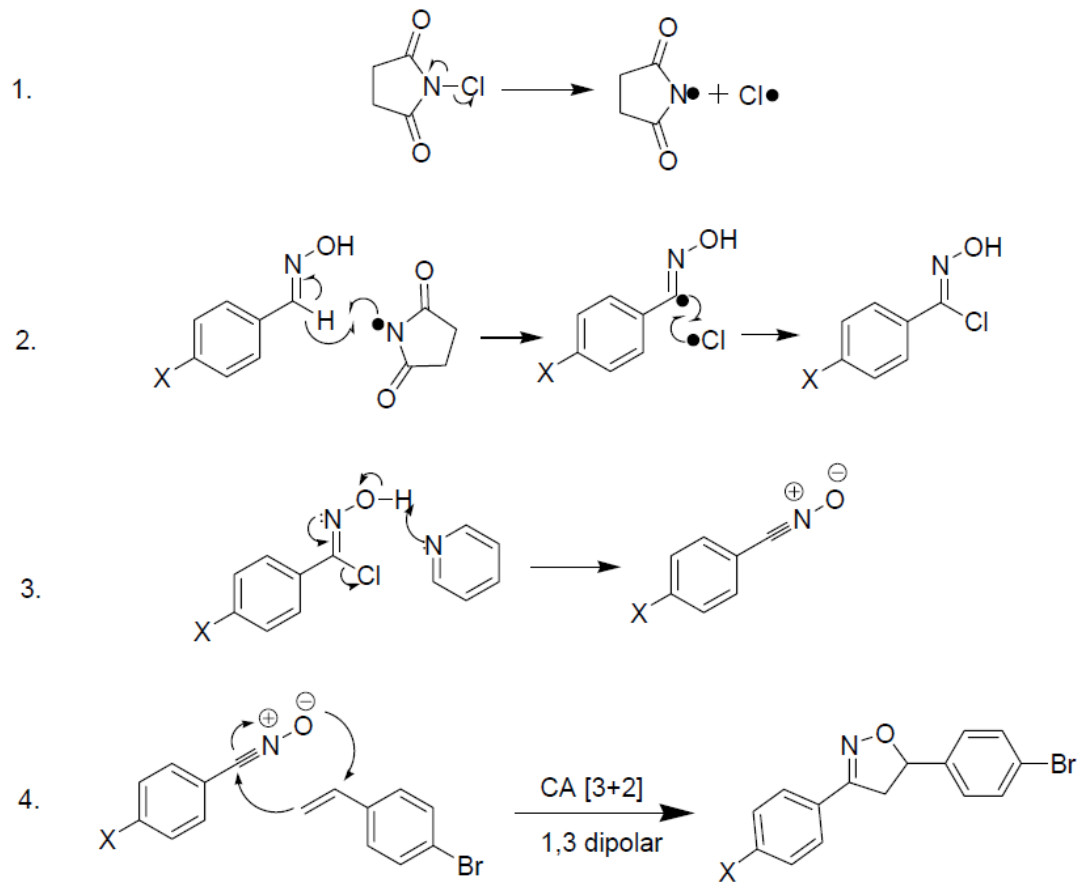


Figura 10: Mecanismo de formação da isoxazolina. 1) Formação do radical succinimida. 2) Formação da cloroxima. 3) Formação do óxido de nitrila. 4) Cicloadição [3+2] 1,3 dipolar (CA).

Na reação de cicloadição [3+2] 1,3 dipolar são possíveis dois regioisômeros, os cicloadutos 3,4 e 3,5 substituídos, mas nossos resultados mostram que o regioisômero

majoritariamente obtido é o 3,5 substituído, obtido pela combinação entre o HOMO do dipolarófilo e o LUMO do dipolo, como mostrado na Figura 11; a explicação para isto se deve ao fato de que em uma cicloadição deve haver interação de menor energia entre o HOMO de um reagente com o LUMO do outro, além disso, os coeficientes de Fukui devem se assemelhar tanto em sinal quanto em magnitude. A Figura 11 mostra que ocorre a interação do HOMO do dipolo (óxido de nitrila) com o LUMO do dipolarófilo, com a orientação descrita, pois nela a sobreposição dos orbitais é a melhor devido a maior semelhança entre as densidades eletrônicas dos átomos envolvidos, levando ao cicloaduto 3,5-substituído ao invés do cicloaduto 3,4. Os valores dos coeficientes de Fukui foram obtidos de trabalhos de Houk *et al.*[27-28]

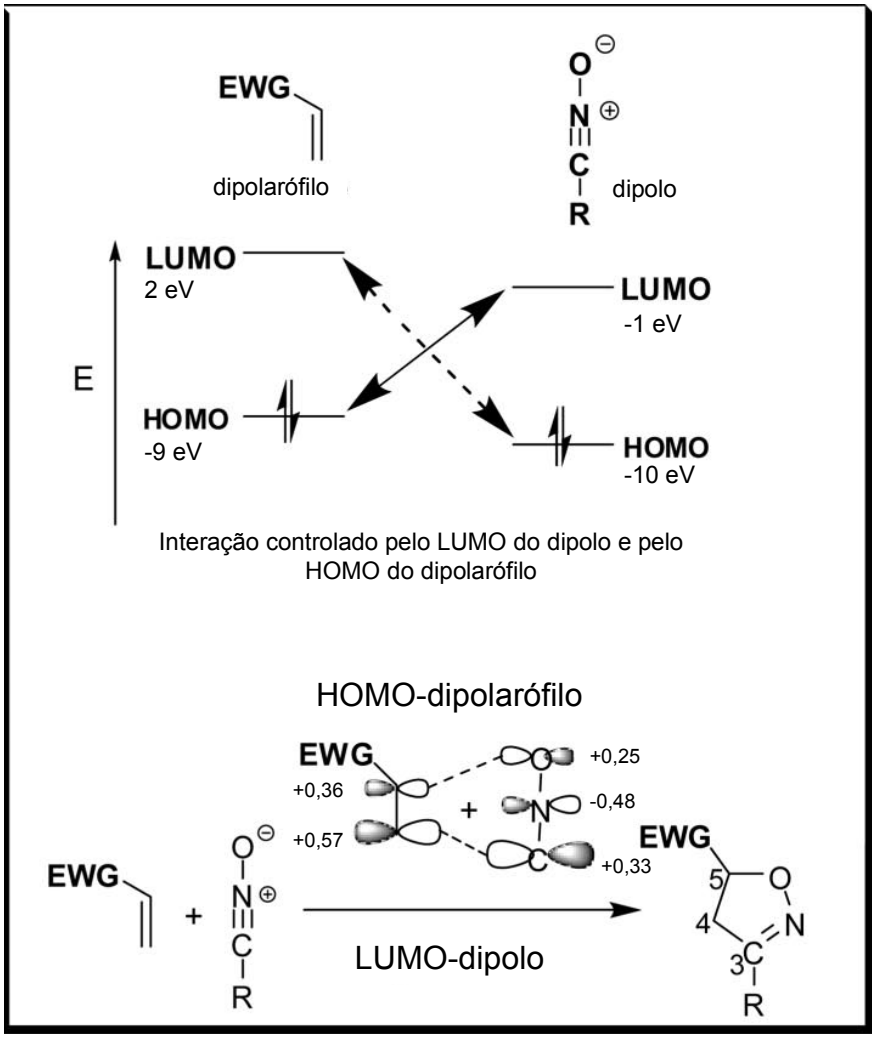


Figura 11: Representação das energias dos orbitais de fronteira do dipolo e do dipolarófilo. E representação da interação entre o HOMO do dipolo e o LUMO do dipolarófilo. Modificado da ref. 12 - *J. Comb. Chem.*, **2007**, *9*, 1041.

A confirmação da formação do anel isoxazolínico se dá pela análise dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H RMN) e de carbono (^{13}C RMN). Na ampliação do espectro de ^{1}H RMN que é mostrado na Figura 12, o que evidencia a formação do produto desejado são os três duplos dubletos, referentes aos dois hidrogênios do carbono 4 em 3,36 ppm (H_2) e 3,78 ppm (H_3) e ao hidrogênio do carbono 5 em 5,80 ppm (H_1). A partir dos espectros de ^{1}H RMN dos compostos **5a-p** são obtidas as constantes de acoplamento (J) entre os núcleos H_3, H_2 e H_1; onde a constante de acoplamento geminal entre H_3 e H_2 é a maior ($J_{gem} \cong 16$ Hz), seguida da constante *cis* entre H_3 e H_1 ($J_{cis} \cong 11$ Hz) e a menor constante de acoplamento é a *trans* entre H_2 e H_1 ($J_{trans} \cong 8$ Hz).

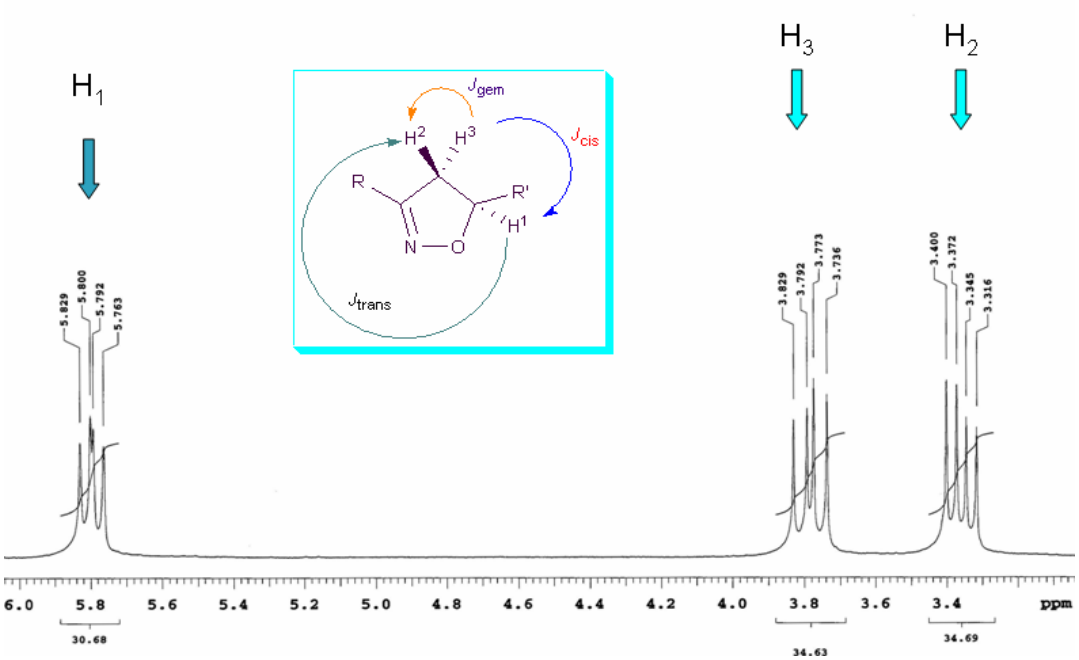


Figura 12: Espectro parcial de ^{1}H RMN (300 MHz), em $CDCl_3$, do composto **5m.**

Esta diferenciação entre os hidrogênios se dá devido à interação orbitalar entre os hidrogênios ligados a carbonos vizinhos, que é mínima quando os orbitais estão perpendiculares e é máxima quando o ângulo entre os orbitais é 0° ou 180°. Esta interação é descrita pela correlação de Karplus (Figura 13). Como o anel isoxazolina é um heterociclo de cinco membros, a configuração de envelope, que é a mais estável, faz com que o H_1 tenha um ângulo diedro de aproximadamente 109° com o H_2 (J_{trans}) e um ângulo diedro de aproximadamente 0° com o H_3 (J_{cis}), causando assim a diferença entre as constantes de acoplamento.

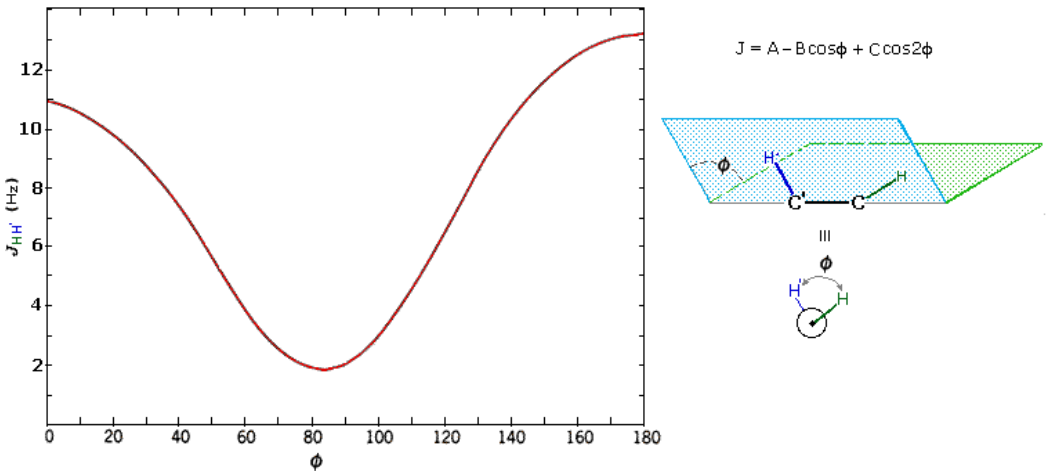


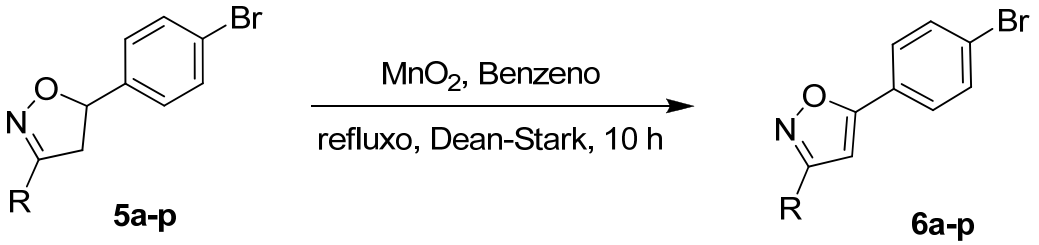
Figura 13: Gráfico representativo da correlação de Karplus e representação do ângulo diedro entre hidrogênios de carbonos vizinhos (figura adaptada da referência 30).

Não podemos nos basear completamente nos valores que aparecem no gráfico da correlação porque Karplus[30] mostrou que estes cálculos são aproximados e não levam em conta fatores como a eletronegatividade dos substituintes, ângulos de ligação θ (H-C-C) e os comprimentos de ligação. Mas mesmo assim servem como um indicativo de proporcionalidade entre os compostos analisados.

OXIDAÇÃO DAS ISOXAZOLINAS

Para conseguirmos um sistema altamente conjugado, com grande deslocalização dos orbitais π sobre toda a molécula devemos promover a conversão dos carbonos sp^3 do ciclo isoxazolina em carbonos sp^2, pois assim a deslocalização do sistema π-conjugado de um anel benzênico ao outro se torna possível. Mas para que isso ocorra, deve ser encontrada uma estratégia para esta oxidação. Várias estratégias foram pesquisadas, utilizando, por exemplo, dióxido de manganês (MnO_2)[31-32], 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona (DDQ)[33-34], óxido de nitrogênio (NO)[35], *N*-bromossuccinimida (NBS)[36] e peróxido de hidrogênio (H_2O_2)[37], mas apenas as duas primeiras foram testadas devido a sua viabilidade e disponibilidade de material.

O método de oxidação com DDQ mostrou-se ineficiente para oxidação de isoxazolinas, mostrando grau de conversão nulo após a reação, este confirmado por análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H RMN). O método apresentado no Esquema 4, utilizando dióxido de manganês como oxidante e benzeno como solvente, apresentou resultados excelentes.



Esquema 4: Reação de oxidação das isoxazolina **5a-p** a isoxazóis **6a-p**.

A constatação da formação dos produtos oxidados **6a-p** é dada por análise dos espectros de ^{1}H RMN e ^{13}C RMN; onde o principal indicativo da formação do produto oxidado é a inexistência dos três duplos dubletos referentes aos dois hidrogênios do carbono 4 e do hidrogênio do carbono 5 (Figura 14), e a existência de um singleto em aproximadamente 7 ppm, referente ao único hidrogênio restante no carbono 4 (Figura 15).

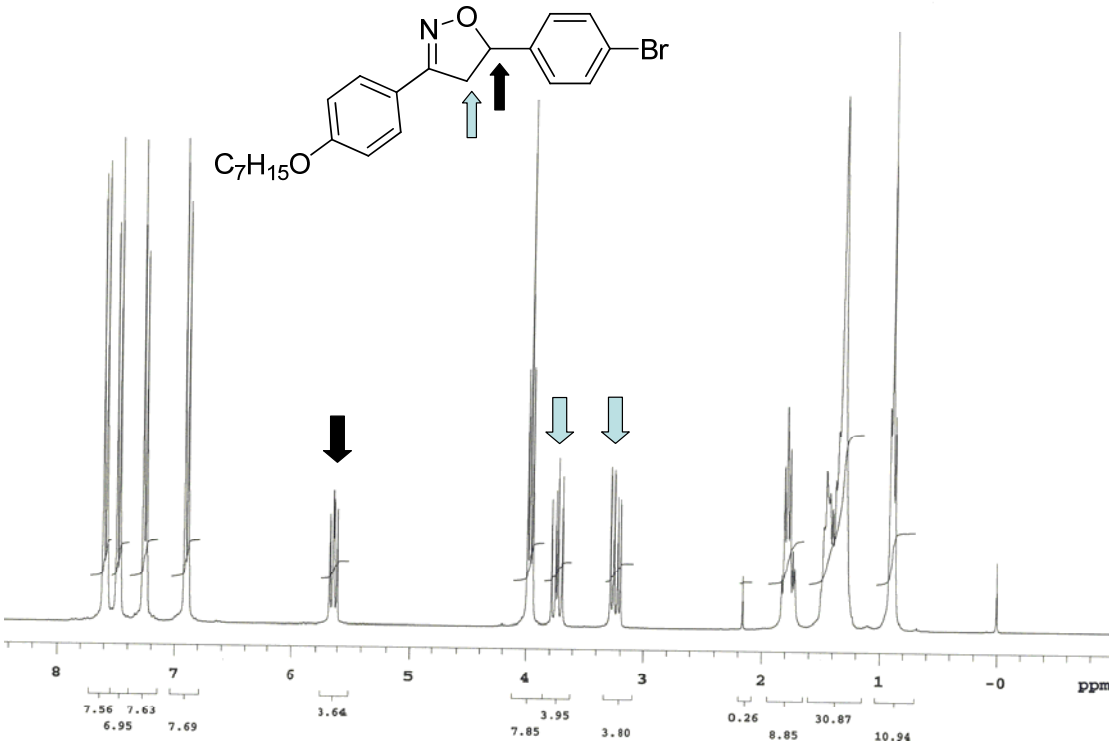


Figura 14: ^{1}H RMN (300 MHz), em $CDCl_3$, da isoxazolina **5a**.

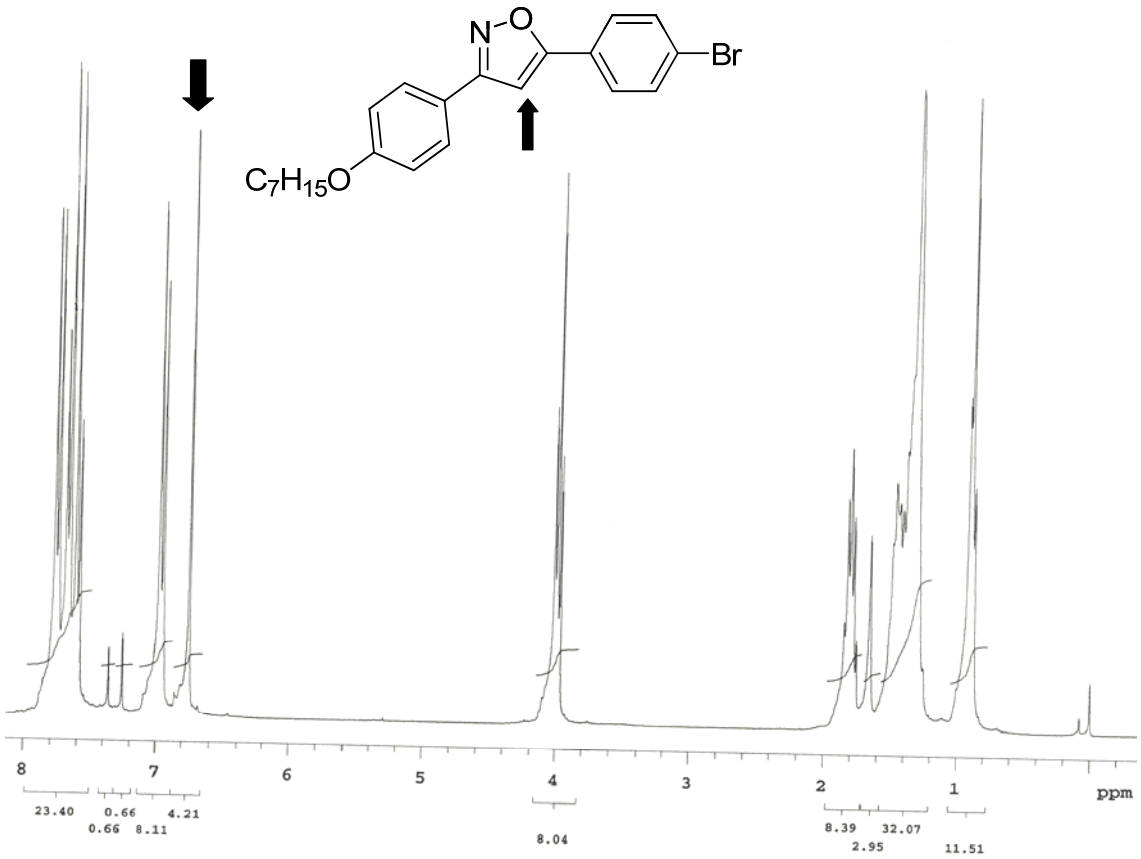
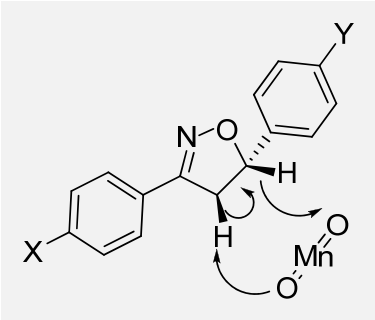


Figura 15: ^{1}H RMN (300 MHz), em $CDCl_3$, do isoxazol **6a**.

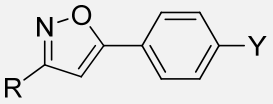
O mecanismo da reação de oxidação não é bem descrito na literatura, mas uma das propostas consiste em uma reação concertada com redução do dióxido de manganês IV para hidróxido de manganês II, como no Esquema 5. Outra proposta seria um mecanismo radicalar.



Esquema 5: Mecanismo proposto para a reação de oxidação de isoxazolinas.

Nenhuma das isoxazolinas sintetizadas apresentou comportamento líquido-cristalino, no entanto os isoxazóis **6a-f** apresentaram comportamento líquido-cristalino, como descrito na Tabela 3. As mesofases foram identificadas por microscopia óptica de luz polarizada (POM) e as temperaturas de transição foram obtidas tanto por POM quanto por DSC.

Tabela 3: Comportamento térmico dos compostos **6a-p**.



Comp.	R	Y	Rendimento (%)	P. F. (°C)*
6a	$(C_6H_4)OC_7H_{15}$	Br	97	**K** 95,0 **SmE** 129,7 **SmA** 191,0 **I**
6b	$(C_6H_4)OC_8H_{17}$	Br	70	**K** 95,0 **SmE** 129,7 **SmA** 191,0 **I**
6c	$(C_6H_4)OC_8H_{17}$	Cl	90	**K** 115,5 **SmA** 180,0 **N** 184,0 **I**
6d	$(C_6H_4)OC_8H_{17}$	CH_3	87	**K** 105,9 **N** 132,2 **I**
6e	$(C_6H_4)OC_9H_{19}$	Br	50	**K** 108,6 **SmE** 126,0 **SmA** 184,0 **I**
6f	$(C_6H_4)OC_{10}H_{21}$	Br	97	**K** 99,0 **SmE** 128,0 **SmA** 186,0 **I**
6g	$(C_6H_4)Br$	Br	94	214,4
6h	$(C_6H_4)Br$	Cl	47	200,0
6i	$(C_6H_4)Br$	CH_3	26	210,0
6j	$(C_6H_4)Br$	O^tBu	95	157,8
6k	$(C_6H_4)NO_2$	Br	42	224,8
6l	$(C_6H_4)NO_2$	Cl	66	222,2
6m	$(C_6H_4)NO_2$	CH_3	70	182,5
6n	C_4H_9	Br	48	Líquido
6o	C_4H_9	CH_3	degradou	Não Determinado
6p	C_7H_{15}	CH_3	72	Líquido

**Temperaturas obtidas por microscopia óptica de luz polarizada, durante o aquecimento.*

A inexistência de mesofase nas isoxazolinas **5a-f** e o surgimento de mesofase nos isoxazóis **6a-f** mostra que a maior conjugação e planaridade dos isoxazóis têm efeito sobre a organização das moléculas no espaço. Para que haja o aparecimento de mesofase é necessário que a molécula possua uma parte polar e uma apolar, este balanço gera o dipolo necessário à organização das moléculas. Tanto as isoxazolinas **5a-f** quanto os isoxazóis **6a-f** apresentam este dipolo, mas as isoxazolinas em questão não possuem a linearidade necessária, devido ao carbono sp^3 do seu anel que deixa a estrutura angular e sem conjugação distribuída sobre toda a parte polar da molécula. Enquanto que os isoxazóis em questão apresentam este momento de dipolo e também a planaridade necessária ao empacotamento do tipo π-stacking, gerando assim mesofases.

Podemos observar que os pontos de fusão dos isoxazóis **6g-m** são superiores, em média, aos pontos de clareamento dos compostos **6a-f**, pois a ausência da parte alquílica

na molécula aumenta a rigidez estrutural, levando a um maior empacotamento molecular.

O termograma de DSC mostrado na Figura 16 apresenta o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento do composto **6f**, onde há três sinais endotérmicos no aquecimento, correspondentes às três transições térmicas do produto, sendo o sinal de maior entalpia (70,8 J/g) o da transição de cristal para mesofase esmética E. Devido a perda da organização tridimensional. O ΔH da transição entre as mesofases esméticas e o ΔH da transição para líquido isotrópico (ponto de clareamento) são menores pois já partem de sistemas menos organizados (31,4 J/g e 16,5 J/g respectivamente). No resfriamento também há três sinais, desta vez exotérmicos, onde a transição da mesofase esmética E para cristal tem entalpia diferente da entalpia do aquecimento, porque a cristalização se dá de um estado fundido e não de um estado em solução, como o produto original. A mesofase esmética E permanece na temperatura ambiente e a cristalização ocorre de modo lento dificultando a leitura desta transição como um pico bem definido.

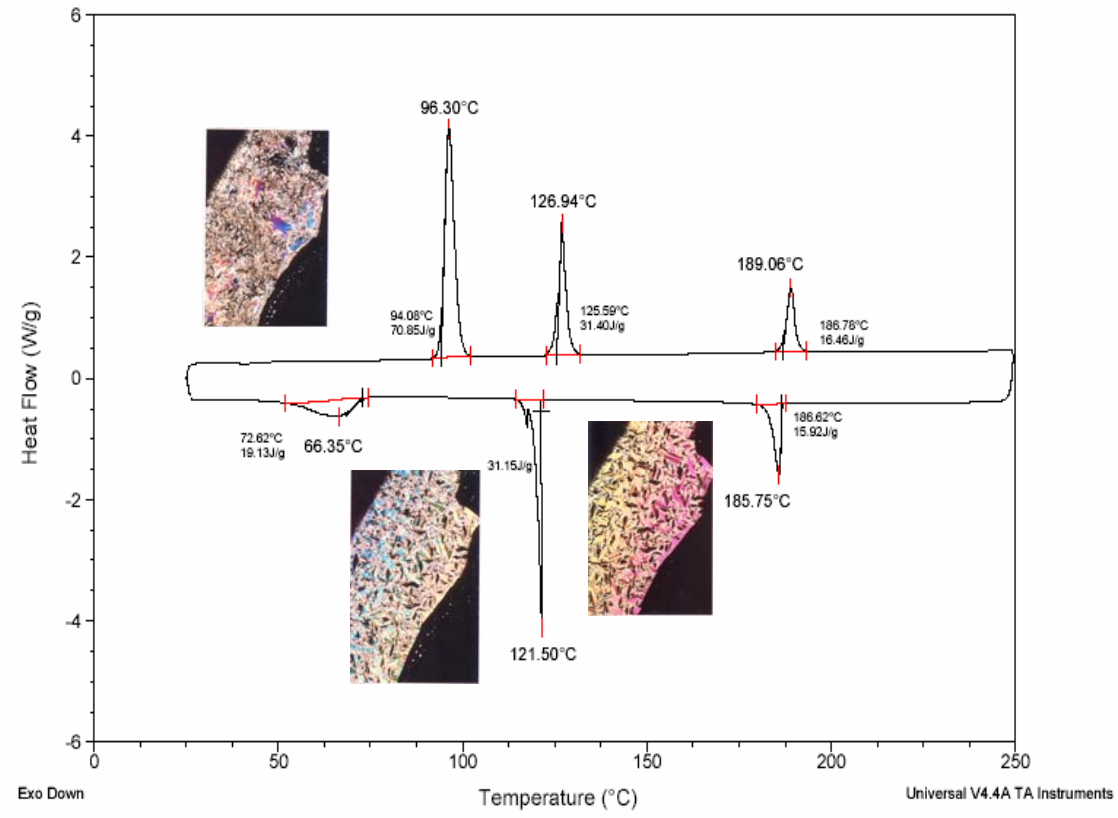


Figura 16: Termograma de DSC do composto **6f**.

Por microscopia óptica de luz polarizada podemos observar as texturas dos cristais líquidos, e na Figura 17 podemos ver, em ordem, as fases cristalina, cristal E e esmética A do composto **6f**. Na fase cristalina podemos ver as esferulitas do cristal formado; em ambas mesofases vemos textura fan-focal cônica (texturas na forma de leques), sendo que o que diferencia as duas texturas é a presença de estrias[38] nos cones da mesofase cristal E, isto se dá devido a maior organização deste material, em forma de espinhaço de peixe.

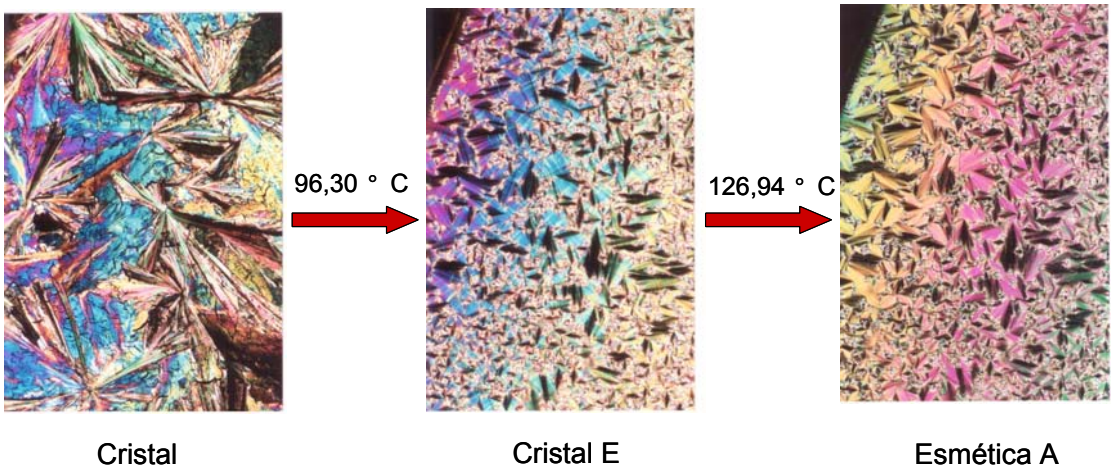


Figura 17: Fotografias obtidas por microscopia óptica de luz polarizada do composto **6f**.

Aliando o uso das técnicas de DSC, para determinar as temperaturas de transição dos compostos, e microscopia óptica de luz polarizada, para observar as texturas das mesofases e classificá-las; foi montada a Tabela 4, que mostra as temperaturas das transições de fase e suas respectivas entalpias. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas foram de 10 ºC por minuto, sem o uso de isotermas.

Tabela 4: Transições térmicas e entalpias, obtidas por DSC. $T_{on\ set}$ (ºC) e ΔH (Kcal/mol).

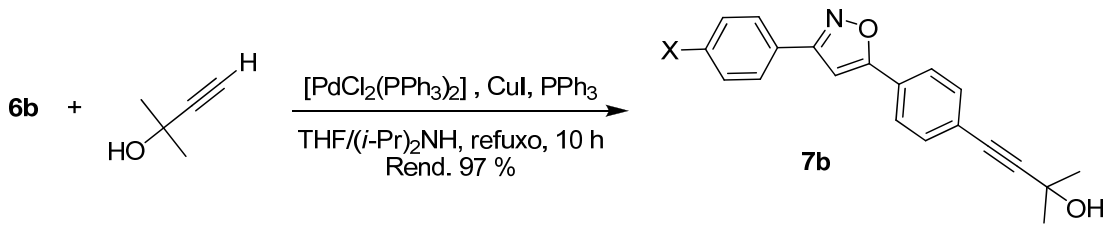
Comp.		K	$T_{on\ set}$ (ΔH)	CrE	$T_{on\ set}$ (ΔH)	SmA	$T_{on\ set}$ (ΔH)	I
6a	Aquecimento	•	89,61 (4,33)	•	128,55 (3,80)	•	191,04 (1,72)	•
	Resfriamento	•		•	125,52 (3,67)	•	191,02 (1,64)	•
6b	Aquecimento	•	99,20 (7,11)	•	129,05 (3,81)	•	192,37 (1,82)	•
	Resfriamento	•		•	125,06 (3,76)	•	191,06 (1,80)	•
6e	Aquecimento	•	105,07 (5,19)	•	125,38 (3,42)	•	185,49 (1,68)	•
	Resfriamento	•		•	122,66 (3,47)	•	187,58 (1,59)	•
6f	Aquecimento	•	94,08 (7,73)	•	125,59 (3,41)	•	186,78 (1,79)	•
	Resfriamento	•	72,62 (2,09)	•	121,50 (3,40)	•	186,62 (1,74)	•

Velocidades de aquecimento e resfriamento (10 ºC/min,) e entalpias medidas no segundo ciclo.

ACOPLAMENTO DE SONOGASHIRA

Para que os precursores sintetizados até esta etapa sejam acoplados com os centros aromáticos bifuncionais na reação de acoplamento final, é necessária a reação de Sonogashira, que insere um grupo acetilênico na molécula. Após a inserção deste grupo acetilênico "protegido" e sua posterior desproteção, a ligação tripla fica exposta para ser incorporada ao centro aromático bifuncional por meio de um novo acoplamento de Sonogashira[39-41]. Como queremos dar propriedade líquido-cristalina à molécula final, optamos por seguir em diante apenas com os isoxazóis que apresentaram mesofase, que são os com presença de grupo alquílico flexível, mas a seqüência da rota sintética só pode se dar com os isoxazóis que têm como substituinte o bromo, pois ele é necessário na reação de acoplamento de Sonogashira, então restringimos o número de isoxazóis a serem utilizados para apenas quatro; mas mesmo assim resolvemos seguir com apenas dois deles para as etapas seguintes e são eles os isoxazóis **6b** e **6f**. O isoxazol **6i** foi testado também, para se analisar alguma possível diferença de reatividade perante a reação de acoplamento.

Foram testados dois métodos principais de inserção deste grupo acetilênico e três métodos de desproteção. No primeiro método de inserção foi realizado o acoplamento de Sonogashira entre o isoxazol **6b** e o 2-metil-3-butin-2-ol[42], como descrito no Esquema 6.



Esquema 6: Acoplamento de Sonogashira com 2-metil-3-butin-2-ol.

Através dos espectros de ^{1}H RMN e principalmente pelo espectro de ^{13}C RMN podemos confirmar a obtenção do produto desejado, onde podem ser notados os sinais dos dois carbonos *sp* inseridos na molécula, como mostra a Figura 18.

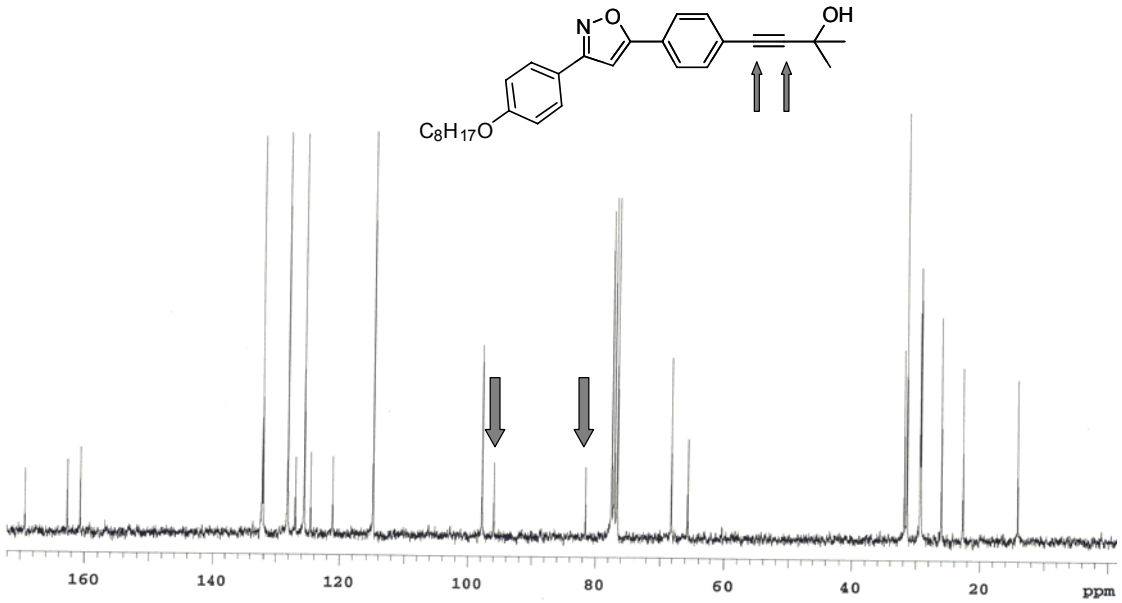
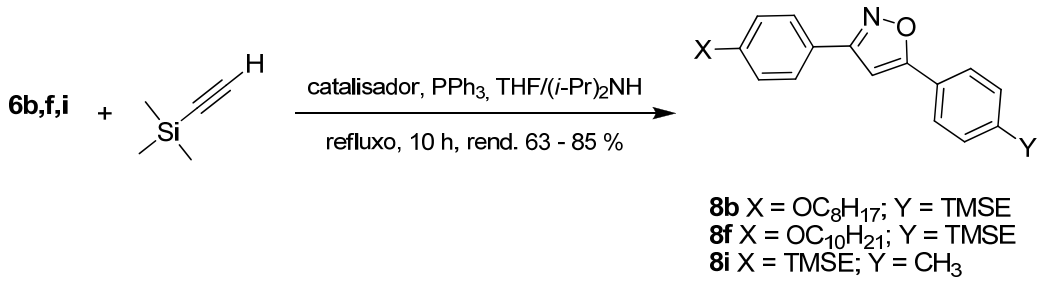


Figura 18: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **7b**, destacando os carbonos *sp* da ligação tripla inserida pelo acoplamento de Sonogashira.

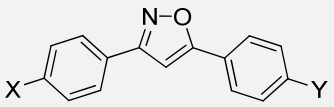
O **primeiro método** de acoplamento, por meio de reação de Sonogashira mostrou-se eficiente, pois obteve bons rendimentos e facilidade de purificação do produto, mas foi encontrado um grande problema na etapa de desproteção, pois os rendimentos não mostravam reprodutibilidade, devido ao aquecimento prolongado do meio reacional, em alguns casos observando-se a degradação do produto. Para contornar este problema foi buscado outro método de inserção de grupo acetilênico por meio de reação de Sonogashira. O **segundo método** de inserção do grupo etinila foi por acoplamento de Sonogashira entre o isoxazol e o trimetilsililacetileno[43], como descrito no Esquema 7, que apesar de ser um reagente mais caro, é mais fácil de ser retirado, não necessitando aquecimento e, portanto diminuindo a chance de degradação do produto.



Esquema 7: Acoplamento de Sonogashira utilizando trimetilsililacetileno.
TMSE = grupo trimetilsililetinila.

Foram testados dois catalisadores diferentes para o acoplamento de Sonogashira com o timetilsililacetileno, ambos mostraram-se eficientes, obtendo-se o produto desejado, mas em diferentes proporções, a Tabela 5 compara os rendimentos dos diferentes métodos utilizados para acoplar o grupo etinila.

Tabela 5: Dados das reações de acoplamento de Sonogashira.



Comp.	Condições	X	Y	Rendimento (%)	Ponto de Fusão (°C)
7b	a	OC_8H_{17}	$C{\equiv}CC(CH_3)_2OH$	97	152,8
8b	b	OC_8H_{17}	$C{\equiv}CSi(CH_3)_3$	63	131,0
8f	a	$OC_{10}H_{21}$	$C{\equiv}CSi(CH_3)_3$	85	130,0
8i	a	$C{\equiv}CSi(CH_3)_3$	CH_3	77	200,0

a) catalisador = $[Pd(Ph_3P)_2Cl_2]$ e CuI; b) catalisador = $Pd(OAc)_2$.

Nenhum dos alcinos sintetizados apresentou mesofase, mostrando que tanto o grupo dimetilcarbinol quanto o grupo trimetilsilila dificulta o empacotamento, inclusive baixando o ponto de fusão se compararmos com os pontos de clareamento dos compostos **6b** e **6f** e o ponto de fusão do composto **6i**. Podemos comprovar a obtenção do produto desejado através da análise dos espectros de ^{1}H RMN e principalmente pelo espectro de ^{13}C RMN (Figura 19), que mostra os sinais dos dois carbonos *sp* que foram acoplados pela reação de Sonogashira.

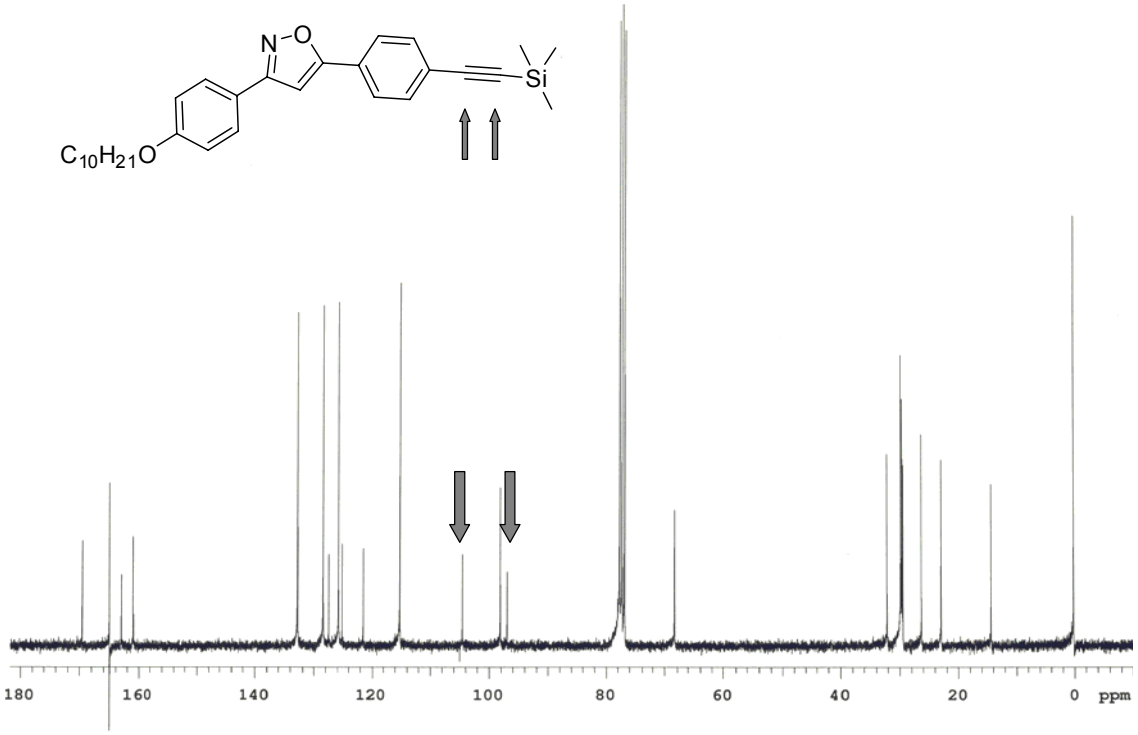


Figura 19: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **8f**, destacando os sinais dos carbonos *sp* da ligação tripla.

O mecanismo da reação de acoplamento de Sonogashira já é bem descrito na literatura[39-41] consiste em um sistema com três ciclos, onde no primeiro o Pd^{II} se converte a Pd^0, sendo este o complexo reativo do ciclo catalítico, há também um ciclo secundário do Cu^I, que insere o alcino no complexo e Pd^0 por transmetalação. No ciclo principal o Pd^0 sofre adição oxidativa do brometo, voltando ao estado de Pd^{II}, após isso ele troca de ligante com o complexo do cobre com o alcino, ficando o alcino como ligante, por último ocorre a eliminação redutiva regenerando o Pd^0 e eliminando o produto de acoplamento. Este ciclo catalítico é mostrado na Figura 20.

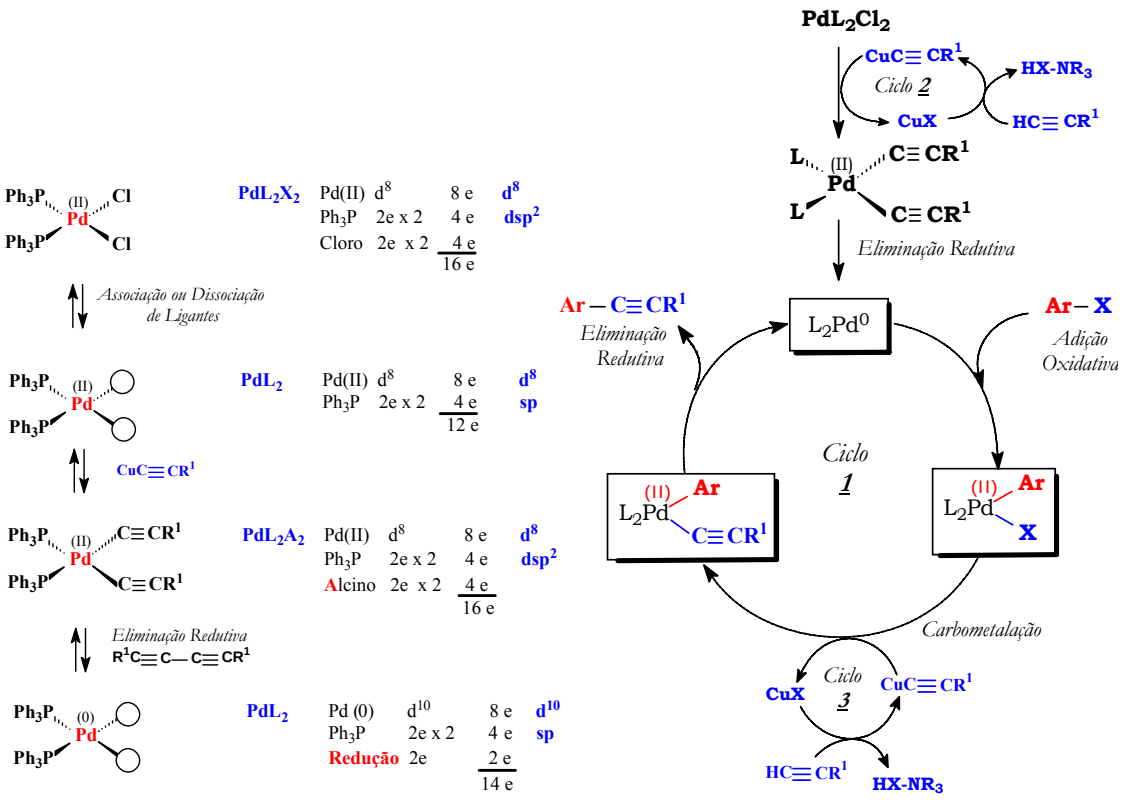
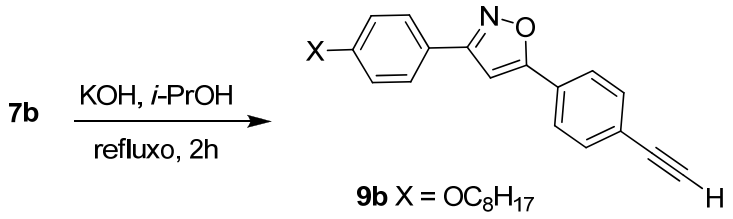


Figura 20: Ciclo catalítico da reação de acoplamento de Sonogashira.

A adição de trifenilfosfina no meio evita que o paládio perca seus ligantes e precipite na forma de Pd^0 metálico não reagente. No procedimento original do protocolo de Sonogashira a reação era realizada tendo trietilamina como solvente, o uso de THF como solvente mostrou-se mais eficiente, pois aumenta a solubilidade de todos os reagentes, evitando que eles precipitem e fiquem inativos.

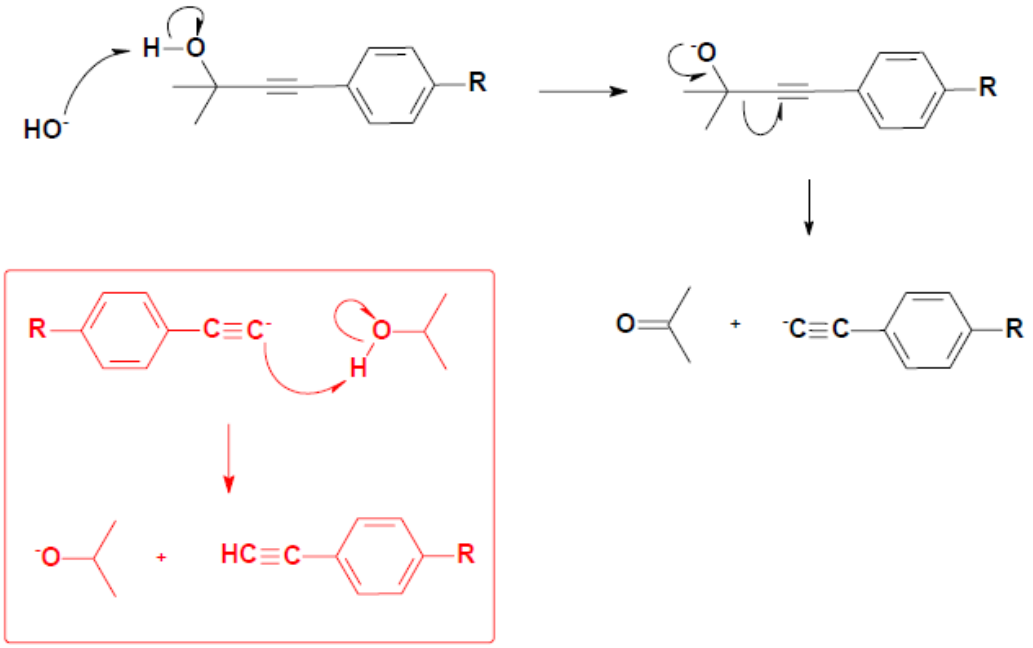
REAÇÃO DE DESPROTEÇÃO

Para obter o isoxazol com a ligação tripla terminal, é necessária a remoção do grupo protetor ligado ao carbono *sp*, e para a remoção deste "grupo protetor" foram utilizadas três metodologias diferentes; o método 1 consiste em retirar o grupo terminal do composto **7b** através do aquecimento em meio fortemente básico e tendo o isopropanol como solvente, como descrito no Esquema 8[44].



Esquema 8: Reação de desproteção pelo método 1.

O Esquema 9 descreve o mecanismo proposto para a reação de desproteção através do método 1, onde o grupo protetor abandona a molécula como acetona; devido a isso, a destilação lenta do produto desloca o equilíbrio da reação.



Esquema 9: Mecanismo da reação de desproteção pelo método 1.

Depois de eliminado o grupo terminal da molécula **7b** na forma de acetona, o alcino terminal **9b** foi caracterizado por ^{1}H RMN (Figura 21), que mostrou a existência do sinal do hidrogênio do carbono *sp* terminal em 3,21 ppm; e a inexistência do sinal das metilas em 1,6 ppm.

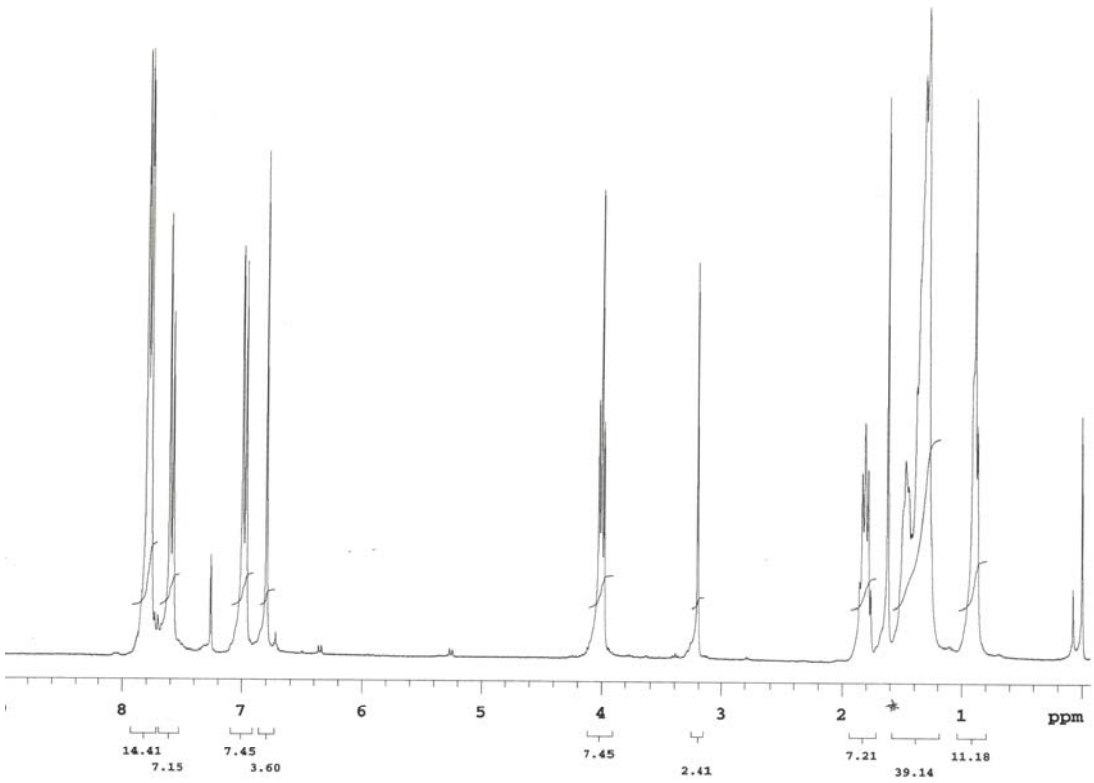
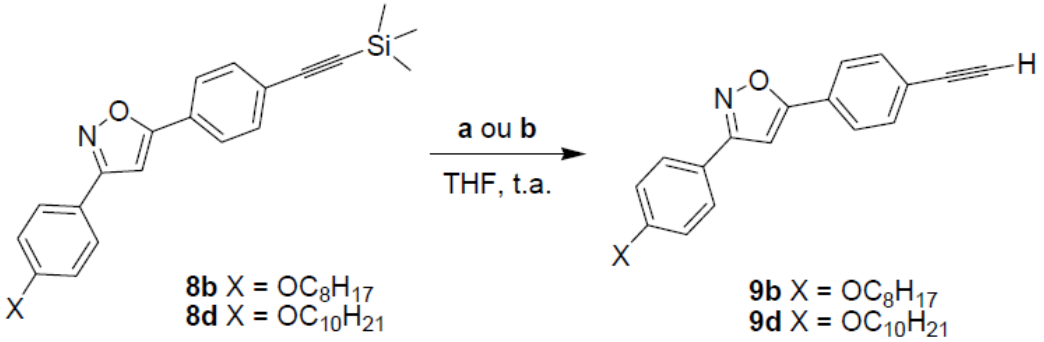


Figura 21: ^{1}H RMN (300 MHz) em $CDCl_3$ com DMSO d^6 do composto **9b**.

A eliminação do grupo trimetilsilila é muito mais simples do que a eliminação do grupo terminal do composto **7b** na forma de acetona pelo método 1. Para eliminar o grupo trimetilsilila foram usados dois procedimentos diferentes, ambos descritos genericamente no Esquema 10; o primeiro deles (método 2) foi por meio de agitação a temperatura ambiente, tendo THF como solvente, e com fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF)[45] que é um sal quaternário de amônio contendo flúor, este por sua vez reage bem com o silício, eliminando o grupo protetor na forma de fluoreto de trimetilsilila; o último procedimento (método 3) foi a reação do composto também à temperatura ambiente, mas agora tendo como solvente THF, K_2CO_3 como base e metanol como nucleófilo[46], onde o metanol ataca o silício eliminando metoxitrimetilsilano e o alcino terminal.

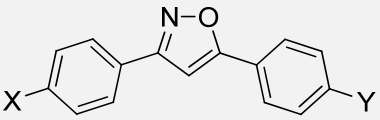


Esquema 10: Desproteção do alquiniltrimetilsilila. **a)** TBAF; **b)** K_2CO_3, CH_3OH.

Os produtos sintetizados foram analisados por espectroscopia de ressonância magnética, sendo facilmente reconhecida no espectro de ^{1}H RMN a perda dos singletos a 0,27 ppm (**8b**) e 0,00 ppm (**8f**) ppm referentes às três metilas ligadas ao silício e o aparecimento de um singleto em 3,21 ppm (**9b**) e 3,13 pm (**9f**), referentes ao hidrogênio do carbono *sp* terminal.

Nenhum dos alcinos internos **7b**, **8b** e **8d** e nem o alcino terminal **9i** apresentam comportamento mesomórfico, enquanto que os alcinos terminais com cadeia alquílica **9b** e **9d** apresentam comportamento de cristal líquido, como é descrito na Tabela 6, isso porque ambos os grupos terminais possuem impedimento estérico, que dificulta o empacotamento das moléculas e assim impede o surgimento de mesofase; enquanto que com o grupo alquinila terminal mantém a planaridade da molécula.

Tabela 6: Comportamento térmico dos alcinos terminais.



Comp.	Condições	X	Y	Rend. (%)	Transições térmicas
9b	KOH, *i*-PrOH, reflux.	OC_8H_{17}	C≡CH	85*	**K** 110,0 °C **SmA** 146,0 °C **N** 157,5 °C **I**
9b	K_2CO_3, MeOH, THF	OC_8H_{17}	C≡CH	90	**K** 110,0 °C **SmA** 146,0 °C **N** 157,5 °C **I**
9f	TBAF, THF	$OC_{10}H_{21}$	C≡CH	40	**K** 113,0 °C **SmE** 148,0 °C **SmA** 157,0 °C **N** 162,0 °C **I**
9i	K_2CO_3, MeOH, THF	C≡CH	CH_3	97	**K** 178,8 °C **I**

* Resultado sem reprodutibilidade.

Para o uso de cristais líquidos como materiais semicondutores em OFETs, a mesofase mais estudada é a nemática, pois sua baixa organização leva a uma maior fluidez e liberdade translacional, a fluidez é a característica mais desejada para a formação de filme fino, embora possa sofrer deformação; a liberdade translacional a nível molecular facilita a orientação das moléculas a um campo elétrico. Outra mesofase interessante para uso em semicondutores orgânicos é a mesofase cristal E, esta mesofase possui organização nas três dimensões, mas esta organização não é tão rígida quanto a de um retículo cristalino, seu empacotamento favorece a interação das faces da molécula, sobrepondo as nuvens eletrônicas. A mesofase esmética A muito desejada para o uso em OTFTs (transistores orgânicos de filme fino), porque ela apresenta organização em lamelas, mas dentro destas lamelas as moléculas estão randomicamente distribuídas, não permitindo boa interação entre as nuvens eletrônicas das moléculas com suas vizinhas. A organização destas três mesofases é descrita na Figura 22.

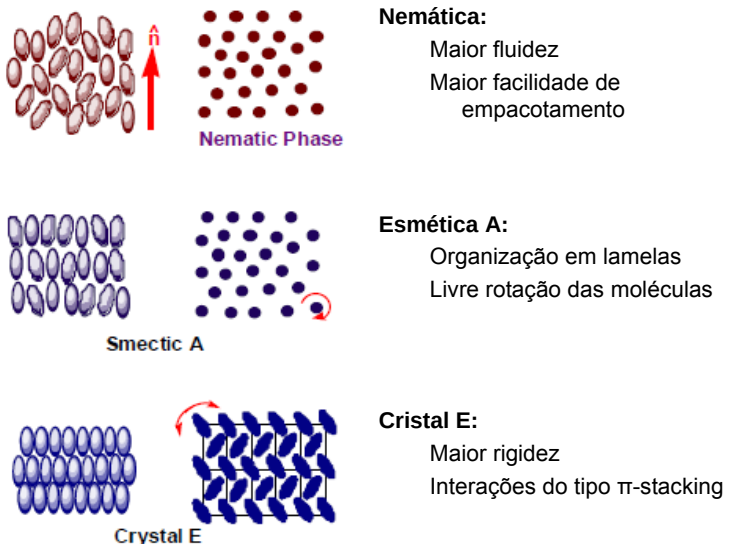


Figura 22: Distribuição espacial com vista lateral e de cima, das mesofases nemática, esmética A e mesofase cristal E. Modificado de referência **21b**.

4. CONCLUSÕES E PERSPERCTIVAS

Neste trabalho foram sintetizados intermediários contendo o anel isoxazol, que foi obtido da reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre estirenos substituídos e óxidos de nitrilas aromáticos e alifáticos, seguido da oxidação com MnO_2. Dos dezesseis isoxazóis sintetizados, seis apresentaram comportamento mesogênico (**6a-f**), tendo quatro deles exibiram a seqüência de mesofase esmética A → mesofase cristal E (**6a**, **6b**, **6e** e **6f**), e **6c** mesofase esmética A e nemática; enquanto que **6d** apresentou apenas mesofase nemática. Os demais **6g-p** apresentaram apenas transição cristal → líquido isotrópico.

Também foram sintetizados três intermediários **9b**, **9f** e **9i**, contendo uma ligação tripla terminal, através da reação de Sonogashira, sendo que **9b** e **9f** apresentaram comportamento mesogênico.

A rota sintética se mostrou bastante eficiente; com o uso da cicloadição [3+2] 1,3 dipolar, e a reação de oxidação através do MnO_2 conseguimos um meio de fácil acesso à construção do anel isoxazol. Este anel mostrou-se um bom indutor de mesofase, pois muitas das isoxazolinas estudadas não apresentavam mesofase, mas após serem oxidadas passaram a apresentar tal comportamento, além de ganharem em conjugação.

Todos os compostos foram caracterizados pelas técnicas de ^{1}H RMN, ^{13}C RMN, espectroscopia de infravermelho, microscopia óptica de luz polarizada, DSC e análise elementar.

Temos como perspectivas futuras também, a síntese de fitas com diferentes configurações, contemplando técnicas como o acoplamento de Suzuki.

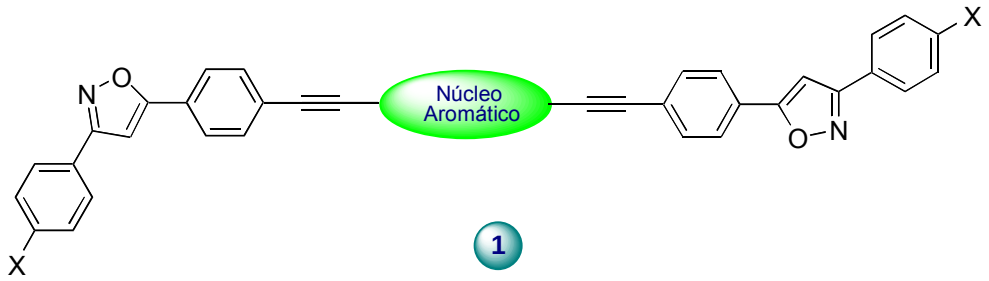


Figura 23: Exemplo de fita molecular, onde o núcleo é um tiofeno ou um benzotiadiazol.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os espectros de ^{1}H RMN, ^{13}C RMN foram obtidos em espectrômetros Varian Inova 300 e Varian VNMRs 300 (Instituto de Química – UFRGS). Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno para os espectros de ^{1}H RMN e em relação ao $CDCl_3$ para os espectros de RMN ^{13}C, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, sa = sinal alargado, d = dubleto, dd = duplo dubleto, t = tripleto, m = multipleto), o numero de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (*J*) expressa em Hertz (Hz).

O comportamento térmico dos produtos obtidos em cada etapa 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 ºC/min. E também por um calorímetro diferencial de varredura DSC Q20 TA Instruments, onde foram utilizados três ciclos com rampa de aquecimento e resfriamento de 10 ºC por minuto, sem isotermas. Os solventes foram purificados e secos antes de sua utilização conforme técnicas usuais.

SÍNTESE DAS OXIMAS 3a-h

Síntese da (*E*)-4-heptiloxibenzaldeidoxima **(3a)**: A um balão mono tubulado foram adicionados o 4-heptiloxibenzaldeído **(2a)** (9,0 g; 40,8 mmol), o cloridrato de hidroxilamina (7,95 g; 114,2 mmol), dissolvidos em 159 ml de etanol. Em seguida foi adicionado o acetato de sódio (13,4 g; 163,2 mmol), dissolvido em 80 ml de água. A reação ficou em refluxo por 40 minutos, e após isso foi evaporado parte do etanol em rotaevaporador e deixou-se precipitar o produto na geladeira. O produto foi então purificado por recristalização em etanol. Rendimento: 6,933 g; 72 %; Ponto de fusão: 53,8 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,10 (s, 1H); 7,93 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz, isômero Z); 7,50 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,31 (s, 1H, isômero Z); 6,89 (m, 2H (isômero E), 2H (isômero Z)); 3,97 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 1,79 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 8H); 0,89 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz).

Dados da (*E*)-4-octiloxibenzaldeidoxima **(3b)**: Rendimento: 9,69 g; 91 %; Ponto de fusão: 81,8 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,10 (s, 1H); 7,93 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz, isômero Z); 7,50 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,31 (s, 1H, isômero Z); 6,89 (m, 2H (isômero E),

2H (isômero Z)); 3,97 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 1,79 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 10H); 0,89 (t, 3H, J = 6,8 Hz).

Dados da (*E*)-4-noniloxibenzaldeidoxima **(3c)**: Rendimento: 5,18 g; 84 %; Ponto de fusão: 67,0 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,54 (sl, 1H); 8,10 (s, 1H); 7,93 (d, 2H, J = 9,0 Hz, isômero Z); 7,50 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,31 (s, 1H, isômero Z); 6,89 (m, 2H (isômero E), 2H (isômero Z)); 3,97 (t, 2H, 6,6 Hz); 1,78 (m, 2H); 1,35 (m, 10H); 0,88 (t, 3H, J = 6,6 Hz).

Dados da (*E*)-4-deciloxibenzaldeidoxima **(3d)**: Rendimento: 8,38 g; 79 %; Ponto de fusão: 56,0 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,09 (s, 1H); 9,73 (d, 2H, J = 9,0 Hz, isômero Z); 7,50 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,27 (s, 1H, isômero Z); 6,89 (m, 2H (isômero E), 2H (isômero Z)); 3,97 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 1,79 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 14H); 0,88 (t, 3H, J = 6,6 Hz).

Dados da (*E*)-4-bromobenzaldeidoxima **(3e)**: Rendimento: 4,86 g; 95 %; Ponto de fusão: 112,0 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,12 (s, 1H); 7,85 (d, 2H, J = 8,4 Hz, isômero Z); 7,57 (m, 2H (isômero E), 2H (isômero Z)); 7,47 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,29 (s, 1H, isômero Z).

Dados da (*E*)-4-nitrobenzaldeidoxima **(3f)**: Rendimento: 4,37 g; 97 %; Ponto de fusão: 128,0 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,25 (d, 2H J = 9,0 Hz); 8,21 (s, 1H); 8,11 (s, 1H, OH); 7,76 (d, 2H, J = 9,0 Hz).

Dados da pentanaloxima **(3g)**: Rendimento: 8,93 g; 76 %, 55% E/Z 55:45 (por ^{1}H RMN); ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,44 (t, 1H, J = 6,3 Hz, isômero E); 6,74 (t, 2H, J = 5,4 Hz, isômero Z); 2,40 (m, 2H, J_2 = 5,4 Hz, isômero Z); 2,22 (m, 2H, J_2 = 6,3 Hz, isômero E); 1,43 (m, 4H); 0,92 (m, 3H).

Dados da octanaloxima **(3h)**: Rendimento: 6,50 g; 58 %, E/Z 7:93 (por ^{1}H RMN); ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,35 (t, 1H, J = 6,3 Hz, isômero E); 6,65 (t, 1H, J = 5,4 Hz, isômero Z); 2,27 (m, 2H, J_2 = 5,7 Hz, isômero Z); 2,11 (m, 2H, isômero E); 1,5 – 1,1 (m, 10H); 0,81 (m, 3H).

SÍNTESE DAS 3,5-ISOXAZOLINAS (5a-p)

Síntese da 5-(4-bromofenil)-3-(4-heptiloxifenil)isoxazolina **(5a)**: Em um balão tritubulado, munido de agitação magnética, sob atmosfera inerte a 0 ^{o}C, foram adicionados diclorometano ou clorofórmio (1,5 mL/mmol), o 4-bromoestireno **(4a)** (0,778 g; 4,25 mmol), N-clorossuccinimida (0,624 g; 4,67 mmol) e piridina (0,52 ml; 6,38 mmol); a 4-heptiloxibenzaldeidoxima **3a** (1,00 g; 4,25 mmol) foi dissolvida no solvente (3 mL/mmol) e adicionada gota-a-gota. A reação foi mantida a temperatura ambiente por 4 horas, sob atmosfera inerte. Depois de transcorrido o tempo da reação foram feitas várias lavagens; 3 vezes com HCl 1M, 1 vez com água e 1 vez com NaCl saturado. À fase orgânica adicionou-se secante sulfato de sódio e, após evaporação do éter, o produto foi purificado por recristalização em etanol. Rendimento: 0,66 g, 40 %; Ponto de fusão: 119,8 ^{o}C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,59 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 7,48 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,25 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,90 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 5,63 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{trans} = 10,8 Hz); 3,97 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 3,74 (dd, 1H, J_{trans} = 10,8 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 3,24 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 1,79 (m, 2H); 1,5 – 1,3 (m, 8H); 0,89 (t, 2H, J = 6,6 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 160,7; 155,6; 140,2; 131,8; 128,2; 127,5; 121,9; 121,4; 114,6; 81,4; 68,1; 43,4; 31,7; 29,1; 29,0; 25,9; 22,5; 14,0.

Dados da 5-(4-bromofenil)-3-(4-octiloxifenil)isoxazolina **(5b)**: Rendimento: 0,39 g, 75 %; Ponto de fusão: 115,8 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,60 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,49 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,26 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,91 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 5,65 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{trans} = 10,8 Hz); 3,98 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 3,75 (dd, 1H, J_{trans} = 10,8 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 3,25 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 1,79 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 10H); 0,88 (m, 3H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 160,7; 155,6; 140,2; 131,8; 128,2; 127,5; 121,9; 121,4; 114,6; 81,4; 68,1; 43,4; 31,8; 29,3; 29,2; 29,1; 25,9; 22,6; 14,1.

Dados da 5-(4-clorofenil)-3-(4-octiloxifenil)isoxazolina **(5c)**: Rendimento: 0,31 g, 43 %; Ponto de fusão: 109,5 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,61 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 7,33 (m, 4H); 6,91 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 5,65 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{trans} = 10,8 Hz); 3,98 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 3,75 (dd, 1H, J_{trans} = 10,8 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 3,25 (dd, 1H, J_{cis} =

8,1 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 1,79 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 10H); 0,89 (m, 3H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 160,8; 155,7; 139,7; 133,9; 128,8; 128,2; 127,2; 121,4; 114,6; 81,4; 68,1; 43,5; 31,8; 29,3; 29,2; 29,1; 25,9; 22,6; 14,1.

Dados da 5-(*p*-toluil)-3-(4-octiloxifenil)isoxazolina **(5d)**: Rendimento: 0,16 g, 19 %; Ponto de fusão: 94,8 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,61 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,28 (d, 2H, *J* = 7,8 Hz); 7,17 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 6,90 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 5,66 (dd, 1H, J_{cis} = 8,4 Hz, J_{trans} = 10,5 Hz); 3,97 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,71 (dd, 1H, J_{trans} = 10,8 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 3,29 (dd, 1H, J_{cis} = 8,4 Hz, J_{gem} = 16,8 Hz); 1,79 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 10H); 0,89 (m, 3H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 160,6; 155,7; 138,0; 137,9; 129,3; 128,2; 125,8; 121,7; 114,6; 82,2; 68,1; 43,3; 31,7; 29,3; 29,2; 29,1; 25,9; 22,6; 21,1; 14,1.

Dados da 5-(4-bromofenil)-3-(4-noniloxifenil)isoxazolina **(5e)**: Rendimento: 1,82 g, 54 %; Ponto de fusão: 113,3 ^{o}C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,59 (d, 2H,*J* = 9,0 Hz); 7,4 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,25 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,90 (d, 2H, 9,0 Hz); 5,63 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{trans} = 10,8 Hz); 3,97 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,74 (dd, 1H, J_{trans} = 10,8 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 3,24 (dd, 1H, J_{cis} = 7,8 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 1,78 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 12H); 0,89 (t, 3H, *J* = 6,6 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 160,8; 155,6; 140,2; 131,8; 128,3; 127,5; 122,0; 121,4; 114,7; 81,4; 68,1; 43,4; 31,8; 29,5; 29,3; 29,2; 29,1; 26,0; 22,6; 14,1.

Dados da 5-(4-bromofenil)-3-(4-deciloxifenil)isoxazolina **(5f)**: Rendimento: 1,65 g, 50 %; Ponto de fusão: 111,8 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,60 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,49 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,27 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 6,90 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 5,66 (dd, 1H, J_{cis} = 7,8 Hz, J_{trans} = 10,5 Hz); 3,98 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,76 (dd, 1H, J_{trans} = 10,8 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 3,25 (dd, 1H, J_{cis} = 7,8 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 1,789 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 14H); 0,88 (t, 3H, *J* = 6,6 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 160,7; 155,6; 140,2; 131,8; 1128,2; 127,5; 121,9; 121,4; 114,6; 81,4; 68,1; 43,4; 31,8; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 29,1; 25,9; 22,6; 14,1.

Dados da 3,5-bis(4-bromofenil)isoxazolina **(5g)**: Rendimento: 0,43 g, 28 %; Ponto de fusão: 132,2 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,41 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,16 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 5,61 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{trans} = 10,8 Hz); 3,66 (dd, 1H, J_{trans} = 11,1 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 3,17 (dd, 1H, J_{cis} = 8,4 Hz, J_{gem} = 16,8 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 155,2; 139,6; 131,9; 131,8; 128,1; 128,0; 127,4; 124,5; 122,2; 82,0; 42,8.

Dados da 3-(4-bromofenil)-5-(4-clorofenil)isoxazloina **(5h)**: Rendimento: 0,12 g, 14 %; Ponto de fusão: 120,0 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,54 (s, 4H); 7,33 (m, 4H); 5,72 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{trans} = 10,8 Hz); 3,76 (dd, 1H, J_{trans} = 10,8 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 3,26 (dd, 1H, J_{cis} = 8,4 Hz, J_{gem} = 16,8 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 154,6; 148,4; 138,6; 135,2; 134,3; 129,0; 127,4; 127,2; 124,0; 82,8; 42,4.

Dados da 3-(4-bromofenil)-5-(*p*-toluil)isoxazolina **(5i)**: Rendimento: 1,50 g, 76 %; Ponto de fusão: 142,5 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,54 (m, 2H); 7,27 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,19 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 5,71 (dd, 1H, J_{cis} = 8,4 Hz, J_{trans} = 10,8 Hz); 3,72 (dd, 1H, J_{trans} = 10,8 Hz, J_{gem} = 16,8 Hz); 3,30 (dd, 1H, J_{cis} = 8,4 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 2,35 (s, 3H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 155,5; 138,3; 137,7; 132,1; 129,6; 128,7; 128,3; 126,1; 124,4; 83,1; 42,9; 21,3.

Dados da 3-(4-bromofenil)-5-(4-*tert*-butoxifenil)isoxazolina **(5j)**: Rendimento: 0,91 g, 19 %; Ponto de fusão: 122,0 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,55 (s, 4H); 7,27 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 6,99 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 5,70 (dd, 1H, J_{cis} = 8,7 Hz, J_{trans} = 10,8 Hz); 3,71 (dd, 1H, J_{trans} = 10,8 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 3,31 (dd, 1H, J_{cis} = 8,4 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 1,34 (s, 9H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 155,5; 155,4; 135,1; 131,9; 128,5; 128,1; 126,7; 126,6; 82,7; 78,7; 42,7; 28,8.

Dados da 5-(4-bromofenil)-3-(4-nitrofenil)isoxazolina **(5k)**: Rendimento: 0,30 g, 20 %; Ponto de fusão: 132,0 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,27 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,85 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,53 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,27 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 5,81 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{trans} = 11,1 Hz); 3,83 (dd, 1H, J_{trans} = 11,1 Hz, J_{gem} = 16,8 Hz); 3,33 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{gem} = 16,8 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 154,6; 148,5; 139,2; 135,2; 132,0; 127,5; 127,4; 124,0; 122,4; 82,8; 42,5.

Dados da 5-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)isoxazolina **(5l)**: Rendimento: 0,17 g, 18 %; Ponto de fusão: 140,5 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,25 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,85 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,34 (m, 4H); 5,81 (dd, 1H, J_{cis} = 8,4 Hz, J_{trans} = 11,1 Hz); 3,83 (dd, 1H, J_{trans} = 11,1 Hz, J_{gem} = 16,8 Hz); 3,34 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 1549; 148,8; 138,9; 135,6; 134,6; 129,3; 127,7; 127,5; 124,3; 83,1; 42,8.

Dados da 3-(4-nitrofenil)-5-(*p*-toluil)isoxazolina **(5m)**: Rendimento: 0,12g, 14 %; Ponto de fusão: 122,0 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,26 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz);

7,85 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,34 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,26 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 5,80 (dd, 1H, J_{cis} = 8,7 Hz, J_{trans} = 11,1 Hz); 3,78 (dd, 1H, J_{trans} = 11,1 Hz, J_{gem} = 16,8 Hz); 3,36 (dd, 1H, J_{cis} = 8,4 Hz, J_{gem} = 16,5 Hz); 2,36 (s, 3H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 154,6; 148,3; 138,4; 137,0; 135,6; 129,5; 127,3; 125,8; 123,9; 83,6; 42,3; 21,1.

Dados da 5-(4-bromofenil)-3-butilisoxazolina **(5n)**: Rendimento: 1,27 g, 25 %; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,38 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,11 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 5,40 (dd, 1H, J_{cis} = 7,8 Hz, J_{trans} = 10,8 Hz); 3,27 (dd, 1H, J_{trans} = 10,8 Hz, J_{gem} = 17,1 Hz); 2,74 (dd, 1H, J_{cis} = 7,8 Hz, J_{gem} = 16,8 Hz); 2,28 (t, 2H, J = 7,5 Hz); 1,5 – 1,2 (m, 4H); 0,79 (m, 3H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 158,4; 140,3; 131,6; 127,2; 121,6; 80,2; 45,2; 28,2; 27,1; 22,1; 13,5.

Dados da 3-butil-5-(*p*-toluil)isoxazolina **(5o)**: Rendimento: 1,50 g, 44 %; o produto resultante foi um óleo que não foi totalmente purificado, este óleo foi submetido a oxidação, mas durante a purificação por destilação o produto acabou degradando.

Dados da 3-heptil-5-(*p*-toluil)isoxazolina **(5p)**: Rendimento: 0,89 g, 49 %; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,13 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,06 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 5,40 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{trans} = 10,5 Hz); 3,22 (dd, 1H, J_{trans} = 10,8 Hz, J_{gem} = 17,1 Hz); 2,77 (dd, 1H, J_{cis} = 8,1 Hz, J_{gem} = 17,1 Hz); 2,27 (m, 3H); 1,47 (m, 2H); 1,21 (m, 8H); 0,79 (t, 3H, J = 6,6 Hz) ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 158,4; 138,3; 137,5; 129,1; 125,6; 81,0; 45,1; 31,5; 29,0; 28,8; 27,5; 26,2; 22,4; 21,0; 13,9.

SÍNTESE DOS 3,5-ISOXAZÓIS (6a-n)

Síntese do 5-(4-bromofenil)-3-(4-heptiloxofenil)isoxazol **(6a)**: Em um balão acoplado com Deam-Stark, foram adicionados o benzeno (25 ml), a 5-(4-bromofenil)-3-(4-heptiloxofenil)isoxazolina (0,50 g, 1,2 mmol) e o MnO_2 (2,5 g). A mistura foi aquecida a refluxo e o andamento da reação foi acompanhado por cromatografia em camada delgada (CCD), até consumo do material de partida (aproximadamente 10 horas). Após o consumo do reagente, a mistura foi filtrada sobre celite e o sólido foi lavado com diclorometano quente; depois o solvente foi evaporado para se ter o produto. Quando necessário, os produtos foram recristalizados em etanol ou metanol. Rendimento: 0,53 g, 87 %; Ponto de fusão: **K** 95,0 °C **SmE** 129,7 °C **SmA** 191,0 °C **I**; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,76 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,68 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,60 (d, 2H, J = 8,4

Hz); 6,97 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 6,76 (s, 1H); 4,00 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 1,81 (m, 2H); 1,5 – 1,3 (m, 8H); 0,90 (t, 3H, *J* = 6,6 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 169,0; 162,7; 160,7; 132,2; 128,1; 127,3; 127,2; 126,4; 124,4; 121,1; 114,8; 97,6; 68,1; 31,8; 29,2; 29,0; 25,9; 22,6. Análise elementar (%) para $C_{22}H_{24}BrNO_2$ (414,34): calculado C 63,77; H 5,84; N 3,38; encontrado C 63,63; H 5,63; N 3,42.

Dados do 5-(4-bromofenil)-3-(4-octiloxifenil)isoxazol **(6b)**: Rendimento: 1,00 g, 97 %; Ponto de fusão: **K 95,0 °C SmE 129,7 °C SmA 191,0 °C I**; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,77 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,71 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,62 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 6,99 (d, 2H, 8,7 Hz); 6,83 (s, 1H); 4,01 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 1,81 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 10H); 0,89 (t, 3H, *J* = 6,4 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 168,7; 162,5; 160,5; 132,0; 127,9; 127,0; 126,1; 124,2; 120,8; 114,6; 97,5; 67,9; 31,5; 29,1; 29,0; 28,9; 25,8; 22,4; 13,9. Análise elementar (%) para $C_{23}H_{26}BrNO_2$ (428,36): calculado C 64,49; H 6,12; N 3,27; encontrado C 64,55; H 5,97; N 3,32.

Dados do 5-(4-clorofenil)-3-(4-octiloxifenil)isoxazol **(6c)**: Rendimento: 0,14 g, 70 %; Ponto de fusão: **K** 115,5 °C **SmA** 180,0 °C **N** 184,0 °C **I**; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,77 (m, 4H); 7,46 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,99 (d, 2H, 8,7 Hz); 6,77 (s, 1H); 4,01 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 1,82 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 10H); 0,90 (t, 3H, *J* = 6,6 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 168,8; 162,6; 160,6; 136,1; 129,2; 128,1; 127,0; 125,9; 121,0; 114,8; 97,5; 31,8; 29,3; 29,2; 29,1; 26,0; 22,6; 14,1. Análise elementar (%) para $C_{23}H_{26}ClNO_2$ (383,91): calculado C 71,96; H 6,83; N 3,65; encontrado C 71,93; H 6,58; N 3,74.

Dados do 3-(4-octiloxifenil)-5-(*p*-toluil)isoxazol **(6d)**: Rendimento: 0,15 g, 90 %; Ponto de fusão: **K** 105,9 °C **N** 132,2 °C **I**; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,78 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,72 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 7,28 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 6,97 (d, 2H, 8,7 Hz); 6,72 (s, 1H); 4,00 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 2,41 (s, 3H); 1,80 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 10H); 0,89 (t, 3H, *J* = 6,4 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 170,3; 162,6; 160,6; 140,4; 129,6; 128,1; 125,7; 124,9; 121,5; 114,8; 96,7; 68,1; 31,8; 29,3; 29,2; 29,1; 26,0; 22,6; 21,5; 14,1. Análise elementar (%) para $C_{24}H_{29}NO_2$ (363,49): calculado C 79,30; H 8,04; N 3,85; encontrado C 79,24; H 8,09; N 3,80.

Dados do 5-(4-bromofenil)-3-(4-noniloxifenil)isoxazol **(6e)**: Rendimento: 0,25 g, 50 %; Ponto de fusão: **K** 108,6 °C **SmE** 126,0 °C **SmA** 184,0 °C **I**; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,77 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,69 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,61 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz);

6,98 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,77 (s, 1H); 4,00 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 1,81 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 12H); 0,89 (t, 3H, J = 6,6 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 169,0; 162,7; 160,7; 132,2; 128,1; 127,2; 126,4; 124,4; 121,1; 114,9; 97,6; 68,1; 31,9; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 26,0; 22,7; 14,1. Análise elementar (%) para $C_{24}H_{29}BrNO_2$ (442,39): calculado C 65,16; H 6,38; N 3,17; encontrado C 65,20; H 6,26; N 3,23.

Dados do 5-(4-bromofenil)-3-(4-deciloxifenil)isoxazol **(6f)**: Rendimento: 0,45 g, 95 %; Ponto de fusão: **K** 99,0 °C **SmE** 128,0 °C **SmA** 186,0 °C **I**; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,77 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 7,70 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,62 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 6,98 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,80 (s, 1H); 4,01 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 1,81 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 14H); 0,88 (m, 3H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 168,7; 162,5; 160,5; 132,0; 127,9; 127,1; 126,2; 124,2; 120,8; 114,3; 97,5; 67,9; 31,7; 29,4; 29,3; 29,2; 29,1; 29,0; 25,8; 22,5; 13,9. Análise elementar (%) para $C_{25}H_{30}BrNO_2$ (456,42): calculado C 65,79; H 6,63; N 3,07; encontrado C 64,90; H 6,40; N 3,11.

Dados do 3,5-bis(4-bromofenil)isoxazol **(6g):** Rendimento: 0,35 g, 94 %; Ponto de fusão: 214,4 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,6 (m, 8H); 6,80 (s, 1H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 169,3; 161,9; 132,1; 131,9; 129,1; 128,0; 127,0; 124,4; 124,1; 97,5.

Dados do 3-(4-bromofenil)-5-(4-clorofenil)isoxazol **(6h)**: Rendimento: 0,03 g, 47 %; Ponto de fusão: 200,0 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,75 (dd, 4H, J_1 = 8,4 Hz, J_2 = 10,8 Hz); 7,62 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,47 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 6,80 (s, 1H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 169,6; 162,2; 136,5; 132,2; 129,4; 128,3; 127,8; 127,1; 125,7; 124,5; 97,6.

Dados do 3-(4-bromofenil)-5-(*p*-toluil)isoxazol **(6i)**: Rendimento: 0,25 g, 26 %; Ponto de fusão: 210,0 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,73 (dd, 4H, J_1 = 6,7 Hz, J_2 = 8,7 Hz); 7,62 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 6,80 (s, 1H); 2,42 (s, 3H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 195,4; 170,9; 162,0; 140,7; 132,1; 129,7; 128,3; 125,7; 124,5; 124,2; 96,6; 21,5.

Dados do 3-(4-bromofenil)-5-(4-*terc*-butilfenil)isoxazol **(6j)**: Rendimento: 0,47 g, 95 %; Ponto de fusão: 157,8 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,72 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,71 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,59 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,08 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,69 (s, 1H);

1,40 (s, 9H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 170,6; 161,9; 57,6; 132,1; 128,2; 126,8; 126,7; 124,2; 123,9; 122,0; 96,3; 79,4; 28,9.

Dados do 5-(4-bromofenil)-3-(4-nitrofenil)isoxazol **(6k)**: Rendimento: 0,12 g, 42 %; Ponto de fusão: 224,8 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,36 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 8,08 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,75 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,67 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,03 (s, 1H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 170,1; 161,1; 148,5; 134,8; 132,2; 127,5; 127,1; 125,6; 124,9; 124,1; 97,8.

Dados do 5-(4-clorofenil)-3-(4-nitrofenil)isoxazol **(6l)**: Rendimento: 0,09 g, 66 %; Ponto de fusão: 222,2 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,29 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,98 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,73 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,43 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,83 (s, 1H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 170,4; 161,3; 148,8; 136,8; 135,0; 129,5; 127,7; 127,2; 125,4; 124,3; 97,8.

Dados do 3-(4-nitrofenil)-5-(*p*-toluil)isoxazol **(6m)**: Rendimento: 0,08 g, 70 %; Ponto de fusão: 182,5 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,33 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 8,03 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,73 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 7,31 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 6,83 (s, 1H); 2,43 (s, 3H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 171,6; 161,1; 148,6; 141,1; 135,3; 129,8; 127,6; 125,8; 124,2; 124,1; 96,8; 21,5.

Dados da 5-(4-bromofenil)-3-butilisoxazol **(6n)**: Rendimento: 0,39 g, 48 %; Ponto de fusão: 48,3 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,55 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,50 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 6,30 (s, 1H); 2,63 (t, 2H, *J* = 7,6 Hz); 1,61 (m, 2H); 1,36 (m, 2H); 0,88 (t, 3H, *J* = 7,9 Hz); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 168,1; 164,6; 131,9; 127,0; 126,4; 124,0; 99,4; 30,2; 25,6; 22,1; 13,6.

Dados da 3-heptil-5-(*p*-toluil)isoxazol **(6p)**: Rendimento: 0,64 g, 72 %; Ponto de fusão: 55,5 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,64 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 7,24 (d, 2H, *J* = 7,8 Hz); 6,31 (s, 1H); 2,69 (t, 2H, *J* = 7,5 Hz); 2,38 (s, 3H); 1,70 (m, 2H); 1,32 (m, 8H); 0,88 (m, 3H).

ACOPLAMENTO DE SONOGASHIRA

Síntese do 4-(4-(3-(4-octiloxifenil)isoxazol-5-il)fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol **(7b)**: Foi seguido o protocolo de Sonogashira, sob atmosfera inerte foi adicionado o composto **6b** (0,827 g; 1,93 mmol), 2-metil-3-butin-2-ol (0,243 g; 2,89 mmol) e uma mistura de THF

e diisopropilamina (4:1; 2 ml/mmol); depois de 15 minutos de agitação foram adicionados os outros reagentes, CuI (0,8 % mol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0,4 % mol) e trifenilfosfina (1,6 % mol). A reação foi feita em frasco de Schlenck fechado e mantida sob agitação, a 70°C, por 2 a 4 horas (acompanhada por CCD). Depois de transcorrido o tempo de reação, a mistura foi filtrada sobre celite, e o resíduo do balão foi dissolvido em diclorometano (este é usado para lavagem do sólido na filtração); lavou-se o filtrado duas vezes com NH_4Cl e duas vezes com NaCl saturado. Evaporou-se o solvente e o produto resultante foi purificado por recristalização em etanol.

Rendimento: 0,82 g, 99 %; Ponto de fusão: 152,8 ^oC; ^1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,76 (m, 4H); 7,50 (d, 2H, *J* = 7,5 Hz); 6,97 (d, 2H, *J* = 7,8 Hz); 6,77 (s, 1H); 3,99 (t, 2H, *J* = 6,3 Hz); 1,80 (m, 2H); 1,64 (s, 6H); 1,20 – 1,50 (m, 10H); 0,89 (m, 3H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 169,3; 162,7; 160,7; 132,2; 128,1; 127,0; 125,6; 124,5; 121,1; 114,8; 97,8; 95,9; 81,5; 68,1; 65,6; 31,8; 31,4; 29,3; 29,2; 29,1; 26,0; 22,6; 14,0.

Síntese do 3-(4-octiloxifenil)-5-(4-((trimetilsilil)etinil)fenil)isoxazol **(8b)**: Foi seguido o protocolo de Sonogashira, sob atmosfera inerte foram adicionados o composto **6b** (1,014 g; 2,35 mmol), o trimetilsiliacetileno (0,346 g; 3,5 mmol), o $Pd(Oac)_2$ (1 % mol), a trifenilfosfina (2 % mol) em uma mistura 4:1 de THF e trietilamina (0,5 ml/mmol), a mistura foi mantida sob agitação, em refluxo, por uma noite (acompanhada por CCD). Depois de transcorrido o tempo de reação, a mistura foi filtrada sobre celite, e o resíduo do balão foi dissolvido em diclorometano (este é usado para lavagem do sólido na filtração); o filtrado foi lavado duas vezes com NH_4Cl e duas vezes com NaCl saturado. O solvente foi evaporado e o produto resultante foi purificado por recristalização em etanol.

Rendimento: 0,66 g, 63 %; Ponto de fusão: 131,0 ^oC; ^1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,78 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,77 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,56 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 6,98 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 6,79 (s, 1H); 4,01 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 1,81 (m, 2H); 1,5 – 1,2 (m, 10H); 0,89 (m, 3H), 0,27 (s, 9H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 169,3; 162,7; 160,7; 132,5; 128,2; 127,2; 125,5; 124,9; 121,2; 114,9; 104,3; 97,9; 96,7; 68,2; 31,8; 29,3; 29,2; 29,1; 26,0; 22,6; 14,1; 0,1.

Síntese do 3-(4-deciloxifenil)-5-(4-((trimetilsilil)etinil)fenil)isoxazol **(8f)**: Foi seguido o protocolo de Sonogashira, sob atmosfera inerte foram adicionados o composto **6f** (0,793 g; 1,74 mmol), o trimetilsiliacetileno (0,3 ml; 2,61 mmol), o $PdCl_2(PPh_3)_2$ (4,0 %

mol), a trifenilfosfina (16 % mol) e a mistura de THF e trietilamina (4:1, 3 ml/mmol), a mistura foi agitada por 15 minutos, após isso foi adicionado o CuI (8% mol). A reação foi feita em frasco de Schlenck fechado e mantida sob agitação, a 70°C, por 2 a 4 horas (acompanhada por CCD). Depois de transcorrido o tempo de reação, a mistura foi filtrda sobre celite, e o resíduo do balão foi dissolvido em diclorometano (este é usado para lavagem do sólido na filtração); o filtrado foi lavado duas vezes com NH_4Cl e duas vezes com NaCl saturado. O solvente foi evaporado e o produto resultante foi purificado por recristalização em etanol.

Rendimento: 0,70 g, 85 %; Ponto de fusão: 130,0 ^oC; ^1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,50 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,49 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,29 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 6,71 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 6,51 (s, 1H); 3,73 (t, 2H, *J* = 6,3 Hz); 1,54 (m, 2H); 1,2 – 0,8 (m, 14H); 0,61 (m, 3H); 0,00 (s, 9H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 169,5; 163,0; 160,9; 132,8; 128,4; 127,4; 125,8; 125,1; 121,4; 115,1; 104,5; 98,1; 97,0; 68,4; 32,1; 29,9; 29,8; 29,6; 29,5; 29,4; 26,3; 22,9; 14,4; 0,15.

Síntese do 5-(*p*-toluil)-3-(4-((trimetilsilil)etinil)fenil)isoxazol **(8i)**: Procedimento igual ao 3-(4-deciloxifenil)-5-(4-((trimetilsilil)etinil)fenil)isoxazol. Rendimento: 199 mg, 97 %; Ponto de fusão: 200,0 °C; ^1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,80 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,71 (d, 2H, J = 7,8 Hz); 7,56 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 7,28 (d, 2H, *J* = 7,8 Hz); 6,75 (s, 1H); 2,41 (s, 3H); 0,27 (s, 9H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 170,8; 162,3; 140,6; 132,4; 129,6; 126,5; 125,7; 124,7; 124,6; 104,5; 96,8; 96,1; 21,4; 1,0.

DESPROTEÇÃO - MÉTODO 1

Síntese do 5-(4-etinilfenil)-3-(4-octiloxifenil)isoxazol **(9b)**: Em um balão mono tubulado foram adicionados o KOH (99 mg; 1,77 mmol) e o isopropanol destilado, a mistura foi mantida sob agitarção por 15 minutos a 50 °C. Depois disso foi adicionado o composto **7b** (254 mg; 0,59 mmol), e a reação ficou por mais 2 horas em refluxo. Depois de transcorridas 2 horas de reação, a mistura foi destilada até evaporação de dois terços do solvente o resto do solvente foi removido em rotaevaporador. O resíduo do balão foi purificado por cromatografia rápida em coluna, tendo como eluente uma mistura de hexano e acetato de etila (9:1), o solvente foi evaporado e o produto foi guardado em geladeira.

Rendimento: 188 mg, 85 %; Ponto de fusão: **K** 110,0 °C **SmA** 146,0 °C **N** 157,5 °C **I**; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,79 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 7,78 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,60 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 6,98 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 6,80 (s, 1H);4,01 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,21 (s, 1H); 1,81 (m, 2H); 1,62 (s, 1H); 0,75 – 1,57 (m,10H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 169,1; 162,6; 160,6; 132,6; 128,1; 127,5; 125,6; 123,8; 121,0; 114,8; 97,9; 82,9; 79,2; 68,1; 31,8; 29,3; 29,2; 29,1; 26,0; 22,6; 14,1.

DESPROTEÇÃO - MÉTODO 2

Síntese do 5-(4-etinilfenil)-3-(4-deciloxifenil)isoxazol **(9f)**: Foram adicionados a um balão de monotubulado o composto **8f** (0,683 g; 1,44 mmol), TBAF (2,26 g; 8,64 mmol) e THF (17 ml) e a mistura foi mantida sob aitação a temperatura ambiente, o andamento da reação foi acompanhado por CCD. Após o consumo do material de partida a mistura foi vertida em um funil de separação, onde foram adicionados água e éter etílico; foram efetuadas três lavagens com água, a fase orgânica então foi seca com Na_2SO_4 e o solvente evaporado em rotaevaporador dando um sólido de aparência escura. Este sólido foi purificado por recristalização em etanol.

Rendimento: 0,227 g, 40 %; Ponto de fusão: **K** 113,0 °C **SmE** 148,0 °C **SmA** 157,0 °C **N** 162,0 °C **I**; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,70 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz)); 7,69 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,51 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 6,90 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 6,71 (s, 1H); 3,92 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,13 (s, 1H); 1,73 (m, 2H); 1,3 – 1,1 (m, 14H); 0,81 (m, 3H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 169,1; 162,7; 160,7; 132,7; 128,1; 127,6; 125,6; 123,8; 121,1; 114,8; 97,9; 83,0; 79,2; 68,1; 31,9; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 26,0; 22,7; 14,1.

DESPROTEÇÃO - MÉTODO 3

Síntese do 5-(4-etinilfenil)-3-(4-octiloxifenil)isoxazol **(9b)**: Foram adicionados a um balão de monotubulado o composto **8b** (0,977 g; 2,19 mmol), K_2CO_3 (0,605 g; 4,38 mmol) e uma mistura de THF e metanol (1:1, 30 ml) e esta mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente, o andamento da reação foi acompanhado por CCD. Após o consumo do material de partida a mistura foi vertida em um funil de separação, onde foram adicionados água e diclorometano; foram efetuadas três lavagens com água, a fase orgânica então foi seca com Na_2SO_4 e o solvente foi evaporado em

rotaevaporador dando um sólido de aparência escura. Este sólido foi purificado por recristalização em etanol.

Rendimento: 0,736 g, 90 %; Ponto de fusão: **K** 110,0 °C **SmA** 146,0 °C **N** 157,5 °C **I**; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,79 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 7,78 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,60 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 6,98 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 6,80 (s, 1H); 4,01 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,21 (s, 1H); 1,81 (m, 2H); 1,62 (s, 1H); 0,75 – 1,57 (m,10H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 169,1; 162,6; 160,6; 132,6; 128,1; 127,5; 125,6; 123,8; 121,0; 114,8; 97,9; 82,9; 79,2; 68,1; 31,8; 29,3; 29,2; 29,1; 26,0; 22,6; 14,1.

Síntese do 3-(4-etinilfenil)-5-(*p*-toluil)isoxazol **(9i)**: Rendimento: 0,118 g, 97 %; Ponto de fusão: 175,8 °C; ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7,83 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,72 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 7,59 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,29 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 6,77 (s, 1H); 3,18 (s, 1H); 2,41 (s, 3H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz): δ = 170,9; 162,2; 140,7; 132,6; 129,6; 126,6; 125,8; 125,7; 124,6; 123,7; 96,8; 83,1; 78,8; 21,4.

6. Referências Bibliográficas

1. Dong, S.; Tiam, H.; Song, D.; Yang, Z.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F.; *Chem. Commun*., **2009**, 3086.

2. Tang, M. L.; Roberts, M. E.; Locklin, J. L.; Ling, M. M.; Meng, H.; Bao, Z.; *Chem. Mater*., **2006**, *18*, 6250.

3. Shimizu, Y.; Oikawa, K.; Nakayama, K.; Guillon, D.; *J. Mater. Chem*., **2007**, *17*, 4223.

4. Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Silva Filho, D. A. da; Brédas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R.; *Chem. Mater*., **2004**, *16*, 4436.

5. Um, M. C.; Jang, J.; Kang, J.; Hong, J-P.; Yoon, D. Y.; Lee, S. H.; Kim, J-J.; Hong, J-I; *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2234.

6. Shaw, J. D.; Seidler, P. F.; *IBM J. Res. & Dev*., **45**, No 1 (January 2001).

7. Meng, H.; Zheng, J.; Lovinger, A. J.; Wang, B.; Patten, P. G. V.; Bao, Z.; *Chem. Mater*., **2003**, *15*, 1778.

8. Oyston, S.; Wang, C.; Hughes, G.; Batsanov, A. F.; Perepichka, I. F.; Bryce, M. R.; Ahn, J. H.; Pearson, C.; Petty, M. C.; *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 194.

9. Sun, Y.; Duan, L.; Wei, P.; Qiao, J.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y.; *Org. Lett*., **2009**, *11*, 2069.

10. Inokuchi, H.; *Org. Eletr.*, **2006**, *7*, 62.

11. D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson and D. G. Schlom, *IEEE Electron Device Lett.*, **1997**, *18*, 87.

12. Jeddeloh, M. R.; Holden, J. B.; Nouri, D. H.; Kurth, M. J.; *J. Comb. Chem*., **2007**, *9*, 1041.

13. Oyston, S.; Wang, C.; Hughes, G.; Batsanov, A. F.; Perepichka, I. F.; Bryce, M. R.; Ahn, J. H.; Pearson, C.; Petty, M. C.; *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 194.

14. Vasconcelos, U. B.; Dalmolin, E.; Merlo, A. A.; *Org. Lett*., **2005**, *7*, 1027.

15. Vieira, A. A.; Cristiano, R.; Bortoluzzi, A. J.; Gallardo, H.; *Journal of Molecular Structure*, **2008**, *875*, 364.

16. Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Prostran, Z.; Gardner, S.; Ong, B. S.; *Chem. Mater.* **2007,** *19,* 418.

17. a) Funahashi, M.; Tamaoki, N.; *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 608. b) Funahashi, M.; Hanna, J.; *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *73*, 3733. c) Chow, C-F.; Roy, V. A. L.; Ye, Z.; Lam, M. H. W.; Lee, C. S.; Lau, K. C.; *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 6245.

18. Tsoi, W. C.; O'Neil, M.; Aldred, M. P.; Kitney, S. P.; Vlachos, P.; Kelly, S. M.; *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 5475.

19. Dröge, F.; Al Khalifah, M. S.; O'Neil, M.; Thomas, H. E.; Simmonds, H. S.; Macdonald, J. E.; Aldred, M. P.; Vlachos. P.; Kitney, S. P.; Löbbert, A.; Kelly, S. M.; *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 49.

20. Fritz, S. E.; Martin, S. M.; Frisbie, C. D.; Ward, M. D.; Toney, M. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4084.

21. a) Cornil, J.; Calbert, J. Ph.; Brédas, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1250. b) John W. Goodby's Lecture: *Liquid Crystal Phase Transitions*.

22. Kateley, L. J.; Martin, W. B.; Wiser, D. C.; Brummond, C. A.; *J. Chem. Educ.*, **2002**, *79*, 225.

23. Tavares, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A.; *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, *6*, 889.

24. Ritter, O. M. S.; Giacomelli, F. C.,; Passo, J. P.; Silveira, N. P.; Merlo A. A. *Polymer Bull.*, **2006**, *56*, 549.

25. Passo, J. P.; Schneider, P. H.; Vilela, G. D.; Ritter, O. M. S.; Merlo, A. A.; *Liq. Cryst.*, **2008**, *34*, 834.

26. Ritter, O. M. S.; Giacomelli, F. C.; Passo, J. A.; Merlo, A. A.; *Polym. Bull.*, **2006**, *56*, 549.

27. Houk, K. N.; Sims, J.; Strozier, R. W.; George, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 7287.

28. Houk, K. N.; Sims, J.; Watts, C. R.; Luskus, L. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 7301.

29. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C; Morril, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos 3ª Edição*, **1987**,Editora Guanabara SA, Rio de Janeiro.

30. Fieser, L. M. and Fieser, M., *Natural Products Related to Phenanthrene*, Reinhold, New York, **1949**, p. 184 ff.

31. Barco, A.; Benetti, S.; Pollini, P.; *Synthesis,* **1977**, *12*, 837.

32. Fatiadi, A. J.; *Synthesis*, **1976**, *65*, 133.

33. S. Duggineni; D. Sawant; B. Saha and B. Kundu; *Tetrahedron,* **2006,** *62*, 3228.

34. Srinivasa R. Cheruku; Maniyan P. Padmanilayam and Jonathan L. Vennerstrom; *Tetrahedron Let.,* **2003,** *44*, 3701.

35. Desuo Yang; Liandi Lei; Zhongquan Liu and Longmin Wu; *Tetrahedron Let.,* **2003**, *44*, 7245.

36. Kovganko, V. N.; Kovganko, N. N.; *Rus. J. Org. Chem.*, **2006**, *42*, *02*, 243.

37. Wei Ming Xu; E. Tang and Xian Huang; *Tetrahedron,* **2005,** *61*, 501.

38. a) Demos, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V.; *Handbook of Liquid Crystals, v. 3 – High molecular weight liquid crystals*, **1998**, Wiley-VCH. Toronto. b) Collings, P. J.; Hird, M.; *Introduction to Liquid Crystals. Chemistry and Physics*, **1997**, Taylor and Francis. London.

39. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Lett*., **1975**, *16*, 4467.

40. Yu, B. C.; Shirai, Y.; Tour, J. M.; *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 10303.

41. Chinchilla, R.; Nájera, C.; *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874.

42. Long, T. M.; Swager, T. M.; *J. Mater. Chem*., **2002**, *12*, 3407.

43. Malolanarasimhan, K.; Kedei, N.; Sigano, D. M.; Kelley, J. A.; Lai, C. C.; Lewin, N. E.; Surawski, R. J.; Pavlyukovets, V. A.; Garfield, S. H.; Wincovitch, S.; Blumberg, P. M.; Marquez, V. E.; *J. Med. Chem*. **2007**, *50*, 962.

44. Melissaris, A. P.; Litt, M. H.; *Macromolecules*, **1994**, *27*, 883.

45. Shimada, T.; Suda, M.; Nagano, T.; Kakiuchi, K.; *J. Org. Chem*., **2005**, *70*, 10178.

46. a) Weller, M. D.; Kariuki, B. M.; Cox, L. R.; *J. Org. Chem*., **2009**, *74*, 7898. b) Sun, Y.; Duan, L.; Wei, P.; Qiao, J.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y.; *Org. Lett*., **2009**, *11*, 2069.

Anexos

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

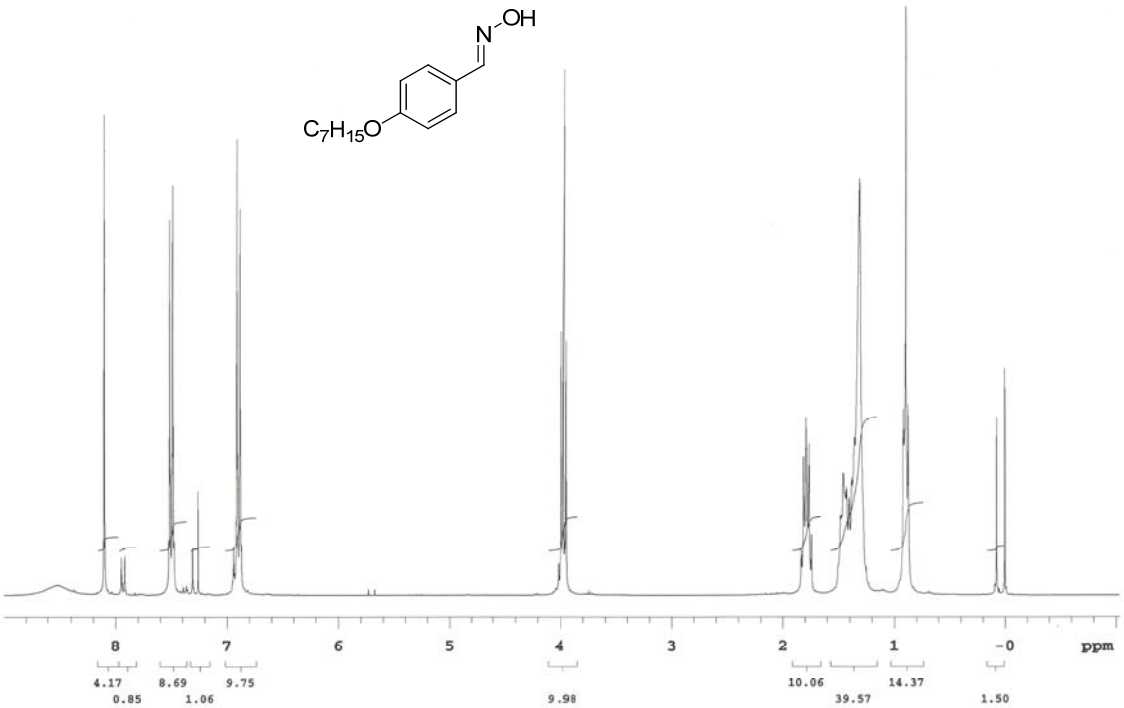


Figura 24: Espectro de ¹H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **3a**.

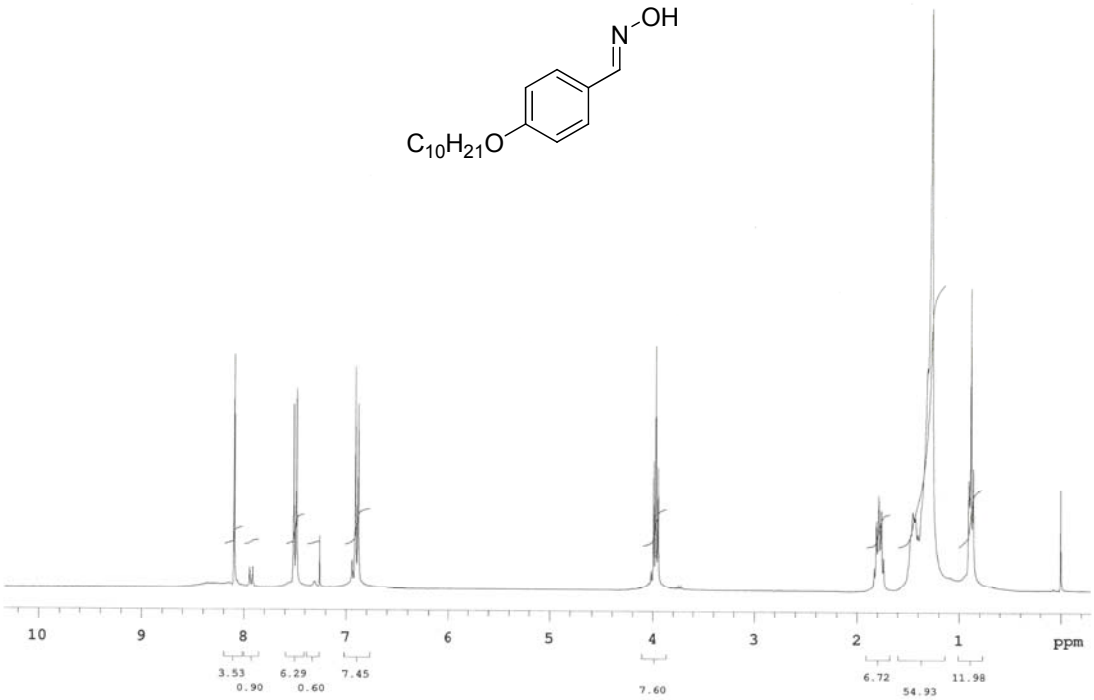


Figura 25: Espectro de ¹H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **3d**.

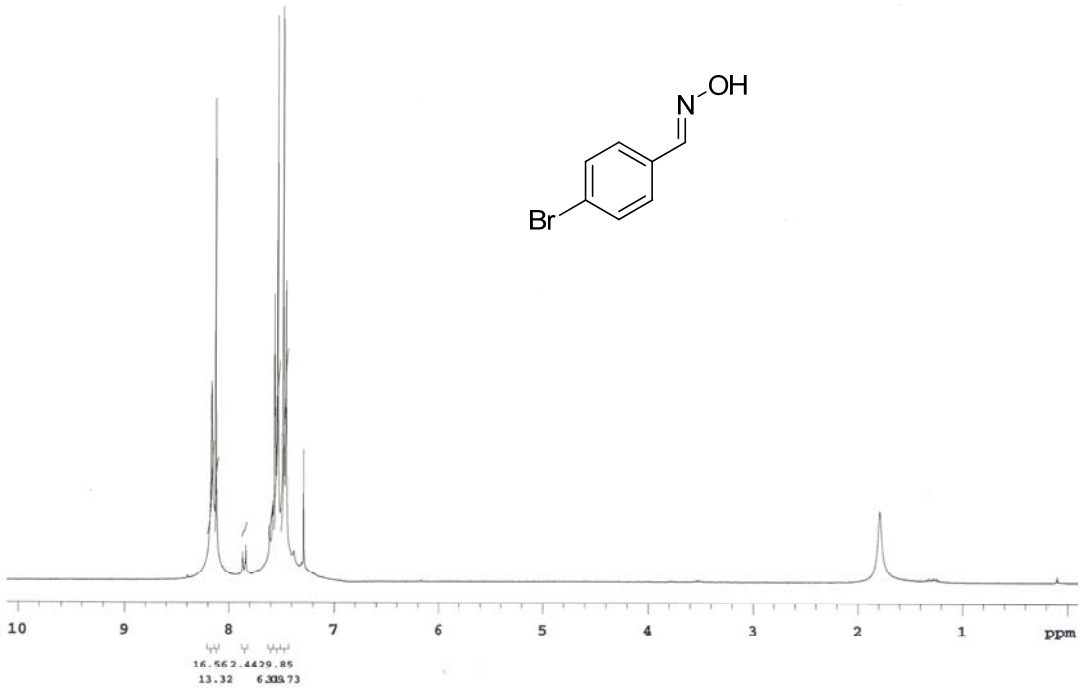


Figura 26: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **3e**.

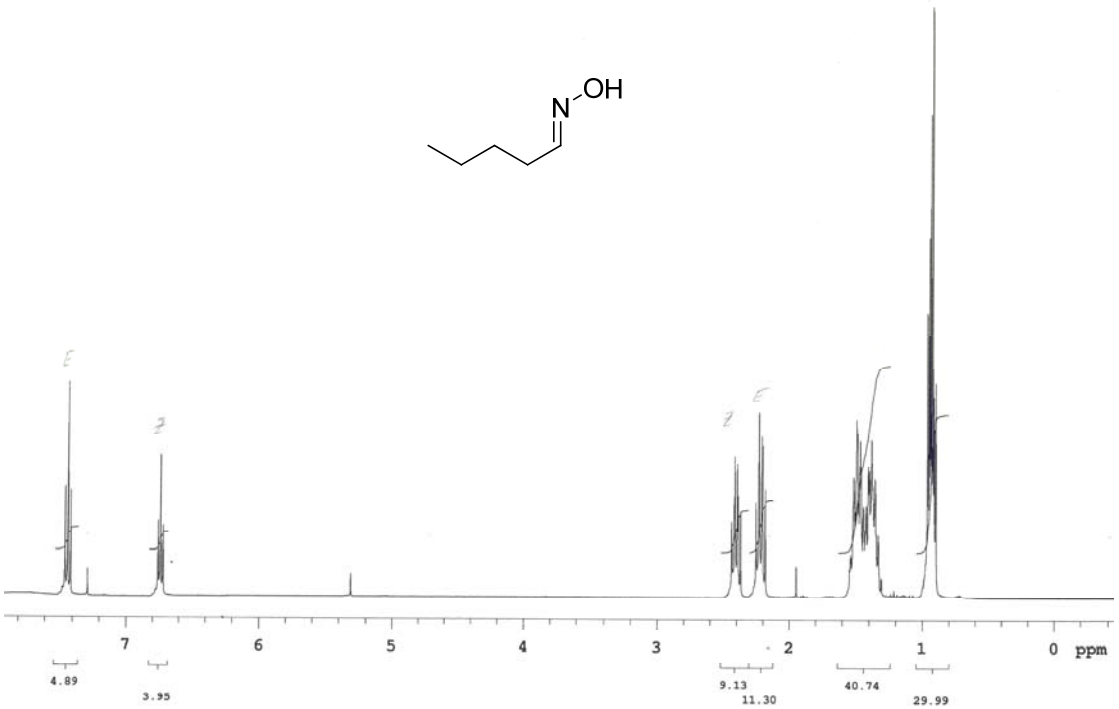


Figura 27: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **3g**.

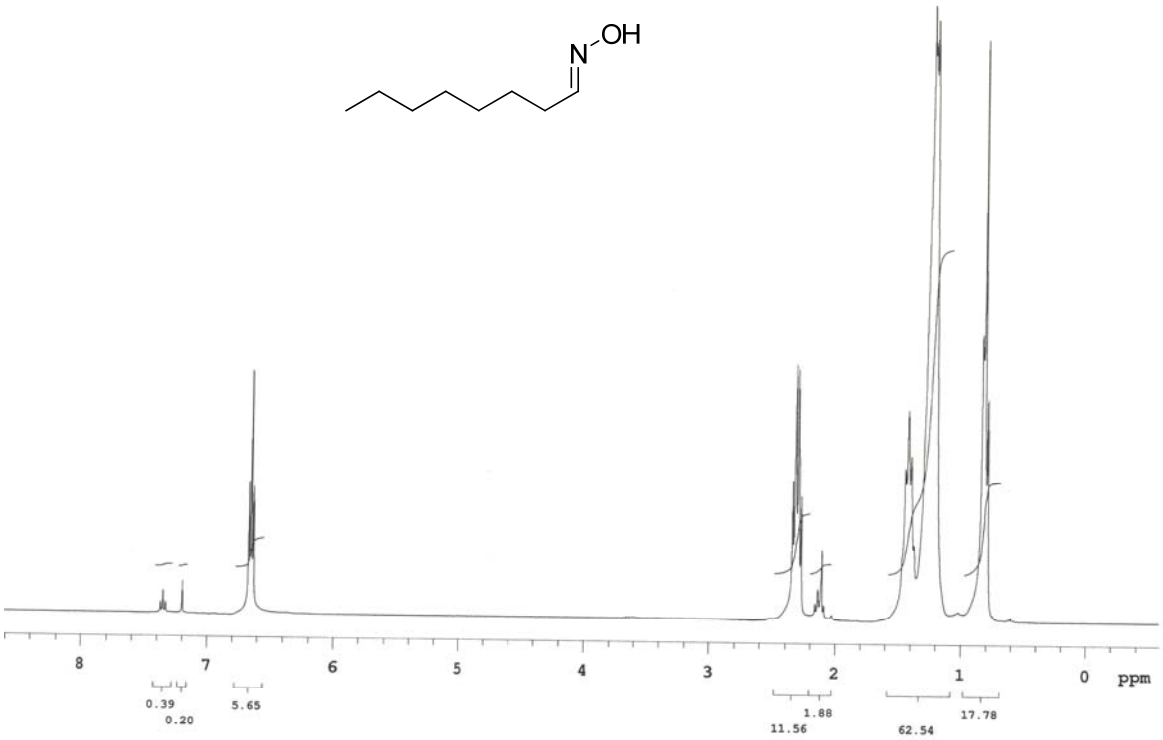


Figura 28: Espectro de ¹ RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **3h**.

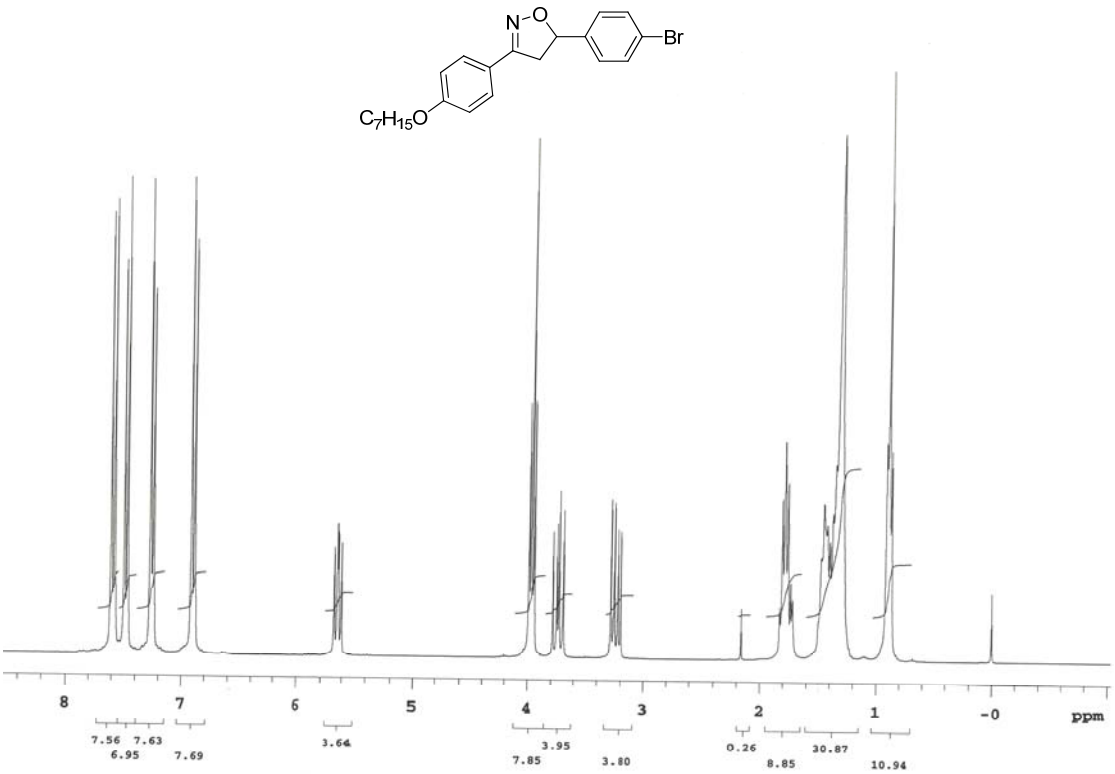


Figura 29: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5a**.

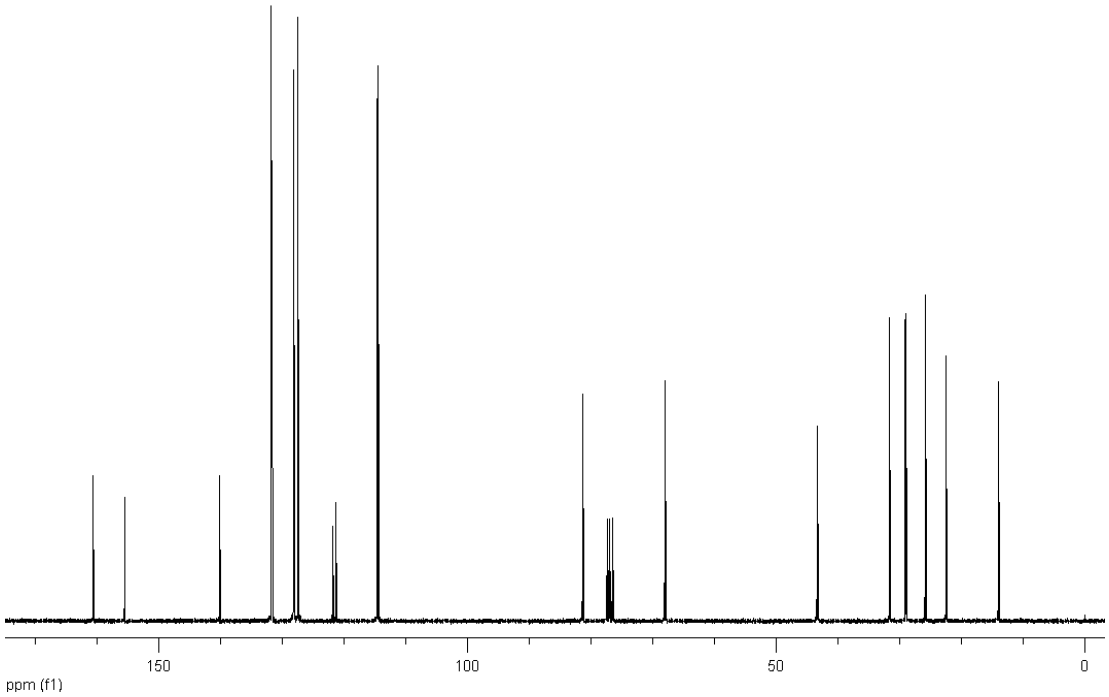


Figura 30: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5a**.

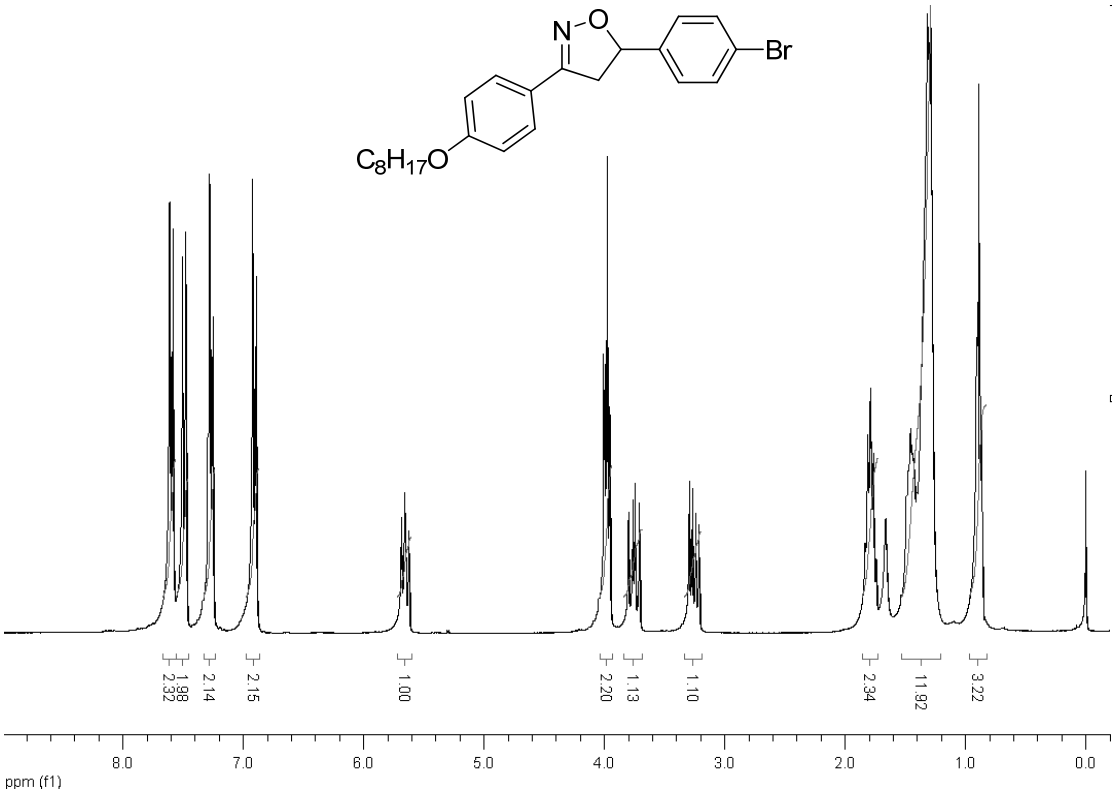


Figura 31: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5b**.

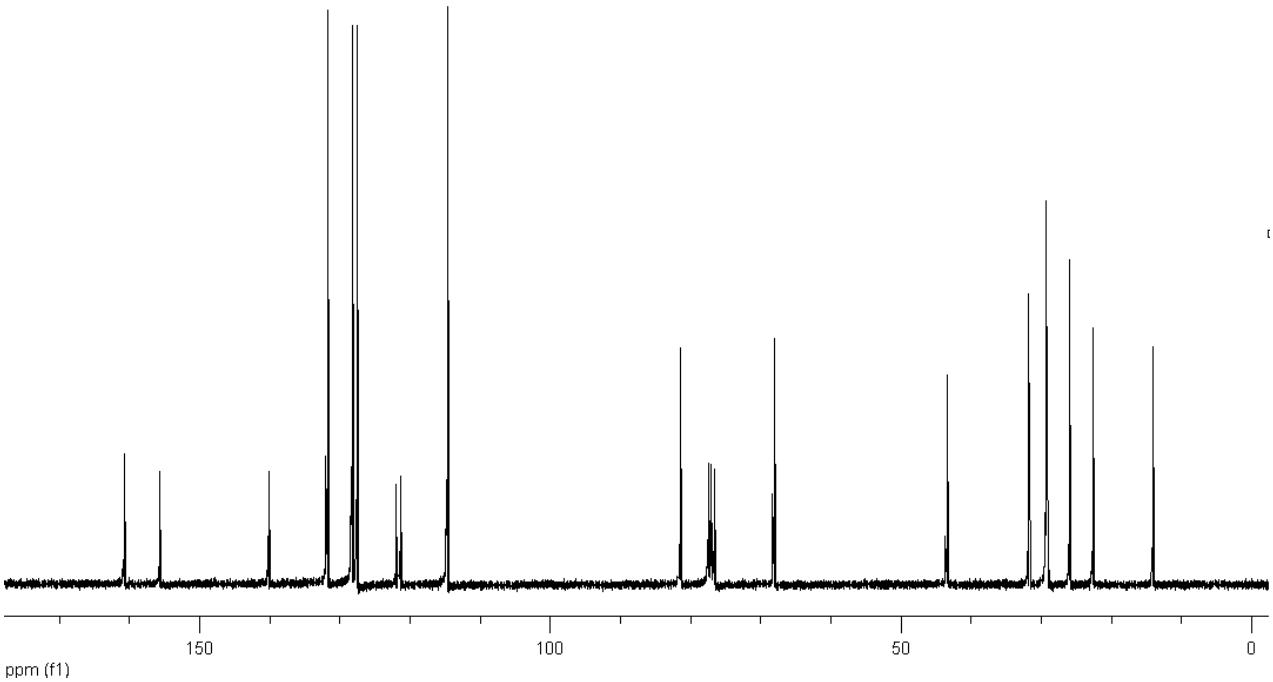


Figura 32: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5b**.

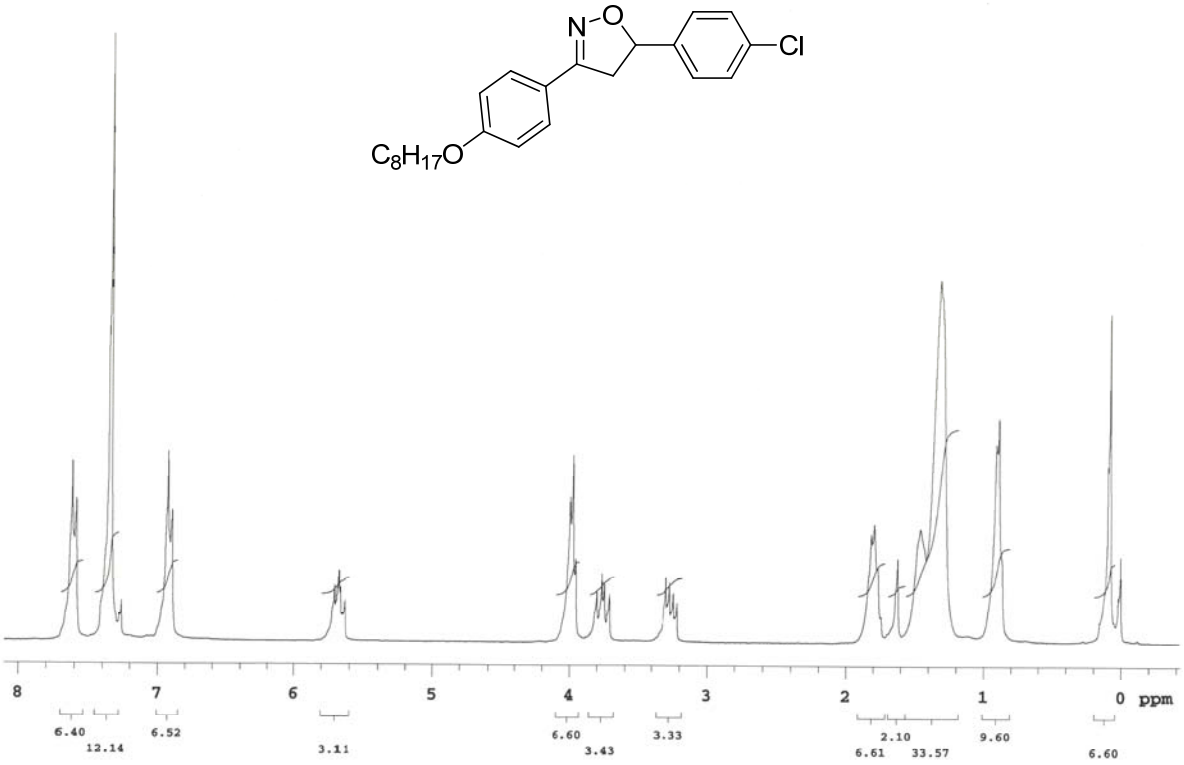


Figura 33: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5c**.

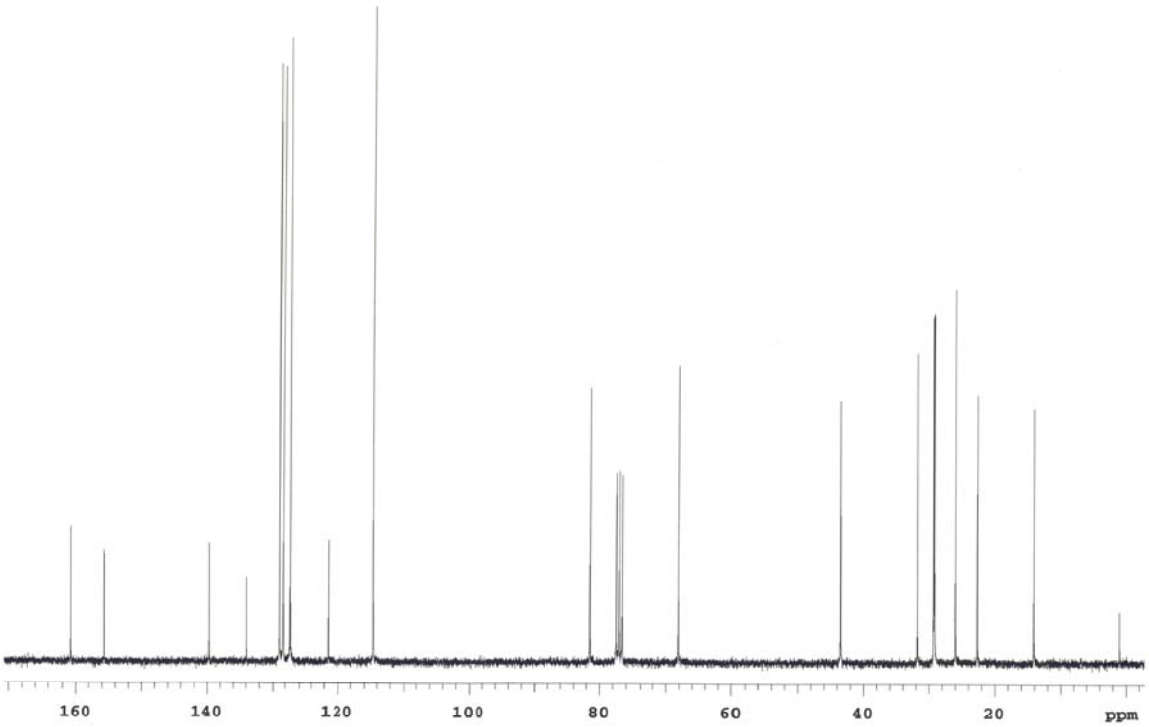


Figura 34: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5c**.

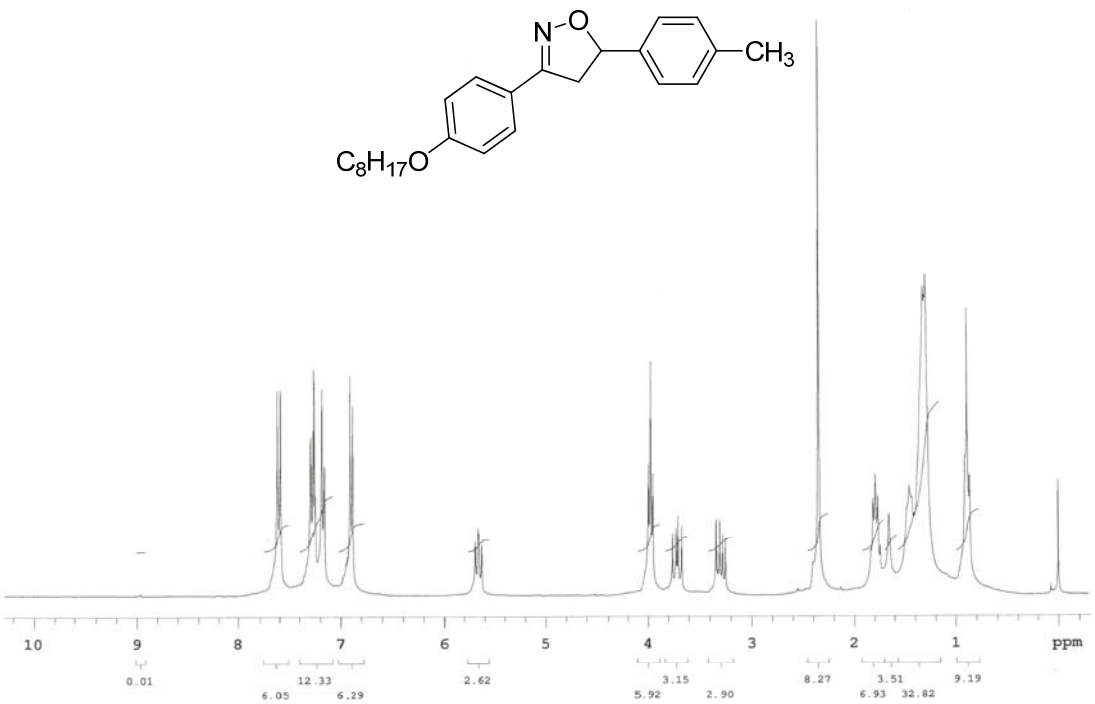


Figura 35: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5d**.

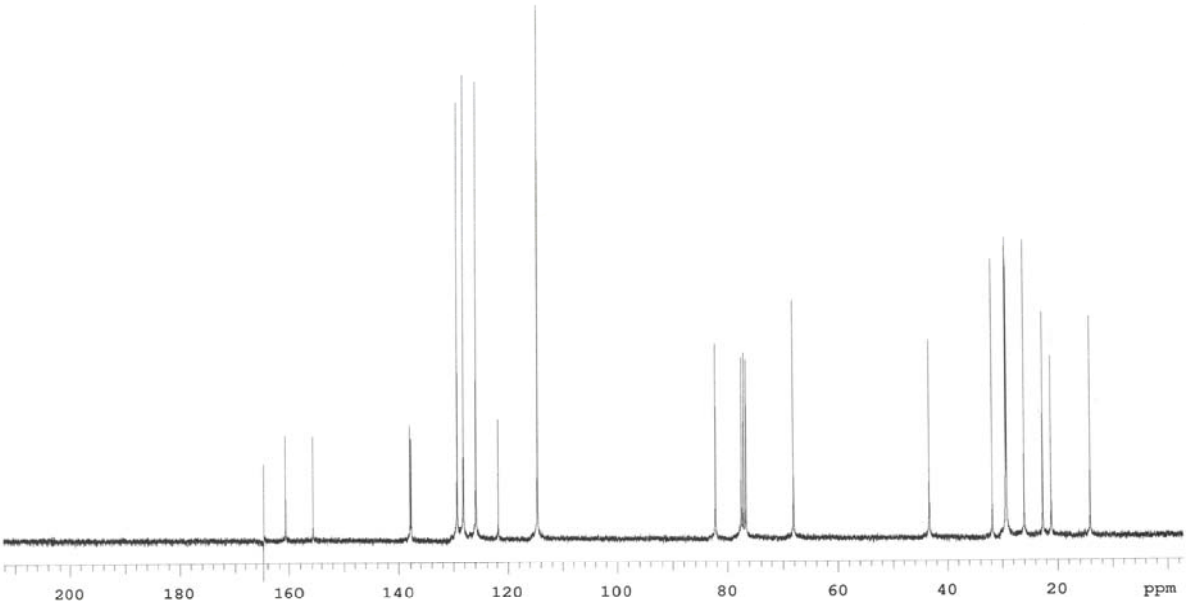


Figura 36: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5d**.

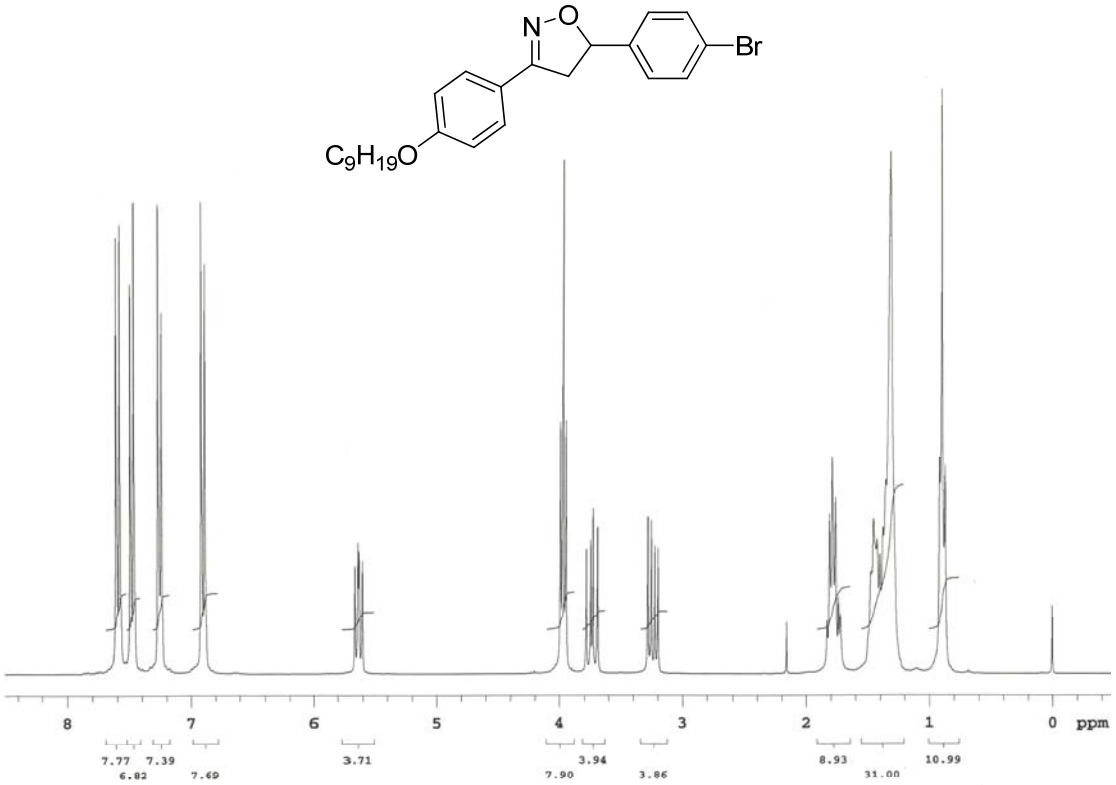


Figura 37: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5e**.

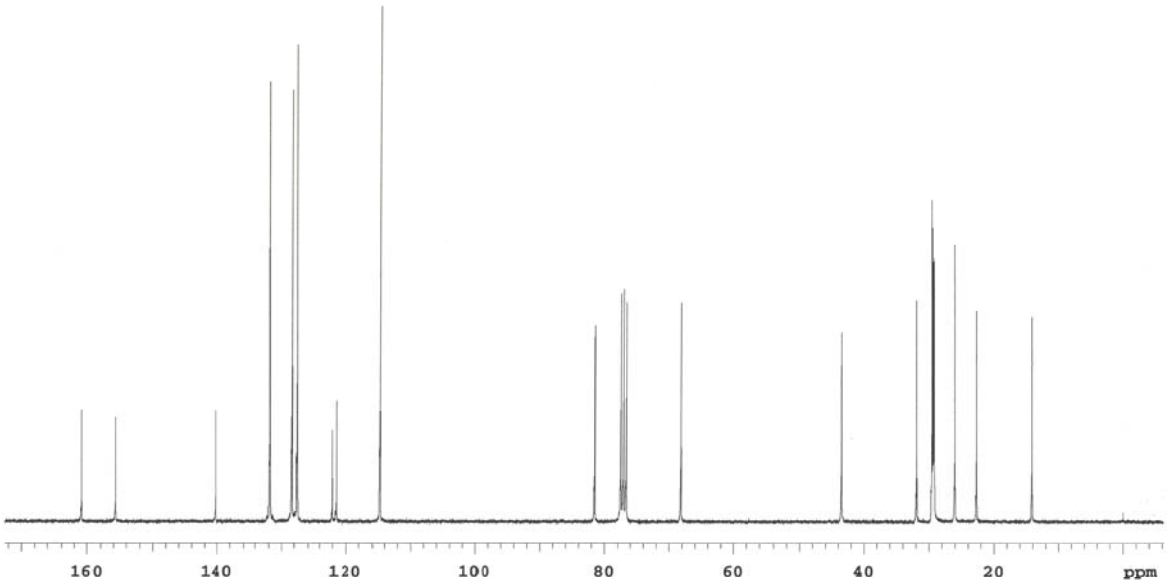


Figura 38: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5e**.

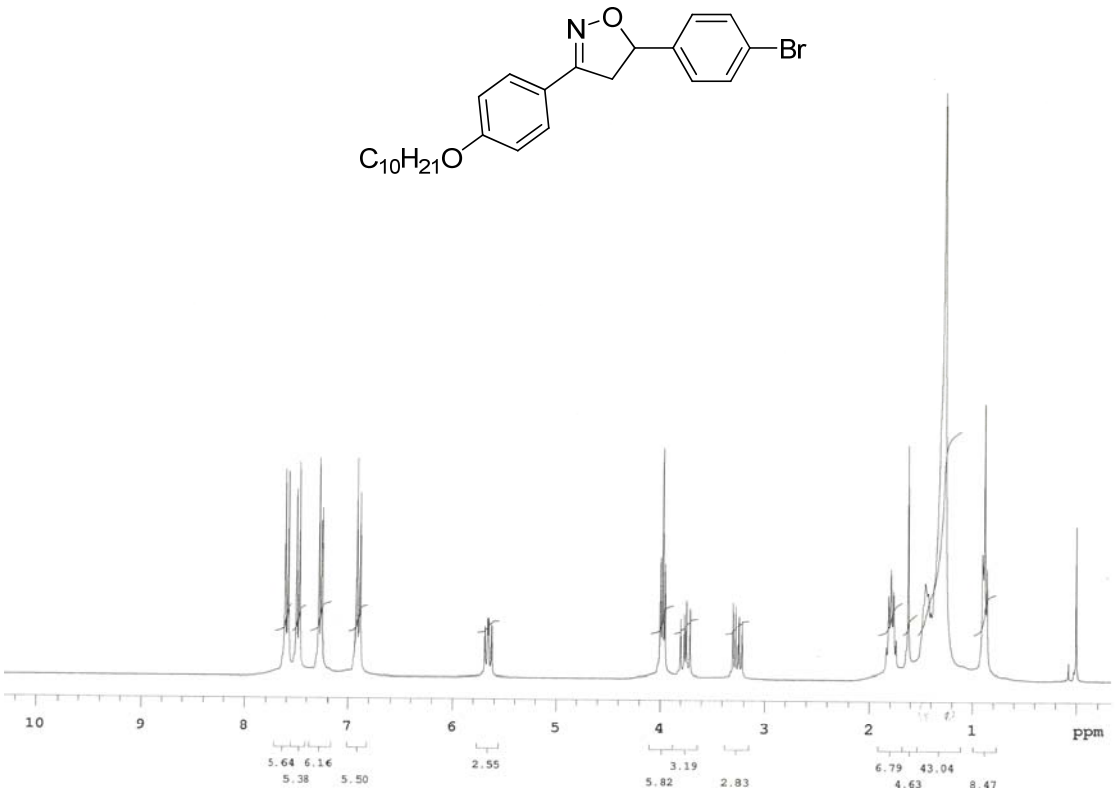


Figura 39: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5f**.

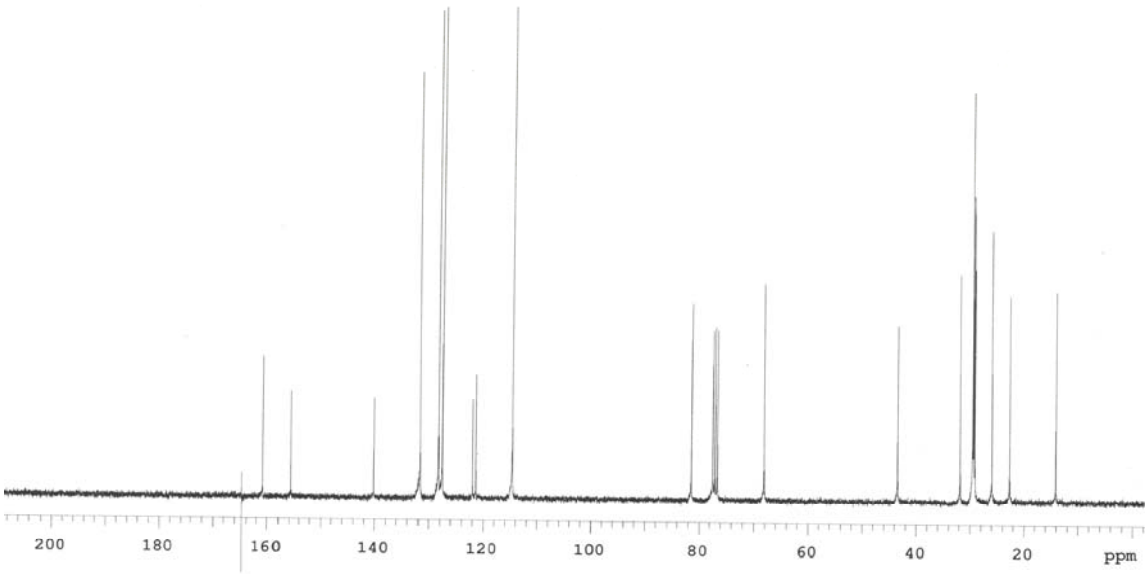


Figura 40: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5f**.

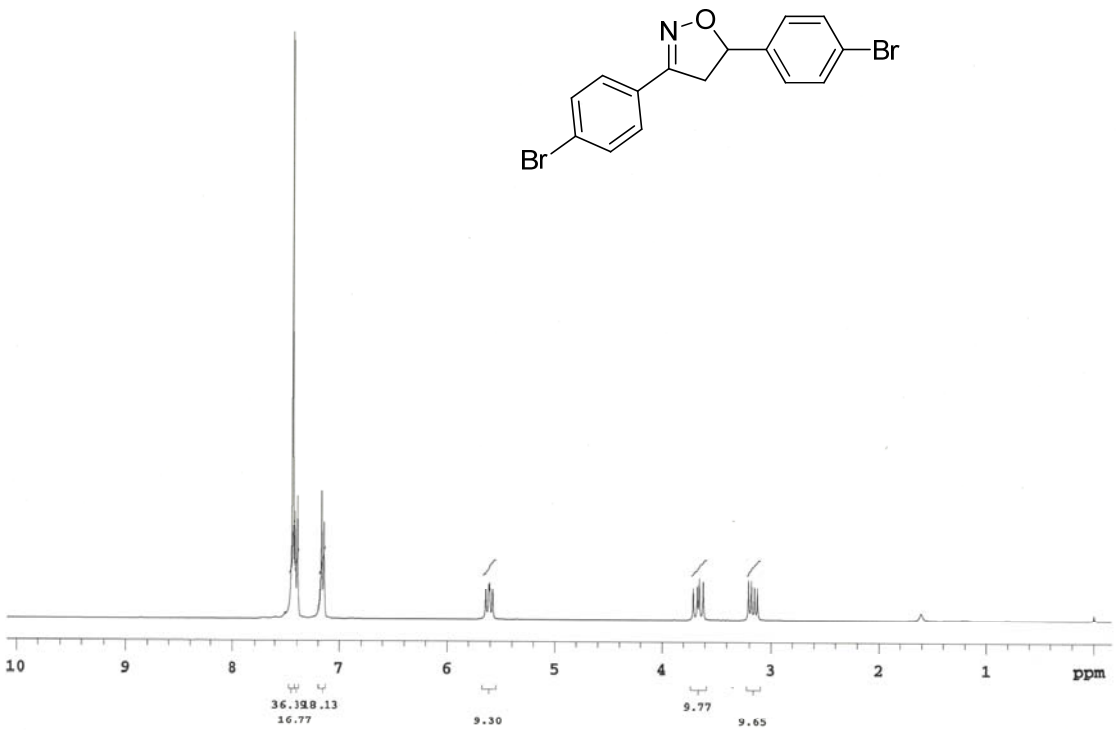


Figura 41: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5g**.

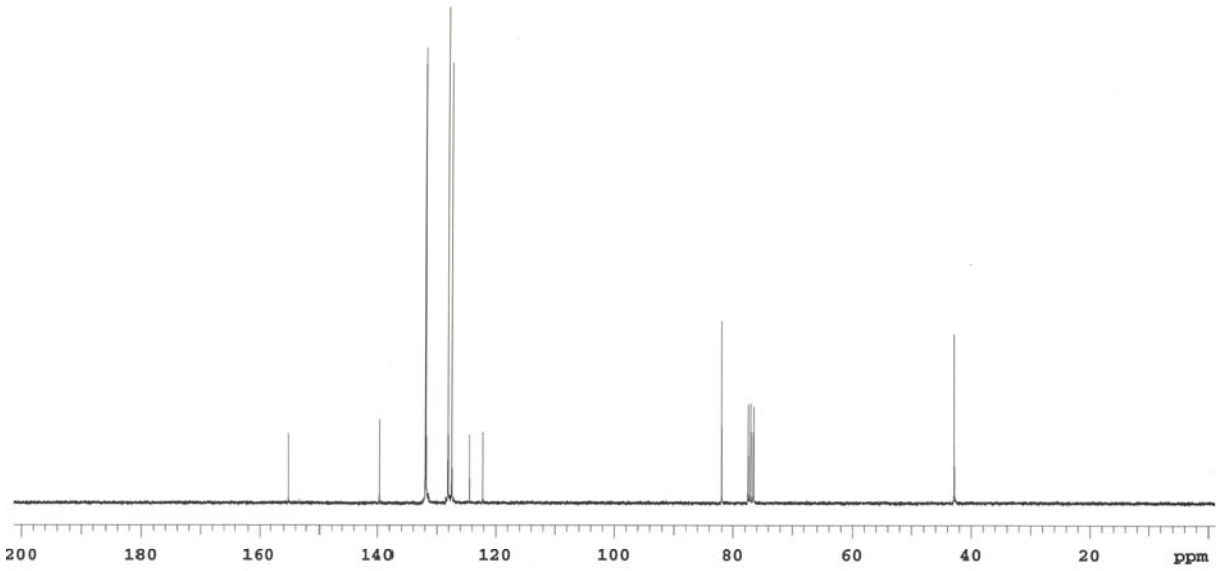


Figura 42: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5g**.

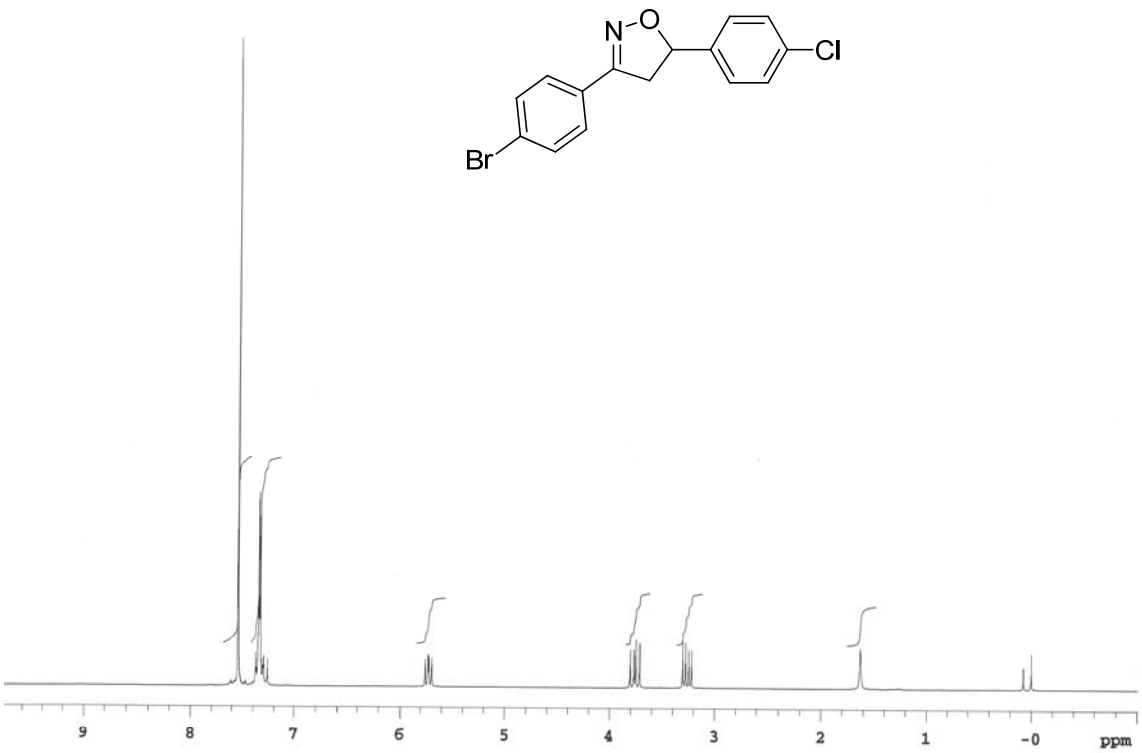


Figura 43: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5h**.

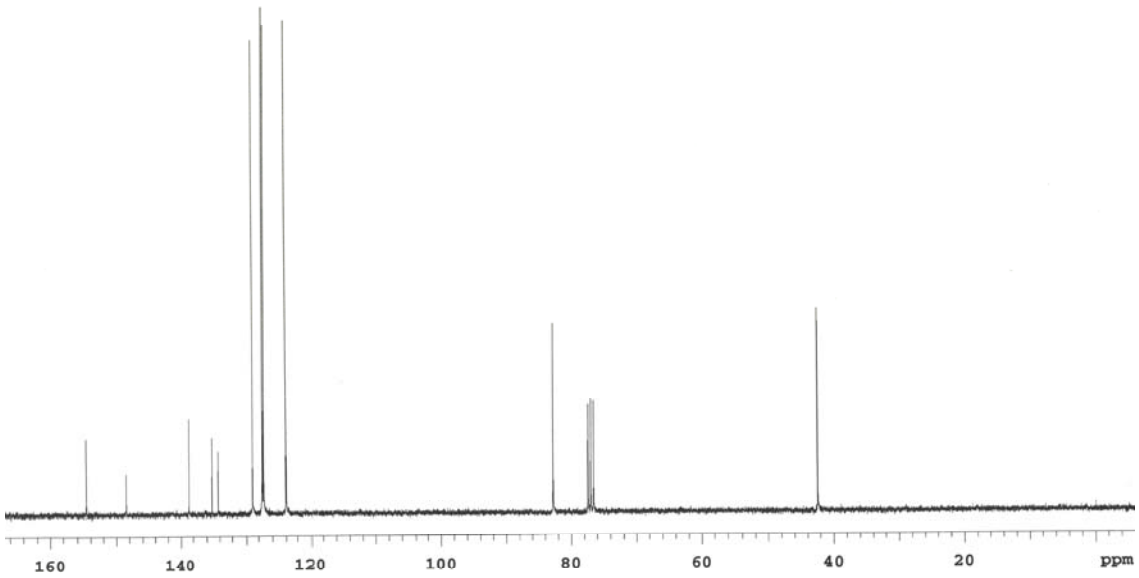


Figura 44: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5h**.

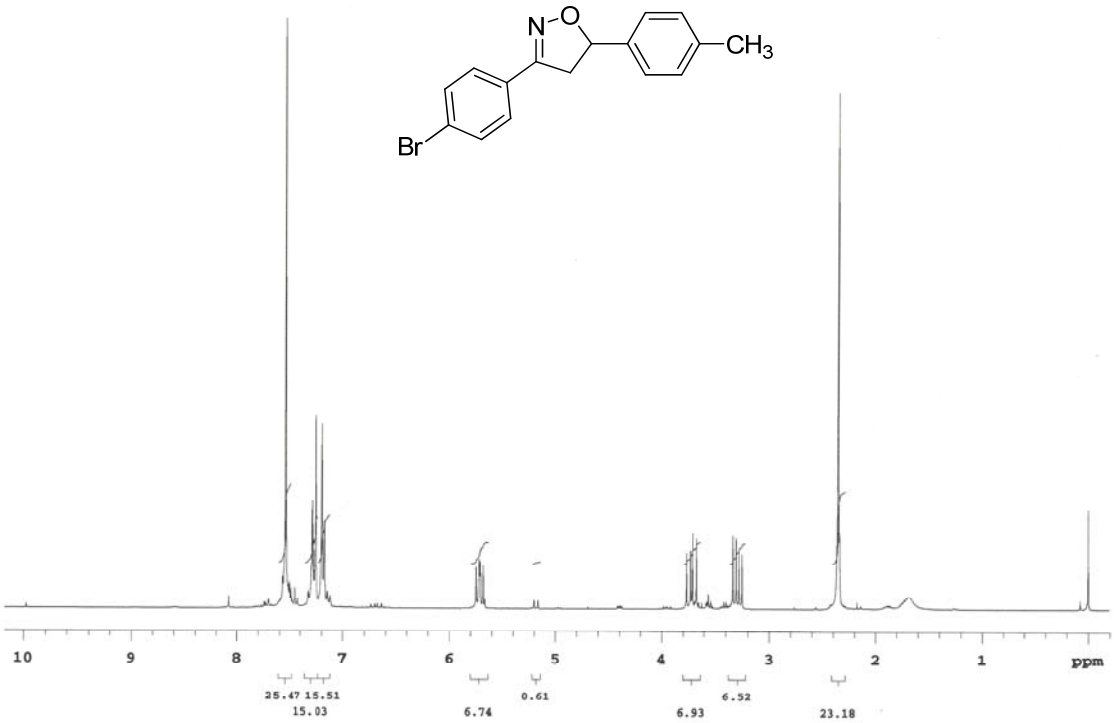


Figura 45: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5i**.

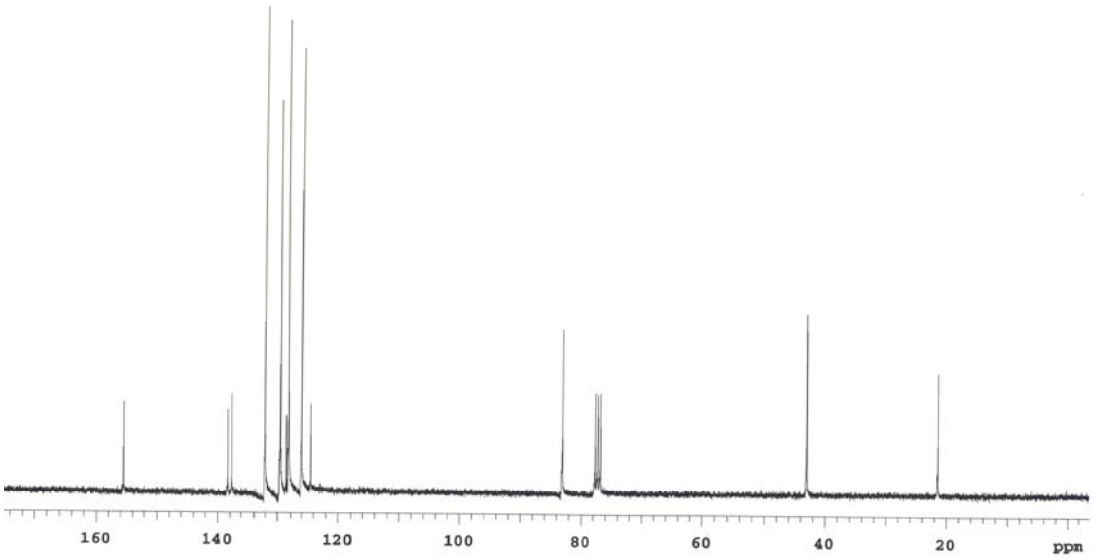


Figura 46: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5i**.

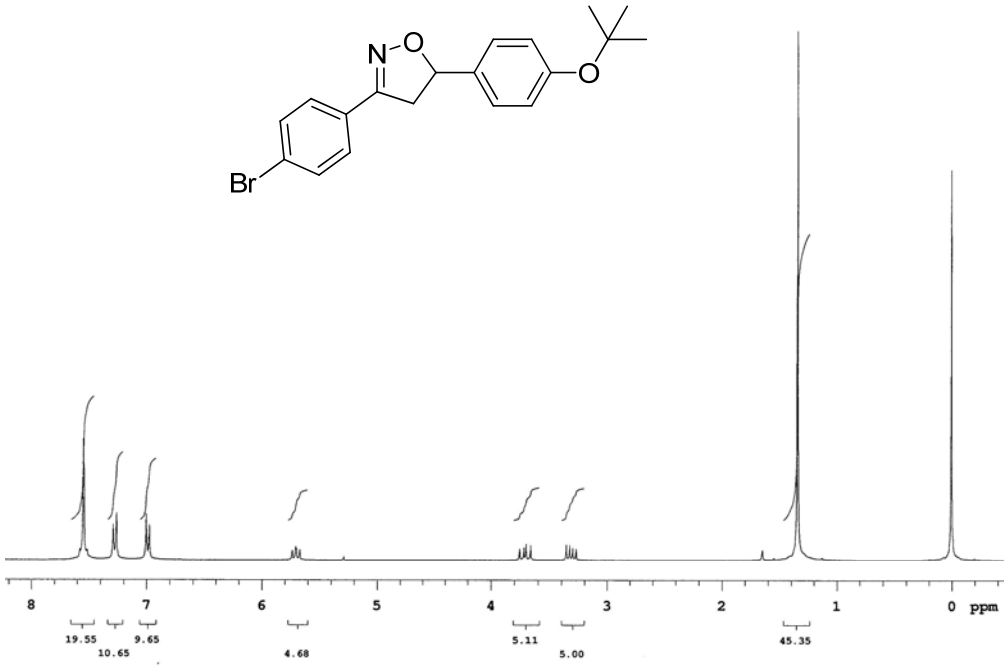


Figura 47: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5j**.

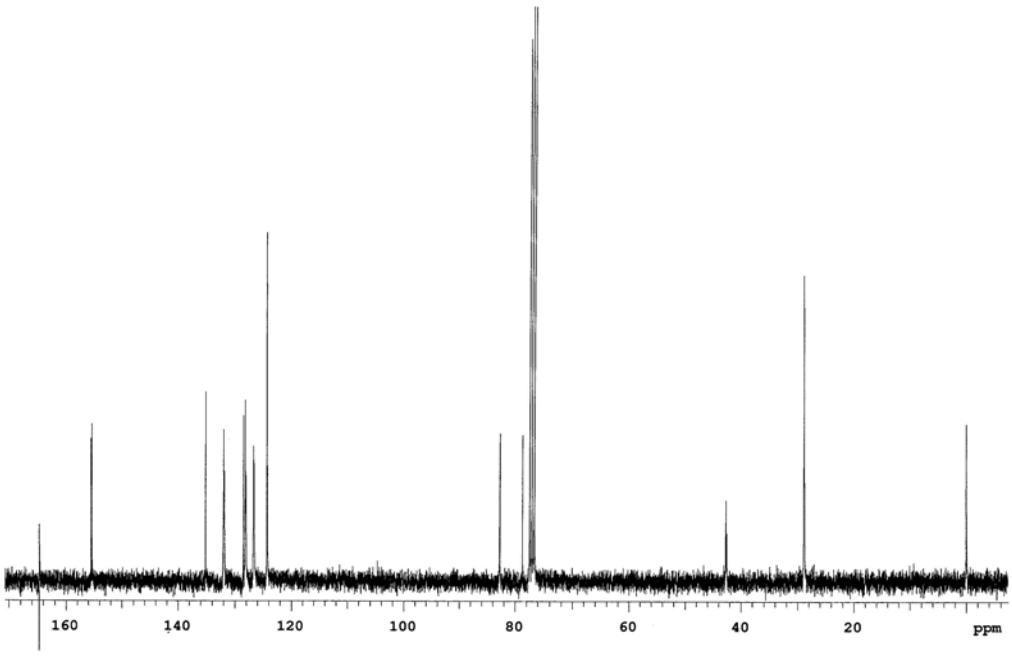


Figura 48: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5j**.

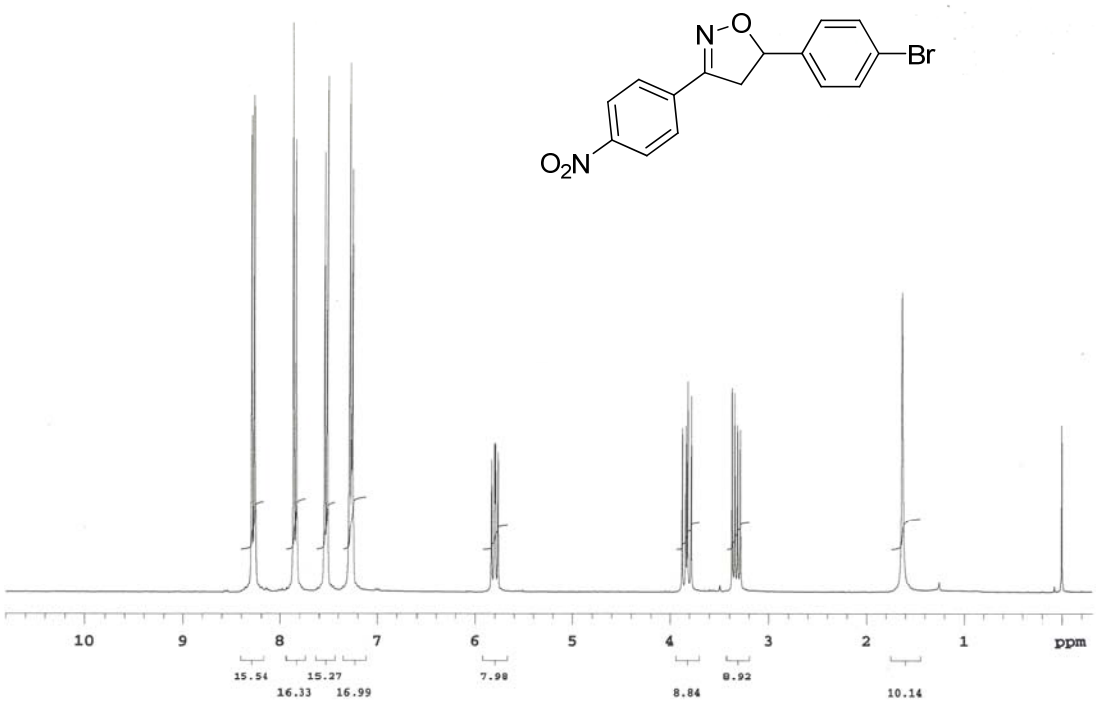


Figura 49: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5k**.

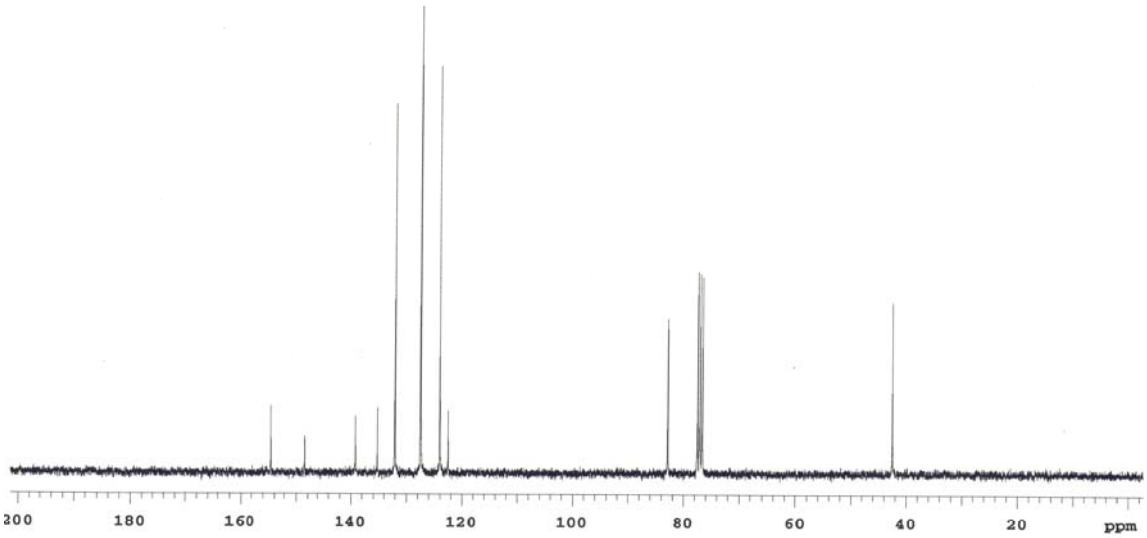


Figura 50: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5k**.

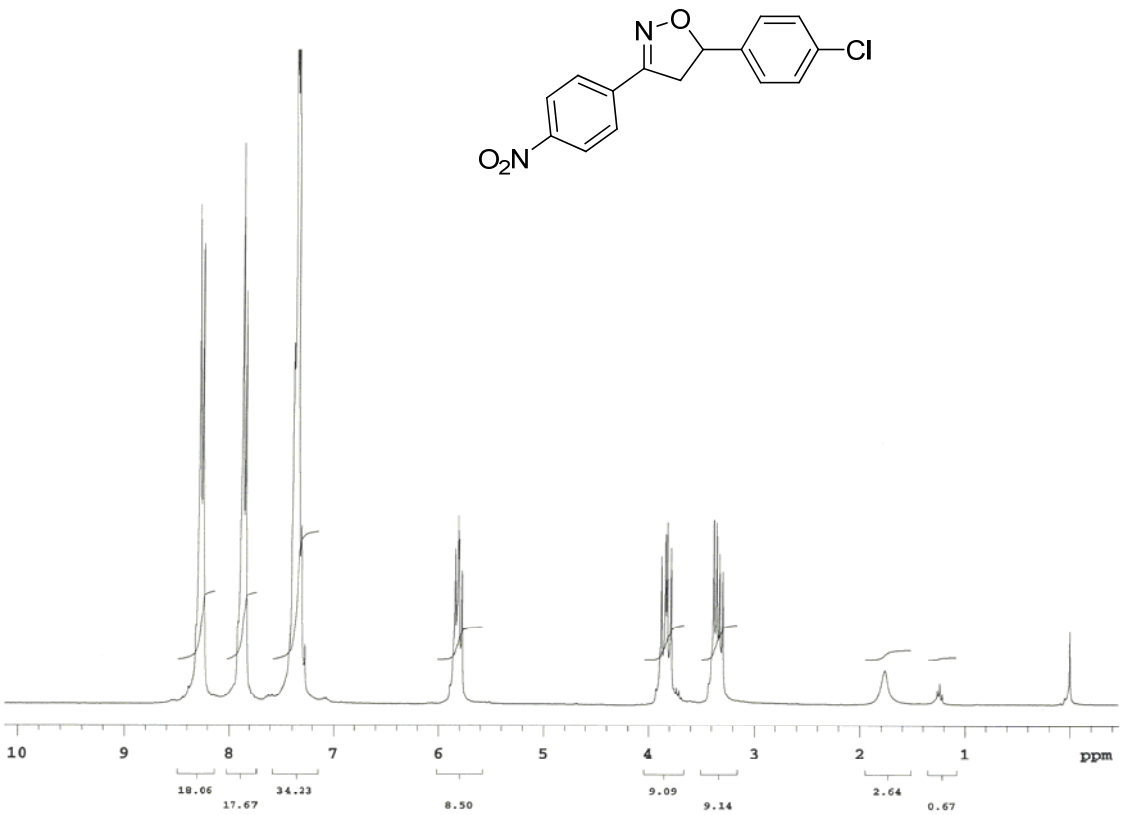


Figura 51: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5l**.

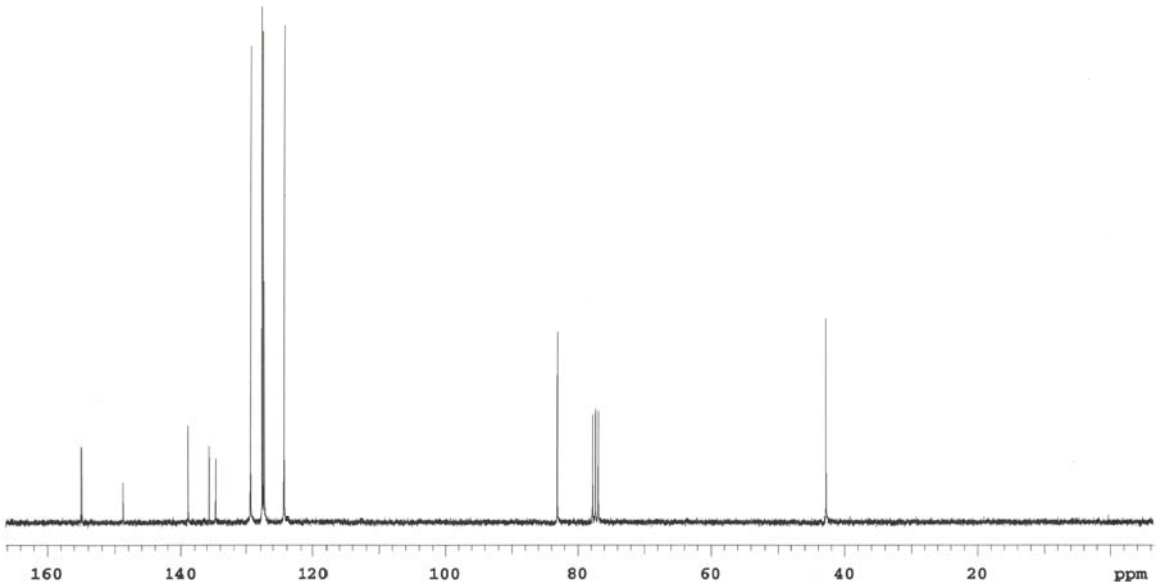


Figura 52: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5l**.

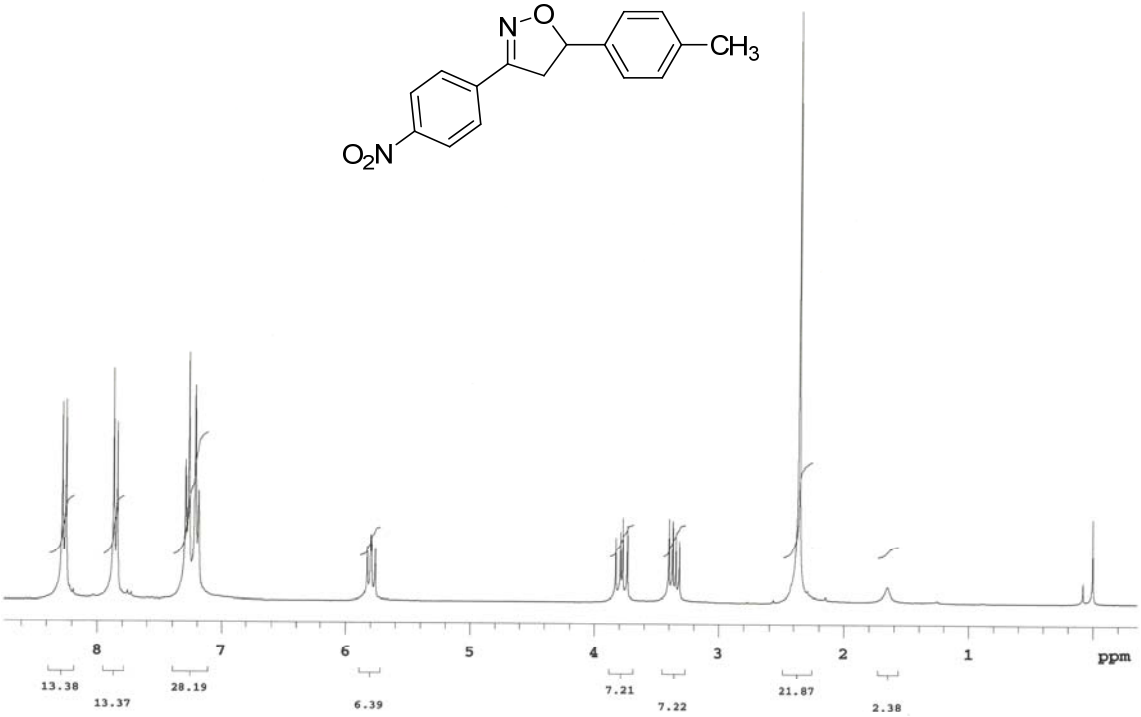


Figura 53: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5m**.

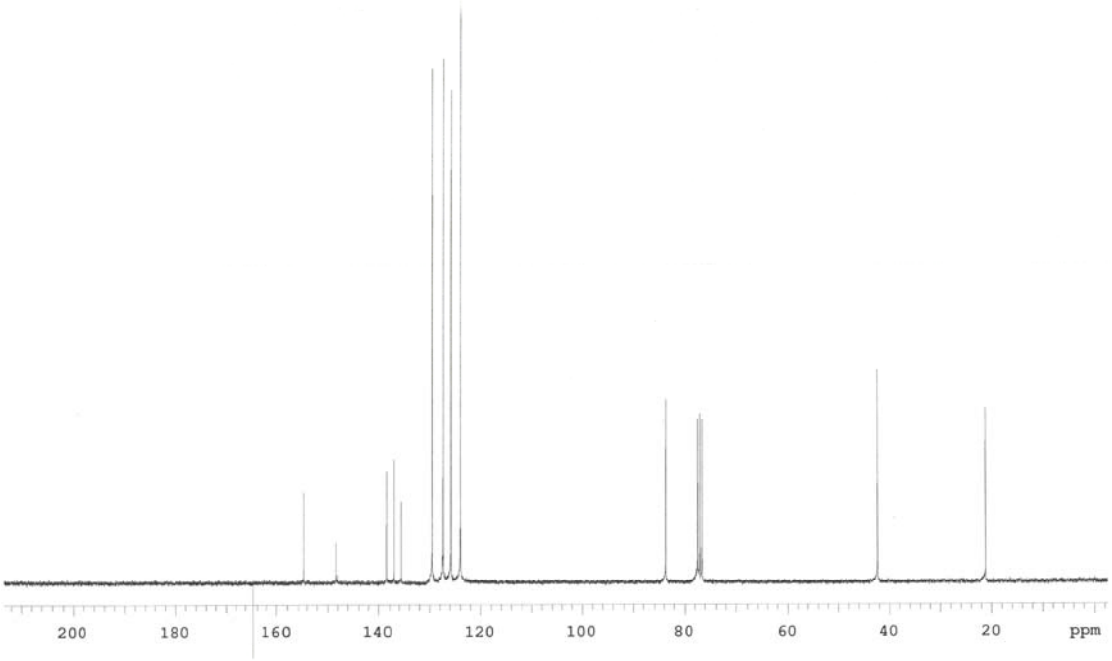


Figura 54: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5m**.

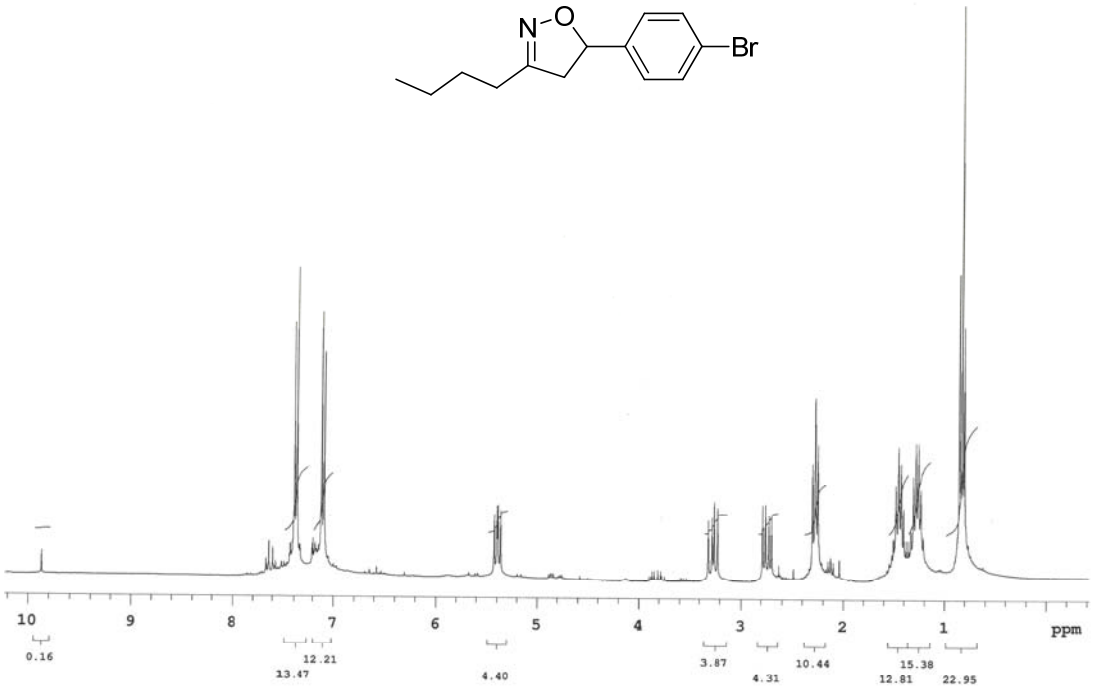


Figura 55: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5n**.

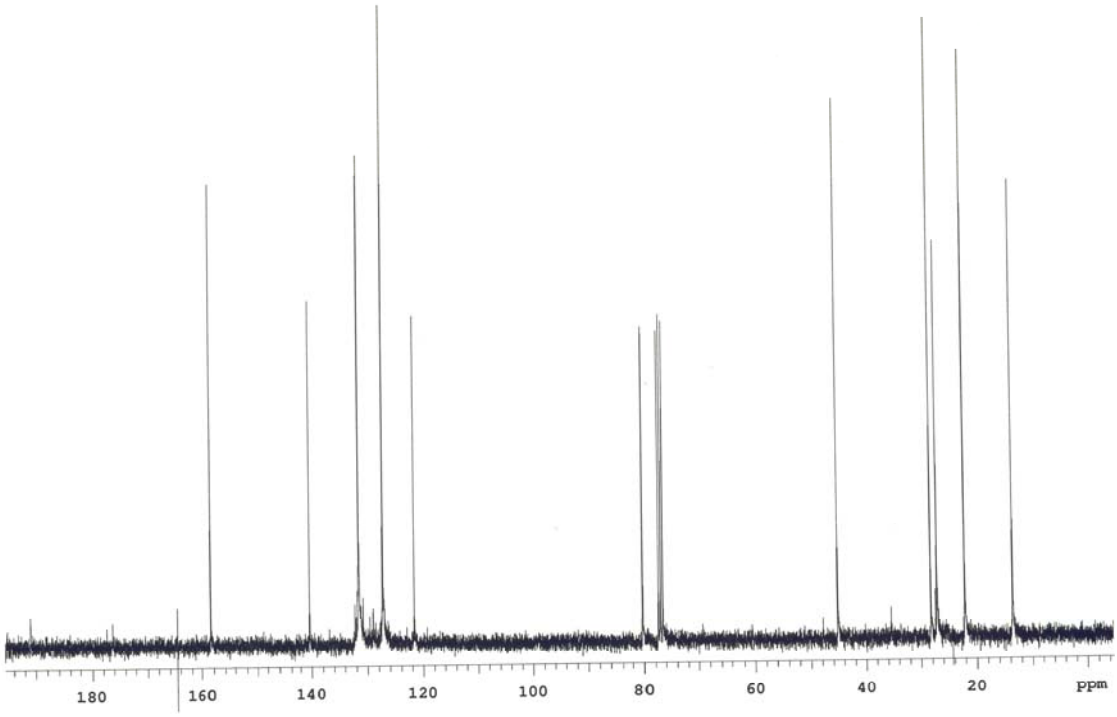


Figura 56: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5n**.

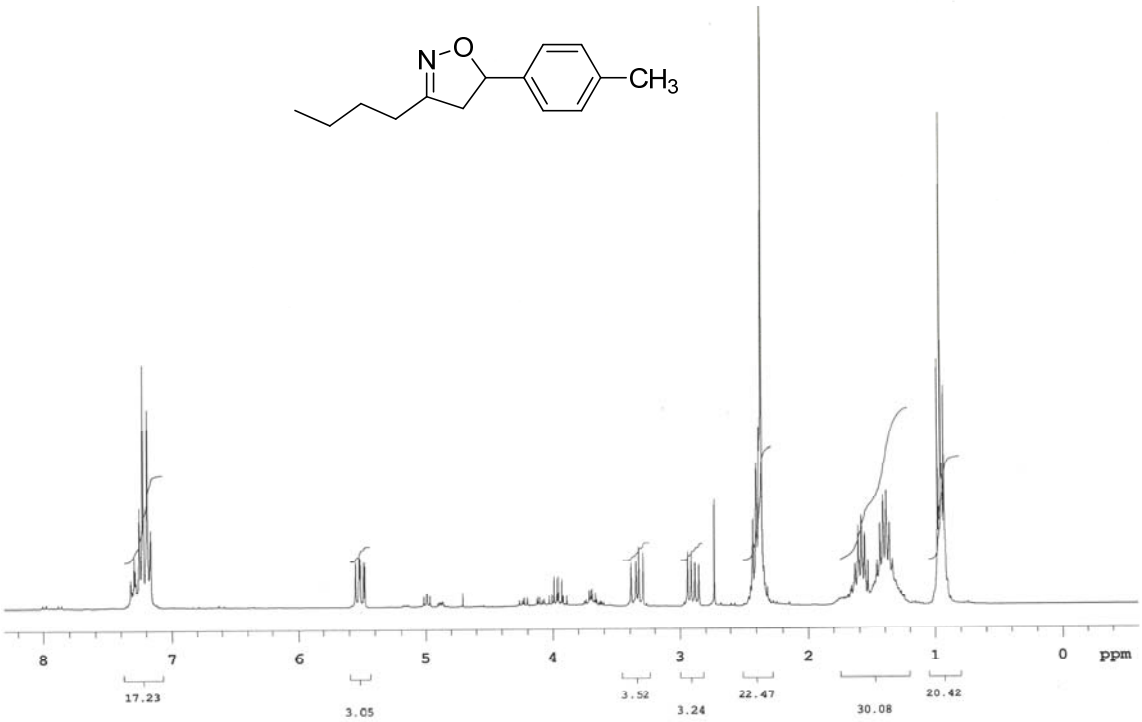


Figura 57: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5o**.

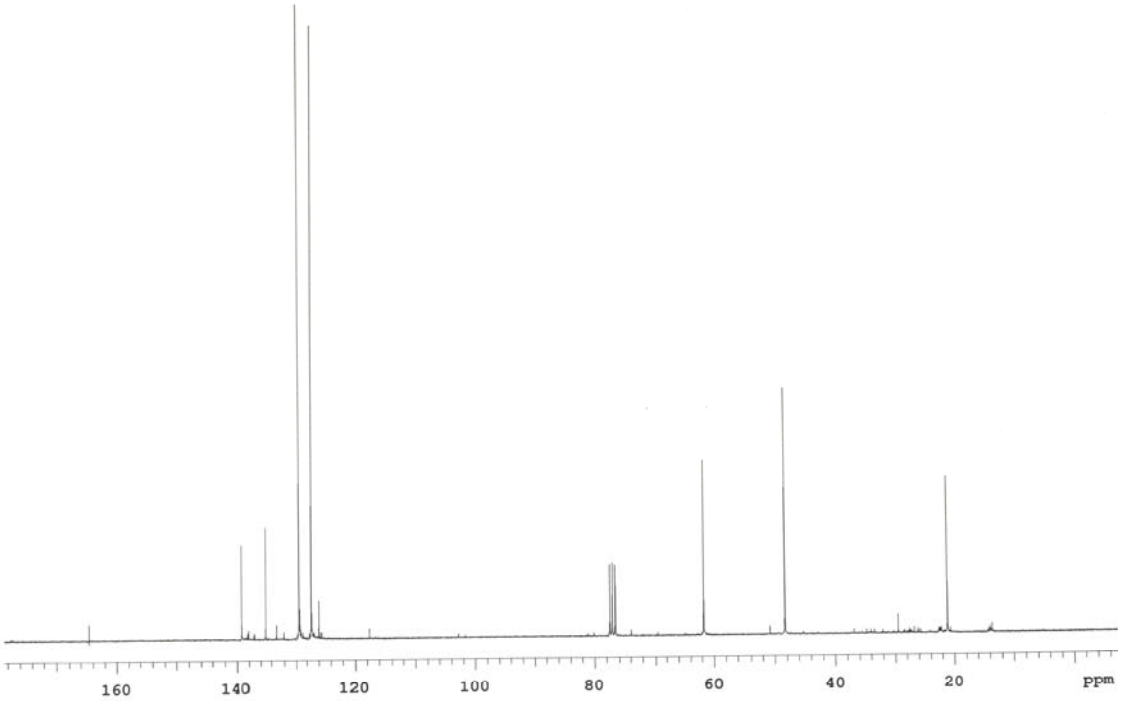


Figura 58: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5o**.

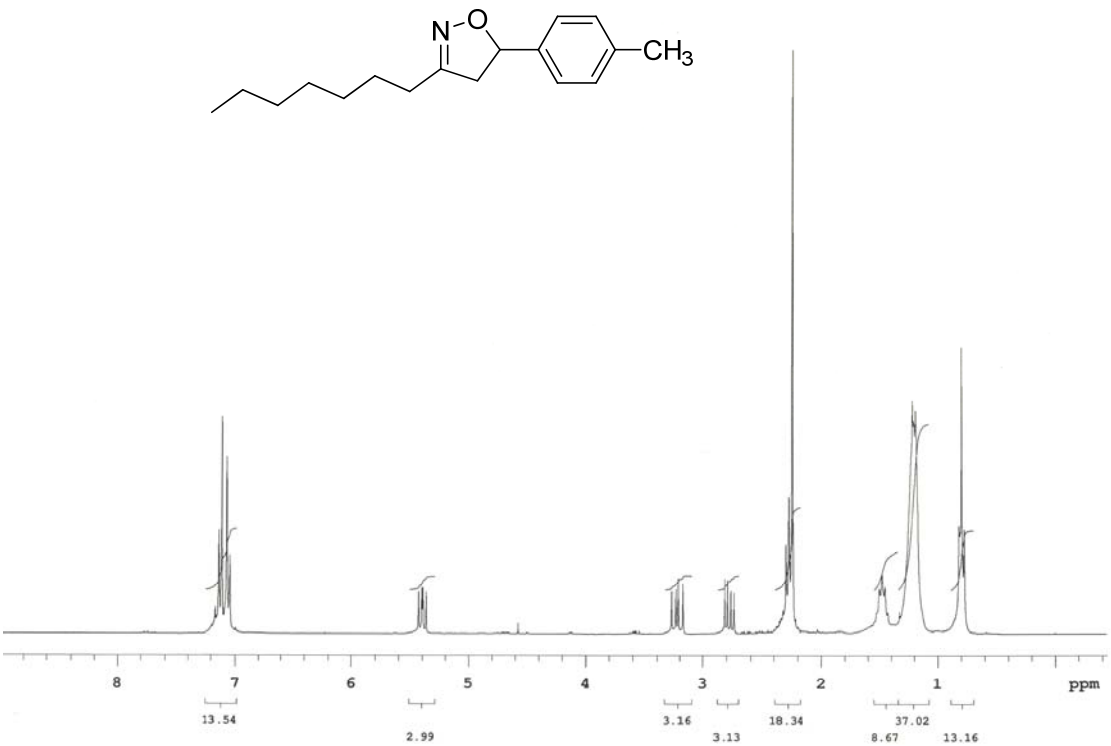


Figura 59: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **5p**.

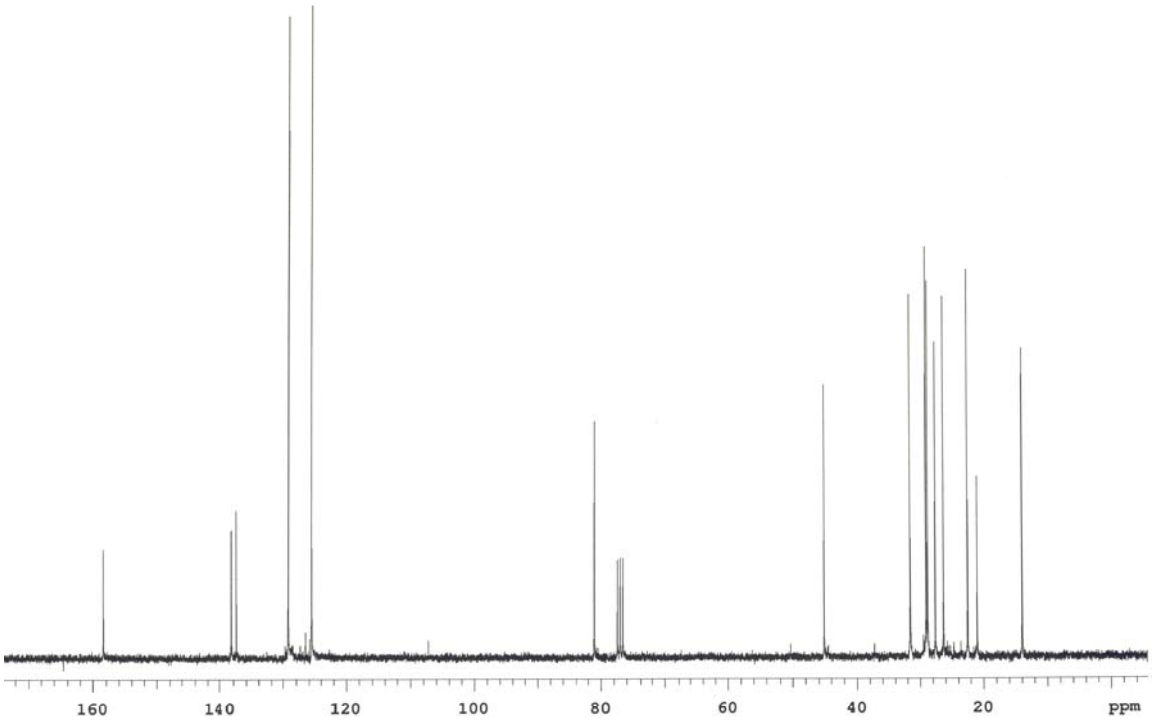


Figura 60: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **5p**.

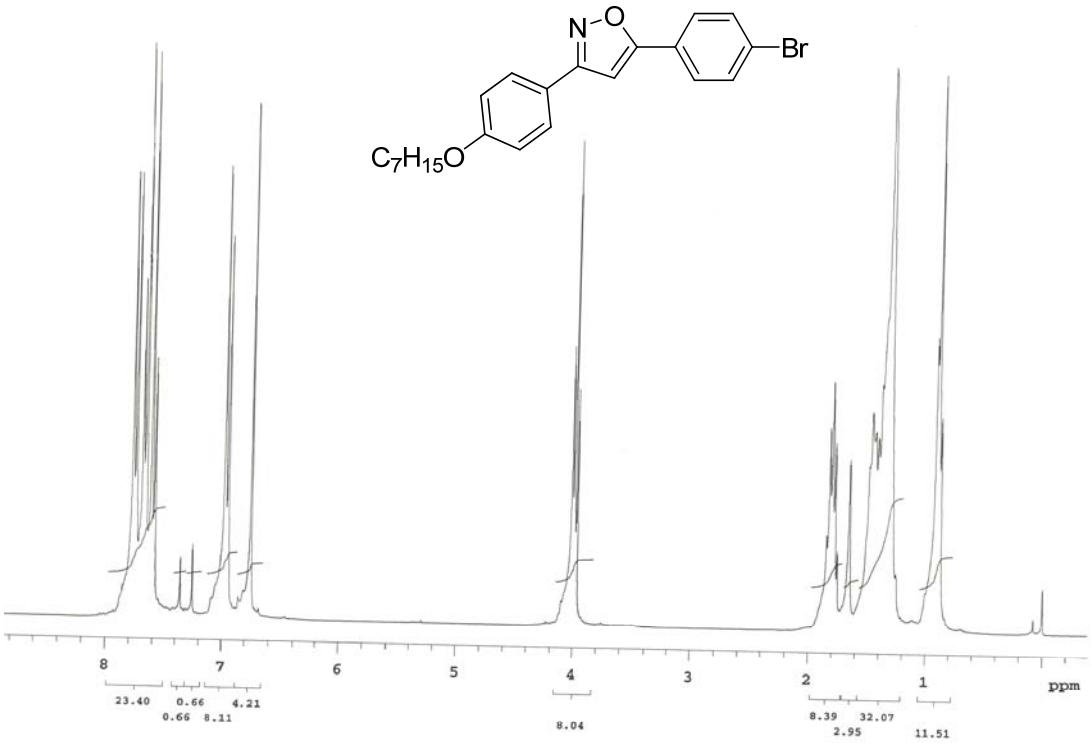


Figura 61: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6a**.

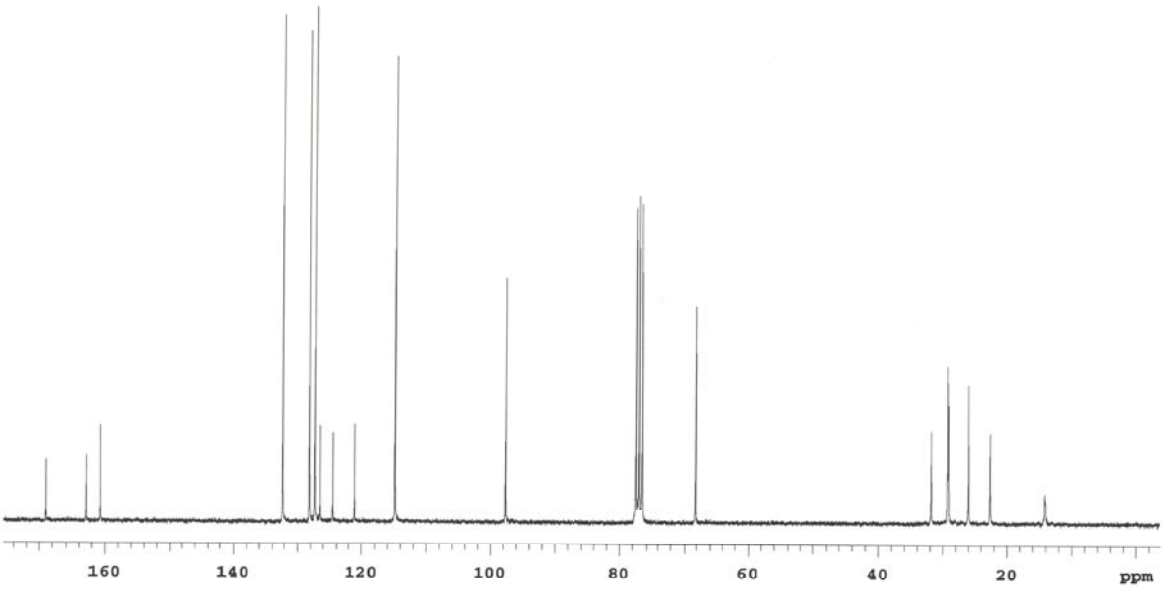


Figura 62: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6a**.

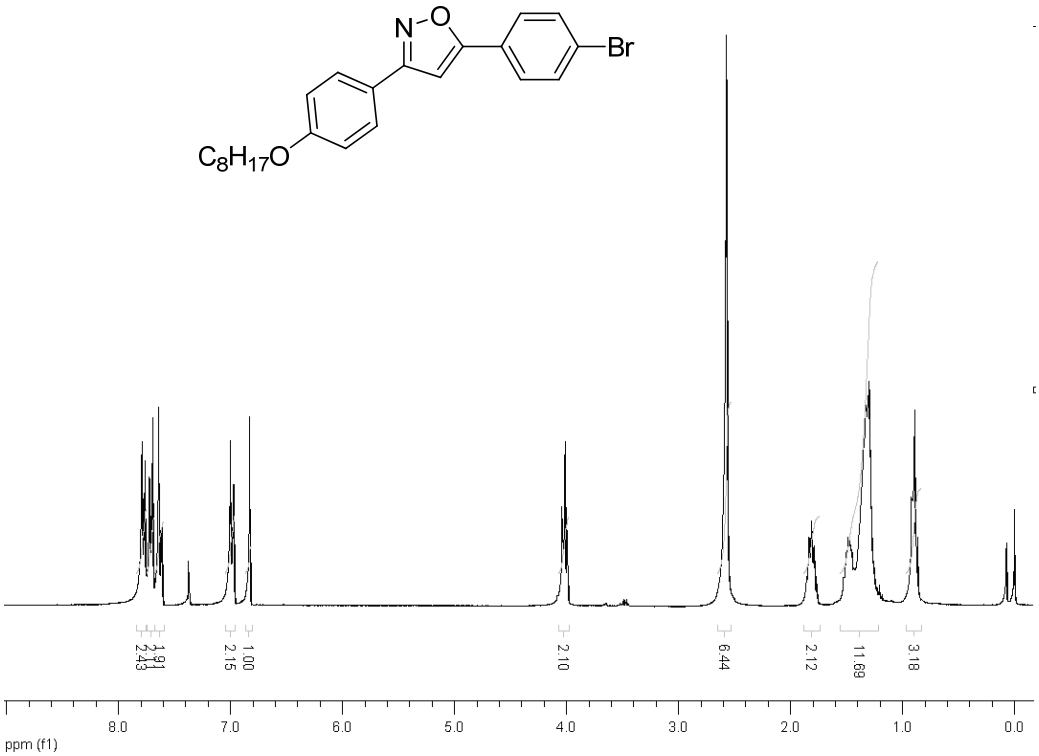


Figura 63: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6b**.

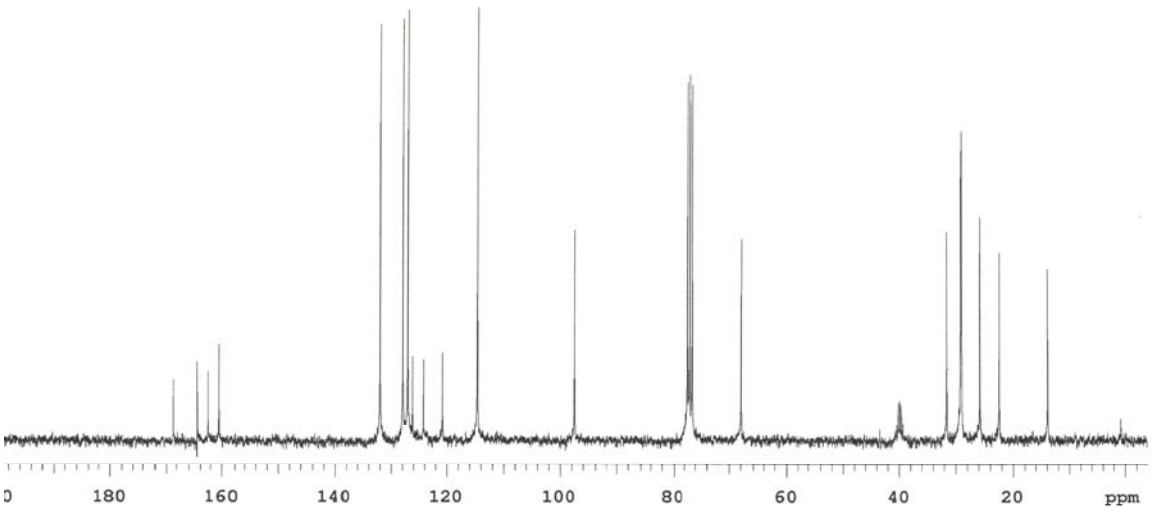


Figura 64: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6b**.

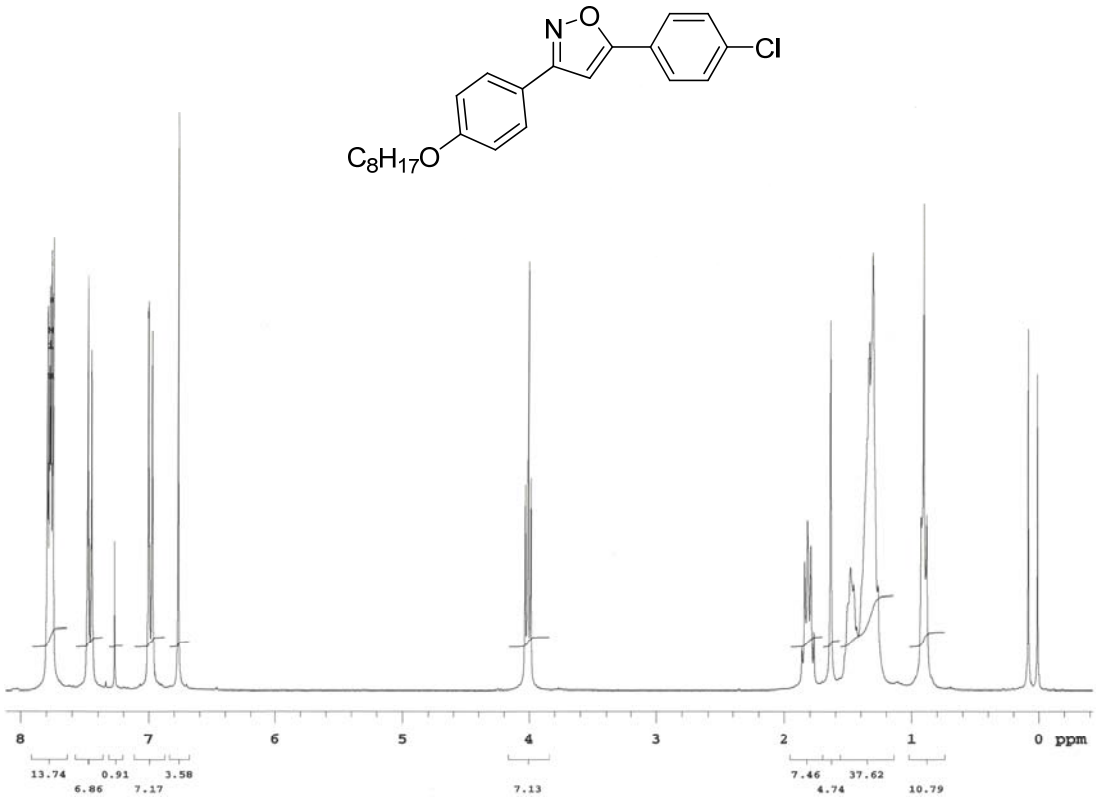


Figura 65: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6c**.

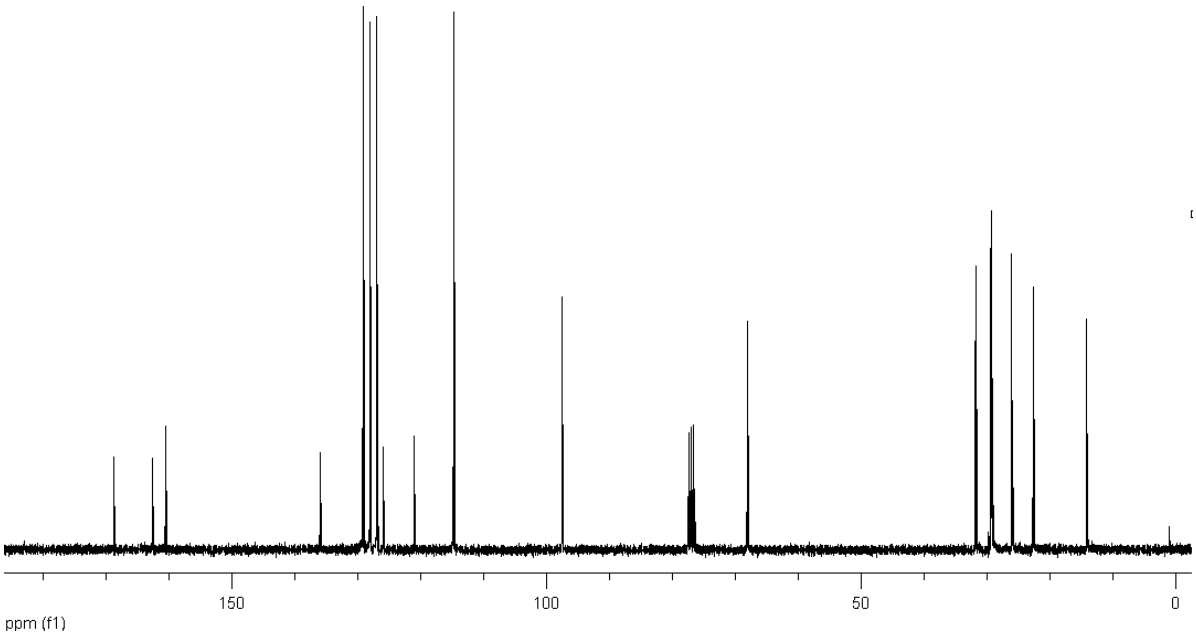


Figura 66: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6c**.

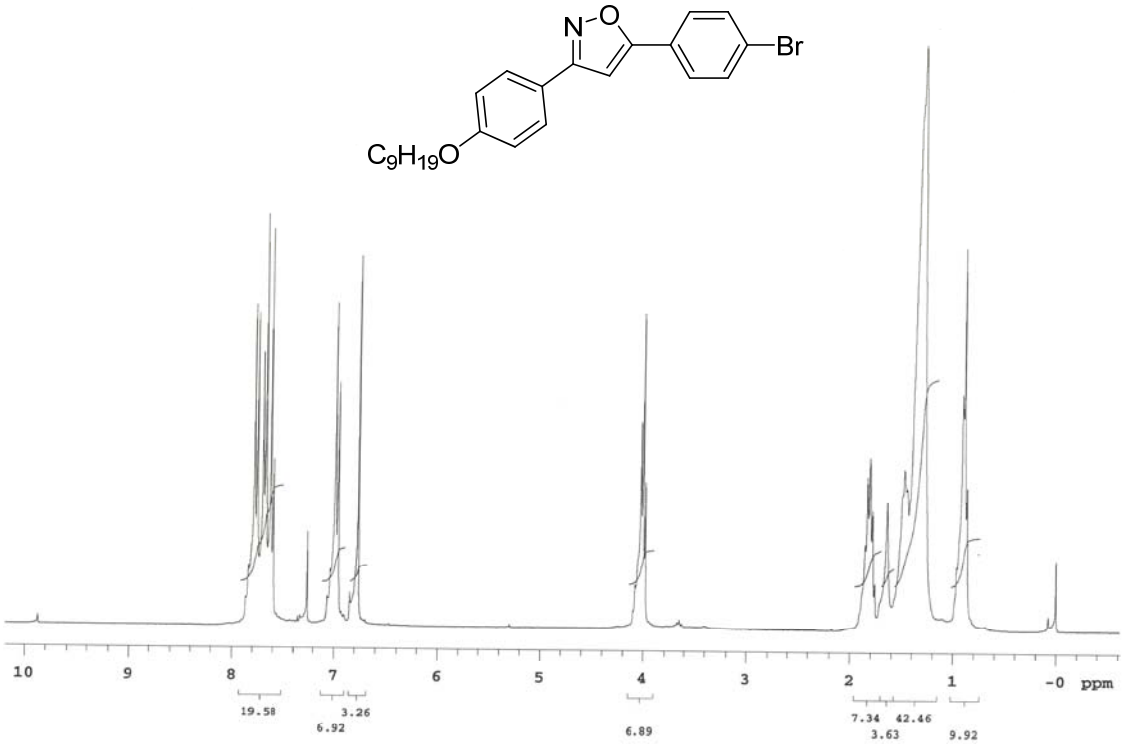


Figura 67: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6e**.

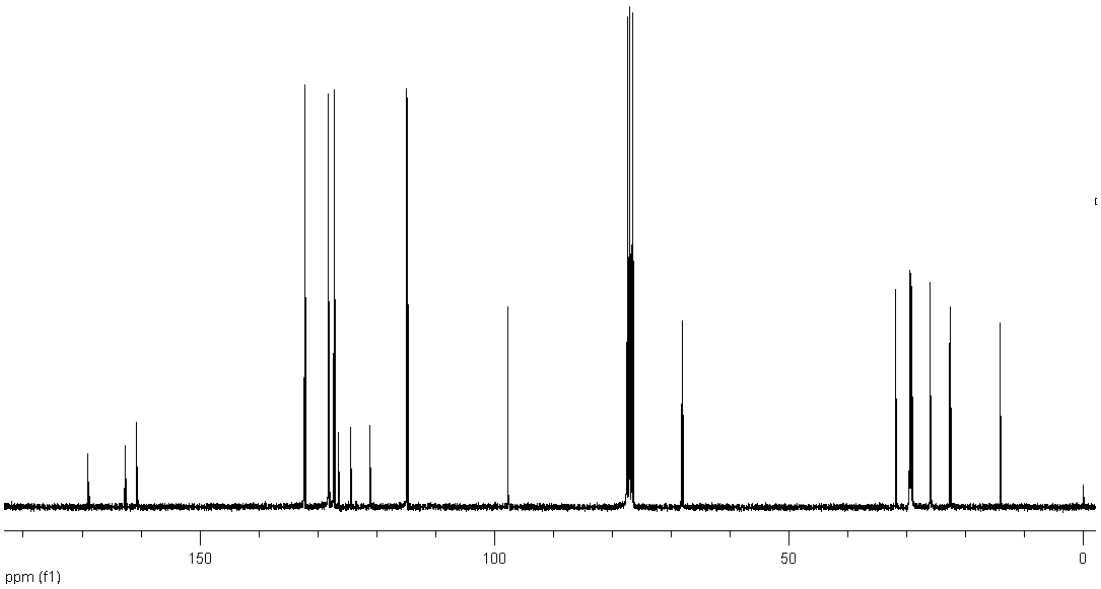


Figura 68: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6e**.

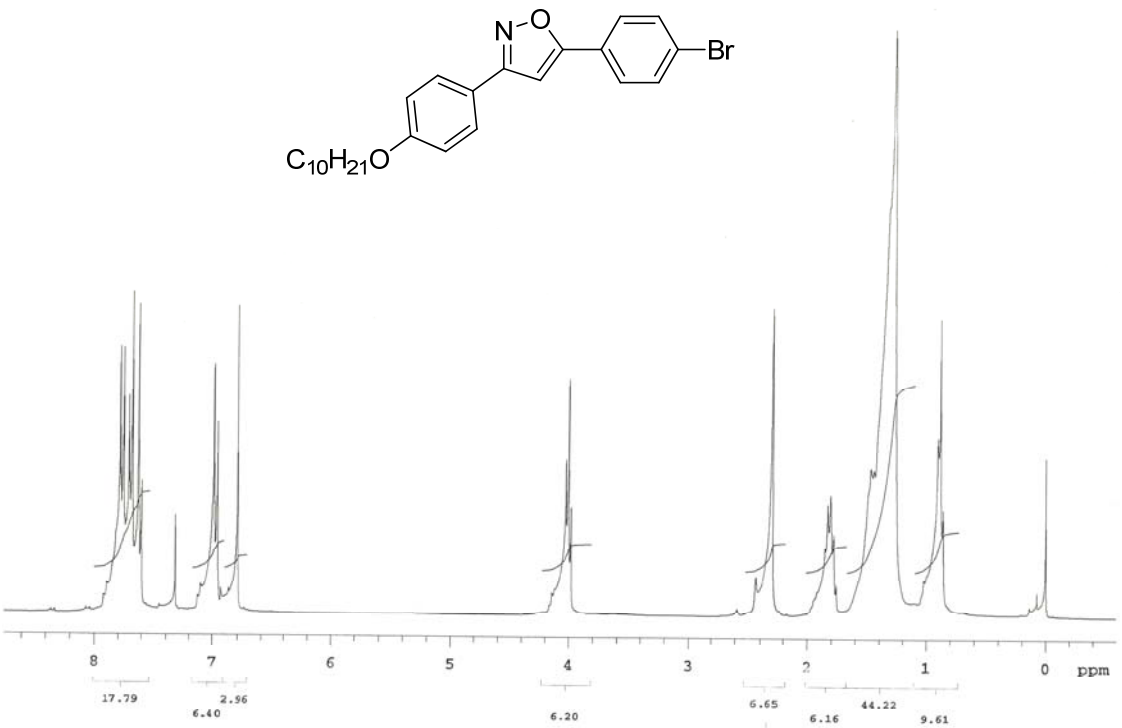


Figura 69: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6f**.

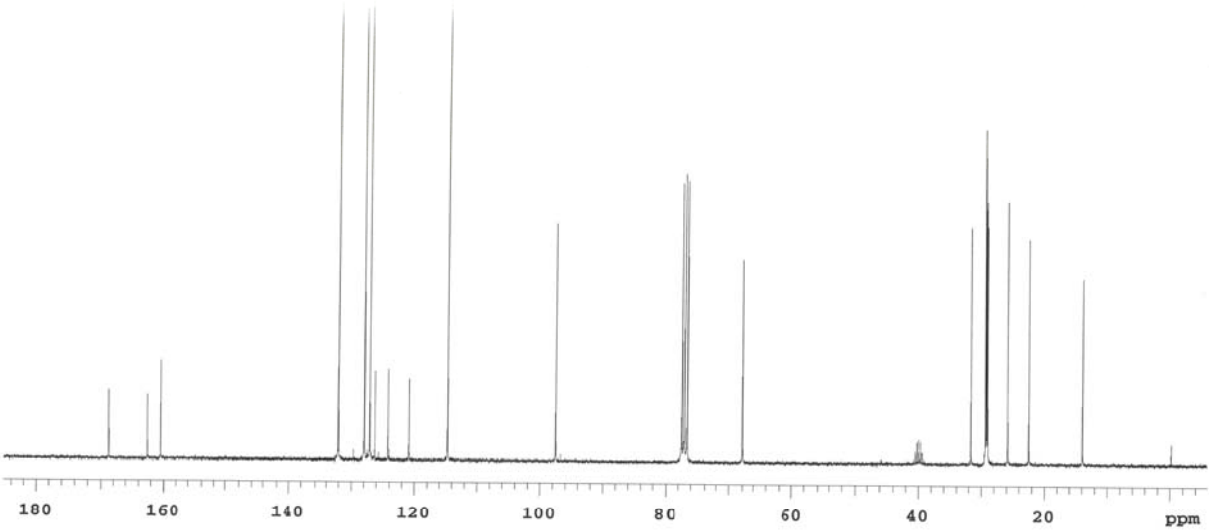


Figura 70: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6f**.

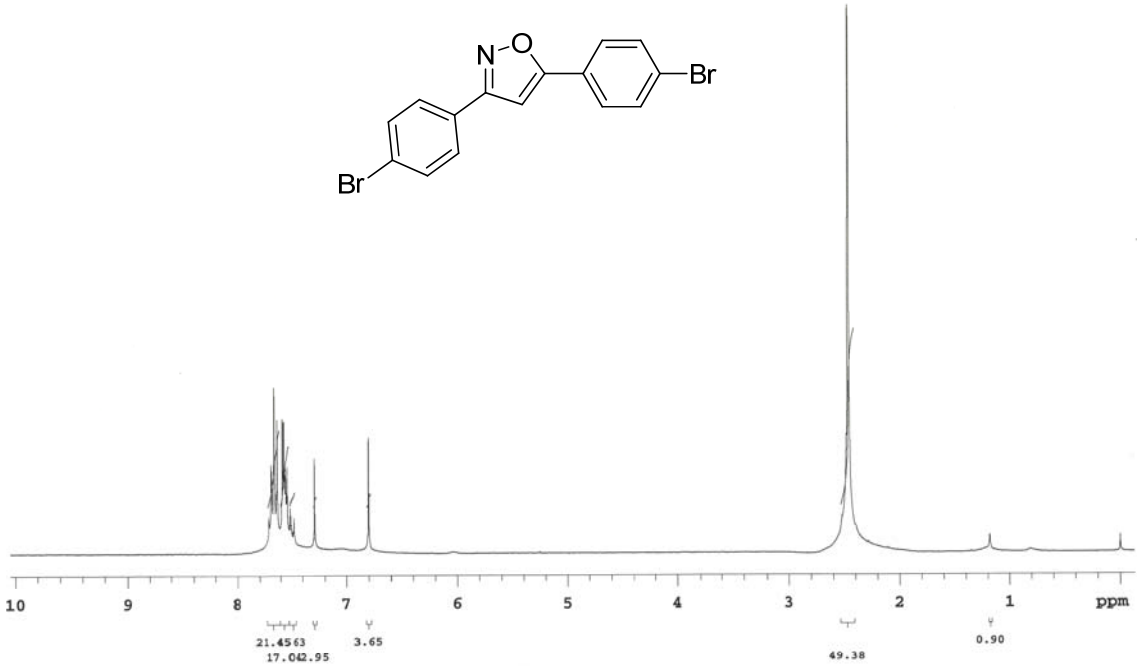


Figura 71: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6g**.

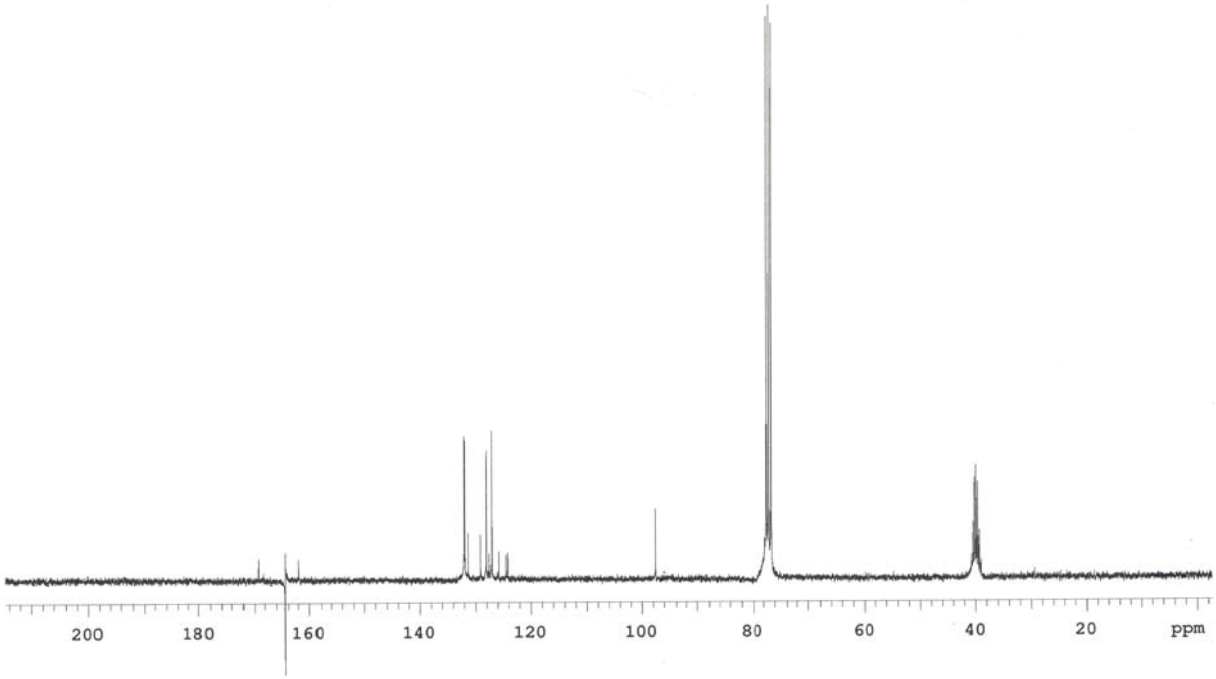


Figura 72: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6g**.

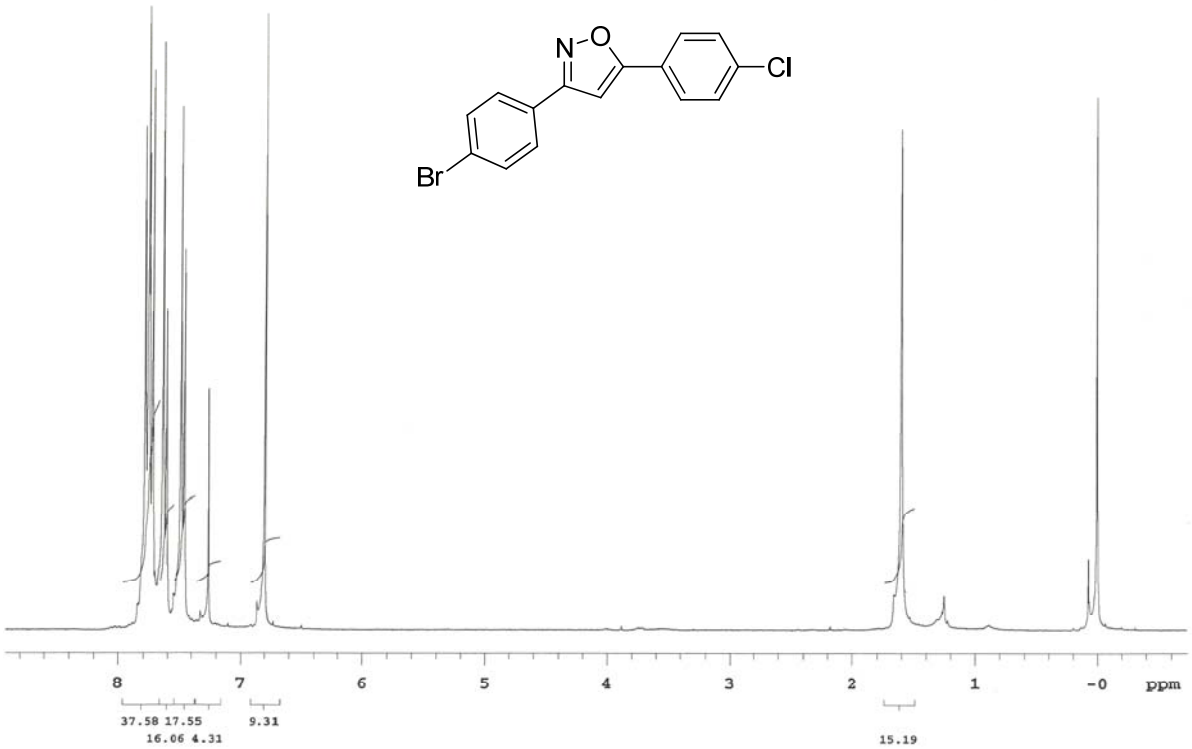


Figura 73: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6h**.

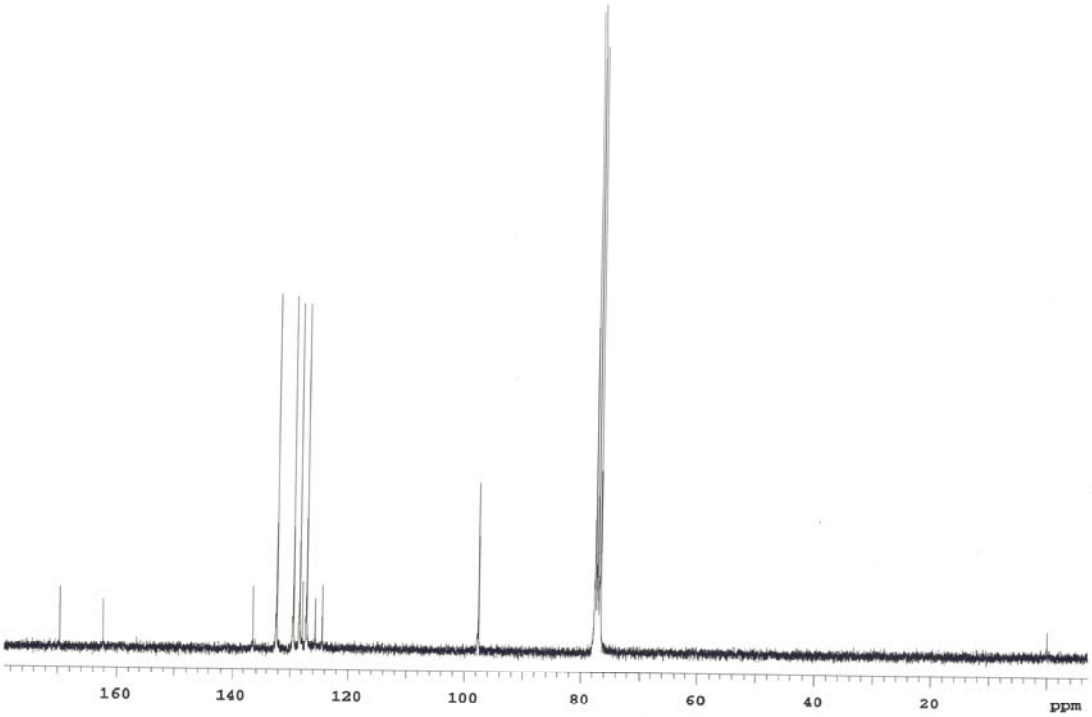


Figura 74: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6h**.

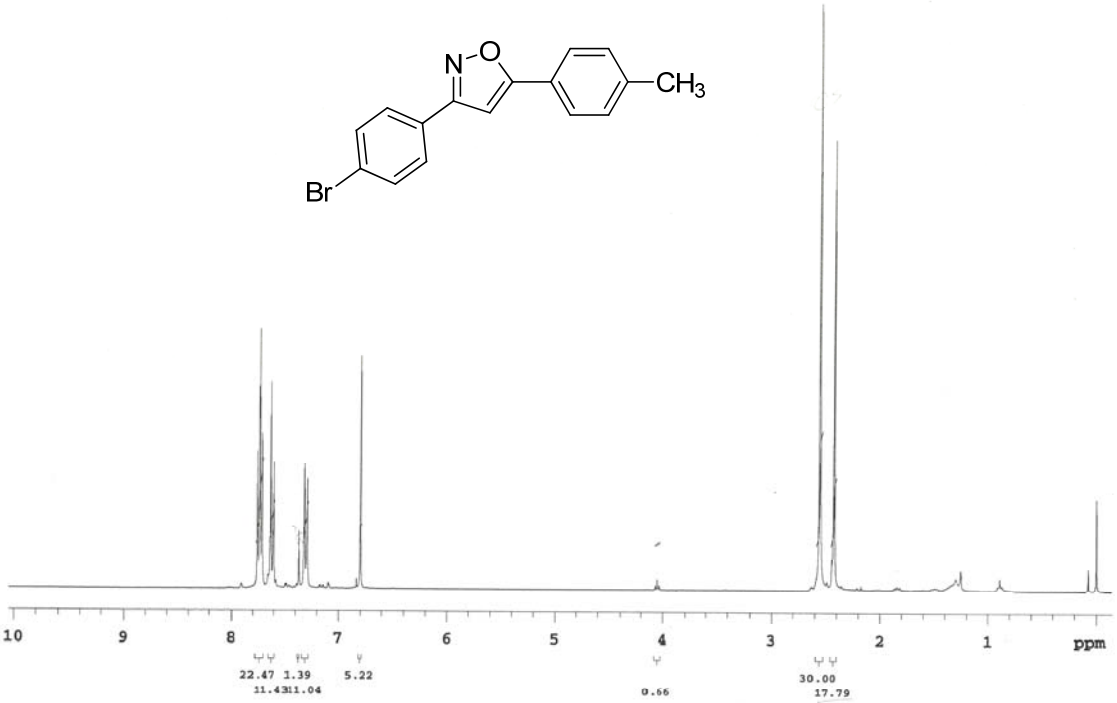


Figura 75: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6i**.

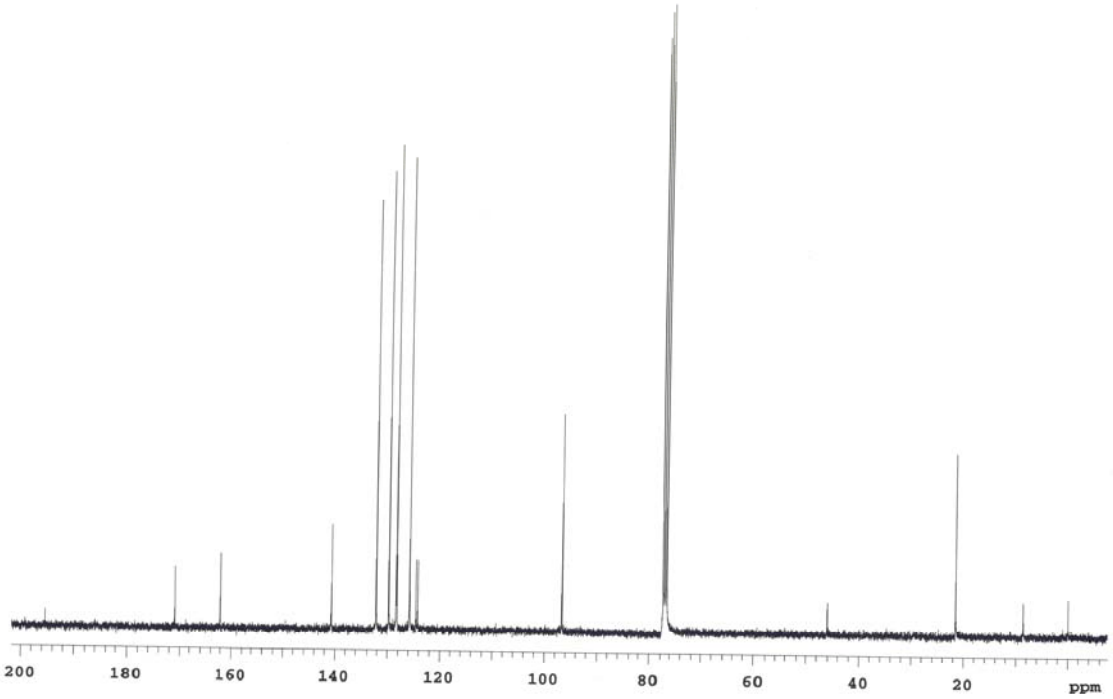


Figura 76: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6i**.

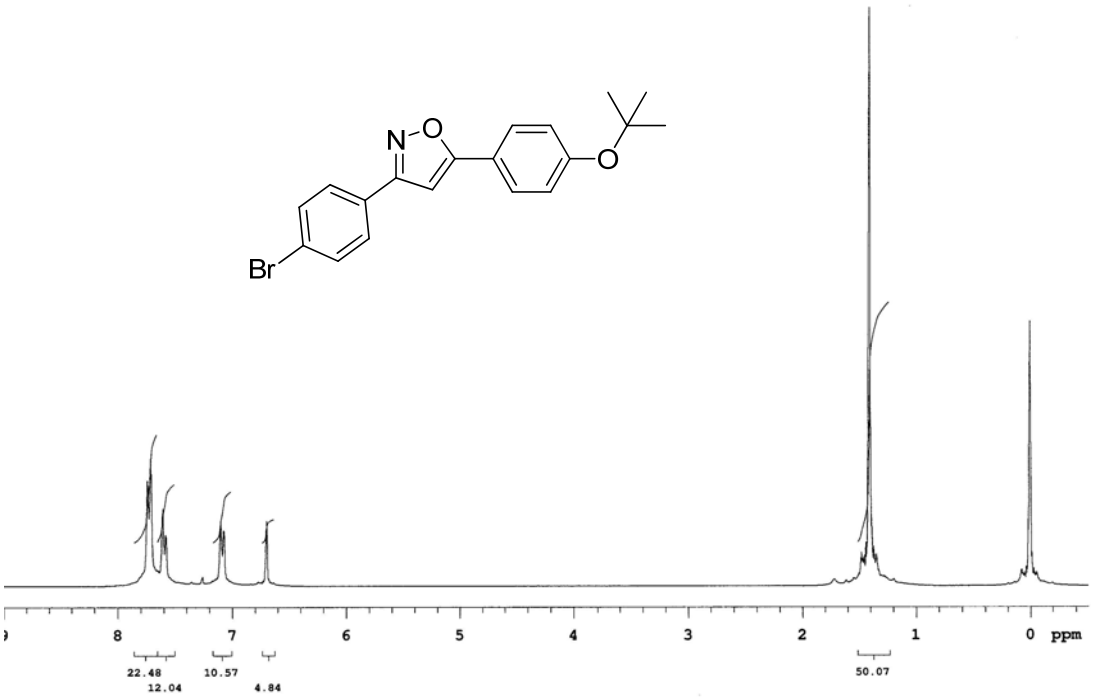


Figura 77: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6j**.

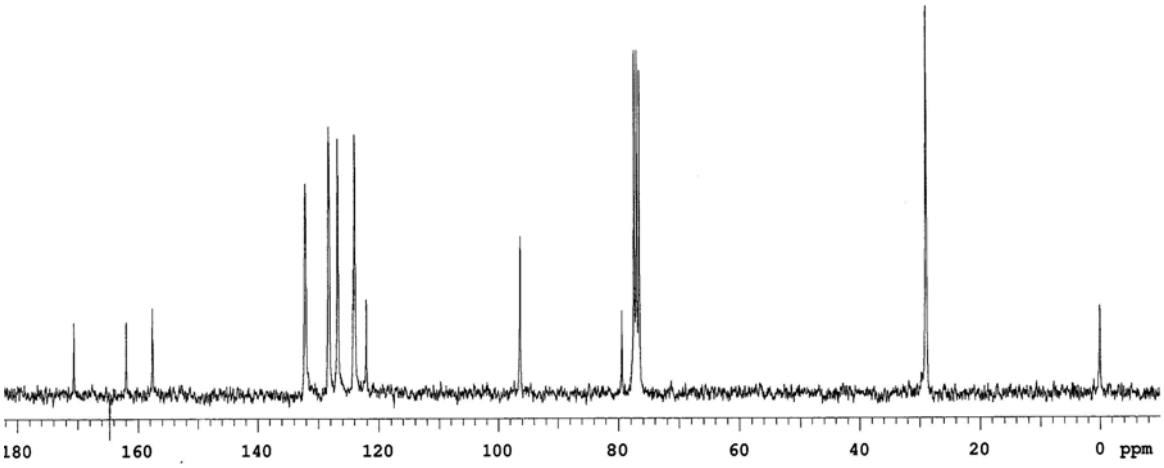


Figura 78: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6j**.

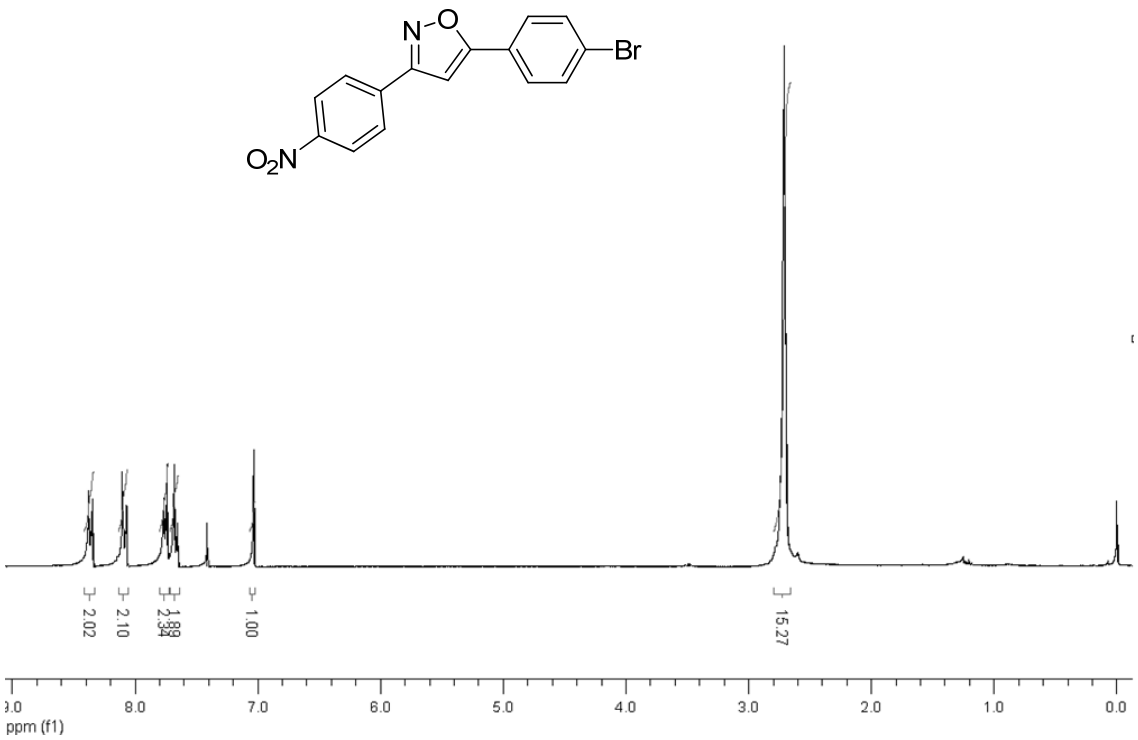


Figura 79: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6k**.

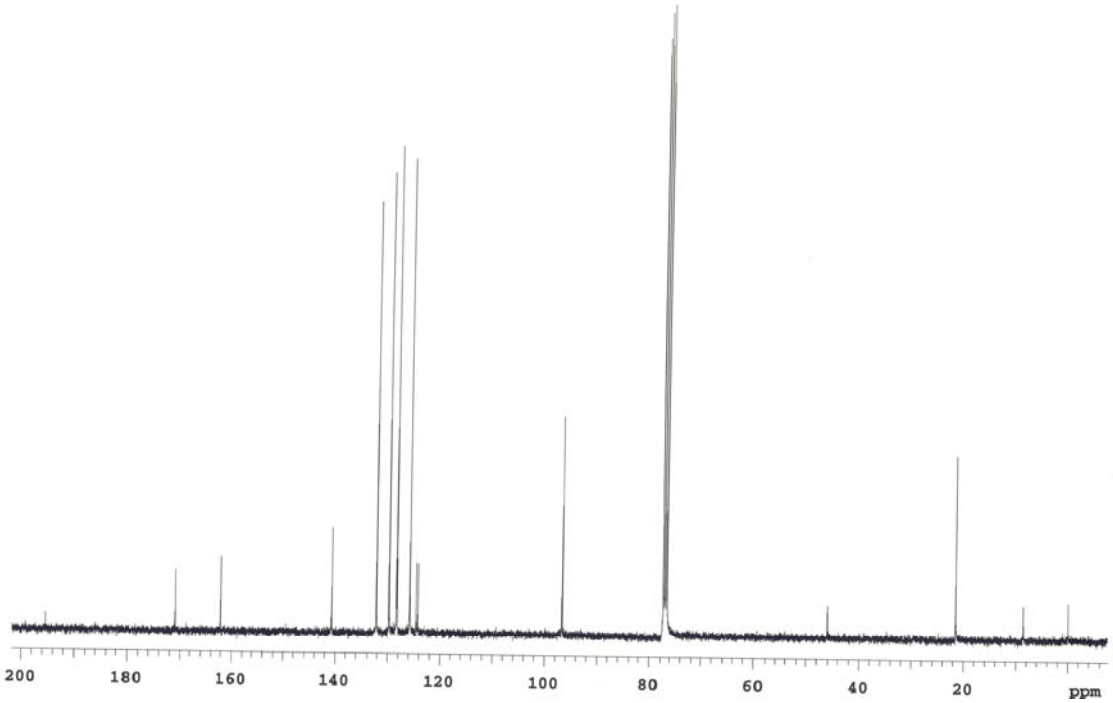


Figura 80: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6k**.

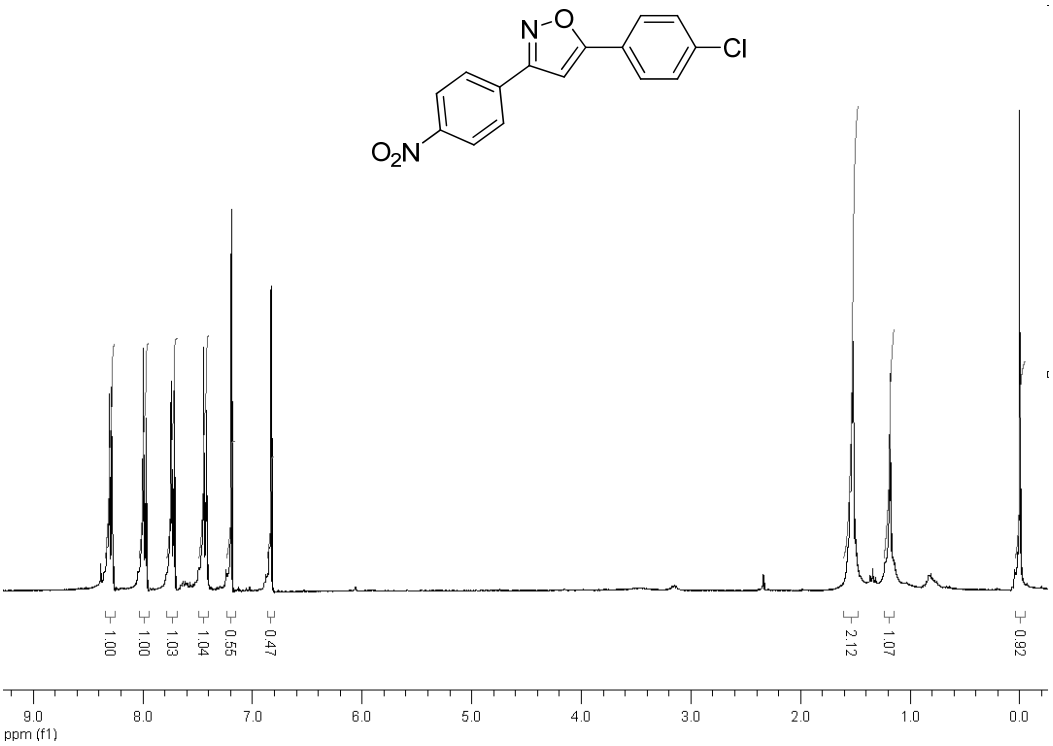


Figura 81: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6l**.

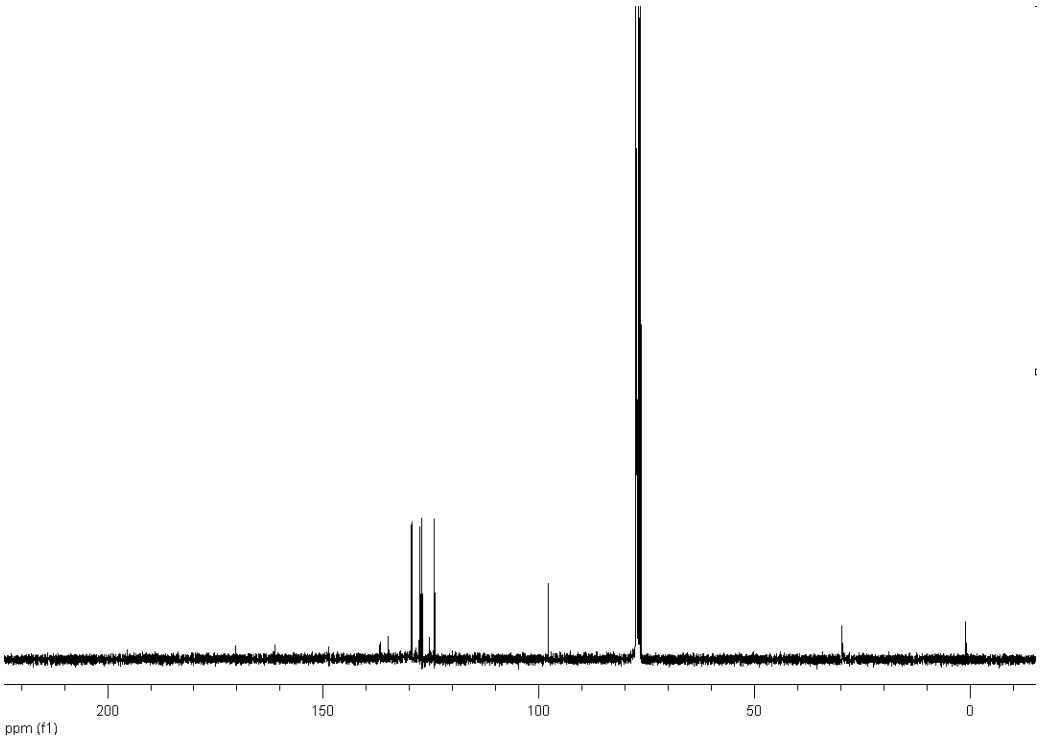


Figura 82: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6l**.

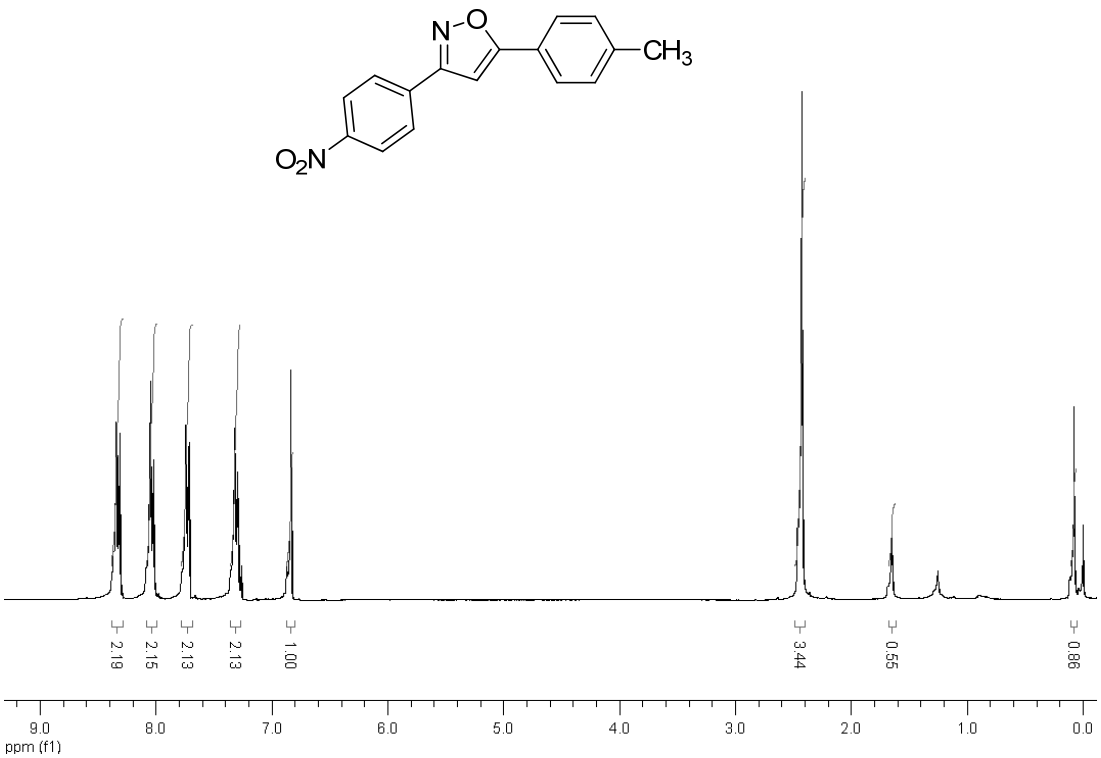


Figura 83: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6m**.

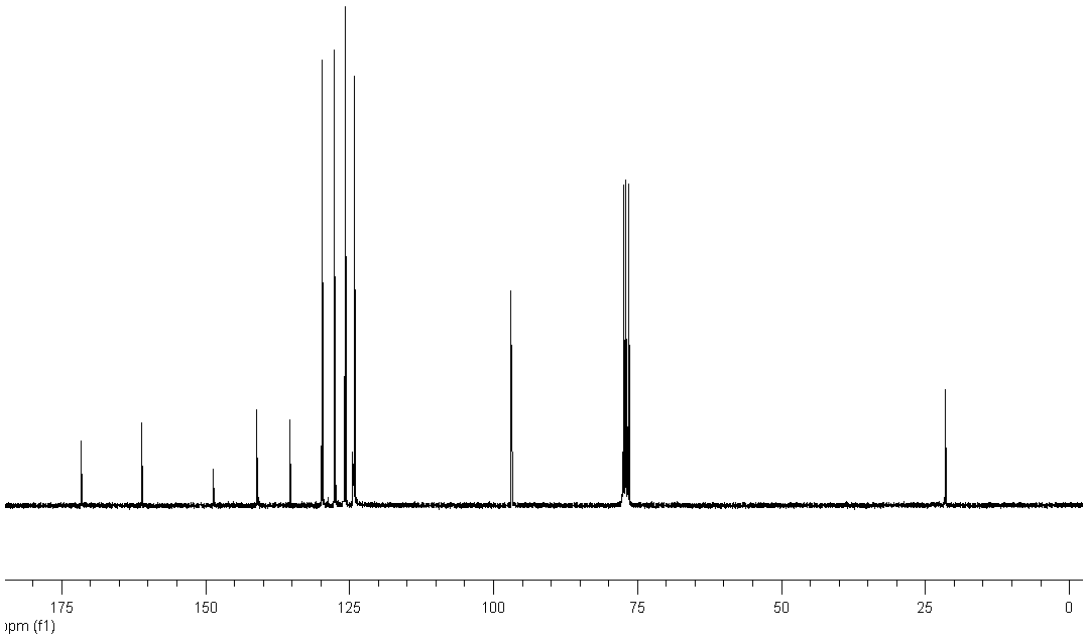


Figura 84: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6m**.

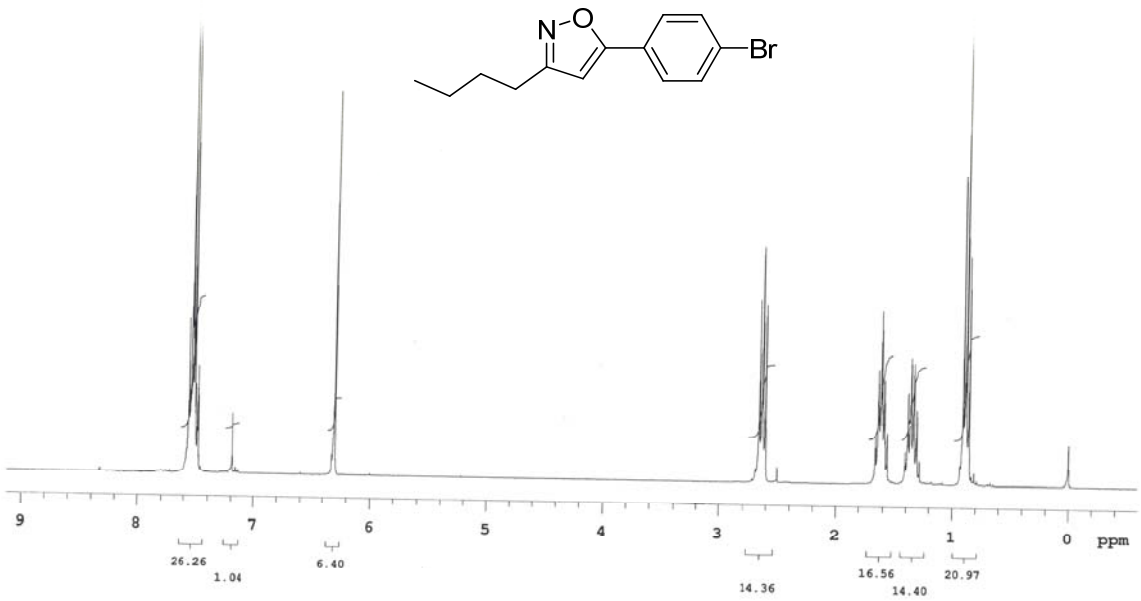


Figura 85: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6n**.

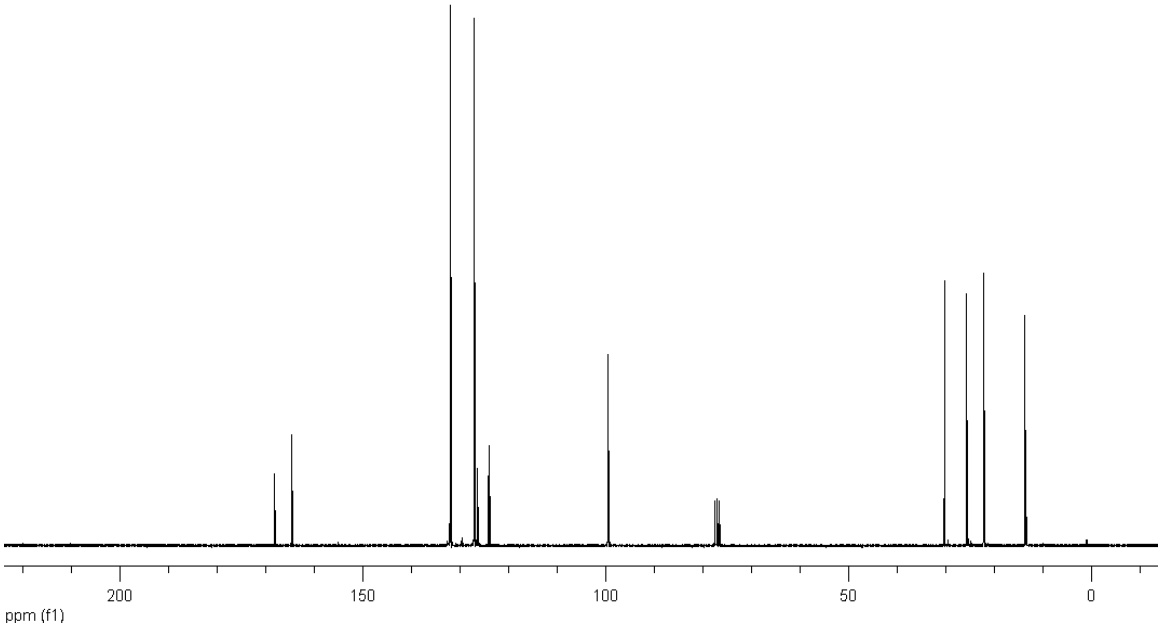


Figura 86: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **6n**.

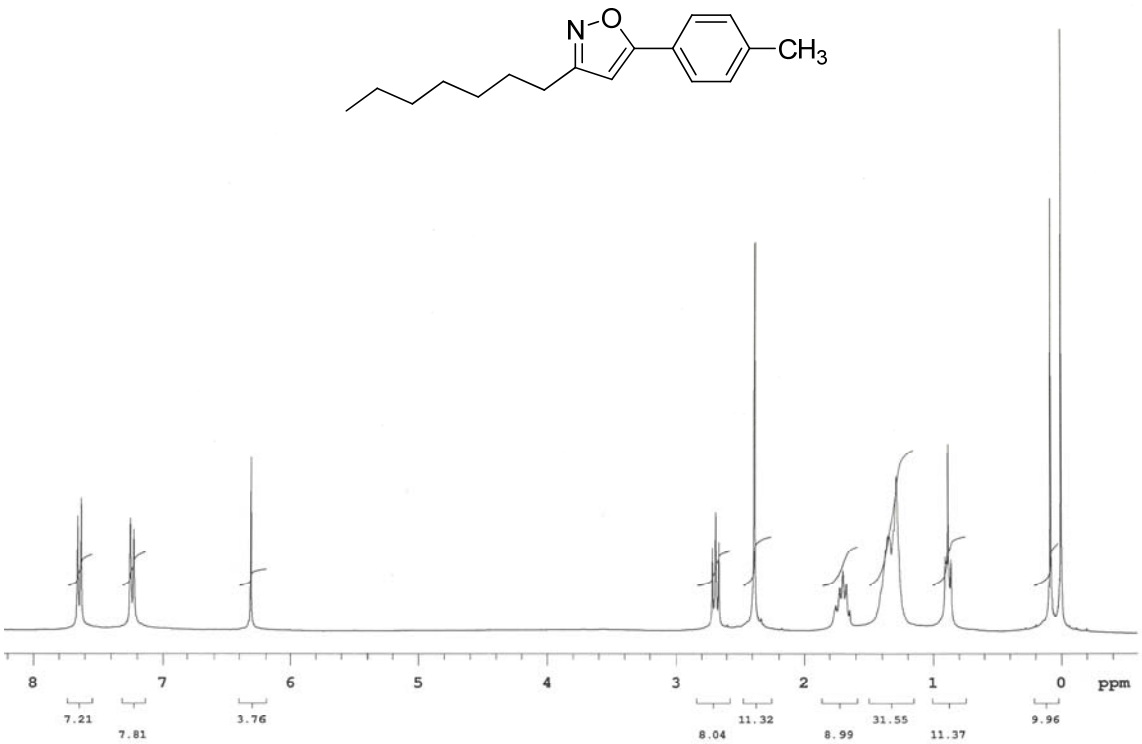


Figura 87: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **6p**.

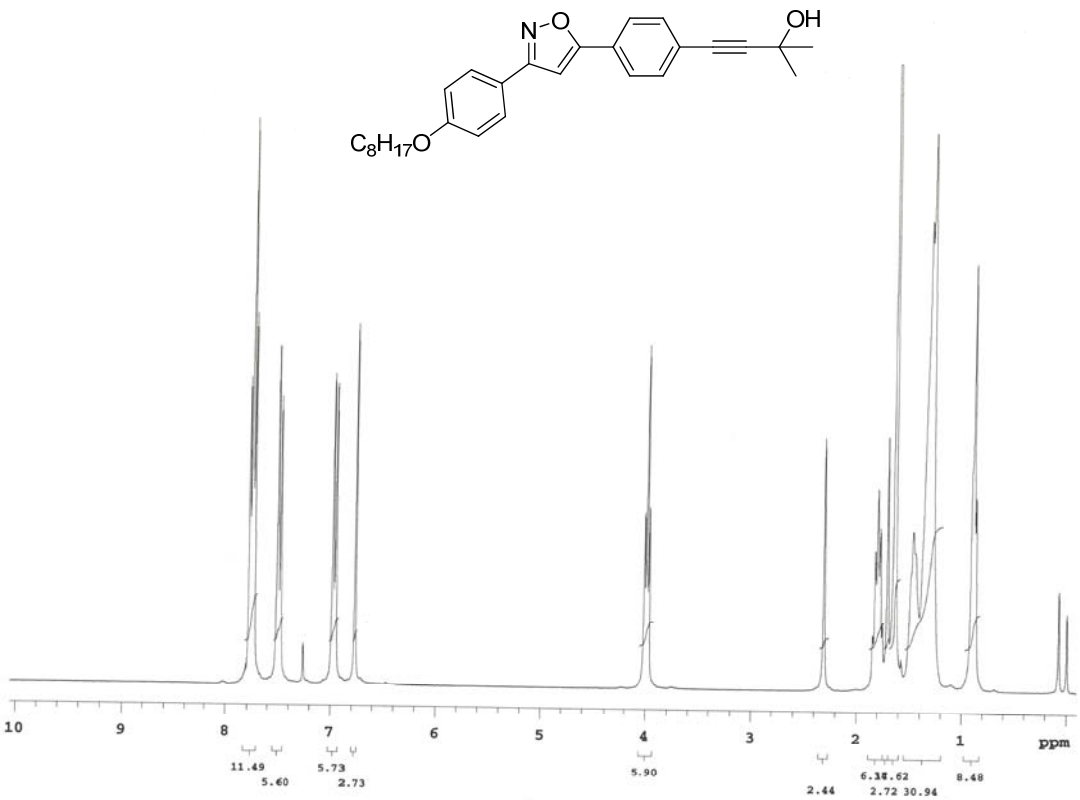


Figura 88: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **7b**.

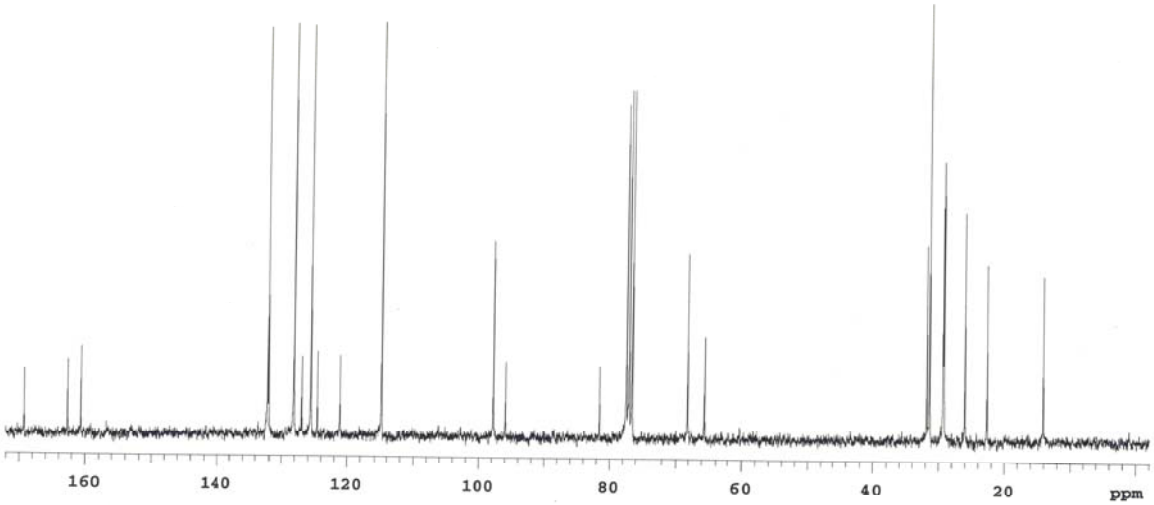


Figura 89: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **7b**.

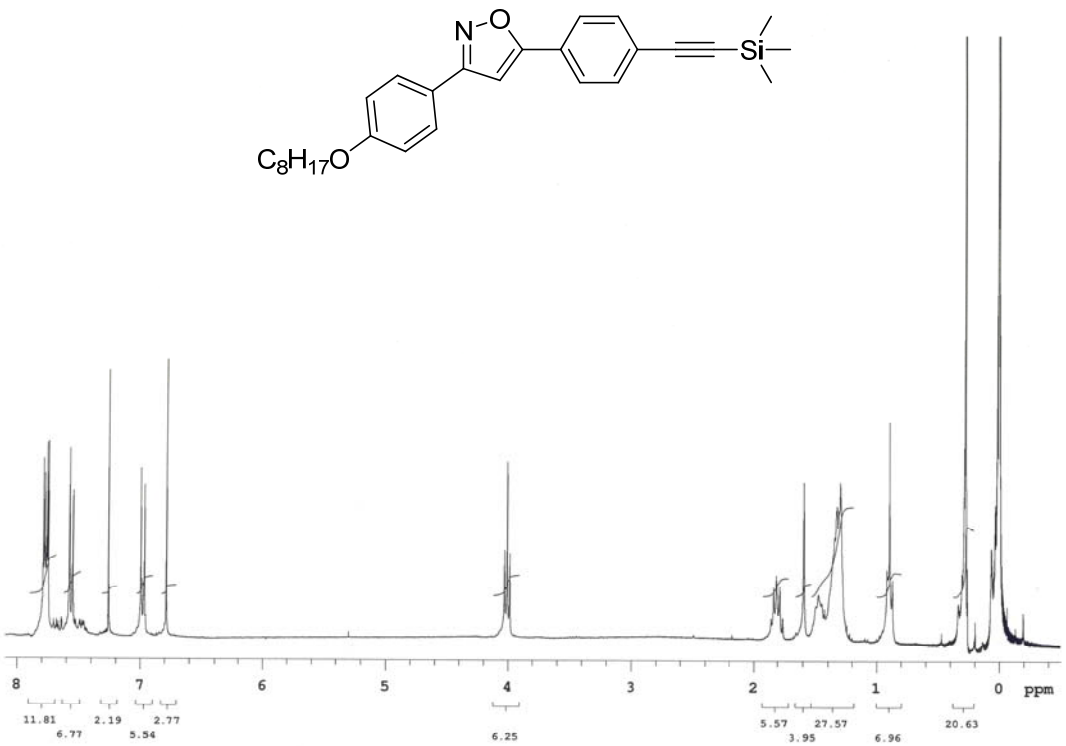


Figura 90: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **8b**.

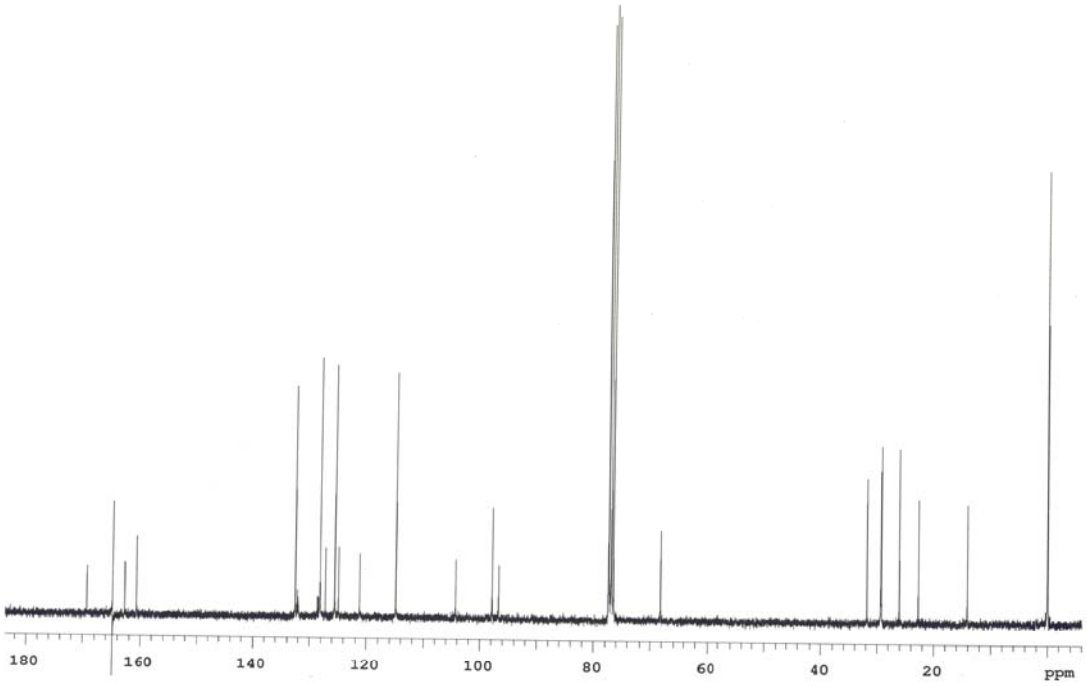


Figura 91: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **8b**.

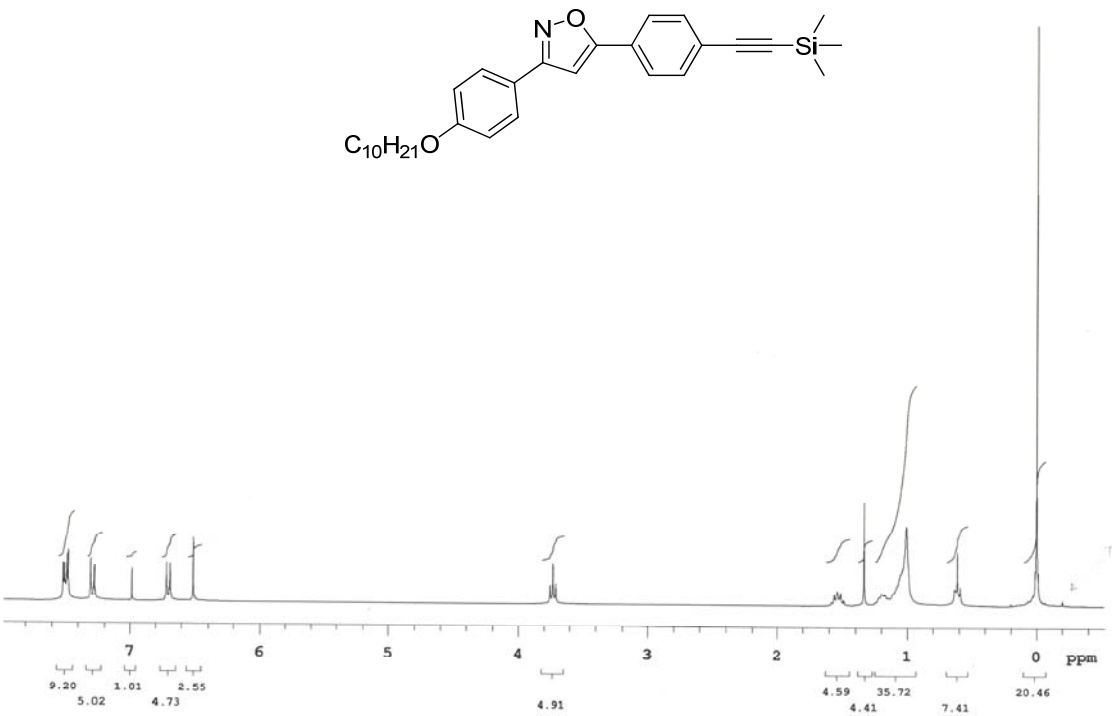


Figura 92: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **8d**.

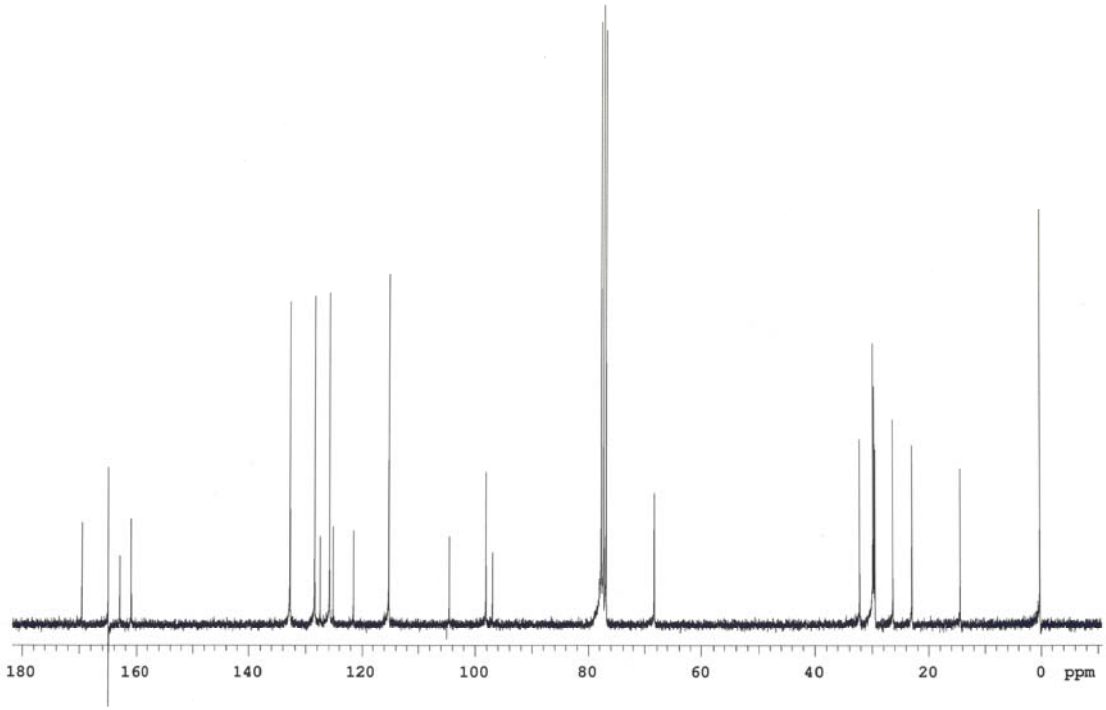


Figura 93: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **8d**.

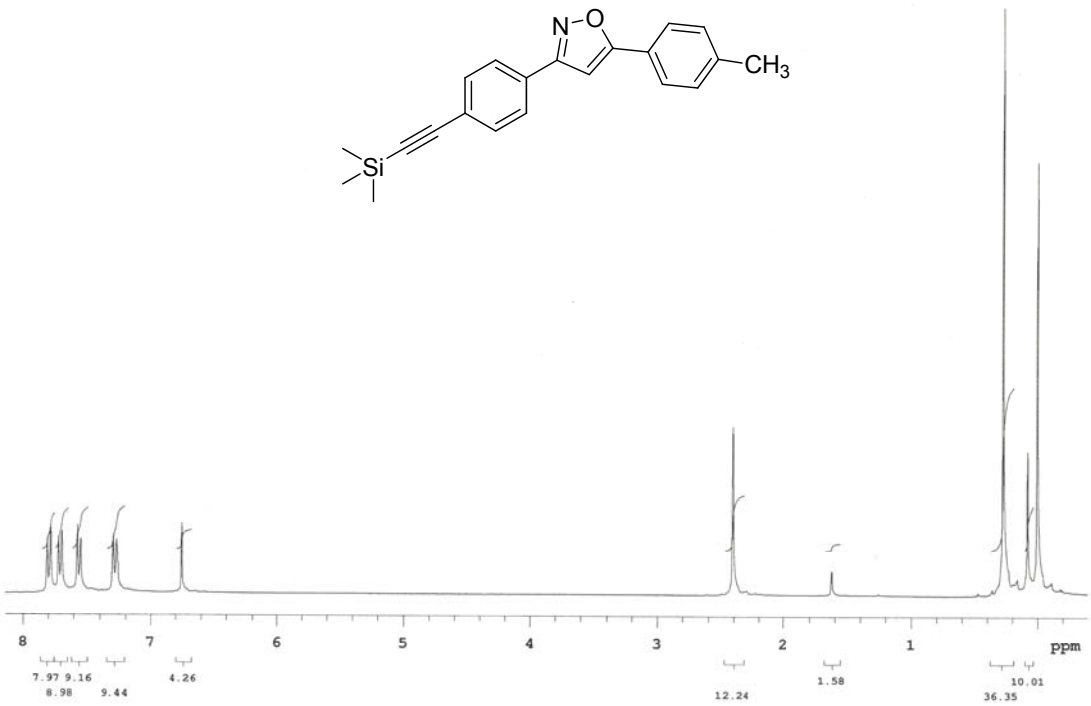


Figura 94: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **8i**.

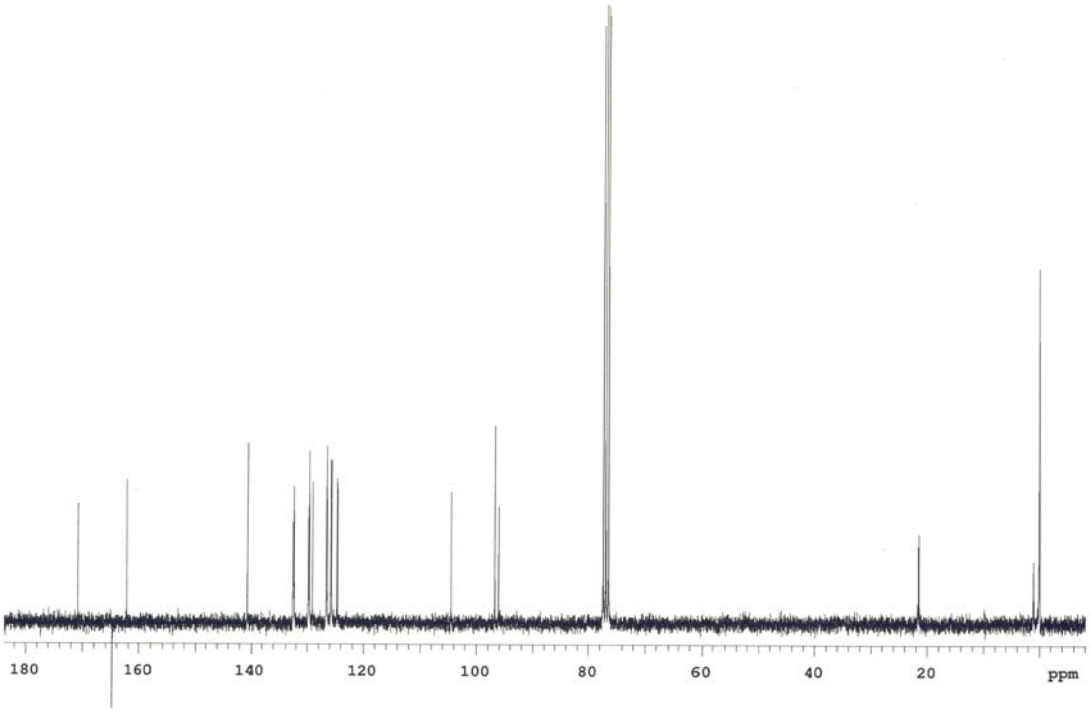


Figura 95: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **8i**.

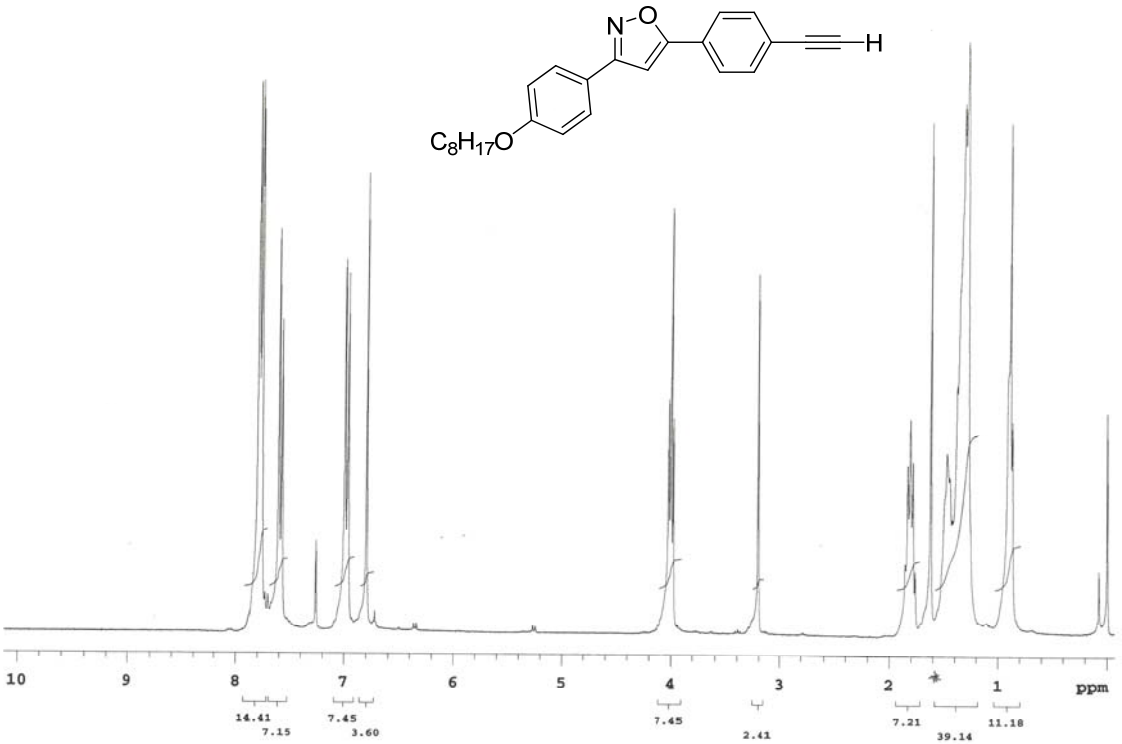


Figura 96: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **9b**.

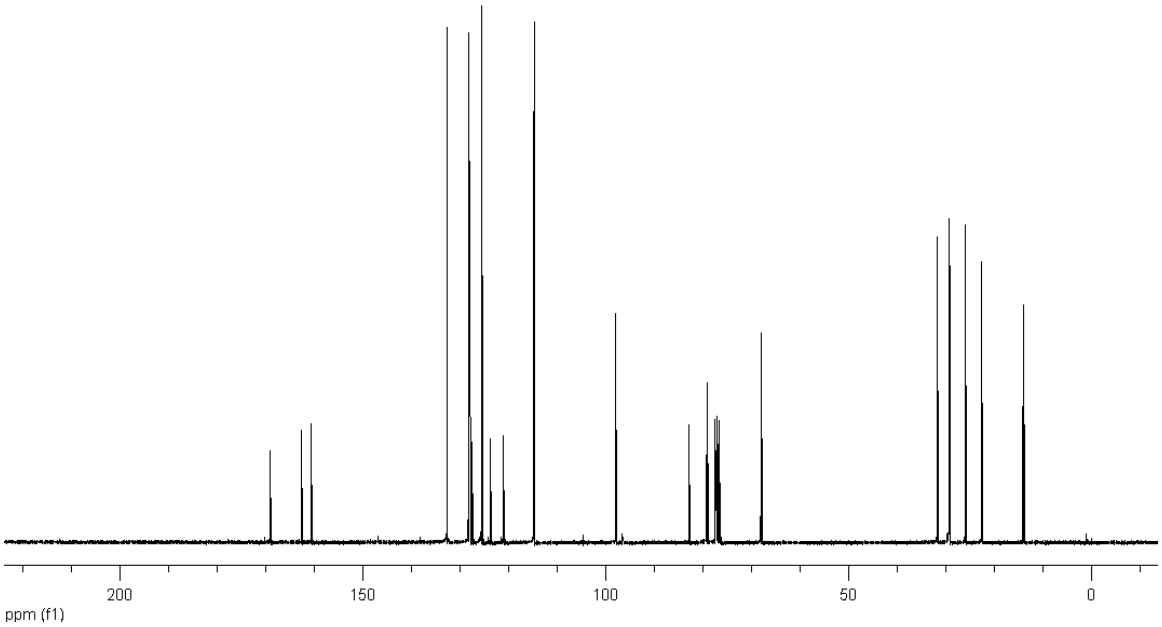


Figura 97: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **9b**.

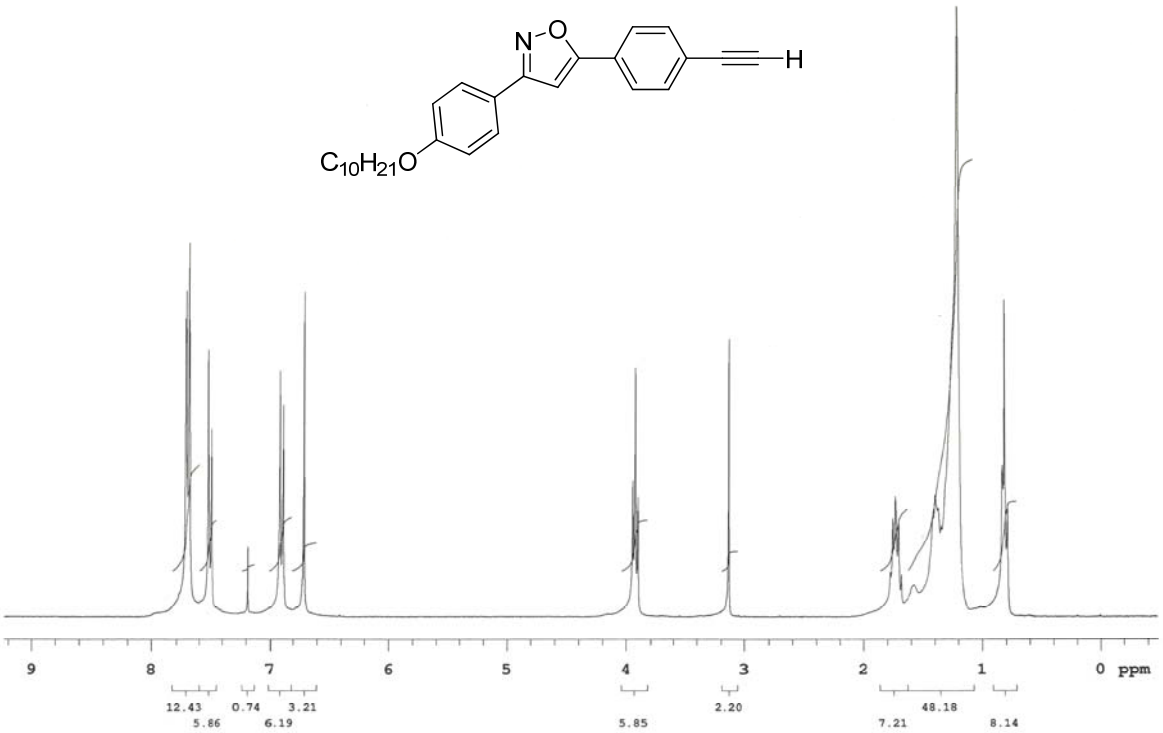


Figura 98: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **9d**.

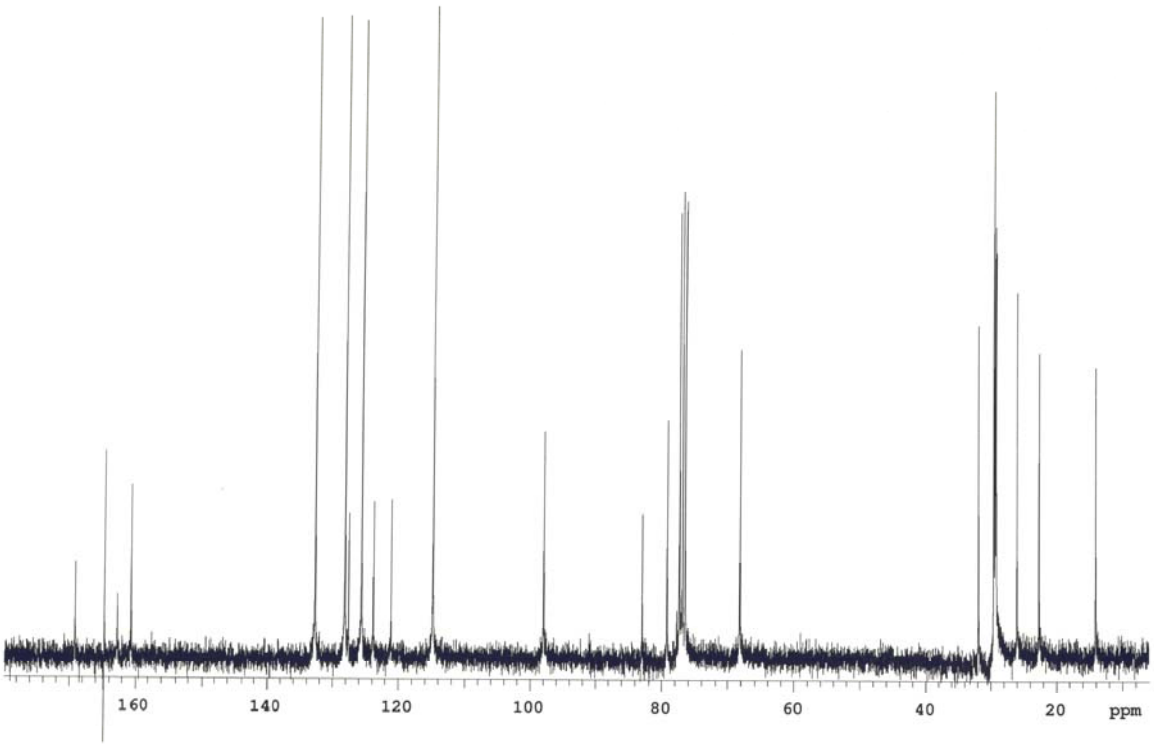


Figura 99: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **9d**.

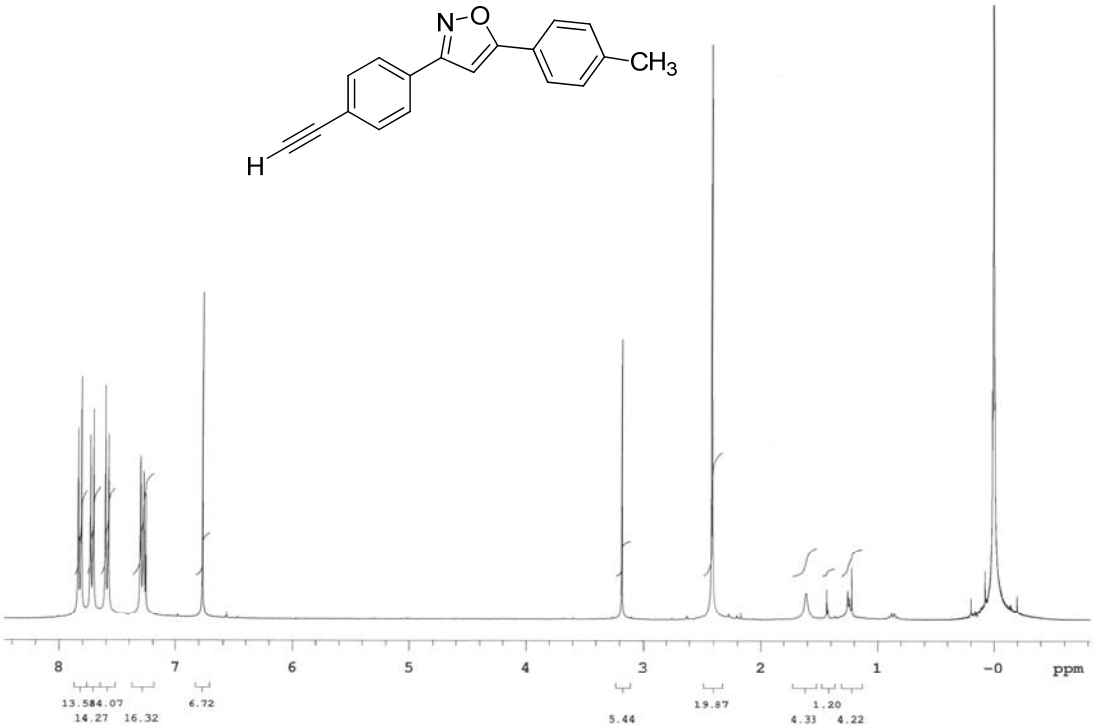


Figura 100: Espectro de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) do composto **9i**.

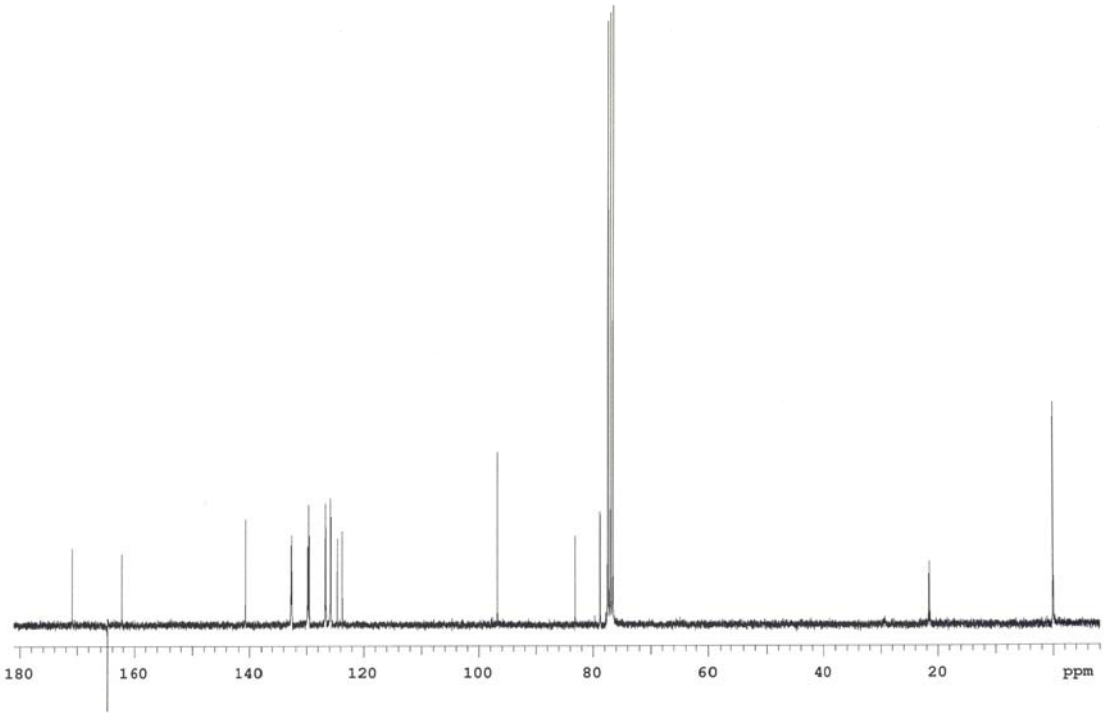


Figura 101: Espectro de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, 75,5 MHz) do composto **9i**.

Termogramas de DSC

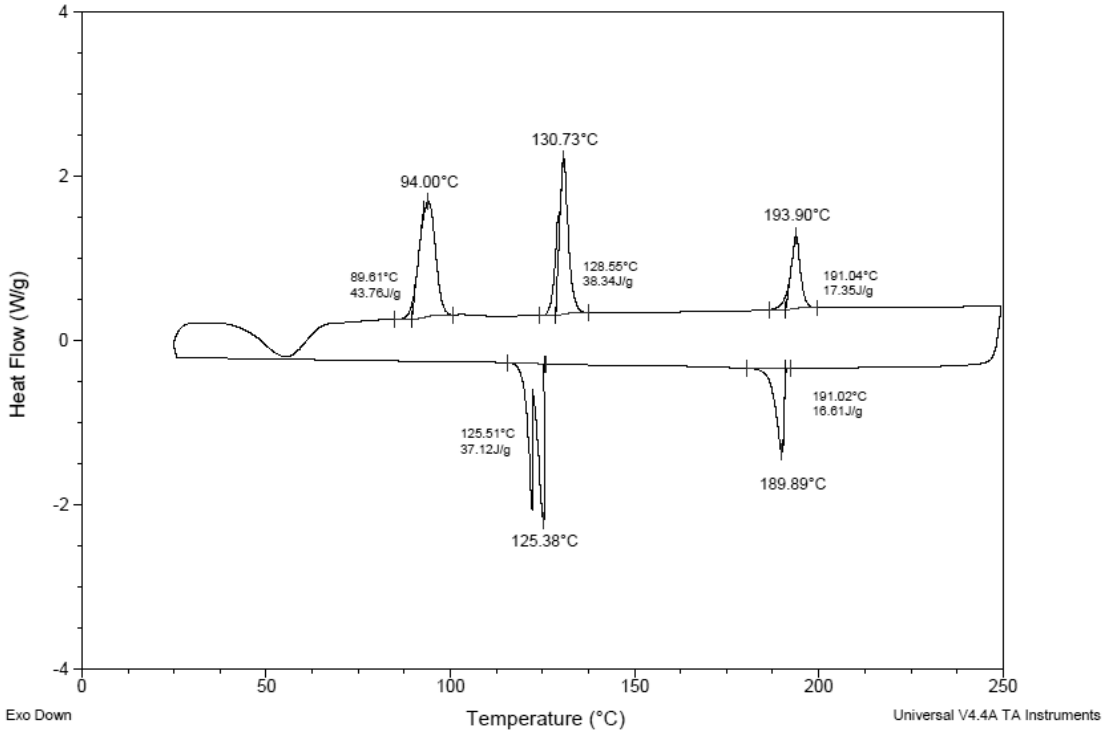


Figura 102: Termograma de DSC do composto **6a**.

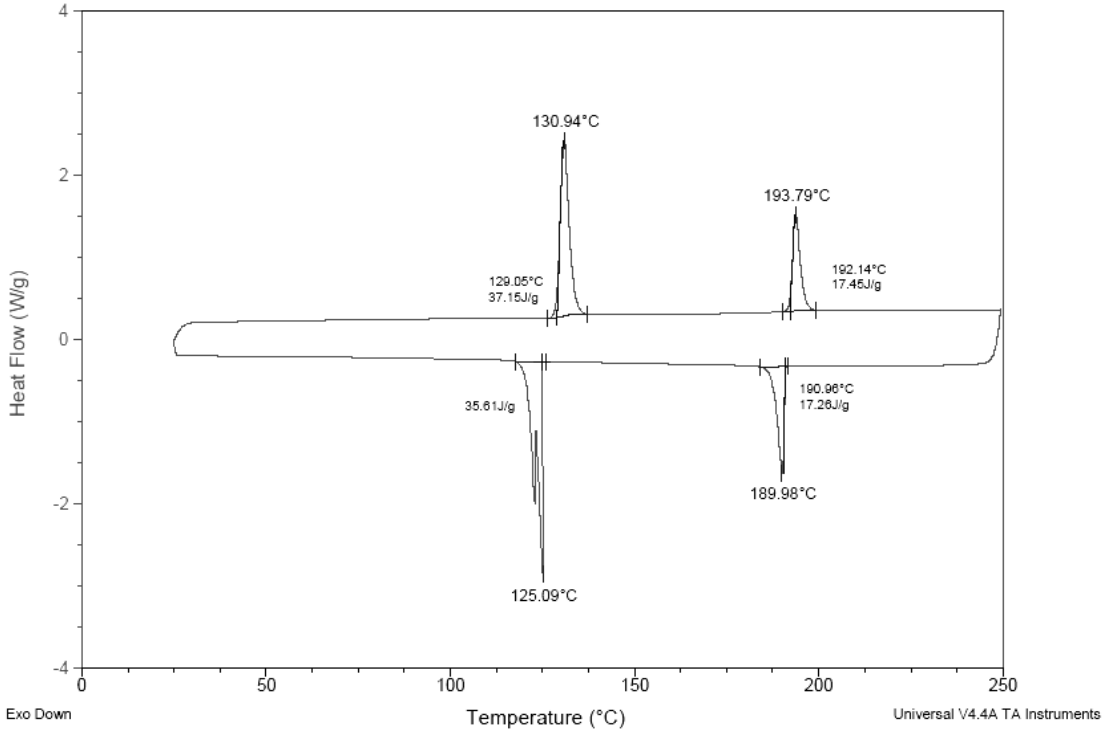


Figura 103: Termograma de DSC do composto **6b**.

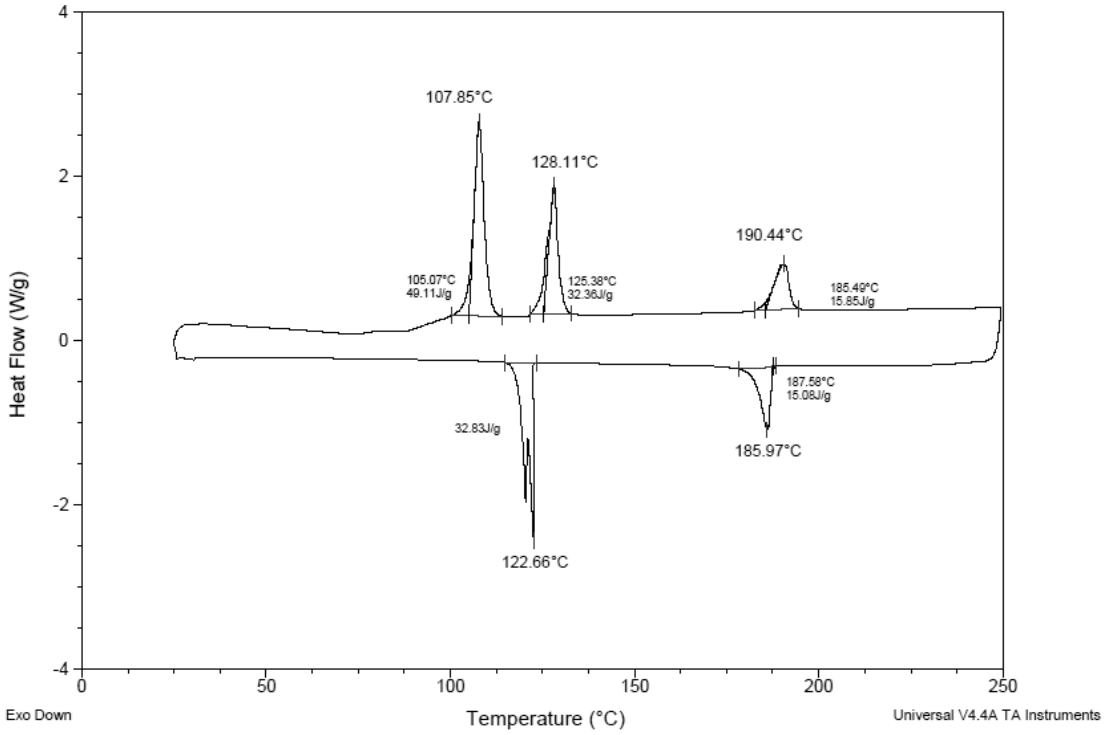


Figura 104: Termograma de DSC do composto **6e**.

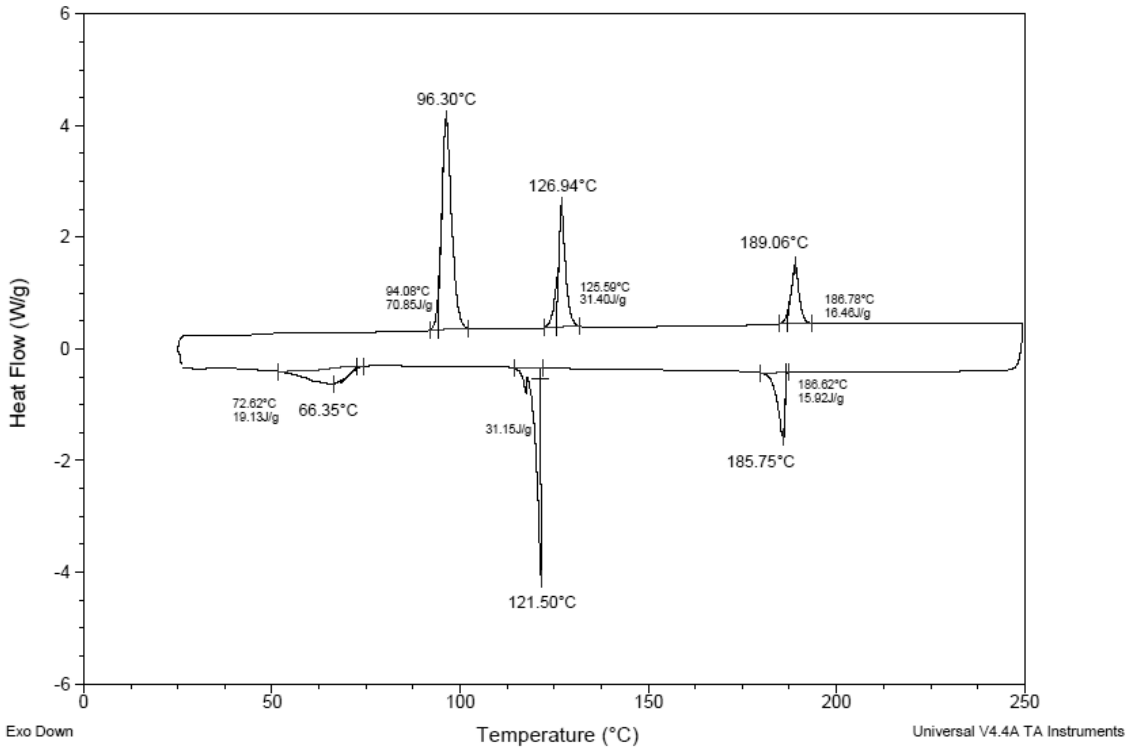


Figura 105: Termograma de DSC do composto **6f**.