



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

**SÍNTESE DE POLIMETACRILATOS, TRIARILAMINAS E
PERILENOS DERIVADOS DE ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS.**

Guilherme Drechsler Vilela

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Setembro de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

Guilherme Drechsler Vilela

**SÍNTESE DE POLIMETACRILATOS, TRIARILAMINAS E PERILENOS
DERIVADOS DE ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS.**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo
Orientador

Porto Alegre, Setembro de 2014

Dura é a estrada que leva até a grandeza.

Mestre Yoda.

AGRADECIMENTOS

Aos professores e funcionários do instituto de química da UFRGS pela colaboração neste trabalho, em especial para a Joyce e o Júlio.

Aos colegas e amigos do laboratório K202. Ao Pedro e à Thaís que me ajudaram enormemente como alunos de iniciação científica; Eric e Sérgio que comigo formaram o grupo de resíduos e manutenção (McGyver) além das conversas em certos momentos; ao Raoní pela parceria de mochilada pela Europa; à Luana e à Rafaela por serem essas pessoas especiais que são; e todos os colegas nestes anos todos, pois cada um tem suas peculiaridades e seu espaço nas minhas memórias.

A todos os “parsas” pela amizade de anos que apesar da menor frequência de encontros se manteve viva com o nosso futebol, churrascos, ou simplesmente com uma conversa casual (cafezinho).

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 Adriano L. Monteiro, José Eduardo e Olga M. Ritter pelas sugestões na banca do exame de qualificação.

Ao professor Stephen M. Kelly pela oportunidade de trabalhar em uma instituição renomada mundialmente, ao Stuart, ao Murali e ao Fei pela ajuda no laboratório em terras distantes; à turma do almoço na Staff House: Alberto, Beppe, Tirma, Anna, Ester, Julia, Zhara; e a todos que fizeram da minha experiência no exterior não apenas um grande crescimento profissional, mas também um enorme crescimento como pessoa.

Ao professor Aloir Merlo por, nestes oito anos de convivência, ser mais que um orientador; soube me apoiar quando estava confuso, pressionar quando acomodado e ensinar, não apenas química, mas ensinar lições de vida. Obrigado eterno mestre.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE ESQUEMAS	XII
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XV
TRABALHOS QUE COMPÕEM ESTA TESE	XVII
1. <i>TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS</i>	XVII
2. <i>ARTIGOS PUBLICADOS</i>	XVIII
OBJETIVOS	1
INTRODUÇÃO	2
1. <i>ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS</i>	3
2. <i>CRISTAIS LÍQUIDOS</i>	4
3. <i>MATERIAIS ORGÂNICOS ELETRÔNICOS</i>	16
4. <i>REAÇÕES DE PREPARAÇÃO DE ISOXAZOLINAS, ISOXAZÓIS E TRIARILAMINAS</i>	19
RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5. <i>SÍNTESE DE POLÍMERO LÍQUIDO-CRISTALINO DERIVADO DO NÚCLEO ISOXAZOL 3,5-DISSUBSTITUÍDO</i>	27
6. <i>USO DA REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE BÜCHWALD-HARTWIG NA SÍNTESE DE TRIARIAMINAS</i>	47
7. <i>ACOPLAMENTO DE DERIVADOS ISOXAZOL E ISOXAZOLINA AO PERILENO</i>	62
8. <i>SÍNTESE DE ISOXAZÓIS MONO-, DI- E TRISSUBSTITUIDO POR MEIO DA CICLOADIÇÃO CATALISADA POR CUI</i>	76
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	80
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	83
Síntese das oximas (2a-b)	83
Síntese das 3,5-isoxazolininas (4a-c)	83
Síntese dos 3,5-isoxazóis (5a-c)	84
Síntese dos fenóis (5d-e e 4d)	85
Síntese dos isoxazóis alquilados (7a-d) e isoxazolina (14)	86
Síntese do Monômero (9)	87
Síntese dos Polímeros de Cadeia Lateral (10a-d)	87

Síntese do Polímero de Cadeia Principal (11)	88
Acoplamento de Büchwald-Hartwig (13a-k)	88
Síntese das Aminas (15a-b)	91
Condensação com Perileno (17a-b)	91
Síntese dos Aldeídos Alquilados (19a-c)	92
Síntese das Oximas Alquiladas (20a-c)	93
Síntese das Isoxazolinias / Ácidos (21a-c)	93
Redução da undecan-6-ona.....	94
Síntese das Isoxazolinias / Ésteres (24a-c)	94
Síntese das aminas (27a-c)	95
Condensação com Perileno (28a-c)	96
Síntese do 3,4-bis(octiloxi)benzaldeído (30a)	96
Síntese da 3,4-bis(octiloxi)benzaldeidoxima (31)	96
Síntese da 3-[3,4-bis(octiloxi)fenil]-5-ciano-isoxazolina (33)	96
Síntese da {3-[3,4-bis(octiloxi)fenil]-4,5-dihidroisoxazol-5-il}metanamina (34a-b)	96
Síntese do Cloreto de 3,4-bis(octiloxi)benzoximoíla (35a)	97
Cicloadição catalisada por CuI.....	97
Síntese do 3-[3,4-bis(octiloxi)fenil]-5-[bromometil]isoxazol 38	98
Síntese da {3-[3,4-bis(octiloxi)fenil]isoxazol-5-il}metanamina (34c)	98
Condensação com Perileno (39)	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
ANEXOS	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Versatilidade do isoxazol, podendo derivar para materiais compostos de moléculas pequenas, supramoléculas ou polímeros.	1
Figura 2: Exemplos de heterociclos.	2
Figura 3: Exemplos de fármacos que contém o anel isoxazol.	3
Figura 4: Possíveis derivados de abertura do anel isoxazol/isoxazolina.....	4
Figura 5: Estrutura de compostos anfífilos em presença de solvente induzindo mesofases liotrópicas. (a) Representação de micela, micela reversa e micela cilíndrica. (b) Representação de lamela bicamada. (c) Fase lamelar e hexagonal colunar.	8
Figura 6: Requisitos estruturais necessários para a obtenção de um cristal líquido termotrópico.	9
Figura 7: Quadro mostrando diferentes arranjos moleculares de mesofases calamíticas.	11
Figura 8: Representação de um cristal líquido discótico.....	12
Figura 9: Diferentes arranjos de cristais líquidos discóticos.....	13
Figura 10: Algumas formas não convencionais de núcleos mesogênicos.	14
Figura 11: Representação esquemática de (a) CLPCP, (b) CLPCL e (c) CLPC, onde os retângulos representam os grupos mesogênicos.....	15
Figura 12: Empacotamento supramolecular proposto pelos autores. (a) Vista lateral, mostrando o arranjo biaxial do polímero. (b) Vista de cima, mostrando o arranjo Col _r da cadeia principal. (c) Vista ao longo do eixo secundário, mostrando o arranjo SmE dos grupos mesogênicos laterais.	16
Figura 13: Diagrama mostrando o caminho da energia em uma célula fotovoltaica (OSC) e em um diodo emissor de luz (OLED).	18
Figura 14: 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. ³⁹	22
Figura 15: Ampliação da região dos sinais característicos de uma isoxazolina em um espectro de ¹ H RMN.....	23
Figura 16: Estrutura dos polímeros propostos contendo o núcleo isoxazol.....	27
Figura 17: Espectro da oxima 20c , com destaque para os hidrogênios imínicos. Influência do par de elétrons na blindagem do hidrogênio imínico.	30

Figura 18: Representação da interação entre o HOMO do dipolo e o LUMO do dipolarófilo.....	31
Figura 19: Ampliação do espectro de ¹ H RMN do composto 14 entre 3 e 6 ppm, mostrando os três duplos dubletos característicos do sistema isoxazolina. R ¹ = <i>p</i> -nitrofenila; R ² = <i>p</i> -((2-etil)exiloxi)fenila.....	32
Figura 20: Deslocamentos químicos dos hidrogênios diastereotópicos dos isômeros 3,5 e 3,4-dissubstituídos do anel isoxazolina.	32
Figura 21: Diagrama de Karplus, que correlaciona as constantes de acoplamento entre hidrogênio de carbonos vizinhos com o ângulo diedro formado por eles, em um anel de cinco membros. A linha pontilhada destaca a constante de acoplamento a um ângulo diedro de 109°.....	33
Figura 22: Espectro de ¹ H RMN (CDCl ₃ , 300 MHz) do isoxazol 5a	35
Figura 23: Espectro de ¹ H RMN (CDCl ₃ /DMSO-d ₆ , 300 MHz) do composto 5d	37
Figura 24: Espectro de RMN ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) do composto 7a	38
Figura 25: Espectro de ¹ H RMN (CDCl ₃ , 300 MHz) do monômero 9	39
Figura 26: Espectro de ¹ H RMN (CDCl ₃ , 300 MHz) do polímero 10a	41
Figura 27: Termograma de DSC do oligômero 10a , mostrando o primeiro (vermelho) e segundo (azul) ciclos de aquecimento e resfriamento a 10 °C/min.	45
Figura 28: Texturas observadas por MOLP do composto 10d . (a) Temperatura ambiente após 30 minutos; (b) CrE a 99 °C; (c) SmA a 113 °C e (d) a 203 °C.....	46
Figura 29: Diagrama demonstrativo dos orbitais moleculares de uma molécula contendo um bloco doador e um blococeptor de elétrons.	48
Figura 30: Espectro de ¹ H RMN (CDCl ₃ , 300 MHz) do composto 7b	53
Figura 31: Ampliação do espectro de ¹ H RMN (CDCl ₃ , 300 MHz) do composto 13c . 56	
Figura 32: Compostos 13a-k expostos à luz ultravioleta (365 nm).	57
Figura 33: Diagrama de Jablonski, descrevendo as transições eletrônicas possíveis de uma molécula orgânica.	58
Figura 34: Espectros de absorção no UV-Visível dos compostos 13e-k . (a) Comparação dos compostos acoplados com piperidina e morfolina; (b) comparação dos compostos acoplados com difenilamina; (c) comparação dos compostos acoplados com foi fenotiazina; (d) comparação entre compostos com grupo alquílico ramificado acoplados a diferentes amins.	59
Figura 35: Espectros de emissão de fluorescência dos compostos 13e-k	60
Figura 36: Equilíbrio entre as duas formas da fenotiazina.	61

Figura 37: Representação do (a) perileno bisanidrido, (b) perileno bisimida contendo substituintes fora do plano. Esquema do empilhamento de (c) agregados H e (d) agregados J.	62
Figura 38: Representação do tipo de molécula que se planejou sintetizar. Os grupos π -aceptores são os isoxazóis e/ou isoxazolininas sintetizados.....	63
Figura 39: Estrutura dos compostos 17b	64
Figura 40: ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do isoxazol 15a , no detalhe ampliação da região dos sinais aromáticos do isoxazol 7d	65
Figura 41: Espectro de RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 21a	68
Figura 42: Espectro de RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 27b	70
Figura 43: Espectro de RMN (CDCl_3 , 400 MHz) da isoxazolinina 33	72
Figura 44: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do isoxazol 37a	74
Figura 45: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) da amina 34c	75
Figura 46: Perileno dianidrido (16a); Perileno dianidrido tetraclorado na posição da baía (16b); Perileno bisimida (16c).	76
Figura 47: Comparação dos espectros de RMN ^1H dos compostos 37a-c	78
Figura 48: Texturas do (a e b) composto 37a a temperatura ambiente em duas regiões diferentes, (c) composto 37b a 98 °C e (d) composto 37c a temperatura ambiente.	79

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Esquema das transições térmicas apresentadas por um cristal líquido termotrópico calamítico.....	10
Esquema 2: Esquema sintético de um isoxazol por ciclização eletrofílica.....	19
Esquema 3: Estratégia <i>one-pot</i> desenvolvida por Ahmed e colaboradores.	19
Esquema 4: Mecanismo provável para a formação da cloro-oxima.	20
Esquema 5: Mecanismo de formação da cloro-oxima proposto por Hansen e colaboradores.....	21
Esquema 6: Esquema de reação mostrando 1) Equilíbrio de formação do óxido de nitrila e 2) Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.	22
Esquema 7: Cicloadição entre alcinos e óxidos de nitrila catalisadas por Cobre (I). ...	24
Esquema 8: Mecanismo proposto para a reação de cicloadição catalisada por cobre. .	24
Esquema 9: Ciclo catalítico da reação de Büchwald-Hartwig.	26
Esquema 10: Rota sintética para isoxazol 6a	28
Esquema 11: Síntese da oxima 2a	29
Esquema 12: Mecanismo de formação das aldoximas <i>E</i> e <i>Z</i>	29
Esquema 13: Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.....	31
Esquema 14: Reação de oxidação da isoxazolina 4a ao isoxazol 5a	34
Esquema 15: Proposta de mecanismo cíclico para a oxidação do anel isoxazolina. ⁶⁰ ..	35
Esquema 16: Desproteção do fenol 5d	36
Esquema 17: Síntese do composto 7a	37
Esquema 18: Síntese do monômero 9	38
Esquema 19: Esquema da reação de polimerização do monômero 9	40
Esquema 20: Processos de iniciação de cadeia e propagação de cadeia na reação de polimerização radicalar iniciada por AIBN.....	41
Esquema 21: Polimerização via reação de Mizoroki-Heck	42
Esquema 22: Ciclo catalítico da reação de Mizoroki-Heck.	43
Esquema 23: Esquema genérico da reação de Büchwald-Hartwig.	48
Esquema 24: Esquema da rota sintética dos compostos 13a-l	50
Esquema 25: Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.....	51
Esquema 26: Reação de oxidação das isoxazolinas 4a-b a isoxazóis 5a-b	51
Esquema 27: Alquilação do fenol 5c	52

Esquema 28: Reação de acoplamento de Buchwald-Hartwig do composto 5b com piperidina (13a).	54
Esquema 29: Escopo reacional das triarilaminas sintetizadas. Condições: Pd(OAc) ₂ (4%), BINAP (4%), Cs ₂ CO ₃ (5 equiv.), atmosfera inerte, 100 °C, 48 horas.	55
Esquema 30: Rota sintética para obtenção dos intermediários 14 e 7d	64
Esquema 31: Reação de redução do grupo nitro a amina.	65
Esquema 32: Reação de condensação com perileno dianidrido.....	66
Esquema 33: Rota para a síntese das isoxazolininas 21a-c	67
Esquema 34: Rota para a síntese das aminas 27a-c	69
Esquema 35: Esquema reacional da reação de Gabriel e da hidrólise da ftalimida.	69
Esquema 36: Rota sintética da isoxazolína 33	71
Esquema 37: Tentativas de redução do grupo ciano e oxidação do anel.	72
Esquema 38: Esquema de síntese do isoxazol 37a a partir da oxima 31a	73
Esquema 39: Rota sintética para o isoxazol 34c	75
Esquema 40: Síntese dos isoxazóis 37a-c . Compostos com: a) R ₁ = R ₂ = C ₈ H ₁₇ , R ₃ = H; b) R ₁ = C ₁₂ H ₂₅ , R ₂ = R ₃ = H; c) R ₁ = R ₂ = R ₃ = C ₁₂ H ₂₅	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados de GPC dos compostos sintetizados.....	42
Tabela 2: Comportamento térmico dos precursores e oligômeros sintetizados.	44
Tabela 4: Dados dos isoxazóis alquilados 7b e 7c	53
Tabela 5: Dados das aminas 13a-k . Temperaturas obtidas durante aquecimento.....	56
Tabela 6: Dados do estudo fotofísico.	60
Tabela 7: Dados dos compostos 37a-d	78

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

^{13}C RMN - Ressonância magnética nuclear de carbono treze

^1H RMN - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

AIBN – Azobisisobutironitrila

BINAP – 2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno

CCD – Cromatografia em camada delgada

CL – Cristal líquido

CLPC – Cristal líquido polimérico combinado

CLPCL – Cristal líquido polimérico de cadeia lateral

CLPCP – Cristal líquido polimérico de cadeia principal

DCC – Diccloexilcarbodiimida

DCM – Diclorometano

DMAP – *N-N'*-Dimetilaminopiridina

DMF – *N-N'*-Dimetilformamida

DSC – *Differential scanning calorimetry* = calorimetria diferencial de varredura

EWG – *Eletro-withdrawing group* = grupo eletro-retirador

GPC – *Gel permeation chromatography* = cromatografia de permeação em gel

HOMO – *High occupied molecular orbital* = orbital molecular ocupado de mais alta energia

J_{cis} – Constante de acoplamento vicinal em posição *cis*

J_{gem} – Constante de acoplamento geminal

J_{trans} – Constante de acoplamento vicinal em posição *trans*

LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital* = orbital molecular desocupado de menor energia

MALDI – *Matrix-assisted laser desorption/ionization* = dessorção e ionização a laser assistida por matriz

MCPLC – *Main chain polymeric liquid crystal* = Cristal líquido polimérico de cadeia principal

Mn – Massa molar média

MOE – Material orgânico eletrônico

MOLP – Microscopia ótica de luz polarizada

NCS – *N*-Clorossuccinimida

NHC – Carbeno *N*-heterocíclico
OEH – 2-Etil-hexiloxila
OFET – *Organic field effect transistor* = transistor orgânico por efeito de campo
OLED – *Organic light emitting diode* = diodo orgânico emissor de luz
OSC – *Organic solar cell* = célula solar orgânica
OTFT – *Organic thin film transistor* = transistor orgânico de filme fino
P.F. – Ponto de fusão
PLC/PCL – Polímero líquido-cristalino / Cristal líquido polimérico
POM – Polarizing optic microscopy = MOLP
PPh₃ - Trifenilfosfina
SCPLC – *Side chain polymeric liquid crystal* = Cristal líquido polimérico de cadeia lateral
S_N2 – Substituição nucleofílica bimolecular
T.A. – Temperatura ambiente
T_g – Transição vítrea
THF – Tetraidrofurano
UK – *United Kingdom* = Reino Unido
UV-Vis – Espectroscopia de absorção no espectro de ultravioleta e luz visível
XRD – *X-Ray diffraction* = difração de raios X
 $\Delta\lambda_{ST}$ – Deslocamento de Stokes
 $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ – Diferença de energia entre HOMO e LUMO
 λ_{max}^{abs} - Comprimento de onda máximo de absorção
 λ_{max}^{em} - Comprimento de onda máximo de emissão
 Φ_{PL} – Rendimento quântico

TRABALHOS QUE COMPÕEM ESTA TESE

1. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Guilherme D. Vilela, Rafaela R. da Rosa, Aloir A. Merlo. **Isoxazole derivatives with potential application in polymers and semiconductors.** In: 14th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, 2011, Brasilia. Book of Abstracts – 14th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, 2011.

Thaís H. M. Fernandes, Pedro J. F. Souza, Guilherme D. Vilela, Aloir A. Merlo. **Reação de Büchwald-Hartwig na síntese de novos materiais líquido-cristalinos (LC) luminescentes.** In: XIX Encontro de Química da Região Sul, 2012, Tubarão - SC. Livro de Resumos – XIX SBQSul.

Thaís H. M. Fernandes, Guilherme D. Vilela, Aloir A. Merlo. **Polimetacrilatos e poliácrlatos líquido-cristalinos isoxazólicos.** In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia – SP. Livro de Resumos RASBQ 2013, 2013.

Luana D. Lopes, Guilherme D. Vilela, Aloir A. Merlo. **Síntese de isoxazolinas e isoxazóis perfluorados.** In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia – SP. Livro de Resumos RASBQ 2013, 2013.

Guilherme D. Vilela, Thaís H. M. Fernandes, Stephen M. Kelly, Aloir A. Merlo. **Büchwald-Hartwig reaction to synthesize luminescent liquid crystals.** In: 25th International Liquid Crystal Conference, 2014, Dublin. 25th International Liquid Crystal Conference, 2014.

2. ARTIGOS PUBLICADOS

Guilherme D. Vilela, Rafaela R. da Rosa, Paulo H. Schneider, Ivan H. Bechtold, Juliana Eccher, Aloir A. Merlo. *Expeditious preparation of isoxazoles from 2-isoxazolines as advanced intermediates for functional materials*. Tetrahedron Letters **2011**, 52, 6569.

Guilherme D. Vilela, Rafaela R. da Rosa, Paulo H. Schneider, Ivan H. Bechtold, Juliana Eccher, Aloir A. Merlo. *Expeditious preparation of isoxazoles from 2-isoxazolines as advanced intermediates for functional materials*. Chem. Inform. **2012**, v. 43, Issue 10.

Aline Tavares, Guilherme D. Vilela, Josene Toldo, Paulo F. B. Gonçalves, Juliana Eccher, Ivan H. Bechtold, A. R. Sampaio, R. C. Viscovini, P. H. Schneider, Aloir A. Merlo. *The 2:1 cycloadducts from [3+2] 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxide and vinylacetic acid. Synthesis and liquid crystal behaviour*. Liquid Crystals **2012**, 39, 175.

Aline Tavares, Josene Toldo, Guilherme D. Vilela, Paulo F. B. Gonçalves, Ivan H. Bechtold, Stuart P. Kitney, Stephen M. Kelly, Aloir A. Merlo. *Synthesis, characterization and theoretical study of non-symmetric liquid crystal dimmers 3,5-disubstituted 4,5-dihydroisoxazole benzoates*. Liquid Crystals, submetido **2014**.

Guilherme D. Vilela, Thaís H. M. Fernandes, Stuart P. Kitney, Stephen M. Kelly, Aloir A. Merlo. *3-(4-Bromophenyl)-5-(4-hydroxyphenyl)isoxazole. A versatile, new molecular building block for side-chain liquid crystal oligomers and polymers*. Polymer Bulletin, submetido **2014**.

Guilherme D. Vilela, Thaís H. M. Fernandes, Stephen M. Kelly, Aloir A. Merlo. *Büchwald-Hartwig reaction applied to synthesis of new luminescent liquid crystal triarylamine derived from isoxazoles*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, submetido **2014**.

Rafaela R. da Rosa, Irwing S. Brose, Guilherme D. Vilela, Aloir A. Merlo. *Synthesis and mesomorphic behaviour of bent-shaped isoxazoles: a new entry to soft crystal phase*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, submetido **2014**.

Resumo

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de diferentes séries inéditas de isoxazolininas e isoxazóis dirigida para a área de materiais orgânicos eletrônicos e a sua derivatização em polimetacrilatos líquido-cristalinos, em aminas terciárias e em derivados do perileno.

As isoxazolininas foram sintetizadas por meio de reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar de óxidos de nitrila com alcenos escolhidos, com posterior oxidação do anel para isoxazol via MnO_2 , gerando os isoxazóis **5a-c**. Isoxazóis 3-aryl-5-hidroximetil substituídos **37a-c** foram obtidos através da reação de cicloadição [3+2] entre cloretos de oximoíla com álcool propargílico, usando CuI como catalisador. As propriedades térmicas dos compostos sintetizados foram analisadas por microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) e calorimetria diferencial exploratória (DSC), as propriedades espectroscópicas e de fluorescência foram analisadas por espectros de absorção no UV-Vis e fluorescência.

A presente tese é dividida em quatro capítulos. O primeiro capítulo trata da síntese e caracterização de cristais líquidos polimetacrilatos **10a-d** e **11** onde a unidade mesogênica é composta do 3,5-diaril-isoxazol **7a**, o qual possui como espaçador uma cadeia alquílica de 11 átomos de carbono entre o grupo rígido e a cadeia polimérica derivada do ácido metacrílico. Nesse capítulo foram avaliados a influência da massa molar do polímero (M_n) sobre seu comportamento térmico e também se compara o comportamento térmico de cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral (CLPCL) com um cristais líquidos poliméricos de cadeia principal (CLPCP). Os resultados obtidos indicam uma maior estabilidade na mesofase dos compostos polimerizados, mantendo-se a estrutura lamelar.

No segundo capítulo é abordada a síntese de diferentes 3,5-diaril-isoxazóis (**5b**, **7b** e **7c**), os quais foram acoplados a aminas (piperidina, morfolina, difenilamina e fenotiazina) através da reação de Buchwald-Hartwig e suas propriedades óticas de absorção e fluorescência foram avaliadas; diferentes aminas e seus efeitos eletrônicos são testados, assim como dois grupos alquílicos diferentes a fim de se estudar as propriedades térmicas dos mesmos compostos. Os resultados obtidos para o comportamento fotofísico dos 3,5-diaril-isoxazóis contendo aminas acopladas **13a-k** corroboram com as expectativas baseadas na literatura para comportamento de grupos doadores e aceptores de elétrons.

No terceiro capítulo é abordado o trabalho desenvolvido na University of Hull – UK durante o estágio pelo programa Ciência sem Fronteiras, onde foi tentada a síntese de compostos de perileno funcionalizados com isoxazóis com intuito de produzir corantes com propriedades eletrônicas interessantes para o uso em materiais orgânicos fotovoltaicos.

O quarto e último capítulo aborda a síntese de 3-aryl-5-hidroxi-metil-isoxazóis **37a-c** através da reação de cicloadição de cloretos de oximoíla com álcool propargílico para a síntese de uma série de cristais líquidos de baixa massa molecular; nesse capítulo também é feita uma observação de influência dos grupos substituintes do substrato na regioselectividade da reação.

Abstract

This work presents the synthesis and characterization of novel isoxazolines and isoxazoles derivatives aiming the development of electronic materials field, their derivatization in liquid crystalline polymethacrylates, in tertiary amines and perylene derivatives.

Isoxazolines were synthesized by [3+2]1,3-dipolar cycloaddition reaction between nitrile oxides and alkenes. After this the isoxazolines were oxidized using MnO_2 to give isoxazoles **5a-c**. The 3-aryl-5-hydroxymethyl-isoxazoles **37a-c** were obtained by [3+2]1,3-dipolar cycloaddition between oximoyl chlorides and propargyl alcohol, using CuI as catalyst. Thermal properties of synthesized compounds were analyzed by polarized optic microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC), spectroscopic properties were analyzed by UV-Vis absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy.

Present thesis is divided in four chapters. First chapter explains about synthesis and characterization of liquid crystalline polymethacrylates **10a-d** and **11**, where the mesogenic unity is composed for 3,5-diaryl-isoxazole **7a**, which bears an alkyl chain formed by eleven carbons as spacer group between the rigid core and the polymethacrylate chain. In this chapter were evaluated how molar weight (Mn) affects the thermal behaviour and also the thermal behaviour of side chain polymeric liquid crystals (SCPLC) are compared to a main chain polymeric liquid crystal (MCPLC). Results show a higher stability in the mesophase of polymerised compounds, with maintenance of lamellar mesophases showed by the precursors.

In the second chapter synthesis of different 3,5-diaryl-isoxazoles (**5b**, **7b** and **7c**) is discussed, these isoxazoles were coupled to amines (piperidine, morpholine, diphenylamine and phenothiazine) by Büchwald-Hartwig reaction to afford desired compounds **13a-k**. Four amines were tested to study their electronic influence, also two alkyl chains were tested to study the effect in thermal behaviour and processability. The observed photophysical behaviour of compounds **13a-k** corroborates with our expectations, based in literature for donating and acceptor groups.

In the third chapter the work done in the University of Hull – UK, during the Science without Borders internship, in this work synthesis of perylene derivatives bearing isoxazole group was attempted aiming production of dyes with interesting electronic properties for use in organic photovoltaic materials.

The fourth and last chapter discusses synthesis of 3-aryl-5-hydroxymethylisoxazoles **37a-c** via cycloaddition reaction between oximoyl chlorides and propargyl alcohol for synthesise a novel series of low molecular weight liquid crystals, in this chapter is also observed the influence of steric hindrance in regioselectivity of cycloaddition.

OBJETIVOS

O presente projeto visa à preparação de compostos orgânicos com propriedades líquido-cristalinas contendo como elemento central o anel isoxazol, apresentando quatro principais vertentes.

- Síntese de polímetacrilato líquido cristalino derivado de isoxazol 3,5-dissubstituído.
- Uso da reação de condensação de Buchwald na síntese de compostos triarilaminas contendo o anel isoxazol.
- Acoplamento de 3,5-isoxazóis ao núcleo perileno, para obtenção de compostos de organização biaxial.
- Síntese de moléculas com propriedades líquido-cristalinas induzidas por ligações de hidrogênio contendo o núcleo isoxazol.

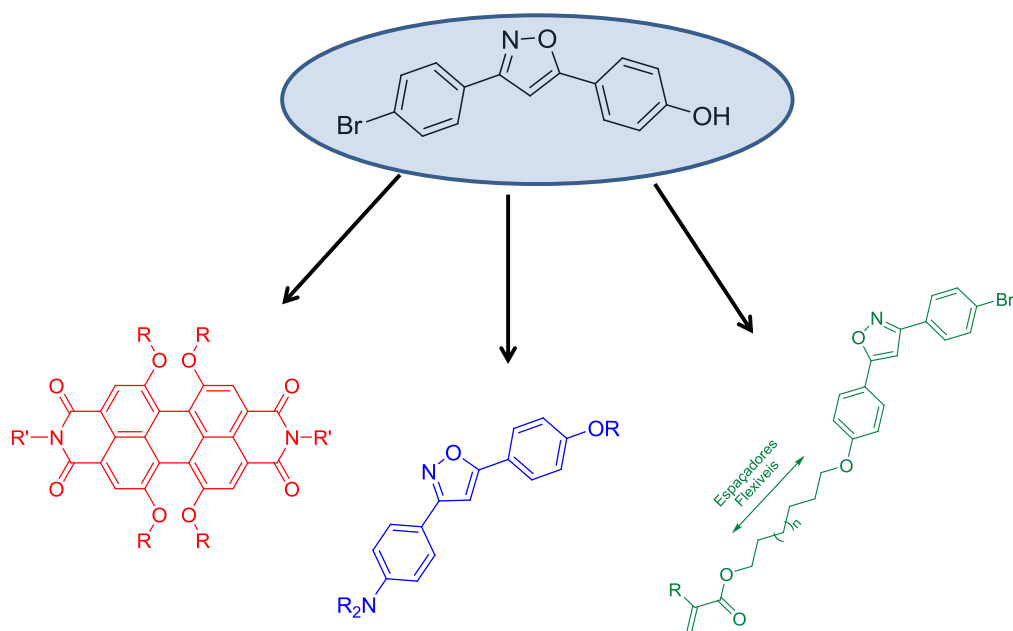


Figura 1: Versatilidade do isoxazol, podendo derivar para materiais compostos de moléculas pequenas, supramoléculas ou polímeros.

INTRODUÇÃO

Compostos heterocíclicos de cinco membros, como imidazóis¹, tetrazóis², oxadiazóis³, isoxazóis⁴, furanos⁵ e outros⁶ são onipresentes na natureza e possuem uma larga variedade de funções biológicas e tecnológicas. Por exemplo, o anel isoxazolina está presente em produtos farmacológicos^{7,8} tais como bactericidas, fungicidas, anti-inflamatórios e antidepressivos, agroquímicos⁹ e também na área de materiais eletrônicos¹⁰, onde estas moléculas podem ser utilizadas na produção de materiais sensíveis a efeitos externos, os quais podem ser utilizados na preparação de mostradores de cristais líquidos e materiais de interesse eletrônico¹¹.

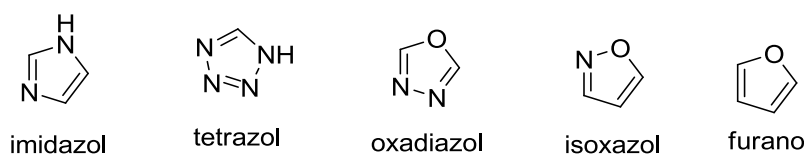


Figura 2: Exemplos de heterociclos.

A área dos materiais orgânicos eletrônicos (MOE), através do conceito de “soft matter”, tem se destacado em termos de desenvolvimento tecnológico pela versatilidade de aplicações que possuem os materiais que se moldam e se ajustam aos componentes aos quais são adicionados, pois esses combinam características de flexibilidade, processabilidade e comportamento eletrônico distinto. E essas propriedades têm promovido melhorias nas propriedades de semicondução, condução e emissão de luz de materiais orgânicos (polímeros, oligômeros, cristais líquidos) e híbridos (compósitos orgânico-inorgânicos) para aplicação em OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz), OTFTs (transistores orgânicos de filme fino) e OSCs (células solares orgânicas)¹².

Melhorias de desempenho, juntamente com a possibilidade de processar estes materiais “ativos” a baixas temperaturas sobre substratos como plásticos e/ou papel, podem fornecer tecnologias únicas e gerar novas aplicações para estes materiais para atender às necessidades crescentes da computação e conectividade. Nessa categoria de materiais têm se destacado os com propriedades mesogênicas, devido ao seu comportamento diferenciado, pois eles alinham o comportamento óptico de um sólido com a fluidez de um líquido permitindo, em alguns casos, altas mobilidades de carga mesmo onde a molécula mesogênica tem ordem posicional e/ou orientacional flutuante^{13,14}.

A melhora observada nos dispositivos mostradores (displays) deve-se, em parte, ao desenvolvimento na pesquisa de novos cristais líquidos, semicondutores orgânicos e materiais orgânicos fotoativos. Com esses avanços, as aplicações dos cristais líquidos têm se estendido a diversas tecnologias, tais como semicondutores orgânicos, polarizadores de filme fino, transistores de filme fino, OLEDs, células solares orgânicas e lasers.

1. ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS.

Isoxazolininas e isoxazóis são importantes heterociclos de cinco membros presentes em muitos compostos, como por exemplo, o sulfametoxazol (antibacteriano), a leflunomida (tratamento de artrite reumatóide) e a risperidona (antipsicótico), mostrados na Figura 3. Outro exemplo de utilidade dos isoxazóis e isoxazolininas é como análogos ao anel furanose na química de nucleotídeos e nucleosídeos. Estas modificações estruturais originaram uma nova classe de compostos que mostraram potencial atividade antiviral e anticâncer.

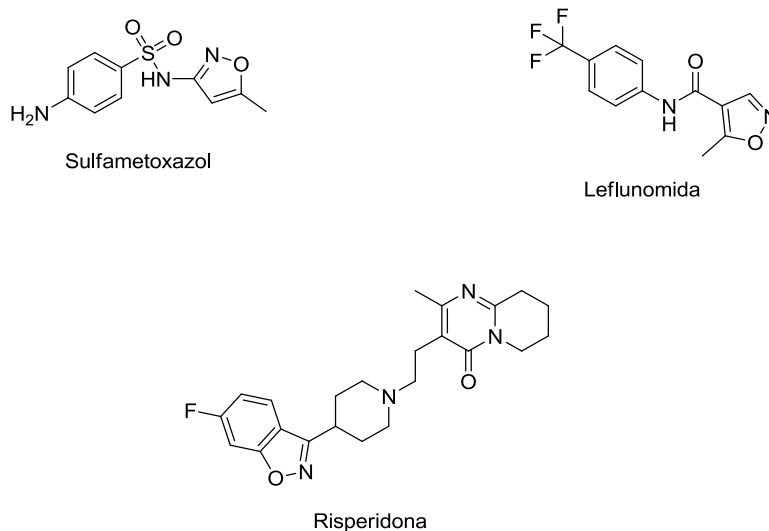


Figura 3: Exemplos de fármacos que contém o anel isoxazol.

Além do escopo da atividade biológica, isoxazóis e isoxazolininas são intermediários sintéticos de grande interesse na síntese orgânica, pois a ruptura do anel leva a formação de β -aminoácidos¹⁵, β -aminoálcoois¹⁶, β -dióis¹⁷, cetonas α,β -insaturadas¹⁷, etc, que são blocos de construção de moléculas que mimetizam fragmentos de β -proteínas.

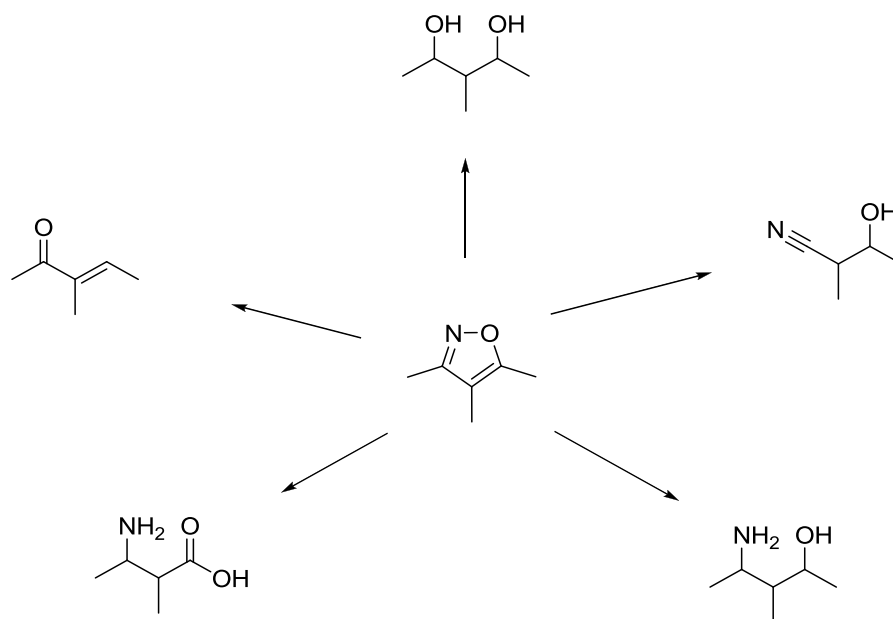


Figura 4: Possíveis derivados de abertura do anel isoxazol/isoxazolina.

Por fim, esses heterociclos apresentam a polarizabilidade necessária à indução de mesofases e também podem se comportar como aceptores de densidade eletrônica em sistemas aromáticos conjugados. Com estas características, os isoxazóis e isoxazolininas são candidatos promissores para uso em células solares, OLEDs e semicondutores orgânicos através do emprego da sua propriedade líquido-cristalina.

2. CRISTAIS LÍQUIDOS.

Assim como um sólido cristalino apresenta organização posicional e orientacional de longo alcance, com uma periodicidade específica determinada pelo retículo cristalino do material, um líquido isotrópico apresenta desorganização tanto orientacional quanto posicional de suas moléculas, onde todas têm a liberdade de fluir livremente. Em um estado intermediário, as interações intermoleculares e o dipolo molecular mantêm as moléculas organizadas a uma curta distância, mantendo-as ordenadas quanto ao seu dipolo e com um espaçamento aproximadamente constante, mas permitindo que elas fluam através de movimento de cisalhamento de lamelas por exemplo. Este estado de organização intermediária entre a organização rígida de um sólido cristalino e a desorganização de um líquido isotrópico que chamamos de cristal líquido.

Se uma amostra de um líquido isotrópico for observada em um microscópio, entre dois polarizadores cruzados, um ângulo de 90° , a luz que passa pela amostra será totalmente bloqueada no segundo polarizador. As moléculas do líquido desviarão a luz polarizada, mas como o líquido não apresenta ordem e as moléculas desviarão a luz para caminhos aleatórios, o somatório do desvio será igual a zero. No entanto, se a amostra possuir ordem, como no caso de um cristal, poderá ser observado o fenômeno da birrefringência que resulta a olho nu uma textura característica; esta textura é resultado da ordem anisotrópica de um cristal que faz com que a luz desvie-se diferentemente para cada direção, distorcendo assim a luz polarizada e fazendo com que ela atravesse o segundo polarizador em diferentes intensidades, dependendo da região. Um cristal líquido apresenta a fluidez de um líquido, mas o que comprova a organização das moléculas, a pelo menos curta distância, é o surgimento de texturas quando observados em microscópio de luz polarizada, como resultado da anisotropia da amostra.

2.1. Histórico

O primeiro relato sobre a observação de birrefringência em um líquido ocorreu em 1853, quando o biólogo Rudolf Virchow analisava a mielina, que é uma substância lipídica, verde e birrefringente, responsável pela transmissão dos impulsos nervosos mais rápidos, de fibras nervosas.¹⁸ No entanto, a data que ficou conhecida como a da descoberta dos cristais líquidos remonta ao ano de 1888, quando o botânico alemão Friedrich Reinitzer publicou seu trabalho “*Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins*” (Contribuição para Compreensão do Colesterol)¹⁹, onde ele observou que o benzoato de colesterila passava de um sólido para um líquido turvo a $145,5^\circ\text{C}$ e se tornava translúcido a $178,5^\circ\text{C}$. O físico alemão Otto Lehmann, ao observar as amostras de Reinitzer em um microscópio de luz polarizada, constatou que no intervalo de temperatura onde o líquido era turvo a substância era homogênea e desviava a luz polarizada como um cristal, apesar de ser um fluido. Com essas observações o físico publicou em 1889 seu trabalho intitulado “*Über Fliessende Krystalle*” (Sobre Cristais que Fluem)²⁰, onde o termo líquido cristalino é então introduzido e, que hoje conhecemos como cristal líquido.

Este trabalho de Lehmann gerou diferentes reações na comunidade científica, interessados neste assunto, Gattermann e Ritschke publicaram o primeiro trabalho da síntese completa de materiais com propriedades mesomórficas.²¹ Os autores sintetizam

o *p*-azoxianisol, que foi utilizado nos estudos posteriores de cristais líquidos, por se tratar de um composto de fácil obtenção e de transições térmicas acessíveis (**K** 116 °C **N** 134 °C **I**). Da história tem-se que os físico-químicos Georg Quincke e Gustav Tammann não creram na possibilidade de uma substância ser fluida e cristalina ao mesmo tempo, sugerindo que se tratava de uma mistura²². Esta desavença foi solucionada apenas quando o físico-químico Rudolf Schenck comprovou que se tratava de uma substância pura com comportamento distinto²³, formando assim um novo estado físico.

A sequência das pesquisas em cristais líquidos foram realizadas por químicos orgânicos sintéticos e foram focadas em descobrir que tipos de substâncias apresentam este comportamento. Neste universo, o químico alemão Daniel Vörländer da Universidade de Halle se destacou por seus trabalhos realizados na primeira década do século XX, que ajudaram enormemente a elucidar a influência da forma da molécula no comportamento térmico²⁴. Em 1922, uma grande contribuição vem do francês George Friedel através da publicação de uma primeira revisão sobre cristais líquidos. Friedel promoveu a classificação dos CL em diferentes grupos, conhecidos hoje como nemáticos, esméticos e colestéricos²⁵. Suas observações sobre o comportamento lamelar de mesofases esméticas é comprovado por de Broglie e E. Friedel através de análises de difração de raios X²⁶.

Depois de um grande tempo sendo tratados como curiosidade científica, os cristais líquidos receberam aplicações práticas somente na década de 1960, quando James Fergason e Ted Ray Taylor demonstraram que derivados de colesterol poderiam ser utilizados como indicadores de temperatura. Em 1968, Richard Williams e colaboradores da empresa RCA descobriram propriedades eletro-ópticas dos cristais líquidos, utilizando misturas de bases de Schiff, possibilitando seu uso em *displays*²⁷. Em 1973, George Gray, da Universidade de Hull publicou um trabalho onde usava uma mistura de pentilcianobifenila (5CB) e pentiloxicianobifenila (5OCB), esta mistura apresentava uma mesofase nemática com configuração torcida na faixa de temperatura de -3 °C a 52 °C²⁸.

Os cristais líquidos são utilizados em mostradores de diferentes tamanhos, como televisores, celulares, monitores, câmeras fotográficas, etc. O desenvolvimento de novas estruturas e novos usos para os cristais líquidos não se restringem apenas ao uso em displays. Várias estruturas de cristais líquidos são conhecidas, entre diferentes formas de agregação das mesofases esméticas e novas formas, como discóticas, mesofases curvas e cúbicas.

2.2. Classificação dos Cristais Líquidos

Para facilitar o estudo destes compostos que forma um estado diferenciado da matéria, os cristais líquidos foram divididos em dois grandes grupos quanto a indução das mesofases. Se a mesofase é induzida por ação de um solvente ele é classificado como *liotrópico*, as fibras de mielina estudadas por Mettenheimer pertencem a este grupo, pois apresentavam sua característica diferenciada quando na presença de certas concentrações de água. Por outro lado o benzoato de colesterila estudado por Reinitzer se tratava de uma substância pura, sem interferentes, sendo a mesofase induzida pela temperatura, neste caso a substância é classificada como cristal líquido *termotrópico*. Ainda há algumas substâncias que têm mesofase induzida por temperatura e efeito de solvente, estes materiais são classificados como *anfotrópicos*²⁹. Um grupo muito importante de cristais líquidos são os *cristais líquidos poliméricos*, pois eles aliam as propriedades mecânicas de um polímero com as propriedades ópticas de cristais líquidos.

2.2.1. Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são formados pela dissolução de substâncias anfifílicas, ou seja, que possuem tanto uma porção polar quanto uma porção apolar, em um solvente. Estas substâncias em presença deste solvente tendem a se organizar para otimizar as forças intermoleculares, expondo ao solvente a parte que melhor se solvata e protegendo a outra parte, como mostrado na Figura 5.

líquidos termotrópicos é a presença de um núcleo rígido central, responsável pela anisotropia e pela rigidez do sistema, geralmente responsável pelas interações do tipo π -stacking. A este núcleo rígido são ligados grupos laterais, os quais não são requisitos básicos, mas podem ser usados para modular as faixas e conformações das mesofases. Ainda há os grupos periféricos, que formam geralmente a parte apolar da molécula, ajudando a dar flexibilidade e gerando a anfifilicidade necessária ao aparecimento da mesofase.

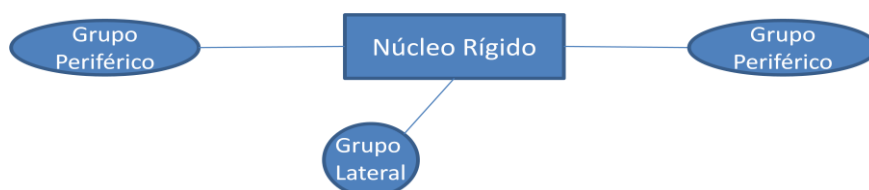


Figura 6: Requisitos estruturais necessários para a obtenção de um cristal líquido termotrópico.

Quanto a estas conformações estruturais os cristais líquidos termotrópicos podem ser divididos em alguns grupos, sendo os mais comuns: cristais líquidos calamíticos e discóticos.

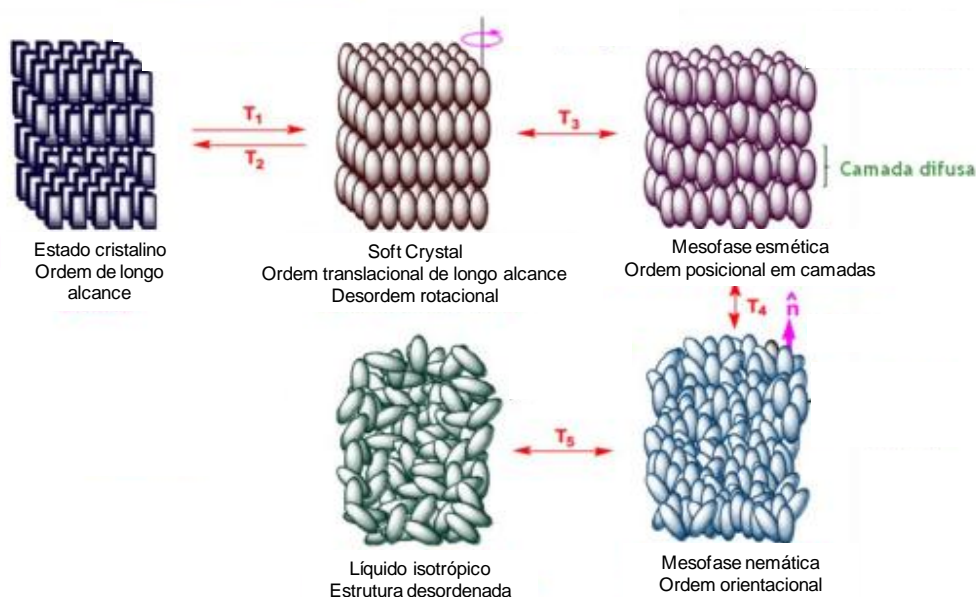
2.2.2.1. Cristais Líquidos Calamíticos

Os cristais líquidos calamíticos recebem este nome por seu formato, que lembram bastões (*kálamos*, junco em grego)* já que seu comprimento é bem maior que sua largura. Devido a essa proporção há segregação entre as partes polar e apolar da molécula e esta conformação faz com que as interações ocorram entre os núcleos rígidos lateralmente, fazendo com que as moléculas se ajestem como lápis em uma caixa.

O Esquema 1 mostra diversas transições possíveis de uma molécula com estrutura calamítica desde o estado sólido até o líquido isotrópico. A primeira transição ocorre do sólido cristalino para uma estrutura onde há liberdade rotacional em um eixo, mas a estrutura continua organizada, estas estruturas são chamadas de mesofases cristalinas ou cristais suaves (*soft crystal*). A segunda transição (T_3) as moléculas ganham liberdade translacional a longa distância, podendo se movimentar dentro de uma camada restrita, este tipo de organização é chamado de mesofase esméica. O

* Uma história na Dionisíaca de Nonnus fala sobre o amor de dois jovens, Kalamos, filho de Maiandros e Karpos, filho de Zephyrus e Chloris. Karpos se afogou no rio Meandro, enquanto os dois estavam competindo em um concurso de natação. Em sua dor, Kalamos se deixou afogar também. Ele foi, então, transformado em um junco, cujo sussurro no vento foi interpretado como um suspiro de lamentação.

próximo passo de aumento de temperatura leva a uma transição para uma fase onde as lamelas se desfazem, mas as moléculas ainda possuem um arranjo orientacional com uma orientação molecular média onde os Eixos moleculares se orientam paralelamente, este estado mais fluido é chamado de mesofase nemática. Por fim em uma temperatura superior (T_5) tem-se a última transição, para o estado de líquido isotrópico, na qual toda ordem é perdida, esta última transição é chamada temperatura de clareamento em alusão ao comportamento do benzoato de colesterila observado por Otto Lehmann, que se tratava de um a substância que se tornava translúcida.



Esquema 1: Esquema das transições térmicas apresentadas por um cristal líquido termotrópico calamítico.

Quando as transições térmicas podem ser observadas tanto no aquecimento quanto no resfriamento elas são denominadas transições enantiotrópicas e quando as transições só podem ser vistas no resfriamento elas são denominadas transições monotrópicas.

A mesofase nemática é a mais fluida, sendo muito usada em *displays* devido a sua baixa viscosidade e rapidez de resposta a estímulo externo. Já na fase esmética as moléculas se arranjam em camadas difusas, sem organização posicional dentro da camada. Dentro desta classificação temos principalmente a mesofase esmética A, a qual se organiza em média perpendicularmente ao plano da camada, enquanto que a mesofase esmética C se organiza de forma ortorrômbica, com o eixo molecular inclinado em relação à camada, esta organização inclinada leva a diferentes formas.

Estas mesofases inclinadas podem formar diferentes arranjos intercamada, podendo conferir propriedades ferroelétricas e antiferroelétricas à substância, estas propriedades são muito úteis na fabricação de displays, pois levam a uma resposta eletro-ótica muito rápida na presença de campo elétrico.

Além dessas três principais mesofases, os compostos líquido-cristalinos calamíticos podem apresentar diversas outros arranjos, com diferentes graus de organização. A Figura 7 mostra diferentes arranjos moleculares possíveis para compostos calamíticos mostrados de dois ângulos, lateralmente em relação à lamela e vista superior.

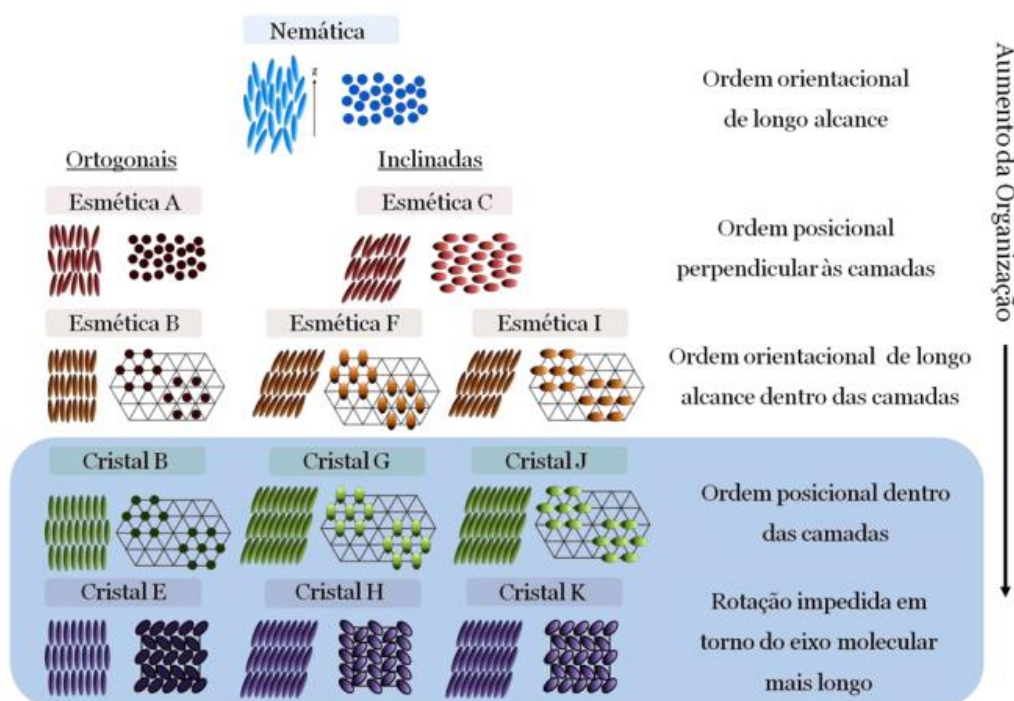


Figura 7: Quadro mostrando diferentes arranjos moleculares de mesofases calamíticas.

As mesofases mais ordenadas, como as CrE, CrH e CrK, apresentam um melhor empacotamento, maximizando as interações do tipo π -stacking, favorecendo o transporte de carga, mas diminuindo a fluidez e, por isso, aumentando a chance de causar defeitos de “cristal”.

A identificação das mesofases se dá, em uma primeira análise, por microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) acoplada a um sistema de aquecimento/resfriamento, mostrando as transições térmicas e as texturas formadas pelas mesofases. Através da calorimetria diferencial de varredura (DSC), que mede a variação da condutividade

térmica do material com a variação da temperatura, são determinadas as temperaturas de transição e as respectivas entalpias associadas, com esses dados foram obtidos os valores exatos das temperaturas das transições e podem-se calcular as entropias de transição. Outra técnica muito utilizada é a análise por difração de raios X (XRD), que identifica a estrutura espacial do cristal líquido corretamente, uma vez que a simples análise por MOLP pode não ser inequívoca.

2.2.2.2. *Cristais Líquidos Discóticos*

Os cristais líquidos discóticos recebem este nome por serem constituídos de núcleos aromáticos policíclicos cercados de cadeias alifáticas, como mostrado na Figura 8.



Figura 8: Representação de um cristal líquido discótico.

As interações intermoleculares do tipo π -stacking, dipolo, quadrupolo do núcleo rígido e as interações de Van der Waals das cadeias alifáticas fazem com que os compostos de conformação discótica tendem a se “empilhar” como moedas, formando as mesofases do tipo colunar (Col), a Figura 9 mostra diferentes arranjos de mesofases discóticas.



Figura 9: Diferentes arranjos de cristais líquidos discóticos.

Os cristais líquidos discóticos têm uma grande sobreposição entre seus núcleos aromáticos, devido a isso e a sua estrutura em colunas, eles são muito promissores no ramo das células solares orgânicas (OSC) e diodos orgânicos emissores de luz (OLED), mas não possuem boa aplicabilidade em *displays*, devido a necessidade de rotação do centro rígido quebrando totalmente a estrutura supramolecular do material.

2.2.2.3. Cristais Líquidos de Estrutura Não-Convencional

Cristais líquidos de estrutura não-convencional são aqueles que não apresentam forma de bastão ou de disco, algumas destas formas são variações dos bastões, como as formas de núcleo curvo, como mostrado na Figura 10, ou podem apresentar comportamento combinado lamelar e de coluna.

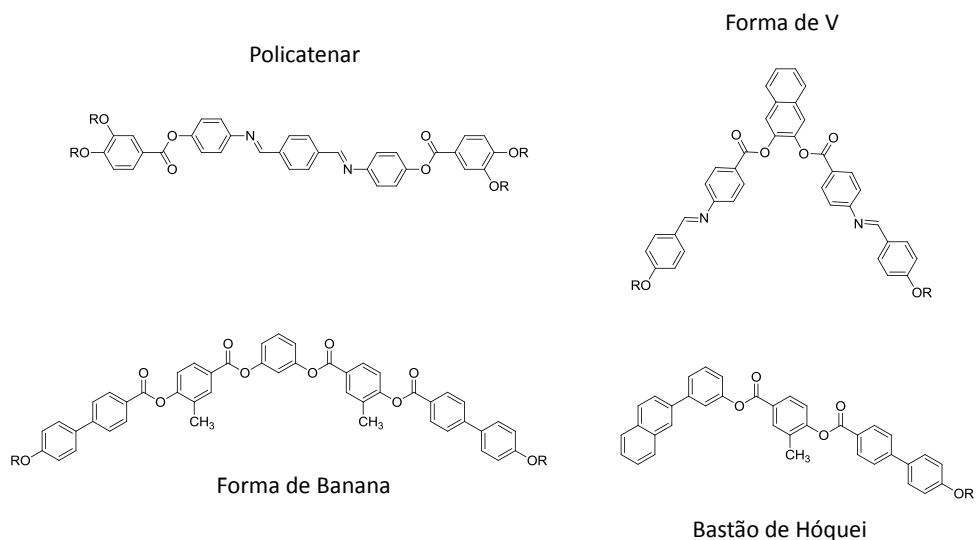


Figura 10: Algumas formas não convencionais de núcleos mesogênicos.

As estruturas conhecidas como não-convencionais apresentam uma gama de diferentes mesofases com propriedades diferentes, como um importante exemplo tem-se as moléculas em forma de banana, que podem apresentar quiralidade espacial, mesmo sem conter centros quirais na molécula.³⁰

2.2.2.4. Cristais Líquidos Poliméricos

Os polímeros são macromoléculas formadas por cadeias longas de unidades repetitivas iguais ou diferentes, estas unidades repetitivas podem ser desde grupos metilênicos, aminoácidos, amidas, ésteres, etc. Quando estas unidades repetitivas são grupos mesogênico ou pró-mesogênicos temos um polímero líquido-cristalino (PLC) ou cristal líquido polimérico (CLP).

Os cristais líquidos poliméricos são classificados de acordo com a posição da unidade mesogênica em relação à cadeia polimérica (Figura 11). Se o grupo mesogênico integra a cadeia polimérica ele é chamado de cristal líquido polimérico de cadeia principal (CLPCP), se a unidade mesogênica fica ligada à cadeia polimérica por meio de um grupo espaçador flexível ele é chamado de cristal líquido polimérico de cadeia lateral (CLPCL)³¹ e se há grupos mesogênicos tanto dentro da cadeia polimérica quanto ligados externamente a ela, tem-se um cristal líquido polimérico combinado (CLPC).

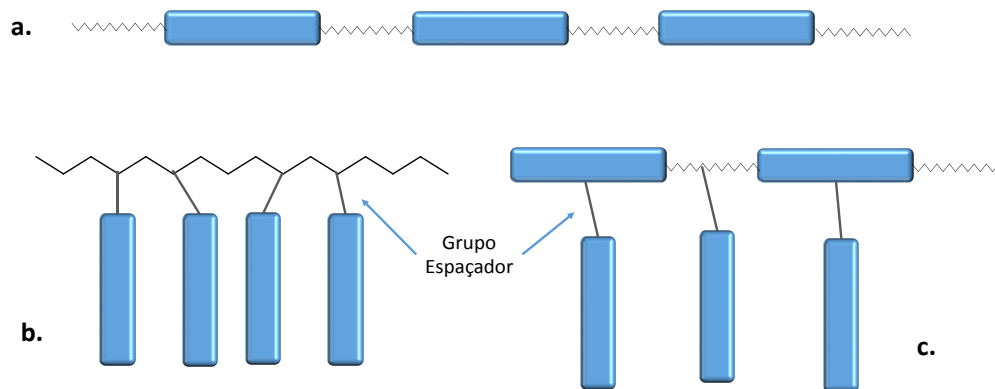


Figura 11: Representação esquemática de (a) CLPCP, (b) CLPCL e (c) CLPC, onde os retângulos representam os grupos mesogênicos.

Uma das principais características dos CLP é aliar as propriedades mecânicas dos polímeros com as propriedades eletro-ópticas dos cristais líquidos, possibilitando uma nova gama de aplicações. Outra propriedade importante dos polímeros é o “aprisionamento” de mesofases a temperaturas inferiores as faixas usuais para as mesmas, aquecendo-se o CLP até a temperatura da mesofase desejada e depois realizando o *quench* a uma temperatura inferior à transição vítrea (T_g) impede-se a reorganização do retículo cristalino, fazendo com que a mesofase se mantenha mesmo a uma temperatura inferior à temperatura de cristalização.

Uma das utilidades dos cristais líquidos poliméricos combinados é o desenvolvimento de estruturas que se organizam em mais de uma forma ao mesmo tempo. No trabalho de Xie e colaboradores³² é sintetizado um polímero cuja cadeia polimérica é composta de um mesógeno discótico, a molécula também possui grupos mesógenos calamíticos ligados através de grupos espaçadores, como resultado tem-se um material que apresenta mesofase colunar retangular com relação as cadeias poliméricas e entre as colunas os grupos mesogênicos secundários se organizam em mesofase esméctica E (ou cristal E), como mostrado na Figura 12.

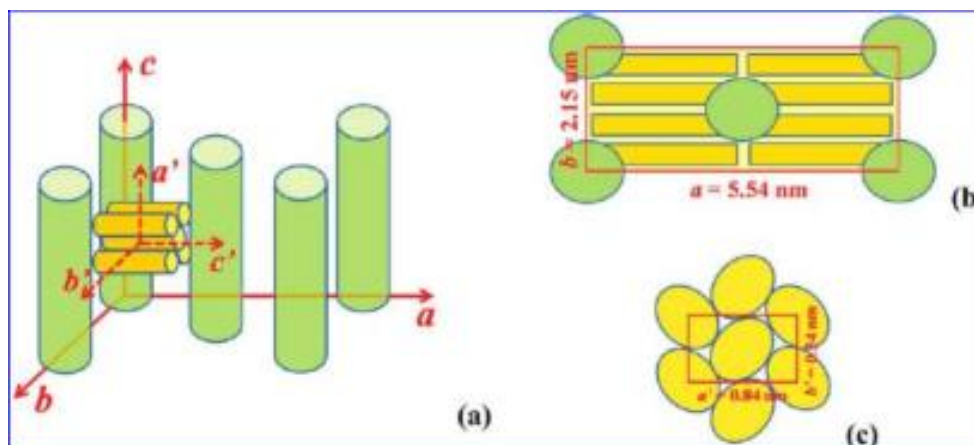


Figura 12: Empacotamento supramolecular proposto pelos autores. (a) Vista lateral, mostrando o arranjo biaxial do polímero. (b) Vista de cima, mostrando o arranjo Col_I da cadeia principal. (c) Vista ao longo do eixo secundário, mostrando o arranjo SmE dos grupos mesogênicos laterais.

3. MATERIAIS ORGÂNICOS ELETRÔNICOS.

Os semicondutores inorgânicos de silício e de gálio (na forma de sais de arsênio), os isolantes de dióxido de silício e metais como alumínio e cobre formam a espinha dorsal da indústria de materiais eletrônicos, entretanto nos últimos cinquenta anos vem crescendo a pesquisa em materiais orgânicos eletrônicos (MOE). Isso vem ocorrendo no sentido de promover melhorias nas propriedades de semicondução, condução e emissão de luz de materiais orgânicos (polímeros, oligômeros, cristais líquidos) e híbridos (compósitos orgânico-inorgânicos) para aplicação em OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz), OTFTs (transistores orgânicos de filme fino) e OSCs (células solares orgânicas)¹², através de novas técnicas de síntese e automontagem.

A facilidade de processamento desses materiais ativos, aliada à possibilidade de melhorar as propriedades eletrônicas dos materiais orgânicos, dá à indústria de componentes eletrônicos uma alternativa à tecnologia atual, que usa o silício como semicondutor e sais inorgânicos como eletrodos. Apesar dos processos de obtenção e purificação do silício 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 com uma morfologia cristalina específica.

Esta versão tecnológica de semicondutores orgânicos apresenta certas vantagens com relação ao uso de compostos inorgânicos como materiais eletrônicos; uma das principais características é a possibilidade de formação de filme flexível, desde que estes materiais inorgânicos são sólidos quebradiços 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, por exemplo, ou até mesmo em um processo em solução, já que se trata de um composto orgânico. Estas facilidades no processo causam uma grande baixa no consumo de energia por parte das fábricas de transistores, células solares e diodos. Apesar destas vantagens, os componentes orgânicos eletrônicos apresentam algumas desvantagens, como a facilidade de degradação de certos materiais orgânicos por exposição ao ar e altas temperaturas. Estas desvantagens estão sendo sistematicamente sobrepujadas por trabalhos mais recentes.

Materiais orgânicos eletrônicos terão diferentes aplicações de acordo com suas propriedades eletrônicas. Para entender melhor estas propriedades temos de lembrar que cada átomo de um sólido possui uma nuvem de elétrons, e esses elétrons possuem energias diferentes em níveis discretos, mas devido às interações entre os átomos vizinhos, 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. Devido ao fato de existirem muitos átomos em um sólido, cada nível de energia de partícula única sofrerá desdobramentos em um número incontável de partes. Desta forma, como os valores dos níveis de energia permanecem praticamente idênticos, o efeito de junção de um grande número de átomos é o de formar níveis de energia dispersos, com muitos elétrons com a energia muito próxima, formando bandas de energia de níveis de energia praticamente contínuos, separadas entre elas por lacunas (*gaps*) onde não existem elétrons.

A banda com mais alto nível de energia ocupada pelos elétrons de valência e a banda não ocupada de mais baixa energia 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*. Em compostos orgânicos temos este comportamento representado nos orbitais moleculares ocupado de mais alta energia e o orbital molecular desocupado de

menor energia, HOMO e LUMO, respectivamente. A diferença energética entre estes dois orbitais rege as principais características eletrônicas dos compostos orgânicos, sendo considerados como semicondutores aqueles que apresentam esta diferença de energia menor do que 3 eV.

Os OLEDs e as células fotovoltaicas têm dependência do fenômeno de fluorescência, onde elétrons de uma molécula são excitados para um estado de maior energia e em seguida decaem retornando ao estado fundamental. O caminho seguido rege a aplicação do material (Figura 13), pois em um OLED o desejado é a emissão de luz através de excitação por campo elétrico. Neste caso os elétrons não perdem muita energia por transferência de carga, relaxações vibracionais ou conversões internas, liberando a maior quantidade de energia possível na forma de fótons (luz). Numa célula fotovoltaica ocorre exatamente o contrário, os elétrons são excitados por ação da luz solar e então transferem boa parte da energia para o meio, esta energia é então captada na forma de energia elétrica.

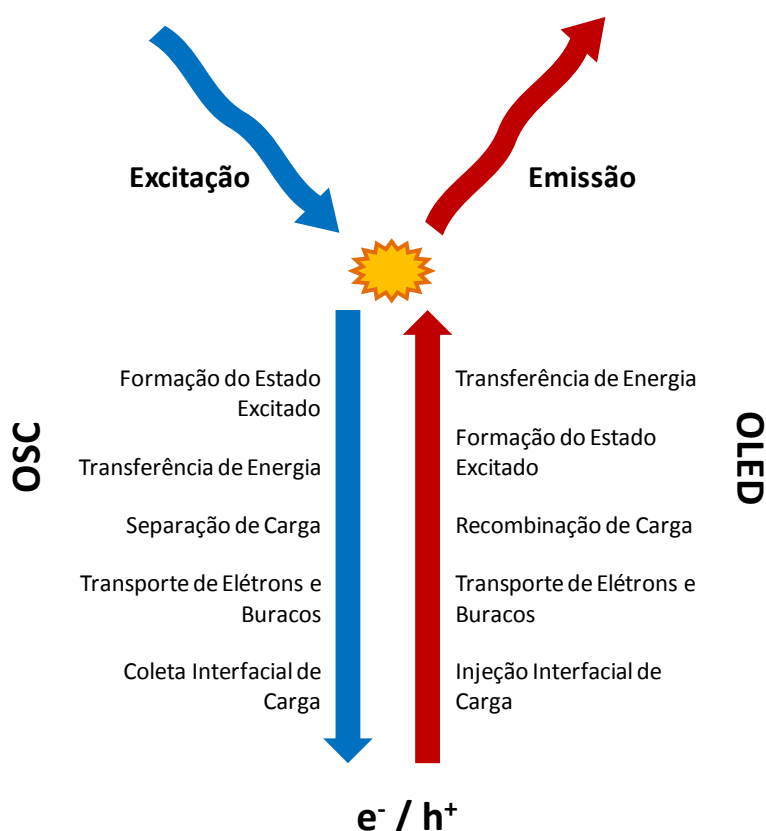
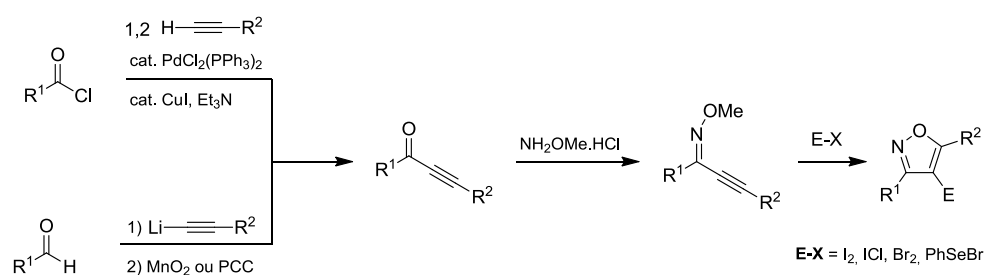


Figura 13: Diagrama mostrando o caminho da energia em uma célula fotovoltaica (OSC) e em um diodo emissor de luz (OLED).

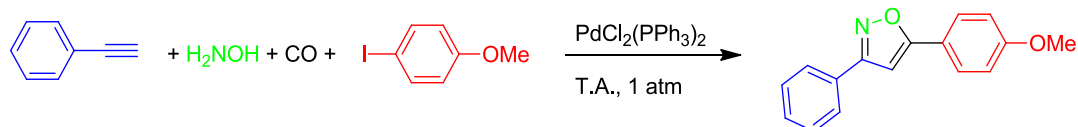
4. REAÇÕES DE PREPARAÇÃO DE ISOXAZOLINAS, ISOXAZÓIS E TRIARILAMINAS.

Anteriormente foi mencionado que os isoxazóis possuem múltiplas aplicabilidades desde aplicações biológicas, agroquímicas, na área de novos materiais, até como precursores químicos; do ponto de vista de obtenção dos isoxazóis, eles podem ser sintetizados por diferentes rotas como condensação de compostos 1,3-dicarbonílicos com hidroxilamina³³, adição de Michael de cloridrato de hidroxilamina a compostos carbonílicos α,β -insaturados³⁴ seguidos de ciclização, adição nucleofílica de *N*-hidroxil-4-toluenosulfonamida a aldeídos e cetonas α,β -insaturados³⁵. Outra estratégia interessante é a ciclização eletrofílica de oximas *O*-metil 2-alcin-1-ona em três etapas³⁶: preparação da inona, formação da oxima e ciclização eletrofílica, como descrito no Esquema 2.



Esquema 2: Esquema sintético de um isoxazol por ciclização eletrofílica.

Uma metodologia *one-pot* também foi proposta por Ahmed e colaboradores³⁷, esta proposta consiste em um acoplamento multicomponente entre um alcino terminal, hidroxilamina, monóxido de carbono e iodeto de arila, usando catalisador de paládio, como mostrado no Esquema 3.



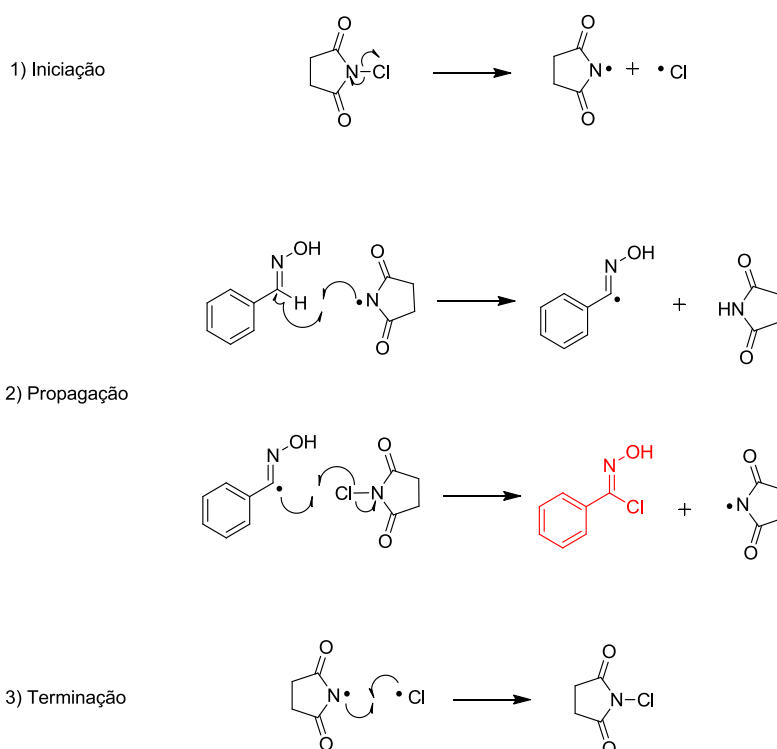
Esquema 3: Estratégia *one-pot* desenvolvida por Ahmed e colaboradores.

Dois estratégias sintéticas muito difundidas hoje em dia para a síntese de isoxazóis foram usadas no desenvolvimento do trabalho descrito na presente tese: cicloadição [3+2]-1,3-dipolar de oximas a alcenos, com posterior oxidação da isoxazolina formada para isoxazol e a cicloadição de cloreto de oximofila com alcino catalisada por cobre, as quais serão abordadas a seguir.

4.1. Cicloadição [3+2] 1,3-Dipolar entre Oximas e Alcenos.

A reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre oximas e alcenos é a etapa chave para o fechamento do anel isoxazolina, o qual é oxidado posteriormente para geração do isoxazol, que é a estrutura básica de praticamente todos os compostos idealizados nos trabalhos desenvolvidos durante o tempo de duração do doutorado. Esta reação se baseia na cicloadição concertada entre um óxido de nitrila (composto 1,3-dipolar) e um alceno (dipolarófilo). Nos trabalhos desenvolvidos, a formação do óxido de nitrila se dá pela desidrocloração de um cloreto de oximoíla por ação de uma base. A formação deste cloreto de oximoíla foi efetuada de dois modos diferentes; pela simples reação da oxima com *N*-clorossuccinimida (NCS) e pela reação da oxima com NCS assistida por $\text{HCl}_{(\text{conc})}$ em proporção catalítica. Estes óxidos, gerados *in situ*, então reagem concertadamente com dipolarófilos escolhidos, gerando apenas os regioisômero desejado.

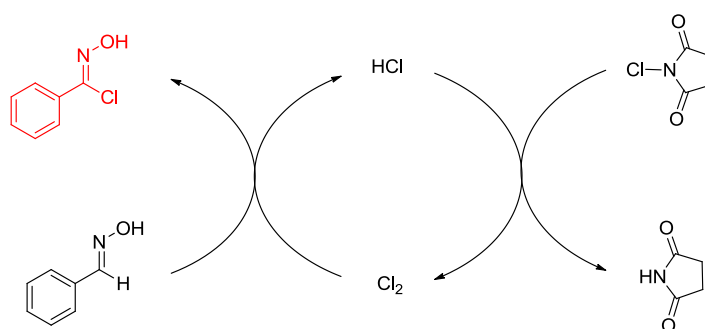
O primeiro modo de geração do cloreto de oximoíla e obtido por um provável mecanismo radicalar^{11e}, como mostrado no Esquema 4.



Esquema 4: Mecanismo provável para a formação da cloro-oxima.

Na etapa inicial o radical é formado pela cisão homolítica da ligação N-Cl da *N*-clorossuccinimida. Em seguida, na etapa de propagação, o radical succinimida remove homoliticamente o hidrogênio da oxima, gerando o radical aldoxima. Este radical reage com a *N*-clorossuccinimida restante gerando o cloreto de oximoíla e regenerando o radical succinimida, o qual retorna para o primeiro passo da propagação. Por fim, o radical succinimida se regenera, formando novamente a NCS.

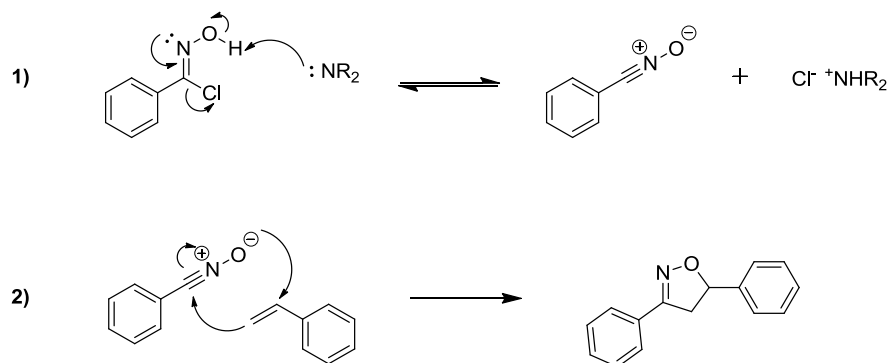
O outro modo de geração da cloro-oxima é através da ação da NCS com o HCl catalítico, o mecanismo proposto por Hansen e colaboradores³⁸ é mostrado no Esquema 5.



Esquema 5: Mecanismo de formação da cloro-oxima proposto por Hansen e colaboradores.

Inicialmente, tem-se a reação da NCS com o HCl formando succinimida e gás cloro, o qual gera mudança de cor na reação para tons esverdeados. Em seguida, o gás cloro gera a cloro-oxima, regenerando o ácido clorídrico, que por sua vez, reinicia o ciclo.

Após a formação do cloreto de oximoíla, seja pelo caminho radicalar ou pelo caminho assistido por HCl, a hidroxila da cloro-oxima é desprotonada pela base, induzindo a eliminação do cloro, com a formação de um sal de amônio. Esta reação se dá em equilíbrio entre a oxima e o óxido de nitrila. O óxido de nitrila formado age como composto dipolar na cicloadição [3+2] 1,3-dipolar, enquanto que o alceno age como dipolarófilo, como mostrado no Esquema 6. A reação ocorre de maneira concertada, sendo regida pela interação orbitalar dos dois compostos.



Esquema 6: Esquema de reação mostrando 1) Equilíbrio de formação do óxido de nitrila e 2) Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.

Na reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar as interações orbitais dependem das energias relativas dos orbitais de fronteira e da magnitude dos coeficientes de Fukui dos compostos envolvidos. A Figura 14 mostra que a interação de menor energia ocorre entre o HOMO do dipolo (óxido de nitrila) e o LUMO do dipolarófilo (alceno).

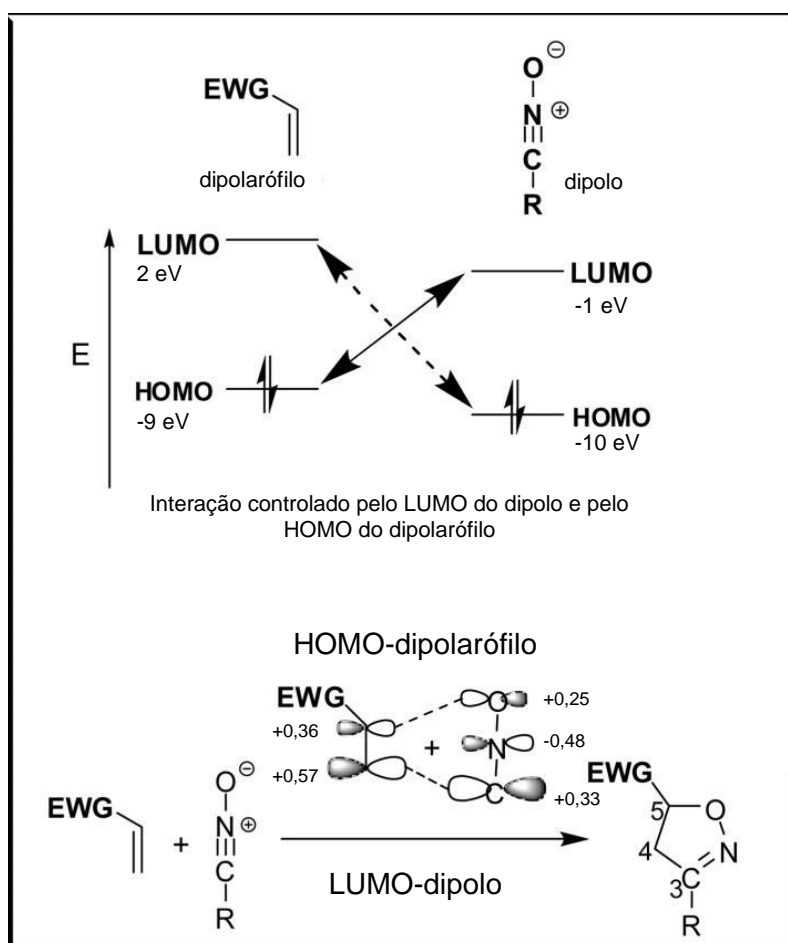


Figura 14: Representação das energias dos orbitais de fronteira do dipolo e do dipolarófilo. E representação da interação entre o HOMO do dipolo e o LUMO do dipolarófilo.³⁹

Esta interação leva a um custo energético menor, sendo assim a favorecida e podendo gerar dois regioisômeros, o 3,4- e o 3,5-dissubstituído. A interação dos coeficientes de Fukui, os quais foram pesquisados por Houk e colaboradores³⁹, controla a formação dos regioisômeros fornecendo em geral apenas o regioisômero 3,5-dissubstituído, o qual é confirmado pela análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

O espectro de RMN ¹H da isoxazolina é caracterizado por três duplos dubletos, sendo os dois sinais referentes aos hidrogênios diastereotópicos ligados ao carbono da posição 4 do anel em aproximadamente 3,5 ppm e 3,3 ppm e o sinal referente ao hidrogênio do carbono da posição 5 do anel em aproximadamente 5,5 ppm (Figura 15).

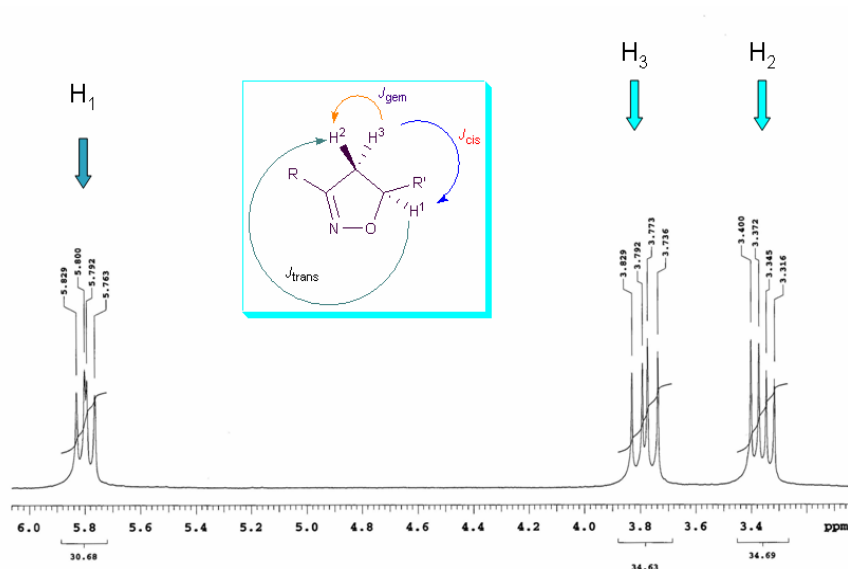
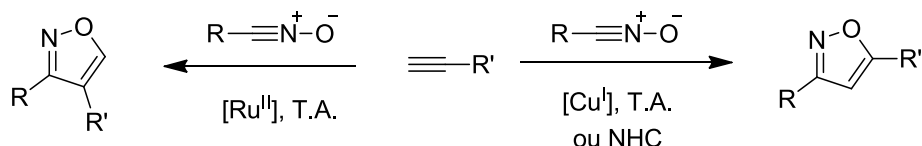


Figura 15: Ampliação da região dos sinais característicos de uma isoxazolina em um espectro de ¹H RMN.

4.2. Cicloadição [3+2] 1,3-Dipolar Entre Oxima e Alcino, Catalisada por Cobre.

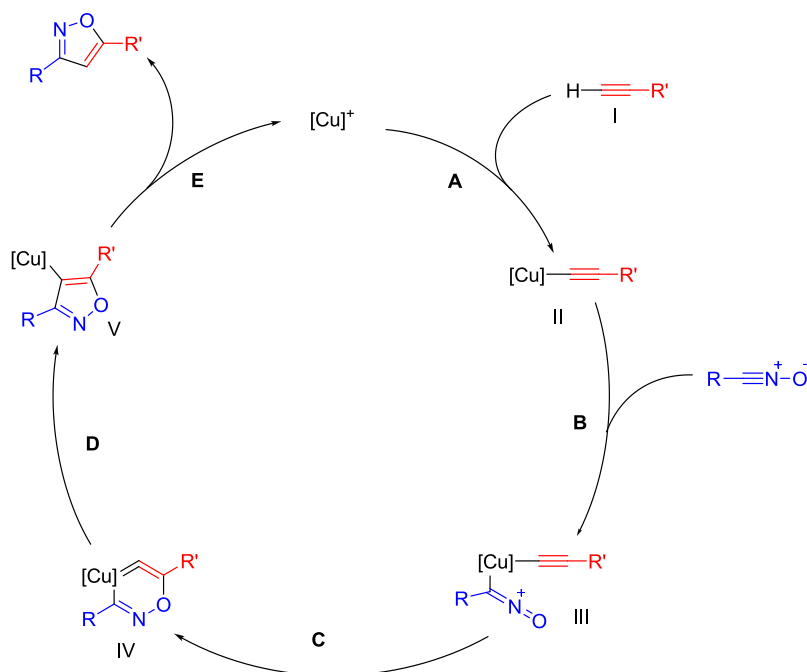
Além do uso da reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre oximas e alcenos com posterior oxidação do anel isoxazolina, outra rota muito difundida para a síntese de isoxazóis é a cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre cloretos de oximoíla com alcinos, gerando diretamente o anel isoxazol⁴⁰. Apesar da importância desta reação, os óxidos de nitrila reagem com alcinos gerando mistura de isômeros, já que os coeficientes de Fukui dos carbonos *sp* do alcino são praticamente idênticos. Para resolver este problema diversas pesquisas foram desenvolvidas envolvendo o uso de sais ou complexos

metálicos e carbenos *N*-heterocíclicos (NHC)⁴¹, os quais conseguem gerar a regioseletividade no sentido da formação dos cicloadutos 3,4-dissubstituídos no caso dos complexos de rutênio e no sentido da formação exclusiva dos cicloadutos 3,5-dissubstituídos por parte dos sais de cobre e dos NHC, como mostrado no Esquema 7.



Esquema 7: Cicloadição entre alcinos e óxidos de nitrila catalisadas por Cobre (I).

Himo e colaboradores⁴², estudaram aspectos de reatividade e mecanismo da reação. Por meio de evidências experimentais e estudos computacionais foi mostrado que na reação não-catalisada a diferença de energia dos dois modos de aproximação possuem valores muito próximos, levando a uma baixa regioseletividade. Através destes estudos também foram otimizados os estados de transição para o ciclo catalítico proposto. O mecanismo proposto para a reação é mostrado no Esquema 8.



Esquema 8: Mecanismo proposto para a reação de cicloadição catalisada por cobre.

O ciclo se inicia com a coordenação do alcino com o composto de cobre, se convertendo no acetileno de cobre (2). Em seguida, o óxido de nitrila liga-se ao cobre, formando o complexo 3 (B). Na sequência, o oxigênio ataca o carbono C2 do acetileno

formando um metalacido de Cu(III) de seis membros não-usual (passo C). No passo D há uma retração de anel de seis membros para cinco membros, esta etapa foi calculada como exotérmica, levando a um ganho de estabilidade com a formação do complexo 5. Por fim (passo E) o isoxazol é liberado regenerando a espécie ativa de Cu(I), que retorna ao ciclo catalítico.⁴²

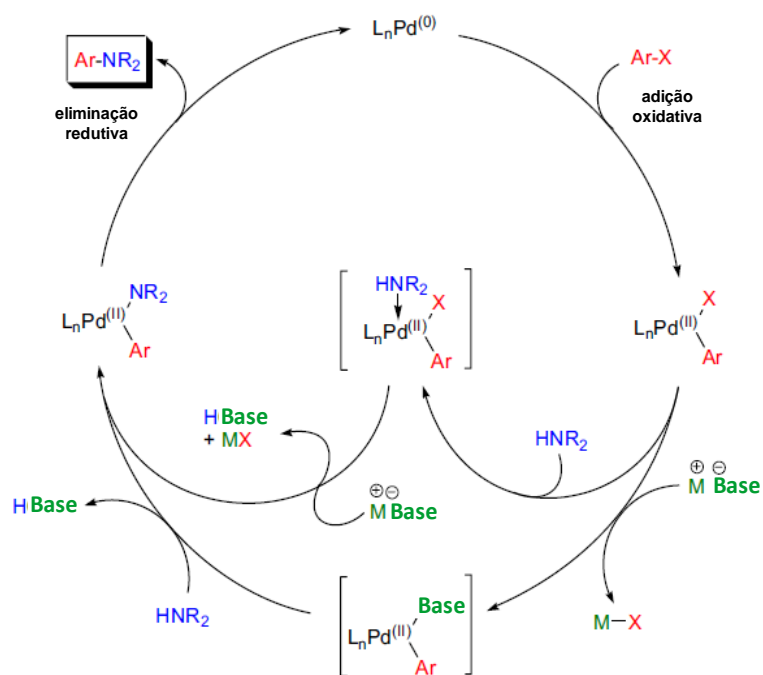
4.3. Acoplamento de Büchwald-Hartwig.

Além da formação do anel isoxazol, foi explorado o acoplamento de amins secundárias aos sistemas aromáticos que contém o núcleo isoxazol visando um sistema contendo um grupo aceptor de elétrons (isoxazol) e um grupo doador de elétrons (aminas terciárias). Há diversas metodologias para a formação de amins terciárias principalmente pelo acoplamento de amins a haletos de arila, entre eles as reações de Ullmann e de Büchwald-Hartwig (B-H). Na reação de Ullmann utiliza-se catalisador de cobre para promover a reação entre a espécie nucleofílica de nitrogênio e o haleto de arila, enquanto que na reação de B-H utiliza-se catalisador de paládio para o mesmo fim. O trabalho de conclusão de curso de Pedro J. F. de Souza,⁴³ em nosso grupo, mostrou que a reação de B-H foi mais eficiente para os isoxazóis de interesse. Então se resolveu usar esta reação para o acoplamento das amins aos compostos contendo o núcleo isoxazol.

Todas as reações de B-H foram realizadas sob atmosfera inerte, tendo-se tolueno seco e sem gases dissolvidos como solvente, o catalisador utilizado foi o Pd(OAc)₂ numa proporção de 1% em mol com relação ao isoxazol, também foi usado BINAP (1% mol) como ligante e cinco equivalentes de base (Cs₂CO₃); as reações foram mantidas sob refluxo (111 °C) por 48 horas.

O mecanismo da reação de Buchwald-Hartwig descrito^{44,45}, começa pela adição oxidativa do brometo de arila ao catalisador, formando um complexo de Pd(II). Muitas reações catalisadas por paládio usam bases nitrogenadas, como por exemplo, as reações de acoplamento de Sonogashira⁴⁶ e reação de Heck^{47,48}. **Erro! Indicador não definido..** Por isso, na próxima etapa há uma competição entre a amina e a base adicionada, gerando dois caminhos reacionais possíveis. A amina, por ser mais nucleofílica, interage melhor com o paládio e a base desloca o halogênio ligado ao paládio após a adição oxidativa na forma de sal e abstrai o hidrogênio deixado pela amina, formando o complexo Pd(II)-arilamina. Este complexo, por sua vez, sofre eliminação redutiva

regenerando o catalisador de Pd⁰ e liberando o produto da reação. O ciclo catalítico da reação de Büchwald-Hartwig é mostrado no Esquema 9.



Esquema 9: Ciclo catalítico da reação de Büchwald-Hartwig. Adaptado de “Czakó, B., Kürti, L., Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis. Elsevier. Inglaterra. 2005.”⁴⁴

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. SÍNTESE DE POLÍMERO LÍQUIDO-CRISTALINO DERIVADO DO NÚCLEO ISOXAZOL 3,5-DISSUBSTITUÍDO.

A síntese de compostos líquido-cristalinos com aplicações tecnológicas vem sendo cada vez mais pesquisada⁴⁹, estes compostos atraem devido à sua fácil processabilidade, como a facilidade de deposição de filmes finos homogêneos em solução pelo uso de técnicas de deposição em via úmida, como a técnica de “spin coating”, por exemplo. A estabilidade morfológica no estado vítreo desses compostos, assim como a resistência química, a baixa inflamabilidade, o alto módulo e a funcionalidade tornam os cristais líquidos poliméricos muito atrativos inclusive para o ramo dos semicondutores orgânicos⁵⁰ e como competidor com cerâmicas, compósitos e outros plásticos. Com isso em mente, foi proposta a síntese de compostos poliméricos de cadeia lateral derivados de isoxazóis (Figura 15), os quais podem apresentar organização em mais de uma dimensão.

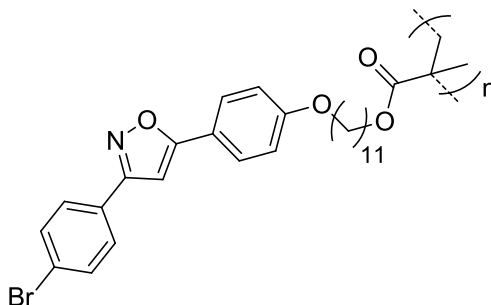
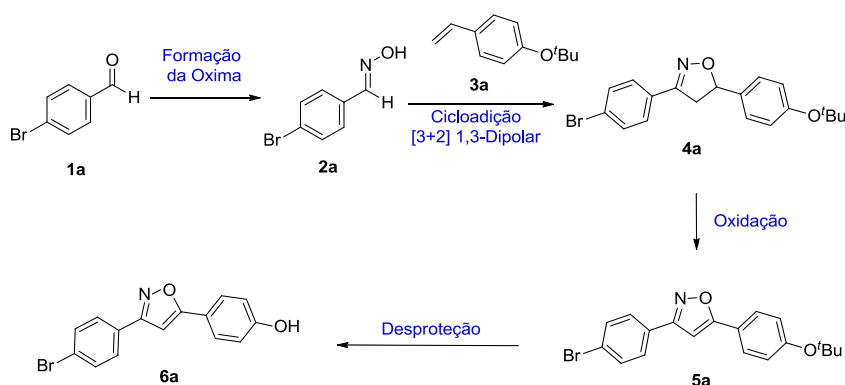


Figura 16: Estrutura dos polímeros propostos contendo o núcleo isoxazol.

A estrutura do composto proposto mostrado acima tem como grupo rígido o anel isoxazol contendo duas fenilas nas posições 3 e 5, constituindo um sistema conjugado com a polarizabilidade anisotrópica desejada para os cristais líquidos. O espaçador de onze carbonos metilênicos confere caráter anfifílico à molécula, pois somado à cadeia polimérica dá um caráter apolar, em antagonismo com o bromo na parte diametralmente oposta do núcleo rígido, acentuando assim o comportamento de bastão da molécula, o espaçador também confere mobilidade ao material, afastando o centro mesogênico da cadeia polimérica³¹. O centro mesogênico é o responsável pela organização do material, enquanto que a cadeia polimérica está relacionada com o caráter amorfo do mesmo.

Como grupo polimerizável foi escolhido o metacrilato, pois se trata de um grupo comumente utilizado para polimerização radicalar, através do qual se pode modular a Tg. A metila presente na estrutura a torna mais rígida, favorecendo um arranjo do tipo *anti* com relação à próxima unidade repetitiva da cadeia polimérica. Este tipo de arranjo favorece o aparecimento de mesofases do tipo esmética, pois o arranjo totalmente *anti* gera uma macroestrutura em forma de bastões consecutivos, facilitando a interação com as cadeias poliméricas vizinhas.

Para a síntese destes compostos partiu-se do 4-bromobenzaldeído, o qual foi convertido por reação de adição-eliminação na oxima **2a**^{11,51}. Este composto, por sua vez, foi submetido à reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar com o 4-*tert*-butilestireno (**3a**)¹¹ dando origem a isoxazolina **4a**. Nessa reação a oxima **2a** foi convertida *in situ* no óxido de nitrila, que é o componente 1,3-dipolar da reação de cicloadição, enquanto que o 4-*tert*-butilestireno é o dipolarófilo da reação. A isoxazolina **4a** foi oxidada por meio de reação com MnO₂ em tolueno^{52,53}, resultando no isoxazol **5a**, que é o anel responsável pela anisotropia e conjugação desejadas para o comportamento mesomórfico do composto final. O grupo *tert*-butila do isoxazol foi removido por meio de hidrólise ácida do grupo protetor, dando origem ao fenol **6a** (Esquema 10).

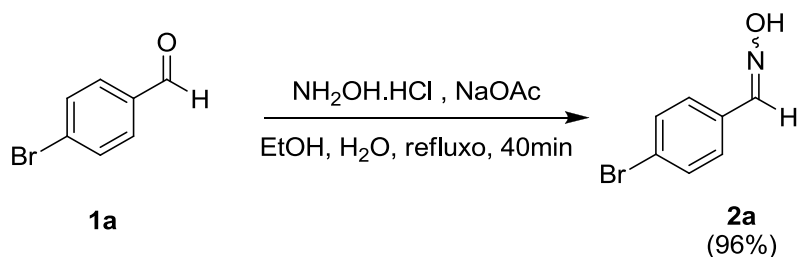


Esquema 10: Rota sintética para isoxazol **6a**.

5.1. Síntese das Oximas

A síntese dos heteroanéis aromáticos 3,5-dissubstituídos começa com a preparação da oxima **2a** a partir do 4-bromobenzaldeído (**1a**), através da reação com cloridrato de hidroxilamina como descrito no Esquema 11. Nessa reação formam-se ambos isômeros *E* e *Z*. A oxima é responsável pela formação *in situ* do óxido de nitrila, que é componente 1,3-dipolar. Na próxima etapa da rota sintética, não é necessária a

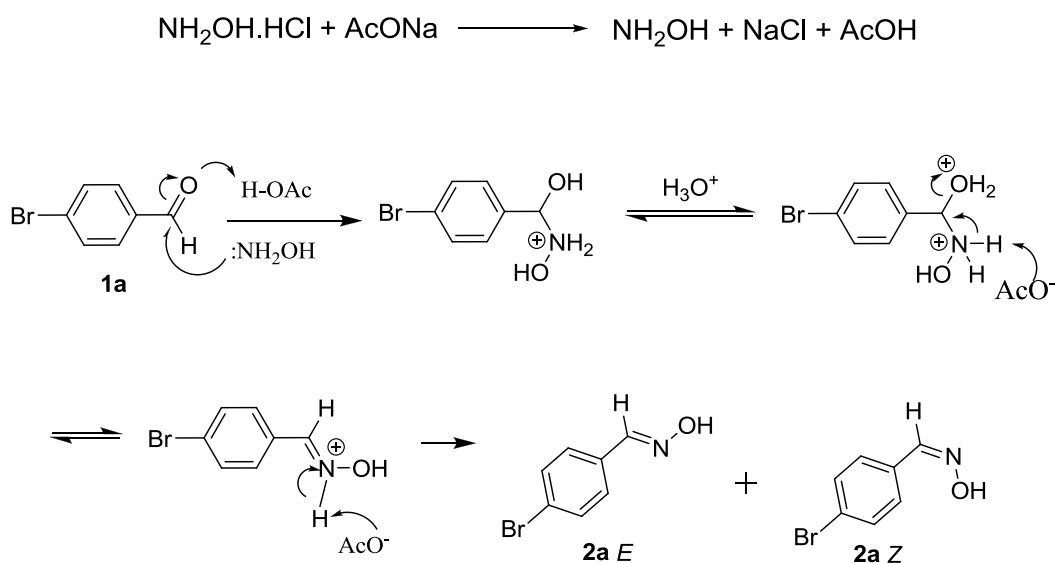
separação dos isômeros *E* e *Z*, pois ambos levam à formação do óxido de nitrila, que é linear.



Esquema 11: Síntese da oxima **2a**.

A oxima foi sintetizada com rendimento de 96 %, na forma de sólido cristalino, com ponto de fusão de 112 °C. A reação começa pela reação do cloridrato de hidroxilamina com o acetato de sódio, formando a hidroxilamina e ácido acético. O ácido protona a carbonila do benzaldeído substituído ativando 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. Após, a carga positiva que restara sobre o nitrogênio é neutralizada pela desprotonação do mesmo, resultando na mistura onde a oxima **E** é o isômero majoritário (Esquema 12).⁵⁴

56



Esquema 12: Mecanismo de formação das aldoximas *E* e *Z*.

A confirmação da síntese da oxima pode ser observada nos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN), onde o singlete referente ao hidrogênio imínico do isômero *E* aparece em 8,25 ppm e o singlete referente ao hidrogênio imínico do isômero *Z* aparece em 7,29 ppm, ver Figura 16.

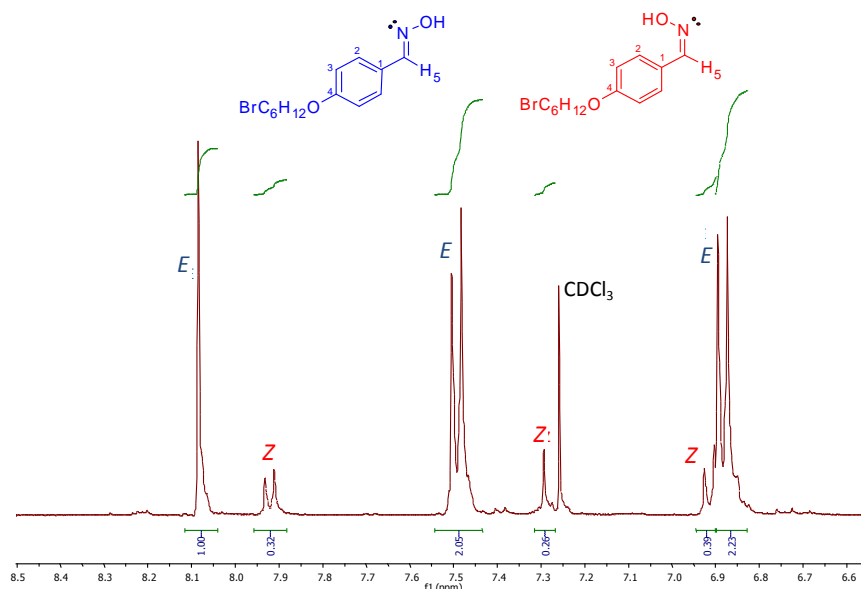


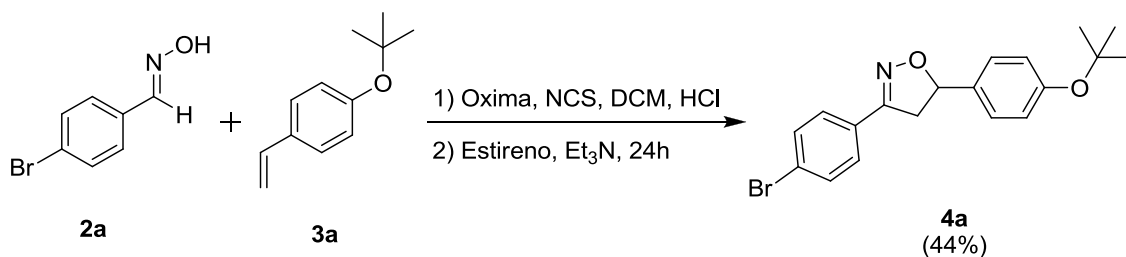
Figura 17: Espectro da oxima **20c**, com destaque para os hidrogênios imínicos. Influência do par de elétrons na blindagem do hidrogênio imínico.

A configuração da oxima tem grande influência no deslocamento químico dos hidrogênios imínicos, sendo o sinal do isômero *Z* caindo em campo mais alto, este resultado sugere que a densidade eletrônica sobre o hidrogênio imínico do isômero *E* é menor (mais desblindado) em relação ao isômero *Z*.⁵⁴⁻⁵⁶

5.2. Reação de Cicloadição [3+2] 1,3-Dipolar

A etapa de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar¹¹ entre oximas e estirenos (Esquema 13) é uma metodologia amplamente utilizada na síntese orgânica para a obtenção de moléculas com atividade biológica. Além disso, esta reação também é importantíssima, pois é responsável pela formação do anel heterocíclico que leva à polarizabilidade anisotrópica necessária para o aparecimento de mesofase. A cicloadição [3+2] 1,3-dipolar ocorre entre o dipolarófilo o 4-*tert*-butiloxiestireno (**3a**) e a 4-bromobenzaldeidoxima **2a** como gerador do precursor 1,3 dipolar (Esquema 13). A

isoxazolina **4a** é obtida na forma de um sólido cristalino branco (44 % de rendimento, p.f. = 122 °C) após a purificação por recristalização em etanol.



Esquema 13: Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.

Na reação de cicloadição [3+2] 1,3 dipolar são possíveis dois regioisômeros, os cicloadutos 3,4 e 3,5 substituídos. Os resultados anteriores⁵⁷ mostram que o regioisômero majoritário é o 3,5-substituído, obtido pela combinação entre o HOMO do dipolarófilo e o LUMO do dipolo (Figura 17). A explicação para isto deve-se 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 17 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.*³⁹

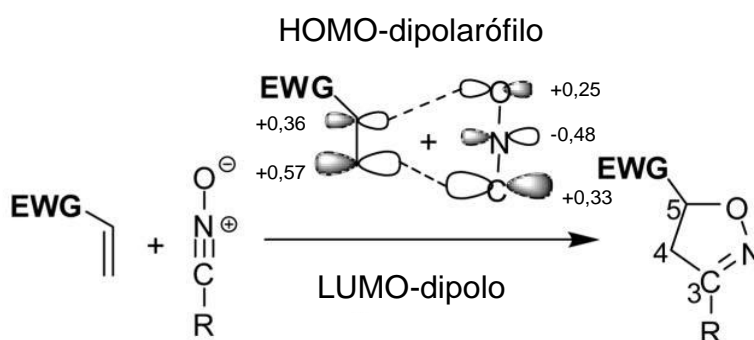


Figura 18: Representação da interação entre o HOMO do dipolo e o LUMO do dipolarófilo. Modificado da ref. **58** - *J. Comb. Chem.*, **2007**, 9, 1041.

A confirmação da formação do anel isoxazolina é obtida pela análise dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H RMN) e de carbono treze

(^{13}C RMN). No espectro de ^1H RMN (Figura 18) o que evidencia a formação do produto desejado são os três duplos dubletos, referentes aos dois hidrogênios metilênicos diastereotópicos do anel.

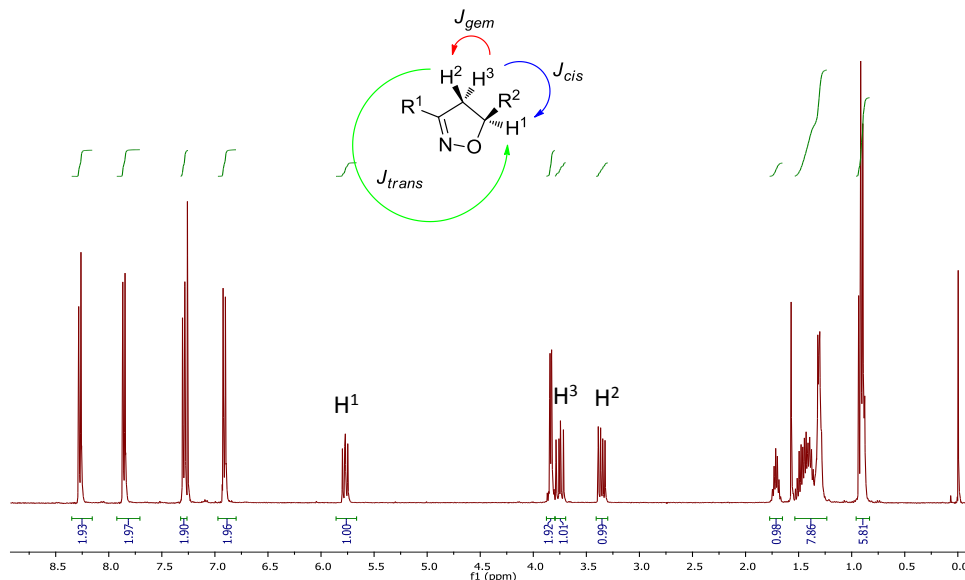
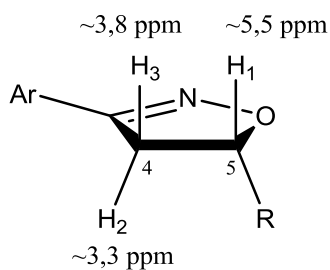


Figura 19: Ampliação do espectro de ^1H RMN do composto **14** entre 3 e 6 ppm, mostrando os três duplos dubletos característicos do sistema isoxazolina. $\text{R}^1 = p$ -nitrofenila; $\text{R}^2 = p$ -((2-etil)exiloxi)fenila.

Os derivados 3,5-dissubstituídos caracterizam-se por apresentarem os dois duplos dubletos dos hidrogênios diastereotópicos (aqueles ligados ao carbono na posição 4 do anel) entre 3,2 ppm e 3,8 ppm, enquanto que os derivados 3,4-dissubstituídos apresentam os dois sinais destes hidrogênios (ligados ao carbono na posição 5 do anel) entre 4,5 ppm e 5,1 ppm⁵¹ (Figura 19).

Isômero 3,5-dissubstituído



Isômero 3,4-dissubstituído

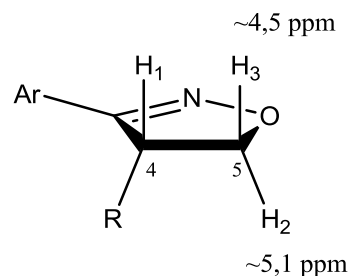


Figura 20: Deslocamentos químicos dos hidrogênios diastereotópicos dos isômeros 3,5 e 3,4-dissubstituídos do anel isoxazolina.

A partir dos espectros de ^1H RMN do composto **4a** também são obtidas as constantes de acoplamento (J) entre os hidrogênios do anel; onde em um sistema cíclico de cinco membros é observado que a constante de acoplamento geminal entre H_2 e H_3 é a maior ($J_{gem} \cong 16 \text{ Hz}$), por se tratar de uma interação a duas ligações de distância, enquanto que os acoplamentos entre os núcleos de H_2 e H_3 com H_1 se tratam de interações a três ligações de distância. A diferenciação entre os hidrogênios diastereotópicos se dá pela interação orbitalar entre eles e o hidrogênio H_1 , essa interação é descrita pelo diagrama de Karplus⁵⁹, mostrado na Figura 20. Como o anel isoxazolina apresenta uma configuração de envelope, o H_1 tem um ângulo diedro de aproximadamente 109° com o H_2 ($J_{trans} \cong 8 \text{ Hz}$) e de aproximadamente 0° com o H_3 ($J_{cis} \cong 11 \text{ Hz}$), resultando nas constantes de acoplamento diferentes entre eles.

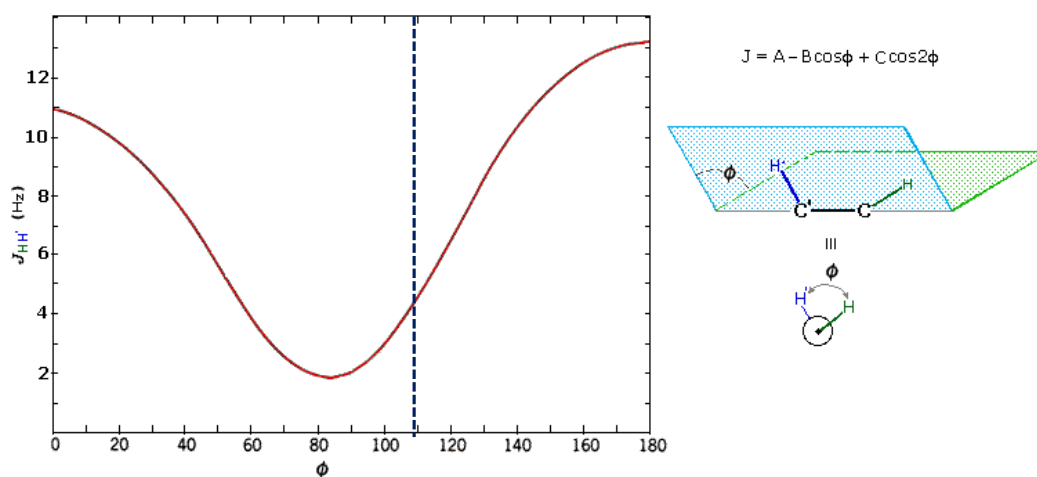


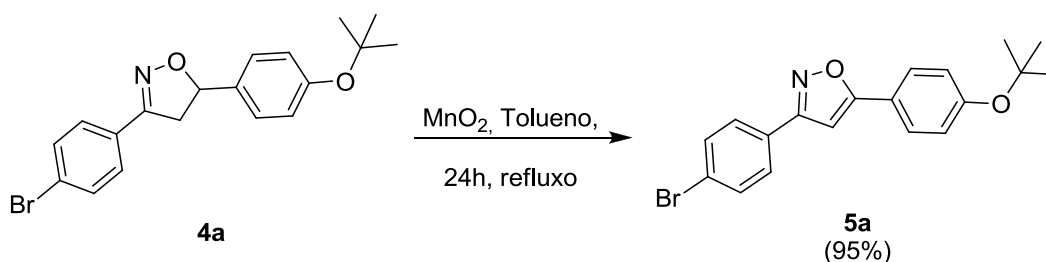
Figura 21: Diagrama de Karplus, que correlaciona as constantes de acoplamento entre hidrogênio de carbonos vizinhos com o ângulo diedro formado por eles, em um anel de cinco membros. A linha pontilhada destaca a constante de acoplamento a um ângulo diedro de 109° .

5.3. Reação de Oxidação

Como já foi mencionado anteriormente, os cristais líquidos calamíticos geralmente possuem um núcleo rígido planar conjugado, que facilita a interação do tipo π -stacking entre as moléculas. Em trabalhos anteriores¹¹ demonstrou-se que o anel isoxazolina pode induzir um comportamento mesomórfico apesar de apresentar um carbono sp^3 que quebra a planaridade, pois os compostos sintetizados apresentavam diversos núcleos aromáticos que compensavam esta pequena quebra.

Com um sistema totalmente planar, foi demonstrado que núcleos rígidos menores também exibem mesofase⁶⁰. Então para se chegar em um composto com as

características desejadas em um número de etapas menor e ainda mantendo-se a deslocalização dos orbitais π sobre todo núcleo rígido da molécula, deve-se promover a conversão dos carbonos sp^3 do ciclo isoxazolina em carbonos sp^2 . Porém, para que isso ocorra, deve ser encontrada uma estratégia para que estes átomos sejam oxidados. Em trabalhos anteriores foi verificado que o método utilizando dióxido de manganês (MnO_2)^{52,53} e refluxo azeotrópico de tolueno, mostrado no Esquema 14, apresenta ótimos rendimentos bem como fácil isolamento do produto.



Esquema 14: Reação de oxidação da isoxazolina **4a** ao isoxazol **5a**.

Por meio desta metodologia foi obtido o isoxazol **5a** com um rendimento de 95%. O composto sintetizado apresentou-se como um sólido branco com ponto de fusão de 157 °C.

A constatação da formação do isoxazol **6a** foi dada por análise dos espectros de 1H 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 diastereotópicos do carbono 4 e do hidrogênio do carbono 5, e o surgimento de um singlete em 6,9 ppm, referente ao hidrogênio no carbono 4 (Figura 21).

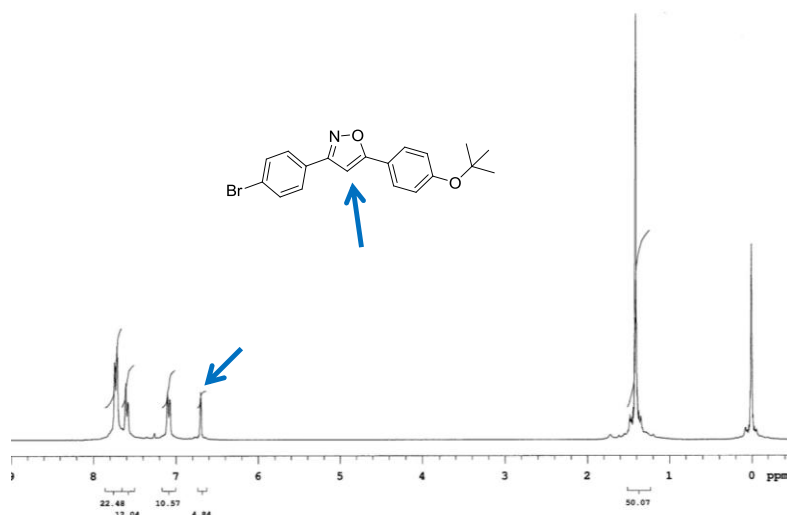
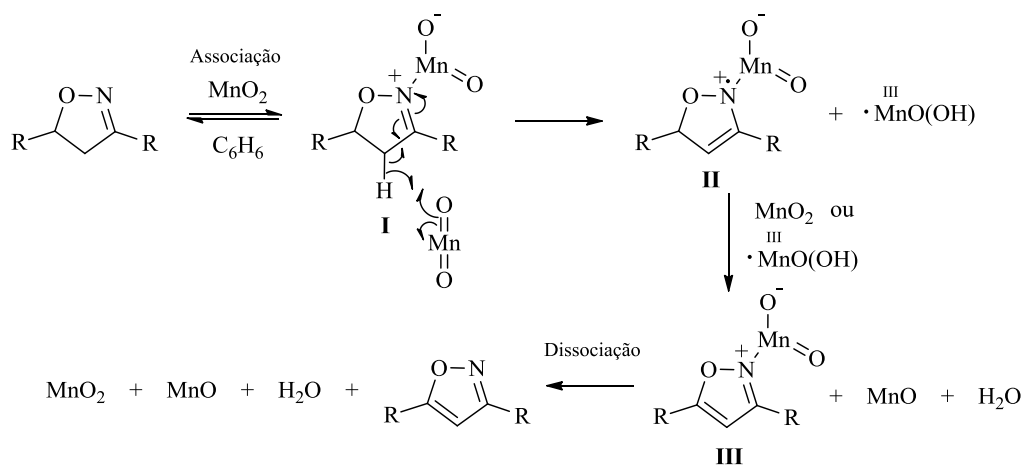


Figura 22: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do isoxazol **5a**.

O mecanismo da reação de oxidação mediada por MnO_2 ainda não é bem estabelecido, mas uma das propostas consiste em uma reação concertada com redução do dióxido de manganês IV para hidróxido de manganês II. Alternativamente, o mecanismo radicalar mostrado no Esquema 15⁶⁰ também não pode ser descartado.



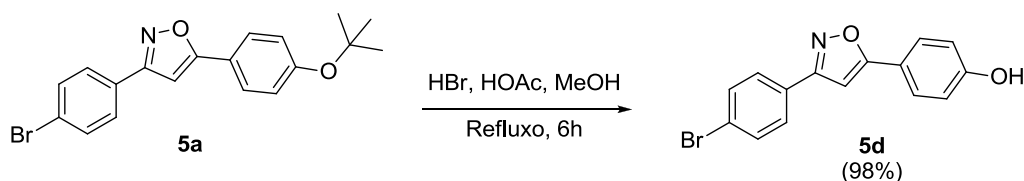
Esquema 15: Proposta de mecanismo cíclico para a oxidação do anel isoxazolina.⁶⁰

Nesta proposta a isoxazolina interage na superfície do MnO_2 coordenando-se através do nitrogênio do anel, levando a formação do complexo I. Esta interação leva a uma ativação do hidrogênio α -imínico. Como este hidrogênio se torna mais lábil, ele pode ser abstraído por outro equivalente de MnO_2 de forma homolítica, formando o complexo radicalar II. A remoção de outro hidrogênio de forma radicalar leva a formação do complexo III. Este complexo, por sua vez, se dissocia dando origem ao isoxazol desejado e das outras espécies inorgânicas.

5.4. Inserção do Grupo Espaçador.

Para se obter moléculas com possível comportamento líquido-cristalino as mesmas devem apresentar anisotropia geométrica. Um tipo de estrutura comum em cristais líquidos consiste em um sistema rígido ligado a um grupo alquílico flexível, pois assim se tem a geração de duas regiões bem definidas da molécula. Esse tipo de estrutura é importante, pois o núcleo rígido, com maior densidade eletrônica, será responsável pelo empacotamento da molécula, devido as suas interações do tipo π -stacking; enquanto que a parte alifática da molécula é responsável por dar o caráter mais flexível da molécula e melhorar suas propriedades de processabilidade. Essa segregação em duas regiões específicas também gera o caráter anfifílico dos compostos líquido-cristalinos, com essas duas regiões apresentando tipos de interação intermolecular diferentes as moléculas tendem a se organizar em camadas onde os núcleos aromáticos vão interagir por π -stacking e as cadeias alifáticas por forças de Van der Waals.

No caso das moléculas planejadas o sistema aromático formado pelos anéis benzênicos e isoxazol faz as vezes do núcleo rígido e planar, e a cadeia alquílica pode ser inserida no lugar da *tert*-butila. Para isso, primeiramente o grupo protetor *tert*-butila do isoxazol **5a** foi removido por hidrólise em meio ácido (Esquema 16) ⁶¹, obtendo-se o fenol desejado na forma de um sólido branco cristalino, com um rendimento de 98 %.



Esquema 16: Desproteção do fenol **5d**.

O ponto de fusão do fenol gerado é 206 °C, bem superior ao do material de partida que é de 157 °C. O maior ponto de fusão do fenol é devido ao aumento das forças intermoleculares decorrente das ligações de hidrogênio. Mas para a caracterização inequívoca do fenol foram realizadas análises de ¹H RMN, confirmando a formação do fenol pelo desaparecimento do singlete em 1,3 ppm, correspondente aos hidrogênios alifáticos do grupo *tert*-butila, e onde pode-se observar o sinal do hidrogênio da hidroxila em 9,5 ppm, como observado na Figura 22.

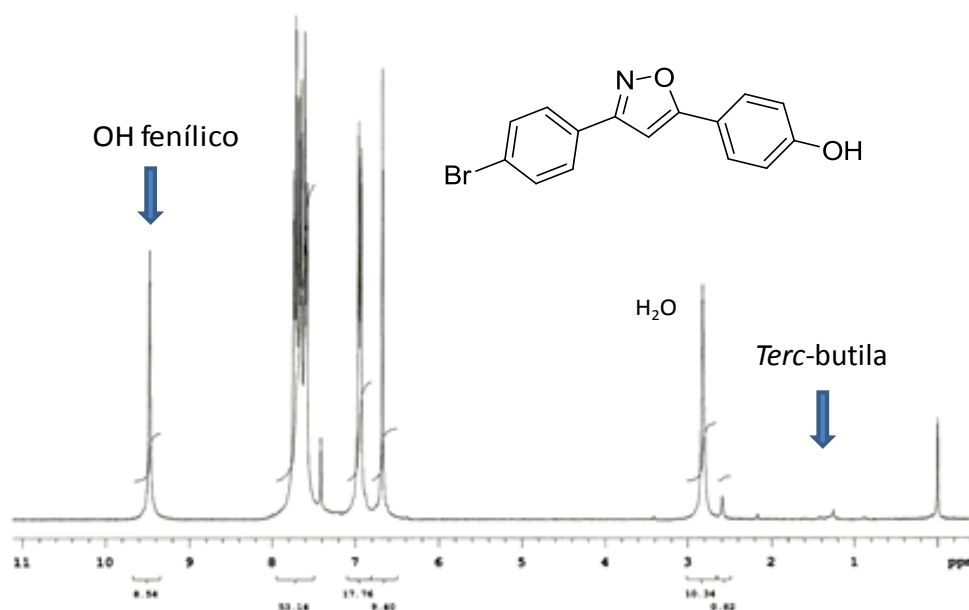
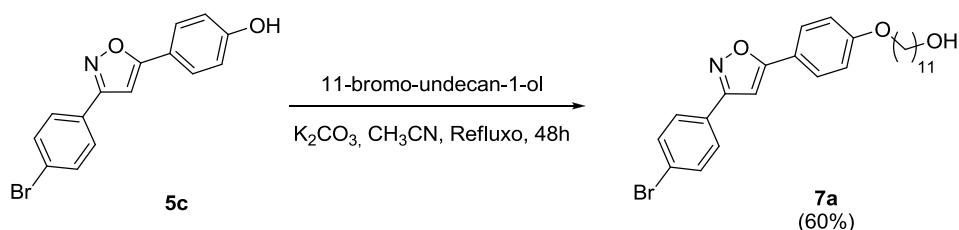


Figura 23: Espectro de ^1H RMN ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}^6$, 300 MHz) do composto **5d**.

De acordo com a proposta de transformar o intermediário **7a** num precursor que com comportamento mesomórfico no polímero a ser sintetizado, o fenol **5c** então foi submetido à reação de alquilação⁶² com o 11-bromo-undecan-1-ol para obtermos o composto **7a** (Esquema 17). Este álcool foi escolhido devido a sua flexibilidade e funcionalidade, já que disponibiliza um grupo OH na ponta da cadeia, o qual pode ser usado para adição de grupos polimerizáveis como acrilato e metacrilato, ou ser reagido diretamente com siloxanos. Assim a cadeia alquílica de onze carbonos serve de grupo espaçador entre o núcleo rígido isoxazol e a cadeia polimérica a ser sintetizada.



Esquema 17: Síntese do composto **7a**.

O composto **7a** foi sintetizado com um rendimento de 60 % e apresentou mesofase esméctica A entre 126 e 166 °C, mostrando também uma mesofase esméctica E monotrópica (apenas no resfriamento) entre 112 e 95 °C. O composto sintetizado foi caracterizado por ^1H RMN e ^{13}C RMN, na Figura 23 está representado o espectro de ^1H

RMN do composto **7a**, onde percebem-se os dubletos aromáticos, o singlete em 6,68 ppm referente ao hidrogênio do anel isoxazol, os dois tripletos em 4,02 e 3,65 ppm referentes aos dois metilenos vizinhos aos oxigênios e os sinais dos outros hidrogênios da cadeia alquílica.

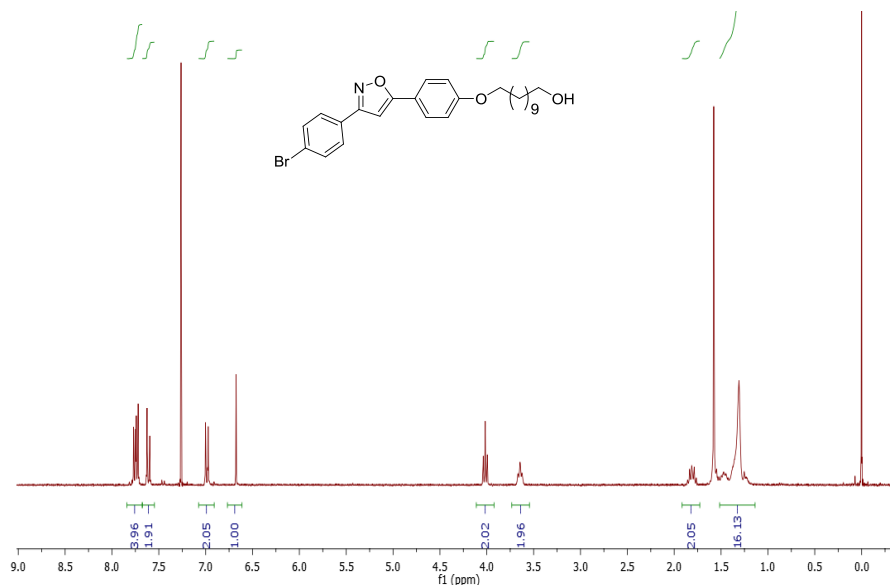
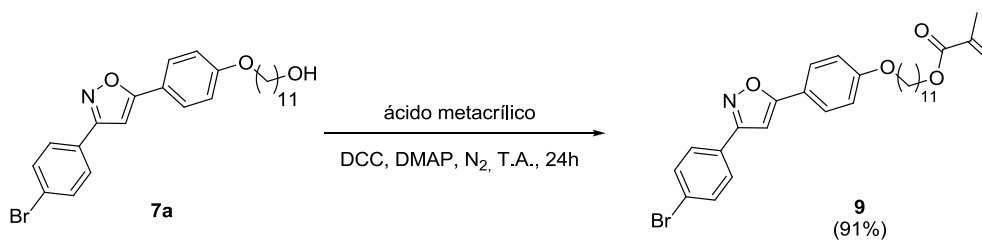


Figura 24: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **7a**.

5.5. Síntese do monômero **9**.

Para que o intermediário **7a** pudesse vir a ser polimerizado foi necessária a adição de um grupo polimerizável, por exemplo, acrilato, metacrilato, vinila, etc. A rota sintética proposta contempla a polimerização radicalar por meio do grupo metacrilato, então a hidroxila terminal da cadeia alquílica do composto **7a** foi submetida à esterificação com ácido metacrílico, mediada por dicicloexilcarbodiimida (DCC) e dimetilaminopiridina (DMAP)⁶³ (Esquema 18), para fornecer o monômero **9** com rendimento de 91 %.



Esquema 18: Síntese do monômero **9**.

O monômero **9** também apresentou comportamento líquido-cristalino, exibindo mesofase esméctica A entre 102 e 130 °C. O monômero **9** apresentou um comportamento térmico semelhante ao do seu precursor **7a**, mas com temperaturas de fusão e clareamento mais baixas. Este comportamento provavelmente se dá devido à presença do grupo metacrilato na ponta da cadeia que, além de ser um grupo volumoso, faz com que não haja as ligações de hidrogênio presentes entre as moléculas do composto **7a**, levando a existência apenas de interações mais fracas.

A caracterização do monômero foi também feita por meio de espectroscopia de ressonância nuclear magnética de ^1H e ^{13}C . No espectro de ^1H RMN (Figura 24) os dois doubletos em 6,10 e 5,54 ppm referem-se aos hidrogênios da dupla terminal do metacrilato, ambos apresentando uma constante de acoplamento (J_{gem}) de 1,5 Hz e o singlete de integração 3H em 1,84 ppm, referente à metila do metacrilato, que juntos diferenciam o espectro do monômero do espectro do seu precursor.

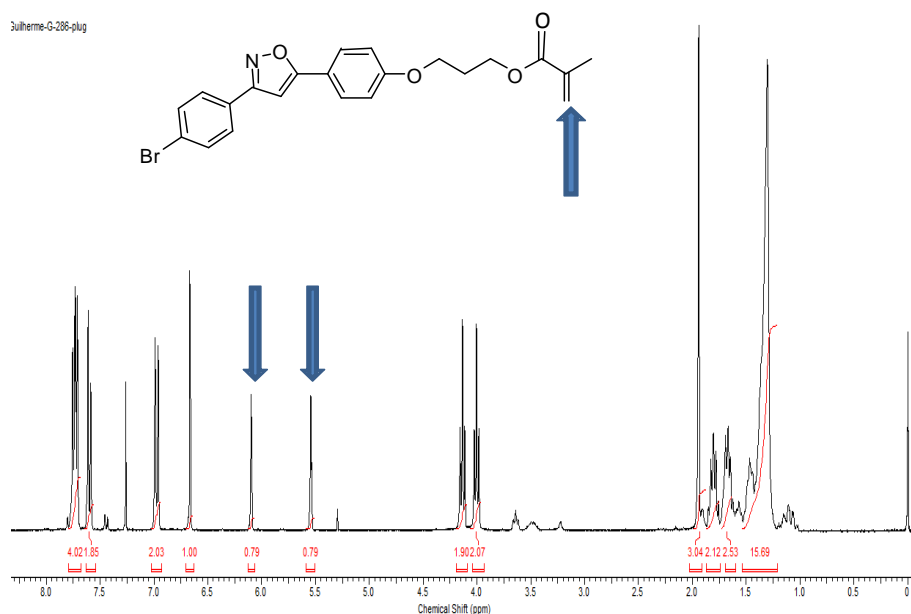


Figura 25: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do monômero **9**.

5.6. Síntese dos polímeros 10a-d e 11.

O monômero **9** apresenta uma estrutura interessante, pois ao mesmo tempo que possui um grupo metacrilato na extremidade do grupo espaçador, possui um bromo

ligado diretamente ao núcleo rígido de forma diametralmente oposta. Essa estrutura é interessante, pois proporciona que se possa realizar a polimerização radicalar clássica do grupo metacrilato, gerando assim um polímero de cadeia lateral possuindo um grupo mesogênico já conhecido. Mas também propicia a realização da reação de Mizoroki-Heck entre a dupla reativa do metacrilato e o bromo de uma molécula adjacente, levando a formação de um polímero de cadeia principal.

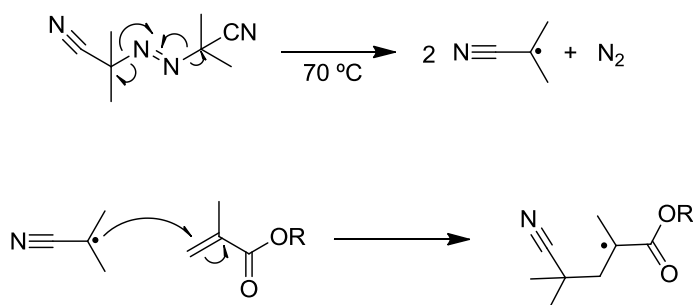
Com o intuito de sintetizar polímeros de cadeia lateral, o monômero **9** foi submetido à polimerização radicalar clássica⁶³, usando-se azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador radicalar e tolueno como solvente (Esquema 19).



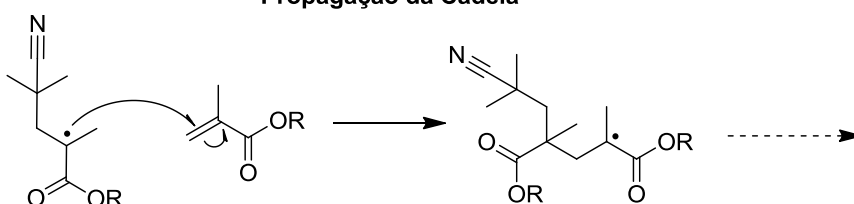
Esquema 19: Esquema da reação de polimerização do monômero **9**.

O AIBN inicia a reação radicalar porque quando aquecido acima de 70 °C ele sofre quebra homolítica da sua ligação central C–N=N–C, formando dois radicais, os quais atacam a dupla ligação reativa do metacrilato, começando uma reação em cadeia (Esquema 20). Esta reação levou a formação dos compostos poliméricos de cadeia lateral (**10a-d**).

Iniciação da Cadeia



Propagação da Cadeia



Esquema 20: Processos de iniciação de cadeia e propagação de cadeia na reação de polimerização radicalar iniciada por AIBN.

Através de análise de ressonância nuclear magnética de ^1H pode-se evidenciar o desaparecimento dos sinais referentes aos hidrogênios da ligação dupla terminal, que é um sinal de que a dupla ligação deu lugar a uma ligação simples. Outro comportamento notado é o alargamento dos sinais, que é típico em polímeros, devido ao comportamento estatístico do tamanho das cadeias (Figura 25).

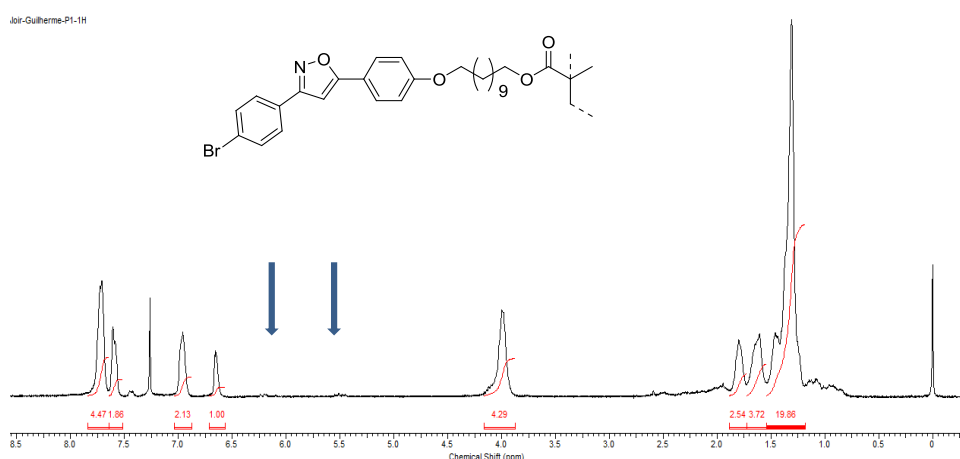


Figura 26: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do polímero **10a**.

A polimerização radicalar foi realizada em quatro condições distintas, variando-se a quantidade de monômero adicionada à reação, a quantidade de iniciador e tempo de

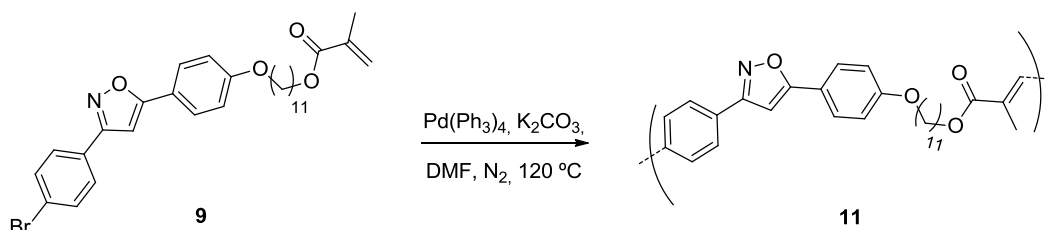
reação, para se avaliar o efeito dessas variantes no grau de polimerização da reação e, por consequência, seu efeito no comportamento térmico dos compostos sintetizados. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados de GPC dos compostos sintetizados.

Composto	Escala (mg)	Iniciador	Tempo de Reação	Massa Molar (Dalton)	PD	GP
9	---	---	---	554	---	---
10a	200	5 % mol	72 h	1,247	1,84	2,25
10b	400	5 % mol	72 h	1,469	1,66	2,65
10c	400	2,5 % mol	60 h	1,053	1,24	1,90
10d	400	2,5 % mol	120 h	2,564	1,05	4,88
11	223	a	72 h	4,708	2,22	8,97

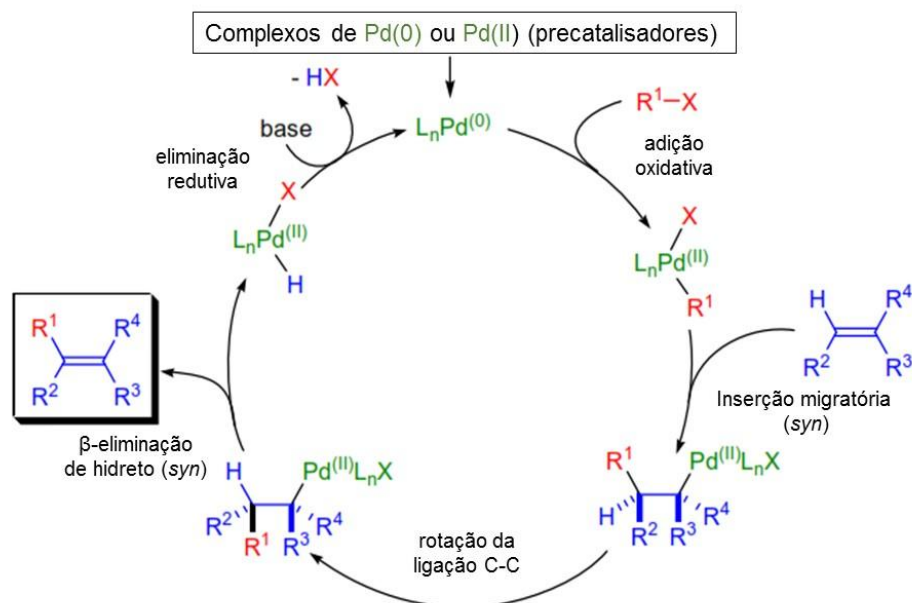
(a) Condições de Heck.

Também foi sintetizado um polímero de cadeia principal seguindo-se o protocolo clássico da reação de Mizoroki-Heck, que consiste na arilação ou alquenação de olefinas por meio de reação de haletos de arila ou alquênica com olefinas reativas, utilizando-se o complexo Pd(PPh₃)₄ como catalisador, K₂CO₃ como base e DMF como solvente^{47,48}, conforme o Esquema 21.



Esquema 21: Polimerização via reação de Mizoroki-Heck

O mecanismo da reação de Mizoroki-Heck é explicado pelo seu ciclo catalítico (Esquema 22), o qual se inicia pela adição oxidativa do brometo ao complexo de Pd(0), gerando um novo complexo de Pd(II); esse complexo, por sua vez, recebe a inserção migratória da olefina na forma *syn*. Este novo complexo formado sofre uma rotação da ligação C-C, deixando o H *syn* com relação ao Pd(II), então através de uma β -eliminação de hidreto temos a formação do aduto desejado e do complexo hidreto de Pd(II). Por fim, a base promove a eliminação reductiva de HBr, regenerando o complexo inicial de Pd(0).⁴⁸



Esquema 22: Ciclo catalítico da reação de Mizoroki-Heck. Adaptado de “Czakó, B., Kürti, L., *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier. Inglaterra. **2005**.⁴⁴

Tanto os polímeros de cadeia lateral obtidos, por meio de reação radicalar clássica (**10a-d**), quanto o polímero de cadeia principal (**11**) foram analisados por Cromatografia por Permeação em Gel (GPC). Esta técnica consiste em atribuir a massa molar dos compostos pelo tempo de retenção, comparando-se com um padrão conhecido. O padrão de comparação utilizado foi o poliestireno. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 1, juntamente com os dados de comportamento térmico, os quais foram obtidos por análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e por observação em Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP).

Um dos dados mais importantes a serem observados na tabela acima é o baixo grau de polimerização dos compostos **10a-d** por meio da reação radicalar. As modificações feitas nos parâmetros reacionais não surtiram efeito suficiente para que se chegasse a polímeros de massa molecular elevada. Os isoxazóis com estrutura molecular similar à estrutura do monômero **9** já foram preparados em nosso laboratório⁶⁰ e mostram solubilidade moderada a baixa em DCM e tolueno a frio, então estes resultados podem estar relacionados à baixa solubilidade do monômero no meio reacional a temperatura ambiente.

A mistura reacional se torna límpida com o aumento da temperatura, devido a solubilização de todo o material, mas com o avanço da reação a mistura volta a se tornar turva, revelando um decréscimo na solubilidade das espécies reativas com o aumento da massa molar do oligômero. Apenas o composto **10d** apresentou um aumento de massa

molecular em torno de seis vezes, mas para isso foi necessário o uso de uma quantidade reduzida de iniciador e um grande incremento no tempo reacional.

As transições térmicas do precursor **7a**, do monômero **9** e dos oligômeros **10a-d** e **11** estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Comportamento térmico dos precursores e oligômeros sintetizados.

Composto	Massa Molar (GPC)	Transições Térmicas (°C)
7a	486	Cr (95 SmE) 126 SmA 166 I
9	554	Cr 102 SmA 130 I ^a
10a	1,247	Cr 108 (CrE 95) SmA 179 I ^a
10b	1,469	Cr 107 (CrE 96) SmA 177 I ^a
10c	1,053	Cr 105 (CrE 95) SmA 178 I ^b
10d	2,564	Cr 120 (CrE 95) SmA 202 I ^b
11	4,708	Tg 70 SmX 101 I ^b

(a) Dados de DSC; (b) Medida por MOLP.

Observando os compostos através de MOLP podemos comparar as texturas com as texturas já conhecidas da literatura⁶⁴, assim determinando que tipo de mesofases cada composto possui em cada faixa de temperatura. Com isso pode-se atribuir que tanto o monômero **9** quanto os compostos de cadeia lateral **10a-d** possuem mesofase esmética A, caracterizada por sua textura focal cônica, e a temperatura ambiente algumas conseguem manter uma mesofase esmética E (textura focal cônica estriada) estável por um tempo considerável. Pode-se observar que o ponto de fusão dos oligômeros **10a-c** é entre 3-6 °C maior que o ponto de fusão do monômero **9**, e o ponto de clareamento dos oligômeros **10a-c** são 47-49 °C acima do ponto de clareamento do monômero **9**.

A elevação nas temperaturas de transição se torna muito mais visível se forem comparadas as temperaturas de transição do oligômero **10d**, que apresenta ponto de fusão 18 °C superior ao do monômero **9** e ponto de clareamento 70 °C acima da mesma transição do monômero **9**. Isso demonstra que os oligômeros mostram uma faixa de mesofase esmética A mais larga que o monômero **9**, demonstrando que a auto-organização é favorecida pela formação de oligômeros e que a mesma estrutura lamelar apresentada nos compostos **7a** e **9** foi transferida para os oligômeros pela reação de polimerização.

Uma mesofase não identificada (denominada SmX) foi observada para o oligômero **11**, uma forma vítrea foi formada a 70 °C no resfriamento da mesofase SmX não aparentando cristalizar com o passar do tempo. Por isso, não foi possível determinar um ponto de fusão para este composto. Este comportamento mesomórfico diferenciado

do oligômero **11** se dá pelo tamanho relativo do núcleo rígido comparado com a cadeia flexível, conferindo ao material uma natureza amorfa. A faixa de mesofase do oligômero de cadeia principal **11** é de 31 °C, ou seja, é menor com relação aos oligômeros de cadeia lateral, isso reflete as fracas interações intermoleculares entre os núcleos rígidos no oligômero de cadeia principal, sendo o arranjo do tipo pente, apresentado pelos oligômeros de cadeia lateral, o que melhor favorece as interações entre os núcleos aromáticos.

No termograma de DSC do oligômero **10a**, obtido a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (Figura 26), mostra três picos bem definidos no primeiro aquecimento em 95 °C, 108 °C e 180 °C, mas no resfriamento e no aquecimento seguinte apenas dois picos são notados, não sendo visto o pico em 95 °C e com um leve deslocamento do outro pico para uma temperatura levemente superior (109,5 °C). Através de observações de MOLP pode-se notar que os picos remanescentes são das transições SmA-I e SmE-SmA, não havendo um ponto de fusão/cristalização. Com isso conseguimos observar que a mesofase de alta ordem esmética E se mantém na temperatura ambiente por um longo tempo.

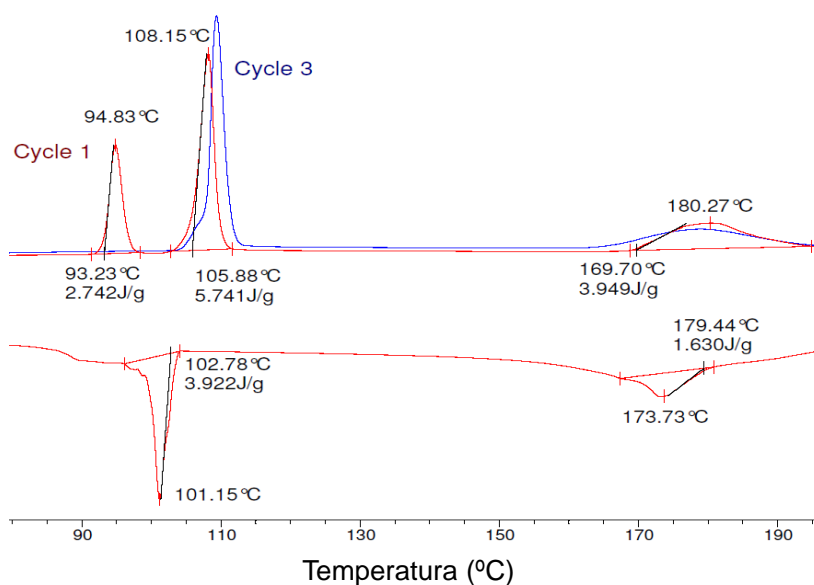


Figura 27: Termograma de DSC do oligômero 10a, mostrando o primeiro (vermelho) e segundo (azul) ciclos de aquecimento e resfriamento a 10 °C/min.

A observação das amostras do oligômero **10a** após 24 horas a temperatura ambiente mostra a formação de cristais, mas esses ainda preservam certas características das mesofases esmética A e esmética E, como pode ser visto na Figura 27. Este

exemplo do fenômeno de paramorfose é importante em aplicações práticas, pois possibilita o controle espacial de curto alcance no resfriamento das mesofases.⁶⁴

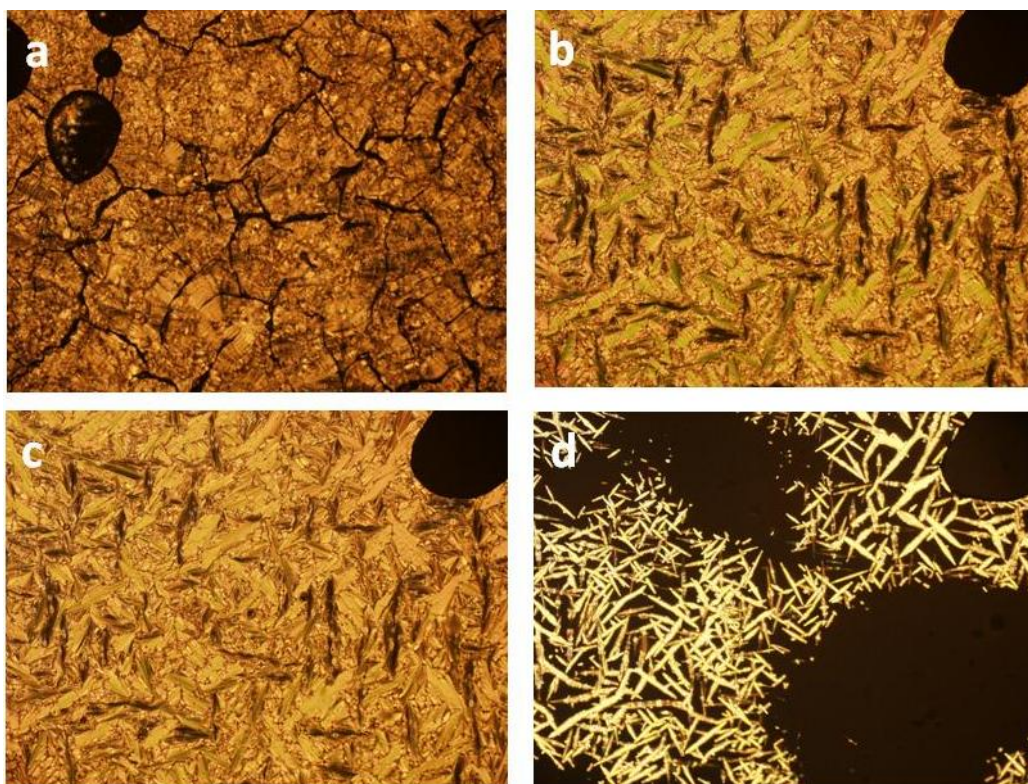


Figura 28: Texturas observadas por MOLP do composto **10d**. (a) Temperatura ambiente após 30 minutos; (b) CrE a 99 °C; (c) SmA a 113 °C e (d) a 203 °C.

Os resultados obtidos mostram que os oligômeros de metacrilato **10a-d** apresentaram transições térmicas a temperaturas mais elevadas que o monômero **9**, tendo principalmente, uma faixa de comportamento mesomórfico bem mais larga. As mesofases apresentadas pelos oligômeros de cadeia lateral foram as mesmas apresentadas pelo monômero **9** e por seu precursor **7a**. Este comportamento esmetogênico está de acordo com os resultados reportados por Böeffel e Spiess⁶⁵, onde a organização de diferentes segmentos moleculares de cada molécula foi determinada.

O grupo metila do metacrilato tem um papel vital na orientação do grupo mesogênico e na estrutura da cadeia principal do oligômero, pois nos oligômeros de metacrilato o efeito estérico da metila leva a uma configuração predominantemente *trans*. Deformações nas cadeias são vistas como segmentos curvos e são atribuídos a ângulos de ligações desiguais; assim como torções tendem a suprimir a tendência de alinhamento paralelo entre os grupos mesogênicos e cadeias paralelas⁶⁶. Em geral poliacrilatos tendem a exibir mesofases nemáticas, enquanto que polimetacrilatos

tendem a exibir mesofases esméticas, pois a mobilidade conformacional associada à cadeia do acrilato tem menor restrição que a cadeia do metacrilato, causando assim segregação de cadeia, espaçador e grupo mesogênico, favorecendo o comportamento esmético.

6. *USO DA REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE BÜCHWALD-HARTWIG NA SÍNTESE DE TRIARIAMINAS.*

Migração de éxcitons (elétrons e buracos) e processabilidade são conceitos importantes na emergente área das tecnologias de materiais eletrônicos moleculares⁶⁷ e aparelhos optoeletrônicos⁶⁸, incluindo células fotovoltaicas⁶⁹ e diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)⁷⁰. O controle sobre a migração de éxcitons é importante para otimização da energia dos estados excitados e dos processos de transferência de energia, enquanto que a processabilidade tem sua importância na avaliação de como este material será aplicado e em que tipo de equipamento ele será utilizado. Neste ramo as moléculas chamadas de bipolares ou ambipolares, as quais podem aceitar e transportar tanto buracos quanto elétrons, são fortes candidatas para estudos de optoeletrônica⁷¹ porque a mesma molécula possui as duas partes da junção P-N de um aparelho eletrônico, como demonstrado na Figura 28.

O Diagrama mostra a interação entre uma espécie doadora de elétrons e uma espécie aceptora de elétrons. Esta interação gera novos orbitais sendo o novo HOMO de mais alta energia e o novo LUMO de mais baixa energia, fazendo com que a diferença entre eles seja apreciavelmente menor do que no caso sem interação entre as duas partes.

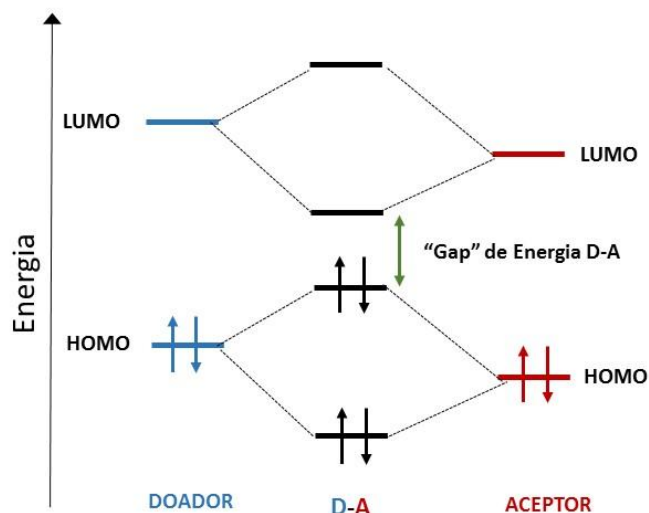
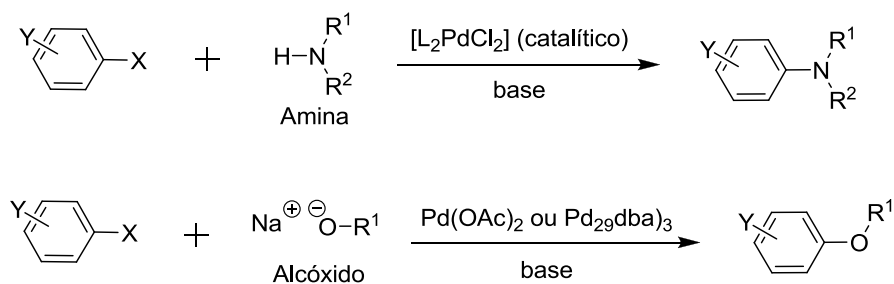


Figura 29: Diagrama demonstrativo dos orbitais moleculares de uma molécula contendo um bloco doador e um bloco aceitador de elétrons.

Triarilaminas têm sido largamente pesquisadas para aplicação em células solares orgânicas (OSCs) e/ou diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)^{72,73}, onde são usadas como centros doadores de densidade eletrônica. Heterocíclicos do tipo isoxazol também vem recebendo atenção para o ramo de materiais orgânicos eletrônicos (MOE),^{11,57b} por se tratarem de heterociclos conjugados com característica de aceptores de densidade eletrônica. Com intuito de agregar na mesma molécula essas duas importantes classes de compostos, e com isso, gerar na mesma molécula duas regiões com comportamento eletrônico diferenciado, foi planejada a síntese de diversos compostos contendo como estrutura central o anel isoxazol e como grupo fortemente doador de elétrons, aminas terciárias. Para unir estes diferentes grupos a estratégia foi utilizar o protocolo da reação de acoplamento de Büchwald-Hartwig. Esta metodologia é uma das mais difundidas no acoplamento de aminas secundárias a haletos de arila devido à sua tolerância a grupos funcionais e seus altos rendimentos^{45,74}.



Esquema 23: Esquema genérico da reação de Büchwald-Hartwig.

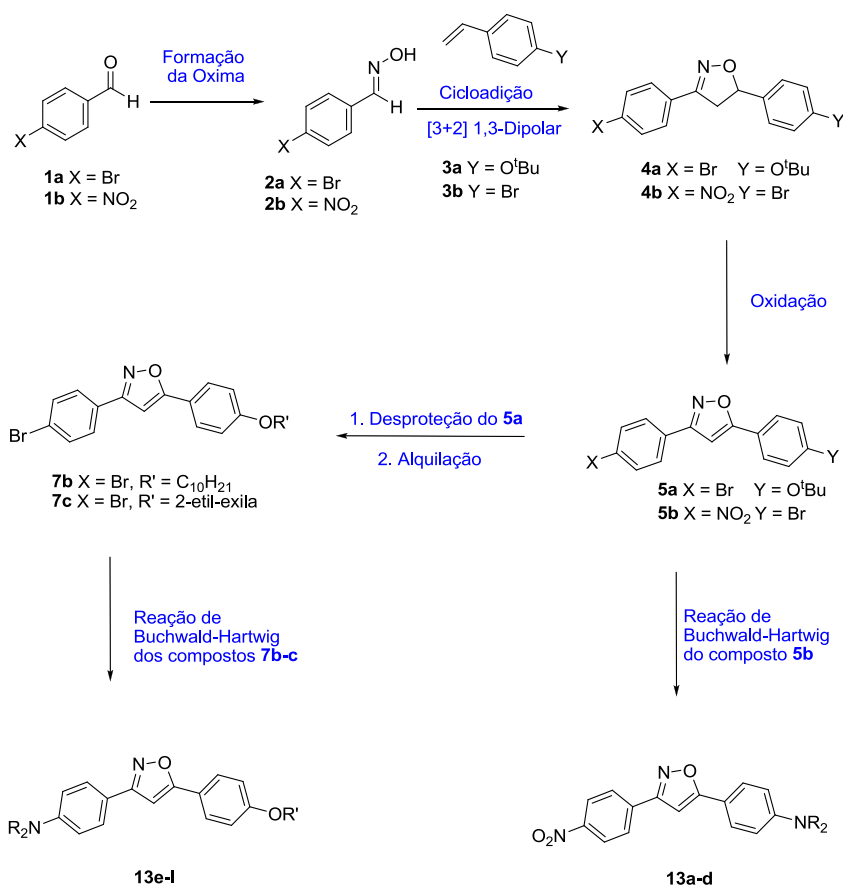
Como um dos substituintes do sistema difenilisoaxazol foi testado o grupo nitro, uma cadeia alquílica linear e uma cadeia alquílica ramificada. Assim contemplando a análise de efeitos eletrônicos e estéricos nas propriedades de luminescência, comportamento térmico e solubilidade em solventes orgânicos comuns. Os nitrocompostos são conhecidos por não apresentarem boa fluorescência, pois têm facilidade de sofrer decaimento por transferência de carga, mesmo assim foi decidido sintetizar um grupo de compostos contendo o grupo nitro (NO₂) para que no futuro este grupamento seja reduzido a um grupo NH₂, o qual é forte doador de elétrons e pode ser usado em estratégias futuras para síntese de diferentes materiais orgânicos com interesse no ramo da eletrônica.

A variação entre cadeia linear e cadeia ramificada se faz necessária devido a um problema de solubilidade encontrado num trabalho anterior⁶⁰, onde foi sintetizada uma classe de compostos com comportamento líquido-cristalino, mas a temperatura ambiente (na fase cristalina) a solubilidade foi apenas moderada aos solventes convencionais. Para tentar solucionar este problema de processabilidade foi proposta a síntese de compostos contendo uma cadeia alquílica ramificada. Esse tipo de cadeia gera maior impedimento, possuindo um volume estérico maior, sendo assim as interações intermoleculares dos núcleos aromáticos diminuem, tornando mais fácil a solubilização dos materiais em solventes orgânicos e também causando um abaixamento do ponto de fusão.

Para a síntese dos compostos desejados foi seguida a rota sintética apresentada no Esquema 23, partindo-se do 4-bromobenzaldeído e do 4-nitrobenzaldeído e, através de uma estratégia sintética muito similar à utilizada para a síntese dos isoxazóis do capítulo anterior, foram sintetizados os intermediários chave **5a-b**. Ambos intermediários possuem um bromo, pois é de conhecimento que haletos de arila são blocos sintéticos para reações de acoplamento catalisadas por paládio, como a reação de Büchwald-Hartwig, o que diferencia estes dois intermediários é o outro grupo substituinte.

O isoxazol **5a** tem como substituinte, além do bromo, o grupo *tert*-butoxila. Este grupo é hidrolisado em meio ácido gerando um fenol, o qual por sua vez é alquilado com dois diferentes grupos alquílicos, um linear e um ramificado, para ser avaliado o efeito da ramificação no comportamento térmico e na solubilidade dos produtos finais sintetizados. Por outro lado o isoxazol **5b**, que possui um grupo nitro como substituinte se presta para avaliação de efeito eletrônico do grupo nitro (forte retirador de densidade

eletrônica) sobre o sistema conjugado da molécula, além de poder ser reduzido a grupo amina (forte doador de densidade eletrônica), que é um intermediário sintético interessante para diversos usos, como o acoplamento de Büchwald-Hartwig, condensação com anidridos cíclicos, alquilação, etc.

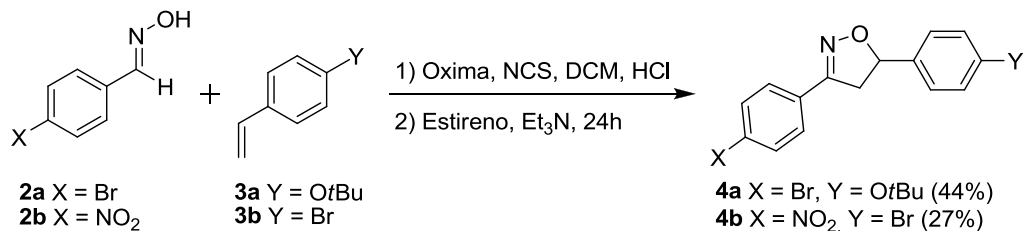


Esquema 24: Esquema da rota sintética dos compostos **13a-l**.

6.1. Síntese dos precursores **5b**, **7b** e **7c**

A síntese dos precursores aromáticos 3,5-dissubstituídos contidos nas moléculas-alvo **13a-l** começa pela preparação das oximas **2a-b** a partir do 4-bromobenzaldeído e do 4-nitrobenzaldeído, respectivamente, por meio da reação de substituição nucleofílica acíclica como descrito anteriormente. Ambas oximas foram sintetizadas com ótimos rendimentos, se apresentando na forma de sólidos cristalinos, com ponto de fusão de 112 °C para **2a** e 128 °C para **2b**.

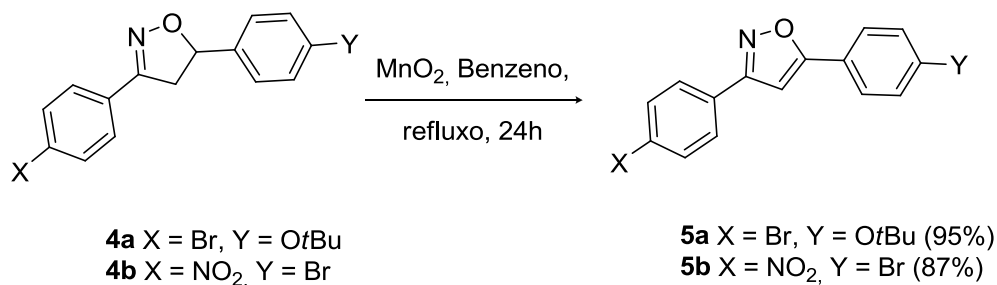
As isoxazolininas **4a-b** foram sintetizadas na etapa de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar **Erro! Indicador não definido.** entre as oximas **2a-b** com os estirenos **3a-b** (Esquema 24).



Esquema 25: Reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar.

As isoxazolininas foram sintetizadas em rendimentos de medianos a baixos, 44 % para **4a** e 27 % para **4b**. A queda no rendimento da reação para o substrato contendo o grupo nitro pode ter se dado pelo forte efeito retirador de elétrons, o qual modifica a labilidade do H imínico frente à abstração pelo Cl₂, na etapa de formação cloreto de oximoíla. Nenhuma das isoxazolininas sintetizadas apresentou comportamento mesomórfico, apresentando ponto de fusão simples (**4a** = 122 °C; **4b** = 132 °C). A confirmação da formação do anel isoxazolinina foi obtida pela análise dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H RMN) e de carbono treze (¹³C RMN), onde ambos compostos sintetizados apresentaram os três duplos dubletos característicos do anel isoxazolinina com os respectivos acoplamentos descritos no capítulo anterior.

Para sintetizar um sistema altamente conjugado, as isoxazolininas **4a-b** foram oxidadas utilizando-se o mesmo procedimento de oxidação descrito no capítulo anterior, ou seja, utilizando MnO₂ como oxidante em refluxo azeotrópico de tolueno, dando origem aos isoxazóis **5a-b** (Esquema 25).

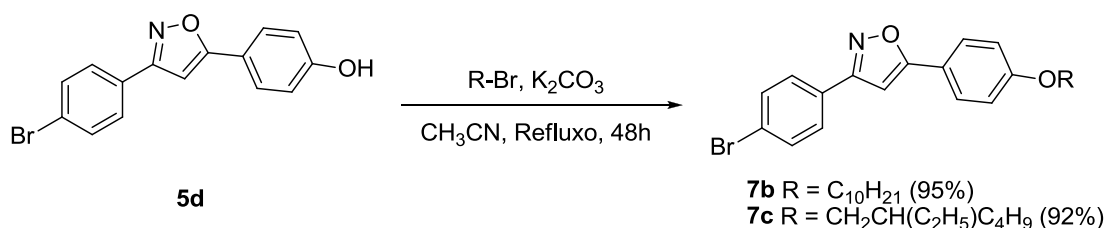


Esquema 26: Reação de oxidação das isoxazolininas **4a-b** a isoxazóis **5a-b**.

Através desta metodologia foram sintetizados dois isoxazóis, sendo um deles contendo o grupo nitro e o outro um éter de *tert*-butila; com o primeiro poderemos observar o efeito de um grupo fortemente retirador de elétrons no sistema conjugado, e também temos um grupo muito versátil para futuras reações. Enquanto o grupo *tert*-butila foi substituído por cadeias alquílicas, uma linear e a outra contendo uma ramificação.

Através do isoxazol **5a** pode ser inserida uma cadeia alquílica, por meio de uma hidrólise do grupo *tert*-butila e posterior alquilação com um brometo de alquila linear e outro ramificado, dando origem a dois novos isoxazóis alquilados. O isoxazol com cadeia linear possui uma estrutura muito similar à de compostos sintetizados anteriormente e que apresentaram comportamento mesomórfico esmetogênico, mas também apresentaram apenas mediana solubilidade em DCM à temperatura ambiente. O uso de uma cadeia ramificada se dá para avaliarmos o efeito dessa ramificação na solubilidade e efeito térmico da nova série sintetizada.

Com isso em mente, foi realizada a alquilação do fenol **5d**, o qual foi sintetizado como descrito no capítulo anterior, por meio da hidrólise do grupo *tert*-butila do isoxazol **5a**, o fenol em questão foi então reagido com 1-bromodecano e o 1-bromo-2-etilhexano, dando origem aos dois novos compostos **7b** e **7c** (Esquema 26).



Esquema 27: Alquilação do fenol **5c**.

Ambos os produtos de alquilação do fenol **5d** foram obtidos com excelentes rendimentos, na forma de sólidos brancos. O comportamento físico dos dois produtos obtidos foi comparado e eles apresentaram grandes diferenças tanto em comportamento térmico quanto com relação à solubilidade. A solubilidade foi analisada empiricamente, observando-se uma solubilidade levemente superior do composto ramificado (**7c**) em clorofórmio e diclorometano, comparativamente com o composto linear (**7b**). O comportamento térmico, por sua vez, apresentou resultados muito diferentes para os dois compostos. O composto **7b** apresentou uma larga faixa de mesofase, devido à

estrutura calamítica do composto. O composto **7c**, por sua vez, não apresentou comportamento líquido-cristalino, mostrando que a ramificação presente na cadeia alquílica causou perturbação no empacotamento das moléculas.

Tabela 3: Dados dos isoxazóis alquilados **7b** e **7c**.

Cód.	R	Rend. (%)	Comportamento Térmico (°C)
7b	decila	95	Cr 90,4 SmE 115,0 SmA 190,8 I
7c	2-etilexila	92	Cr 134,8 I

Ambos os produtos foram caracterizados por espectroscopia de ^1H RMN, onde o desaparecimento do singlete referente à da hidroxila em 9,5 ppm, o surgimento dos sinais dos hidrogênios alifáticos, representados pelo tripleto em aproximadamente 4 ppm (OCH_2) e pelos demais sinais na região entre 1,9 – 0,8 ppm, evidenciam o sucesso da reação, como exemplificado na Figura 29.

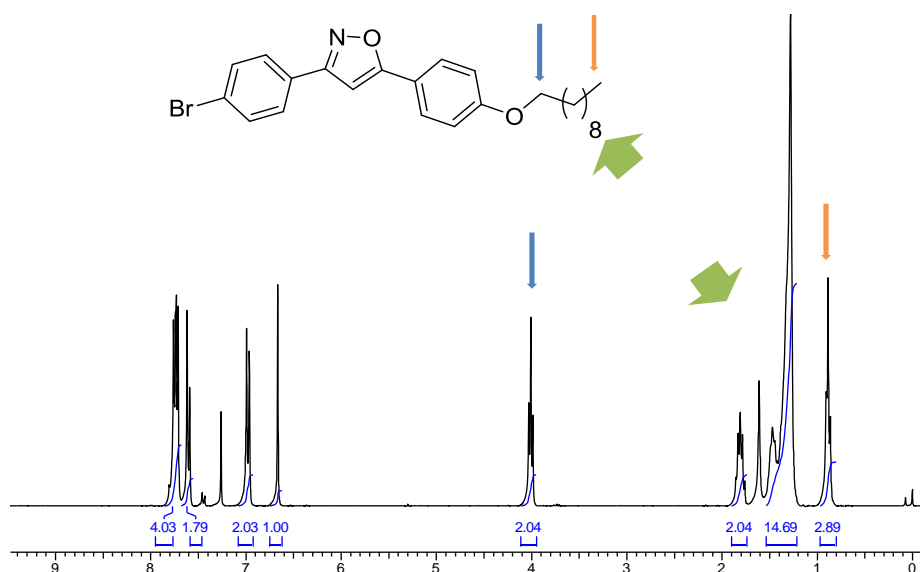
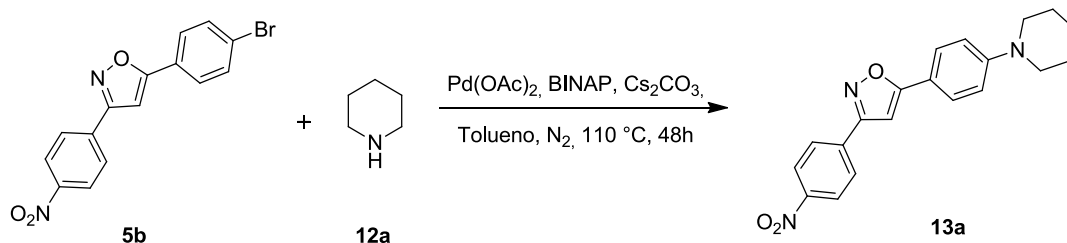


Figura 30: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **7b**.

6.2. Acoplamento de Buchwald-Hartwig

O objetivo deste sub capítulo é sintetizar as aminas derivadas de isoxazóis, pois assim são aliadas a capacidade doadora de elétrons das aminas com a conhecida polarizabilidade anisotrópica dos isoxazóis e deste modo, moléculas com promissora aplicação como OSCs e/ou OLEDs podem ser obtidas. Foi utilizada a reação de

acoplamento cruzado de Buchwald-Hartwig⁴⁵ para acoplar as diferentes aminas secundárias aos três isoxazóis sintetizados (**5b**, **7b** e **7c**), como mostrado no Esquema 27.

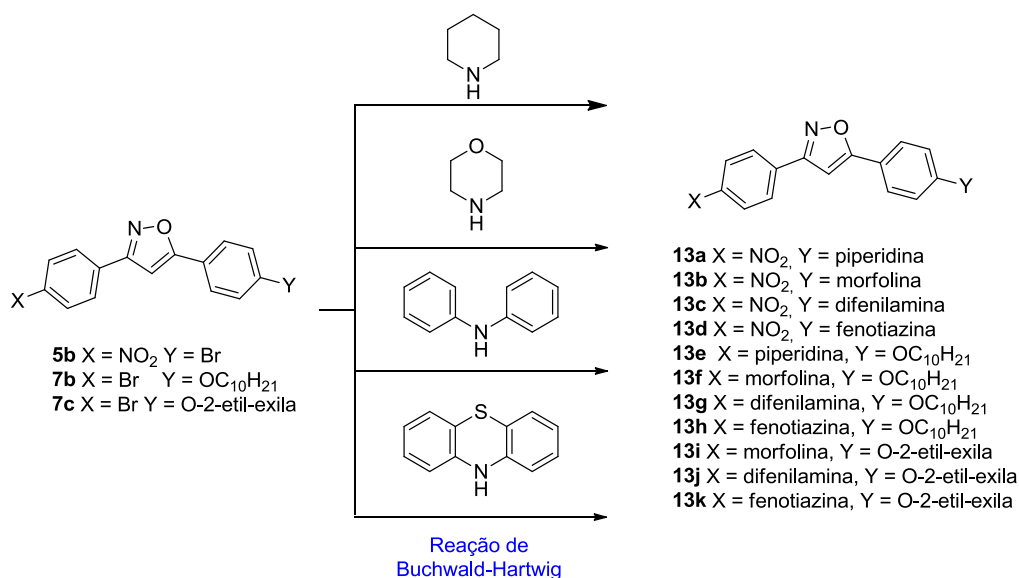


Esquema 28: Reação de acoplamento de Buchwald-Hartwig do composto **5b** com piperidina (**13a**).

Partindo-se dos três isoxazóis já sintetizados (**5b**, **7b** e **7c**), possuindo entre eles diferenças de comportamento eletrônico, comportamento térmico e processabilidade, e de quatro diferentes aminas secundárias (piperidina, morfolina, difenilamina e fenotiazina), também elas possuindo comportamento eletrônico bem variado, foi realizada a reação de Büchwald-Hartwig chegando-se assim a onze adutos de acoplamento, como mostrado no Esquema 28.

As moléculas alvo sintetizadas possuem cada uma delas, duas partes distintas, a porção acceptora de densidade eletrônica e a porção doadora de densidade eletrônica. O núcleo isoxazol faz as vezes de acceptor, enquanto que a amina inserida é a porção doadora de elétrons.

A piperidina e a morfolina são aminas cíclicas não-aromáticas, sendo assim, não conferem uma nova extensão à conjugação do núcleo rígido, ambas oferecem apenas o efeito doador de elétrons de aminas terciárias em substituição ao Br anteriormente presente na estrutura. A difenilamina é uma amina aromática acíclica, portanto seu efeito eletrônico deve ser muito maior, já que a conjugação do sistema π é estendida, outro efeito possível é a quebra da linearidade devido à presença das duas fenilas em ângulo de aproximadamente 120 ° entre elas, afetando o empacotamento da molécula e por consequência o comportamento térmico e processabilidade. Por fim, a fenotiazina é uma amina aromática tricíclica que contém um átomo de enxofre no ciclo central, essa estrutura a torna interessante, pois pode-se analisar o efeito do volume do triciclo no comportamento térmico e solubilidade dos compostos, mas principalmente o efeito eletrônico, pois a presença do enxofre faz com que a fenotiazina tenha diferentes modos de excitação e decaimento energético.



Esquema 29: Escopo reacional das triarilaminas sintetizadas. Condições: Pd(OAc)₂ (4%), BINAP (4%), Cs₂CO₃ (5 equiv.), atmosfera inerte, 100 °C, 48 horas.

O mecanismo da reação de Buchwald-Hartwig já é bem elucidado na literatura^{44,45}, começando pela adição oxidativa do brometo de arila ao catalisador, formando um complexo de Pd(II). Muitas reações catalisadas por paládio usam bases nitrogenadas como aminas ou piridina, como por exemplo, as reações de acoplamento de Sonogashira⁴⁶ e reação de Heck^{47,48}, e por isso mesmo na próxima etapa há uma competição entre a amina e a base adicionada, gerando dois caminhos reacionais possíveis. A amina por ser mais nucleofílica interage melhor com o paládio e a base desloca o halogênio ligado ao paládio após a adição oxidativa na forma de sal e abstrai o hidrogênio deixado pela amina, formando o complexo Pd(II)-arilamina. Este complexo, por sua vez, sofre eliminação redutiva regenerando o catalisador de Pd⁰ e liberando o produto da reação.

A caracterização dos produtos sintetizados é feita por meio de ponto de fusão e análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, onde se pode analisar o deslocamento dos sinais dos hidrogênios aromáticos no espectro de ¹H RMN do produto com relação ao espectro do material de partida. Isto se dá devido à mudança de vizinhança química dos hidrogênios aromáticos, que anteriormente estavam próximos a um bromo, que age como retirador de densidade eletrônica e que nos compostos sintetizados apresentam-se próximos a um nitrogênio doador de densidade eletrônica. Outro aspecto a se analisar é a integração dos sinais dos hidrogênios da molécula, como pode ser visto na Figura 30.

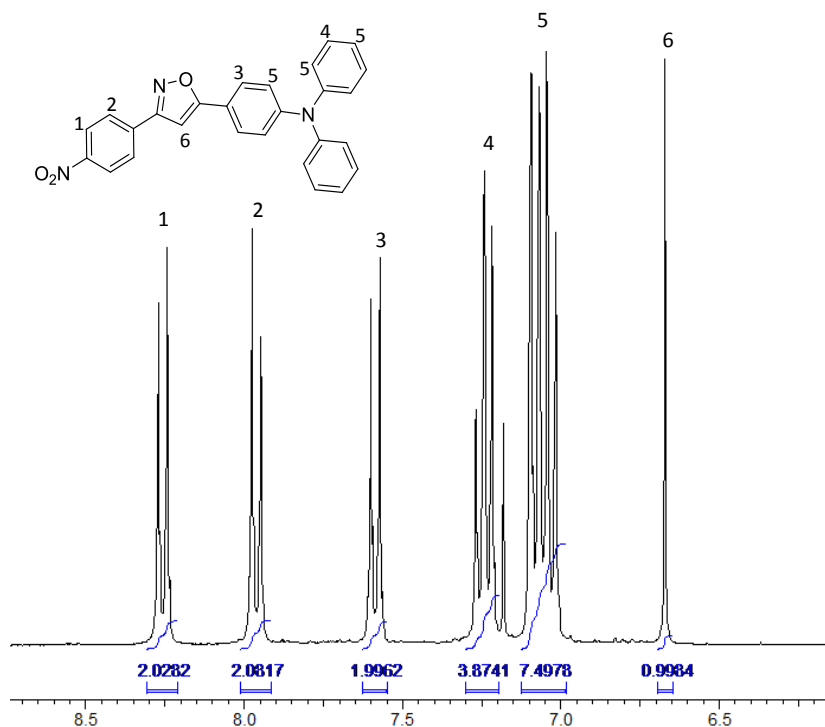


Figura 31: Ampliação do espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **13c**.

Dos precursores **5b**, **7b** e **7c** apenas o segundo apresentou comportamento líquido-cristalino, devido ao fato de possuir uma cadeia alquílica linear, proporcionando maleabilidade à molécula, mas sem perder a linearidade, como ocorre no composto **7c** que possui uma cadeia ramificada. Um comportamento similar é observado nas aminas derivadas do acoplamento de Buchwald-Hartwig (Tabela 5). Percebe-se que as aminas acopladas causam efeito tanto eletrônico na polarizabilidade da molécula, quanto estérico na linearidade da mesma, alterando em diferentes graus a faixa de mesofase, inclusive fazendo com que se perca o comportamento líquido-cristalino no caso da triarilamina **13h**.

Tabela 4: Dados das aminas **13a-k**. Temperaturas obtidas durante aquecimento

Composto	X	Y	Rendimento	Transições Térmicas
13a	NO_2	Piperidina	87	207
13b	NO_2	Morfolina	61	259
13c	NO_2	Difenilamina	63	216
13d	NO_2	Fenotiazina	60	218
13e	Piperidina	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	55	Cr 127 N 134 I
13f	Morfolina	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	64	Cr 142 SmA 156 I
13g	Difenilamina	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	56	Cr 78 SmA 145 I
13h	Fenotiazina	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	84	121
13i	Morfolina	$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Etil})\text{Butila}$	42	136
13j	Difenilamina	$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Etil})\text{Butila}$	43	87
13k	Fenotiazina	$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Etil})\text{Butila}$	42	97

6.3. Estudo Fotofísico

As aminas sintetizadas pela reação de Büchwald-Hartwig foram analisadas sob o ponto de vista fotofísico, para avaliar as propriedades de absorção e fluorescência. Para uma primeira análise das propriedades fotofísicas dos compostos sintetizados, foram preparadas soluções em diclorometano, as amostras foram então observadas mediante excitação por ultravioleta (365 nm). Como pode ser visto na Figura 31, os compostos **13a-d**, os quais possuem o grupo NO₂, não mostraram fluorescência, isso pode ser explicado pelo fato de o grupamento NO₂ ser um grupo conjugado dipolar que facilmente assume modos de decaimento diferentes da fluorescência, por transferência de carga por exemplo. Por outro lado, os compostos **13e-k** mostraram fluorescência quando excitados com luz ultravioleta em diferentes intensidades, mostrando que as aminas acopladas realmente geram um efeito positivo no comportamento fotofísico dos compostos sintetizados.

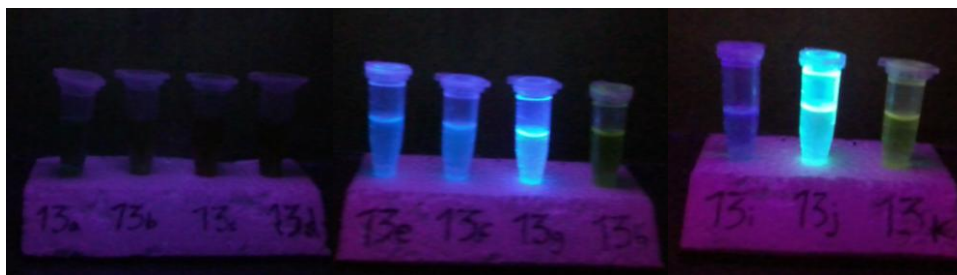


Figura 32: Compostos **13a-k** expostos à luz ultravioleta (365 nm).

Como apenas os compostos **13e-k** mostraram comportamento de fluorescência na observação preliminar realizada, um estudo fotofísico foi realizado com estes compostos, para avaliar a fluorescência e rendimento quântico dos compostos. No fenômeno de fluorescência a molécula recebe energia, sendo excitada a um estado singleto de maior energia, depois essa molécula retorna ao seu estado fundamental, como mostrado no diagrama de Jablonski representado na Figura 32.

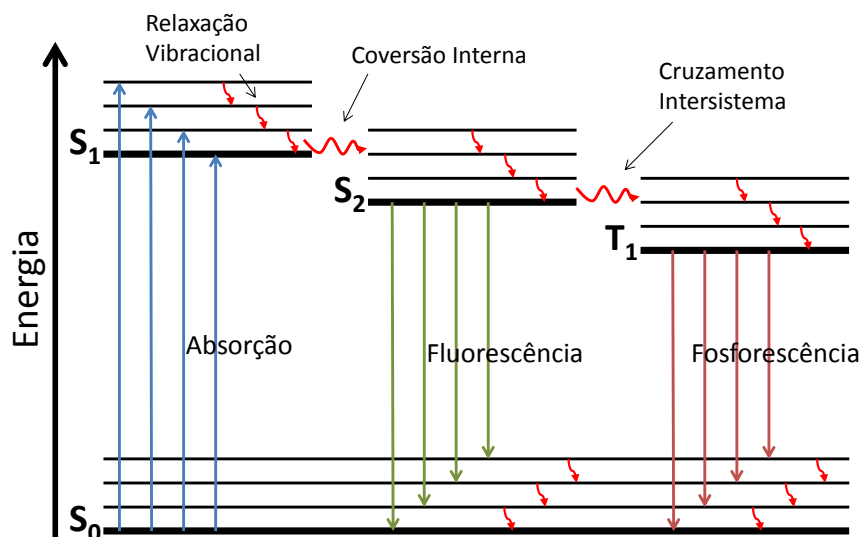


Figura 33: Diagrama de Jablonski, descrevendo as transições eletrônicas possíveis de uma molécula orgânica.

O modo como esta molécula retorna ao estado fundamental determina o deslocamento de Stokes e o rendimento quântico do composto. O deslocamento de Stokes é a diferença entre o comprimento de onda máximo de absorção e o comprimento de onda máximo de emissão. Essa diferença existe graças à perda de energia nas conversões internas do estado excitado de forma não-radiativa; como a emissão ocorre de um estado de energia menor que o estado excitado inicial, o comprimento de onda da emissão é menor que da absorção. O rendimento quântico é a medida da diferença da quantidade de fótons absorvidos pela molécula e a quantidade de fótons emitidos na fluorescência, ou seja, se a perda energética é menor, a emissão é mais eficiente, ou seja, o rendimento quântico é maior.

Os espectros de absorção dos compostos **13e-k** estão apresentados na Figura 33, onde pode-se dividir os compostos em três grupos quanto à absorção. O primeiro grupo é formado pelos compostos **13e**, **13f** e **13i**, os quais foram acoplados à piperidina e morfolina (Figura 33a), que apresentaram um λ_{max} de absorção próximo a 290 nm, sendo esta banda também o sinal de maior intensidade. Outro grupo é o formado pelos compostos **13h** e **13k**, acoplados à fenotiazina (Figura 33c), onde o λ_{max} de absorção também é próximo a 290 nm e outra transição mais intensa em aproximadamente 257 nm. Por sua vez os compostos **13g** e **13j**, acoplados à difenilamina (Figura 33b) possuem o λ_{max} de absorção em 336 nm e outra transição mais intensa em aproximadamente 209 nm.

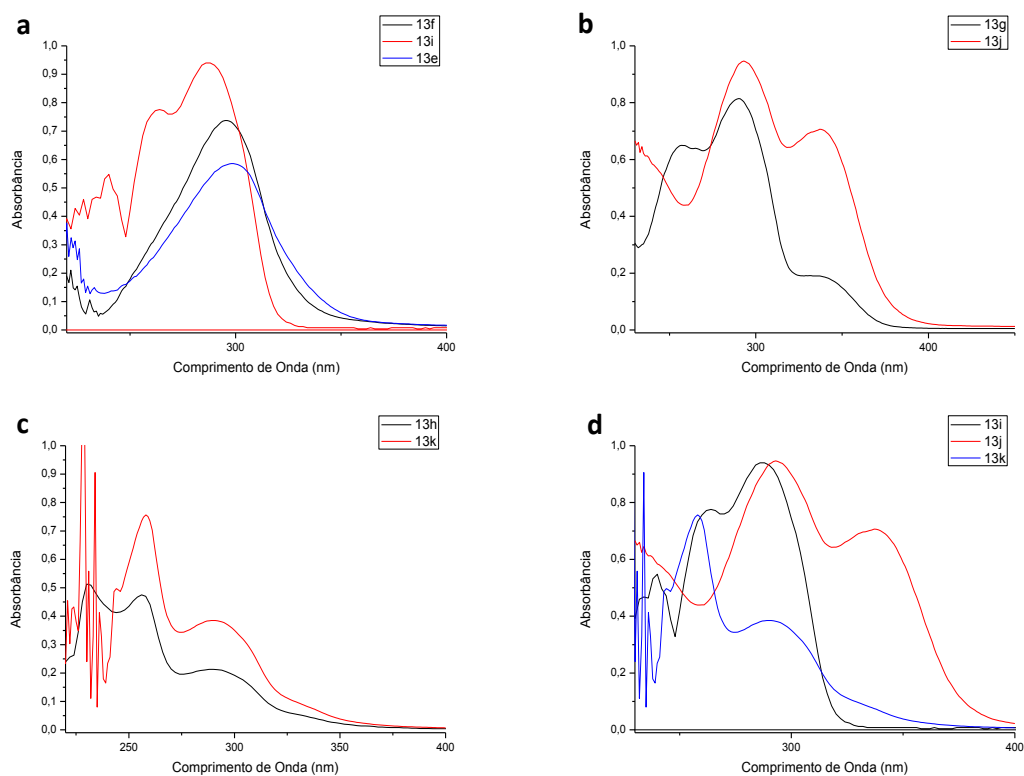


Figura 34: Espectros de absorção no UV-Visível dos compostos **13e-k**. **(a)** Comparação dos compostos acoplados com piperidina e morfolina; **(b)** comparação dos compostos acoplados com difenilamina; **(c)** comparação dos compostos acoplados com foi fenotiazina; **(d)** comparação entre compostos com grupo alquílico ramificado acoplados a diferentes aminas.

Como o valor de 290 nm para o λ_{\max} de absorção se repete em todas amostras (Figura 33d). Esta transição deve ser causada pela excitação do núcleo rígido isoxazol juntamente com o nitrogênio acoplado. O grupo de moléculas acoplado às aminas cíclicas não-aromáticas não teve este valor afetado devido a não alteração da conjugação. O grupo de compostos acoplados à fenotiazina apresentou seu λ_{\max} de absorção igual ao grupo anterior, mostrando que o principal modo de excitação pode ser derivado apenas do núcleo isoxazol, onde o grupo fenotiazina não participa da conjugação, muito provavelmente por quebra da planaridade devido a efeitos espaciais. A transição em 257 nm pode ser devida à excitação do composto totalmente planar, possivelmente tendo o enxofre da fenotiazina um efeito de aumento na energia do HOMO do composto.

Por outro lado, o grupo acoplado à difenilamina também possui absorção em 290 nm, mas o λ_{\max} de absorção é próximo a 337 nm, indicando que a transição de menor energia envolve as fenilas conjugadas através do nitrogênio acoplado, tendo um efeito de diminuição da diferença entre HOMO e LUMO, como era esperado para uma triarilamina.

Quanto à emissão de fluorescência, podemos agrupar os compostos em dois grupos (Figura 34), o primeiro que emite fluorescência entre 408-425 nm e outro que possui emissão de fluorescência entre 513-524 nm, devido à influência da fenotiazina acoplada (**13h** e **13k**). Isso se deve provavelmente por influência do enxofre da fenotiazina, que por sua polarizabilidade possibilita conversões internas que levam a um relaxamento não-radiativo da molécula.

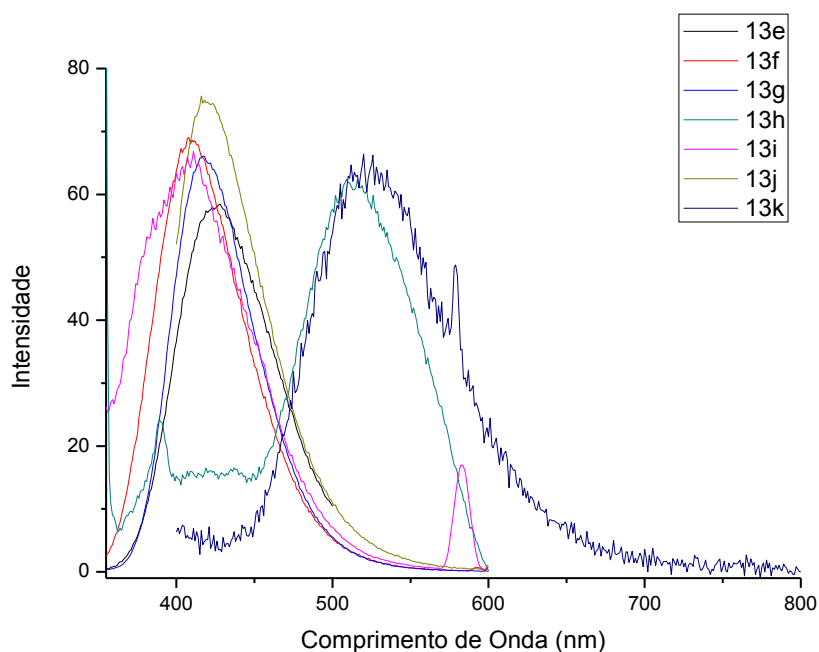


Figura 35: Espectros de emissão de fluorescência dos compostos **13e-k**.

Com estas análises em mãos foi realizado um estudo fotofísico dos compostos **13e-k**, todas as análises foram realizadas em diclorometano, e para todas amostras foi usada uma solução de sulfato de quinina em H_2SO_4 0,5M como padrão de fluorescência na medida de rendimento quântico. Os resultados estão descritos na Tabela 6.

Tabela 5: Dados do estudo fotofísico.

Composto	X	Y	λ_{max}^{abs} (nm)	λ_{max}^{em} (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)	$\Delta E_{HOMO-LUMO}^a$ (eV)	Φ_{PL}^b (%)
13e	Piperidina	$OC_{10}H_{21}$	298	425	127	2,93	1,2
13f	Morfolina	$OC_{10}H_{21}$	294	409	115	2,97	0,3
13g	Difenilamina	$OC_{10}H_{21}$	336	419	83	2,60	24,5
13h	Fenotiazina	$OC_{10}H_{21}$	289	513	224	3,02	0,2
13i	Morfolina	$OCH_2CH(Etil)Butila$	289	408	119	3,02	0,3
13j	Difenilamina	$OCH_2CH(Etil)Butila$	337	421	84	2,59	50
13k	Fenotiazina	$OCH_2CH(Etil)Butila$	289	524	235	3,02	0,1

(a) Calculado pelo λ_{max} de absorção. (b) Padrão sulfato de quinina (H_2SO_4 0,5M)

Como se pode perceber há uma grande diferença entre o rendimento quântico dos compostos **13g** e **13j** com relação aos outros. Como já foi mencionado anteriormente, no fenômeno de fluorescência a molécula recebe energia, sendo excitada a um estado singlete de maior energia, depois essa molécula retorna ao seu estado fundamental. O modo como esta molécula retorna ao estado fundamental determina o deslocamento de Stokes e o rendimento quântico do composto.

A estrutura das aminas acopladas pode explicar o comportamento espectroscópico dos compostos sintetizados. Nos compostos contendo piperidina e morfolina (**13e**, **13f** e **13i**), os graus de liberdade vibracionais do anel permitem relaxação da energia antes da emissão, fazendo com que tenhamos uma significativa perda no rendimento quântico, mas sem muitas possibilidades de transições internas de estado singlete diferentes, por isso, não afetando tanto o deslocamento de Stokes.

Nos compostos contendo difenilamina, temos a rigidez do sistema aromático e conjugação ao longo de toda molécula, com diminuição da diferença de energia entre HOMO e LUMO. Com este caminho de excitação tendo uma energia de transição menor o mesmo caminho se torna preferencial para a emissão, devido a isso se tem um deslocamento de Stokes pequeno. Esta facilidade de excitação e emissão em uma faixa estreita de energia também favorece um rendimento quântico bem elevado. Nos compostos contendo fenotiazina, por sua vez temos um sistema rígido aromático, mas para que se mantenha a aromaticidade temos um sistema em ressonância entre duas formas.

Pela regra de Hückel um sistema é aromático quando o número de elétrons π envolvidos na conjugação é $4n+2$. Pode-se ver na Figura 35 que o sistema conjugado da fenotiazina recebe 12 elétrons dos dois anéis benzênicos, recebendo apenas mais dois do nitrogênio ou do enxofre para se adequar à regra.

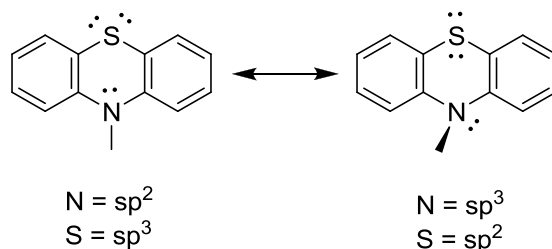


Figura 36: Equilíbrio entre as duas formas da fenotiazina.

Essa interconversão nesses dois estados gera uma relaxação energética que se reflete tanto no grande deslocamento de Stokes quanto no baixo rendimento quântico apresentado por estes compostos.

7. ACOPLAMENTO DE DERIVADOS ISOXAZOL E ISOXAZOLINA AO GRUPO PERILENO.

Os perilenos são uma família de corantes de amplo uso comercial e de pesquisa, constituída por compostos de cinco anéis benzênicos fundidos. Devido à essa estrutura condensada eles possuem uma nuvem eletrônica densa dispersa sobre um plano rígido. Compostos pertencentes à classe dos perilenos, geralmente, possuem propriedades eletrônicas interessantes como baixa diferença de energia entre HOMO e LUMO e facilidade de empilhamento por interações do tipo π -stacking, que formam agregados **J** e **H** com aplicação em dispositivos eletrônicos⁷⁵, como mostrado na Figura 36.

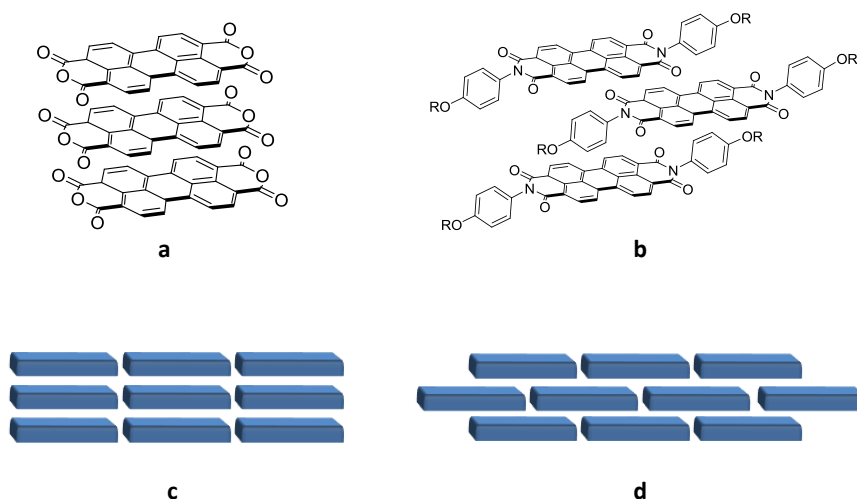


Figura 37: Representação do (a) perileno bisanidrido, (b) perileno bisimida contendo substituintes fora do plano. Esquema do empilhamento de (c) agregados H e (d) agregados J.

Com o intuito de aliar as propriedades dos heteroanéis isoxazol e/ou isoxazolina, os quais são π -aceptores de densidade eletrônica, com as propriedades eletrônicas dos perilenos, que são π -doadores, foi proposta a síntese de diversos compostos contendo o núcleo perileno, onde o núcleo isoxazolina / isoxazol age como modificador do sistema agregado, gerando um sistema conjugado doador-aceptor (A-D-A) (Figura 37). Estes sistemas que podem transportar tanto elétrons quanto buracos, chamados bipolares ou ambipolares, são de grande interesse para estudos optoeletrônicos e possível uso em

transistores orgânicos de filme fino (OTFTs) e células solares orgânicas (OSCs) devido a suas propriedades⁷².

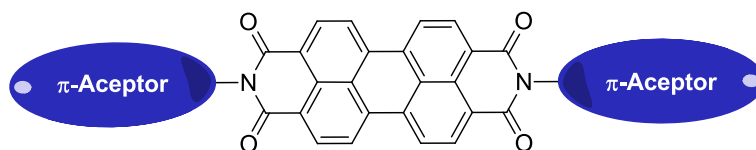


Figura 38: Representação do tipo de molécula que se planejou sintetizar. Os grupos π -aceptores são os isoxazóis e/ou isoxazolinás sintetizados.

A síntese de compostos fluorescentes derivados do 3,4,9,10-perileno dianidrido geralmente ocorre pela inserção de amins no anel do anidrido por uma reação de condensação catalisada por sais de Zn^{+2} , utilizando-se bases nitrogenadas como solvente e altas temperaturas⁷⁶. Considerando a importância do perileno e seu empacotamento J ou H é de interesse a síntese de derivados perilenos diimidás ou grupos ligados diretamente nas posições laterais, definida como região da baía, pois assim pode-se modular o comportamento eletrônico do sistema conjugado, sua processabilidade e inclusive possibilitar o transporte de éxcitons em mais de uma dimensão.^{75,77}

Antes de partir para a síntese do composto contendo o perileno, foram preparadas as amins secundárias a serem acopladas ao núcleo. Para isso várias tentativas foram feitas. Neste capítulo serão apresentadas quatro das rotas sintéticas testadas para a síntese dos compostos derivados do núcleo perileno.

7.1. Condensação do perileno dianidrido com compostos derivados da 5-(4-hidroxifenil)-3-(4-nitrofenil)isoxazolina (17a-b)

A primeira rota sintética constituiu-se do acoplamento direto de um isoxazol e uma isoxazolina ao perileno dianidrido, para manter-se a conjugação ao longo de toda molécula (Figura 38). O acoplamento ao perileno dianidrido se dá pela reação de condensação do anidrido com amins secundárias, estas amins são derivadas da redução do grupo nitro presente nos compostos sintetizados anteriormente e mencionados no capítulo anterior.

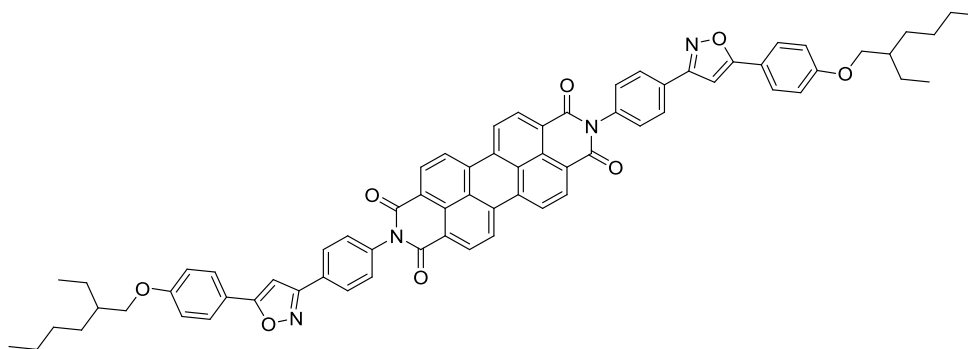
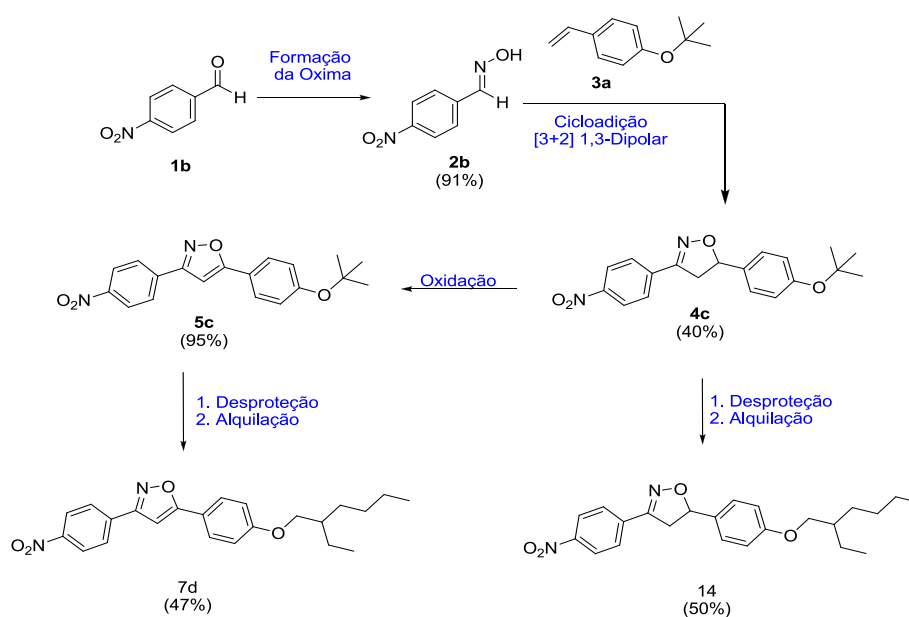


Figura 39: Estrutura dos compostos **17b**.

Para obter este tipo de estrutura complexa e alongada partiu-se do 4-nitrobenzaldeído, seguindo-se uma rota sintética muito semelhante à já apresentada anteriormente para síntese de isoxazolina e isoxazóis, obtendo-se os compostos **14** e **7d** (Esquema 30).

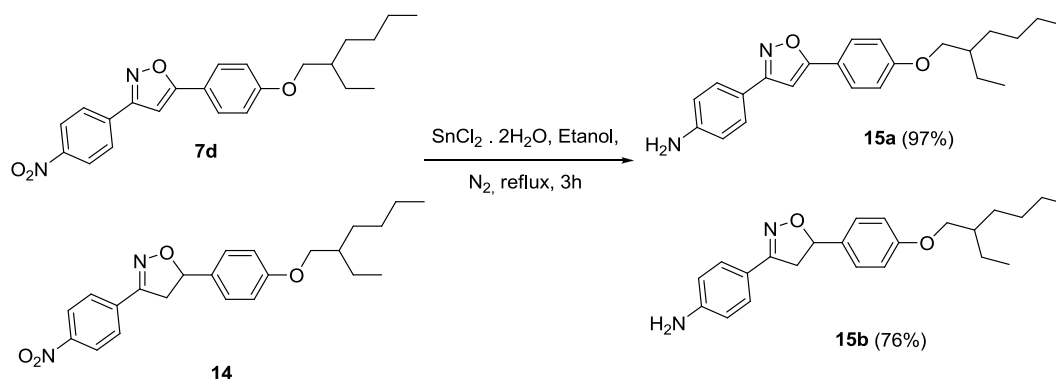


Esquema 30: Rota sintética para obtenção dos intermediários **14** e **7d**.

Todos compostos foram isolados e analisados por ^1H RMN e ^{13}C RMN, confirmando os produtos desejados pelos sinais característicos de isoxazolina e isoxazóis, assim como das cadeias alquílicas. Ambos compostos apresentaram comportamento de cristal líquido, o isoxazol **7d** apresentou mesofase esméctica A entre 147-183 °C, enquanto que a isoxazolina **14** apresentou uma mesofase esméctica não identificada entre 49-60 °C.

Os compostos **7d** e **14** foram então convertidos em anilinas pela redução do grupo nitro a um grupo amina (NH_2), para depois serem acoplados ao perileno

dianidrido, como mostrado no Esquema 31. Ambos compostos perderam o comportamento líquido-cristalino.



Esquema 31: Reação de redução do grupo nitro a amina.

Ambas aminas sintetizadas se apresentaram na forma de líquidos amarelos viscosos, a confirmação das estruturas foi feita por RMN ^1H , onde pode-se observar uma significativa mudança nos deslocamentos químicos dos dubletos aromáticos devido a mudança de vizinhança química (Figura 39).

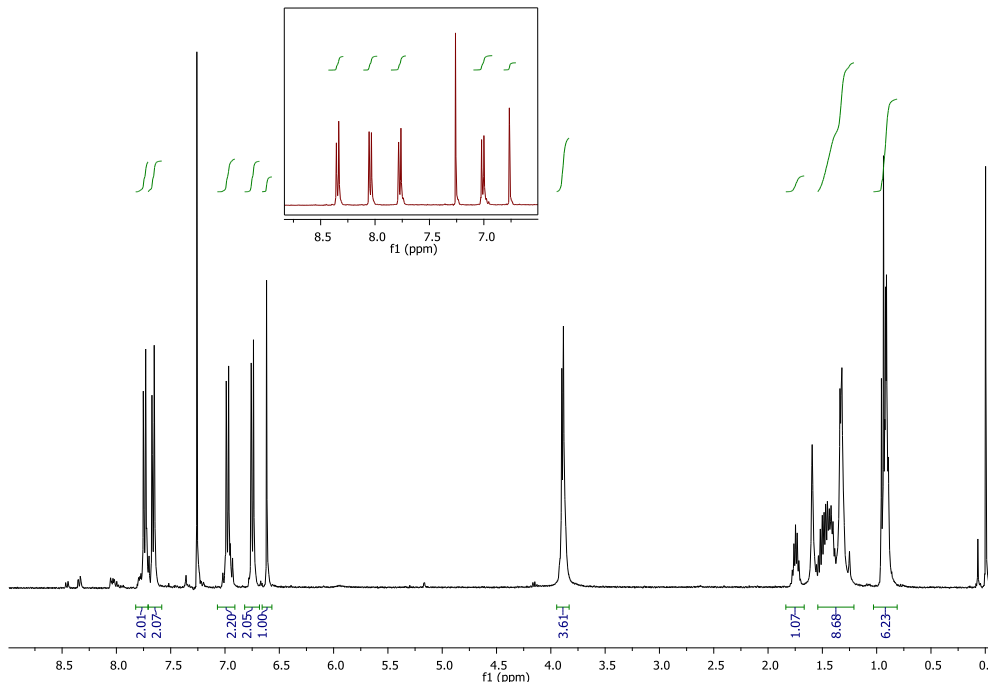
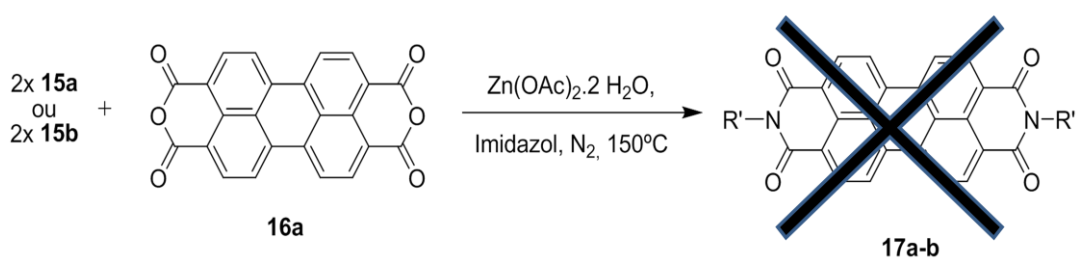


Figura 40: ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do isoxazol **15a**, no detalhe ampliação da região dos sinais aromáticos do isoxazol **7d**.

Na ampliação acima do espectro de ^1H RMN do isoxazol **7d** pode-se perceber que os dubletos aromáticos estão mais deslocados deslocamentos químicos maiores

(8,34; 8,04; 7,77; 7,01) devido ao efeito de desblindagem que o grupo NO_2 exerce por se tratar de um grupo fortemente retirador de elétrons. No espectro maior, que corresponde ao composto **15a** os dubletos aromáticos estão deslocados para deslocamentos químicos menores (7,74; 7,66; 6,98; 6,75), isso pelo efeito doador de elétrons do grupo amina, que causa uma maior blindagem eletrônica.

Como último passo desta rota sintética foi feita a reação de condensação das aminas **15a-b** com o perileno dianidrido **16**⁷⁸, tendo imidazol como solvente, o qual também serviu de base e apesar de ser um sólido a temperatura ambiente é um líquido na temperatura da reação (Esquema 32).

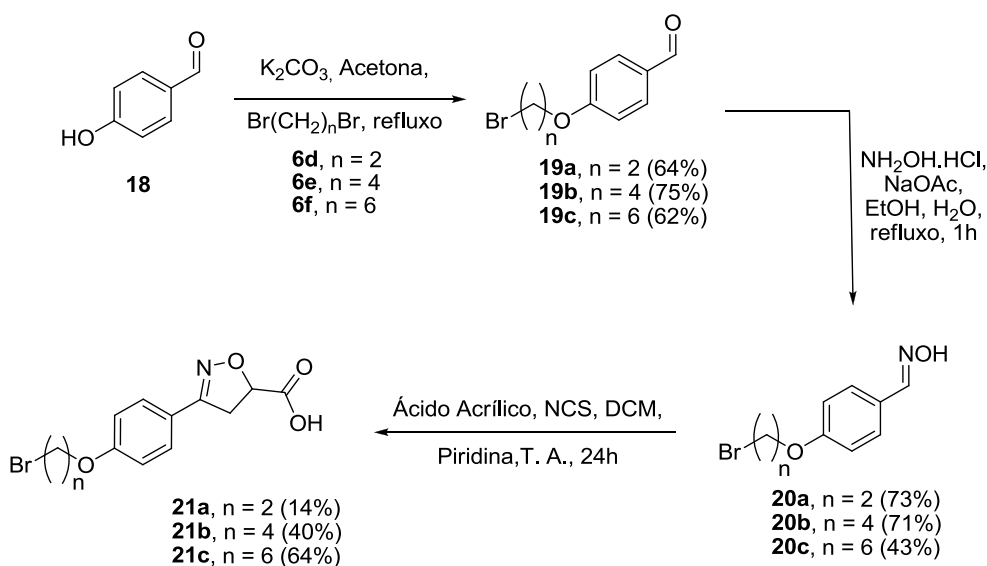


Esquema 32: Reação de condensação com perileno dianidrido.

Ao fim das reações foram obtidos dois sólidos vermelhos na forma de pós finos, estes sólidos se mostraram praticamente insolúveis em todos solventes testados, impossibilitando a análise por RMN. Ambos compostos apresentaram pontos de fusão superiores a 300°C , não cumprindo o objetivo da síntese que era a obtenção de materiais com importantes propriedades eletrônicas e ópticas, com fácil processabilidade e esta última característica não foi atingida. Isso se dá porque o perileno dianidrido se apresenta na forma de um agregado H, o qual tem grande estabilidade térmica e conformacional, sendo difícil de desfazer suas interações intermoleculares. Por isso tentou-se desempacotar estes agregados de sua forma H para a forma J, por meio de adição de grupos volumosos às extremidades do núcleo rígido, causando, assim, um impedimento estérico para o empacotamento na forma de agregado H. Deseja-se a forma de agregados J, pois eles apresentam estabilidade frente à degradação, mas como suas interações não são tão fortes quanto nos agregados H, eles apresentam uma melhor processabilidade.

7.2. Condensação do perileno dianidrido com isoxazolininas derivadas de ésteres do ácido acrílico.

Com o intuito de deixar as moléculas sintetizadas menos desempacotadas e melhorar sua processabilidade, foram propostas diversas modificações contemplando a síntese de um sistema, menos rígido e com um espaçador entre os núcleos doador e receptor de elétrons. Além disso, faz-se uso de ramificações maiores na cadeia alquílica terminal, para que estas novas aminas sintetizadas possam agir como indutoras de perturbação no empacotamento do perileno e com isso causar modificação das propriedades eletrônicas e de solubilidade dos compostos a serem sintetizados. Para isso, optou-se pela síntese de isoxazolininas derivadas do ácido acrílico (Esquema 33).



Esquema 33: Rota para a síntese das isoxazolininas **21a-c**.

O procedimento de cicloadição proposto para esta rota foi um pouco diferente do procedimento usado na síntese das isoxazolininas **4a-b**, pois ao invés de adição de ácido clorídrico catalítico para a geração do cloreto de oximoíla, os reagentes foram simplesmente adicionados e a formação do cloreto de oximoíla se deu de maneira radicalar. O restante do mecanismo segue o mesmo caminho, através da formação do óxido de nitrila e posterior cicloadição concertada entre o dipolo (óxidos de nitrila derivados das oximas **20a-c**) e o dipolarófilo (ácido acrílico). As isoxazolininas sintetizadas foram purificadas por cromatografia em coluna e então foram analisadas por RMN ^1H , apresentando dois multipletos. O primeiro multipeto aparece em aproximadamente 5 ppm, referente ao hidrogênio ligado ao carbono da posição 5,0 do

anel. O outro multipletto aparece em aproximadamente 3,5 ppm, referente aos hidrogênios diastereotópicos, ligados ao carbono da posição 4 do anel (Figura 40).

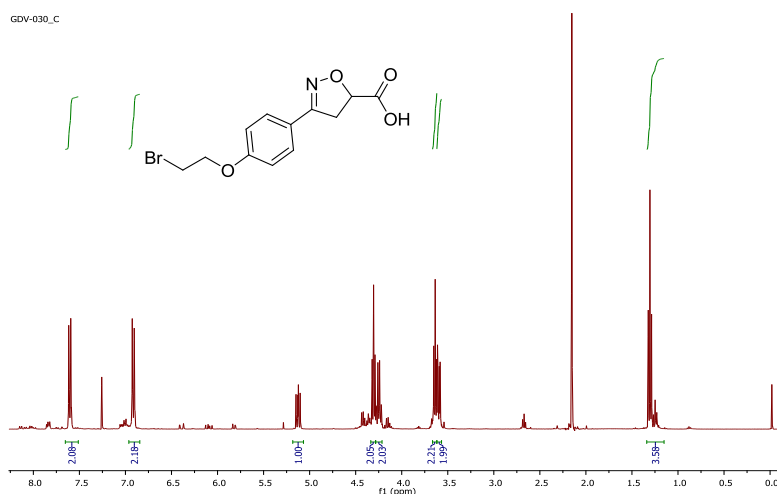
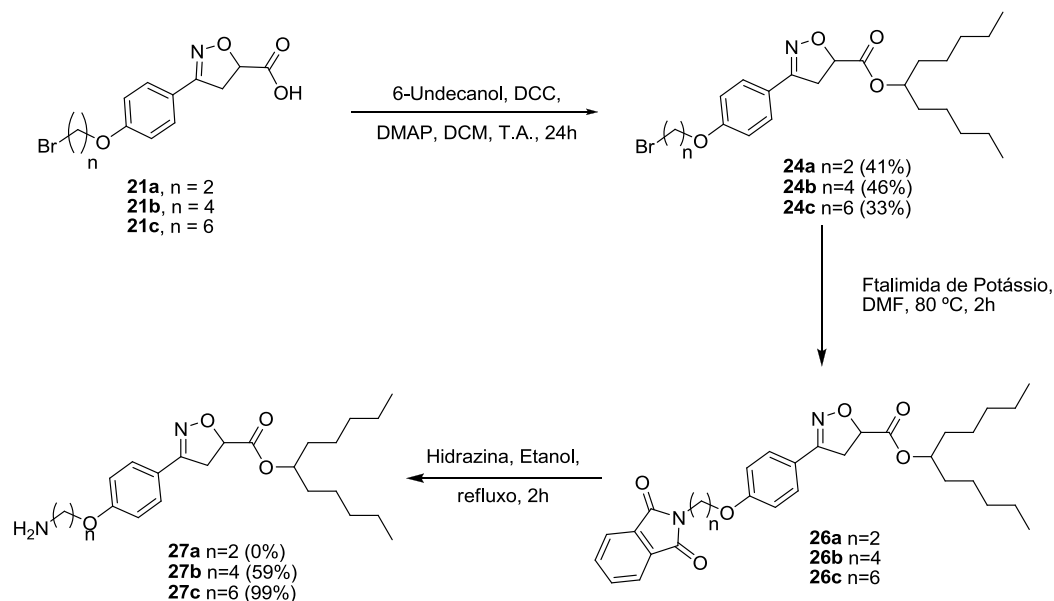


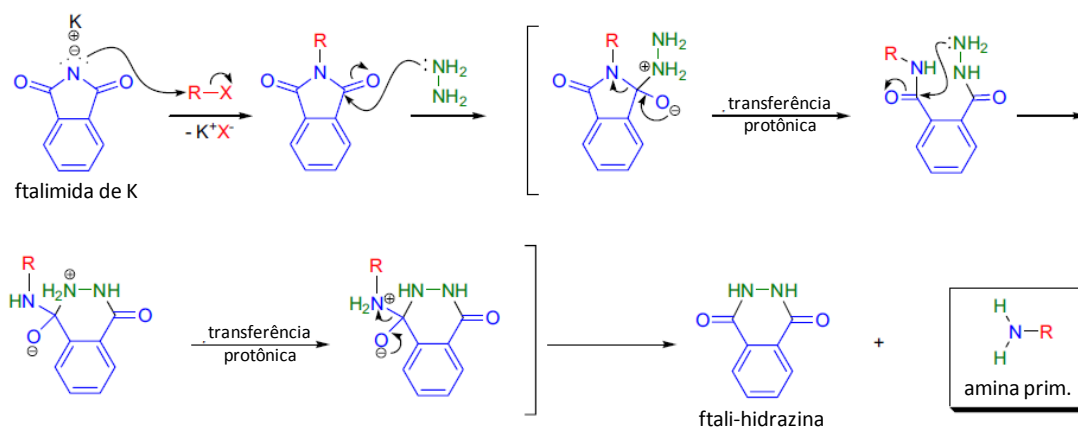
Figura 41: Espectro de RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **21a**.

Após a preparação das isoxazolininas derivadas do ácido acrílico, estes ácidos resultantes foram esterificados com 6-undecanol para dar mais maleabilidade ao material final, já que esta cadeia ramificada enfraquece as interações intermoleculares entre os centros mais rígidos das moléculas. Este álcool ramificado foi obtido por redução da 6-undecanona comercial com NaBH_4 em etanol a temperatura ambiente. O grupo brometo foi então convertido em amina através da reação de Gabriel⁷⁹ com ftalimida de potássio e posterior hidrólise deste intermediário com hidrazina, dando origem às aminas desejadas (Esquema 34).



Esquema 34: Rota para a síntese das aminas **27a-c**.

O mecanismo da síntese de Gabriel e da hidrólise para a formação das respectivas aminas inicia com o ataque da ftalimida ao brometo de alquila, por meio de reação de S_N2 . Após isso, a hidrazina ataca uma das carbonilas da ftalimida alquílica, e através de diversos rearranjos e transferências protônicas, leva a formação da ftalimil-hidrazina e da amina primária desejada (Esquema 35).



Esquema 35: Esquema reacional da reação de Gabriel e da hidrólise da ftalimida.

As aminas **27a-c** foram purificadas por cromatografia em coluna, apresentando-se na forma de líquidos amarelados, e então foram caracterizadas por RMN 1H (Figura 41), onde foram percebidos os sinais da isoxazolina, não na forma de três duplos dubletos, mas na forma de um tripleto e um dubleto (este ainda sobreposto ao tripleto referente aos hidrogênios metilênicos vizinhos à amina), isto se dá pelo fato de o

sistema não ser tão rígido quanto o sistema das isoxazolina dos capítulos anteriores. Outros sinais importantes são os sinais dos hidrogênios metilênicos vizinhos aos oxigênios e os sinais das cadeias alquílicas.

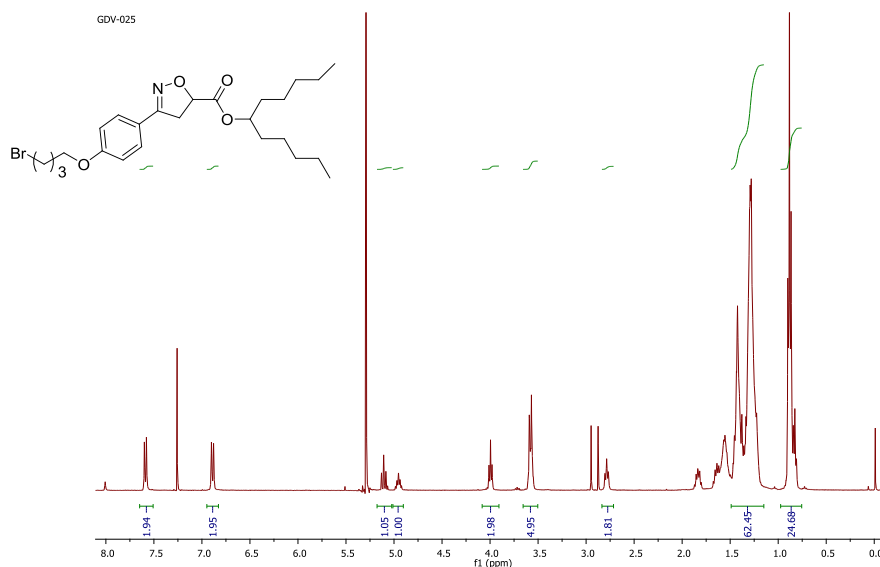


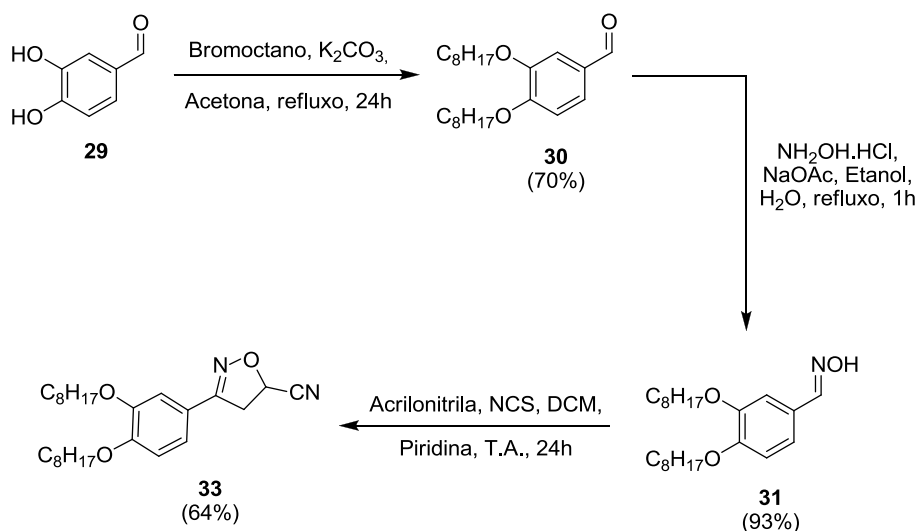
Figura 42: Espectro de RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **27b**.

O acoplamento das aminas **27a-c** com o perireno bisanidrido foi tentado seguindo-se o mesmo procedimento da rota anterior. O produto desejado não foi obtido com nenhuma das aminas **27a-c**, as condições reacionais se mostraram drásticas demais para os substratos utilizados gerando uma mistura complexa de diferentes graus de agregação com o perileno e materiais de degradação das aminas e possivelmente também subprodutos de abertura do anel isoxazolina.

7.3. Condensação do perileno dianidrido com isoxazol derivado do álcool propargílico

Enquanto nas primeiras duas rotas testadas os produtos não apresentaram as características de processabilidade (solubilidade e ponto de fusão) desejadas. Uma terceira rota sintética foi elaborada visando-se o anel isoxazol, que por ser aromático é mais resistente que a isoxazolina frente à abertura de anel e também trocando a junção éster por éter. Para isso foi sintetizada a isoxazolina **33** a partir da reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre a oxima **31** e a acrilonitrila (Esquema 35). A escolha do grupo nitrila se dá pela sua versatilidade, onde o grupo nitrila pode ser convertido a uma amina

terminal por meio de uma reação de redução. O uso de duas ramificações foi escolhido para aumentar o volume ocupado por este grupo e assim afetar o empacotamento do perileno resultante ao final da rota sintética, sempre tendo em mente o desagregamento do perileno da sua configuração H para agregados J, que tem propriedades eletrônicas de condução bidimensional^{75,77}.



Esquema 36: Rota sintética da isoxazolina **33**.

A síntese do intermediário isoxazolina **33** foi efetuada com êxito. O material foi purificado por recristalização em etanol, dando origem a um sólido branco de ponto de fusão 85-92 °C. A caracterização por espectroscopia de RMN ¹H apontou os aromáticos em 7,34; 7,01 e 6,86 ppm. Os sinais do anel isoxazolina aparecem na forma de apenas dois multipletos em 5,34 e 3,71 ppm, pois a nitrila não impõe um impedimento espacial que gere rigidez suficiente para causar diferenciação entre os dois hidrogênios diastereotópicos (Figura 42).

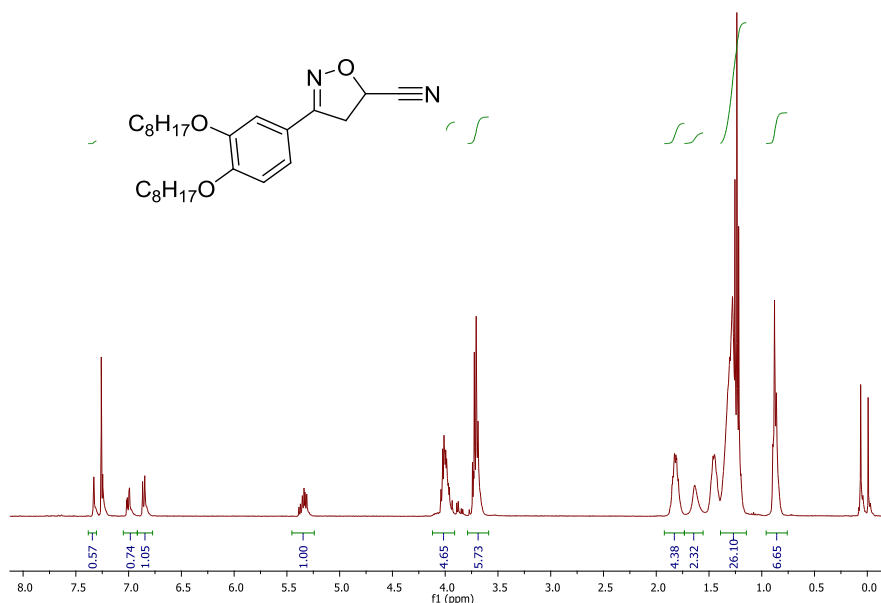
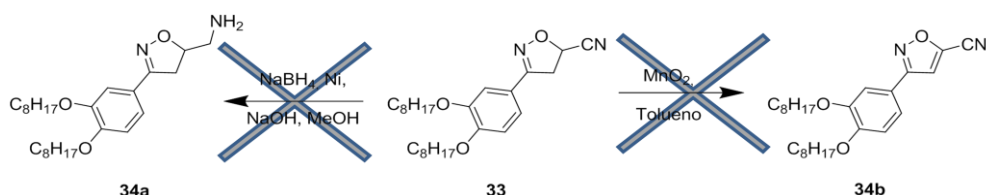


Figura 43: Espectro de RMN (CDCl_3 , 400 MHz) da isoxazolina **33**.

Para obter o isoxazol com o grupo amina e assim seguir com o acoplamento do perileno bisanidrido é necessária a redução do grupo ciano (CN)⁸⁰ para amina (NH_2) e a oxidação do anel isoxazolina para isoxazol^{52,53,60}. Ambas reações foram tentadas sem sucesso, resultando em, no caso da redução usando $\text{Ni}(0)$, uma apreciável quantidade de subprodutos de abertura do anel isoxazolina, enquanto que no caso da oxidação o efeito complexante da nitrila desativou o MnO_2 .



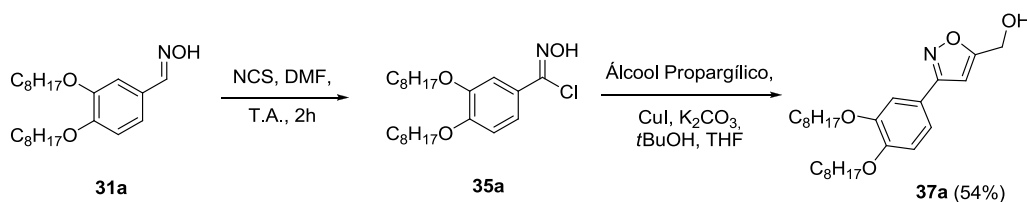
Esquema 37: Tentativas de redução do grupo ciano e oxidação do anel.

Como esta rota para a síntese do isoxazol **34** não resultou nos compostos esperados, foi elaborada uma rota diferente para contornar os problemas encontrados e conseguir-se obter o isoxazol **34c**.

Os isoxazóis podem ser sintetizados por diversas metodologias, e a cicloadição [3+2] 1,3-dipolar de alcenos com oximas seguida de oxidação do anel isoxazolina é apenas uma delas. Outra estratégia muito utilizada é a reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar de alcinos a oximas. O problema da cicloadição direta de alcinos é que os carbonos *sp* dos alcinos não possuem diferenciação entre seus coeficientes de Fukui,

esta falta de diferenciação leva a uma perda na regioselectividade da reação de cicloadição. Porém esta desvantagem é contornada, pois realizando-se a cicloadição de alcinos assistida por sais de cobre ela torna-se regioselectiva para a obtenção do anel 3,5-dissubstituído⁴², enquanto que usando-se sais de rutênio levam seletivamente à formação do anel 3,4-dissubstituído⁸¹.

Com essa nova ideia em mente, foi elaborada uma nova rota sintética para se chegar ao mesmo isoxazol anteriormente idealizado. A nova rota sintética contempla o uso da mesma oxima **31a** usada anteriormente. Essa oxima foi então convertida no cloreto de oximoíla **35a** por reação da mesma com NCS e este cloreto foi submetido à reação de cicloadição com álcool propargílico, mediada por CuI, onde o produto resultante foi o isoxazol **37a** (Esquema 37).



Esquema 38: Esquema de síntese do isoxazol **37a** a partir da oxima **31a**.

O isoxazol **37a** foi sintetizado com rendimento de 54 %, quando observado ao microscópio ótico de luz polarizada (MOLP) o composto apresentou mesofases discótica entre 50-62 °C. A caracterização do composto se fez também por RMN de ¹H e de ¹³C , no espectro de RMN ¹H (Figura 43) podem ser notados o singlete referente ao hidrogênio do anel isoxazol em 6,51 ppm e o singlete referente aos hidrogênios metilênicos vizinhos à hidroxila em 4,80 ppm, assim como os demais sinais característicos do composto.

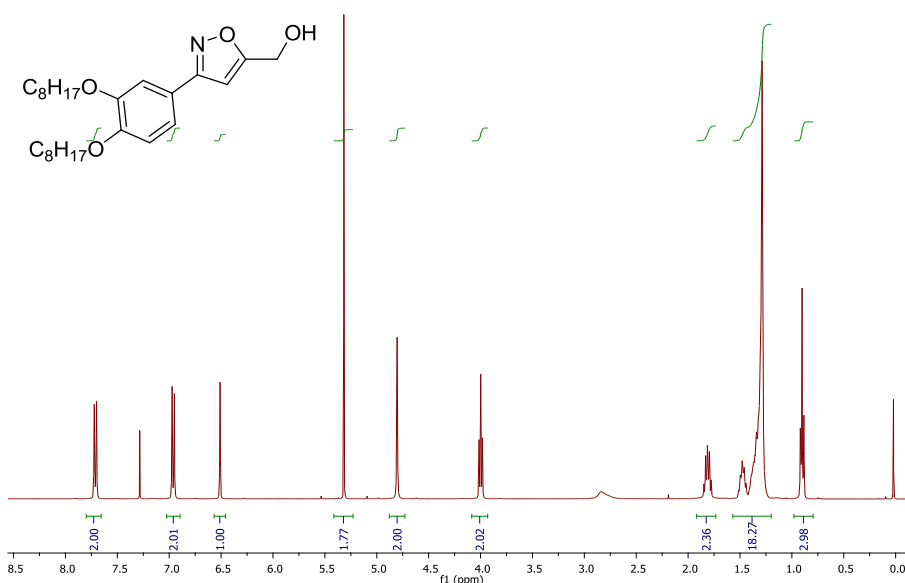
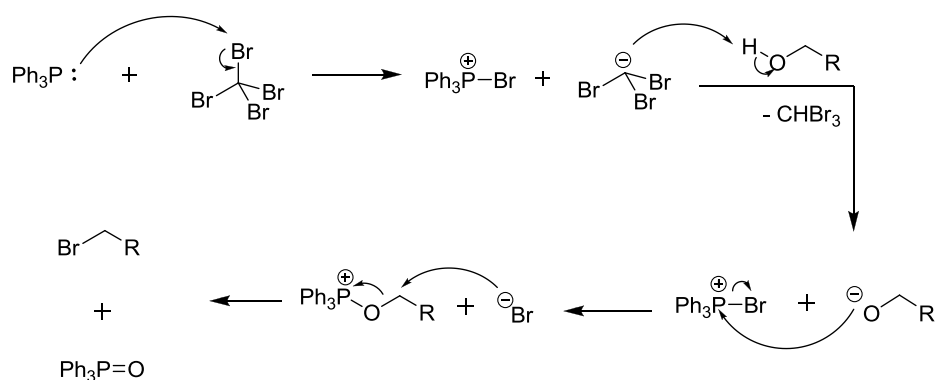
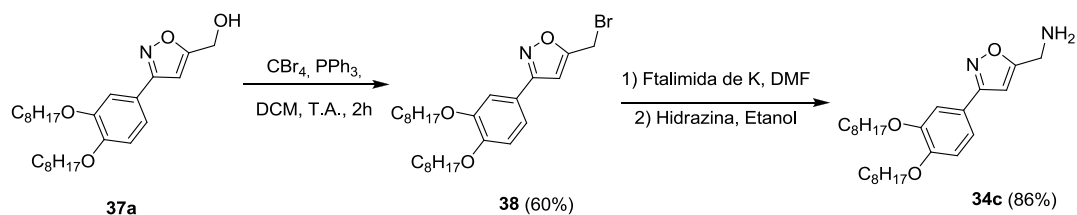


Figura 44: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do isoxazol **37a**.

Para se obter a amina desejada, a hidroxila foi convertida a um brometo por meio de reação de Appel⁸², usando-se tetrabrometo de metila e trifenilfosfina para gerar o brometo **38**. A reação de Appel começa pela formação do sal de fosfônio, por meio da reação da trifenilfosfina com o CBr_4 . O carbânion CBr_3^- formado, abstrai o hidrogênio do álcool, formando o bromofórmio e o alcóxido respectivos. O alcóxido ataca o sal de fosfônio, liberando o ânion brometo e o óxido de fosfônio, então o brometo ataca o carbono ligado ao oxigênio liberando o óxido de fosfina (bom grupo abandonador) e formando o brometo desejado.



O brometo **38** não apresentou comportamento líquido-cristalino. Na sequência este brometo **38** foi convertido a uma amina pela mesma estratégia usada anteriormente da síntese de Gabriel seguida da hidrólise para a obtenção da amina **34c** (Esquema 38).



A amina **34c** foi obtida na forma de um sólido esbranquiçado com 86 % de rendimento com relação ao brometo, pois o derivado contendo a ftalimida foi hidrolisado sem prévia purificação. A amina **34c** apresentou comportamento mesomórfico, exibindo uma mesofases esmética A entre 46-54 °C.

Todas as transformações foram confirmadas pelas análises de RMN ¹H, onde se pode acompanhar o decorrer das etapas pelas alterações no deslocamento químico dos hidrogênios metilênicos ligados diretamente ao anel isoxazol. Em um primeiro momento esses hidrogênios encontravam-se vizinhos a uma hidroxila (**37a**) aparecendo como um singlete em 4,80 ppm, depois da conversão a brometo esses hidrogênios se apresentam como singlete em 4,49 ppm, por fim quando o composto é convertido a amina, o deslocamento químico destes hidrogênios metilênicos muda para 4,02 ppm, coincidindo com os sinais dos hidrogênios vizinhos ao oxigênio das cadeias alifáticas (Figura 44).

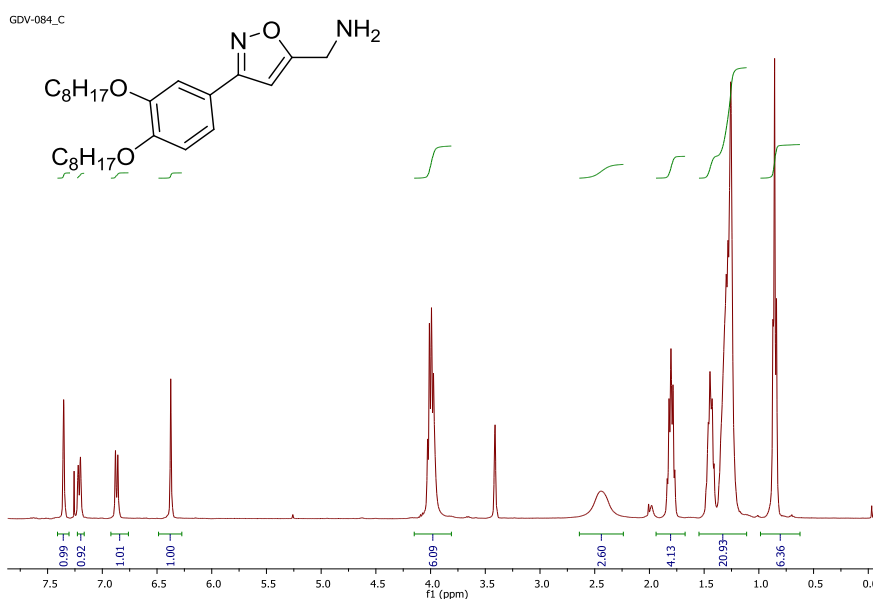


Figura 45: Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) da amina **34c**.

A reação final de acoplamento foi realizada seguindo o mesmo procedimento anterior, usando-se tanto o perileno bisanidrido (composto **16a**) quanto o seu derivado tetrassubstituído por cloros na região da baía (composto **16b**). Os produtos sintetizados não foram devidamente caracterizados, pois as análises de RMN foram inconclusivas.

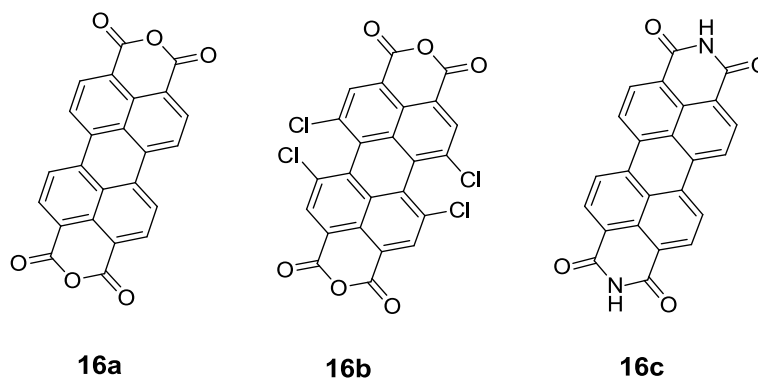


Figura 46: Perileno dianidrido (**16a**); Perileno dianidrido tetracolorado na posição da baía (**16b**); Perileno bisimida (**16c**).

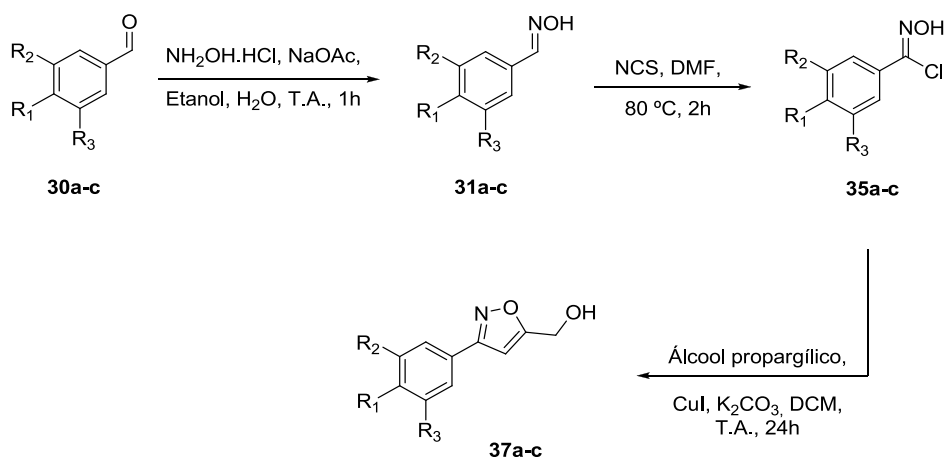
Como perspectivas tem-se o uso da perileno bisimida (Figura 45c) no lugar do bisanidrido, pois assim pode-se usar diretamente a reação de S_N2 do brometo com a imida agindo de nucleófilo, sem necessidade de realizar a reação de condensação com o anidrido, a qual mostrou-se bastante drástica e de difícil tratamento e purificação.

8. SÍNTESE DE ISOXAZÓIS MONO-, DI- E TRISSUBSTITUIDO POR MEIO DA CICLOADIÇÃO CATALISADA POR *CuI*

Como mencionado anteriormente, uma estratégia muito utilizada para a síntese de isoxazóis é o uso da reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre alcinos e cloretos de oxima^{40,42,81}. Como também foi visto no capítulo anterior, os isoxazóis **37a** e **34a** apresentaram comportamento mesomórfico, mesmo se tratando de moléculas de núcleo rígido constituído apenas de dois anéis. Como o brometo **38a** não apresentou tal comportamento pode-se estipular que as interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio tornam este comportamento possível.

Com o intuito de investigar um pouco mais a fundo esta classe de cristais líquidos de núcleo rígido pequeno, foi planejada a síntese de outros dois compostos para avaliar a relação entre estrutura e comportamento térmico, para tal foi seguida uma rota

sintética similar à usada para a síntese do isoxazol **37a** por meio da reação de cicloadição catalisada por CuI, como mostrado no Esquema 39.



Esquema 40: Síntese dos isoxazóis **37a-c**. Compostos com: **a)** $R_1 = R_2 = \text{C}_8\text{H}_{17}$, $R_3 = \text{H}$; **b)** $R_1 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $R_2 = R_3 = \text{H}$; **c)** $R_1 = R_2 = R_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

Nas reações de cicloadição catalisadas por CuI foram observados rendimentos medianos (Tabela 7), tendo-se mistura de regioisômeros (3,4 e 3,5 substituídos) no composto **37c**, enquanto que nos compostos **37a-b** apenas o isômero 3,5-dissubstituído foi obtido. Isso provavelmente é devido ao efeito de impedimento causado pelas cadeias alquílicas do composto **37c**, as quais podem ter impedido a aproximação do complexo alcineto de cobre ($\text{CuC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$), fazendo com que a interação fosse feita de maneira convencional, onde o alcino não possui preferência de orientação quanto a cicloadição.

Através da análise dos espectros de RMN ^1H pode-se constatar a formação dos produtos desejados pelo singlete característico do hidrogênio do anel isoxazol em aproximadamente 6,5 ppm e pelo sinal dos hidrogênios vizinhos à hidroxila em aproximadamente 4,8 ppm, como mostrado na Figura 46. No composto **37c** há um sinal extra próximo a 4,8 ppm, referente aos hidrogênios vizinhos à hidroxila do isômero 3,4-dissubstituído; o singlete em 6,75 ppm é referente ao hidrogênio do anel do isômero 3,4-dissubstituído.

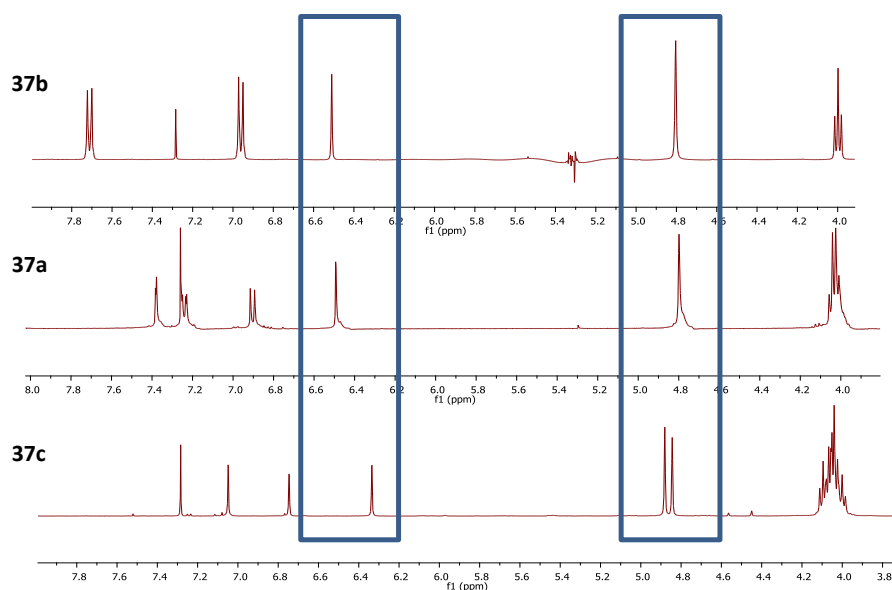


Figura 47: Comparação dos espectros de RMN ^1H dos compostos **37a-c**.

Através destes resultados pode-se supor que o volume estérico das cadeias alifáticas muito próximas ao sítio reativo levou a um impedimento da aproximação do complexo alcínico de cobre, levando a reação de alcinos livres pelo mecanismo de cicloadição concertada, que não é regioseletiva no caso dos alcinos.

Quanto ao comportamento térmico pode-se observar que todos os compostos apresentaram comportamento líquido-cristalino. Mesmo o composto **37c** se tratando de uma mistura de seus dois isômeros, apresentou uma mesofase nemática a temperaturas baixas, como se pode ver na Tabela 7. O valor da temperatura de transição de cristal para mesofase nemática não foi obtida ainda, por se tratar de uma transição abaixo de 0°C , uma nova análise de DSC é necessária para avaliar melhor o ponto de fusão deste composto.

Tabela 6: Dados dos compostos **37a-d**.

Composto	R ₁	R ₂	R ₃	Rendimento	Comportamento Térmico
37a	OC ₈ H ₁₇	OC ₈ H ₁₇	H	54	Cr 50 Col _h 59-62 I
37b	OC ₁₀ H ₂₁	H	H	50	Cr 87-90 SmC 98-99 I
37c	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁	60*	Cr ? N 37-39 I

As mesofases citadas na tabela podem ser observadas na Figura 47, que exhibe duas texturas diferentes para o composto **37a** em duas regiões distintas, ambas podem ser subestruturas de uma mesofase colunar.

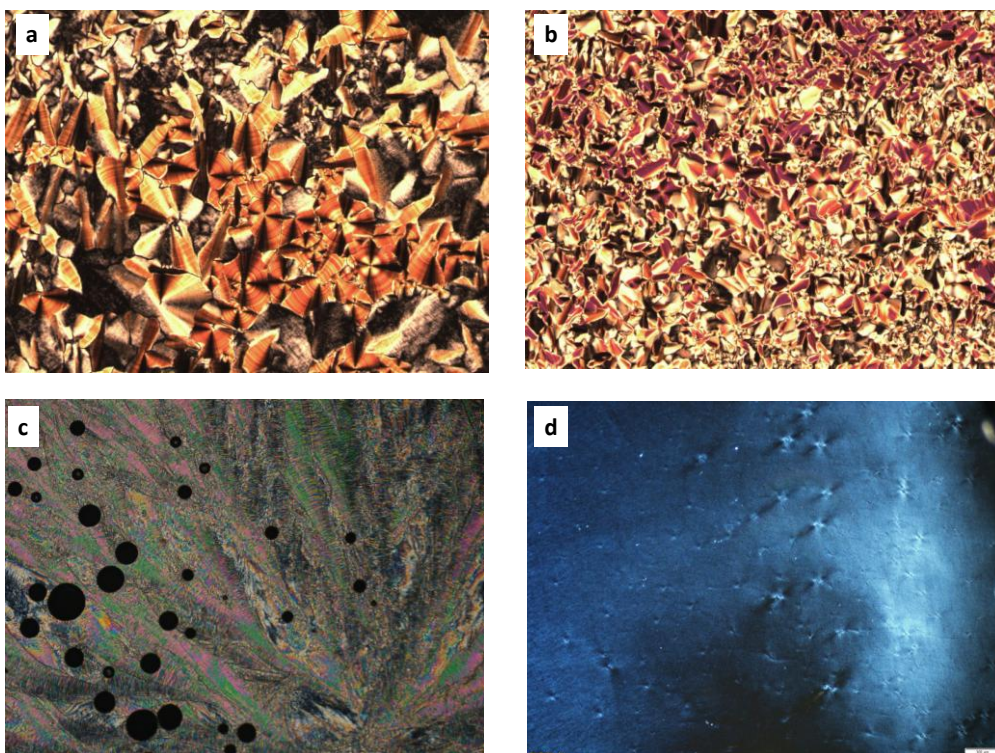


Figura 48: Texturas do (a e b) composto **37a** a temperatura ambiente em duas regiões diferentes, (c) composto **37b** a 98 °C e (d) composto **37c** a temperatura ambiente.

Este trabalho deixa como perspectivas a síntese das aminas derivadas dos álcoois sintetizados para uma futura avaliação de seu comportamento térmico. Assim como possível utilização em síntese, já que aminas são importantes blocos de síntese, podendo ser utilizados inclusive em futuros trabalhos envolvendo reações de Büchwald-Hartwig ou outro tipo de condensação. Outra perspectiva que fica deste trabalho é a transformação destes em brometos e seu acoplamento com a perileno bisimida para ter-se os agregados tipo J planejados para o capítulo 3.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Através das sínteses realizadas foi demonstrado que o anel isoxazol é um bloco sintético bastante versátil e de fácil obtenção e caracterização. Diferentes rotas sintéticas foram desenvolvidas e em todas elas os anéis isoxazolina e isoxazol foram obtidos.

A polimerização do metacrilato **9** contendo o anel isoxazol levou a baixos graus de polimerização, caracterizando os produtos sintetizados como oligômeros, isso possivelmente se deve à solubilidade do monômero e ao grande volume espacial dos grupos mesogênicos laterais se comparados ao metacrilato. Este grupo mostrou-se importante na T_g e na presença de mesofases ortogonais lamelares (SmA e SmE). Importante ressaltar que as mesofases apresentadas pelo monômero e pelo seu precursor foram mantidas nos oligômeros e a concatenação das unidades repetitivas levou a uma estabilização das mesofases, fazendo com que os intervalos de temperatura das mesofases se tornassem mais largos, inclusive deixando como perspectiva novos métodos de polimerização mais controlados onde, com maior grau de polimerização, possa ser possível fixar a mesofase na faixa da temperatura ambiente por meio de *quench* da mesofase a uma temperatura inferior à T_g. Todos oligômeros sintetizados apresentaram mesofase SmA, também mostrada pelo monômero **9** e pelo precursor **7a**, isso se deve ao fato de o grupo mesogênico estar desacoplado da cadeia polimérica, fazendo com que a cadeia não interferisse diretamente no modo de empacotamento do grupo mesogênico.

Com o uso da estratégia de uso da reação de Büchwald-Hartwig foram sintetizadas onze aminas terciárias (**13a-k**) contendo o anel 3,5-diaril-isoxazol. Pela análise do escopo dos produtos obtidos pôde-se observar que os compostos **13a-d** não apresentaram fluorescência, devido ao fato de conterem o grupo nitro, enquanto que os outros compostos apresentaram fluorescência em diferentes intensidades. Por meio da comparação dos grupos alquílicos, foi observado que a cadeia linear de dez carbonos induziu mesofase em três compostos (**13e-g**), mas o grupo alquílico ramificado, apesar de não gerar mesofase, melhorou a solubilidade dos compostos dos quais fez parte (**13i-k**). Com relação às aminas acopladas por meio da reação de Büchwald-Hartwig foi observado que as aminas não-aromáticas (piperidina e morfolina) causaram o menor efeito sobre o comportamento eletrônico do composto. A grande diferença foi observada entre os compostos contendo a difenilamina números e os compostos contendo fenotiazina números. A difenilamina gerou um deslocamento de Stokes muito pequeno

(entre 83 e 84 nm), e um rendimento quântico elevado (entre 24 e 50 %), pelo fato da sua rigidez estrutural e boa conjugação do sistema aromático fazerem com que o caminho de menor energia para o retorno dos elétrons de seu estado excitado seja através da liberação de energia na forma de fótons. Em contrapartida, a fenotiazina, por meio de interconversão em duas formas aromáticas distintas gerou perdas internas de energia, ocasionando um deslocamento de Stokes muito grande (entre 224 e 235 nm) e um rendimento quântico muito baixo (entre 0,1 e 0,2 %).

As sínteses realizadas no laboratório do prof. Stephen Kelly na University of Hull envolveram diferentes rotas sintéticas, através das quais foram sintetizados diversos compostos isoxazolinás e isoxazóis, comprovando que estes grupos podem ser sintetizados com bons rendimentos utilizando-se diferentes estratégias. Na primeira rota sintética tentada foram sintetizados a 3,5-diaril-isoxazolina **15a** e o 3,5-diaril-isoxazol **15b** ambos contendo o grupo NH₂. Na segunda rota sintética proposta foram sintetizadas isoxazolinás contendo um grupo éster ramificado na posição 5 do anel. Para dar maior processabilidade ao material e grupo arila na posição 3 do anel. Este grupo rígido foi separado do grupo amina por espaçadores de 2, 4 e 6 carbonos (compostos **27a-c**). Numa terceira rota foi tentada a síntese do 3-aryl-5-aminometil-isoxazol **34**, por cicloadição da oxima **31** com acrilonitrila, seguida de oxidação do anel e redução da nitrila, nenhuma das duas reações mostrou-se eficiente, então uma rota envolvendo cicloadição com álcool propargílico, com posterior conversão do álcool **37a** ao brometo **38**, e depois à amina **34** mostrou-se eficaz. Por outro lado, este trabalho expôs a fragilidade destes heterociclos frente às condições drásticas da reação de condensação usando Zn(AcO)₂ à temperatura elevada, condições estas que possivelmente levam à abertura do anel e formação de outros subprodutos. Como perspectiva tem-se a síntese dos compostos derivados do perileno por meio de reação de brometos contendo o anel isoxazol com a perilendiimida, a qual se pode realizar por meio de uma reação de S_N2 com o uso de temperaturas mais amenas e sem o uso de metal.

Outra investigação iniciada é a síntese de cristais líquidos de núcleo rígido de tamanho reduzido contendo o anel isoxazol. O anel isoxazol foi obtido por meio de reação de cicloadição dipolar dos cloretos de oximoíla **35a-c** com álcool propargílico, usando CuI como catalisador. As hidroxilas presentes nos compostos geraram dímeros físicos, os quais induziram mesofase. Estas mesofases variaram de acordo com o número de cadeias alquílicas adicionadas ao anel benzênico, variando da mesofase calamítica SmC para o composto monoalquilado (**37b**) para mesofase discótica, no caso

do composto dialquilado (**37a**), também foi observado que um grande incremento no volume espacial da oxima pode atrapalhar o estado de transição da reação catalisada por cobre, levando assim à formação de dois regioisômeros, como foi observado no composto **37c**. Tem-se a perspectiva de ampliação do escopo reacional desta reação e uma melhor análise do efeito estrutura-comportamento térmico dos compostos sintetizados. Pretende-se ainda sintetizar compostos análogos, onde o grupo hidroxila dá lugar a um grupo amina, o qual também realiza ligações de hidrogênio, podendo assim gerar mesofases diferentes, além de se poderem ser blocos de construção para estruturas maiores.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os espectros de ^1H RMN, ^{13}C RMN foram obtidos em espectrômetros Varian Inova 300, Varian VNMRs 300 e Bruker 400 MHz (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 ^1H RMN e em relação ao CDCl_3 para os espectros de RMN ^{13}C , colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singlete, sa = sinal alargado, d = dubleto, dd = duplo dubleto, t = tripleto, m = multipeto), o número 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 43 acoplado a uma placa de aquecimento controlado Mettler Toledo FP-90 F 982 T e medido em um calorímetro diferencial de varredura TA Instruments Q20 Series. Os solventes foram purificados e secos antes de sua utilização conforme técnicas usuais.

Síntese das oximas (2a-b)

Síntese da (*E*)-4-bromobenzaldeidoxima (**2a**): A um balão mono tubulado foram adicionados o 4-bromobenzaldeído (**1a**) (9,0 g; 25 mmol), o cloridrato de hidroxilamina (4,8 g; 62 mmol), dissolvidos em 100 ml de etanol. Em seguida foi adicionado o acetato de sódio (8,2 g; 100 mmol), dissolvido em 50 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: 4,7 g; 95 %; Ponto de fusão: 112 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,12 (s, 1H, isômero *E*); 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 (**2b**): Rendimento: 9,7 g; 91 %; Ponto de fusão: 128 °C; ^1H 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).

Síntese das 3,5-isoxazolininas (4a-c)

Síntese da 3-(4-bromofenil)-5-(4-*terc*-butoxifenil)isoxazolina (**4a**): Em um balão, foram adicionados a 4-bromobenzaldeidoxima **2a** (1,0 g; 5 mmol), *N*-clorossuccinimida (0,8 g; 6 mmol), diclorometano (35 mL) e uma gota de HCl_{conc} , a mistura ficou agitando por 4 horas para a formação do intermediário de reação (a cor da mistura reacional muda para verde). Após este tempo a reação foi resfriada com banho de gelo a 0 °C e

foram adicionados o 4-*terc*-butoxiestireno (**3a**) (0,97 g; 5,5 mmol), e trietilamina gota-a-gota (2 ml; 15 mmol). A reação foi mantida a temperatura ambiente por 24 horas. Depois de transcorrido o tempo da reação, foram feitas várias lavagens; 2 vezes com HCl 1M, 2 vezes com água e 1 vez com NaCl saturado. A fase orgânica foi seca sobre sulfato de sódio e, após evaporação da fase orgânica, o produto foi purificado por recristalização em etanol. Rendimento: 0,82 g, 44 %; Ponto de fusão: 122 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 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); ¹³C RMN (CDCl₃, 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 (**4b**): Rendimento: 0,39 g, 27 %; Ponto de fusão: 132 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 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); ¹³C RMN (CDCl₃, 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 3-(4-nitrofenil)-5-(4-*terc*-butoxifenil)isoxazolina (**4c**): Rendimento: 40 %; Ponto de fusão: 143 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,26 (d, 2H, Ar, *J* = 9,0 Hz); 7,86 (d, 2H, Ar, *J* = 9,0 Hz); 7,50 (d, 2H, Ar, *J* = 8,4 Hz); 7,28 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 5,79 (dd, 1H, *J*_{cis} = 11,1 Hz, *J*_{trans} = 8,8 Hz); 3,77 (d, 1H, *J*_{gem} = 16,8 Hz, *J*_{cis} = 11,1 Hz); 3,38 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,8 Hz, *J*_{trans} = 8,7 Hz); 1,34 (s, 9H); ¹³C RMN (CDCl₃, 75,5 MHz): δ = 155,8; 154,7; 148,4; 135,6; 134,5; 127,3; 126,6; 124,3; 124,0; 83,6; 78,8; 42,2; 28,8.

Síntese dos 3,5-isoxazóis (**5a-c**)

Síntese do 3-(4-bromofenil)-5-(4-*terc*-butoxifenil)isoxazol (**5a**): Em um balão acoplado com Deam-Stark, foram adicionados o benzeno (120 ml), a 3-(4-bromofenil)-3-(4-*terc*-butoxifenil)isoxazolina **4a** (2,4 g, 6,4 mmol) e o MnO₂ (12 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 24 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. Rendimento:

2,2 g, 95 %; Ponto de fusão: 158 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 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); ¹³C RMN (CDCl₃, 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 (**5b**): Rendimento: 87 %; Ponto de fusão: 225 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 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); ¹³C RMN (CDCl₃, 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 3-(4-nitrofenil)-5-(4-*tert*-butoxifenil)isoxazol (**5c**): Rendimento: 95 %; Ponto de fusão: 180-182 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,34 (d, 2H, Ar, *J* = 9,0 Hz); 8,04 (d, 2H, Ar, *J* = 9,3 Hz); 7,75 (d, 2H, Ar, *J* = 8,4 Hz); 7,11 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 6,79 (s, 1H); 1,42 (s, 9H); ¹³C RMN (CDCl₃, 75,5 MHz): δ = 171,4; 164,7; 158,0; 148,7; 135,4; 127,6; 126,9; 124,2; 123,9; 121,7; 96,5; 79,5; 28,9.

Síntese dos fenóis (**5d-e e 4d**)

Em um balão adaptado com condensador de refluxo foram adicionados o 3-(4-bromofenil)-5-(4-*tert*-butoxifenil)isoxazol (**5a**) (2,2 g, 6 mmol), metanol (180 mL), HOAc_{conc} (8,9 mL) e HBr_{conc} (4,5 mL), a reação foi aquecida a refluxo por aproximadamente 6 horas. A reação foi acompanhada por CCD e após o consumo do material de partida, a reação foi resfriada a temperatura ambiente e então neutralizada a pH 6 por adição de solução de NaHCO₃, precipitando o 3-(4-bromofenil)-5-(4-hidroxifenil)isoxazol (**5d**) no meio; o sólido então foi filtrado não necessitando de purificação. Rendimento: 1,8 g, 95 %; Ponto de fusão: 206 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 9,48 (s, 1H), 7,73 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz), 7,67 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 7,60 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz), 6,95 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz), 6,68 (s, 1H), 2,827 (água); ¹³C RMN (75,5 MHz, CDCl₃, 3 gotas de DMSO d⁶) δ = 170,7, 161,5, 159,2, 131,7, 127,9, 127,1, 123,6, 118,2, 115,8, 95,0.

Dados do 5-(4-hidroxifenil)-3-(4-nitrofenil)isoxazolina (**4d**): Rendimento: 87 %; Ponto de fusão: 193-195 °C.

Dados da 5-(4-hidroxifenil)-3-(4-nitrofenil)isoxazol (**5e**): Rendimento: 90 %; Ponto de fusão: 240-242 °C; ¹H RMN (DMSO d⁶, 300 MHz): δ = 9,93 (s, 1H); 8,35 (d, 2H, Ar, *J* = 9,0 Hz); 8,16 (d, 2H, Ar, *J* = 9,0 Hz); 8,08 (s, 1H); 7,72 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7

Hz); 7,93 (d, 2H, Ar, $J = 8,7$ Hz); ^{13}C RMN (DMSO d^6 , 75,5 MHz): $\delta = 172,4; 162,1; 160,7; 149,5; 136,2; 128,6; 128,4; 125,0; 119,1; 116,8; 97,1$.

Síntese dos isoxazóis alquilados (7a-d) e isoxazolina (14).

Síntese do 3-(4-bromofenil)-5-(4-deciloifenil)isoxazol (**7b**): Em um balão adaptado com condensador de refluxo foram adicionados o fenol **5d** (0,8 g, 2,5 mmol), acetonitrila (30 mL), K_2CO_3 (0,4 g, 3,0 mmol) e 1-bromodecano (**6b**) (0,6 mL, 3,0 mmol), a reação foi aquecida a refluxo por aproximadamente 24 horas. A reação foi acompanhada por CCD e após o consumo do material de partida, a reação foi filtrada para remoção dos sais, o filtrado foi diluído em diclorometano e lavado com HCl 1M, 2 vezes com água e 1 vez com NaCl saturado. A fase orgânica foi seca sobre sulfato de sódio e, após evaporação da fase orgânica, o produto foi purificado por recristalização em etanol. Rendimento: 1,1 g, 95 %; Ponto de fusão: **K** 90 °C **SmE** 115 °C **SmA** 191 °C **I**; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,73$ (q, 4H, $J = 8,5$ Hz), 7,60 (d, 2H, $J = 8,50$ Hz), 6,98 (d, 2H, $J = 8,79$ Hz), 6,66 (s, 1H), 4,0 (t, 2H, $J = 6,59$ Hz), 1,81 (m, 2H), 1,61 (s, água), 1,47 (sl, 2H), 1,28 (s, 12H), 0,88 (t, 3H, $J = 6,44$ Hz).

Dados do 3-(4-bromofenil)-5-(4-(2-etilexiloxi)fenil)isoxazol (**7c**): Rendimento: 92 %; Ponto de fusão: 135 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,74$ (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,73 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz); 7,60 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz); 6,99 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 6,66 (s, 1H); 3,90 (d, 2H, $J = 5,7$ Hz); 1,75 (m, 1H, $J = 6$ Hz); 1,48 (m, 4H); 1,33 (m, 4H); 0,93 (2t, 6H, $J = 7,5$ Hz); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 170,8; 162,0; 161,1; 132,1; 129,1; 128,3; 127,4; 124,2; 119,7; 114,9; 95,8; 70,7; 39,3; 30,5; 29,1; 23,8; 23,0; 14,1; 11,1$.

Dados do 11-{4-[3-(4-bromofenil)isoxazol-5-il]fenoxi}undecan-1-ol (**7a**): Rendimento: 60 %; Ponto de fusão: **K** 126 °C (95 °C **SmE** 112 °C) **SmA** 166 °C **I**; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,76$ (d, 2H, $J = 9$ Hz); 7,73 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz); 7,61 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 6,84 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 6,68 (s, 1H); 4,02 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz); 3,65 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz); 1,81 (m, 2H, $J = 6,9$ Hz); 1,31 (m, 16H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 171,0; 162,2; 161,1; 132,3; 128,5; 128,4; 127,6; 124,4; 120,0; 115,2; 96,0; 68,4; 63,3; 29,8; 29,7; 29,6; 29,4; 29,0; 28,4; 26,2; 25,9$.

Dados do 3-(4-nitrofenil)-5-[4-(2-etilexiloxi)fenil]isoxazol (**7d**): Rendimento: 47 %; Ponto de fusão: **K** 147-150 °C **SmA** 178-183 °C **I**; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8,34$ (d, 2H, Ar, $J = 8,5$ Hz); 8,04 (d, 2H, Ar, $J = 8,5$ Hz); 7,77 (d, 2H, Ar, $J = 8,6$ Hz); 7,01 (d, 2H, Ar, $J = 8,7$ Hz); 6,76 (s, 1H); 3,91 (d, 2H, $J = 5,9$ Hz); 1,76 (m, 1H); 1,46

(m, 8H); 0,93 (m, 6H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 171,7; 161,4; 161,2; 148,7; 135,5; 127,7; 127,6; 124,3; 119,5; 115,1; 96,0; 70,8; 39,4; 30,6; 29,2; 23,9; 23,1; 14,2; 11,2$.

Dados da 3-(4-nitrofenil)-5-[4-(2-etilexiloxi)fenil]isoxazolina (**14**): Rendimeto: 50 %; Ponto de fusão: **K** 49-50 **SmX** 59-60 **I**; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8,27$ (d, 2H, Ar, $J = 8,7$ Hz); 7,86 (d, 2H, Ar, $J = 8,7$ Hz); 7,29 (d, 2H, Ar, $J = 8,8$ Hz); 6,91 (d, 2H, Ar, $J = 8,7$ Hz); 5,77 (dd, 1H, $J_{cis} = 11,0$ Hz, $J_{trans} = 8,9$ Hz); 3,83 (d, 2H, $J = 5,9$ Hz); 3,75 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,7$ Hz, $J_{cis} = 11,0$ Hz); 3,36 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,7$ Hz, $J_{trans} = 8,8$ Hz); 1,71 (m, 1H); 1,40 (m, 8H); 0,91 (m, 6H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 159,8; 154,8; 148,5; 135,8; 131,6; 127,5; 127,4; 124,1; 114,9; 83,8; 70,6; 42,3; 39,4; 30,6; 29,2; 23,9; 23,14; 14,2; 11,2$.

Síntese do Monômero (**9**)

Em um balão, sob atmosfera inerte, foram adicionados o isoxazol **7a** (3,0 g, 6,2 mmol), ácido metacrílico (**8a**) (0,5 g, 6,2 mmol), DMAP (0,07 g, 0,6 mmol), DCC (1,5 g, 7,4mmol) e diclorometano (21 mL). A mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas, depois de transcorrido este tempo a mistura foi filtrada e o sólido foi lavado com diclorometano, as fases orgânicas combinadas foram então lavadas com HCl 1M (2 x 20 mL), água (2 x 20 mL) e solução saturada de NaCl (30 mL); a fase orgânica foi então seca com Na_2SO_4 , o solvete foi removido em rotaevaporador e o produto bruto foi purificado pro cromatografia em coluna. Rendimento: 91 %; Ponto de fusão: **K** 102 °C **SmA** 130 °C **I**. ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,74$ (d, 2H, $J = 7,2$ Hz); 7,72 (d, 2H, $J = 7,2$ Hz); 7,60 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz); 6,98 (d, $J = 7,8$ Hz); 6,67 (s, 1H, anel isoxazol); 6,10 (s, 1H, $\text{C}=\underline{\text{CH}_2}$); 5,54 (s, 1H, $\text{C}=\underline{\text{CH}_2}$); 4,14 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 4,00 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz); 1,94 (s, 3H); 1,81 (m, 2H); 1,61 (m, 2H); 1,30 (m, 14H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 171,0; 167,8; 162,2; 161,0; 136,7; 132,3; 128,6; 128,5; 128,3; 127,6; 125,3; 124,4; 120,0; 115,1; 96,0; 68,4; 65,0; 29,7; 29,7; 29,5; 29,4; 29,3; 28,8; 26,2; 26,1; 18,5$.

Síntese dos Polímeros de Cadeia Lateral (**10a-d**)

Uma solução do monômero **9** em tolueno seco (20 mL) foi borbulhada com N_2 por alguns minutos, então AIBN foi adicionado à mistura e a reação foi agitada a 70 °C por algumas horas (veja discussão), após transcorrido o tempo a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e então foi vertida sobre metanol gelado para precipitar o

polímero. O polímero foi resolubilizado em diclorometano e reprecipitado em metanol até que o sinal de monômero não fosse mais observado por ^1H RMN, dando um sólido branco. Massa molar e comportamento térmico são descritos na discussão de resultados. ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,73$ (ml, 4H, Ar); 7,50 (ml, 2H, Ar); 6,98 (ml, 2H, Ar); 6,67 (sl, 1H, anel isoxazol); 4,00 (ml, 2H, OCH_2); 1,80 (sl, 2H, CH_2); 1,61 (sl, 3H, CH_3); 1,30 (ml, 18H, cadeia alquílica).

Síntese do Polímero de Cadeia Principal (11)

Em um Schlenck, sob atmosfera inerte, 60 mL de DMF foram borbulhados com N_2 por 10 minutos para remover o O_2 dissolvido; então foram adicionados o monômero **9** (0,2 g, 0,4 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4% mol) e K_2CO_3 (0,4 g, 2,9 mmol) e o frasco foi selado. A mistura reacional foi agitada a 120 °C por 72 horas; depois de transcorrido este tempo a mistura foi resfriada e vertida sobre água para precipitar o polímero. O produto bruto foi reprecipitado em metanol dando um sólido creme. A massa molecular e comportamento térmico são explicados nas discussões de resultados. ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,86$ (m, 2H, Ar); 7,76 (m, 3H, Ar e $\text{C}=\text{CH}-\text{Ar}$); 7,47 (d, 2H, Ar, $J = 6,8$ Hz); 6,98 (d, 2H, Ar, $J = 11,6$ Hz); 6,71 (s, 1H, anel isoxazol); 4,00 (tl, 2H, OCH_2 , $J = 8,4$ Hz); 3,63 (t, 2H, OCH_2 , $J = 8,8$ Hz); 2,04 (ml, 3H, CH_3); 1,80 (ml, 2H, CH_2); 1,30 (ml, 18H, cadeia alquílica).

Acoplamento de Büchwald-Hartwig (13a-k)

Síntese do 3-(4-nitrofenil)-5-[4-(piperidin-1-il)fenil]isoxazol (**13a**): Em um balão de Schlenck, previamente flambado e sob atmosfera inerte, foram adicionados o tolueno seco e sem gases dissolvidos (15 mL), catalisador $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (4 mg, 1% mmol) e o BINAP (11 mg, 1%), a mistura foi agitada para a formação do complexo de $\text{Pd}(\text{BINAP})$. Após alguns minutos foram adicionados o isoxazol **5b** (0,6 g, 1,7 mmol), a piperidina (**12a**) (0,2 mL, 2,1 mmol) e o Cs_2CO_3 (2,8 g, 8,7 mmol), o schlenck foi então “lacrado” e mantido a refluxo por 48 horas. Após o término da reação a mistura foi filtrada sobre celite e o filtrado foi lavado com HCl (1M), água e NaCl (saturado); a fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 e o solvente foi evaporado. Os produtos foram recristalizados em etanol. Rendimento: 0,53 g, 87 %; Ponto de fusão: 207 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8,34$ (d, 2H, $J = 8,1$ Hz); 8,04 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz); 7,71 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz); 6,97 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 6,71 (s, 1H); 3,32 (t, 4H, $J = 4,5$ Hz); 1,68 (m, 6H, J

= 4,8 Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 172,0; 161,0; 151,4; 148,6; 135,7; 127,6; 127,2; 124,2; 115,8; 115,0; 95,1; 49,2; 25,5; 24,3; 8,1.

Dados da 4-{4-[3-(4-nitrofenil)isoxazol-5-il]fenil}morfolina (**13b**): Rendimento: 61 %; Ponto de fusão: 259 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,27 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 7,97 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 7,69 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 6,93 (d, 2H, J = 8,8 Hz), 6,67 (s, 1H), 3,82 (t, 4H, J = 4,99 Hz), 3,22 (t, 4H, J = 4,99 Hz) 1,53 (sl, água). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 170,6; 160,0; 151,3; 147,6; 134,5; 126,6; 126,2; 123,2; 119,5; 113,9; 94,6; 65,6; 47,2.

Dados do 4-[3-(4-nitrofenil)isoxazol-5-il]-*N,N*-difenilanilina (**13c**): Rendimento: 63 %; Ponto de fusão: 216 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,26 (d, 2H, J = 8,80 Hz), 7,96 (d, 2H, J = 8,80 Hz), 7,58 (d, 2H, J = 8,80 Hz), 7,24 (t, 4H, J = 7,63 Hz), 7,07 (m (3d), 8H), 6,67 (s, 1H). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 171,5; 161,1; 150,1; 148,6; 146,8; 135,5; 129,6; 127,7; 126,9; 125,5; 124,2; 121,6; 119,6; 95,9.

Dados do 5-[4-(10*H*-fenotiazin-10-il)fenil]-3-(4-nitrofenil)isoxazol (**13d**): Rendimento: 60 %; Ponto de fusão: 218 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,36 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 8,06 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,93 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,39 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,22 (d, 2H, J = 7,5 Hz); 7,04 (m, 4H); 6,89 (s, 1H); 6,72 (d, 2H, J = 8,4 Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 170,9; 161,2; 148,7; 145,0; 142,8; 135,2; 127,8; 127,7; 127,6; 127,0; 125,9; 125,5; 124,2; 124,1; 123,9; 120,3; 97,2.

Dados do 5-(4-deciloifenil)-3-[4-(piperidin-1-il)fenil]isoxazol (**13e**): Rendimento: 55 %; Ponto de fusão: **K** 127 °C **N** 134 °C **I**; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7,74 (m, 4H), 6,98 (m, 4H), 6,63 (s, 1H), 4,0 (t, 2H, J = 6,44 Hz), 3,26 (t, 4H, J = 5,28 Hz), 1,78 (m, 6H), 1,47 (m, 2H), 1,28 (s, 13H), 0,8 (t, 3H, J = 6,44 Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 169,9; 162,7; 160,6; 127,8; 127,4; 120,3; 115,8; 114,9; 114,9; 114,8; 95,7; 68,2; 50,0; 31,9; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,1; 26,0; 25,4; 24,2; 22,7; 14,1.

Dados da 4-{4-[5-(4-deciloifenil)isoxazol-3-il]fenil}morfolina (**13f**): Rendimento: 64 %; Ponto de fusão: **K** 142 °C **SmA** 156 °C **I**; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7,77 (d, 2H, J = 8,7 Hz), 7,75 (d, 2H, J = 8,7 Hz), 6,97 (d, 4H, J = 8,79 Hz), 6,64 (s, 1H), 4,0 (t, 2H, J = 6,44 Hz), 3,88 (t, 4H, J = 4,84 Hz), 3,24 (t, 4H, J = 4,69 Hz), 1,8 (m, 2H), 1,65 (sl, água), 1,47 (m, 2H), 1,28 (s, 13H), 0,88 (t, 3H, J = 6,59 Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 170,1; 162,6; 160,6; 152,1; 127,8; 127,4; 120,5; 120,2; 115,2; 114,9; 95,7; 68,2; 66,7; 48,7; 31,9; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 26,0; 22,7; 14,1.

Dados do 4-[5-(4-deciloifenil)isoxazol-3-il]-*N,N*-difenilanilina (**13g**):
Rendimento: 56 %; Ponto de fusão: **K** 78 °C **SmA** 145 °C **I**. ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7,75 (d, 2H, Ar, *J* = 8,9 Hz); 7,73 (d, 2H, Ar, *J* = 8,6 Hz); 7,60 (d, 2H, Ar, *J* = 8,6 Hz); 7,27 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz); 7,10 (m, 6H, Ar); 6,98 (m, 4H, Ar); 6,67 (s, 1H); 4,01 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 1,81 (m, 2H); 1,47 (m, 2H); 1,28 (m, 14H); 0,88 (t, 3H, *J* = 6,7 Hz). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 170,8; 160,1; 147,2; 132,1; 129,4; 128,2; 128,0; 127,6; 127,4; 125,0; 124,1; 123,5; 122,6; 119,8; 114,9; 95,8; 68,2; 31,9; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,1; 26,0; 22,7; 14,1.

Dados do 3-[4-(10*H*-fenotiazin-10-il)fenil]-5-(4-deciloifenil)isoxazol (**13h**):
Rendimento: 84 %; Ponto de fusão: 121 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,04 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 7,78 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,46 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,09 (d, 2H, *J* = 7,2 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 6,90 (m, 4H); 6,74 (s, 1H); 6,42 (d, 2H, *J* = 7,8 Hz); 4,02 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 1,81 (m, 2H); 1,38 (m, 14H); 0,89 (t, 3H, *J* = 5,4 Hz); ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 170,8; 162,2; 160,9; 143,7; 143,2; 129,3; 129,0; 128,3; 127,5; 127,1; 127,0; 123,2; 122,3; 119,9; 117,6; 115,0; 96,0; 68,3; 31,9; 29,6; 29,4; 29,3; 29,2; 26,1; 22,7; 14,2; 1,1.

Dados da 4-(4-{5-[4-(2-etilexiloxi)fenil]isoxazol-3-il}fenil)morfolina (**13i**):
Rendimento: 42 %; Ponto de fusão: 136 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7,77 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,75 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 6,98 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 6,97 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 3,88 (m, 6H); 3,25 (t, 4H, *J* = 4,8 Hz); 1,75 (m, 1H); 1,42 (m, 8H); 0,94 (2t, 6H, *J* = 7,2 Hz); ¹³C RMN (CDCl₃, 75,5 MHz): δ = 170,1; 162,6; 160,9; 152,3; 127,8; 127,3; 120,3; 120,2; 115,1; 114,9; 95,7; 70,7; 66,8; 48,6; 39,3; 30,5; 29,1; 23,9; 23,1; 14,1; 11,1.

Dados da 4-{5-[4-(2-etilexiloxi)fenil]isoxazol-3-il}-*N,N*-difenilanilina (**13j**):
Rendimento: 43 %; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7,65 (d, 2H, Ar, *J* = 8,4 Hz); 7,61 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 7,19 (m, 4H, Ar); 7,00 (m, 8H, Ar); 6,88 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 6,54 (s, 1H); 3,80 (d, 2H, *J* = 6,0 Hz); 1,66 (m, 1H); 1,38 (m, 4H); 1,24 (m, 4H); 0,83 (2t, 6H); ¹³C RMN (CDCl₃, 75,5 MHz): δ = 170,3; 162,5; 161,0; 149,4; 147,3; 129,5; 127,7; 127,4; 125,0; 123,6; 122,7; 122,6; 120,1; 115,0; 95,8; 70,7; 39,4; 30,5; 29,1; 23,9; 23,1; 14,2; 11,2.

Dados do 3-[4-(10*H*-fenotiazin-10-il)fenil]-5-(4-(2-etilexiloxi)fenil)isoxazol (**13k**): Rendimento: 42 %; Ponto de fusão: 97 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,04 (d, 2H, Ar, *J* = 8,5 Hz); 7,78 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz); 7,46 (d, 2H, Ar, *J* = 8,4 Hz); 7,09

(d, 2H, Ar, $J = 7,3$ Hz); 7,01 (d, 2H, Ar, $J = 8,8$ Hz); 6,91 (m, 4H, Ar); 6,74 (s, 1H); 6,42 (d, 2H, Ar, $J = 8,1$ Hz); 3,91 (d, 2H, $J = 5,7$ Hz); 1,76 (m, 1H); 1,47 (m, 4H); 1,33 (m, 4H); 0,93 (m, 6H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 170,8$; 162,2; 161,0; 143,4; 129,6; 129,0; 128,2; 127,4; 126,9; 123,1; 122,2; 119,8; 117,5; 114,9; 95,9; 70,6; 39,3; 30,4; 29,0; 23,8; 23,0; 14,1; 11,1.

Síntese das Aminas (**15a-b**)

Síntese da 4-{5-[4-(2-etilhexiloxi)fenil]-4,5-dihidroisoxazol-3-il}anilina (**15a**): Em um balão, sob atmosfera inerte, foram adicionados a isoxazolina **14** (0,8 g, 2,0 mmol), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,2 g, 9,9 mmol) e etanol (104 mL), então a mistura reacional foi agitada a refluxo por 3 horas. Após o consumo do material de partida (conferido por CCD) a mistura foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em água (300 mL), o pH da mistura foi alterado para 8 com adição de NaHCO_3 (20%) e o produto foi extraído com acetato de etila. As fases orgânicas combinadas foram secas com MgSO_4 e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O produto se apresentou na forma de um líquido viscoso amarelo. Rendimento: 97 %; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,49$ (d, 2H, Ar, $J = 8,4$ Hz); 7,30 (d, 2H, Ar, $J = 8,7$ Hz); 6,88 (d, 2H, Ar, $J = 8,6$ Hz); 6,67 (d, 2H, Ar, $J = 8,4$ Hz); 5,61 (dd, 1H, $J_{cis} = 10,6$ Hz, $J_{trans} = 8,6$ Hz); 3,83 (d, 2H, $J = 5,7$ Hz); 3,66 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{cis} = 10,7$ Hz); 3,27 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{trans} = 8,6$ Hz); 1,70 (m, 1H); 1,38 (m, 8H); 0,90 (m, 6H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 159,4$; 156,2; 148,3; 132,9; 128,3; 127,4; 119,7; 114,8; 114,7; 82,1; 70,6; 43,4; 39,4; 30,6; 29,2; 23,9; 23,1; 14,2; 11,2.

Dados para a 4-{5-[4-(2-etilhexiloxi)fenil]isoxazol-3-il}anilina (**15b**): Rendimento: 76 %; Ponto de fusão: 56-59 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,74$ (d, 2H, Ar, $J = 8,7$ Hz); 7,66 (d, 2H, Ar, $J = 8,5$ Hz); 6,98 (d, 2H, Ar, $J = 8,8$ Hz); 6,75 (d, 2H, Ar, $J = 8,4$ Hz); 6,62 (s, 1H); 3,89 (d, 2H, $J = 5,9$ Hz); 1,75 (m, 1H); 1,42 (m, 8H); 0,92 (m, 6H); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 170,0$; 162,9; 160,9; 148,1; 128,2; 127,4; 120,3; 119,5; 115,1; 115,0; 95,7; 70,7; 39,4; 30,6; 29,2; 23,9; 23,1; 14,2; 11,2.

Condensação com Perileno (**17a-b**)

Síntese do composto **17a**: A amina **15a** (0,48 g, 1,3 mmol), o perileno-3,4,9,10-tetracarboxil dianidrido (**16a**) (0,27 g, 0,7 mmol), $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (0,15 g, 0,7 mmol) e imidazol (0,64 g, 9,3 mmol) foram adicionados a um balão e então a mistura foi agitada e aquecida a 120 °C por 48 horas. Após este tempo a mistura foi resfriada a temperatura

ambiente e misturada a água (100 mL); a emulsão resultante foi extraída com diclorometano (2 x 75 mL) e as fases orgânicas combinadas foram novamente lavadas com água (2 x 100 mL) e NaCl_(sat) (2 x 100 mL). A fase orgânica foi seca sobre MgSO₄ e depois o solvente foi removido sob pressão reduzida. A reação resultou em um sólido vermelho intenso, o qual não foi possível realizar análises de ressonância magnética nuclear.

Para o composto **17b** o procedimento usado foi o mesmo e o resultado também igual, posterior análise por CCD indicou a existência de mais de 8 manchas, resultantes de uma mistura complexa de material de partida com produto de mono-condensação e diferentes subprodutos da abertura de anel.

Síntese dos Aldeídos Alquilados (19a-c)

O procedimento experimental segue o mesmo protocolo das alquilações na preparação dos isoxazóis **7a-d** e isoxazolina **14** partindo do 4-hidroxibenzaldeído (**19**) e dos dibrometos de alquila **6d-f**.

Dados para o 4-(2-bromoetoxi)benzaldeído (**19a**): Rendimento bruto: 64 %; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9,89 (s, 1H); 7,86 (d, 2H, Ar, *J* = 7,1 Hz); 7,05 (d, 2H, Ar, *J* = 8,6 Hz); 4,36 (t, 2H, *J* = 6,2 Hz); 3,66 (t, 2H, *J* = 6,2 Hz). O espectro mostra algumas impurezas, mas o produto bruto foi usado sem purificação, o valor de rendimento é estimado pelas integrais do espectro de RMN.

Dados para o 6-(2-bromobutiloxi)benzaldeído (**19b**): Rendimento bruto: 75 %; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9,87 (s, 1H); 7,82 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz); 6,98 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 4,07 (t, 2H, *J* = 6,0 Hz); 3,49 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,43* (m, 4H, brometo); 2,02 (m, 8H, produto + brometo). O espectro mostra impurezas, mas o produto bruto foi usado sem purificação, o valor de rendimento é estimado pelas integrais do espectro de RMN.

Dados para o 8-(2-bromoetiloxi)benzaldeído (**19c**): Rendimento bruto: 62 %; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9,84 (s, 1H); 7,79 (d, 2H, Ar, *J* = 8,6 Hz); 6,95 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 4,01 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,39 (m, 6H, produto + brometo); 1,83 (m, 8H, produto + brometo); 1,47 (m, 8H, produto + brometo). O espectro mostra impurezas, mas o produto bruto foi usado sem purificação, o valor de rendimento é estimado pelas integrais do espectro de RMN.

Síntese das Oximas Alquiladas (20a-c)

O procedimento experimental segue o mesmo protocolo da síntese das oximas **2a-b**.

Dados para a 4-(2-bromoetoxi)benzaldeidoxima (**20a**): Rendimento: 73 %; Ponto de fusão: 172-176 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,09 (s, 1H); 7,52 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz); 6,92 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz); 4,31 (t, 2H, *J* = 6,3 Hz); 3,65 (t, 2H, *J* = 6,3 Hz); ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 159,6; 149,9; 128,7; 125,5; 115,0; 67,9; 28,9.

Dados para a 4-(4-bromobutiloxi)benzaldeidoxima (**20b**): Rendimento: 71 %; sólido seroso; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,09 (s, 1H); 7,50 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz); 6,88 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz); 4,01 (t, 2H, *J* = 6,0 Hz); 3,49 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 2,15-1,74 (m, 8H, produto + brometo).

Dados para a 4-(6-bromoexiloxi)benzaldeidoxima (**20c**): Rendimento: 43 %; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,08 (s, 1H); 7,49 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 6,88 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 3,97 (t, 2H, *J* = 6,4 Hz); 3,41 (m, 3,5 H, produto + impureza); 1,86 (m, 6H, produto + impureza); 1,47 (m, 7H, produto + impureza).

Síntese das Isoxazolinas / Ácidos (21a-c)

Síntese do ácido 3-[4-(2-bromoetoxi)fenil]isoxazolin-5-carboxílico (**21a**): À uma solução de N-clorossuccinimida (3,3 g, 24,6 mmol), ácido acrílico (**8b**) (1,6 mL, 23,6 mmol) e piridina (5,0 mL, 61,6 mmol) em diclorometano (63 mL) foi adicionada lentamente uma solução da oxima 20a (4,7 g, 20,5 mmol) em diclorometano (63 mL). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas, depois de transcorrido o tempo da reação a mistura reacional foi lavada com HCl 1M e NaCl_(sat), então a fase orgânica foi seca sobre MgSO₄ e o solvente foi removido a pressão reduzida. O produto bruto foi recristalizado em hexano. Rendimento: 14 %; Ponto de fusão: **K** 137-145 °C **N** 178 °C **I**; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7,61 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 6,92 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 5,13 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,4 Hz, *J*_{trans} = 7,8 Hz); 4,31 (t, 2H, *J* = 6,2 Hz); 3,63 (m, 4H, CH₂ do anel + CH₂-Br).

Dados da ácido 3-[4-(4-bromobutiloxi)fenil]isoxazolin-5-carboxílico (**21b**): Rendimento: 40 %; Ponto de fusão: 88-93 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7,59 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 6,90 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz); 5,18 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,2 Hz, *J*_{trans} = 7,4 Hz); 4,02 (m, 2H); 3,68 (m, 1H); 3,62 (m, 2H); 3,49 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 2,06 (m, 2H); 1,96 (m, 2H).

Dados da ácido 3-(4-(6-bromoexiloxi)fenil)isoxazolin-5-carboxílico (**21c**):
Rendimento: 64 %, óleo laranja.

Redução da undecan-6-ona

Síntese do undecan-6-ol (**23**): Uma mistura de NaBH₄ (9,7 g, 255 mmol) em etanol (100 mL) foi lentamente adicionada a uma mistura da undecan-6-ona (10,3 mL, 50 mmol) em etanol (200 mL) e a mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por 1 hora. Após transcorrido este tempo foi adicionado NH₄Cl_(sat) (200 mL), com banho de gelo, e a mistura foi agitada a temperatura ambiente por mais 1 hora. Depois de transcorrido este tempo a mistura foi concentrada por remoção do etanol sob pressão reduzida e então extraída com acetato de etila. A fase orgânica foi seca sobre MgSO₄ e o solvente foi removido sob pressão reduzida. Rendimento: 100%; Ponto de fusão: 25-26 °C (sólido seroso); ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 4,08 (m, 1H); 3,56 (m, 1H); 1,37 (m, 32H, 2 isômeros); 0,88 (m, 12H, 2 isômeros); ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = (72,1; 71,6); (37,5; 36,9); 32,0; 25,4; 22,8; 14,1.

Síntese das Isoxazolininas / Ésteres (24a-c)

Síntese do 3-[4-(2-bromoetiloxi)fenil]isoxazolin-5-carboxilato de undecan-6-ila (**24a**): Em um balão, sob atmosfera inerte, foram adicionados o ácido-isoxazolina **21a** (0,90 g, 0,3 mmol), o undecan-6-ol (**23**) (0,05 g, 0,3 mmol), DCC (0,69 g, 0,3 mmol), DMAP (0,004 g, 0,03 mmol) e diclorometano (30 mL); então a mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas. Após transcorrido este tempo a reação foi filtrada, o sólido foi lavado com diclorometano, as duas frações orgânicas foram reunidas e lavadas com HCl 1M, água e NaCl_(sat); a fase orgânica foi seca sobre MgSO₄ e o solvente foi removido sob pressão reduzida. Óleo amarelo; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7,62 (d, 2H, Ar, *J* = 8,4 Hz); 6,92 (d, 2H, Ar, *J* = 8,6 Hz); 5,12 (t, 1H, 9,1 Hz); 4,29 (m, 3H, 2 do anel + OCHR₂); 3,65 (m, 2H); 3,58 (d, 2H, *J* = 9,2 Hz); 1,24 (m, 12H); 0,84 (m, 6H).

Dados do 3-[4-(4-bromobutiloxi)fenil]isoxazolin-5-carboxilato de undecan-6-ila (**24b**): Rendimento: 46 %; óleo amarelo.

Dados do 3-[4-(6-bromoexiloxi)fenil]isoxazolin-5-carboxilato de undecan-6-ila (**24c**): Rendimento: 33 %; óleo amarelo; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7,58 (d, 2H, Ar, *J* = 8,5 Hz); 6,88 (d, 2H, Ar, *J* = 8,6 Hz); 5,10 (t, 1H, *J* = 9,0 Hz); 3,97 (t, 2H, *J* = 6,4 Hz); 3,55 (m, 6H, OCHR₂, CH₂Br, solvente); 3,41 (t, 2H, *J* = 6,7 Hz); 1,69-1,05

(m), 0,85 (m); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 170,3; 160,9; 155,5; 128,5; 121,1; 114,7; 72,1; 76,9; 40,3; 37,5; 34,0; 32,0; 31,7; 29,0; 28,0; 25,4; 25,1; 24,9; 22,7; 14,1$.

Síntese das aminas (27a-c)

Síntese de Gabriel: Em um balão, adaptado com condensador de refluxo, foram adicionados o composto **24a** (5,2 mmol), a ftalimida de potássio (7,7 mmol) e DMF (52 mL); então a mistura reacional foi agitada a 80 °C por 2 horas. Após este tempo o solvente foi removido sob pressão reduzida e o material bruto foi dissolvido em diclorometano e então lavado com água (2 x 50 mL) e $\text{NaCl}_{(\text{sat})}$ (2 x 50mL); a fase orgânica foi seca sobre MgSO_4 e o solvente removido sob pressão reduzida. Os compostos derivados da síntese de Gabriel (**26a-c**) foram usados posteriormente sem purificação.

Síntese da 3-[4-(4-aminobutiloxi)fenil]isoxazolin-5-carboxilato de undecan-6-ila (**27b**): Em um balão, adaptado com condensador de refluxo, foi adicionada uma mistura da imida **26b** (4,8 mmol) em etanol (50 mL), então a hidrazina (19,2 mmol) foi adicionada e a mistura reacional foi agitada a refluxo por 2 horas. Após decorrido este tempo a mistura foi resfriada a temperatura ambiente e a hidrazina restante foi neutralizada com uma solução de HCl 5%; esta mistura foi então extraída duas vezes com diclorometano e os extratos orgânicos foram combinados e lavados com água e $\text{NaCl}_{(\text{sat})}$. A fase orgânica foi seca sobre MgSO_4 e o solvente foi removido sob pressão reduzida. Rendimento: 59 %; óleo amarelo; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7,59$ (d, 2H, Ar, $J = 8,7$ Hz); 6,89 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 5,11 (t, 1H, $J = 9,0$ Hz); 4,00 (t, 2H, $J = 6,3$ Hz); 3,58 (d, 4H, $J = 5,8$ Hz); 2,79 (t, 2H, $J = 7,0$ Hz); 1,61 (m); 1,37 (m); 0,86 (m); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 170,3; 160,8; 155,5; 128,5; 121,2; 114,7; 72,1; 67,9; 53,5; 37,5; 34,0; 32,0; 31,7; 25,4; 25,1; 22,7; 22,5; 14,1$.

Dados da 3-[4-(6-bromoetiloxi)fenil]isoxazolin-5-carboxilato de undecan-6-ila (**27c**): Rendimento: 99 %; óleo amarelo; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7,59$ (d, 2H, Ar, $J = 8,5$ Hz); 6,89 (d, 2H, Ar, $J = 8,6$ Hz); 5,10 (t, 1H, $J = 9,1$ Hz); 3,97 (t, 2H, $J = 6,4$ Hz); 3,58 (d, 6H*, $J = 9,1$ Hz); 2,70 (t, 2H, $J = 6,8$ Hz); 1,39 (m); 0,85 (m); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 170,3; 160,9; 155,5; 128,5; 121,1; 114,7; 72,1; 68,1; 37,5; 34,0; 32,0; 31,7; 29,2; 26,7; 26,0; 25,4; 25,1; 22,7; 22,6; 14,2$.

Dados da 3-[4-(2-bromoetiloxi)fenil]isoxazolin-5-carboxilato de undecan-6-ila (**27a**): O frasco foi perdido.

Condensação com Perileno (28a-c)

O procedimento utilizado foi o mesmo da síntese dos compostos **17a-b**. As condições reacionais se mostraram drásticas demais para os substratos usados, degradando as aminas por abertura de anel.

Síntese do 3,4-bis(octiloxi)benzaldeído (30a)

O procedimento experimental segue o mesmo protocolo das alquilações na preparação dos isoxazóis **7a-d** e isoxazolina **14** partindo do 4-hidroxibenzaldeído (**19**) e dos dibrometos de alquila **6d-f**. Rendimento: 70 %; Ponto de fusão: 53-55 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9,83 (s, 1H); 7,41 (m, 2H, Ar); 6,95 (d, 1H, Ar); 4,06 (t, 4H, *J* = 6,7 Hz); 1,85 (m, 4H); 1,34 (m, 20H); 0,88 (t, 6H, *J* = 6,8 Hz); ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 191,1; 154,8; 149,5; 129,9; 126,7; 111,8; 111,0; 69,2; 31,9; 29,3; 29,2; 29,1; 26,0; 22,8; 14,2.

Síntese da 3,4-bis(octiloxi)benzaldeidoxima (31)

O procedimento experimental segue o mesmo protocolo da síntese das oximas **2a-b**. Rendimento: 93 %; Ponto de fusão: 67-70 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,05 (s, 1H); 7,16 (d, 1H, Ar, *J*₂ = 1,9 Hz); 6,99 (dd, 1H, Ar, *J*₁ = 8,2 Hz, *J*₂ = 1,9 Hz); 6,84 (d, 1H, Ar, *J*₁ = 8,3 Hz); 4,01 (t, 4H, *J* = 6,7 Hz); 1,82 (m, 4H); 1,46 (m, 4H); 1,29 (m, 16H); 0,88 (t, 6H, *J* = 6,08 Hz); ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 151,1; 150,2; 149,4; 124,7; 121,6; 112,9; 110,4; 69,2; 31,9; 29,5; 29,4; 29,2; 26,1; 22,8; 14,2.

Síntese da 3-[3,4-bis(octiloxi)fenil]-5-ciano-isoxazolina (33)

O procedimento experimental segue o mesmo protocolo da síntese das isoxazolinas **21a-c**. Rendimento: 64 %; Ponto de fusão: 86-90 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7,34 (d, 1H, Ar, *J*₂ = 2,0 Hz); 7,01 (dd, 1H, Ar, *J*₁ = 8,3 Hz, *J*₂ = 2,0 Hz); 6,86 (d, 1H, Ar, *J*₁ = 6,9 Hz); 5,34 (m, 1H); 4,00 (m, 4H); 3,71 (m, 2H); 1,83 (m, 4H); 1,46 (m, 4H); 1,27 (m, 16H); 0,88 (t, 6H, *J* = 6,8 Hz); ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 156,1; 152,0; 149,4; 121,0; 119,9; 117,3; 112,5; 111,2; 69,4; 69,2; 66,5; 41,4; 31,9; 29,4; 29,3; 26,1; 22,8; 14,2.

Síntese da {3-[3,4-bis(octiloxi)fenil]-4,5-dihidroisoxazol-5-il}metanamina (34a-b)

Em um balão foram adicionados Ni⁰ (0,03 g, 0,5 mmol), isoxazolina **33** (2,36 g, 5,5 mmol) em metanol (5 mL) e a mistura foi agitada por alguns minutos; então foi adicionada uma solução de NaOH 5M (11 mL) e NaBH₄ (1,04 g, 27,5 mmol) dissolvido em metanol (5 mL). A mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente

durante a noite em um frasco selado. Após transcorrido o tempo de reação a mistura foi filtrada para remoção do Ni⁰ e a solução restante teve seu pH ajustado para 9 com a adição de HCl 5M. Esta mistura resultante foi então extraída com acetato de etila e a fase orgânica foi lavada com NaCl_(sat); a fase orgânica foi seca sobre MgSO₄ e o solvente removido sob pressão reduzida. O produto não conseguiu ser isolado da mistura complexa formada, foram observados mais de 8 manchas na CCD.

Síntese do Cloreto de 3,4-bis(octiloxi)benzoximoíla (35a)

Uma solução de oxima **31** (4,7 g, 12,4 mmol) em DMF (50 mL) foi agitada em um balão, então, com banho de gelo, foi adicionado NCS (1,7 g, 12,4 mmol) lentamente. A mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por 2 horas, então a mistura foi vertida sobre água gelada e extraída com acetato de etila duas vezes; os extratos orgânicos foram combinados e lavados com água e NaCl_(sat). A fase orgânica foi então seca sobre MgSO₄ e o solvente removido sob pressão reduzida. O produto foi usado sem purificação na próxima etapa.

Dados do cloreto de 4-(deciloxi)benzoximoíla (**35b**): O procedimento experimental seguiu o mesmo protocolo da síntese do cloreto de oximoíla **35a**. Rendimento: 96 %; foi usado sem purificação para a próxima etapa.

Dados do cloreto de 3,4,5-*tris*(deciloxi)benzoximoíla (**35c**): O procedimento experimental seguiu o mesmo protocolo da síntese do cloreto de oximoíla **35a**. O produtos foi usado sem purificação para a próxima etapa.

Cicloadição catalisada por CuI

Síntese do {3-[3,4-bis(octiloxi)fenil]isoxazol-5-il}metanol (**37a**): Uma solução de cloreto de oximoíla **35a** (2,1 g, 5,0 mmol) e de álcool propargílico (0,3 mL, 5,0 mmol) em 40 mL de uma mistura de *tert*-butanol / THF (3:1), então foi adicionado o CuI (0,1 g, 0,5 mmol) e a mistura foi agitada por 10 minutos. Por último foi adicionado o K₂CO₃ (0,7 g, 5,0 mmol) e a mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas. Após transcorrido o tempo da reação a mistura foi filtrada para remoção dos sais e o solvente removido sob pressão reduzida, o produto bruto foi purificado por recristalização e posterior cromatografia em coluna. Rendimento: 54 %; Ponto de fusão: (T_g = 50 °C) Col_x 59-62 °C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7,37 (d, 1H, Ar, J₂ = 2,0 Hz); 7,23 (dd, 1H, Ar, J₁ = 8,3 Hz, J₂ = 2,0 Hz); 6,90 (d, 1H, Ar, J₁ = 8,3 Hz); 6,48 (s, 1H); 4,79 (s, 2H); 4,03 (2t, 4H, J = 6,6 Hz); 1,83 (m, 4H); 1,45 (m, 4H); 1,30 (m, 16H);

0,88 (t, 6H, $J = 6,7$ Hz); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 171,6; 162,4; 150,9; 149,4; 121,5; 120,0; 113,3; 111,7; 99,9; 69,3; 56,8; 31,9; 29,5; 29,4; 29,3; 26,1; 22,8; 14,2$.

Dados para o {3-[4-(deciloxi)fenil]isoxazol-5-il}metanol (**37b**): Rendimento: 50 %; Ponto de fusão: **K** 87-90 °C **SmC** 98-99 °C **I**; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,71$ (d, 2H, Ar, $J = 8,6$ Hz); 6,96 (d, 2H, Ar, $J = 8,8$ Hz); 6,51 (s, 1H); 4,80 (s, 2H); 4,00 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 1,81 (m, 2H); 1,48 (m, 2H); 1,34 (m, 16H); 0,90 (t, 3H, $J = 6,8$ Hz); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 171,7; 162,2; 160,7; 128,2; 121,0; 114,9; 99,8; 68,4; 56,6; 53,5; 31,9; 29,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,4; 29,3; 29,2; 26,3; 22,7; 14,2$.

Dados para o {3-[3,4,5-tris(deciloxi)fenil]isoxazol-5-il}metanol (**37c**): Rendimento (mistura de isômeros): 60 %; Ponto de fusão: **N** 37-39 **I**. Houve mistura de regioisômeros, os quais não foram separados a tempo da escrita desta tese.

Síntese do 3-[3,4-bis(octiloxi)fenil]-5-[bromometil]isoxazol **38**

O composto **37a** (0,68 g, 1,6 mmol) foi solubilizado em diclorometano (10 mL) juntamente com CBr_4 (0,58 g, 1,7 mmol), depois a trifenilfosfina (0,46 g, 1,7 mmol) foi adicionada lentamente, em banho de gelo. Então a mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por 2 horas, a mistura se tornou uma suspensão bege. Depois destas 2 horas o solvente foi removido sob pressão reduzida e o material bruto foi recristalizado em etanol, dando um sólido branco. Rendimento: 60 %; Ponto de fusão: 69-70 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7,38$ (d, 1H, Ar, $J_2 = 2,0$ Hz); 7,24 (dd, 1H, Ar, $J_1 = 8,3$ Hz, $J_2 = 2,0$ Hz); 6,91 (d, 1H, Ar, $J_1 = 8,3$ Hz); 6,57 (s, 1H); 4,49 (s, 2H); 4,04 (2t, 4H, $J = 6,5$ Hz); 1,84 (m, 4H); 1,46 (m, 4H); 1,31 (m, 16H); 0,88 (t, 6H, $J = 6,8$ Hz); ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 167,7; 162,7; 151,0; 149,5; 121,2; 120,0; 113,3; 111,6; 101,9; 69,3; 31,9; 29,5; 29,4; 29,3; 26,1; 22,8; 18,8; 14,2$.

Síntese da {3-[3,4-bis(octiloxi)fenil]isoxazol-5-il}metanamina (**34c**)

O brometo **38** foi submetido ao protocolo da síntese de Gabriel, gerando um composto de ftalimida, o qual não foi purificado, sendo usado integralmente na hidrólise para alcançar a amina desejada **34**. Estas sínteses seguem os protocolos descritos na síntese **27a-c**. Rendimento: 86 %; Ponto de fusão: **K** 46 °C **SmA** 53 °C **I**; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7,38$ (d, 1H, Ar, $J_2 = 1,9$ Hz); 7,24 (dd, 1H, Ar, $J_1 = 8,3$ Hz, $J_2 = 2,0$ Hz); 6,90 (d, 1H, Ar, $J_1 = 8,3$ Hz); 6,39 (s, 1H); 4,02 (m, 6H); 1,83 (m, 4H); 1,47 (m, 4H); 1,30 (m, 16H); 0,88 (t, 6H, $J = 6,8$ Hz).

Condensação com Perileno (39)

O procedimento utilizado foi o mesmo da síntese dos compostos **17a-b**. As condições reacionais se mostraram drásticas demais para os substratos usados, degradando as aminas por abertura de anel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Voss, M. E.; Beer, C. M.; Mitchell, S. A.; Blomgren, P. A.; Zhichkin, P. E. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 645.
2. McKie, A. H.; Friedland, S.; Hof, F. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4653.
3. Karthikeyan, M. S.; Prasad, D. J.; Mahalinga, M.; Holla, B. S.; Kumari, N. S. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 25.
4. Willy, B.; Rominger, F.; Muller, T. J. J. *Synthesis* **2008**, *2*, 293.
5. Sperry, J. B.; Wright, D. L. *Curr. Opin. Drug Disc. Dev.* **2005**, *8*, 723.
6. (a) Yamamoto, H.; Hayashi, S.; Kubo, M.; Harada, M.; Hasegawa, M.; Noguchi, M.; Sumimoto, M.; Hori, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 2859. (b) Zimmermann, P. J.; Lee, J. Y.; Hlobilova, I.; Endermann, R.; Habich, D.; Jager, V. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 3450. (c) Fernandes, M. S.; Merlo, A. A. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 1167. (d) Zanatta, N.; Schneider, J. M. F. M.; Schneider, P. H.; Wouters, A. D.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P.; Wessjohann, L. A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6996.
7. (a) Cannon, J. G.; Mohan, P.; Bojarski, J.; Long, J. P.; Bhatnagar, R. K.; Leonard, P. A.; Flynn, J. R.; Chatterjee, T. K. *Med. Chem. Res.* **1998**, *8*, 313. (b) Gaonkar, S. L.; Rai, K. M. L.; Prabhuswamy, B. *Med. Chem. Res.* **2007**, *15*, 407.
8. (a) Xiang, Y.; Chen, J.; Schinazi, R. F.; Zhao, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, *6*, 1051. (b) Zhang, L.; Anzalone, L.; Ma, P.; Kauffman, G. S.; Storace, L.; Ward, R. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *14*, 4393. (c) Dallanoce, C.; Meroni, G.; De Amici, M. Hoffman, C.; Klotz, K-N.; De Micheli, C. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *14*, 4393. (d) Wade, P. A.; Pillay, M. K.; Singh, S. M. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4563.
9. Milinkevich, K. A.; Yoo, C. L.; Sparks, T. C.; Lorsbach, B. A.; Kurth, M. J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 5796.
10. Torroba, T. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 99.
11. (a) Tavares, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 889. (b) Tavares, A.; Livotto, P. R.; Gonçalves, P. F. B.; Merlo, A. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1742. (c) Tavares, A.; Ritter, O. M. S.; Vasconcelos, U. B.; Arruda, B. C.; Schrader, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A. *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 159. (d) Passo, J. A.; Vilela, G. D.; Schneider, P. H.; Ritter, O. M. S.; Merlo, A.

- A. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 833. (e) Ritter, O. M. S.; Giacomelli, F. C.; Passo, J. A.; Silveira, N. P.; Merlo A. A. *Polym. Bull.* **2006**, *56*, 549.
12. (a) Dong, S.; Tiam, H.; Song, D.; Yang, Z.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *Chem. Commun.* **2009**, 3086. (b) Tang, M. L.; Roberts, M. E.; Locklin, J. L.; Ling, M. M.; Meng, H.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6250. (c) 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.
13. Shimizu, Y.; Oikawa, K.; Nakayama, K.; Guillon, D. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4223.
14. Shah, T.; Desai, V. *J. Serb. Chem Soc.* **2007**, *72*, 443.
15. Fuller, A. A.; Chen, B.; Minter, A. R.; Mapp, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5376.
16. Aschwanden, P.; Kvarno, L.; Geiser, R. W.; Kleinbeck, F.; Carreira, E. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5741.
17. Kozikovski, A. P. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 410.
18. Percec, V. *Macromol.* **1997**, *117*, 267.
19. Reinitzer, F. *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421.
20. (a) Dunmur, D.; Sluckin, T. *Soap, Science and Flat-Screen TVs: a history of liquid crystals*, Oxford University Press; **2011**, p17. (b) Lehmann, O. *Zeitsch. f. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 462.
21. Gatermann, L.; Ritschke, A. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1738.
22. Tammann, G. *Ann. d. Physik* **1901**, *309*, 524.
23. Schenck, R. *Zeitsch. f. Elektrochemie* **1905**, *11*, 951.
24. (a) Vorländer, D. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 803. (b) Vorländer, D. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 1970.
25. Friedel, G. *Annales de Physique* **1922**, *18*, 273.
26. Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals – Fundamentals*, Wiley-VCH: Weinheim: New York; **1998**.
27. Cristaldi, D. J. R et al. *Liquid Crystal Display Drivers*, Springer Science + Bussines Media B. V.; **2009**, p.33.
28. Gray, G. W.; Harrison, K. J.; Nash, J. A. *Electronics Lett.* **1973**, *9*, 130.
29. (a) Tschierske, C. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* **2002**, *7*, 355. (b) Bagheri, S. R.; Bazyleva, A.; Gray, M. R.; McCaffrey, W. C.; Shaw, J. M. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 4327.

30. (a) Balamurugan, S.; Kannan, P.; Yadupati, K.; Roy, A. *J. Mol. Struct.* **2011**, *1001*, 118. (b) Nguyen, H. T.; Bedel, J. P.; Rouillon, J. C.; Marcerou, J. P.; Achard, M. F. *Pramana – J. Phys.* **2003**, *61*, 2, 395. (c) Kohout, M.; Tuma, J.; Svoboda, J.; Novotná, V.; Gorecka, E.; Pocięcha, D. *J. Mater. Chem.* **2013**, *1*, 4962.
31. (a) Finkelmann, H.; Ringsdorf, H.; Wendorff, J. H. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 273. (b) Finkelmann, H.; Ringsdorf, H.; Siol, W.; Wendorff, J. H. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 829. (c) Finkelmann, H.; Ringsdorf, H.; Wendorff, J. H. *Makromol. Chem.* **1979**, *179*, 273.
32. Xie, H-L.; Jie, C-K.; Yu, Z-Q.; Liu, X-B.; Zhang, H-L.; Shen, Z.; Chen, E-Q.; Zhou, Q-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8071.
33. Bandiera, T.; Grunanger, P.; Marinone, A. F. *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, *29*, 1423.
34. Kidwai, M.; Kulreja, S.; Thakur, R. *Lett. Org. Chem.* **2006**, *3*, 135.
35. Tang, S.; He, J.; Sun, Y-Q.; He, L.; She, X. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3982.
36. Waldo, J. P.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 23, 5203.
37. Ahmed, M. S. M.; Kobayashi, K.; Mori, A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 20, 4487.
38. Hansen, E. C.; Levent, M.; Connoly, T. J. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 574.
39. (a) Houk, K. N.; Sims, J.; Strozier, R. W.; George, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7287. (b) Houk, K. N.; Sims, J.; Watts, C. R.; Luskus, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7301.
40. Vieira, A. A.; Bryk, F. R.; Conte, G.; Bortoluzzi, A. J.; Gallardo, H. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 905.
41. (a) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*; 2nd ed., Oxford University Press: New York; **2012**, p. 772. (b) Heaney, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3043.
42. Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210.
43. Souza, Pedro Juvenal Fróes de *Acoplamento de aminas secundárias ao sistema 3,5 - isoxazol dissustituído, utilizando as metodologia de Ullmann e Buchwald* **2012**, Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação), Bacharelado em Química, UFRGS, Porto Alegre, 2012.
44. Czakó, B., Kürti, L., *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier. Inglaterra. **2005**.

45. (a) Hartwig, J. F. *IUPAC, Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1417. (b) Paul, F.; Platt, J.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969. (c) Muci, A. R.; Buchwald, S. L. *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 131. (d) Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215.
46. (a) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467. (b) Yu, B. C.; Shirai, Y.; Tour, J. M. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10303. (c) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874.
47. (a) Sun, L.; Liang, Z.; Yu, J.; Xu, R. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1932. (b) Barancelli, D. A.; Salles Jr., A. G.; Taylor, J. G.; Correia, C. R. D. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6036. (c) Winkler, M.; Espinosa, L. M.; Barner-Kowollik, C.; Meier, M. A. R. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2607.
48. (a) Hii, K. K.; Claridge, T. D. W.; Brown, J. M.; Smith, A.; Deeth, R. J. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3043. (b) Sundermann, A.; Uzan, O.; Martin, J. M. L. *Chem, Eur. J.* **2001**, *7*, 1703. (c) Crisp, G. T. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 427.
49. (a) Kelly, S. M., O'Neill, M.; *In Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*; Nalwa H. S. (Eds). Liquid Crystals, Display and Laser Materials, Vol. 7, Academic Press: Los Angeles, CA, **2000**. (b) Fukuda, A.; Kawamura, I. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 1339.
50. Brostow, W. *Polymer* **1990**, *31*, 979.
51. Kateley, L. J.; Martin, W. B.; Wisner, D. C.; Brummond, C. A. *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 225.
52. (a) Barco, A.; Benetti, S.; Pollini, P. *Synthesis* **1977**, *12*, 837. (b) Fatiadi, A. J. *Synthesis* **1976**, *65*, 133.
53. Kovganko, V. N.; Kovganko, N. N. *Rus. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, No. 02, 243.
54. Levy, G. C.; Lichter, R. L.; Nelson, G. L.; *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, 1980, p 55.
55. (a) Karabastos, G. J.; Taller, R. A.; Vane, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2326. (b) Heinich, G.; Holzer, W. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3109. (c) De Rosa, M.; Bronw, K.; McCoy, M.; Ong, K.; Sanford, K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1787. (d) Gunn, B. C.; Stevens, M. F. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 1682.
56. Sharghi, H.; Sarvari, M.H. *Synlett* **2001**, 99.
57. (a) Domingo, R. L.; Chamorro, E.; Pérez, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3036. (b) Tavares, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A. *Eur. J. org. Chem.* **2009**, 889.

58. Jeddelloh, M. R.; Holden, J. B.; Nouri, D. H.; Kurth, M. J. *J. Comb. Chem.* **2007**, *9*, 1041.
59. Fieser, L. M.; Fieser, M.; *Natural Products Related to Phenanthrene*, Reinhold, New York, 1949, p 184.
60. Vilela, G. D.; da Rosa, R. R.; Schneider, P. H.; Bechtold, I. H.; Eccher, J.; Merlo, A. A. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6569.
61. McOmie, J. F. W.; *Protective Groups in Organic Chemistry*, Plenum Press, London and New York, **1973**.
62. Meyer, E., Zucco, C., Gallardo, H. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*(6), 1351.
63. (a) Passo, J. A. et al. *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1527. (b) Steglich, W.; Neises, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *17*, 522. (c) Ragnarsson, U.; Grehn, L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 494. (d) Scriven, E. F. V. *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 129.
64. (a) Vlachos, P.; Mansoor, B.; Adred, M. P.; O'Neill, M.; Kelly, S. M. *Chem. Commun.* **2005**, 2921. (b) Funahashi, M.; Hanna, J. I. *Applied Physics Letters* **2012**, *73*, 3733. (c) Wang, X-J.; Zhou, Q-F.; *Liquid Crystalline Polymers*. World Scientific, Singapore, **2004**.
65. Boeffel C., Spiess H. W.; in *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, ed. CB McArdle, Blackie & Son, New York, **1989**.
66. (a) Lovell, R.; Windle, A. H. *Polymer* **1981**, *22*, 175; (b) Mitchell, G. R.; Davis, F. J.; Guo, W.; Cywinski, R. *Polymer* **1991**, *32*, 1347.
67. Maruccio, G.; Cingolani, R.; Rinaldi, R. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 542.
68. Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 923.
69. Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40.
70. (a) Müllen, K.; Scherf, U. *Organic Light-Emitting Devices*; Wiley-VCH: Weinheim, **2006**. (b) Sun, Y.; Giebink, N. C.; Kanno, H.; Ma, B.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **2006**, *440*, 908. (c) Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897.
71. (a) Hancock, J. M.; Gifford, A. P.; Zhu, Y.; Lou, Y.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4924. (b) Zhu, Y.; Kulkarni, A. P.; Wu, P.-T.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4200. (c) Kulkarni, A. P.; Zhu, Y.; Babel, A.; Wu, P. T.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4212. (d) Takizawa, S.; Montes, V. A.; Anzenbacher, P., Jr. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2452. (e) Zeng, L. C.; Lee, T. Y. H.; Merkel, P. B.; Chen, S. H. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8772. (f) Estrada, L.

- A.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8484. (g) Duan, L.; Qiao, J.; Sun, Y.; Qiu, Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1137.
- 72.** Zheng, Y.; Batsanov, A. S.; Jankus, V.; Dias, F. B.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8300.
- 73.** Patel, D. G.; Feng, F.; Ohnishi, Y-Y.; Abboud, K. A.; Hirata, S.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2599.
- 74.** (a) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1. (b) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75. (c) Ning, Z.; Tien, H. *Chem. Commun.* **2009**, 5483. (d) Duan, L.; Hou, L.; Lee, T-W.; Qiao, J.; Zhang, D.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6392.
- 75.** (a) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564. (b) Queste, M.; Cadiou, C.; Pagoaga, B.; Giraudet, L.; Hoffmann, N. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2537. (c) Baggerman, J.; Jagesar, D. C.; Vallée, R. A. L.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Schelhase, F.; Vögtle, F.; Brower, A. M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1291.
- 76.** (a) Rehm, T. H.; Stojkovic, M. R.; Rehm, S.; Skugor, M.; Piantanida, I.; Würtnner, F. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3397. (b) Schmidt, R.; Osswald, P.; Könemann, M.; Würtnner, F. *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 735. (c) Li, J-B.; Yu, X-L.; Fu, J.; Liu, X.; Zeng, Y. *J. Chem. Sci.* **2010**, *122*, 839.
- 77.** Würtnner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Möller, C. R. *Angew. Chem Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376.
- 78.** Li, X-Q.; Stepanenko, V.; Chen, Z.; Prins, P.; Siebbele, L. D. A.; Würtnner, F. *Chem. Commun.* **2006**, 3871.
- 79.** (a) Ragnarsson, U.; Grehn, L. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 285. (b) Khan, M. N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4536.
- 80.** Liu, S.; Yang, Y.; Zhen, X.; Li, J.; He, H.; Feng, H.; Whiting, A. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 663.
- 81.** Heaney, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3043.
- 82.** (a) Appel, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng* **1975**, *14*, 801. (b) Beckwith, A. L. J.; Zimmermann, J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5791.

ANEXOS

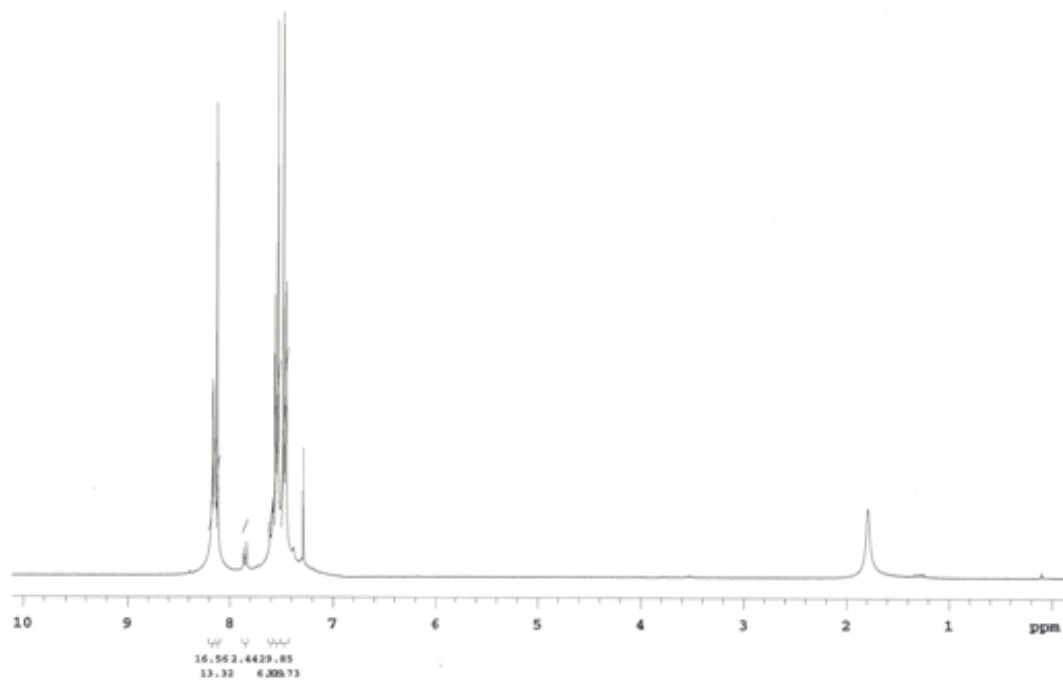


Figura 49: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **2a**.

GDV-041

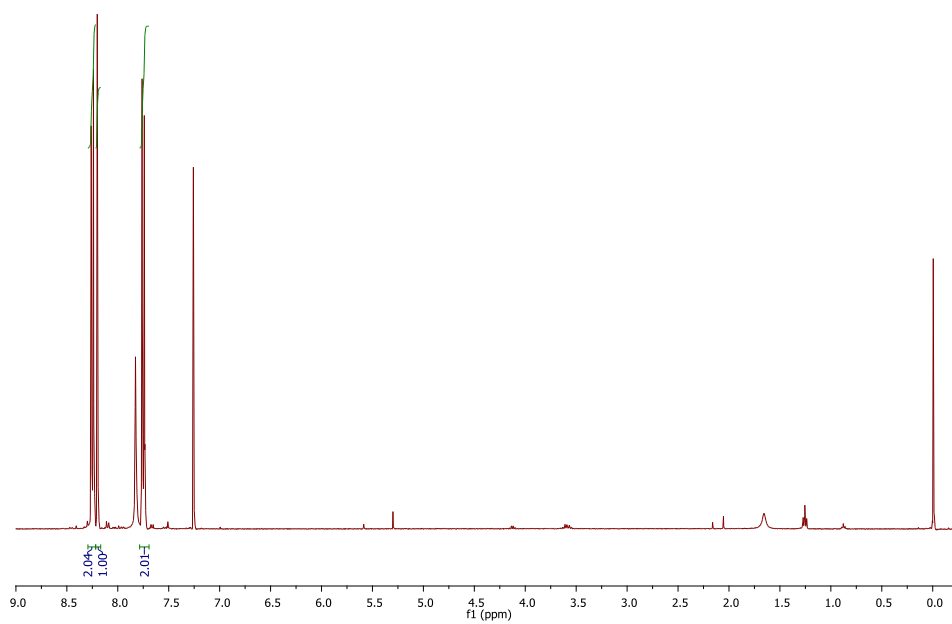


Figura 50: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **2b**.

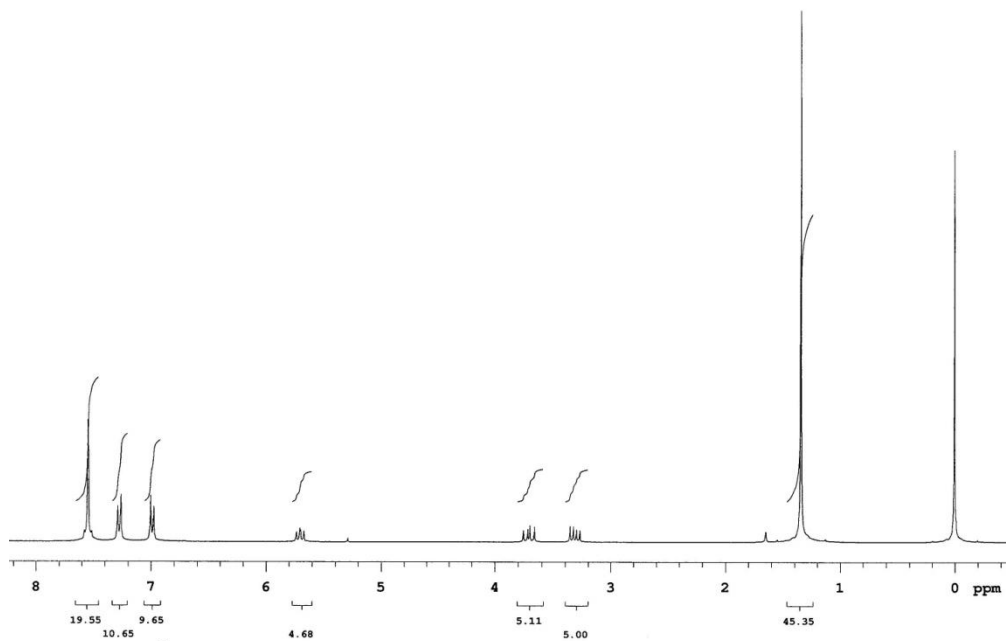


Figura 51: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **4a**.

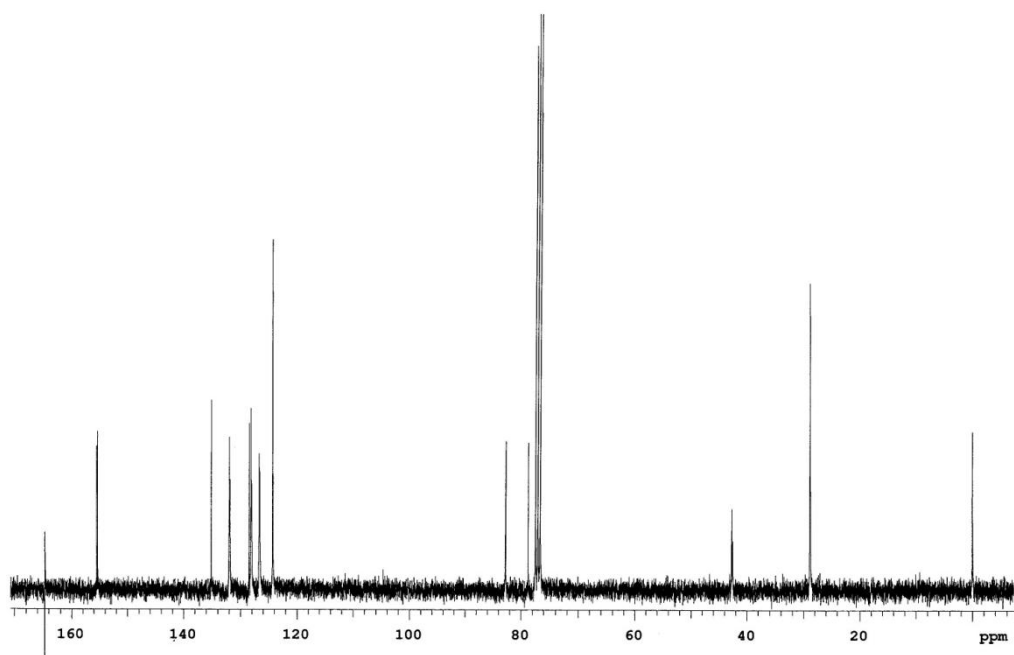


Figura 52: Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) do composto **4a**.

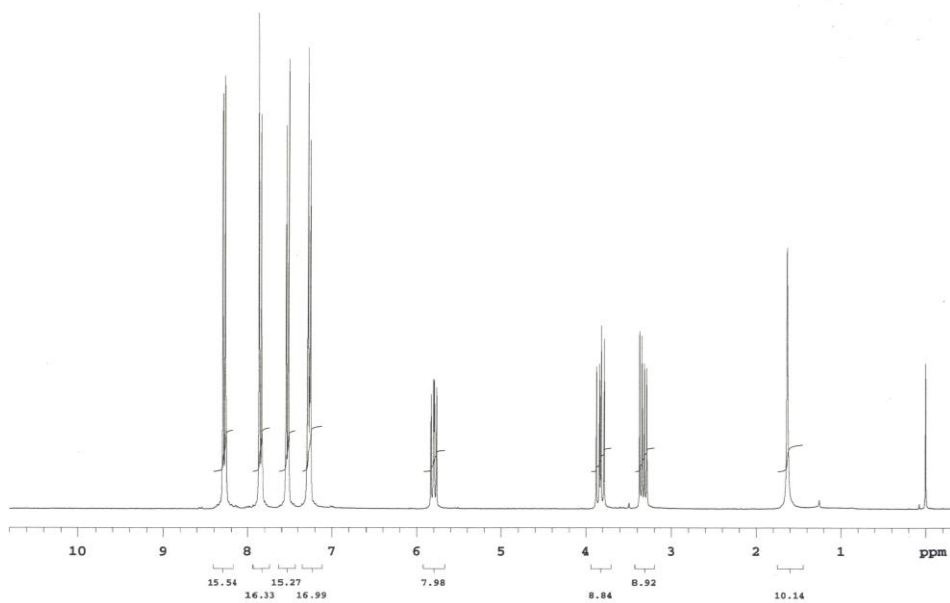


Figura 53: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **4b**.

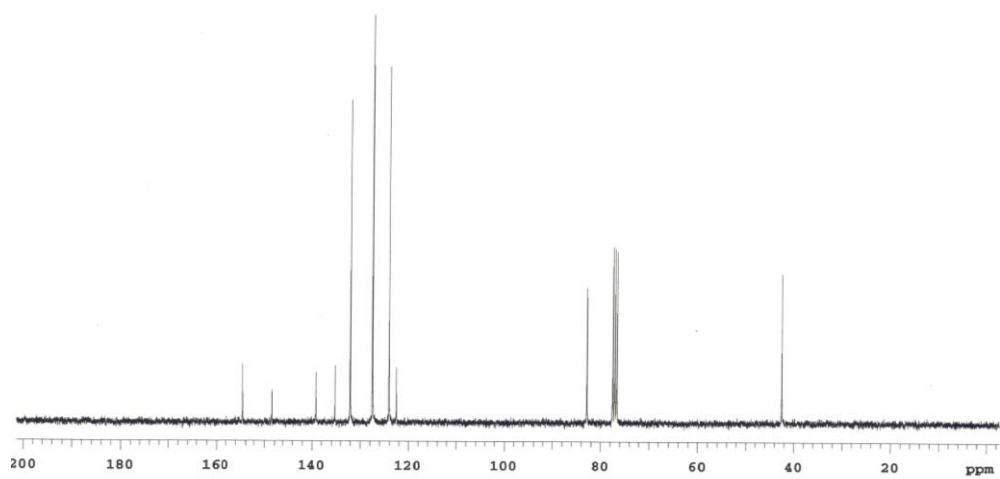


Figura 54: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **4b**.

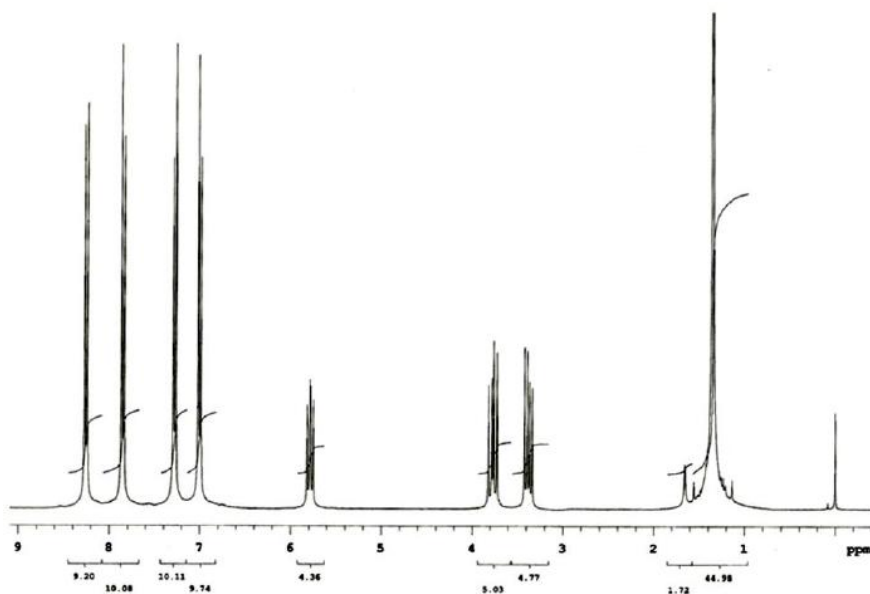


Figura 55: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **4c**.

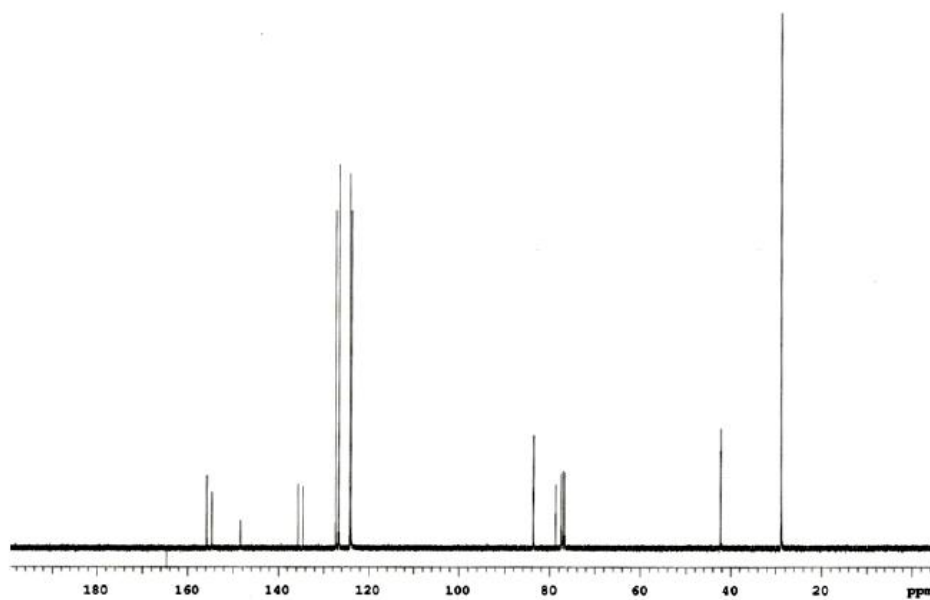


Figura 56: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **4c**.

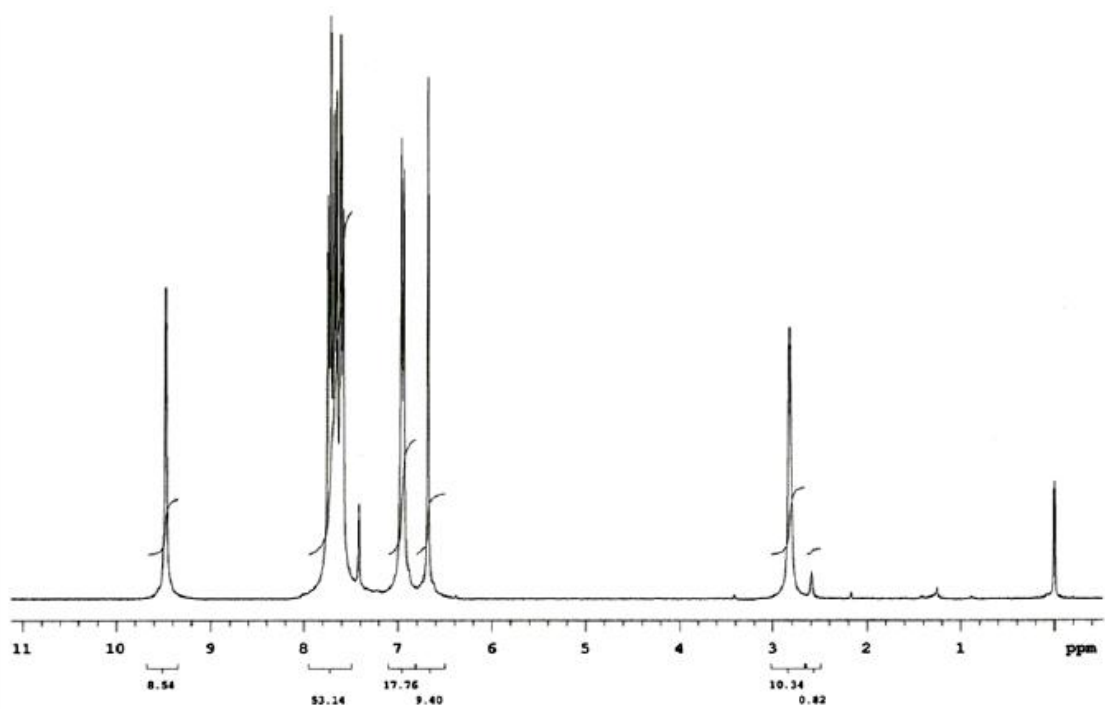


Figura 57: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **4d**.

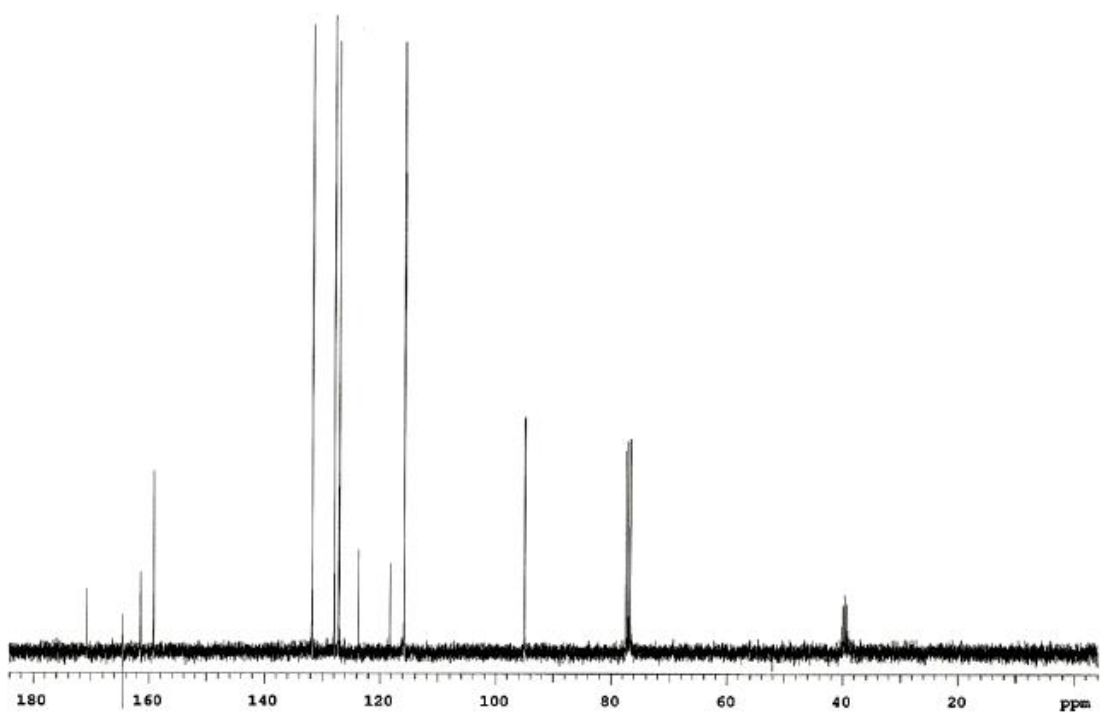


Figura 58: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **4d**.

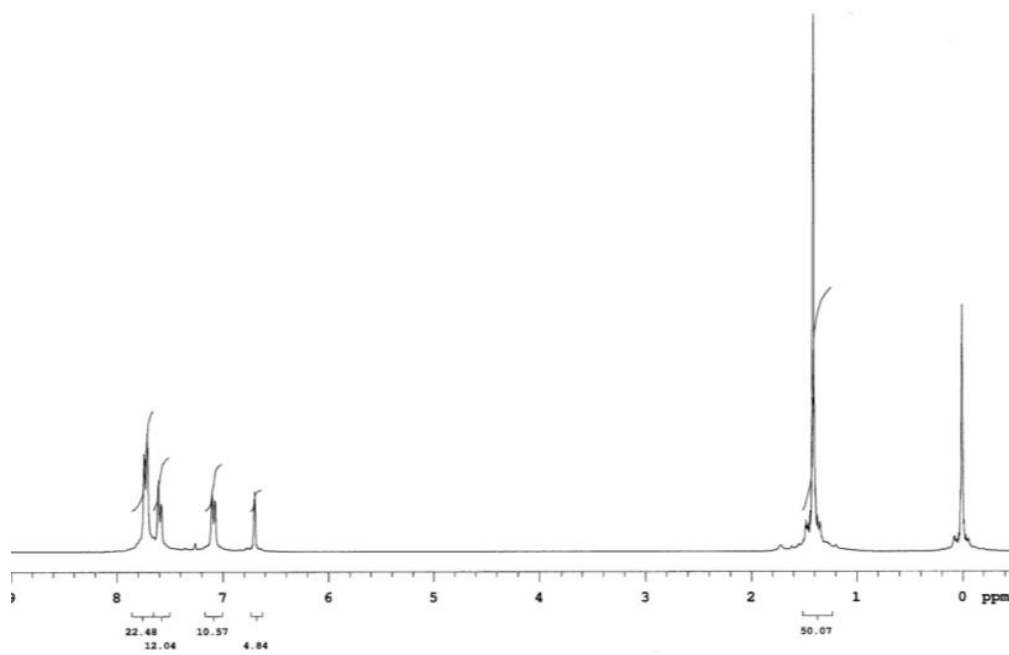


Figura 59: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **5a**.

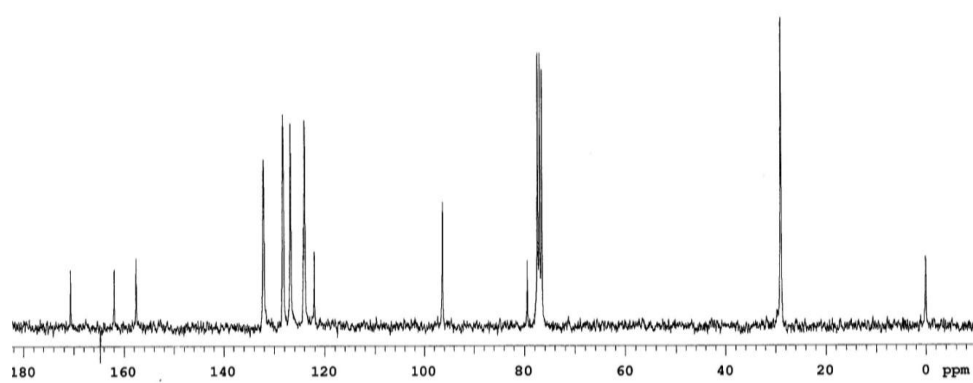


Figura 60: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **5a**.

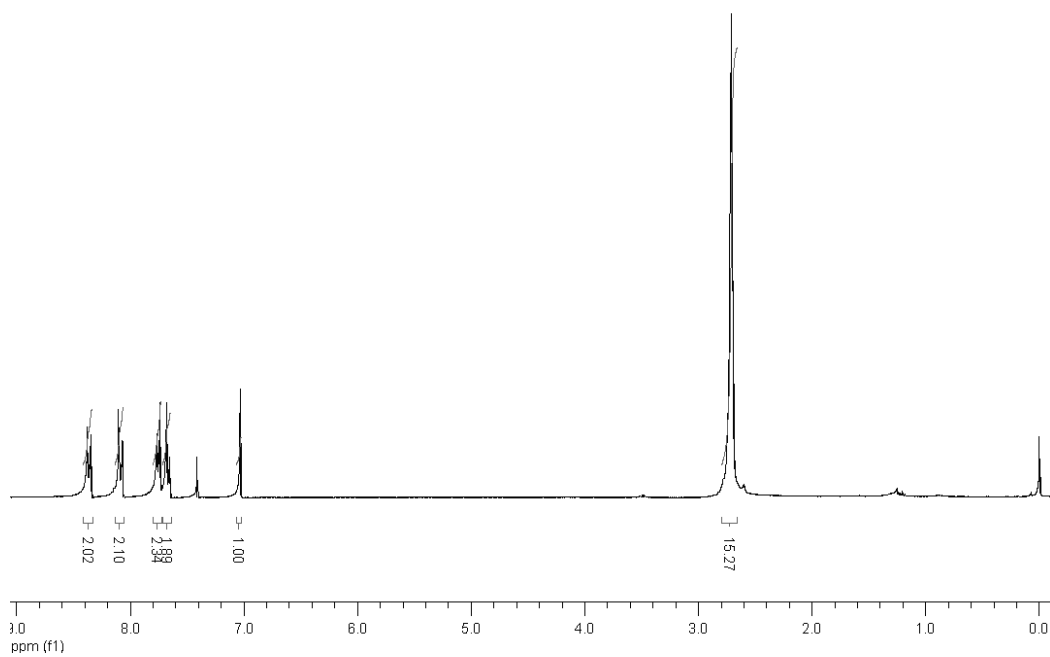


Figura 61: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **5b**.

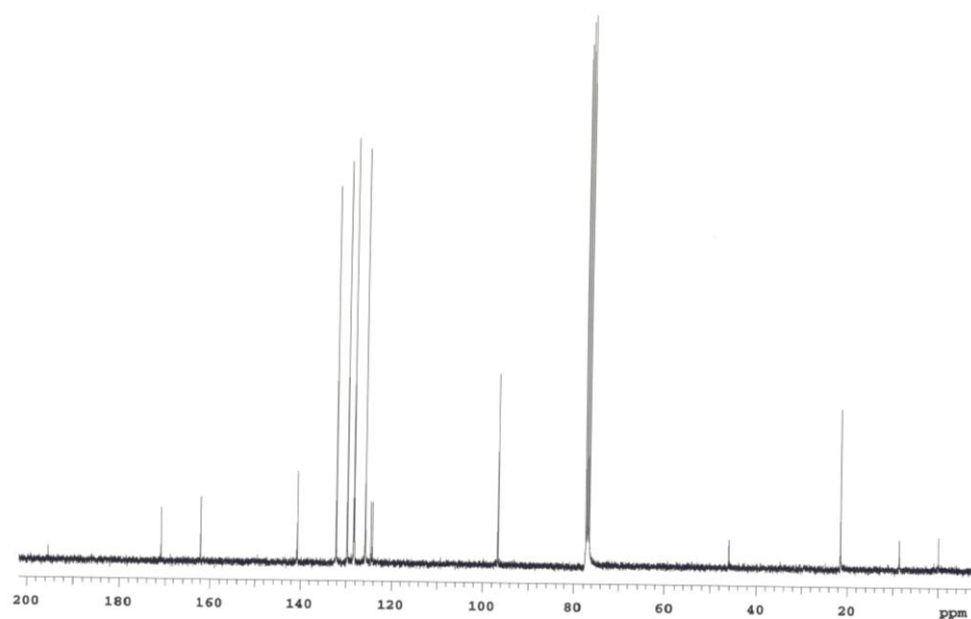


Figura 62: Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) do composto **5b**.

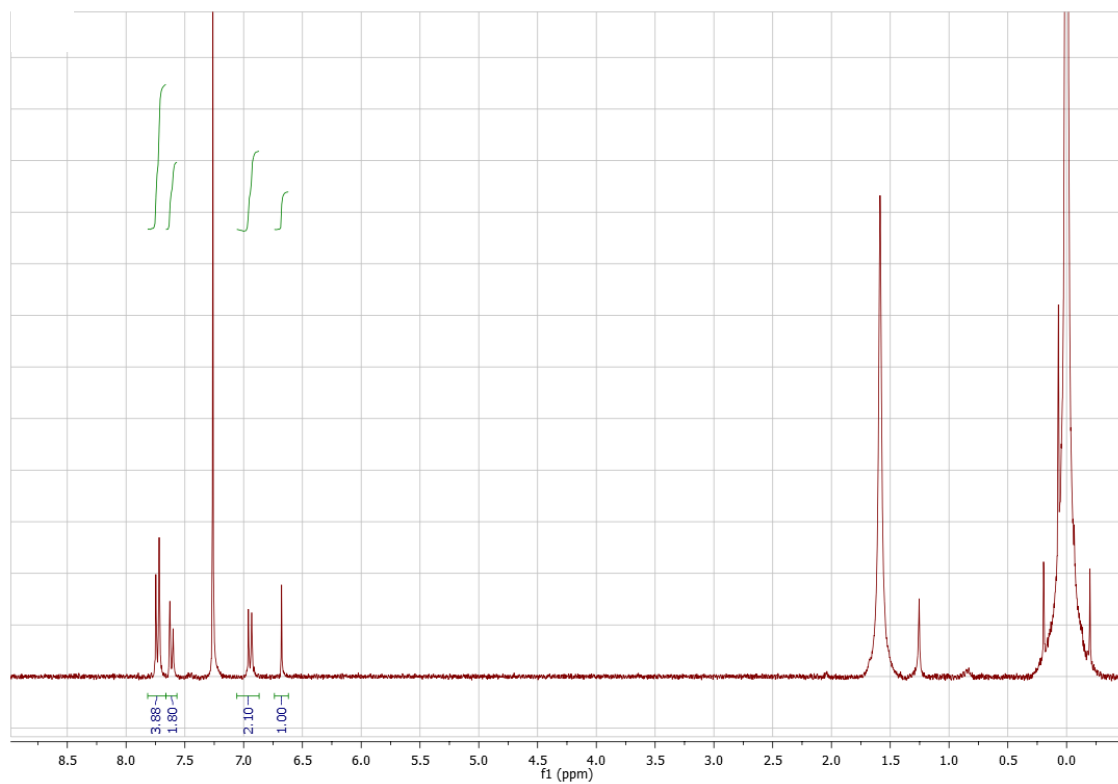


Figura 63: Espectrode H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **5d**.

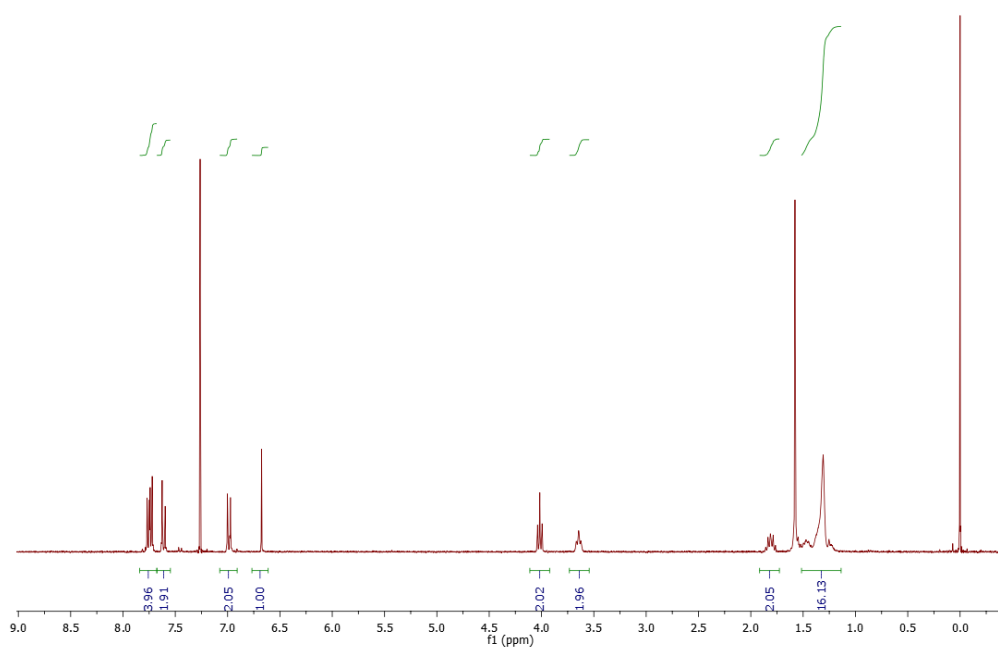


Figura 64: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **7a**.

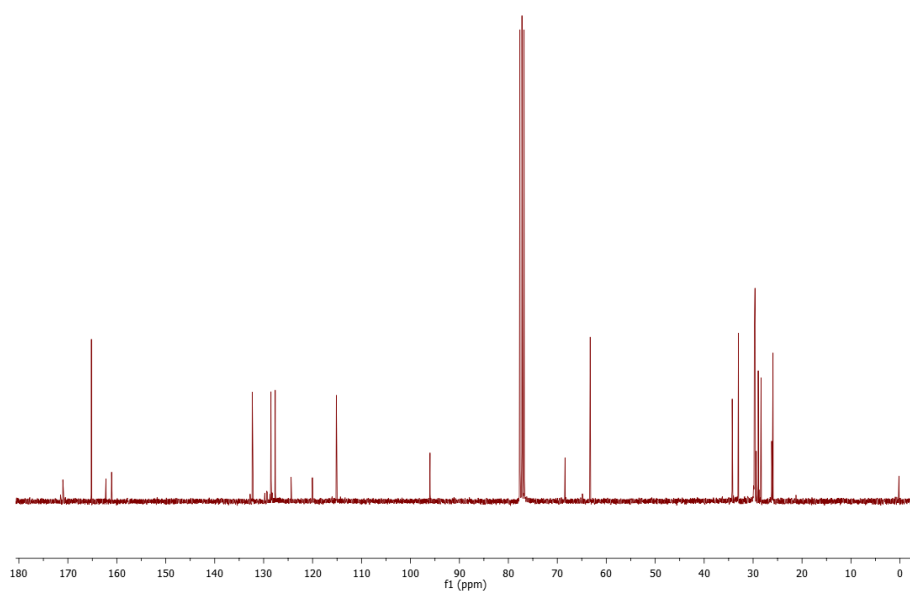


Figura 65: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **7a**.

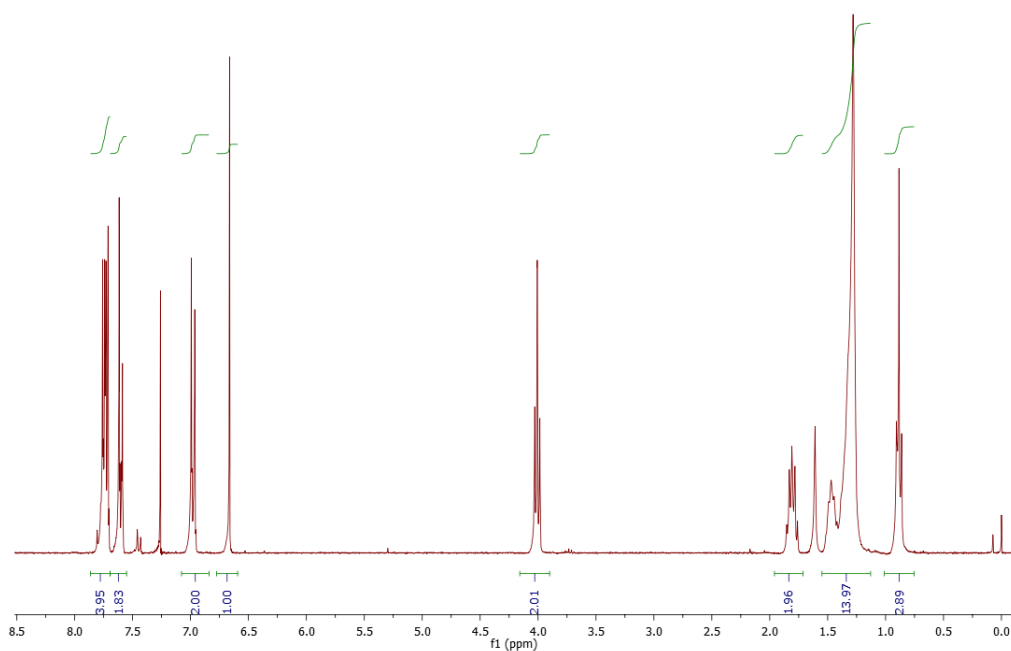


Figura 66: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **7b**.

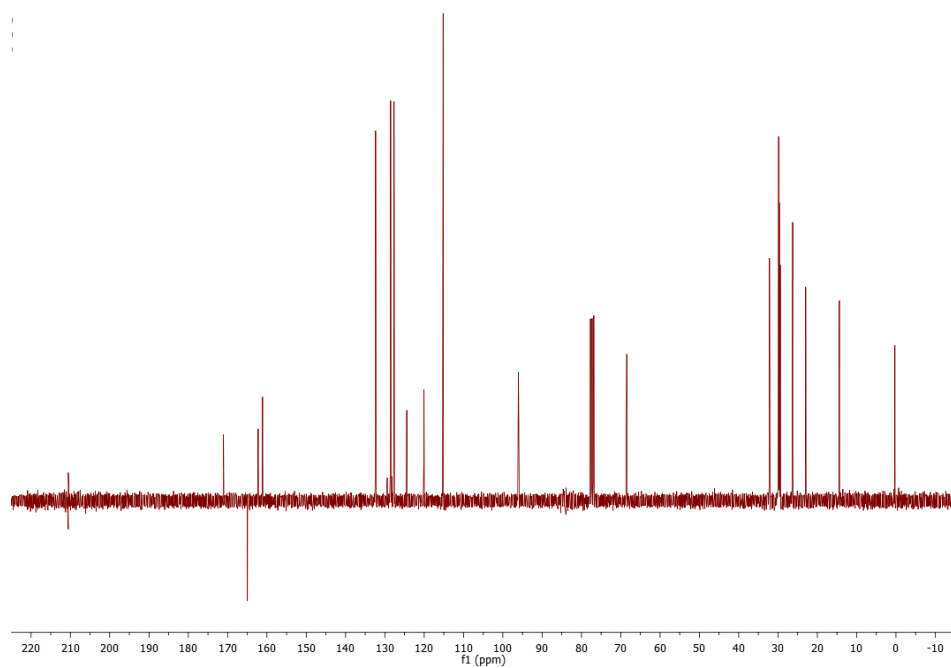


Figura 67: Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) do composto **7b**.

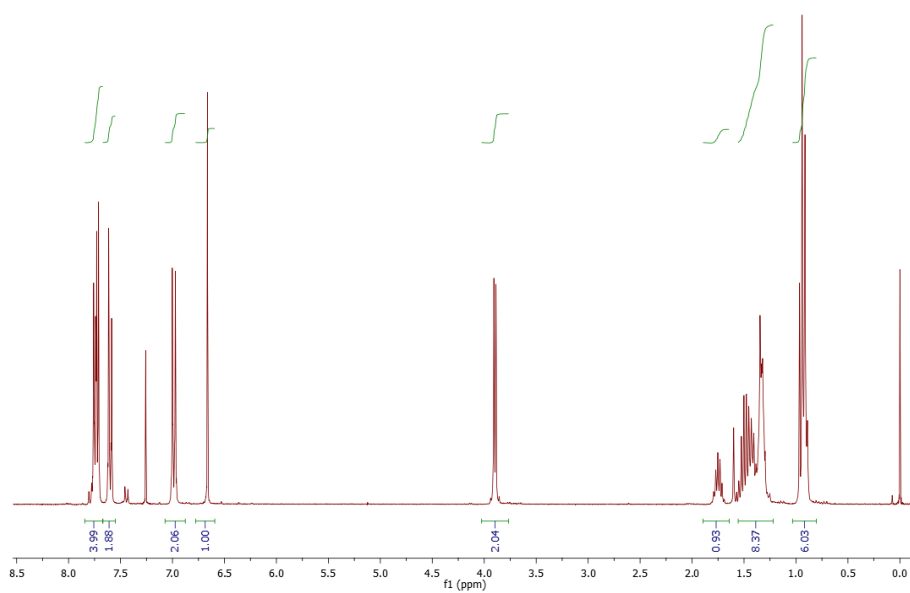


Figura 68: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **7c**.

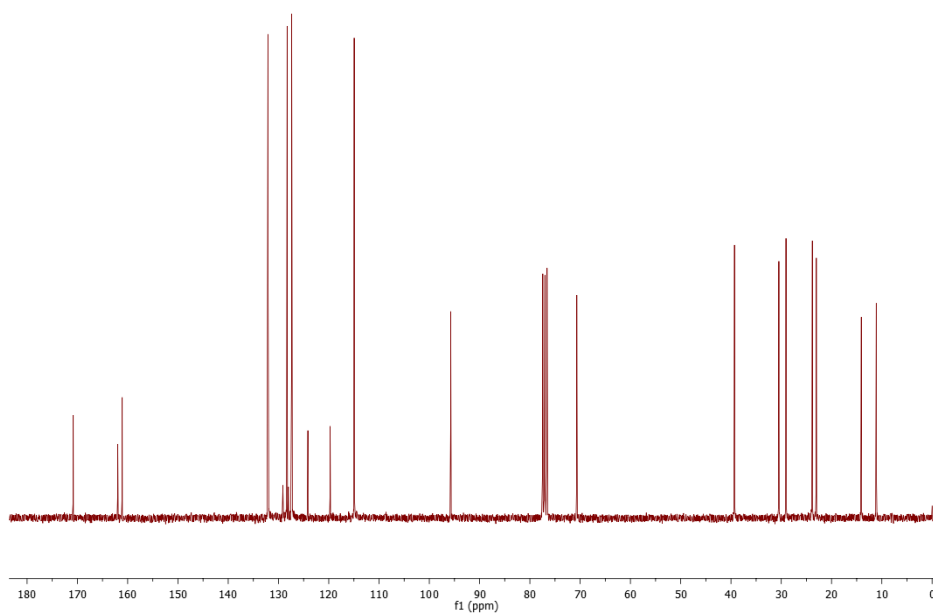


Figura 69: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **7c**.

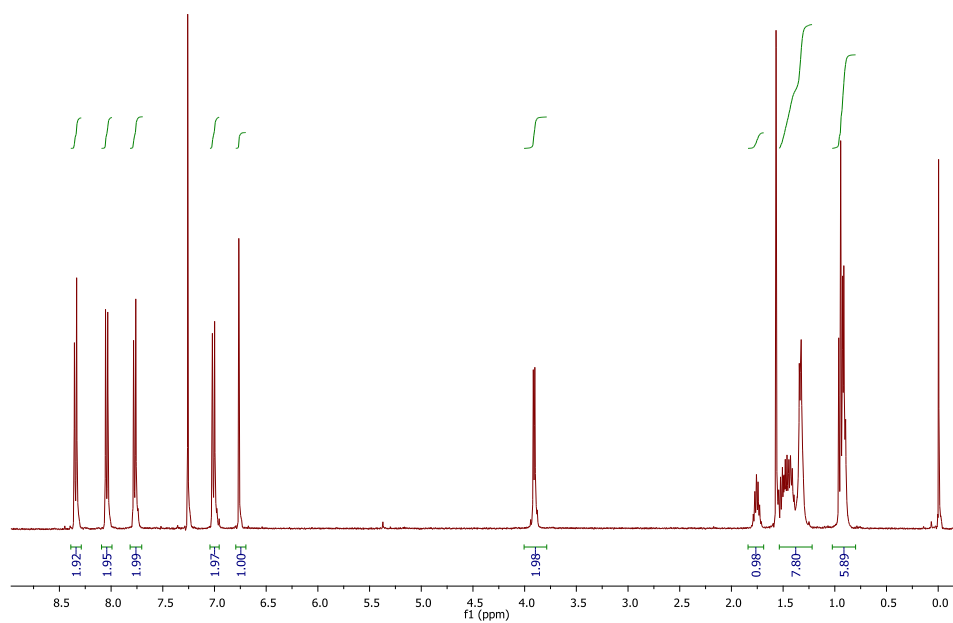


Figura 70: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **7d**.

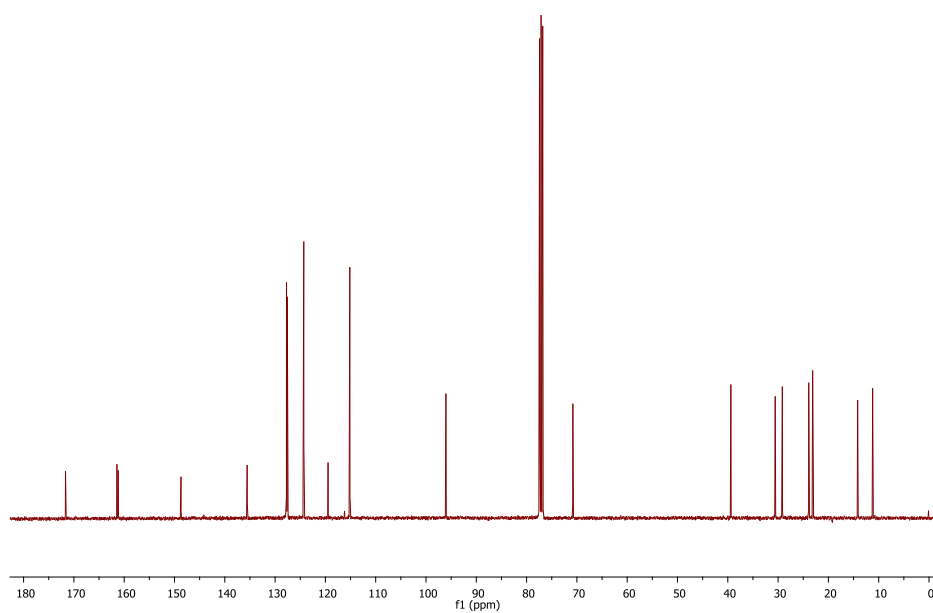


Figura 71: Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) do composto **7d**.

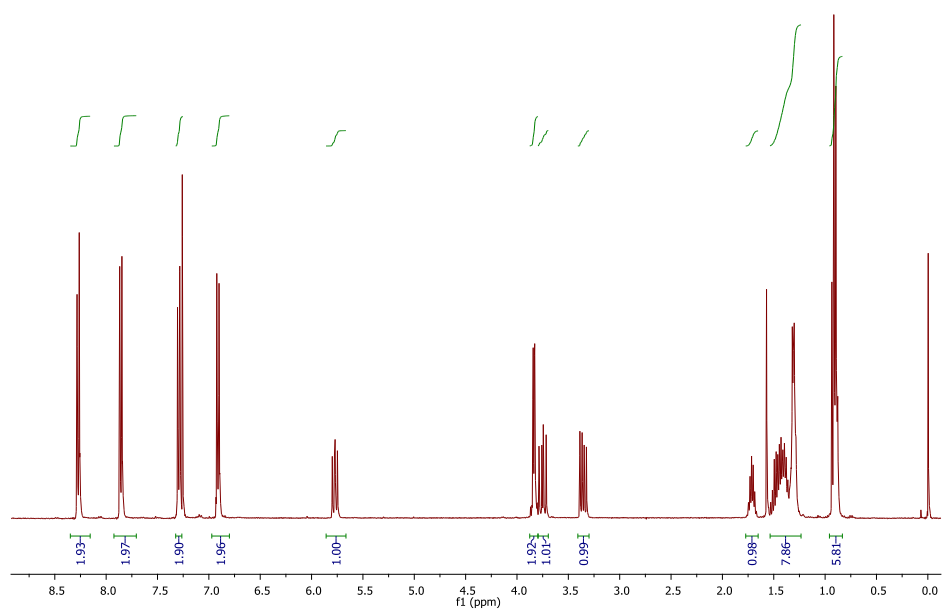


Figura 72: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **14**.

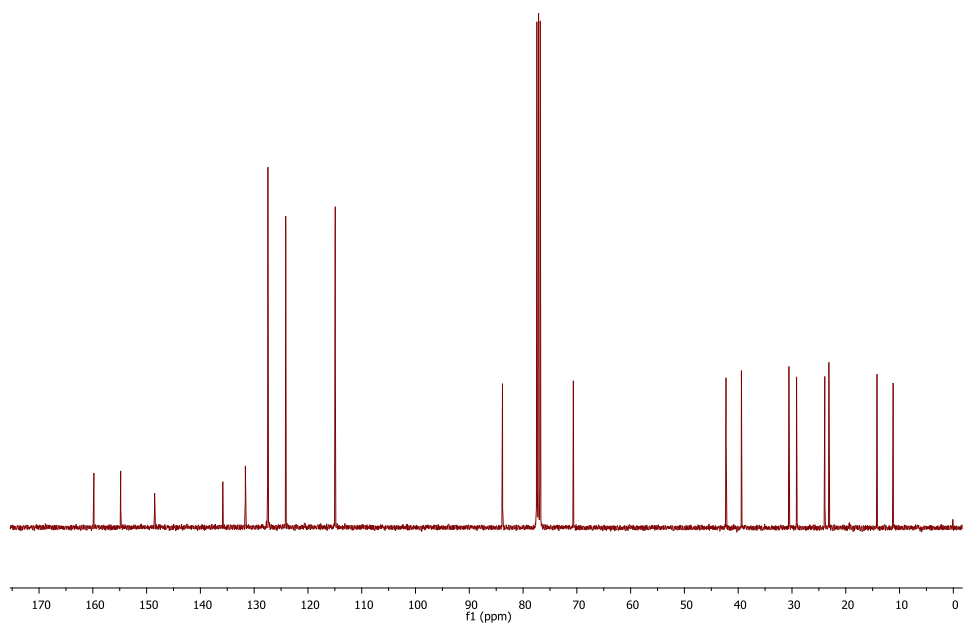


Figura 73: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **14**.

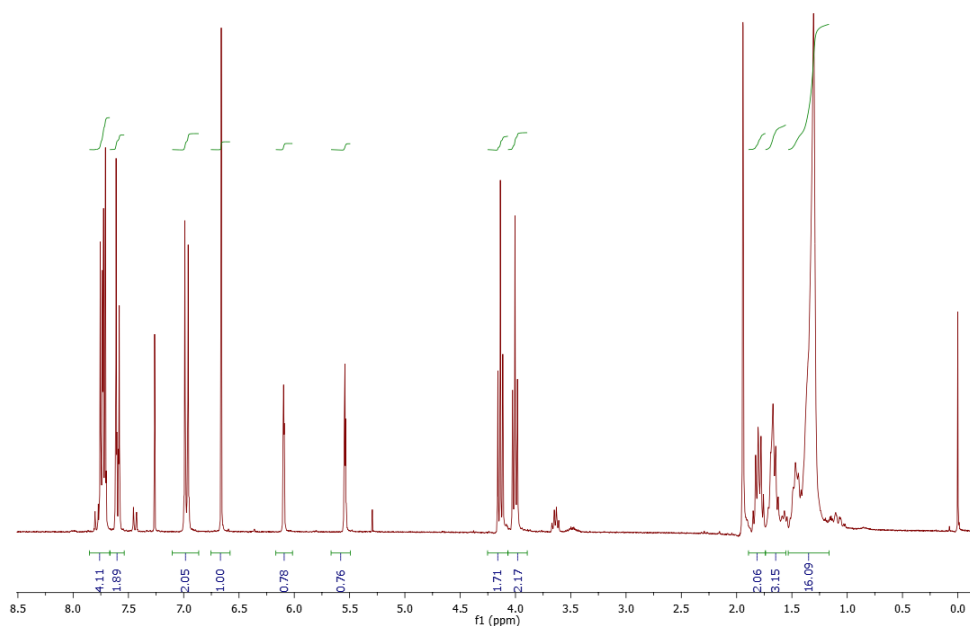


Figura 74: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do monômero **9**.

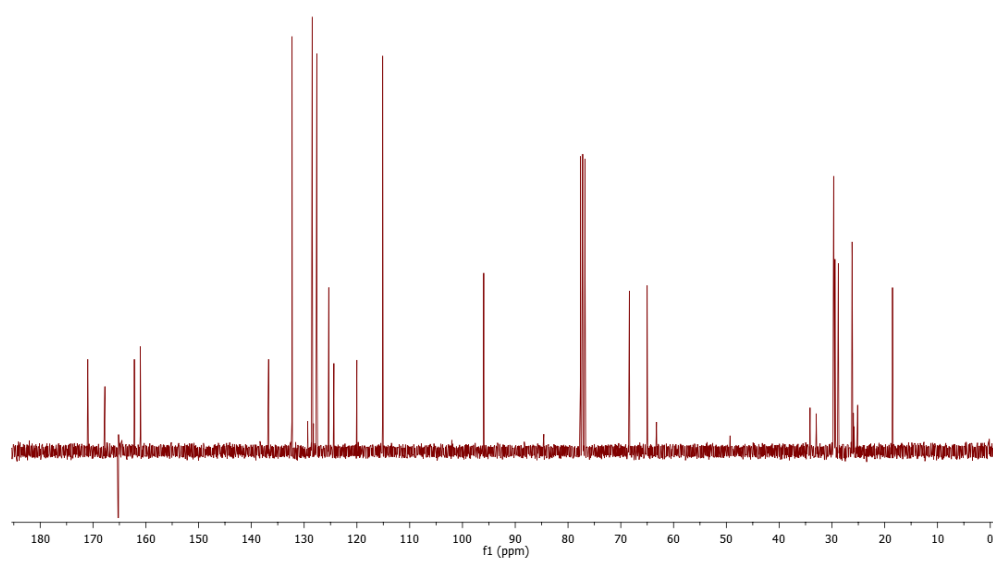


Figura 75: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do monômero **9**.

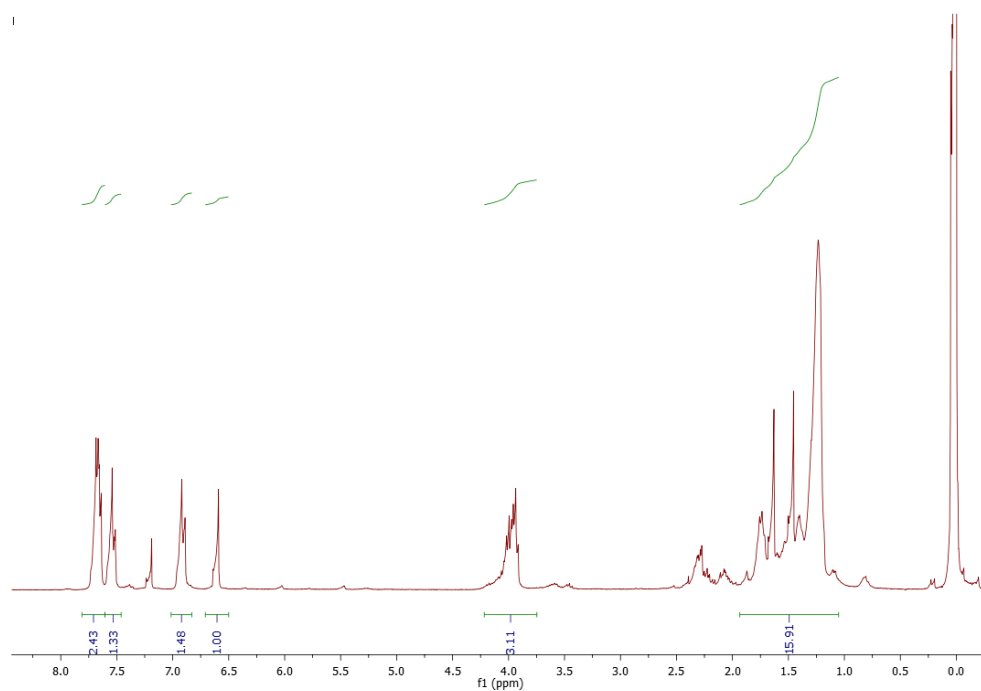


Figura 76: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **10d**.

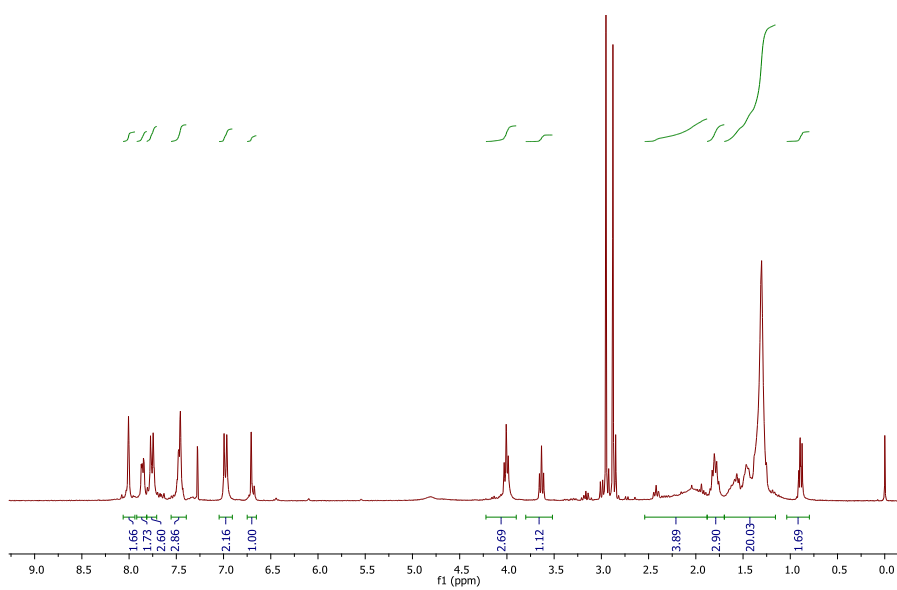


Figura 77: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **11**.

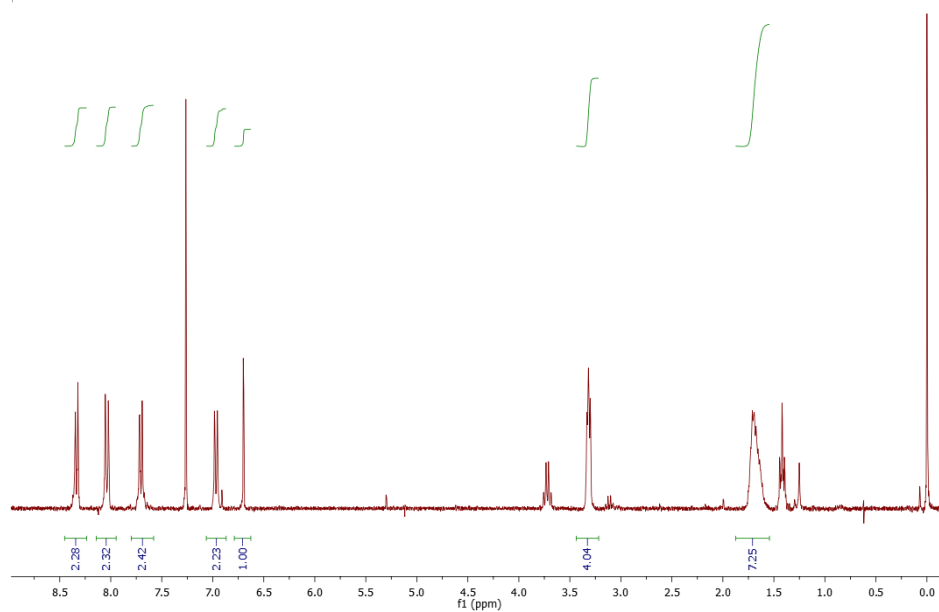


Figura 78: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **13a**.

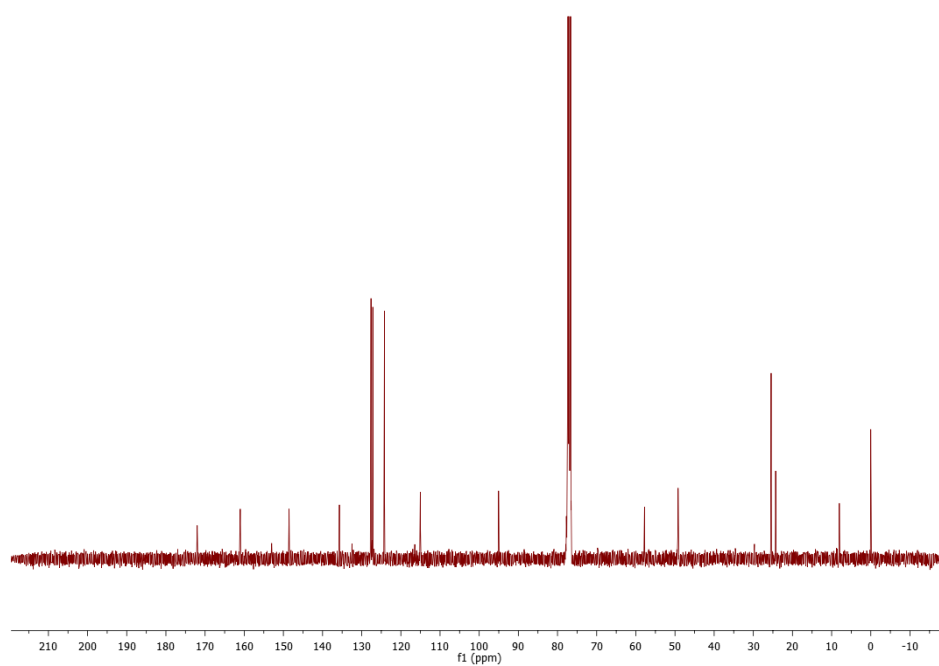


Figura 79: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **13a**.

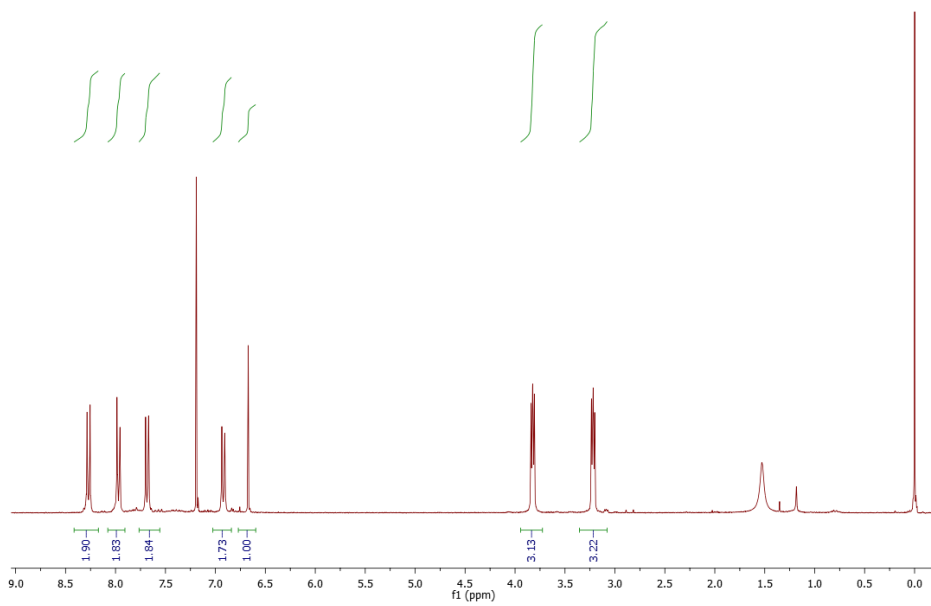


Figura 80: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **13b**.

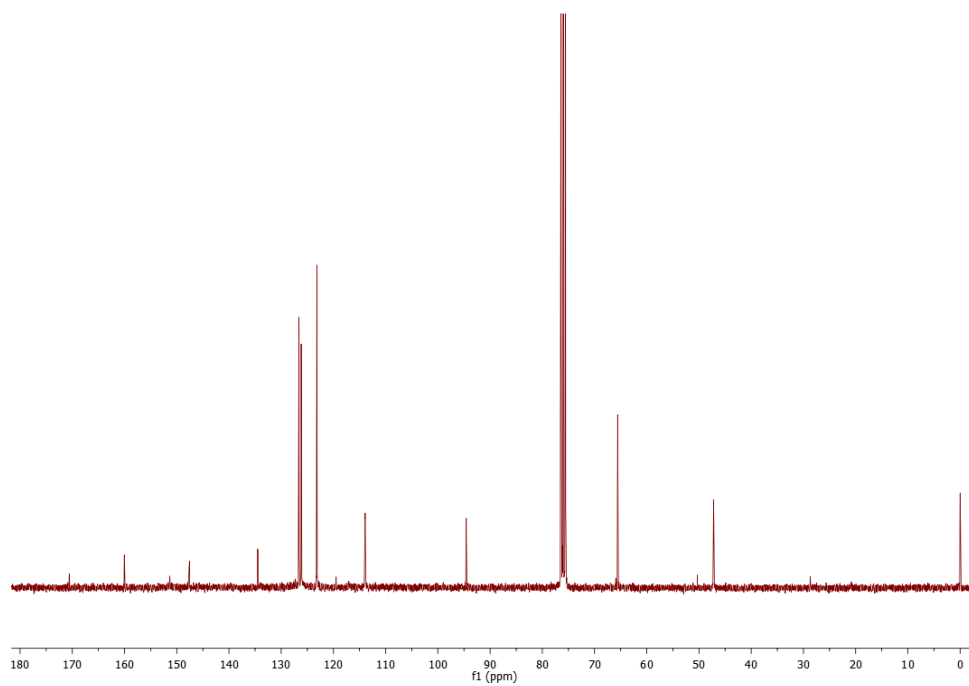


Figura 81: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **13b**.

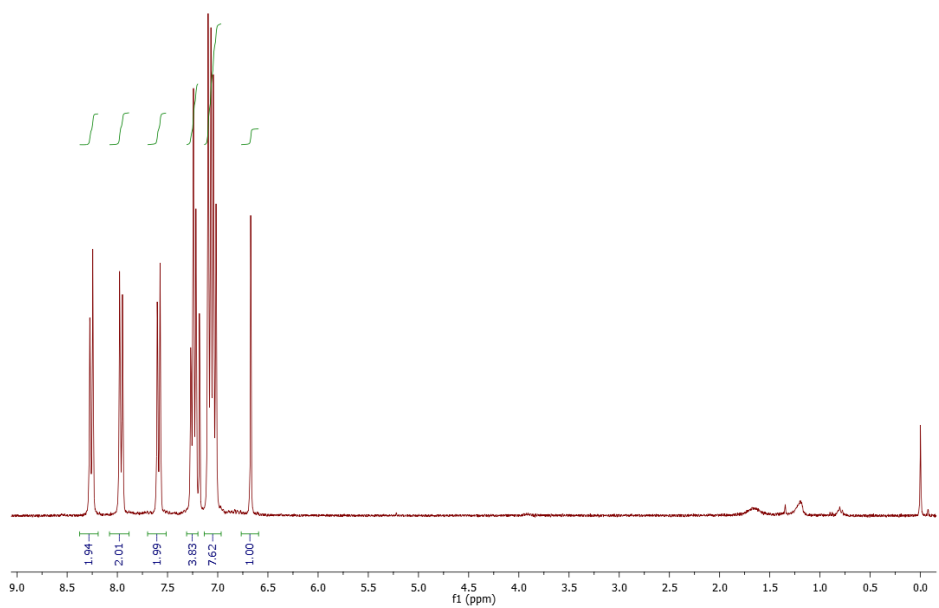


Figura 82: Espectro de ¹H RMN(CDCl₃, 300 MHz) do composto **13c**.

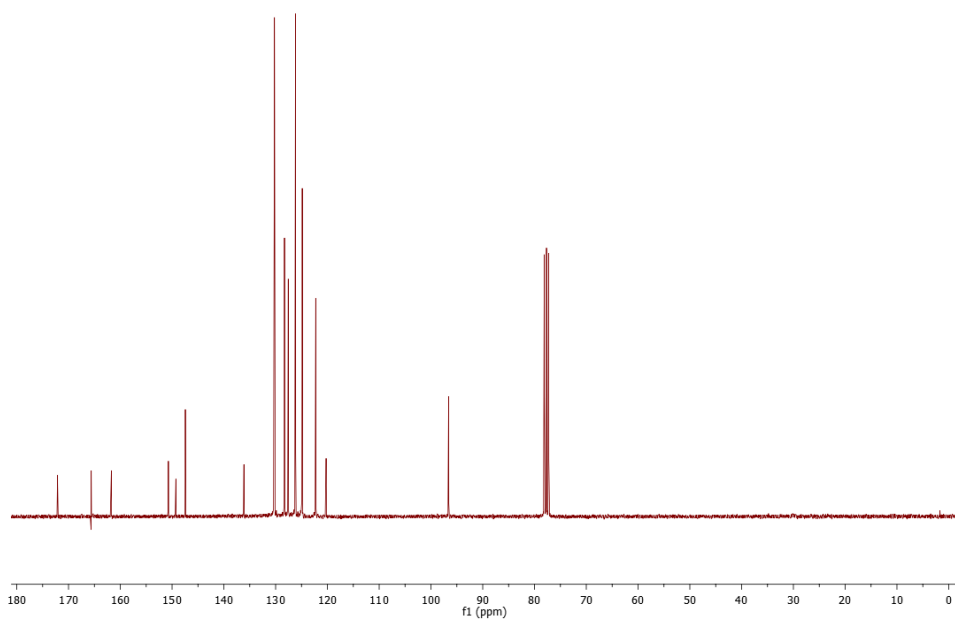


Figura 83: Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) do composto **13c**.

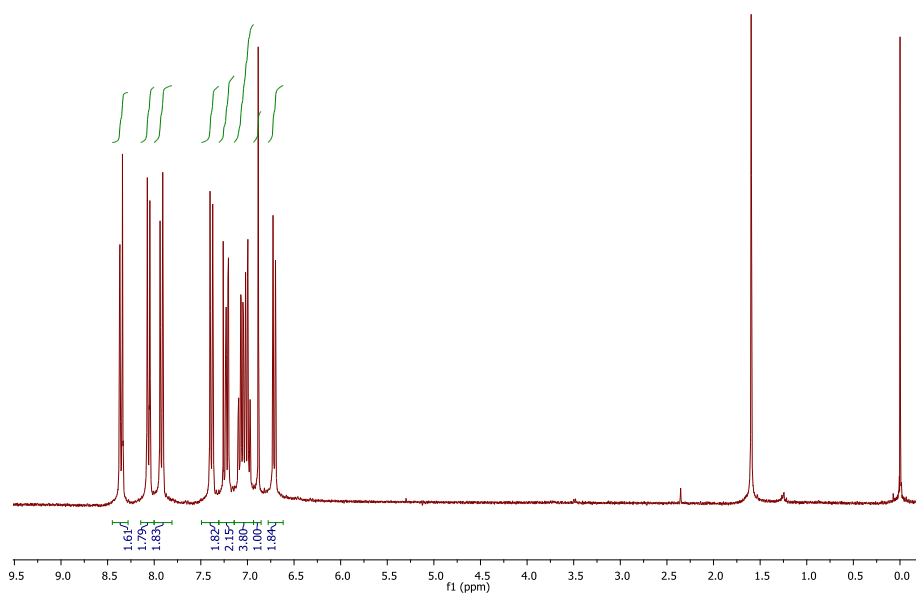


Figura 84: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **13d**.

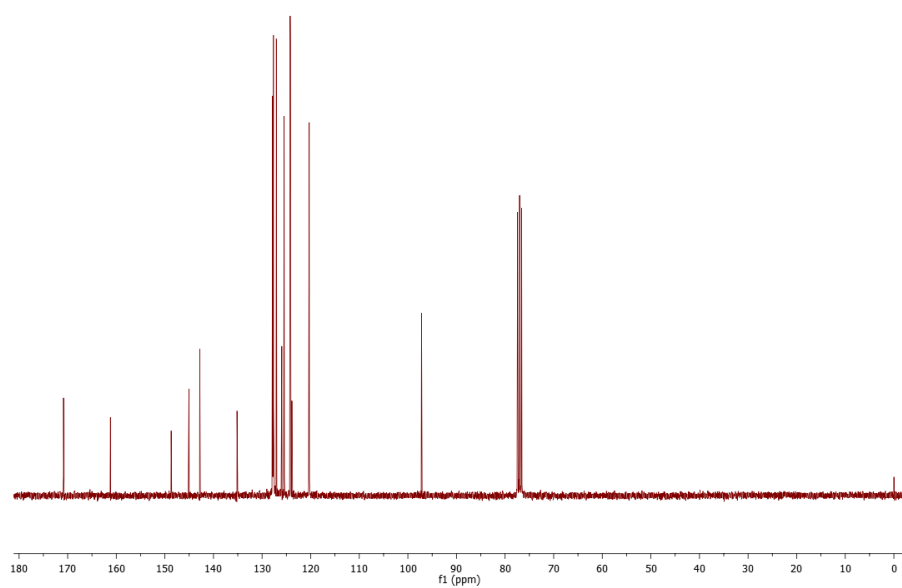


Figura 85: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **13d**.

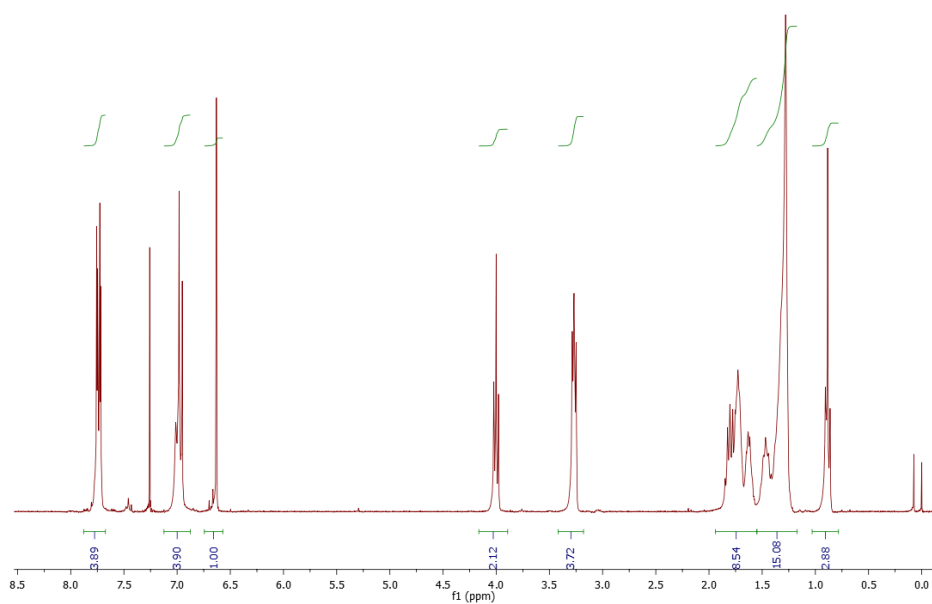


Figura 86: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **13e**.

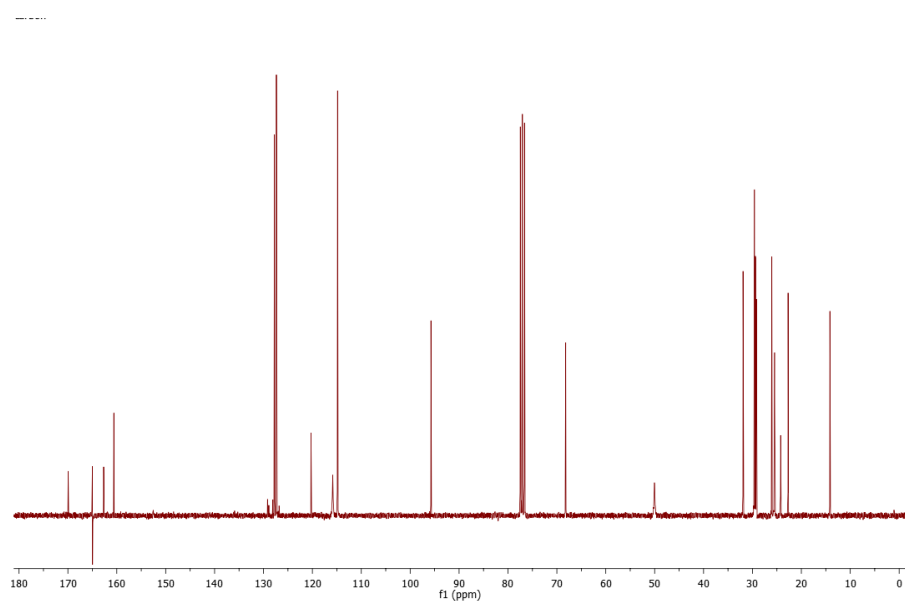


Figura 87: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **13e**.

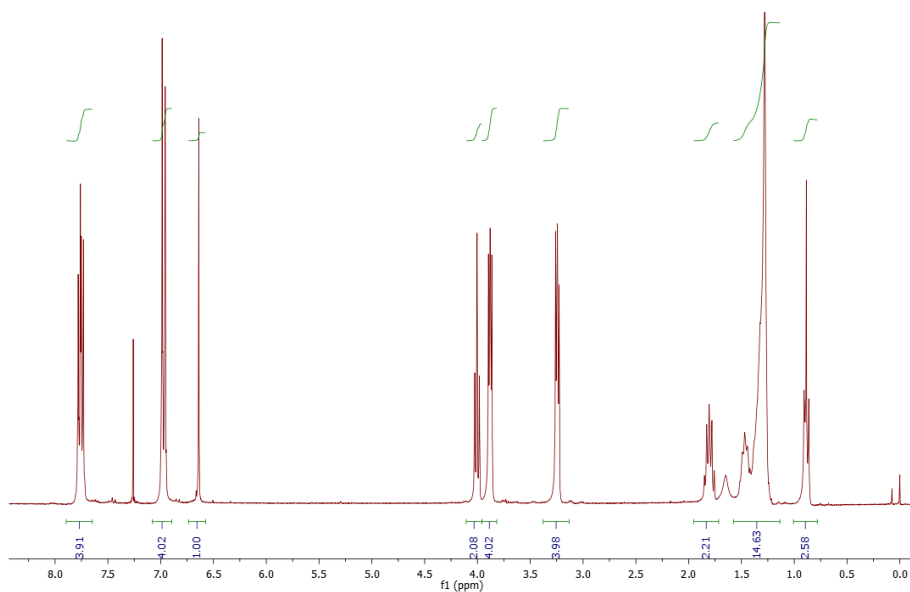


Figura 88: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **13f**.

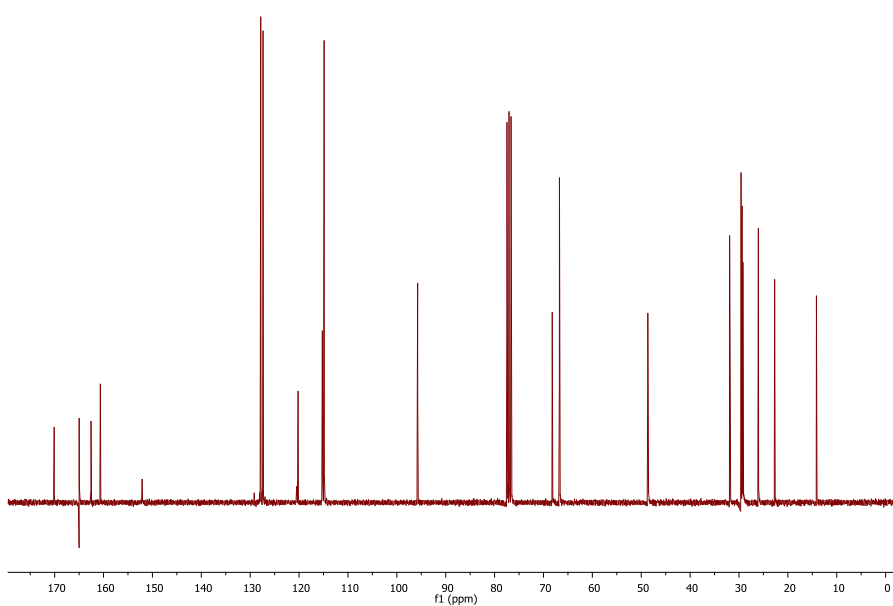


Figura 89: Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) do composto **13f**.

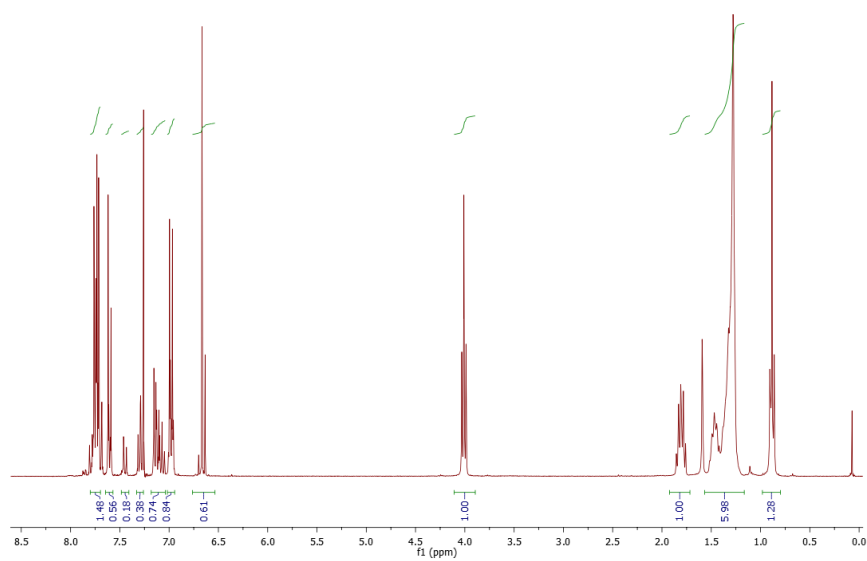


Figura 90: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **13g**.

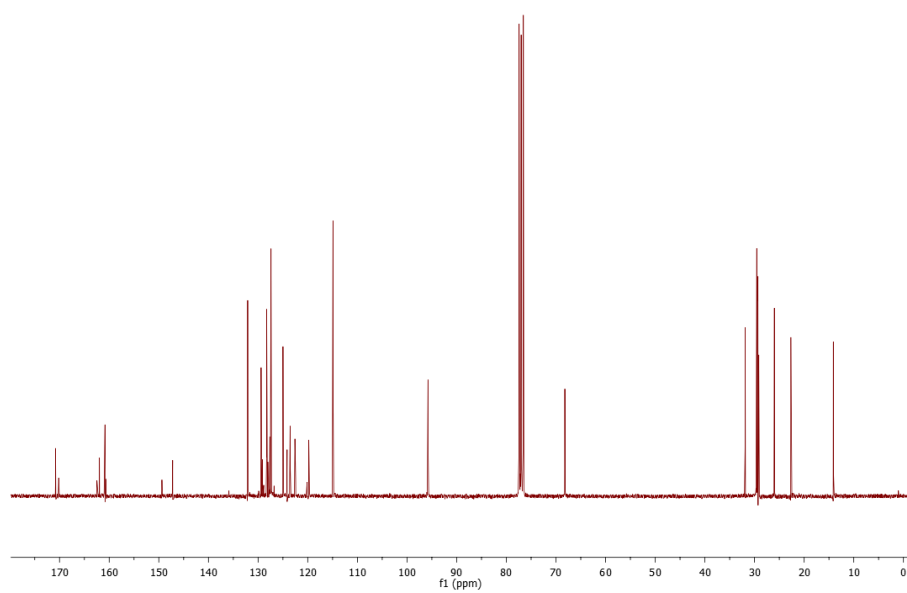


Figura 91: Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) do composto **13g**.

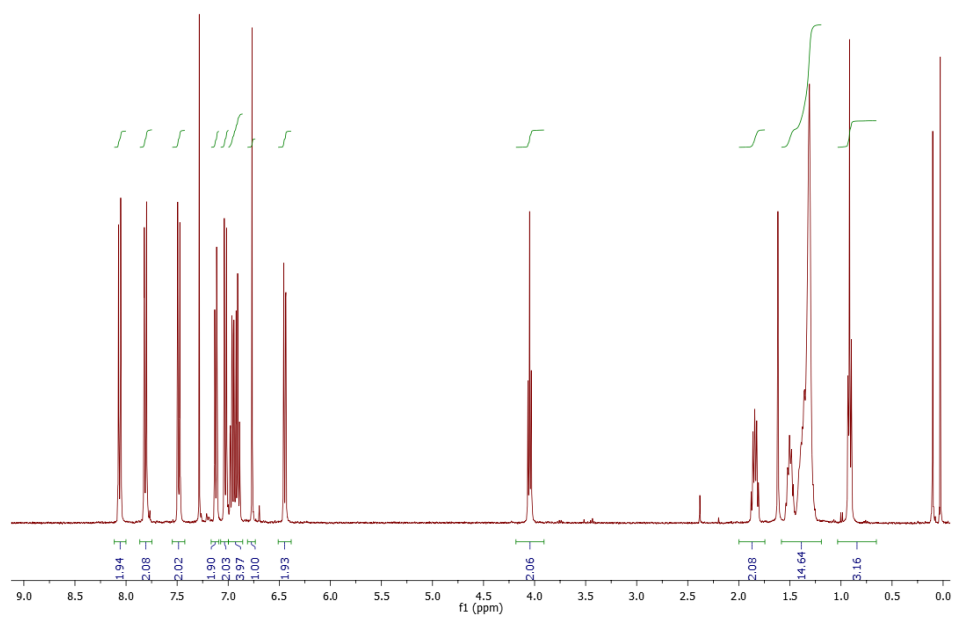


Figura 92: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **13h**.

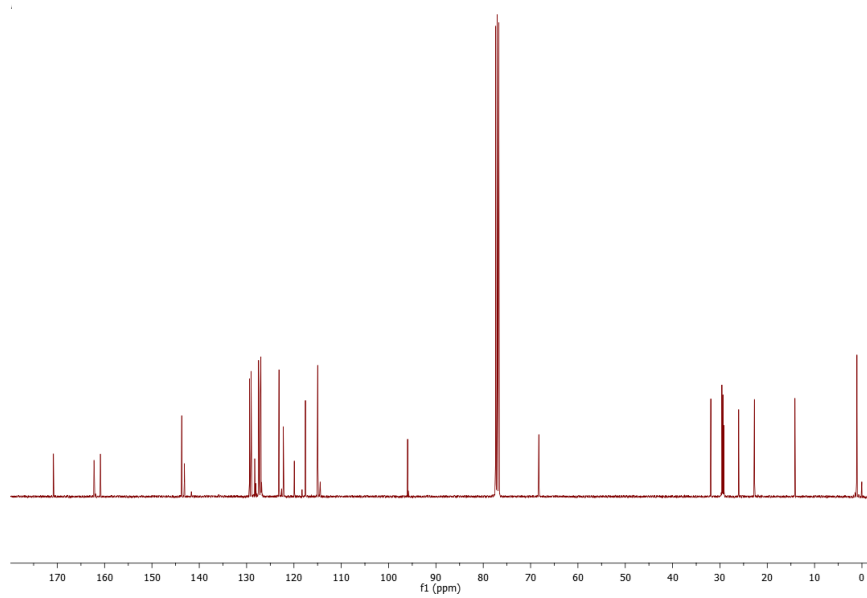


Figura 93: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **13h**.

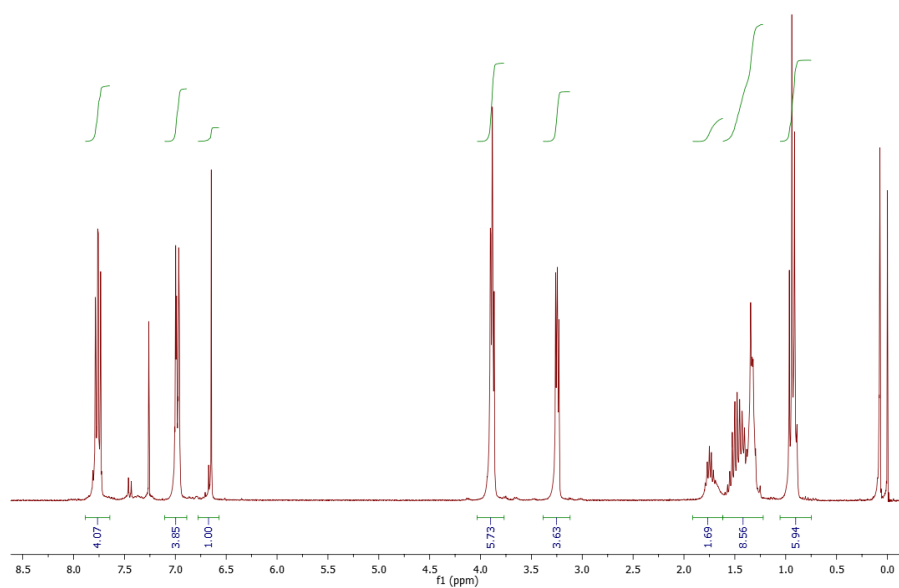


Figura 94: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **13i**.

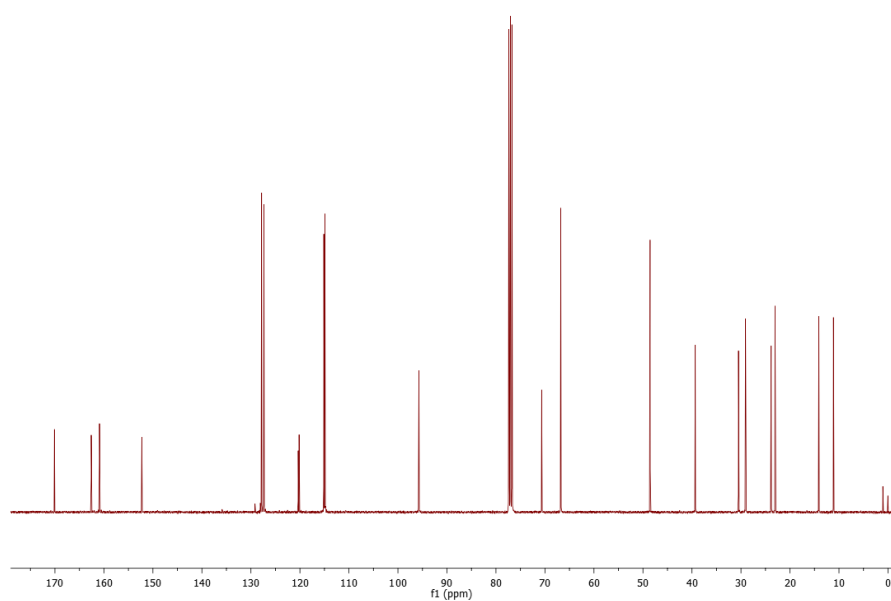


Figura 95: Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) do composto **13i**.

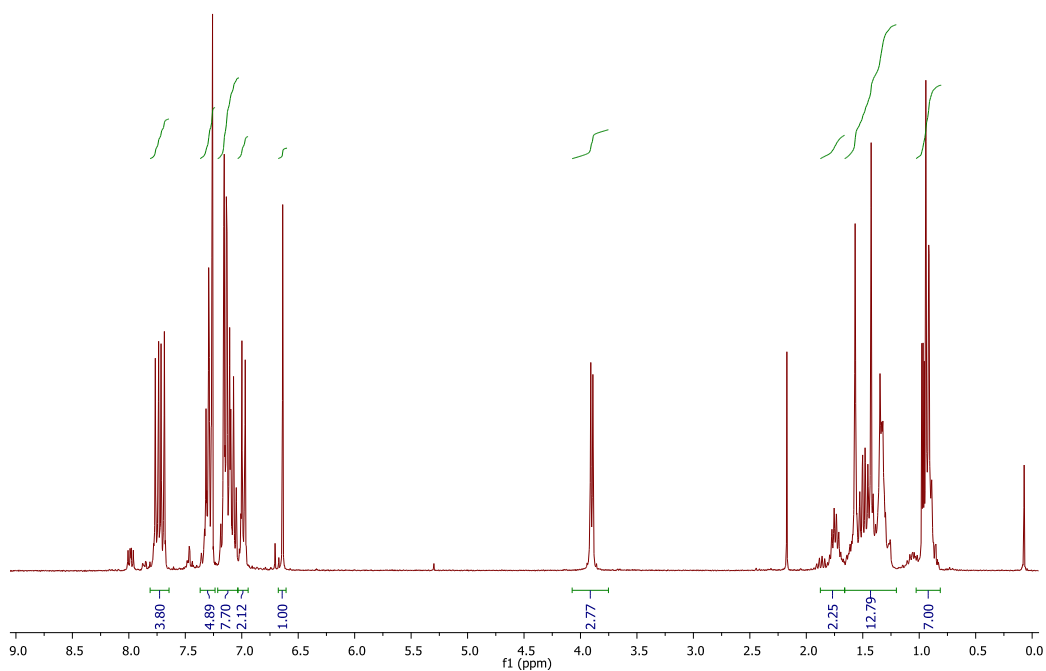


Figura 96: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **13j**.

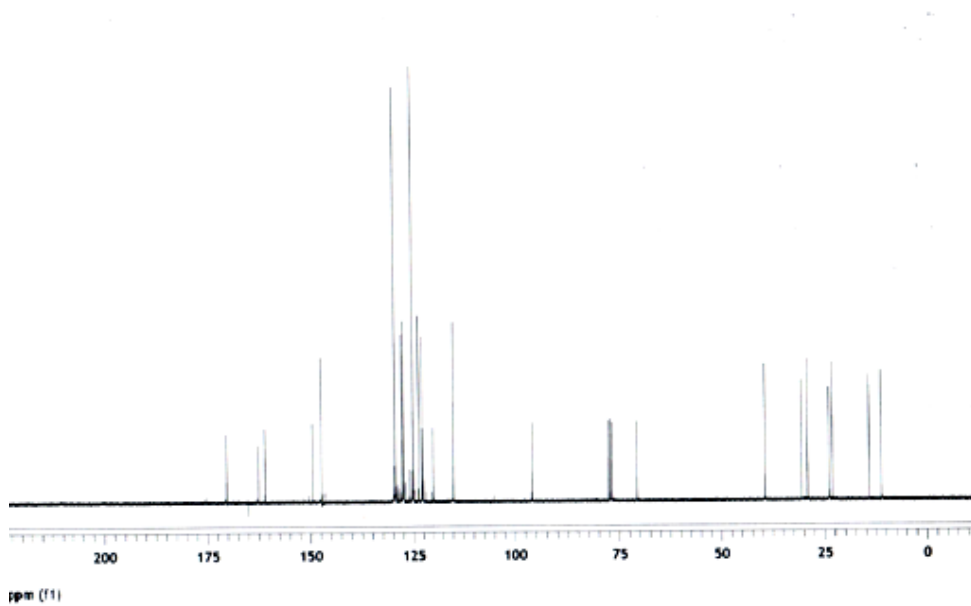


Figura 97: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **13j**.

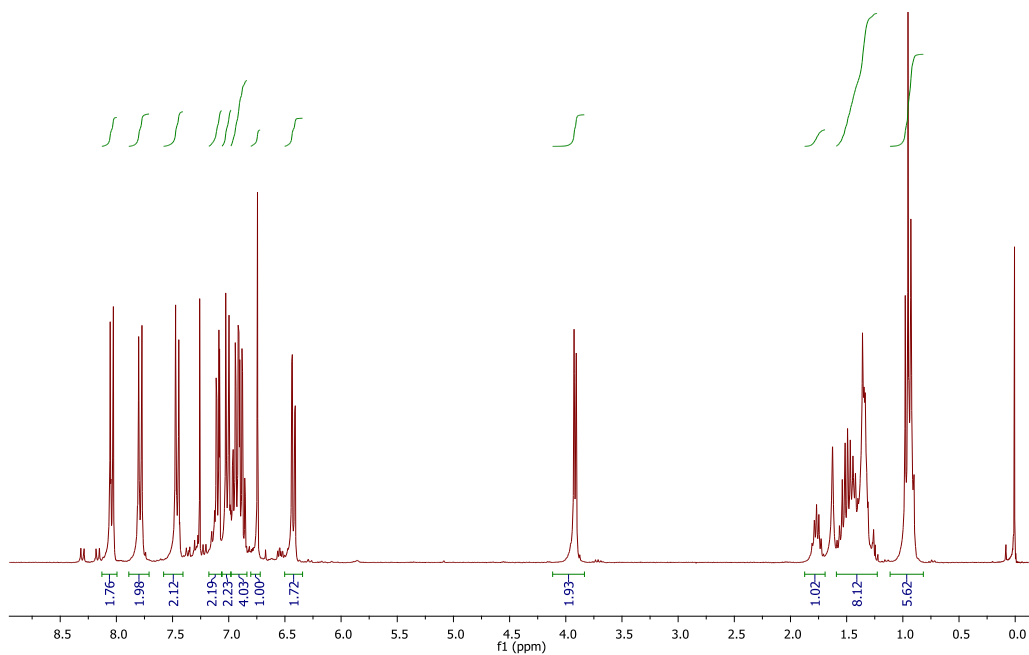


Figura 98: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **13k**.

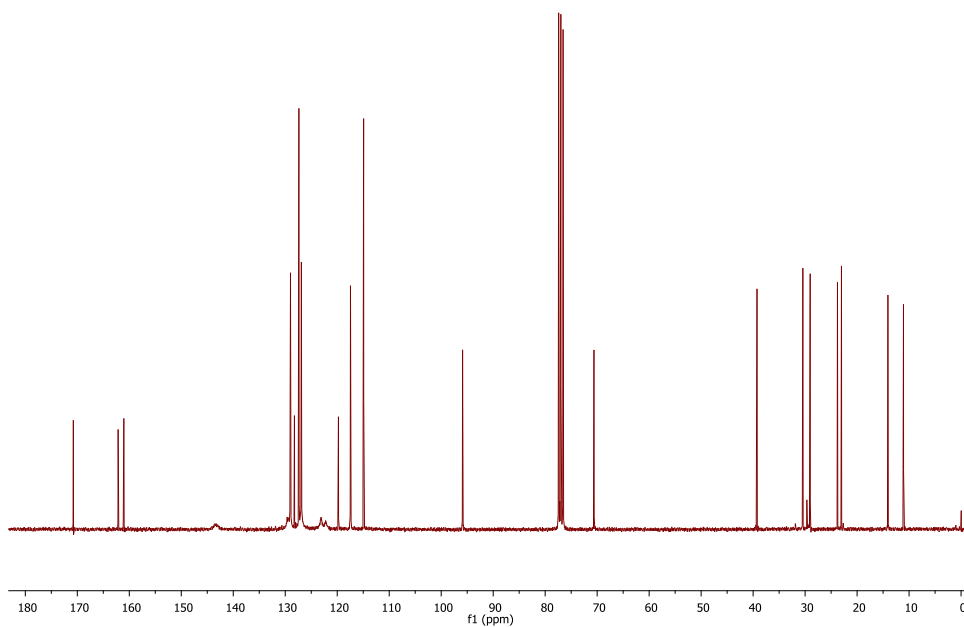


Figura 99: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **13k**.

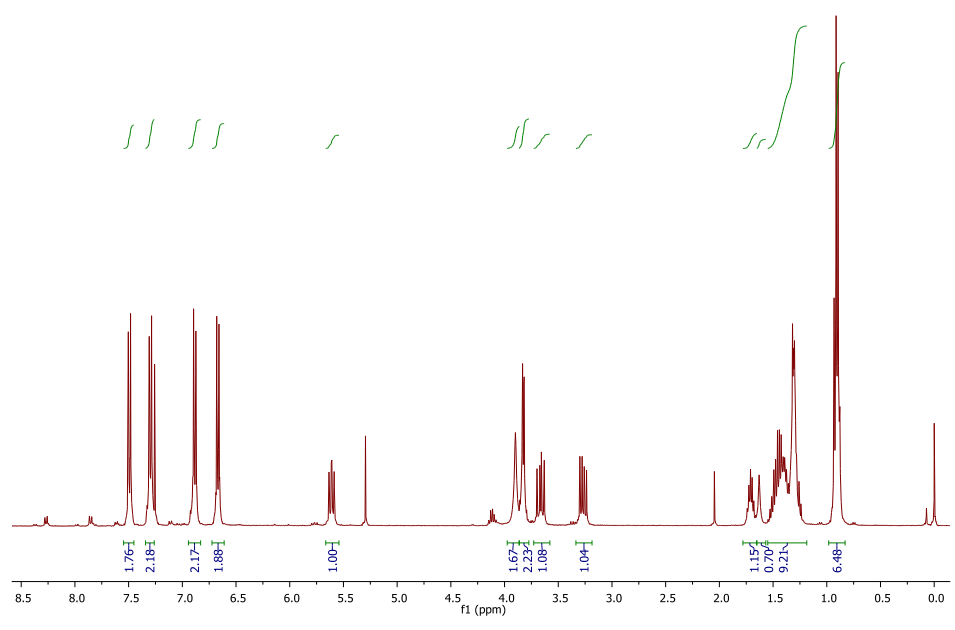


Figura 100: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **15a**.

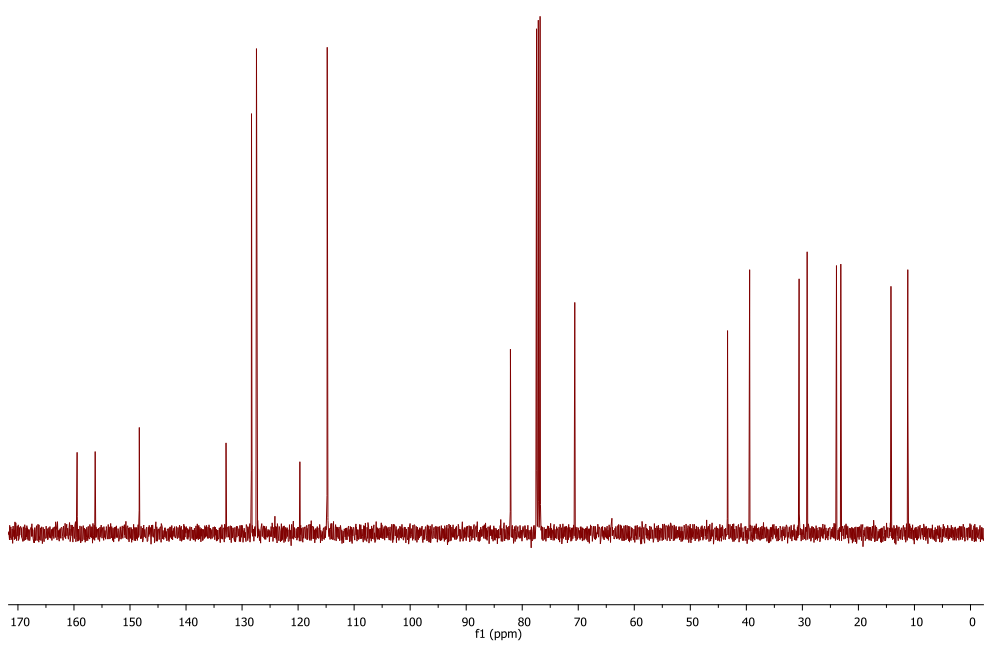


Figura 101: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **15a**.

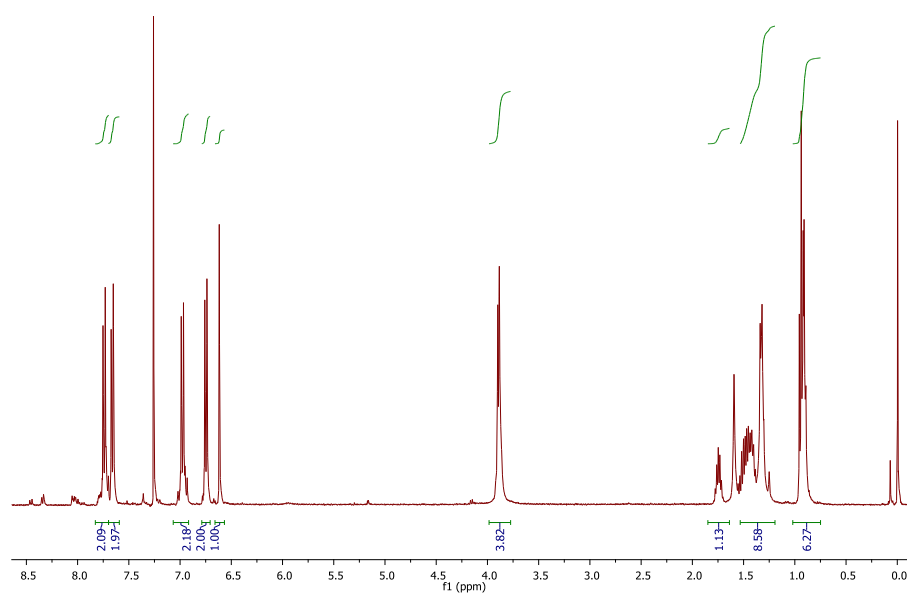


Figura 102: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **15b**.

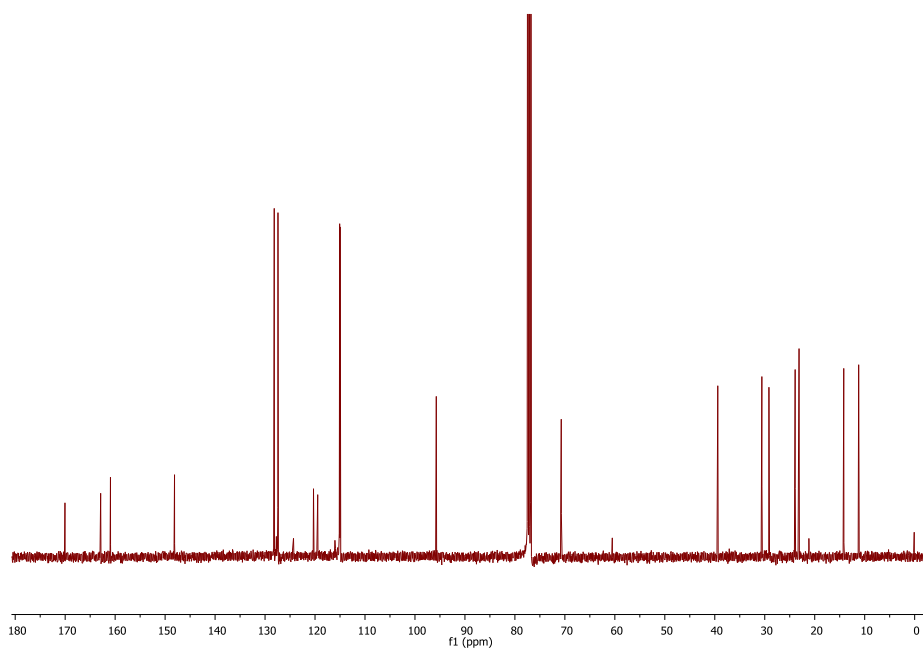


Figura 103: Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) do composto **15b**.

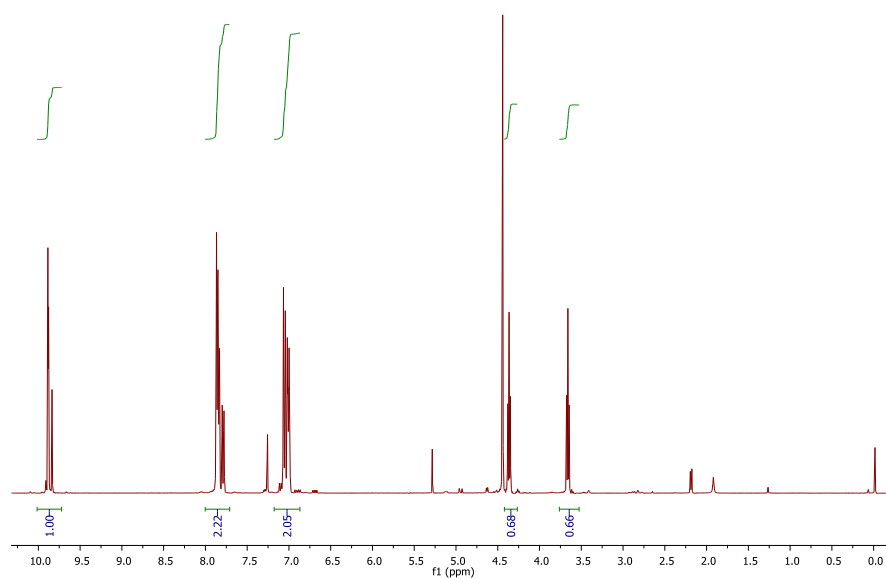


Figura 104: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **19a**.

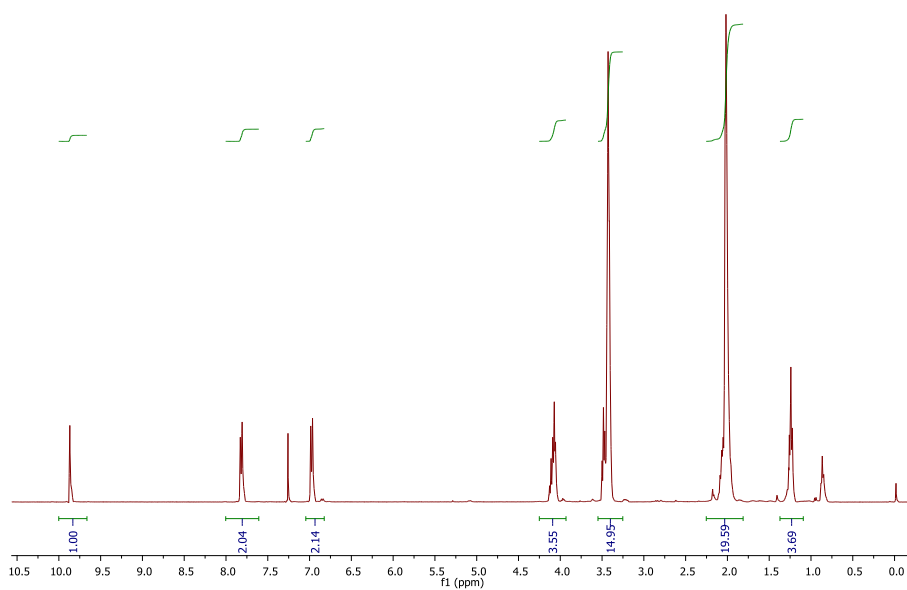


Figura 105: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **19b**.

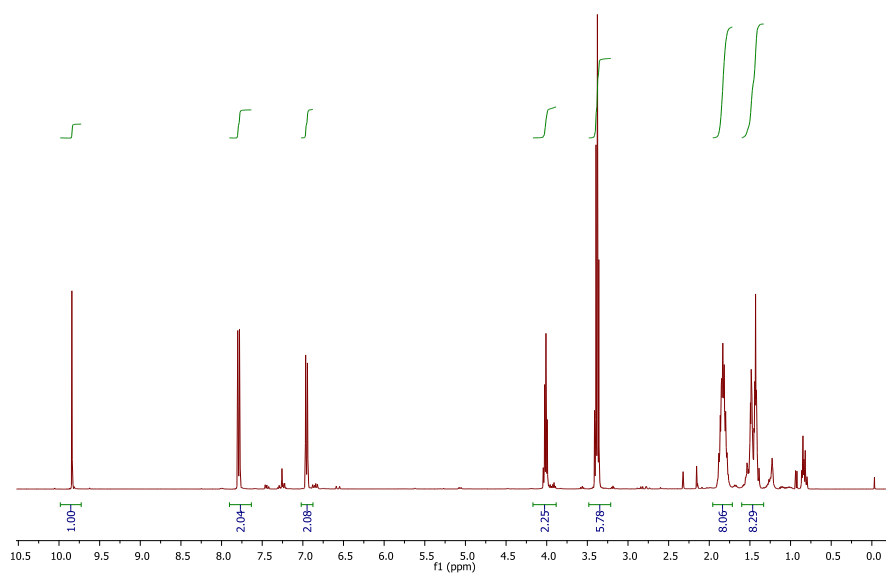


Figura 106: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **19c**.

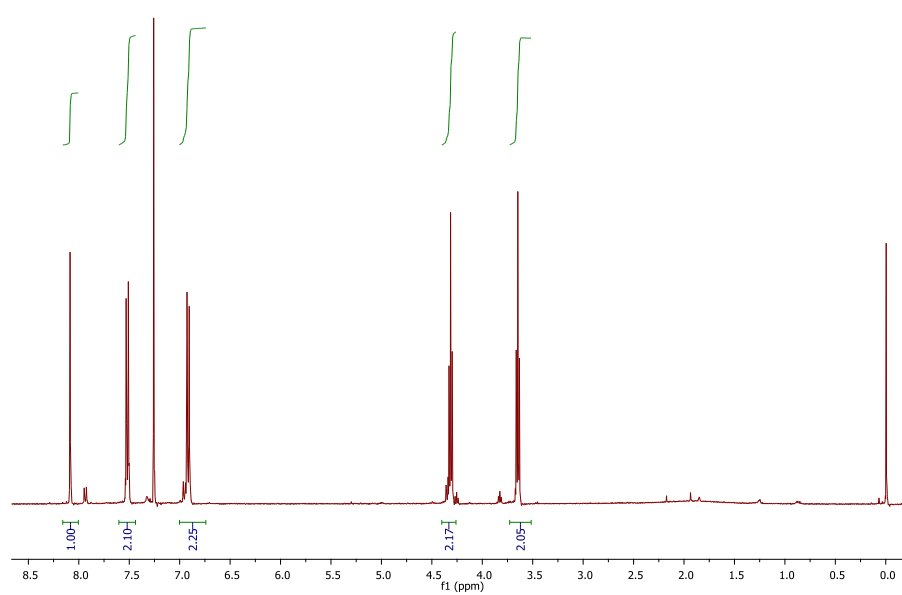


Figura 107: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **20a**.

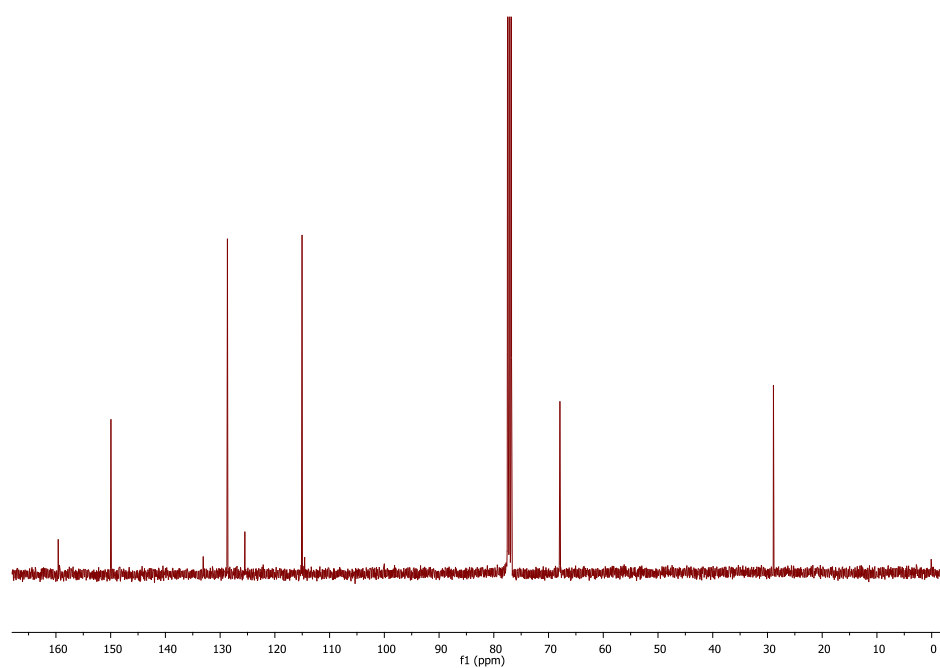


Figura 108: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **20a**.

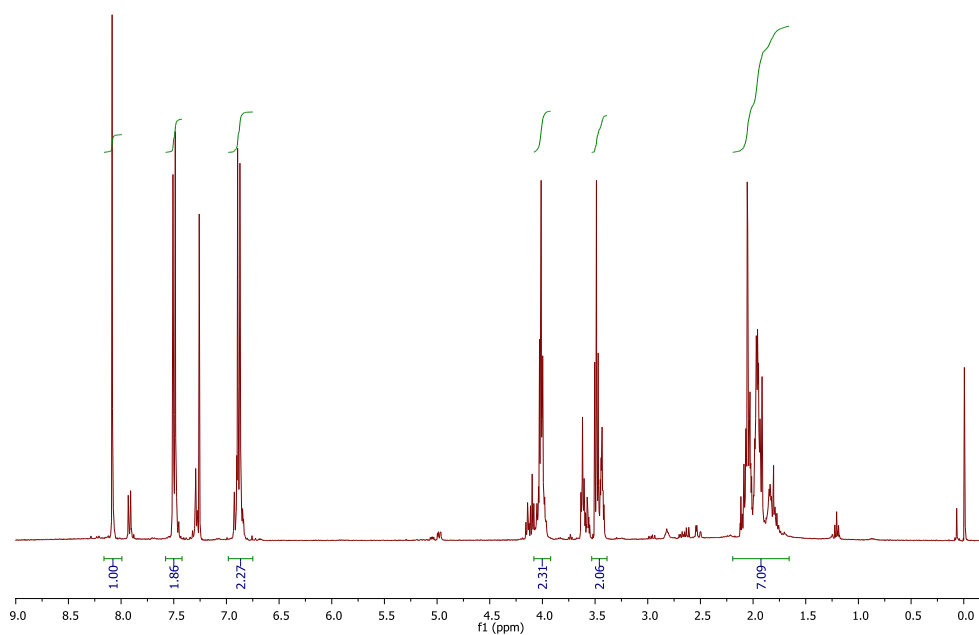


Figura 109: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **20b**.

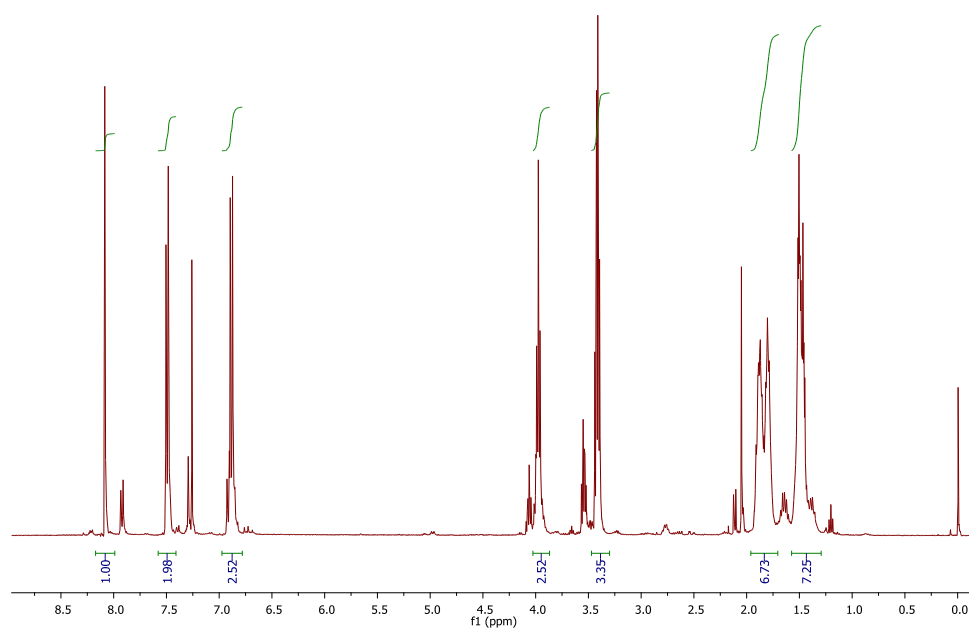


Figura 110: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **20c**.

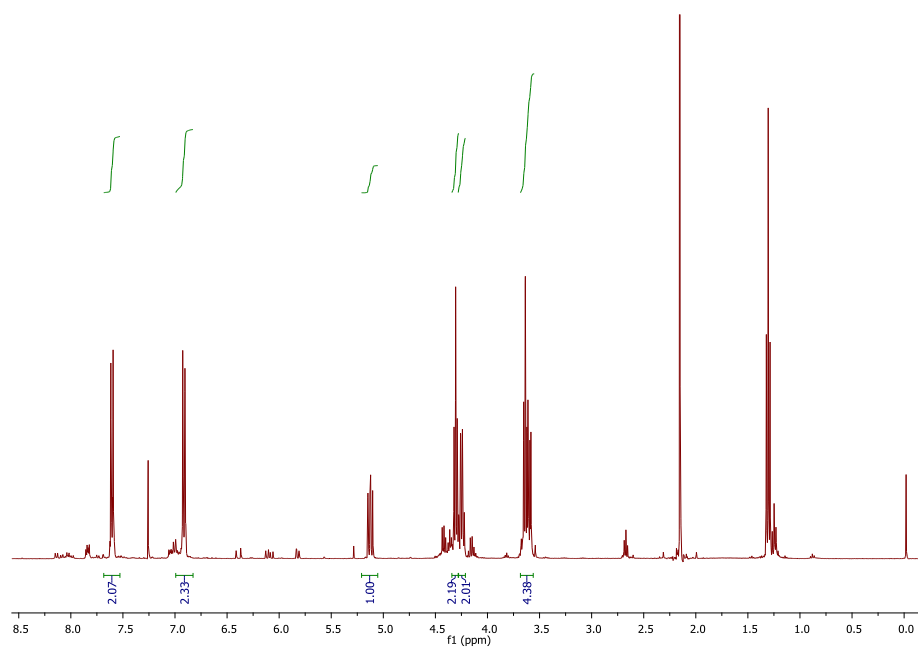


Figura 111: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **21a**.

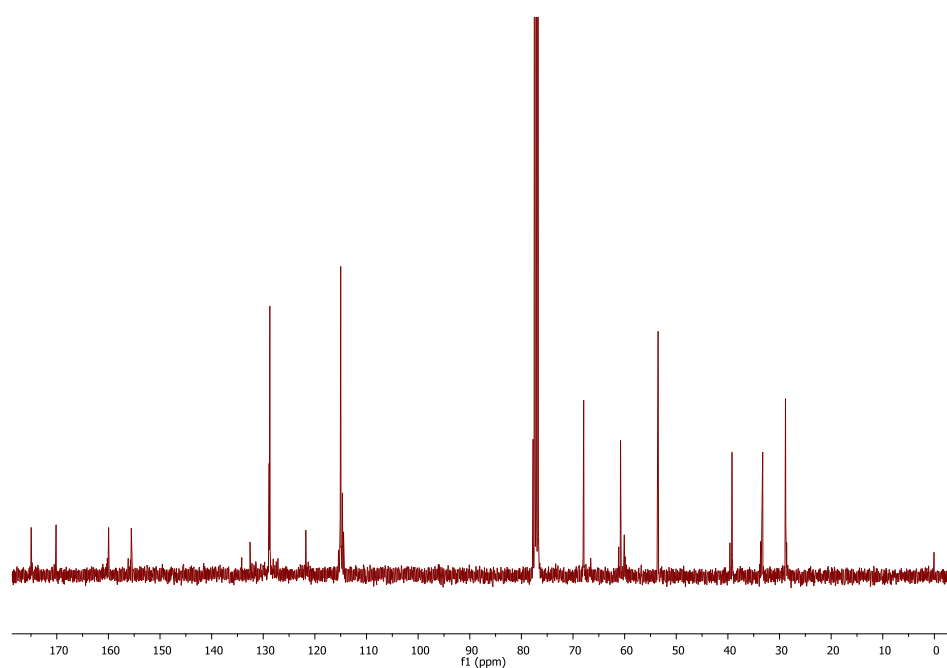


Figura 112: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **21a**.

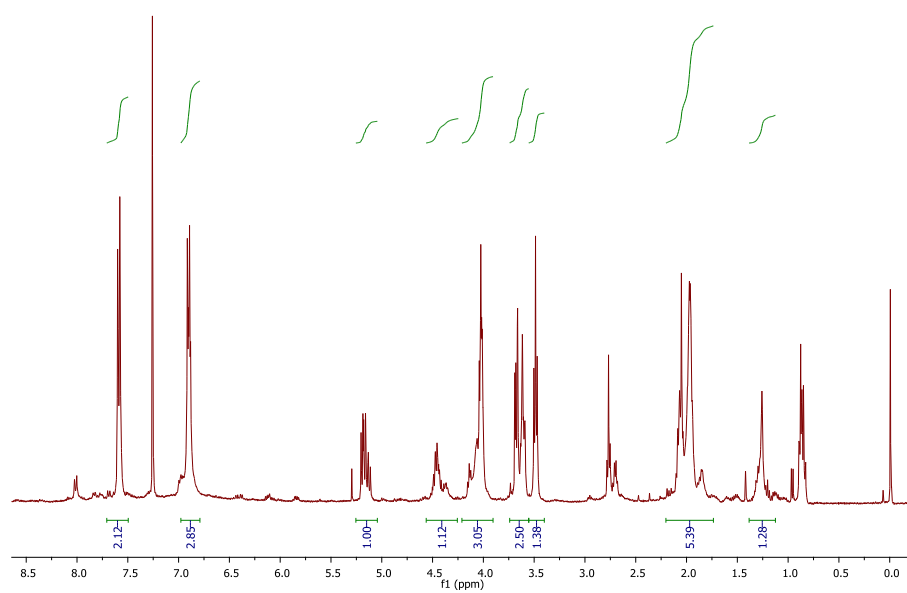


Figura 113: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **21b**.

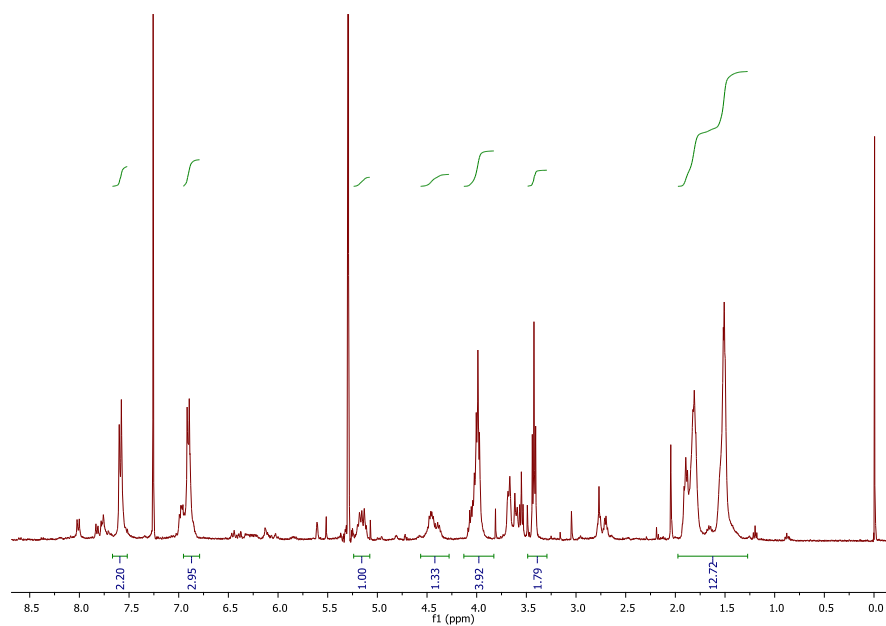


Figura 114: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **21c**.

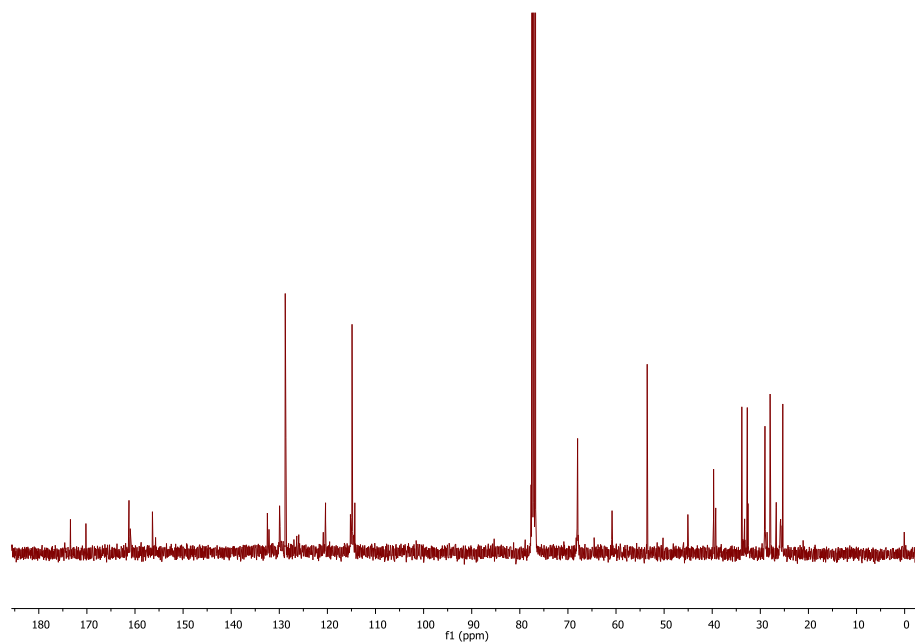


Figura 115: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **21c**.

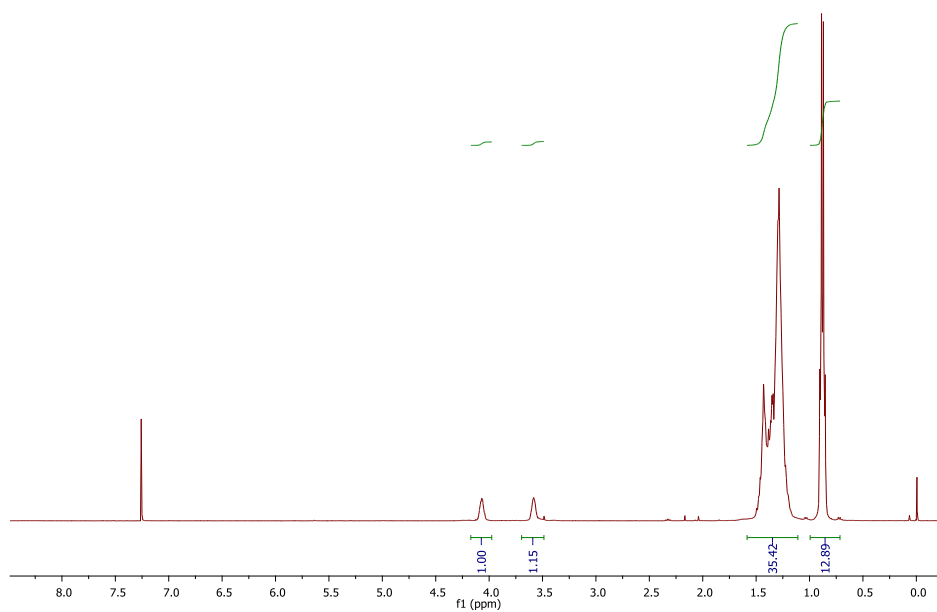


Figura 116: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **23**.

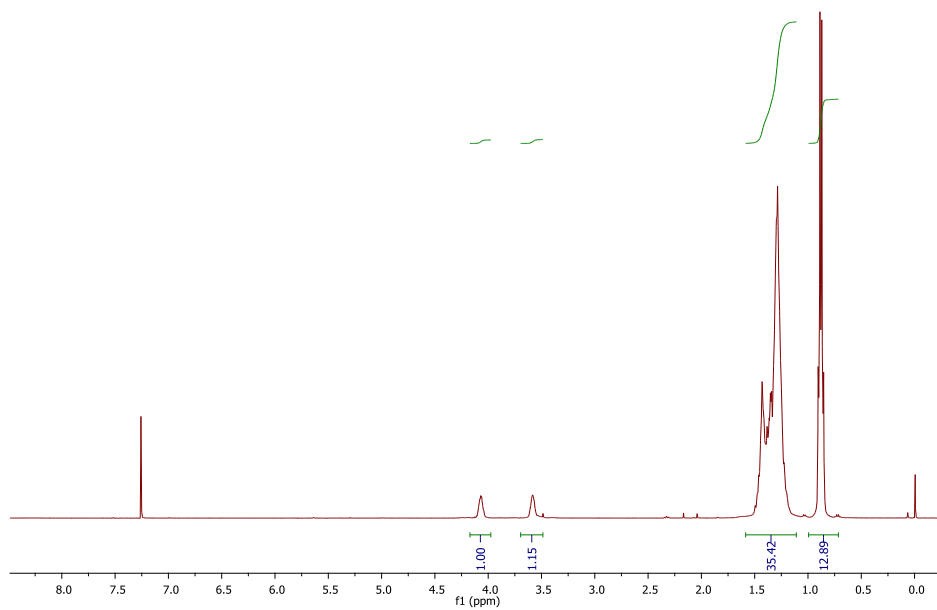


Figura 117: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **23**.

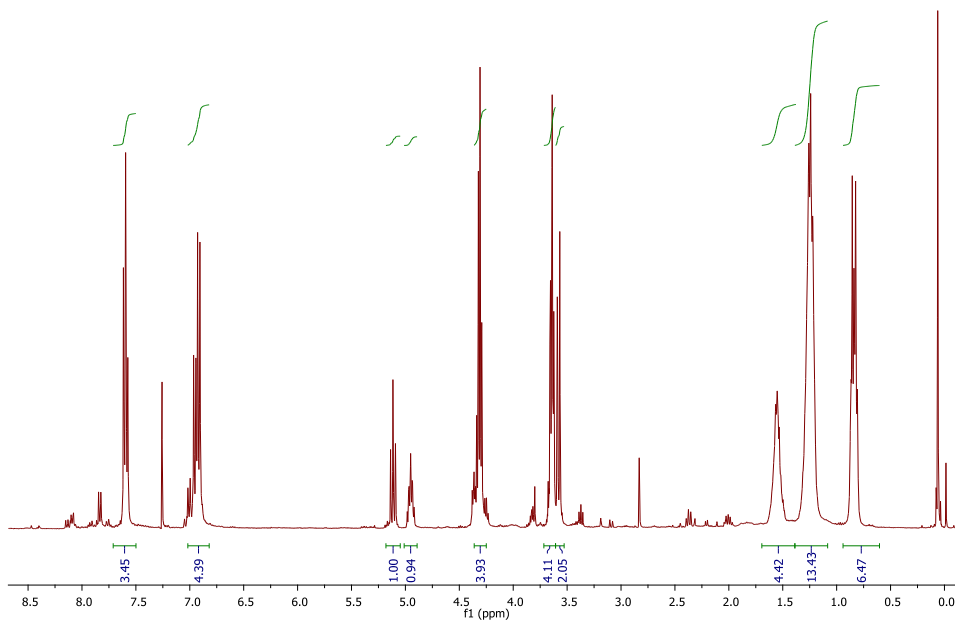


Figura 118: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **24a**.

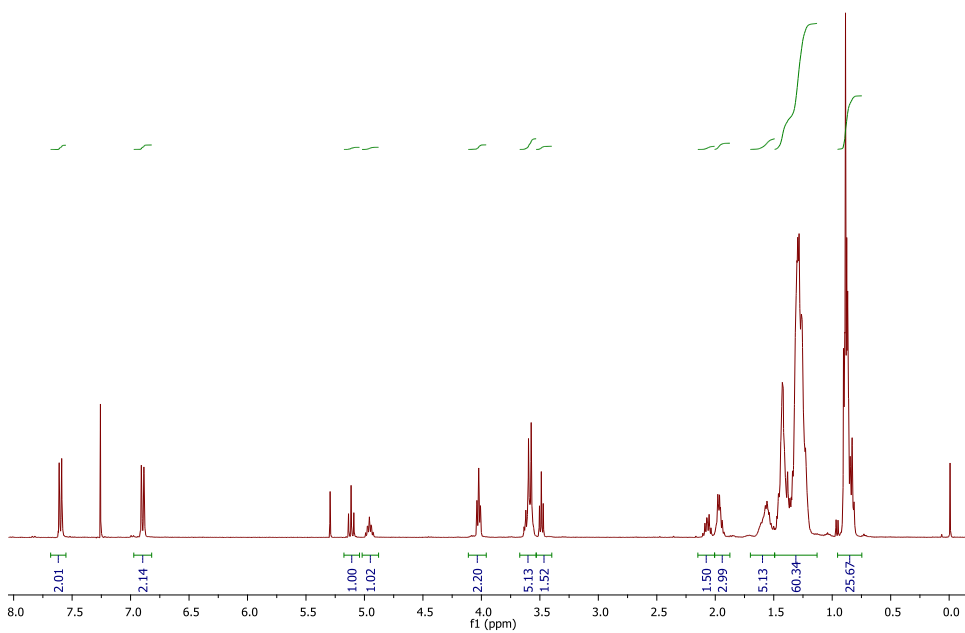


Figura 119: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **24b**.

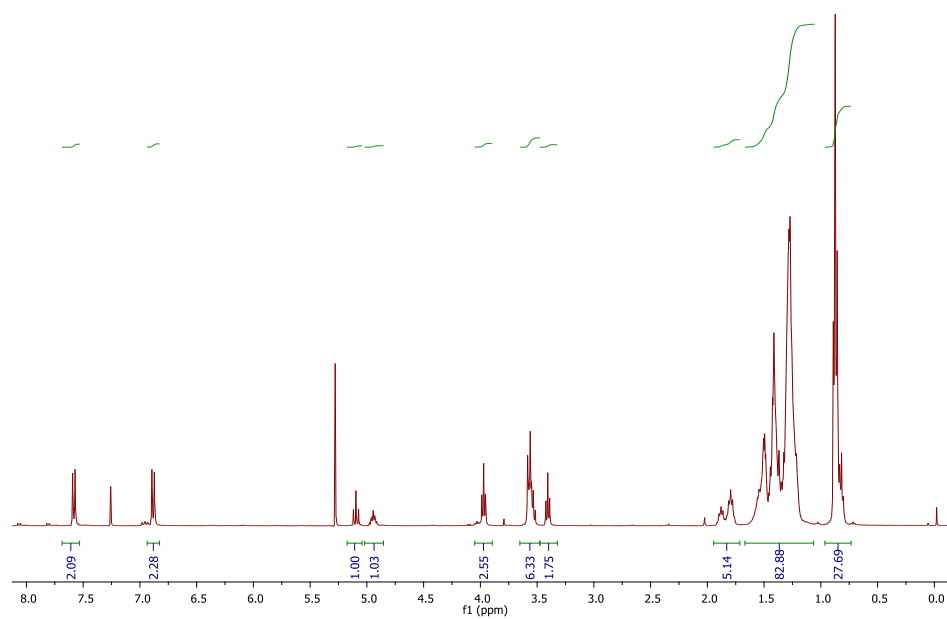


Figura 120: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **24c**.

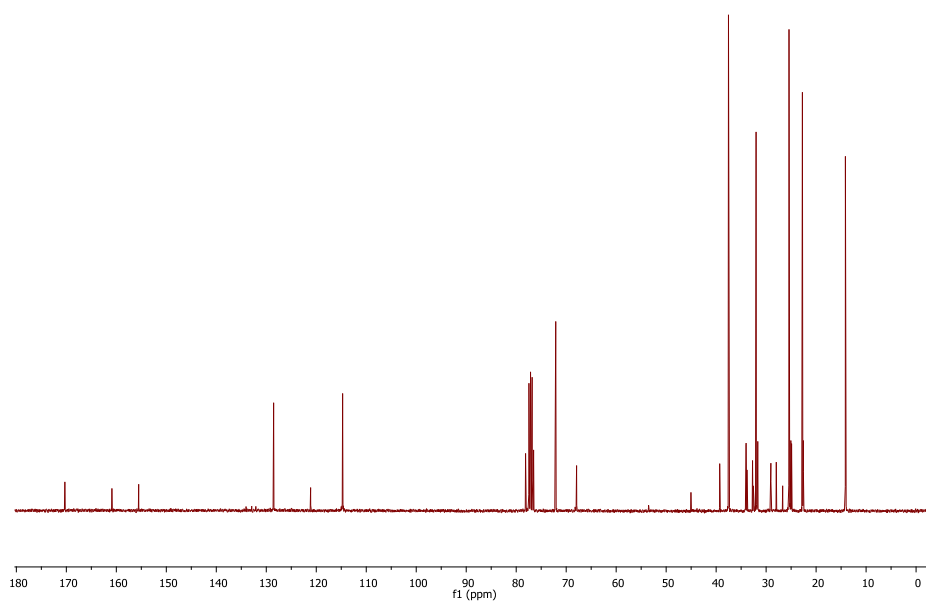


Figura 121: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **24c**.

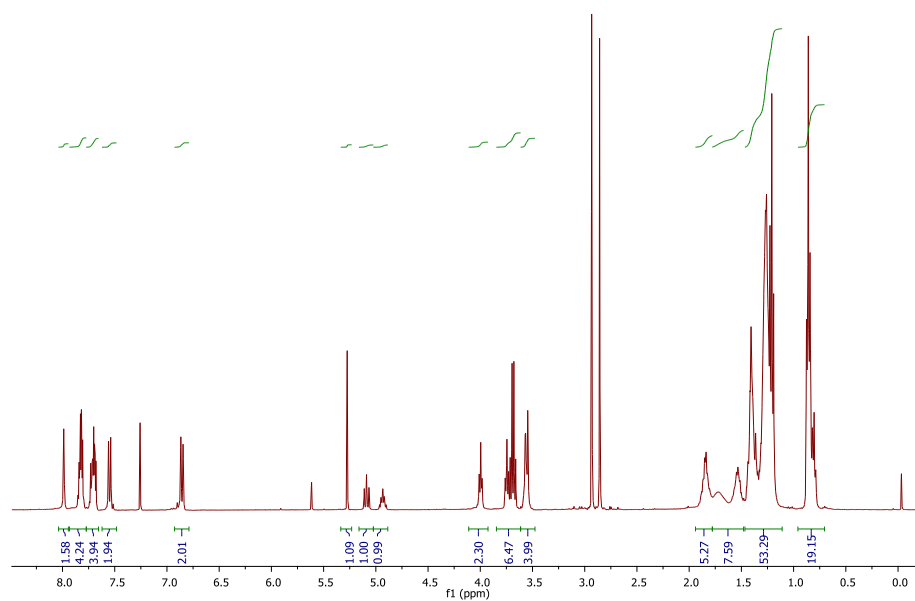


Figura 122: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **26b**.

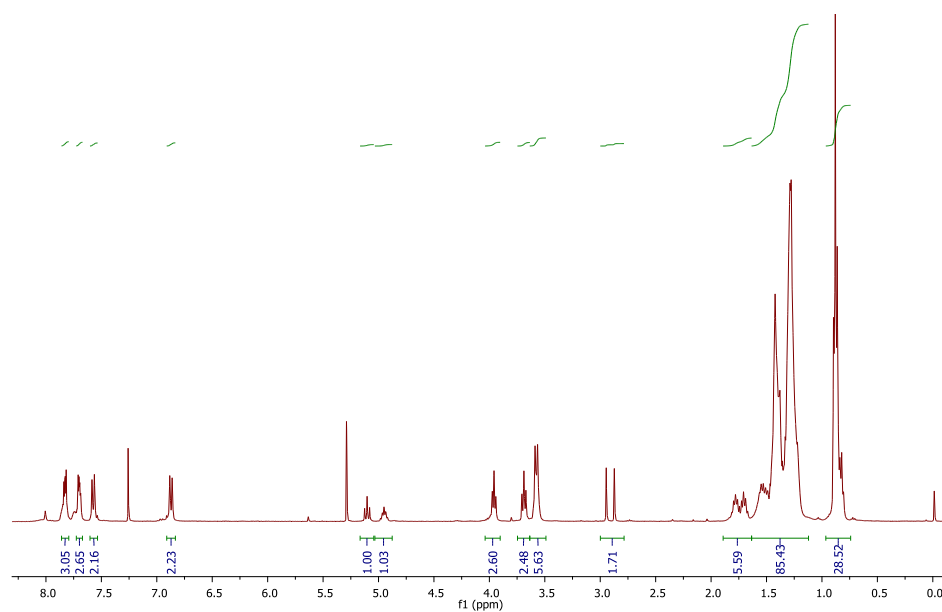


Figura 123: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **26c**.

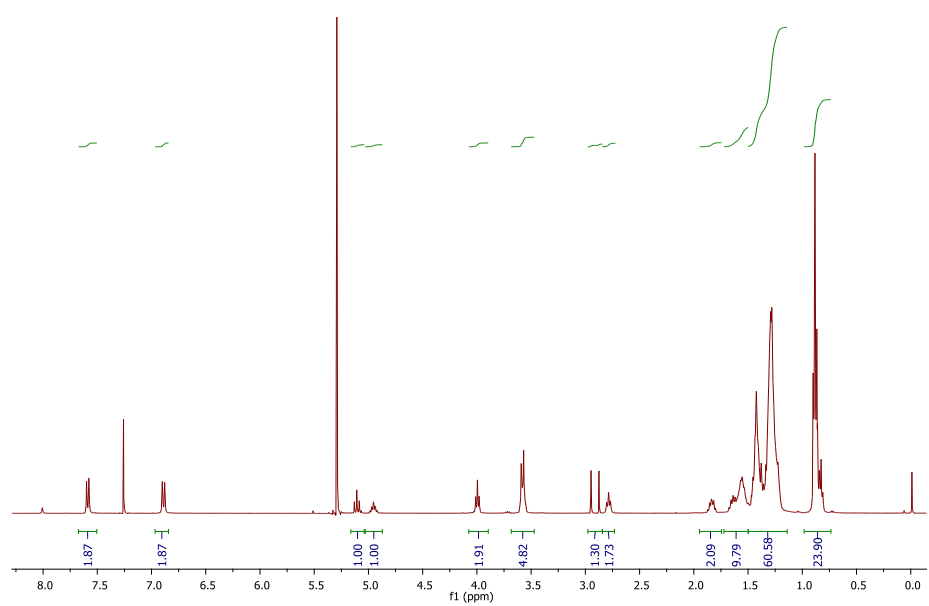


Figura 124: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **27b**.

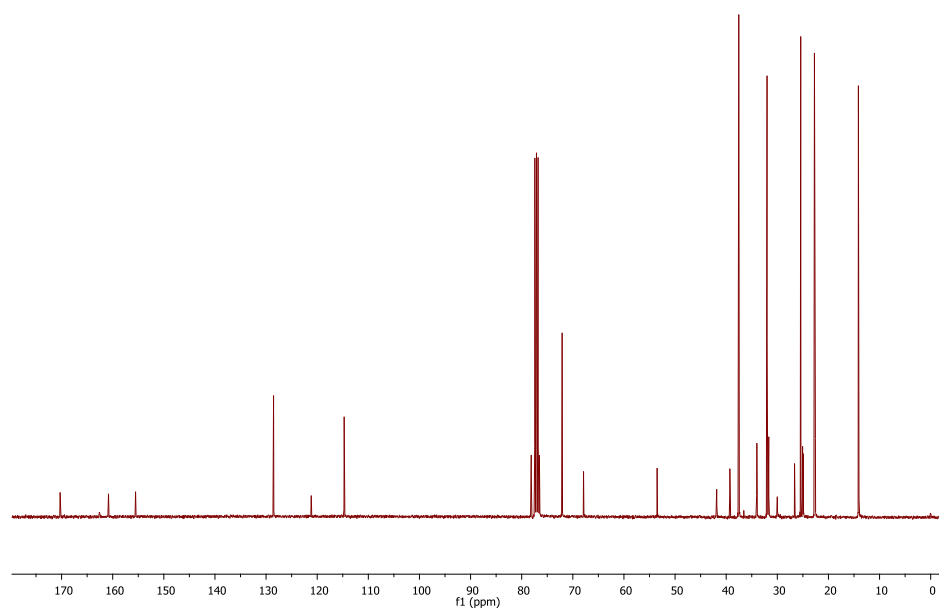


Figura 125: Espectro de ¹³CRMN (CDCl₃, 75 MHz) do composto **27b**.

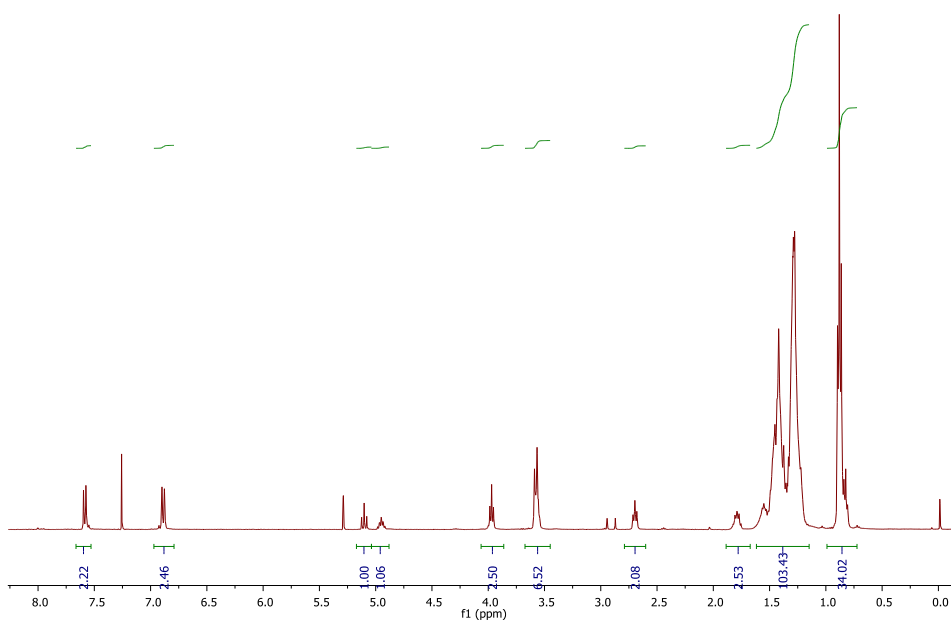


Figura 126: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **27c**.

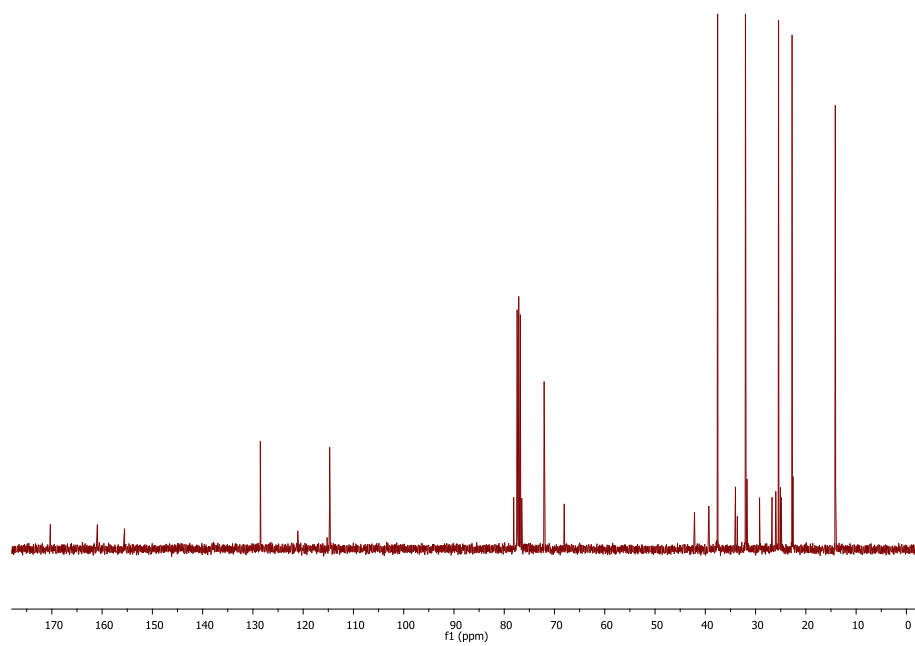


Figura 127: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **27c**.

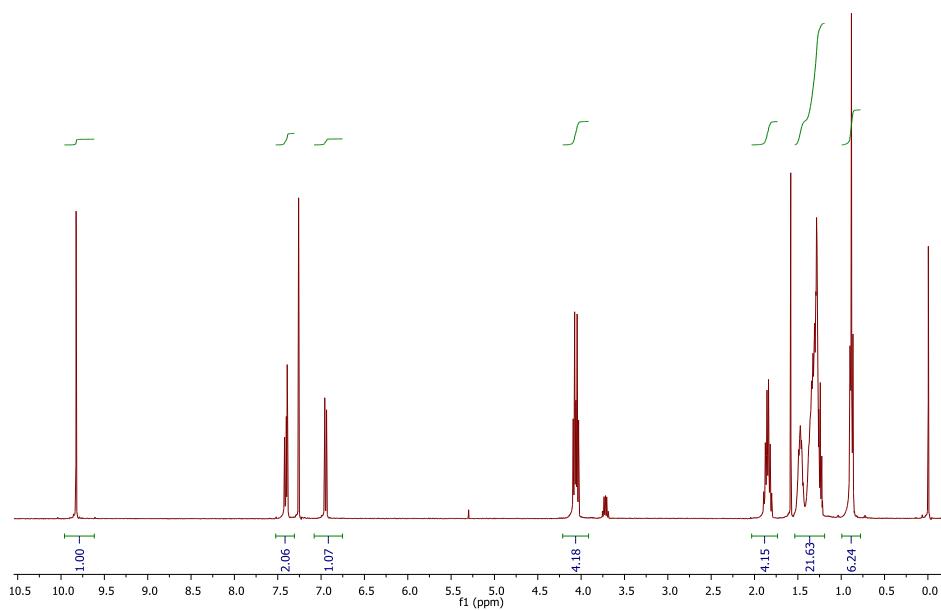


Figura 128: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **30**.

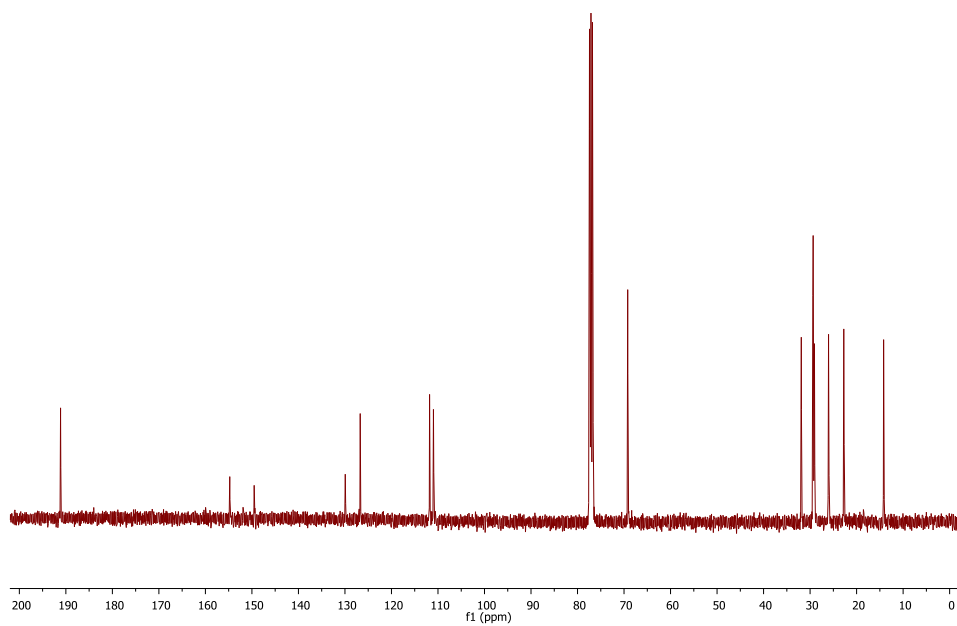


Figura 129: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **30**.

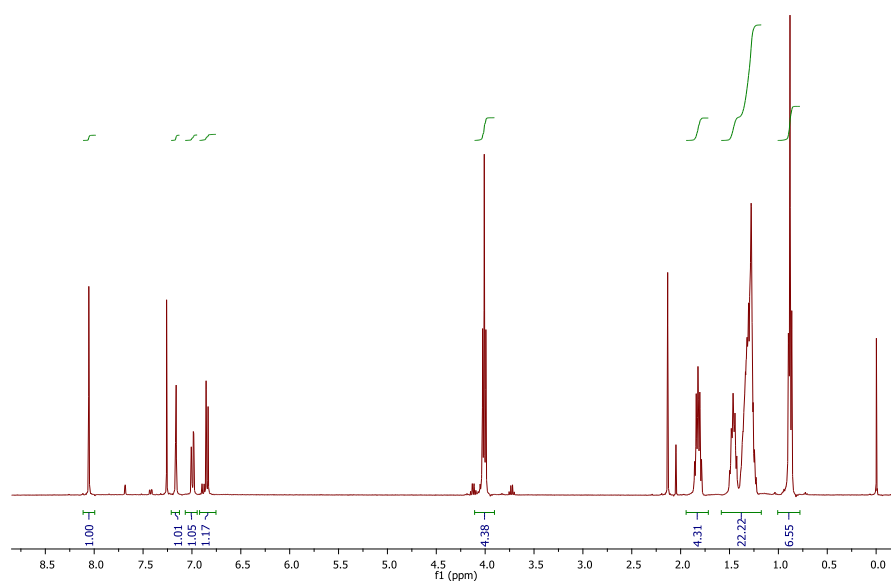


Figura 130: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **31**.

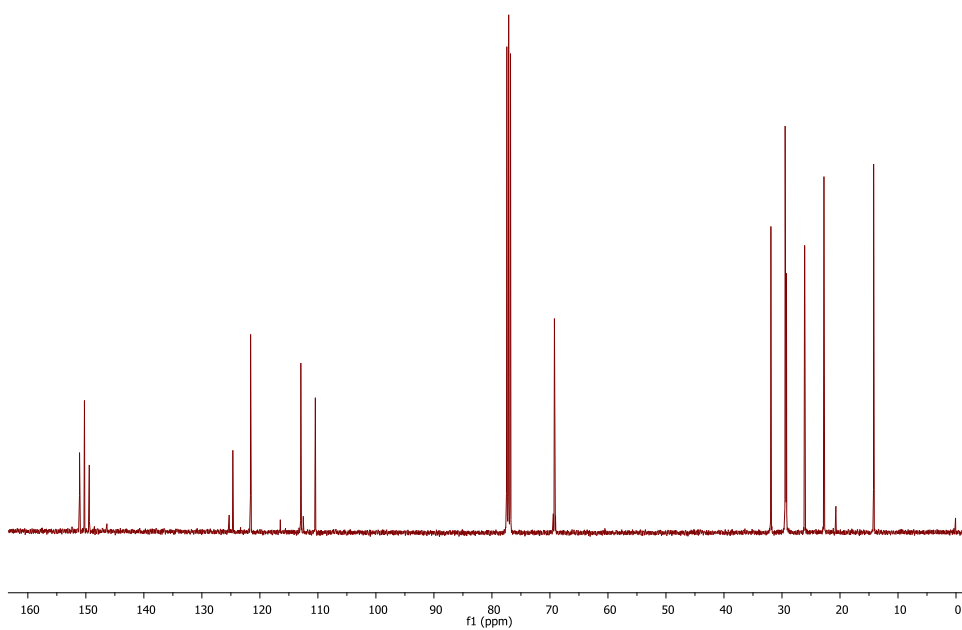


Figura 131: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **31**.

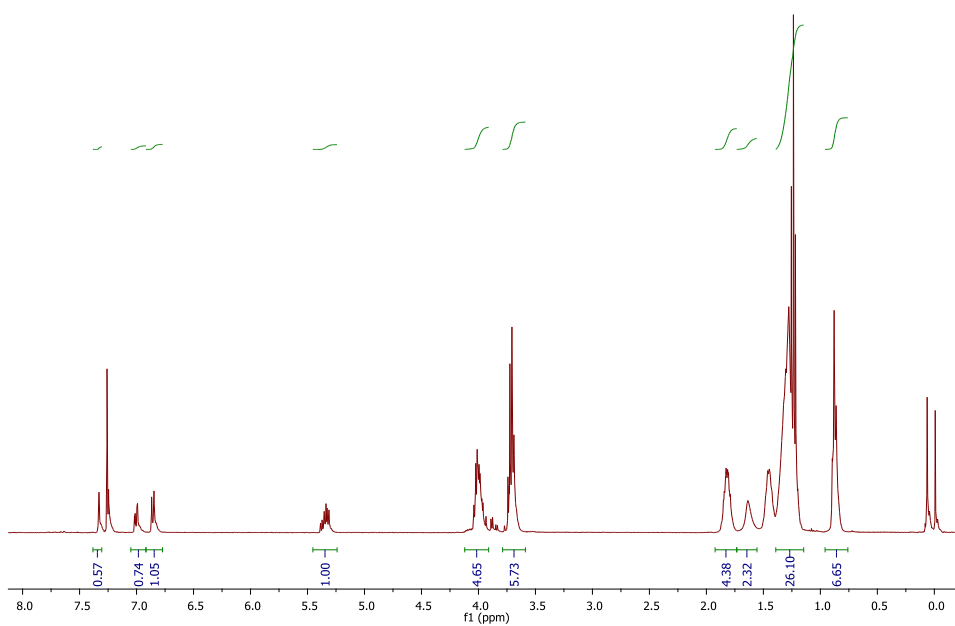


Figura 132: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **33**.

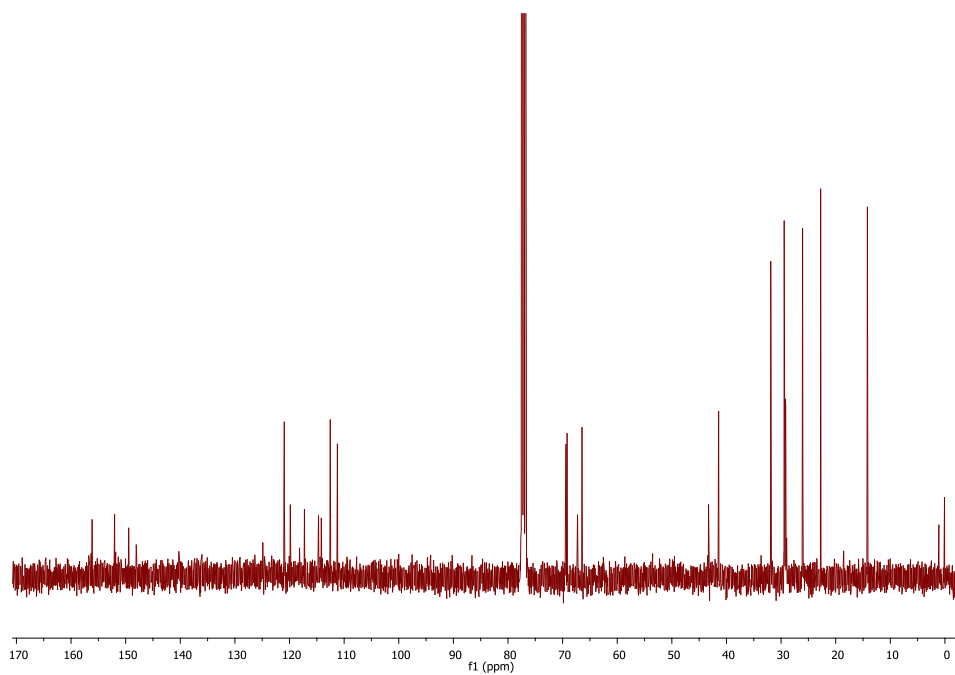


Figura 133: Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) do composto **33**.

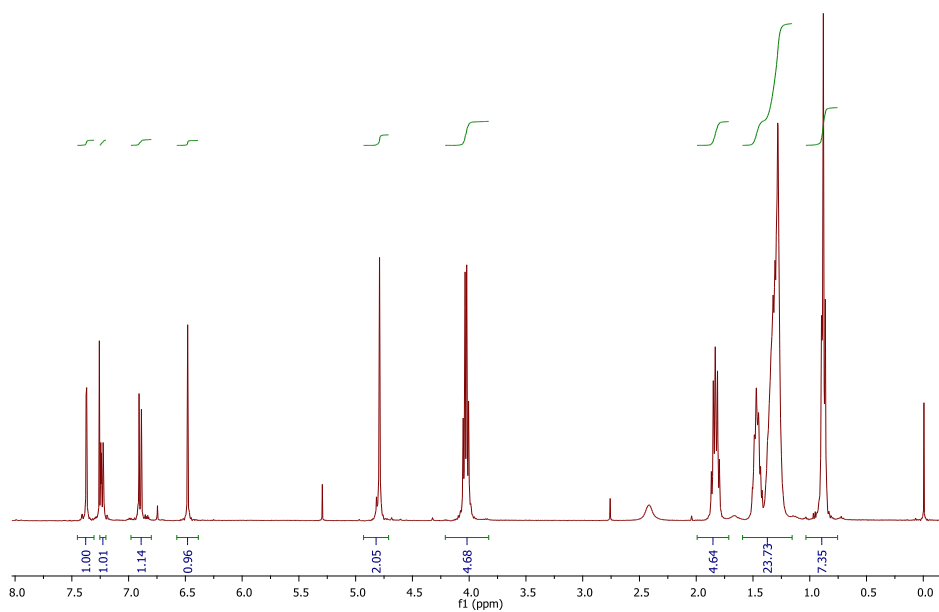


Figura 134: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **37a**.

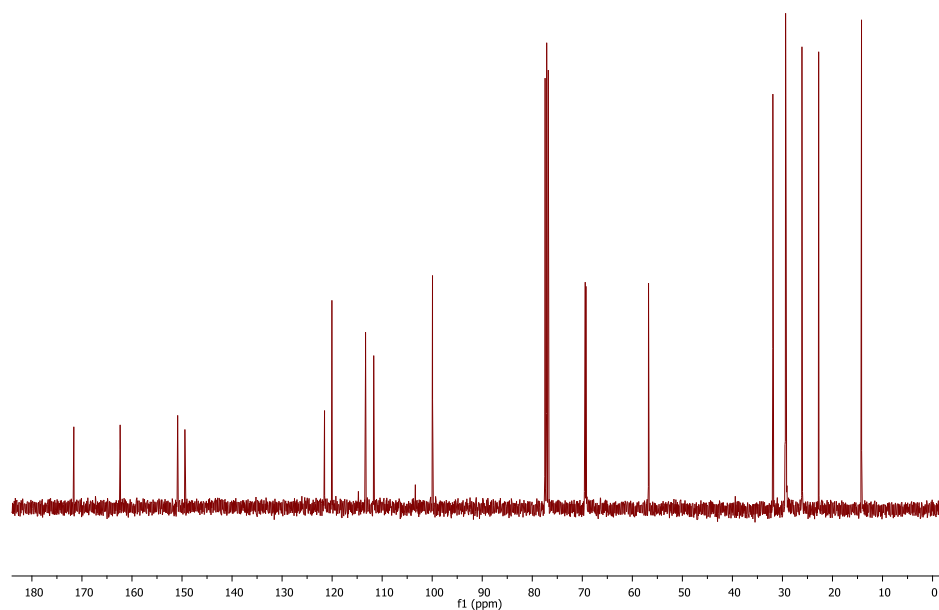


Figura 135: Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) do composto **37a**.

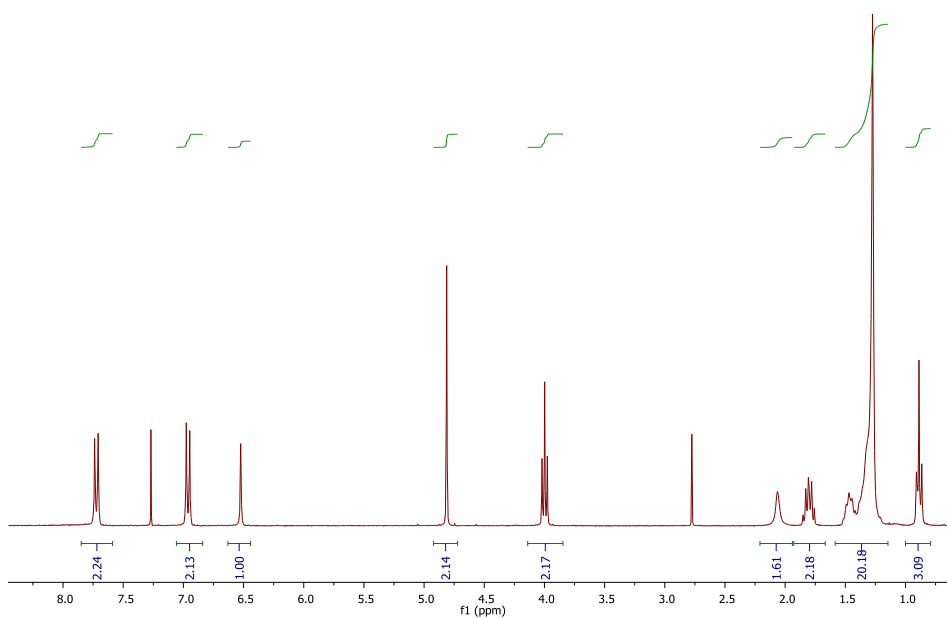


Figura 136: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **37b**.

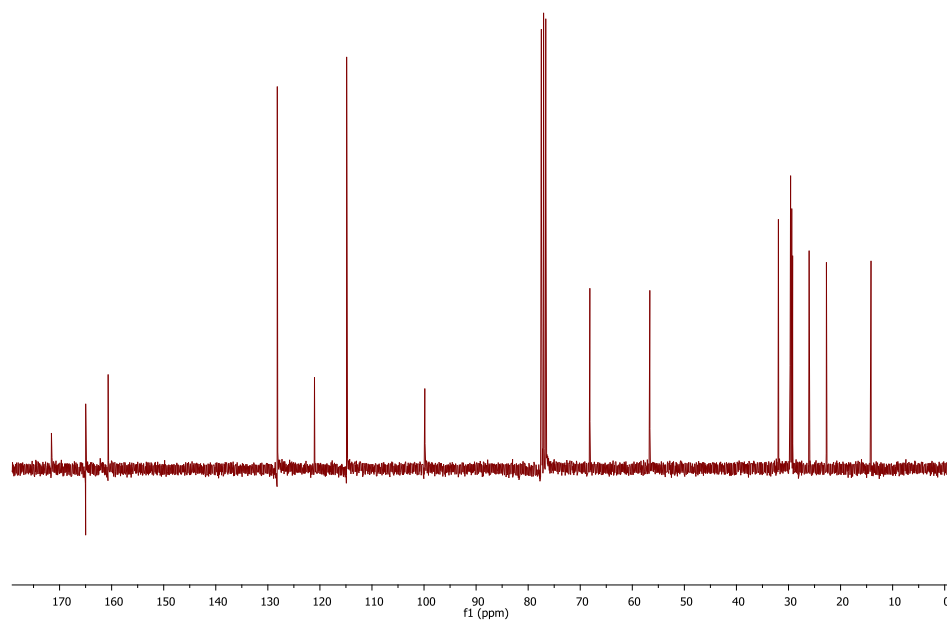


Figura 137: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **37b**.

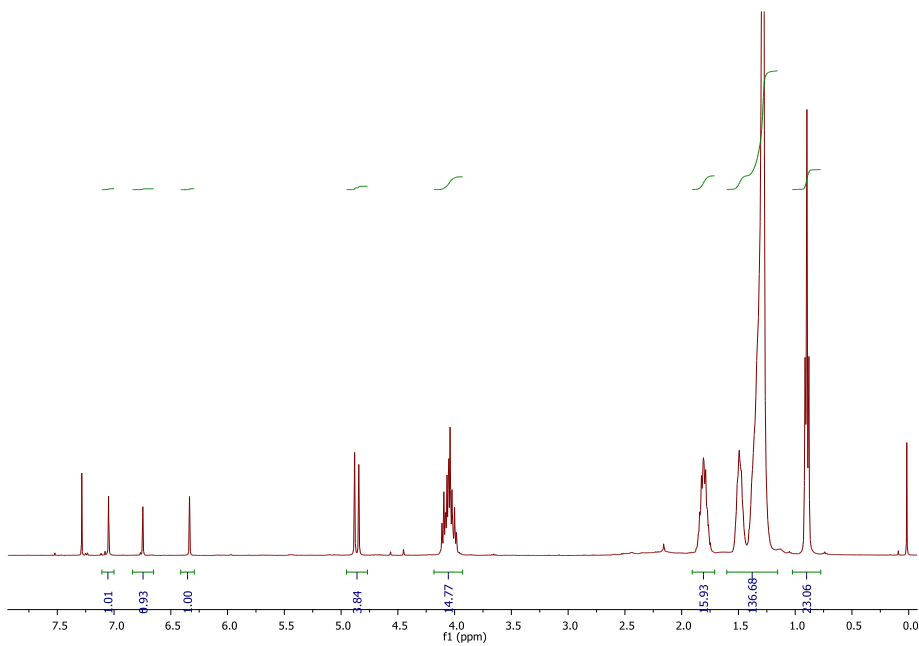


Figura 138: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **37c**.

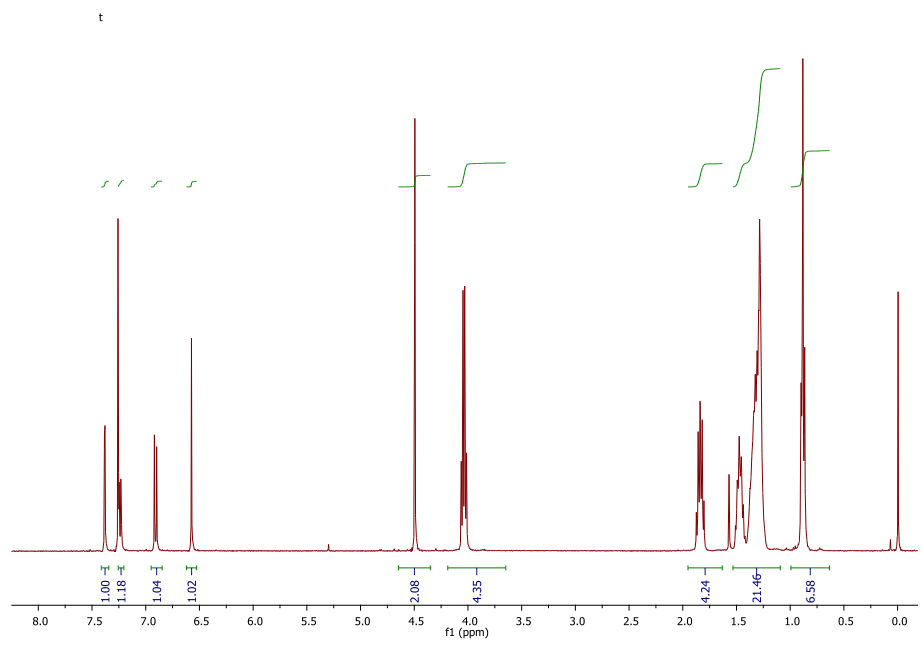


Figura 139: Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **38**.

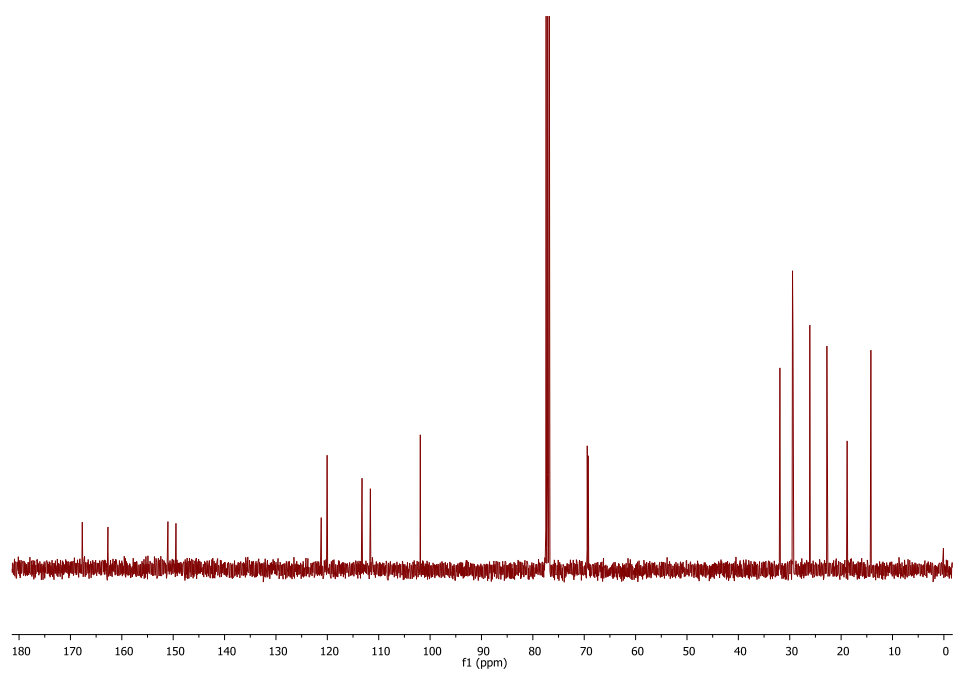


Figura 140: Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **38**.

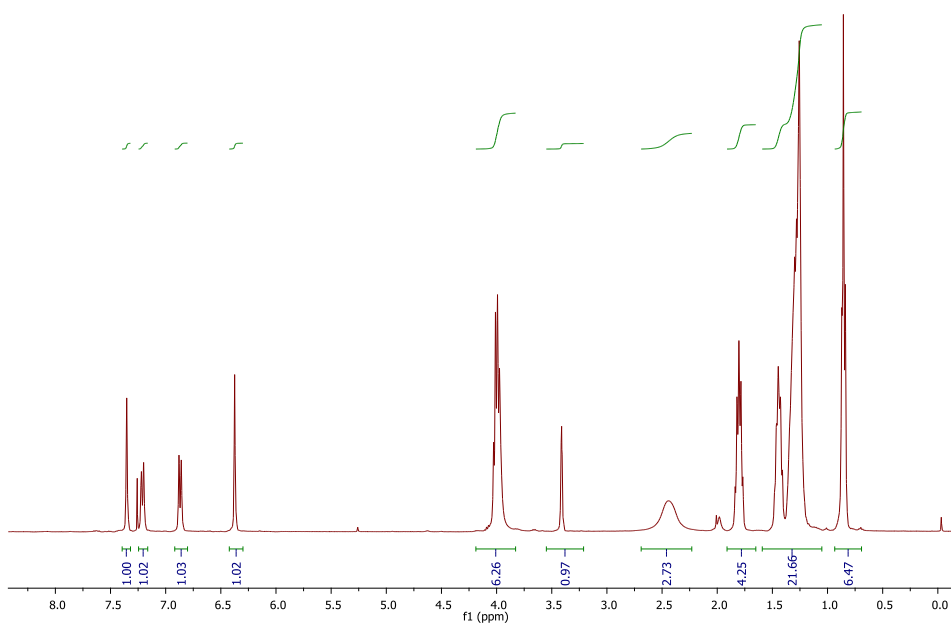


Figura 141: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) do composto **34**.

Sample: G - 237
Size: 9.2000 mg

DSC

File: J:\zdsocg-235
Operator: Dennis
Run Date: 2011-12-09 14:05
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121

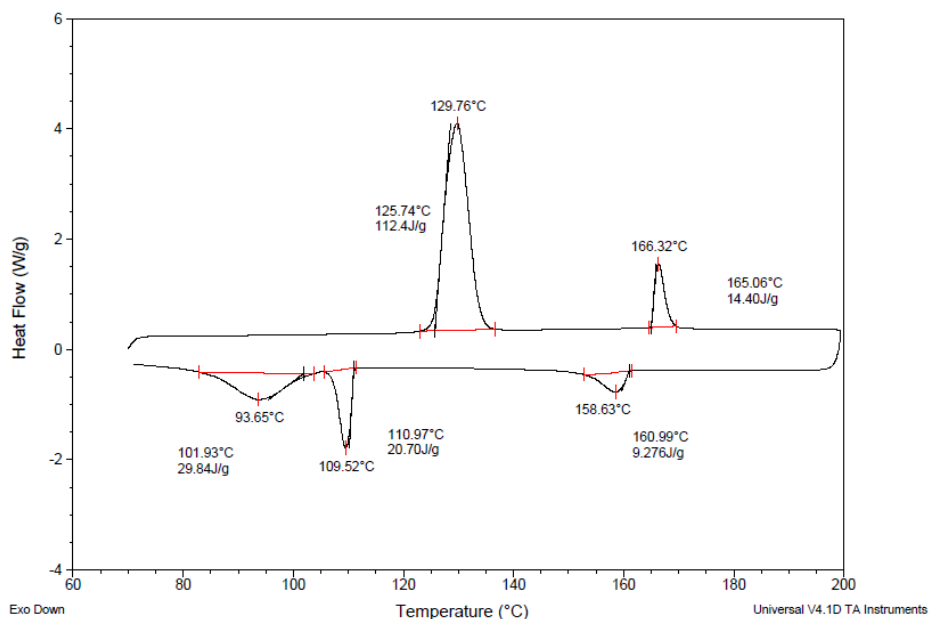


Figura 142: Termograma de DSC do composto 7a.

Sample: G - 264
Size: 7.6000 mg

DSC

File: J:\Analises\DSCs\G - 264.001
Run Date: 2013-02-21 17:56
Instrument: DSC Q20 V24.10 Build 122

Comment: pan: 23,2

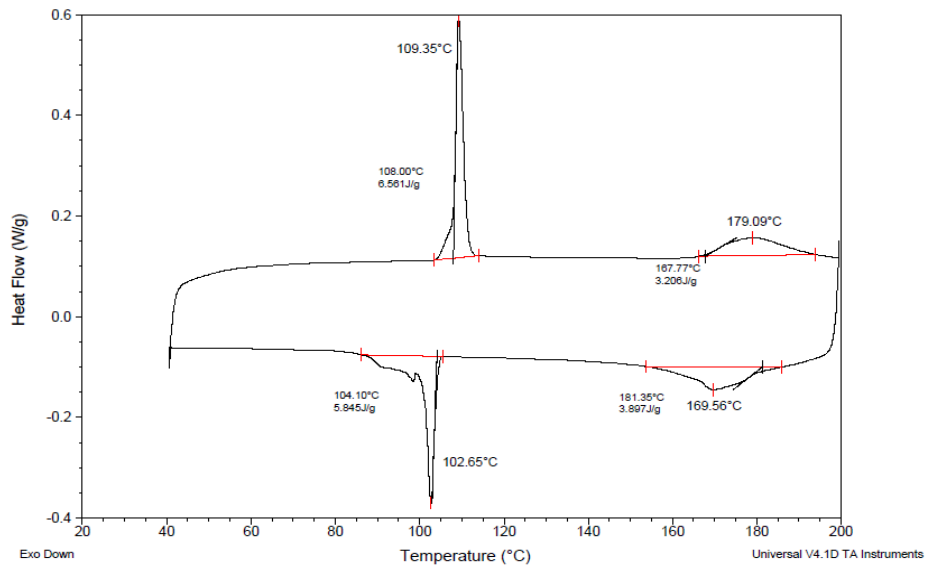


Figura 143: Termograma de DSC do composto 10a.

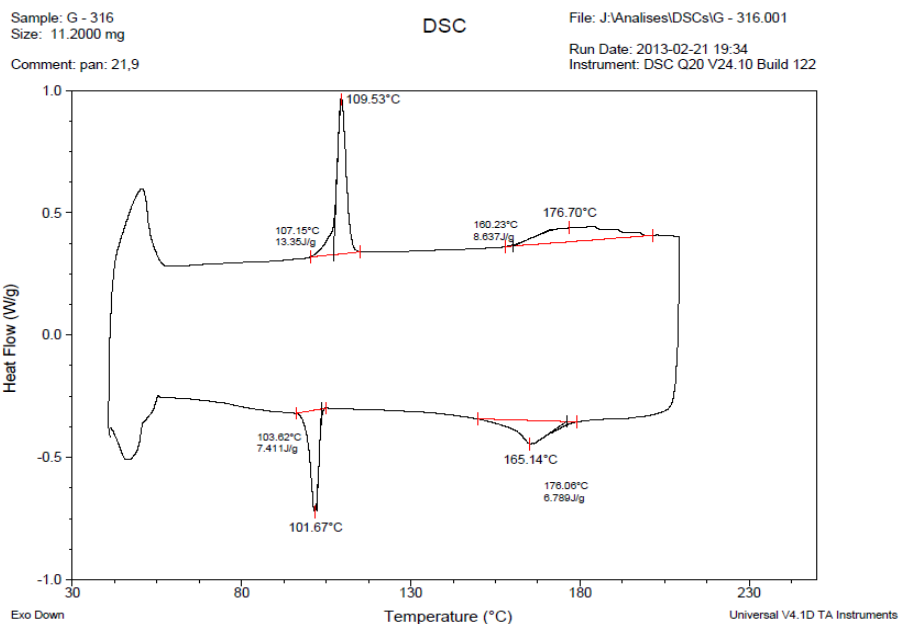


Figura 144: Termograma de DSC do composto **10b**.

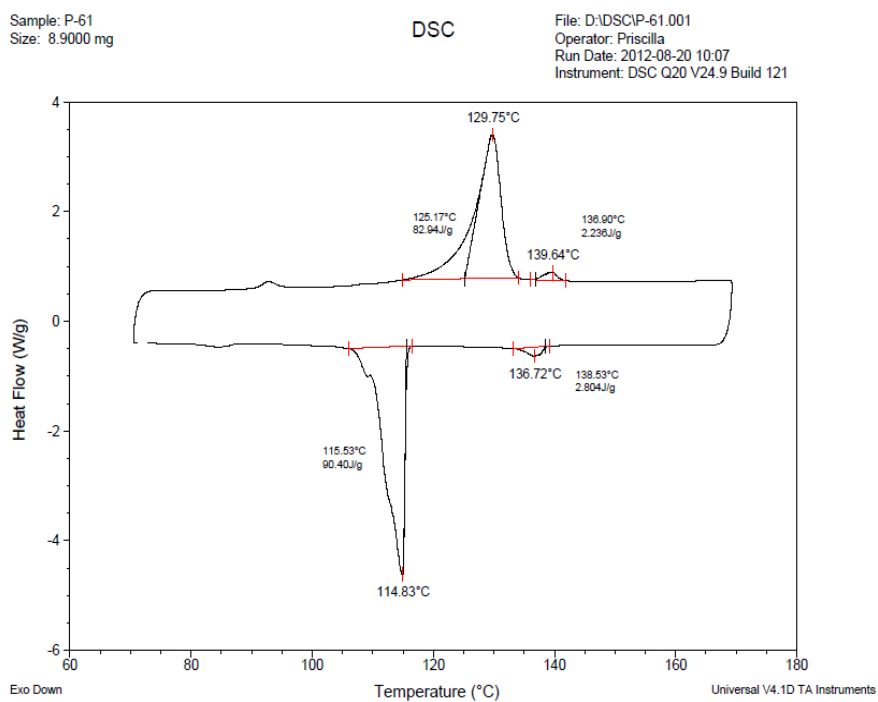


Figura 145: Termograma de DSC do composto **13e**.

Sample: P-62
Size: 7.7000 mg

DSC

File: D:\DSCIP-62.001
Operator: Amanda
Run Date: 2012-08-16 15:13
Instrument: DSC Q20 V24.9 Build 121

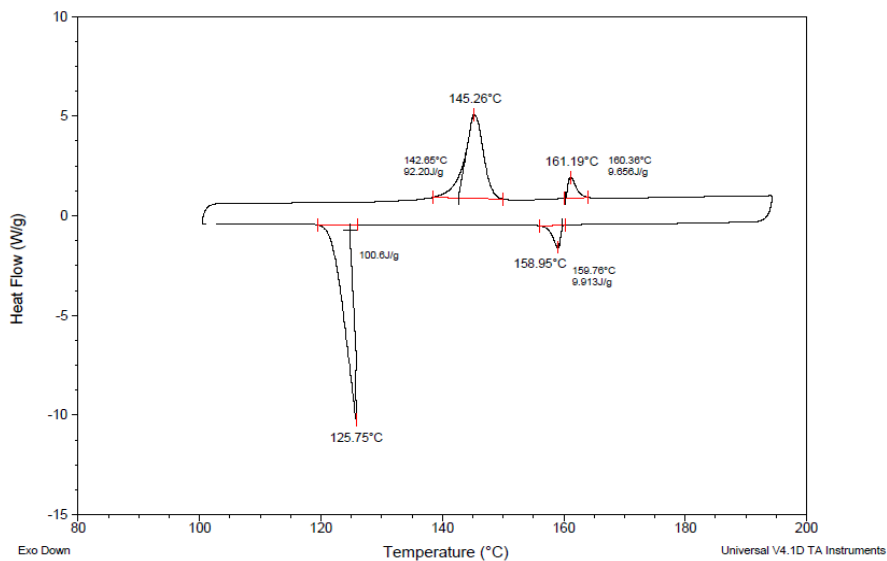


Figura 146: Termograma de DSC do composto 13f.

Sample: G-337
Size: 6.6000 mg

DSC

File: C:\Users\Guilherme\Downloads\G-337.001
Operator: Maria-Júlio
Run Date: 2014-05-20 11:06
Instrument: DSC Q20 V24.10 Build 122

Comment: P10

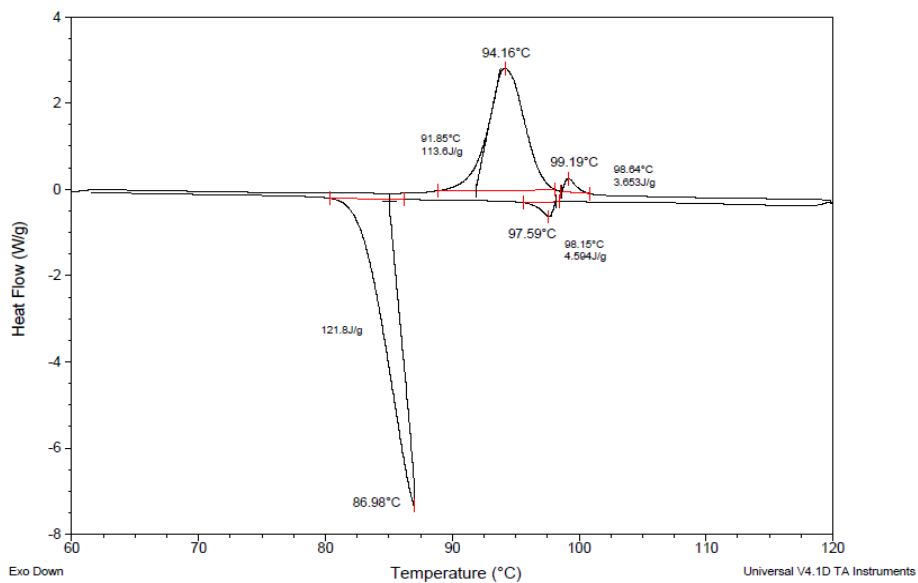


Figura 147: Termograma de DSC do composto 27b.

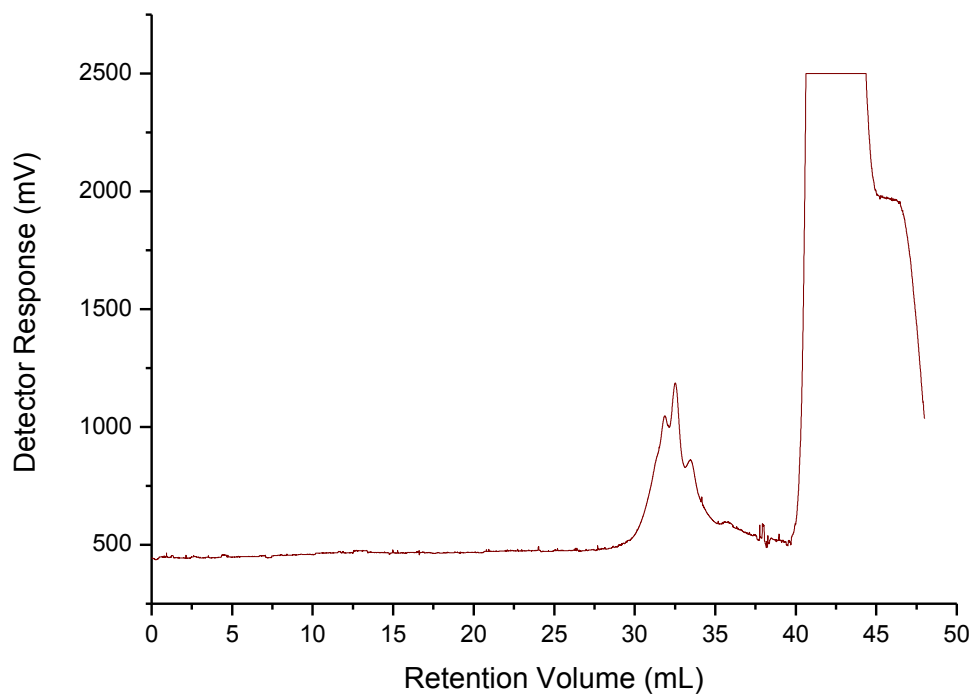


Figura 148: Cromatograma de GPC do composto **10a**.

Tabela 7: Dados do cromatograma de GPC do composto **10a**. Calibração convencional para homopolímeros.

Pico RV (ml)	32,513
Mn (Daltons)	1.247
Mw (Daltons)	2.297
Mz (Daltons)	2.983
Mp (Daltons)	2.267
Mw / Mn	1,842
Mw 10% Low	362
Mw 10% High	4.749
Área RI (mV.ml)	1870,86
Área UV (mV.ml)	0,00

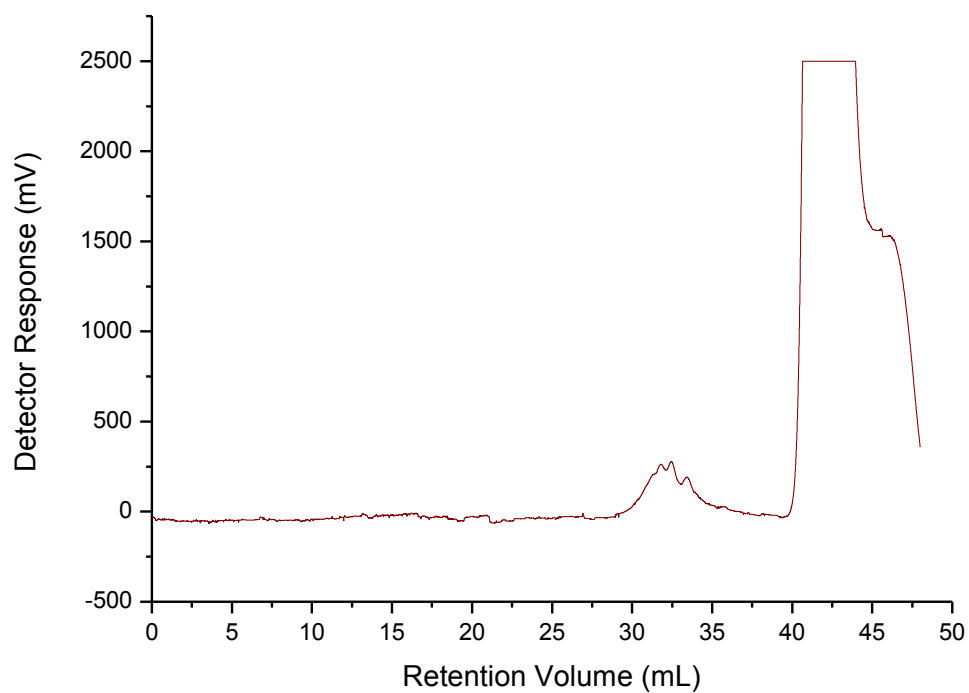


Figura 149: Cromatograma de GPC do composto **10b**.

Tabela 8: Dados do cromatograma de GPC do composto **10b**. Calibração convencional para homopolímeros.

Pico RV (ml)	32,443
Mn (Daltons)	1.469
Mw (Daltons)	2.443
Mz (Daltons)	3.129
Mp (Daltons)	2.328
Mw / Mn	1,663
Mw 10% Low	466
Mw 10% High	4.937
Área RI (mV.ml)	1045,32
Área UV (mV.ml)	0,00

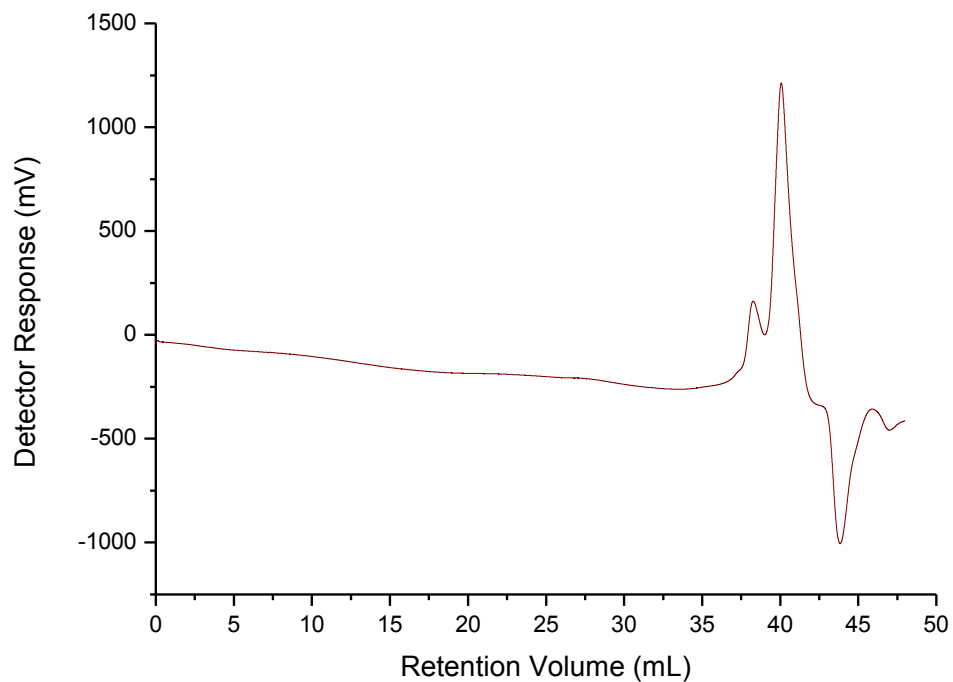


Figura 150: Cromatograma de GPC do composto **10c**.

Tabela 9: Dados do cromatograma de GPC do composto **10c**. Calibração convencional para homopolímeros.

Pico RV (ml)	38,267	40,063
Mn (Daltons)	1.053	350
Mw (Daltons)	1.306	383
Mz (Daltons)	1.898	414
Mp (Daltons)	940	401
Mw / Mn	1,239	1,093
Mw 10% Low	706	208
Mw 10% High	3.498	588
Área RI (mV.ml)	684,72	2.068,06
Área UV (mV.ml)	0,00	0,00

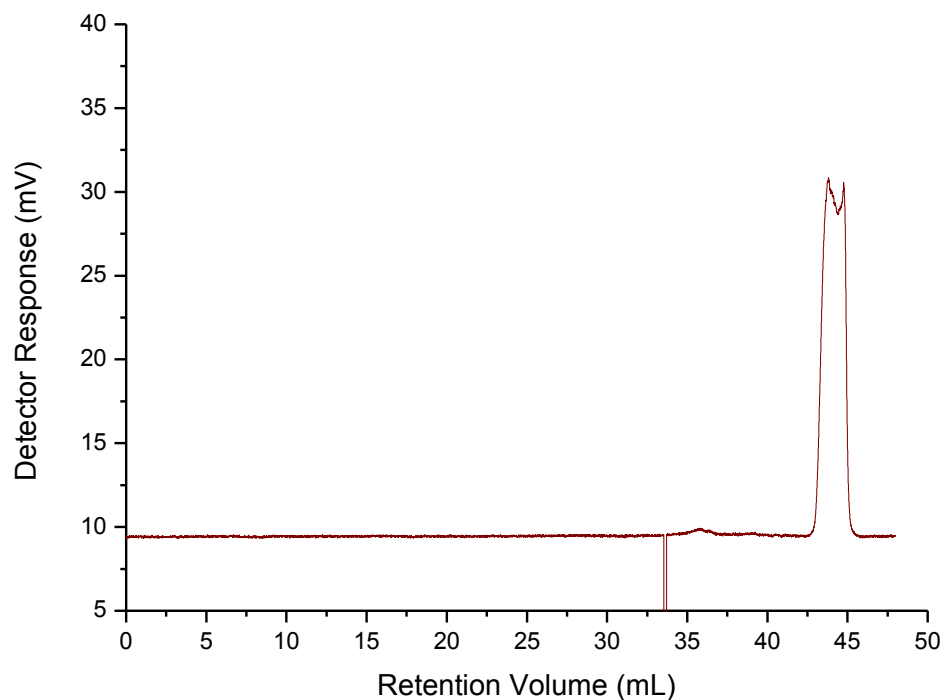


Figura 151: Cromatograma de GPC do composto **10d**.

Tabela 10: Dados do cromatograma de GPC do composto **10d**. Calibração convencional para homopolímeros.

Pico RV (ml)	35,797
Mn (Daltons)	2.564
Mw (Daltons)	2.711
Mz (Daltons)	2.872
Mp (Daltons)	2.858
Mw / Mn	1,057
Mw 10% Low	1.811
Mw 10% High	5.161
Área RI (mV.ml)	0,52
Área UV (mV.ml)	0,00

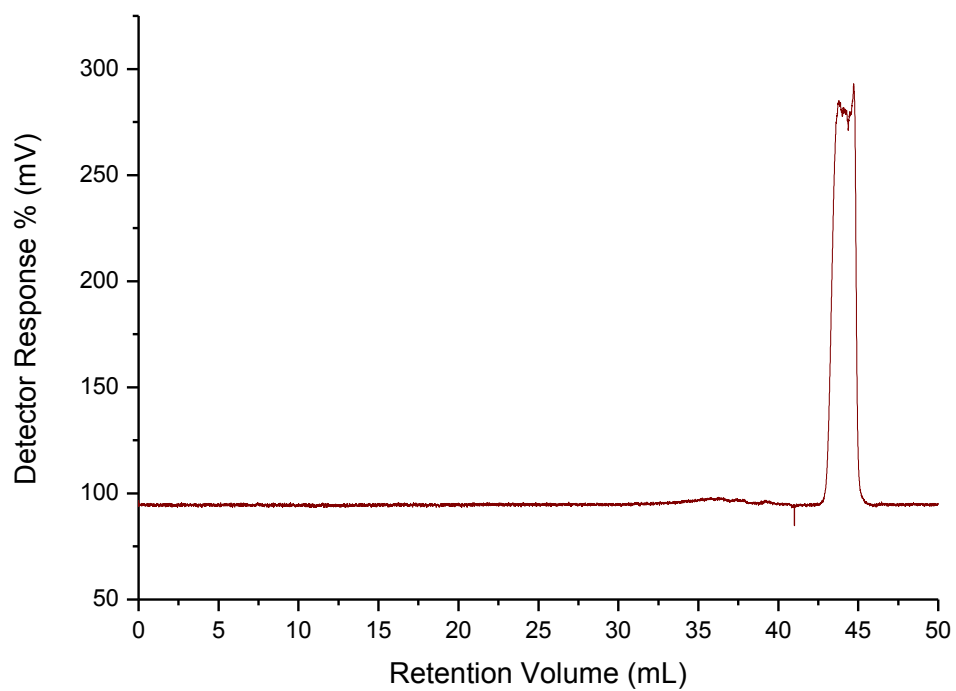


Figura 152: Cromatograma de GPC do composto **10e**.

Tabela 11: Dados do cromatograma de GPC do composto **10e**. Calibração convencional para homopolímeros.

Pico RV (ml)	36,260
Mn (Daltons)	4.708
Mw (Daltons)	10.470
Mz (Daltons)	13.305
Mp (Daltons)	2.304
Mw / Mn	2,224
Mw 10% Low	398
Mw 10% High	12.339
Área RI (mV.ml)	1,40
Área UV (mV.ml)	0,00