

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA



LUMA FRITSCH

**SÍNTESE DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DE BASE DE
SCHIFF COM NÚCLEO ISOXAZOLINA/ISOXAZOL**

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Julho de 2015.

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

LUMA FRITSCH

**SÍNTESE DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DE BASE DE
SCHIFF COM NÚCLEO ISOXAZOLINA/ISOXAZOL**

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

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

Orientador

Porto Alegre, Julho de 2015.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2013 e julho de 2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Aloir Antonio Merlo. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Helio Bonacorso



Prof^a. Dr^a. Fernanda Poletto



Prof. Dr. Fabiano S. Rodembusch



Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo.

À minha família.



(Calvin & Hobbes)

AGRADECIMENTOS

Com o passar do tempo a gente descobre que não somos nada sem ninguém e que não fazemos nada sem a ajuda dos outros. Dessa forma, gostaria de agradecer a todos que de forma direta ou indireta me auxiliaram no desenvolvimento do meu mestrado.

Ao meu orientador Aloir, por ter me recebido de braços abertos, mesmo não me conhecendo. Por todas as suas contribuições, discussões e ensinamentos. Por ser tão companheiro dos seus alunos e ao mesmo tempo um exemplo de profissional.

Aos meus colegas de trabalho e amigos do Laboratório de Síntese Orgânica e Materiais Inteligentes (LaSOMI) Aline, Sérgio, Doug, Duda, Gabriel, Carol e, em especial ao Eric, à Luana e à Rafaela que estiveram sempre presentes desde o início do meu mestrado até o finalzinho, por todo o companheirismo, auxílio, aprendizado sobre química, sobre cristais líquidos e sobre assuntos dos mais variados. Um agradecimento em especial à Jacque, que me recebeu no primeiro dia e sempre foi companheira, principalmente nos cafés às 7h30. Meus dias foram sempre mais animados por fazer parte do K202.

Aos ex-colegas e vizinhos, que hoje fazem parte do LaMOCA 302, mas que frequentam diariamente o laboratório, seja para uma xícara de café, pra utilizar a chave do RMN ou pra pedir um reagente emprestado. Em especial a Mari, que foi minha colega de bancada e me indicou o meu orientador. À todos os outros colegas de corredor do K2, por empréstimos de equipamentos ou reagentes. À diversos colegas e aos técnicos do departamento de orgânica do E2, por diversas ajudas e por vários almoços juntos. Ao meu amigo Luis André, que me acompanha desde a graduação.

À todos os professores do PPGQ-UFRGS, pelos seus ensinamentos e por fazerem parte da minha formação. Em especial à Angélica Venturini Moro, que me orientou em meu estágio docente, por todos os conselhos e pela disponibilidade. À CAPES, pela bolsa de estudos fornecida.

À todos os técnicos do IQ-UFRGS. À Joyce Cristina Espíndola e aos bolsistas Alessandro e Giovanni, por diversas análises de RMN. À Fabiana Grosser, pelas análises de FT-IR. Ao Paulo Roberto Wildner Brenner, pelas análises de CHN. Ao Júlio Vaghetti e ao bolsista Rafael, pelas análises térmicas de DSC. Além disso, ao professor Francisco Paulo dos Santos por ter me ensinado a utilizar o equipamento de RMN. E ao técnico Mauro Dartora, por ter me ensinado a utilizar o CG-EM e o EM.

Aos meus pais Guilherme e Rejane, que desde pequena me incentivaram a estudar, sem isso eu jamais seria quem sou hoje. À minha irmã Bruna, que sempre foi um exemplo, e foi quem me guiou para esse mundo da química. Obrigada aos três por todo o apoio, compreensão e incentivos.

Ao Rubens, que compartilha comigo diariamente todos os acertos e erros, todas as vitórias e derrotas, todos os desafios superados. Obrigada por me ajudar desde a preparação para a prova de seleção, até os últimos detalhes da dissertação.

À todos, muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ESQUEMAS	XIV
ABREVIATURAS	XV
RESUMO.....	XVI
ABSTRACT.....	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. HISTÓRICO E EVOLUÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.....	2
2.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	5
2.3. ÍNDICE DE REFRAÇÃO	11
2.4. MESOFASE NEMÁTICA.....	13
2.5. MESOFASE ESMÉTICO A	18
2.6. MESOFASE ESMÉTICO C.....	20
2.7. SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS	22
2.8. SÍNTESE DE ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS	23
2.9. SÍNTESE DE BASES DE SCHIFF	26
3. OBJETIVOS	29
3.1. OBJETIVO GERAL	29
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1. ESTRATÉGIA DE SÍNTESE	30
4.2. SÍNTESE DA <i>p</i> -NITROBENZALDEÍDOXIMA.....	31
4.3. SÍNTESE DAS ISOXAZOLINAS	34
4.4. SÍNTESE DOS ISOXAZÓIS.....	38
4.5. PREPARAÇÃO DAS ISOXAZOLINAS 4h-i E DOS ISOXAZÓIS 6h-i	40
4.5.1 Reação de desproteção.....	41
4.5.2 Reação de alquilação	43
4.6. SÍNTESE DAS AMINAS.....	45
4.7. PREPARAÇÃO DOS ALDEÍDOS 1c-f	48
4.8. SÍNTESE DAS BASES DE SCHIFF.....	49
4.8.1 Instabilidade química do grupo imina.....	53

4.9	COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPOSTOS FINAIS.....	56
4.9.1	Bases de Schiff com núcleo isoxazolina e substituinte metila...	57
4.9.2	Bases de Schiff com núcleo isoxazolina e substituinte cloro	60
4.9.3	Bases de Schiff com núcleo isoxazolina e substituinte bromo..	61
4.9.4	Bases de Schiff com núcleo isoxazolina não substituído	62
4.9.5	Bases de Schiff com núcleo isoxazolina e substituinte n-butiloxila.....	63
4.9.6	Bases de Schiff com núcleo isoxazolina e substituinte 2-etilxiloxila	65
4.9.7	Bases de Schiff com núcleo isoxazol e substituinte metila.....	66
4.9.8	Bases de Schiff com núcleo isoxazol e substituinte cloro	68
4.9.9	Bases de Schiff com núcleo isoxazol e substituinte bromo.....	69
4.9.10	Bases de Schiff com núcleo isoxazol não substituído.....	70
4.9.11	Bases de Schiff com núcleo isoxazol e substituinte n-butiloxila	71
4.9.12	Bases de Schiff com núcleo isoxazol e substituinte 2-etilxiloxila	72
4.9.13	Relação dos substituintes com as mesofases.....	73
4.9.14	Relação entre os núcleos isoxazolina e isoxazol	75
5.	CONCLUSÃO.....	77
6.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	79
6.1	SÍNTESE DA <i>p</i> -NITRO OXIMA.....	80
6.2	SÍNTESE DAS ISOXAZOLINAS	80
6.2.1	Desproteção do grupo hidroxila.....	82
6.2.2	Reação de alquilação	83
6.3	SÍNTESE DOS ISOXAZÓIS.....	84
6.3.1	Desproteção do grupo hidroxila.....	85
6.3.2	Reação de alquilação	85
6.4	SÍNTESE DAS AMINAS.....	86
6.5	PREPARAÇÃO DOS ALDEÍDOS	89
6.6	SÍNTESE DAS BASES DE SCHIFF.....	90
7	BIBLIOGRAFIA.....	105
8.	ANEXOS.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Benzoato de Colesterila.	2
Figura 2. O primeiro relógio digital.....	4
Figura 3. Estruturas do MBBA, EBBA e BBBA (de cima para baixo).	4
Figura 4. Mecanismo de funcionamento dos <i>displays</i> com TN (Extraído do artigo (10)).....	5
Figura 5. Processo de mudança de fase em cristais líquidos termotrópicos.	6
Figura 6. Exemplos de moléculas liotrópicas. À esquerda uma camada lamelar e á direita uma micela.	6
Figura 7. Imagem de microscopia óptica de DNA ($350\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ em solução de acetato de amônia 0,25M), com evolução de mesofase do tipo esmética (13)..	7
Figura 8. Estrutura colunar formada por moléculas discóticas.	8
Figura 9. À esquerda, estrutura da mesofase Nemática quiral (N^*). À direita, estrutura da mesofase esmética C quiral (SmC^*).	9
Figura 10. Estruturas calamíticas e discóticas, respectivamente.	9
Figura 11. Diferentes estruturas não convencionais de cristais líquidos.	10
Figura 12. Moléculas do tipo (a) opticamente positiva e opticamente negativa. (b) Modo de propagação da luz em uma molécula com dupla refração.....	12
Figura 13. Deformações elásticas da mesofase nemática.	14
Figura 14. Possíveis defeitos na superfície de uma gota nemática (21).	14
Figura 15. Magnitude e sinal das disclinações presentes na mesofase nemática.....	15
Figura 16. Processo de Volterra aplicado a um líquido nemático (Extraído do livro Handbook of Liquid Crystals (24)).	16
Figura 17. Textura Schlieren nemática do composto MBBA (Extraído do artigo (25)).....	17
Figura 18. Textura homeotrópica de esmético A (esquerda) e sua representação (meio). Representação da textura homeotrópica com gotas em gradiente (direita).	18
Figura 19. Representações do ciclídeo de Dupin e como as camadas se formam (26).....	19
Figura 20. Textura focal cônica da mesofase esmético A do TBDA (Extraído do artigo (26)).....	20

Figura 21. Textura schlieren da mesofase esmétrico C (24).	21
Figura 22. Texturas de leque para SmA (esquerda) e leque quebrado para SmC (direita) (24).....	21
Figura 23. Componentes para a formação de um cristal líquido.	23
Figura 24. Séries apresentadas por Soo-Min e colaboradores.....	27
Figura 25. Base de Schiff com estrutura banana extraído do artigo de Scutaru e colaboradores (37),	28
Figura 26. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) da <i>p</i> -nitrobenzaldeidoxima.	33
Figura 27. Efeito de blindagem do par de elétrons do nitrogênio na molécula.	33
Figura 28. Interação orbitalar levando à formação dos isômeros 3,5 ou 3,4-dissubstituídos.....	36
Figura 29. Deslocamentos químicos para os hidrogênios diastereotópicos nos anéis 3,5 e 3,4-dissubstituídos, respectivamente.....	37
Figura 30. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 4f	37
Figura 31. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 6c	39
Figura 32. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 6c	40
Figura 33. Espectro de RMN de ^1H (Acetona- d^6 , 300 MHz) dos compostos 4g e 6g , respectivamente.....	43
Figura 34. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 4i	45
Figura 35. Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) dos compostos 7d' (em azul) e 6d (em vermelho).	48
Figura 36. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8e8	52
Figura 37. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8h'8	53
Figura 38. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8c'10 parcialmente hidrolisado.	54
Figura 39. Hidrólise do composto 8e6 (CDCl_3 , 300 MHz) após 8 e 16 dias. ...	55
Figura 40. Hidrólise do composto 8e'6 (CDCl_3 , 300 MHz) após 8 e 16 dias. ..	56
Figura 41. Texturas homeotrópicas observadas no composto 8c6 em (a) 159°C e (b) 135°C.....	58
Figura 42. Termograma de DSC do composto 8c8 (3° e 4° ciclos).....	59
Figura 43. Texturas observadas para os compostos 8c10 (esquerda) e 8c12 (direita).	59
Figura 44. Termograma de DSC dos compostos 8d (3° e 4° ciclos).	60

Figura 45. Textura focal cônica encontrada no composto 8d8	61
Figura 46. Termograma de DSC para os compostos 8e (3° e 4° ciclos).	62
Figura 47. Termograma de DSC do composto 8f6 (3° e 4° ciclos).....	63
Figura 48. Textura planar (esquerda) do composto 8h6 e schlieren (direita) do composto 8h8	64
Figura 49. Texturas observadas para o composto 8h6 a 150°C.	65
Figura 50. Textura observada para o composto 8i12	66
Figura 51. Texturas observadas para o composto 8c'10 nas temperaturas (esquerda) 140°C e (direita) 250°C.	67
Figura 52. Texturas observadas para o composto 8c'12 nas temperaturas (esquerda) 178°C e (direita) 250°C.	67
Figura 53. Termograma de DSC do composto 8d'6 (1° e 2° ciclos).....	69
Figura 54. Termograma de DSC do composto 8e'6 (1° e 2° ciclos).....	70
Figura 55. Texturas nemáticas planares observadas para os compostos (esquerda) 8f'8 e (direita) 8f'12	71
Figura 56. À esquerda, transição do isotrópico para nemático no composto 8i'6 . À direita, mesofase esmética C do composto 8i'8	72
Figura 57. Comportamento de moléculas calamíticas na mesofase nemática.	73
Figura 58. Comportamento das moléculas frente aos polos com cargas formados.	74
Figura 59. Empacotamento para uma molécula com substituinte alcóxila.	74
Figura 60. Diferenças de transição de fase entre compostos isoxazolínicos e isoxazólicos.	75
Figura 61. Extensão da conjugação nos compostos finais.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Compostos sintetizados por Huang e colaboradores.....	27
Tabela 2. Rendimentos da reação de formação das bases de Schiff.	50
Tabela 3. Transições térmicas dos compostos 8c6 , 8c8 , 8c10 e 8c12	57
Tabela 4. Transições térmicas dos compostos 8d6 , 8d8 , 8d10 e 8d12	60
Tabela 5. Transições térmicas dos compostos 8e6 , 8e8 , 8e10 e 8e12	61
Tabela 6. Transições térmicas dos compostos 8f6 , 8f8 , 8f10 e 8f12	63
Tabela 7. Transições térmicas dos compostos 8h6 , 8h8 , 8h10 e 8h12	64
Tabela 8. Transições térmicas dos compostos 8i6 , 8i8 , 8i10 e 8i12	65
Tabela 9. Transições térmicas dos compostos 8c'6 , 8c'8 , 8c'10 e 8c'12	66
Tabela 10. Transições térmicas dos compostos 8d'6 , 8d'8 , 8d'10 e 8d'12	68
Tabela 11. Transições térmicas dos compostos 8e'6 , 8e'8 , 8e'10 e 8e'12	69
Tabela 12. Transições térmicas dos compostos 8f'6 , 8f'8 , 8f'10 e 8f'12	71
Tabela 13. Transições térmicas dos compostos 8h'6 e 8h'8	71
Tabela 14. Transições térmicas dos compostos 8i'6 e 8i'8	72

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Cicloadição extraída do artigo de Kukazawa e colaboradores (33).	24
Esquema 2. Rota sintética extraída do artigo de Meng e colaboradores (34).	25
Esquema 3. Rota sintética extraída do artigo de Kauhanka e colaboradores (35).....	25
Esquema 4. Rota sintética geral para obtenção dos produtos desejados.	31
Esquema 5. Mecanismo de formação da oxima 2	32
Esquema 6. Reação geral para a síntese das isoxazolinias.	34
Esquema 7. Mecanismo de formação do óxido de nitrila.	35
Esquema 8. Reação geral para a síntese dos isoxazóis	38
Esquema 9. Proposta mecanística para a oxidação da isoxazolina a isoxazol.	39
Esquema 10. Mecanismo de desproteção em meio ácido.	41
Esquema 11. Mecanismo de desproteção em meio básico.	42
Esquema 12. Reação de alquilação dos compostos 4g e 6g	44
Esquema 13. Mecanismo de alquilação via S _N 2.	44
Esquema 14. Reação de redução do grupo nitro a amina.	46
Esquema 15. Mecanismo de redução do grupo nitro a amina.....	47
Esquema 16. Reação de alquilação para formação dos aldeídos 1c-f	49
Esquema 17. Reação de formação das bases de Schiff.	49
Esquema 18. Mecanismo de adição nucleofílica para formação de imina.	52
Esquema 19. Mecanismo de hidrólise do grupo imina.	54

ABREVIATURAS

LCD	Mostrador de Cristal Líquido (<i>Liquid Cristal Display</i>)
N	Mesofase Nemática
TN	Nemático Torcido (<i>Twisted Nematic</i>)
MBBA	<i>N</i> -(4-Metoxibenzilideno)-4-butilanilina
EBBA	<i>N</i> -(4-Etoxibenzilideno)-4-butilanilina
BBBA	<i>N</i> -(4-Butoxibenzilideno)-4-butilanilina
5CB	Pentil-cianobifenil
50CB	Pentilóxi-cianobifenil
SmA	Mesofase Esmética A
SmC	Mesofase Esmética C
Col	Mesofase Colunar
N*	Mesofase Nemática Quiral
SmC*	Mesofase Esmética C Quiral
Cr	Fase Cristalina
I	Líquido isotrópico
CL	Cristal Líquido
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
TBDA	Tereftal-bis-4- <i>n</i> -decilanilina
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
MOLP	Microscopia Óptica de Luz Polarizada
HOMO	Orbital Ocupado de Maior Energia
LUMO	Orbital Desocupado de Menor Energia
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier
DCM	Diclorometano
δ	Deslocamento químico
ppm	Parte por milhão
<i>J</i>	Constante de acoplamento (Hz)
DNA	Ácido Desoxirribonucléico
RCA	Rádio-Corporação da América (<i>Radio Corporation of America</i>)
CRT	Tubo de Raios Catódicos (<i>Cathodic Ray Tube</i>)
DSM	Espalhamento dinâmico (<i>Dynamic Scattering</i>)

RESUMO

Esta dissertação apresenta a síntese e caracterização espectroscópica e térmica de duas novas series de bases de Schiff líquido cristalinas contendo o anel isoxazolina e isoxazol. Foram sintetizados 22 bases de Schiff da série (*E*)-*N*-[4-(alquiloxi)benzilideno]-4-[5-(X)-4,5-dihidroisoxazol-3-il]anilinas (**8c-i**) e 22 bases de Schiff da série (*E*)-*N*-[4-(alquiloxi)benzilideno]-4-[5-(X)-isoxazol-3-il]anilinas (**8c'-i'**). Em ambas as séries, o grupo X é CH₃ para **8c/8c'**; Cl para **8d/8d'**; Br para **8e/8e'**; H para **8f/8f'**; *n*-Butila; para **8h/8h'** e 2-Etilhexila para **8i/8i'**. O substituinte alquiloxi em ambas as series de bases de Schiff foi *n*-hexila, *n*-octila, *n*-decila e *n*-dodecila, exceto para as bases de Schiff **8h/8i'** e **8h'/8i'** para *n*-hexila e *n*-octila, respectivamente. A reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar do óxido de arilnitrila derivado do 4-nitrobenzaldeído (**1a**) e os alcenos produziu os heterocíclicos isoxazolínicos. Os isoxazóis foram obtidos pela reação de oxidação das respectivas isoxazolininas via MnO₂. Os heterocíclicos preparados foram reduzidos para as respectivas anilinas e condensadas com os *p-n*-alcoxibenzaldeídos para fornecer as bases de Schiff correspondentes. Todas as bases de Schiff apresentaram comportamento líquido-cristalino. **8c-i** apresentaram uma pequena faixa de existência de mesofase, enquanto que **8c'-i'** apresentaram uma enorme faixa de mesofase. Bases de Schiff com grupo Metila apresentaram mesofase nemática enquanto que com grupos polares Cloro e Bromo e Hidrogênio a predominância da mesofase esmética A. A base de Schiff **8h** com o grupo *n*-hexila apresentou uma mesofase não identificada com textura dendritica. Bases de Schiff com dois grupos apolares alquílicos apresentaram também mesofase esmética C. As bases de Schiff **8c'-i'** apresentaram uma temperatura de clareamento superior a 250°C, enquanto que **8c-i** foi abaixo de 160 °C. Análise térmica das bases de Schiff revelou que elas são instáveis quando aquecidas acima da temperatura de clareamento para aquelas derivadas do isoxazol (**8c'-i'**) e, ambas as séries hidrolisaram em solução de CDCl₃

ABSTRACT

In this dissertation, the synthesis and characterization of two series of Schiff base liquid crystals (*E*)-*N*-[4-(alkyloxy)benzylidene]-4-[5-(X)-4,5-dihydroisoxazol-3-yl]anilines (**8c-i**) and (*E*)-*N*-[4-(alkyloxy)benzylidene]-4-[5-(X)-isoxazol-3-yl]anilines (**8c'-i'**) are described. For all Schiff bases, X group is CH₃ for **8c/8c'**; Cl for **8d/8d'**; Br for **8e/8e'**; H for **8f/8f'**; *n*-Butyl for **8h/8h'** and 2-Ethylhexyl for **8i/8i'**. All Schiff bases contain alkyl group (*n*-hexyl, *n*-octyl, *n*-decyl and *n*-dodecyl), except for **8h/8h'** and **8i/8i'** where the alkyl group is *n*-hexyl, *n*-octyl, respectively. The isoxazolines were synthesized by a [3+2] cycloaddition 1,3-dipolar of aryl nitrile oxide from *p*-nitrobenzaldehyde (**1**) and alkenes. The isoxazoles were obtained by oxidation of the isoxazolines. The isoxazolines and isoxazoles thus obtained were reduced to aniline derivatives and condensed with appropriated aryl-aldehydes. The final Schiff bases series displayed liquid-crystalline properties. Those derived from isoxazolines **8c-i** presented a narrow mesophase range, while those from isoxazoles **8c'-i'** showed a large mesophase range. Mesomorphic behavior was also dependent on the nature and size of the terminal group for both series of Schiff bases. Nematic mesophase was observed for Schiff bases with short and non-polar groups, while smectogenic behavior (SmA and SmC) was observed for long and more polar terminal groups. For Schiff base **8h** with *n*-hexyl group an undefined mesophase was observed with dendritic texture. The thermal stability of the SBs studied here is dependent on the clearing temperature. For **8c'-i'** with high clearing temperature (>250 °C), decomposition induced by heat was observed during the first cycle of heating and in solutions of CDCl₃. Series **8c-i** with low clearing temperature (< 150 °C) was more resistant to the thermal decomposition during the heating and cooling cycles.

1. INTRODUÇÃO

Cristais líquidos combinam a fluidez presente nos líquidos com as propriedades anisotrópicas retido em sólidos cristalinos através de seu ordenamento de longo alcance. Eles contemplam uma nova classe de materiais chamados de matéria mole, *soft matter*, que vêm fascinando a comunidade científica. Sua grande revelação e popularização vieram através dos *displays* para aparelhos eletrônicos, porém suas aplicações vão muito além. Podem-se dizer alguns exemplos como polímeros funcionalizados, dispositivos eletrônicos orgânicos, colóides e compostos com atividade biológica voltada para a farmacologia ⁽¹⁾.

A área de materiais orgânicos possui muito interesse em cristais líquidos pelas suas características, como o poder de controle de seu alinhamento. Semicondutores, conversores de energia, células fotovoltaicas e transistores são exemplos específicos de áreas que se voltaram bastante para esses estudos ⁽²⁾. Para que as moléculas possam atuar bem nesses materiais, é necessário que carreguem, com boa mobilidade, altas cargas elétricas. Assim, devem apresentar um bom empacotamento que proporcione uma boa sobreposição dos orbitais π das porções aromáticas. Pode-se pensar que materiais sólido cristalinos seriam melhores para este trabalho, porém o que se leva em conta é que o arranjo cristalino deve ser perfeito por alguns micrometros, pelo menos. Se houver uma quebra do cristal, se perde a condução. Os cristais líquidos superam facilmente esse problema, sendo uma melhor opção.

O próprio corpo humano não existiria se não fossem as membranas celulares terem comportamento líquido cristalino. Se nossas células fossem sólidas, não haveria a permeabilidade nem flexibilidade necessárias. E se fossem líquidas, as membranas não separariam o compartimento intracelular e extracelular, bem como as diferentes organelas no interior da célula. Não só as membranas celulares, já se sabe que o próprio DNA também tem fase líquido cristalina. Neste meio, os cristais líquidos vêm sendo muito estudados como carreadores de fármacos ⁽³⁾.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. HISTÓRICO E EVOLUÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.

A data que é dada como o descobrimento dos cristais líquidos é 3 de maio de 1888, quando o botânico austríaco Friedrich Reinitzer, da Universidade Alemã de Praga, reportou o artigo intitulado “As contribuições para o conhecimento do colesterol”⁽⁴⁾. Ele descreveu que o ponto de fusão encontrado para o benzoato de colesterila (Fig. 1) era de 145,5°C, porém o líquido não era bem claro e límpido, mas sim translúcido. Essas características pareciam sinalizar impurezas no material, apesar de análises microscópicas e cristalográficas não demonstrarem heterogeneidade alguma. A continuidade da investigação mostrou que a turbidez desaparecia em 178,5°C. Os fenômenos de duplo ponto de fusão e da mudança de aspecto levaram a se acreditar em possíveis isômeros. Todas essas dúvidas levaram Reinitzer a procurar o professor físico Otto Lehmann da Alemanha, a fim de obter conclusões sobre os fenômenos observados. O resultado obtido foi de que na fase em que o líquido era turvo, a substância era homogênea e com o passar de um feixe de luz polarizada o material exibia o efeito de dupla refração, ou seja, se comportava como um cristal. Lehmann foi quem, em 1889, atribuiu o nome “cristal líquido” para esse material, por possuir propriedades de ambos os estados⁽⁵⁾.

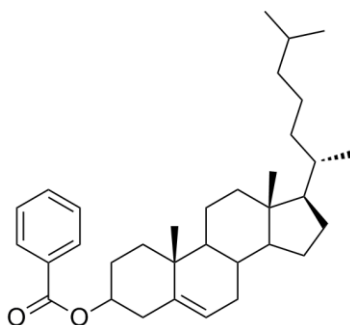


Figura 1. Benzoato de Colesterila.

Após sua descoberta, durante 80 anos, cristais líquidos despertavam curiosidade entre poucos cientistas e eram completamente desconhecidos pela

população. Não se tinha nenhuma perspectiva de aplicação para esses materiais ainda. Além disso, não se tinha ideia de que características as moléculas precisavam ter para apresentar a mesofase líquido cristalina. Apenas em 1962 é que Richard Williams da Instituição RCA encontrou características eletro-ópticas interessantes no *p*-azoxianisol ⁽⁶⁾. Ele percebeu que aplicando um campo elétrico, as moléculas se ordenavam de maneira nunca vista. Dentro de seu grupo de pesquisa, Heilmeyer começou a se envolver com cristais líquidos. Ele utilizou um corante pleocróico, ou seja, um corante que absorve luz quando a direção dessa está paralela ao longo de seu eixo normal e transmite luz numa direção diferente de seu eixo, para dopar o cristal líquido ácido butoxibenzóico. Essa mistura é do tipo hóspede-hospedeiro, onde o corante dopado é o hóspede e o cristal líquido é o hospedeiro. Ao unir essa mistura entre duas lâminas de vidro com eletrodos de óxido de estanho e colocá-las num microscópio com aquecimento até a temperatura de existência da mesofase, o que se observou com a aplicação de um campo elétrico foi a mudança de uma coloração vermelha para a ausência de coloração. Ou seja, as moléculas de corante eram reorientadas através da mudança de orientação dos cristais líquidos. Além disso, foi observado que a quantidade de tensão necessária para que ocorresse a mudança de cor era muito pequena, apenas 10 V, e logo se comparou com os televisores de CRT que precisavam de 1000 V. Heilmeyer ficou maravilhado e a notícia sobre seu pequeno “tropeço” se espalhou rapidamente. A frase que ficou marcada foi de seu chefe dizendo: “Tropeço talvez, mas para tropeçar, é preciso estar em movimento” ⁽⁷⁾.

Claro que essa primeira descoberta ainda apresentava diversos problemas que deveriam ser resolvidos, como instabilidade após longos períodos de tempo e a necessidade de aquecimento até a mesofase. Em 1964, cientistas da RCA perceberam que uma classe de materiais tinha uma performance muito boa, eram as bases de Schiff ⁽⁷⁾. A partir de uma mistura dessas bases também se obteve a mesofase líquido cristalina a temperatura ambiente. Diversos protótipos de *displays*, como relógios (Fig. 2) ⁽⁸⁾, foram produzidos com base na tecnologia DSM, onde um campo elétrico deixa as moléculas alinhadas de modo perpendicular ao substrato e um aumento do campo elétrico deixa as

moléculas num estado instável turbulento, onde a luz incidente era espalhada randomicamente.



Figura 2. O primeiro relógio digital.

Apesar do imenso avanço tecnológico, o *display* de cristal líquido ficou restringido para relógios. Para sua utilização em televisores era necessário melhorar o tempo de resposta das células e os gerentes da RCA não quiseram continuar as pesquisas, já que a venda de televisores do tipo CRT ia muito bem ⁽⁷⁾. Em 1973, a corporação Sharp no Japão lançou as calculadoras de bolso com *display* de cristal líquido. Em suas pesquisas, também chegaram a uma mistura de cristais líquidos provenientes de Bases de Schiff, o MBBA, EBBA e BBBA (Fig. 3).

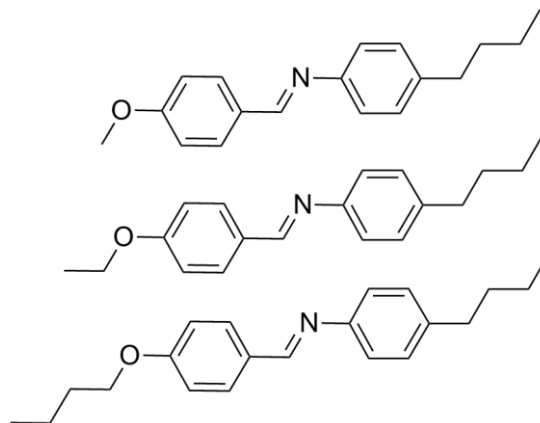


Figura 3. Estruturas do MBBA, EBBA e BBBA (de cima para baixo).

A possibilidade real de se criar telas para televisores a partir de cristais líquidos chegou apenas com a descoberta da mesofase nemático torcido (*Twisted Nematic*) ⁽⁹⁾. Neste caso, os cristais líquidos ficam entre dois

polarizadores (Fig. 4). O feixe de luz passa pelo primeiro polarizador e chega nas moléculas, onde é desviado a 90° pela rotação que elas apresentam, saindo pelo outro polarizador. Quando uma tensão é aplicada, perde-se a rotação em hélice das moléculas e a luz não consegue atravessar ⁽¹⁰⁾. Para essa utilização foram sintetizadas as bases de Schiff com grupo ciano, porém ainda se tinha dificuldades em obter uma faixa de temperatura com valores abaixo de 0°C . Essa dificuldade só foi cessada com a síntese das ciano-bifenilas, como a pentil-cianobifenila (5CB) e pentiloxi-cianobifenila (50CB) ⁽⁸⁾.

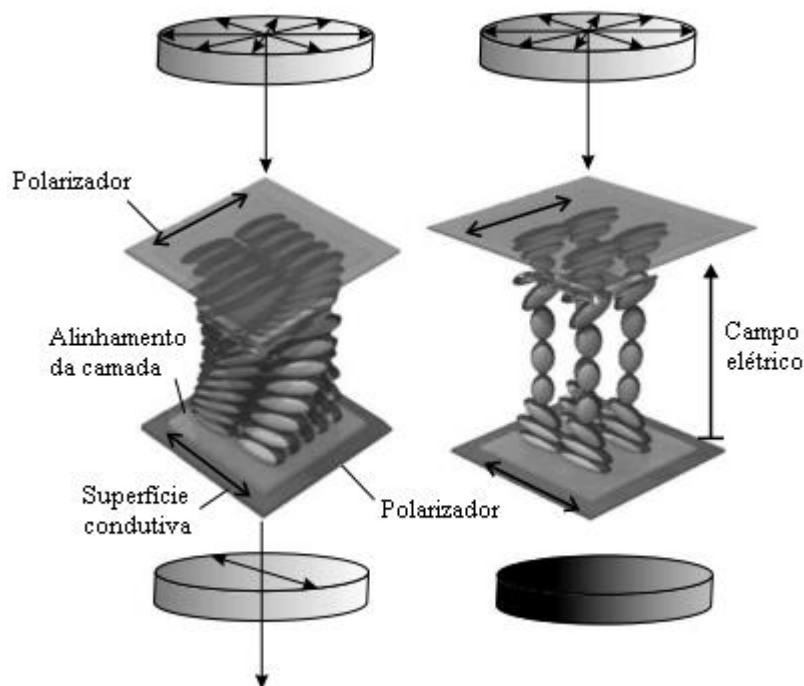


Figura 4. Mecanismo de funcionamento dos *displays* com TN (Extraído do artigo (10)).

2.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Para melhor entendimento dos cristais líquidos, divide-se e classificam-se em grupos distintos. Logo, dois grandes grupos são descritos na literatura, os termotrópicos e os liotrópicos ⁽¹¹⁾. Os termotrópicos descrevem as moléculas que por si só apresentam, sob determinadas temperaturas, a formação de fases líquido cristalinas. A temperatura é o fator determinante que controla o surgimento das fases. Como os cristais líquidos são intermediários ao estado sólido e ao estado líquido, é dito que apresentam uma ou mais *mesofases*

entre esses dois estados. A temperatura de fusão é aquela que passa do estado sólido para uma mesofase, já a temperatura de clareamento é aquela que vai da mesofase para o líquido (Fig. 5) ⁽¹⁾.

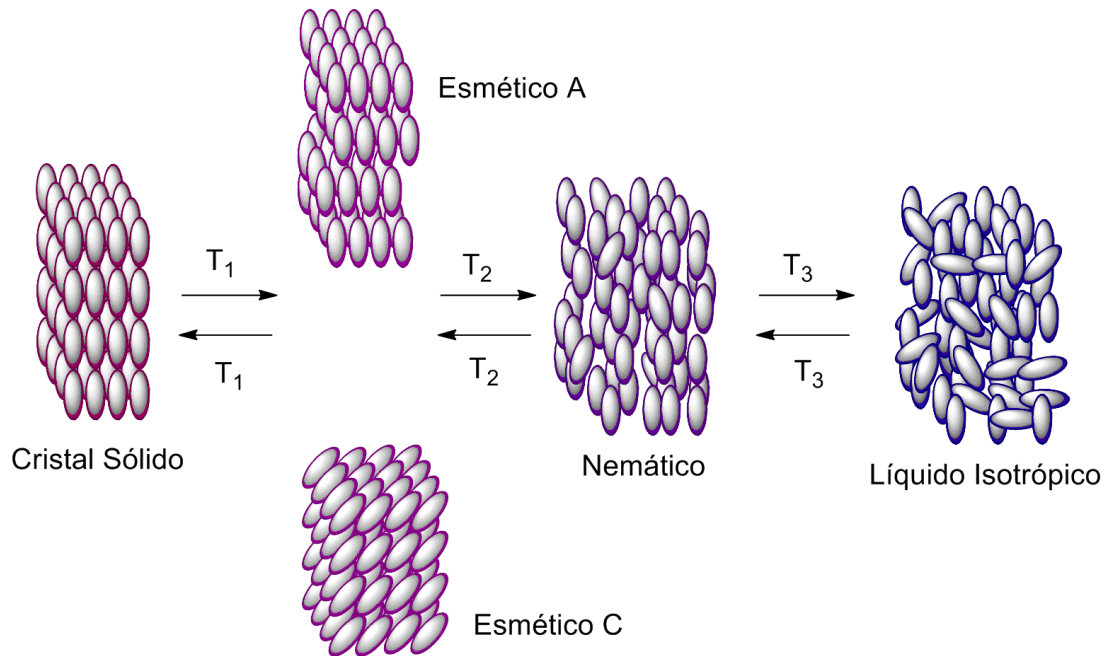


Figura 5. Processo de mudança de fase em cristais líquidos termotrópicos.

Os liotrópicos são formados pela adição de um solvente, que comumente é a água ⁽¹²⁾. Além disso, diferentemente dos termotrópicos, as moléculas ficam agrupadas em grandes conjuntos ditos micelas. Esses agregados seguem o mesmo comportamento dos surfactantes, sendo as moléculas caracterizadas como anfifílicas. Isto significa que uma porção da molécula é polar e outra porção apolar. As moléculas também podem se arranjar em camadas ou duplas camadas (Fig. 6).

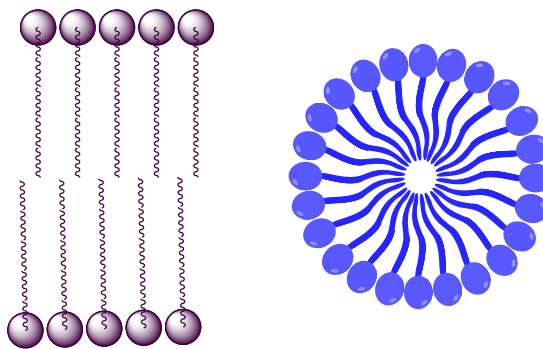


Figura 6. Exemplos de moléculas liotrópicas. À esquerda uma camada lamelar e à direita uma micela.

Além da necessidade de um solvente para a existência das propriedades líquido cristalinas, também se têm um limite de concentração chamada de concentração micelar crítica (CMC). Esse valor encontra-se, normalmente, na faixa entre 0,01 – 0,1 % em massa. Alguns dos exemplos mais comuns podem ser encontrados nas próprias células do nosso corpo, como os fosfolipídios, os glicolipídios e até o DNA (Fig. 7) ⁽¹⁾.

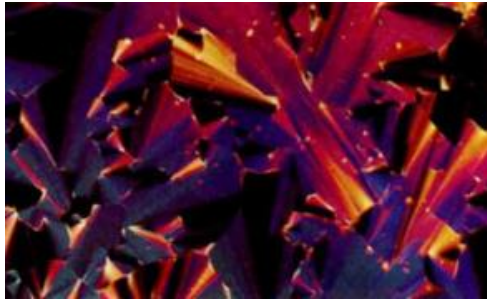


Figura 7. Imagem de microscopia óptica de DNA ($350\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ em solução de acetato de amônia 0,25M), com evolução de mesofase do tipo esmética (13).

A mesofase líquido cristalina existente entre os estados sólido e líquido pode mudar conforme o grau de ordenamento das moléculas. Desta forma, também é feita a classificação separadamente dessas mesofases. A mesofase nemática (N) é a menos ordenada de todas, sendo mais semelhante ao estado líquido. Ela exhibe apenas uma ordem orientacional de longo alcance, onde as moléculas estão orientadas, em média, seguindo um vetor diretor (chamado de vetor \mathbf{n}). Se adicionarmos uma ordem posicional 1D, ou seja, uma distribuição periódica das moléculas sobre esse vetor diretor, obtemos uma nova mesofase. Para os cristais líquidos termotrópicos chama-se mesofase esmética, já para os liotrópicos chama-se mesofase lamelar. Essa mesofase, além de ter ordem orientacional de longo alcance, também tem ordem posicional de curto alcance. Assim, a distribuição das moléculas na mesofase esmética se dá dentro de camadas. Ainda dentro da mesofase esmética, uma grande variedade dela existe em função da inclinação que as moléculas podem apresentar dentro das camadas. A esmética A (SmA) é uma das mesofases mais comuns, onde as moléculas estão perpendiculares ao plano das camadas e não apresentam inclinação. A segunda mais comum é a esmética C (SmC), onde as moléculas apresentam uma inclinação em relação ao plano das camadas ⁽¹⁴⁾.

Outra mesofase muito vista nos cristais líquidos é a colunar (Col). Nela, as moléculas tem uma estrutura em 2D e seu formato lembra um disco, sendo chamadas de discóticas ⁽¹⁵⁾. Nesta mesofase as moléculas se empilham para formar as colunas, conforme Figura 8.



Figura 8. Estrutura colunar formada por moléculas discóticas.

A quiralidade também pode ser acrescentada nas mesofases líquido cristalinas, tanto através das moléculas sendo quirais, ou adicionando-se um dopante quiral. A mesofase quiral mais estudada é a nemática quiral (N^*) usualmente chamada de colestérica em virtude do primeiro cristal líquido apresentar essa mesofase. O efeito estrutural dessa quiralidade é a rotação do eixo diretor ao longo de um eixo perpendicular, formando um movimento helicoidal. Para a mesofase esméctica A, a quiralidade não afeta sua estrutura, pois isso quebraria as suas camadas. Dessa forma, não há diferença estrutural, apenas em suas propriedades físicas. Já para a mesofase esméctica C quiral (SmC^*), existe a rotação helicoidal. Porém a rotação ocorre no eixo de inclinação das moléculas. Logo, o giro é diferente do esméctico C quiral para o nemático quiral (Fig. 9).

Moléculas polares que apresentam mesofase esméctico C quiral também vêm sendo muito estudadas devido às propriedades ferroelétricas apresentadas. Quando as moléculas possuem um centro assimétrico a simetria é quebrada. A simetria C_{2h} do esméctico C é reduzida para C_2 . As moléculas sofrem um alinhamento de seus dipolos devido ao seu ambiente quiral, gerando uma polarização espontânea através de seu eixo C_2 . Essa polarização acompanha a rotação helicoidal dita anteriormente ⁽¹⁶⁾.

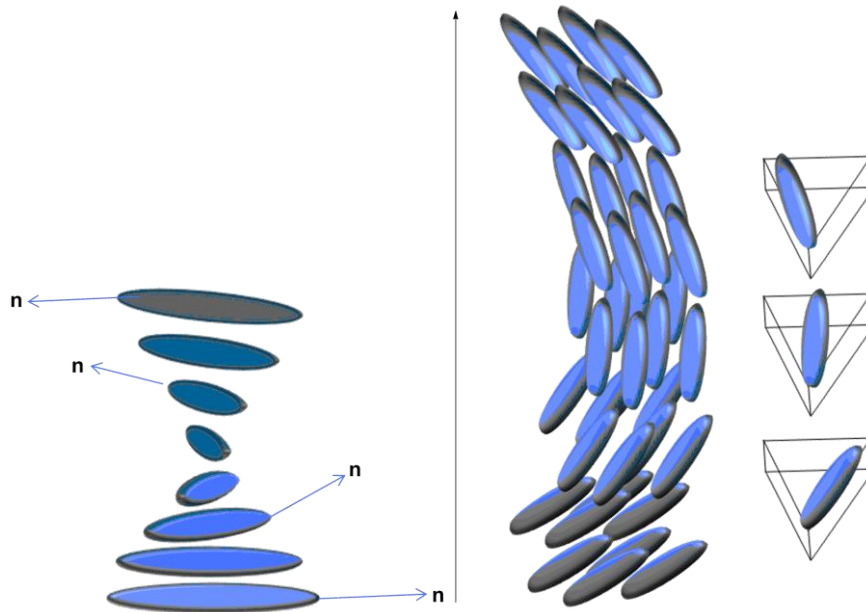


Figura 9. À esquerda, estrutura da mesofase Nemática quiral (N^*). À direita, estrutura da mesofase esmética C quiral (SmC^*).

O tipo de estrutura que a molécula apresenta também é classificado. Pode-se ter moléculas calamíticas, discóticas (Fig. 10) e de arquitetura não-convencional. A característica comum a todas elas é o fato de um de seus eixos ser muito maior do que os outros, onde $x \gg y$ e z . A palavra calamítico pode ser comparada com cálamos, que é o canudo de palha, ou de cana. Sua forma é de bastonete, muito comum entre os cristais líquidos termotrópicos nemático, esméticos e colestérico. Os discóticos apresentam-se na forma de discos e são comuns nos cristais líquidos termotrópicos colunares e nemáticos.

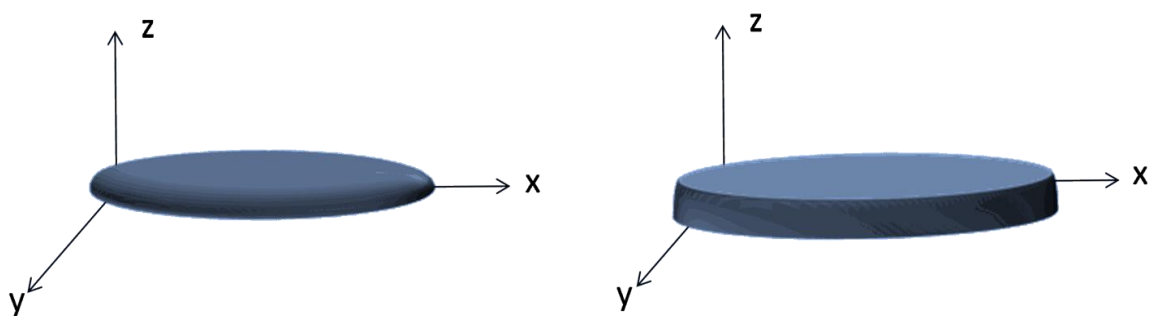


Figura 10. Estruturas calamíticas e discóticas, respectivamente.

As estruturas não-convencionais são as mais diversas, como formato de V, bastão de hóquei, *boomerang* ⁽¹⁷⁾, banana, dendrímero, policatenoar, entre outros (Fig. 11). Algumas delas exibem morfologias não usuais. Uma das mais interessantes é de tipo banana, pois compostos aquirais com este

comportamento podem formar mesofases com características ferroelétricas, até então só observado em moléculas quirais.

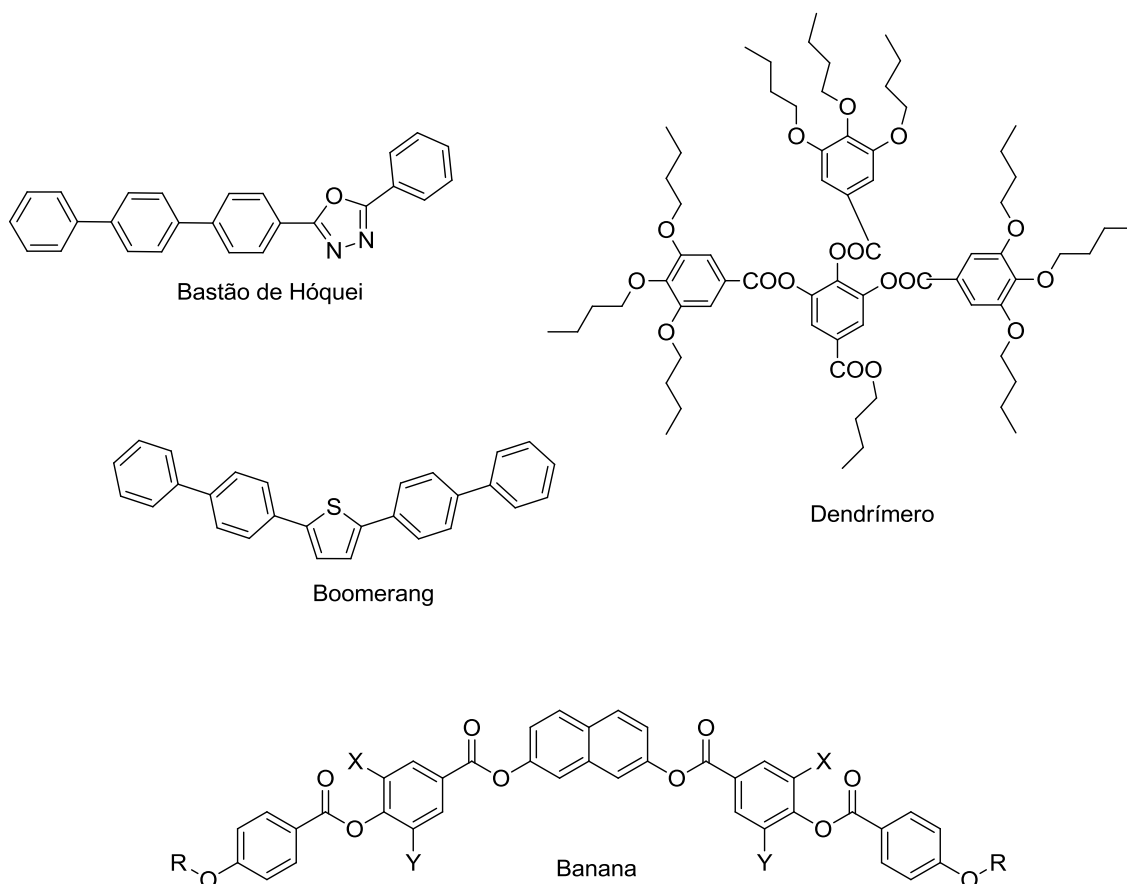


Figura 11. Diferentes estruturas não convencionais de cristais líquidos.

A identificação das mesofases pode ser obtida através de técnicas como calorimetria diferencial por varredura (DSC), difração de raios X e microscopia óptica de luz polarizada (MOLP). Sendo que esta última técnica também fornece a caracterização das diferentes texturas existentes para as mesofases.

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma análise térmica que permite avaliar a variação da capacidade calorífica do material a pressão constante (C_p) em função da temperatura.

$$C_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p = \frac{dH}{dT}$$

Esta técnica permite visualizar mudança de fase ou polimorfismos em materiais, tais como: polímeros, cristais líquidos, metais, produtos biológicos, dentre outros.

Para o DSC, uma das modalidades empregadas é a por compensação de potência. Neste caso, a referência e a amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada como a energia envolvida no processo.

Estes eventos térmicos que geram mudança na curva podem ser classificados como transições de primeira ou segunda ordem. Eventos de primeira ordem geram picos na curva, que podem ser endotérmicos ou exotérmicos. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação do C_p e geram um deslocamento da linha de base ⁽¹⁸⁾.

2.3 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Uma propriedade única dos cristais líquidos termotrópicos, que os destacam tanto de todos os outros compostos, é a de ser um fluido anisotrópico. As propriedades anisotrópicas são aquelas que possuem suas magnitudes modificadas de uma direção para a outra. Elas são essenciais para suas aplicações, como a anisotropia diamagnética, dielétrica e óptica ⁽²⁾, sendo que esta última é a que será melhor abordada. O que se entende por líquido isotrópico é que ele possui apenas um índice de refração, portanto a velocidade de propagação da luz em seu interior é igual em todas as direções. Já os materiais anisotrópicos possuem mais de um índice de refração, promovendo o fenômeno de dupla refração. Quando um feixe de luz polarizada atinge a molécula sob determinado ângulo, ele se divide em dois componentes ⁽⁹⁾. O raio ordinário, com índice de refração n_o , e o raio extraordinário, com índice de refração n_e .

$$n_e = \frac{n_{||}n_{\perp}}{\sqrt{n_{||}^2 \cos^2 \vartheta + n_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta}}$$

$$n_o = n_{\perp}$$

Onde n_{\parallel} é o índice de refração paralelo ao eixo diretor \mathbf{n} e n_{\perp} é o índice de refração perpendicular ao eixo diretor \mathbf{n} . Assim, os raios ordinário e extraordinário irão propagar pela amostra em velocidades diferentes, resultando uma diferente fase.

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n_e - n_o)d$$

Onde d é a distância óptica e λ é o comprimento de onda de propagação no vácuo. O termo de interesse é a diferença entre os índices de refração ordinário e extraordinário, chamado de birrefringência óptica.

$$\Delta n = n_e - n_o$$

Essa descrição é para moléculas uniaxiais, que têm formato cristalino onde duas dimensões são iguais e uma difere das anteriores, ou seja, $a = b \neq c$, como em sistemas trigonal, hexagonal e tetragonal. Para moléculas biaxiais, como é o caso dos esméticos C, temos as três dimensões diferentes onde $a \neq b \neq c$. Dessa forma se tem arranjos muito mais complexos, com três índices de refração.

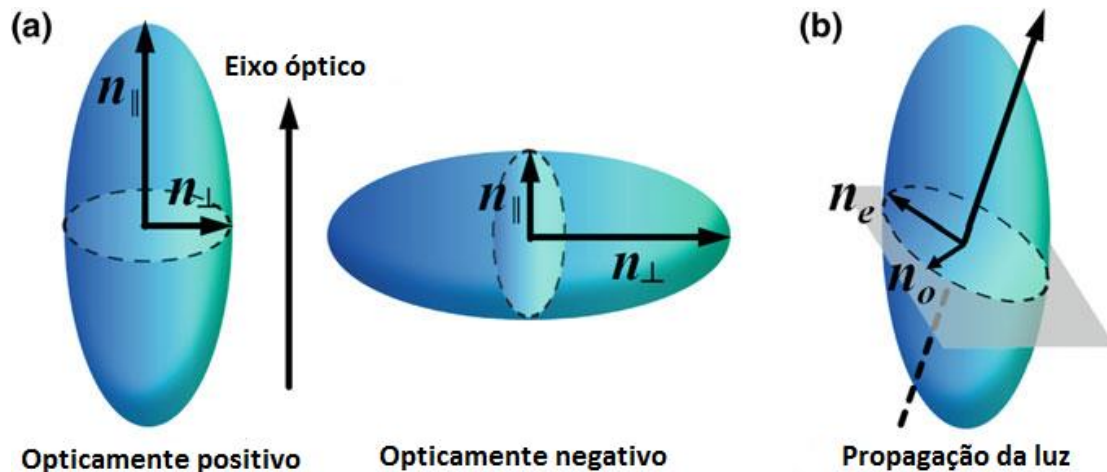


Figura 12. Moléculas do tipo (a) opticamente positiva e opticamente negativa. (b) Modo de propagação da luz em uma molécula com dupla refração.

Para moléculas com forma calamítica como na Figura 12 (a), nota-se que o índice de refração paralelo tem o maior valor, logo o Δn será obrigatoriamente maior que zero, e se diz que eles são cristais líquidos uniaxiais positivos. Já as moléculas discóticas, como na Figura 12 (b) têm o

índice de refração perpendicular maior, sendo cristais líquidos uniaxiais negativos ⁽¹⁹⁾.

Portanto, é necessário saber a orientação do eixo diretor \mathbf{n} em relação ao substrato, por onde a luz polarizada pode entrar. Para moléculas calamíticas, se as moléculas estiverem na mesma direção em que a luz polarizada passa, não há efeito de birrefringência. Por causa deste alinhamento o material aparenta ser isotrópico, por isso é chamado homeotrópico. Caso as moléculas estiverem perpendiculares à entrada da luz polarizada é dito que estão em um alinhamento planar. Desta forma se tem o maior potencial de birrefringência.

2.4 MESOFASE NEMÁTICA

A mesofase nemática, normalmente abreviada como N, é a que possui menor grau de ordenamento. Assemelha-se mais com o estado líquido por esse motivo. As moléculas que apresentam essa mesofase possuem ordem orientacional de longo alcance, seguindo um eixo diretor \mathbf{n} . Pode-se afirmar que $\mathbf{n} \equiv -\mathbf{n}$, pois não há diferença caso uma molécula estiver em 180° de outra.

Difícilmente, ao se observar um composto nemático, teremos uma homogeneidade em sua superfície em relação ao eixo diretor \mathbf{n} . Dessa forma, de modo a reorientar as moléculas, têm-se deformações elásticas (Fig. 13). Essas deformações ocorrem através de torque e podem ser classificados em *splay*, *twist* e *bend* (afunilado, torcido e curvado) ⁽¹⁹⁾.

A soma dessas deformações elásticas fornece a energia livre total do sistema, a expressão de Oseen-Frank.

$$G_{deform.} = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2$$

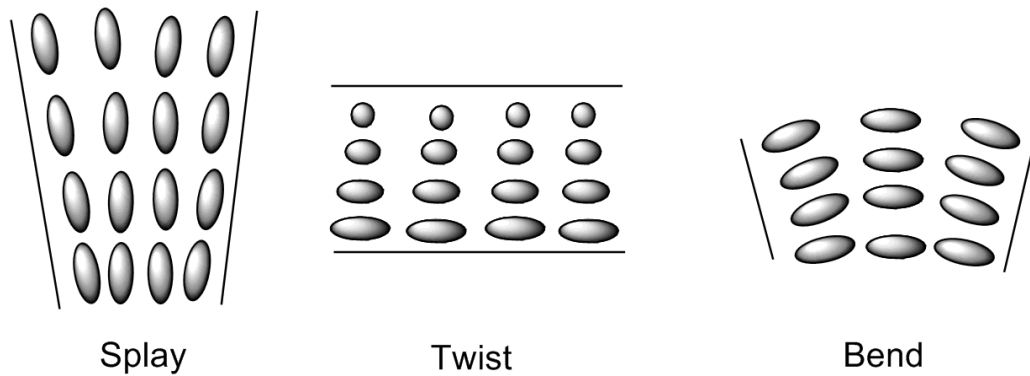


Figura 13. Deformações elásticas da mesofase nemática.

Outra deformação decorrente é o aparecimento de pontos negros onde o eixo diretor \mathbf{n} não consegue ser definido. A esta deformação se dá o nome de disclinação. Essas disclinações são muito importantes nas amostras e muitas vezes necessárias. Por exemplo, na formação de uma gota ou superfície esférica de um cristal líquido nemático como mostra a Figura 14.

As disclinações são definidas através de um parâmetro s , que proporciona a magnitude e o sinal, e podem ser obtidas por microscopia. É observado que esses pontos se comportam de modo eletrostático, onde cargas iguais se repelem e cargas opostas se atraem unindo-se e desaparecendo ⁽²⁰⁾.

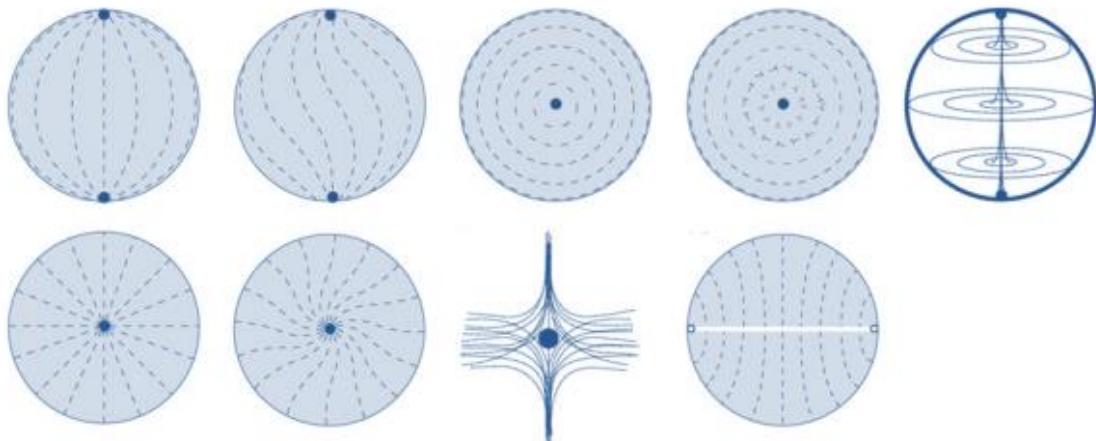


Figura 14. Possíveis defeitos na superfície de uma gota nemática (21).

Disclinações com $s > 1$ são difíceis de ocorrer, normalmente um $s = 2$ se divide em dois $s = 1$ e até mesmo um $s = 1$ pode se dividir em dois $s = \frac{1}{2}$ (Fig. 15). As disclinações além de defeitos de pontos, podem ser defeitos de linha,

onde um ponto está conectado a outro através de sua estrutura unidimensional. Um defeito bidimensional é o chamado defeito de parede ⁽³⁾. Com tantos defeitos que podem surgir, juntos ou não, pode-se identificar compostos nemáticos através de suas diferentes texturas.

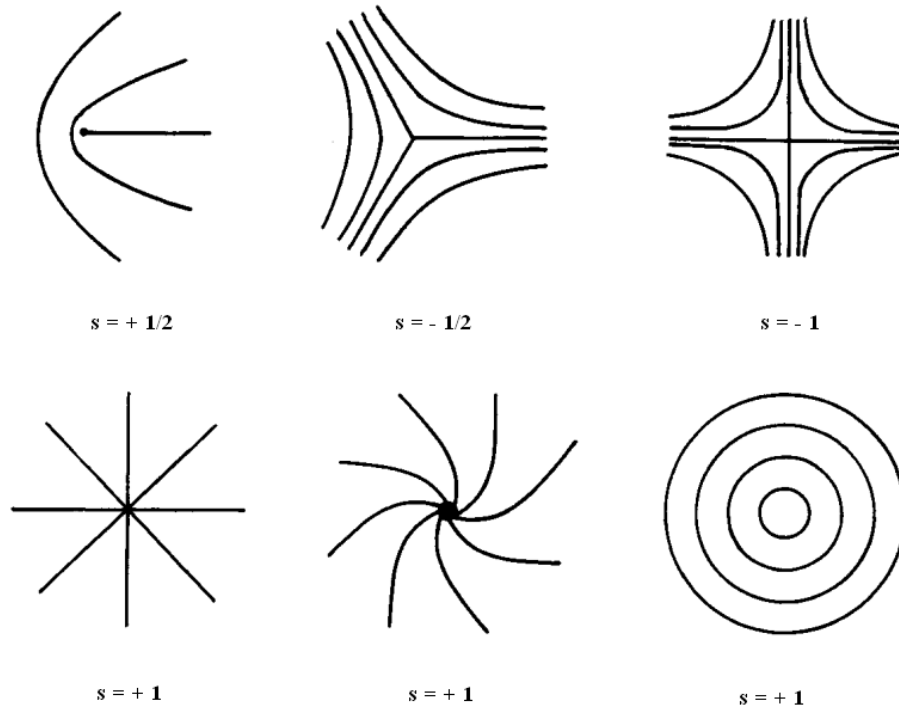


Figura 15. Magnitude e sinal das disclinações presentes na mesofase nemática.

Essas disclinações são formadas por distorções no alinhamento das moléculas através de giros ou quebras. A teoria macroscópica dos defeitos foi concebida com base na mecânica clássica. Já a teoria microscópica se deu através de funções correlacionadas. A união dessas teorias foi estabelecida por de Gennes, sendo muito conhecida e estudada após o prêmio Nobel de Física ser entregue a ele em 1991.

Defeitos podem ser definidos por operações geométricas necessárias para passar de um cristal perfeito para uma estrutura com distúrbio. Esse trabalho foi desenvolvido por Volterra e Love, mais conhecido como processo de Volterra ⁽²²⁾. Mas a introdução desses defeitos em cristais líquidos foi feita por Friedel ⁽²³⁾. As operações de simetria para nemáticos são todas as translações, todas as rotações no eixo diretor e todas as $\pm \pi$ -rotações sobre qualquer eixo normal para o diretor. Nem todos os rearranjos de nemáticos

(cortar, deformar, recolar) necessariamente resultam em linhas de defeito. Por exemplo na Figura 16, se duas faces S_1 e S_2 de um corte S , limitados por uma linha L , são separados por uma translação e colados após uma adição (Fig. 16b) ou subtração (Fig. 16d) de massa, ao relaxar a linha L desaparecerá por relaxação coelástica⁽²⁴⁾.

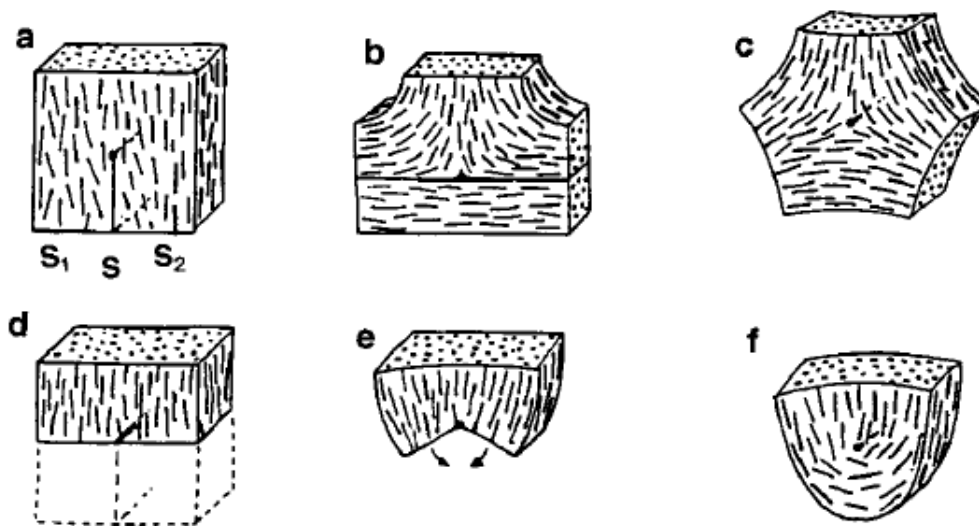


Figura 16. Processo de Volterra aplicado a um líquido nemático (Extraído do livro Handbook of Liquid Crystals (24)).

Para os cristais líquidos, um ambiente ideal estaria livre de defeitos. Mas estes são criados através de influências externas como a superfície, campos externos, mudanças de simetria durante transições de fase.

Em uma mesofase nemática, onde as moléculas ficam bastante livres, o eixo diretor \mathbf{n} pode variar conforme o movimento das moléculas. Ao se observar esse tipo de comportamento em um microscópio com luz polarizada, observa-se uma textura colorida onde as moléculas estão planares à passagem de luz, e linhas negras onde elas se comportam de modo homeotrópico⁽²⁵⁾. A esta textura se dá o nome de *Schlieren*, que tem origem da palavra alemã fios (Fig. 17). Este é apenas um dos tipos de texturas que se podem observar via microscopia óptica de luz polarizada.

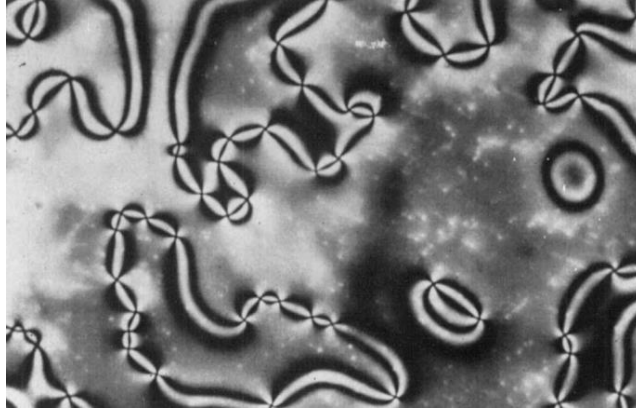


Figura 17. Textura Schlieren nemática do composto MBBA (Extraído do artigo (25)).

Caso todas as moléculas estejam relativamente alinhadas de forma paralela ao substrato, mas perpendicular à entrada de luz, se tem o maior potencial de birrefringência. A textura será uniforme e com cores fortes e vibrantes. Ela é chamada de textura planar. O completo oposto, quando as moléculas estão perpendiculares ao substrato, mas paralelas à entrada de luz, não se tem a birrefringência, visto que o raio ordinário e o extraordinário se igualam, possuindo apenas um índice de refração. Esta textura é chamada de homeotrópica, onde visivelmente se tem uma imagem negra. Podem existir razões de forças intermoleculares atuando para que a molécula se comporte de forma paralela ou perpendicular ao plano do substrato. Utiliza-se rotineiramente como substrato uma lâmina de vidro, logo esse substrato pode ser caracterizado como material polar. Muitas das cadeias finais vistas em cristais líquidos são cadeias alquílicas, isso leva a crer que exista uma repulsão da parte apolar das moléculas com o vidro polar, o que gera essas diferentes texturas.

Outra textura encontrada nas mesofases nemáticas é a textura em mármore. Ela consiste em várias áreas com diferentes orientações moleculares. O eixo diretor nas diferentes áreas pode sofrer inclinações, tanto quanto em sua direção azimutal. Pode-se observar essa textura a partir de sólidos policristalinos. Cada sólido fornece uma orientação distinta e as fronteiras do estado sólido são preservadas⁽²⁰⁾.

As telas de tela de cristal líquido (LCD) utilizam compostos com mesofase nemática pela sua maior mobilidade, gerando uma rápida resposta à

um estímulo externo. Porém não existe uma única molécula que tenha essa propriedade em uma faixa de temperatura adequada à necessidade. Para isso, são utilizadas misturas eutéticas, onde é obtido ponto de fusão abaixo dos individuais. Chegam a ser misturados mais de 30 diferentes compostos. Dessa forma se tem uma ampla faixa de temperatura que vai de -40°C até 120°C ⁽²⁾.

2.5 MESOFASE ESMÉTICO A

Na mesofase esmético A as moléculas estão arranjadas dentro de camadas. Elas ficam paralelas uma em relação à outra e perpendiculares em relação à camada. Desta forma os esméticos são mais ordenados do que os nemáticos e são mais semelhantes ao estado sólido. As camadas possuem mobilidades para se moverem.

A configuração mais simples em uma textura esmética A é a linear, onde as camadas estão em paralelo com o substrato. Como as moléculas são orientadas de modo perpendicular às camadas, a luz polarizada atravessa as moléculas pelo mesmo eixo, sendo visualizada apenas a cor negra através do microscópio. A textura deste tipo é chamada de homeotrópica. Algumas vezes, ocorre juntamente com essa textura “gotas” em gradiente (Fig. 18). Esse gradiente é visto em linhas, parecendo colares de pérola. Esse gradiente ocorre por causa de arranjos com disclinações π ⁽²⁴⁾.

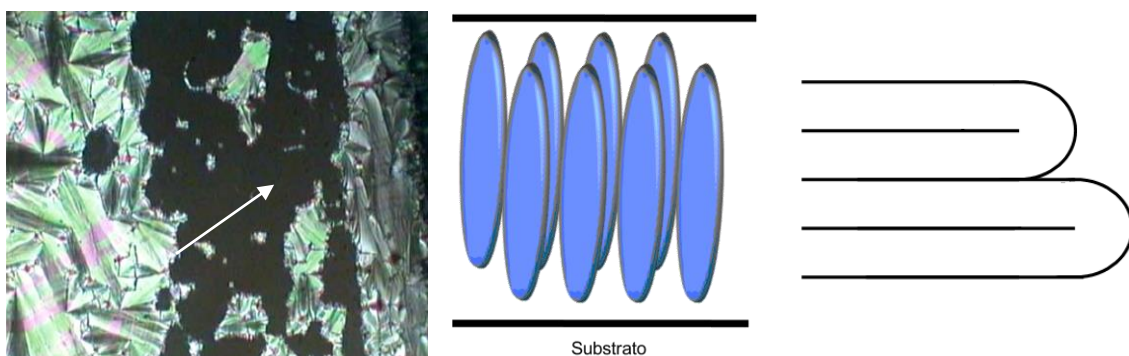


Figura 18. Textura homeotrópica de esmético A (esquerda) e sua representação (meio). Representação da textura homeotrópica com gotas em gradiente (direita).

Esmético A não linear ocorre como textura focal cônica. Os defeitos que as camadas podem apresentar são deslocamentos de borda e em parafuso ou as disclinações $\pm \pi$. Friedel e Grandjean descreveram a textura esmética A como um ciclídeo de Dupin ⁽²³⁾. Ou seja, as camadas sofrem deformações de curvatura, porém seu eixo central continua o mesmo. A partir de um ciclídeo de Dupin, pode-se também degenerar sua elipse a um círculo, e sua hipérbole a uma linha (Fig. 19). Dependendo da orientação do toróide em relação ao eixo do microscópio, a linha é completamente visível e a projeção do círculo aparece como uma linha curta perpendicular.

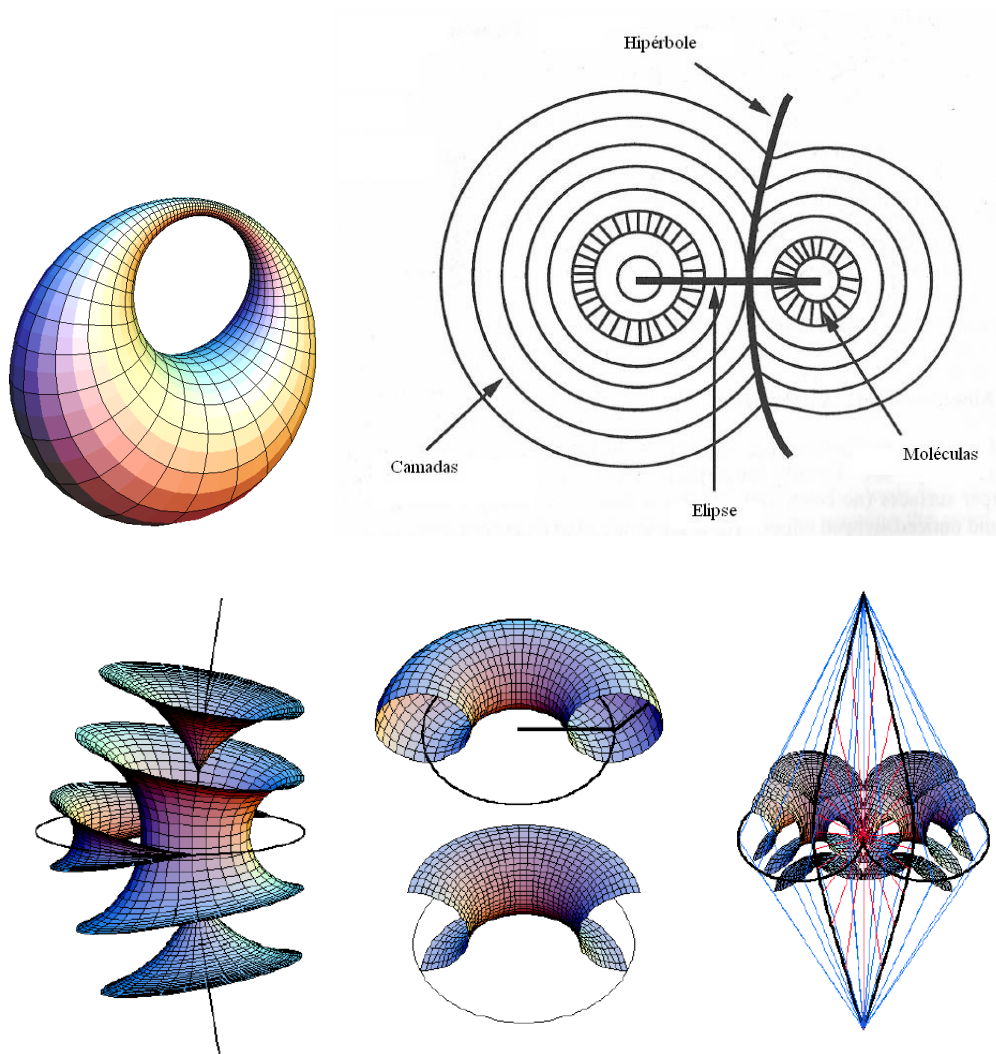


Figura 19. Representações do ciclídeo de Dupin e como as camadas se formam (26).

Além disso, conforme a mesofase esmética vai crescendo, o estresse entre as camadas também cresce, o que provoca deslocamentos de borda internamente. Ao relaxarem, esses deslocamentos podem se transformar em

defeitos de linhas, como os alargamentos de linha, que proporcionam o crescimento das focais cônicas⁽²⁷⁾(Fig. 20).

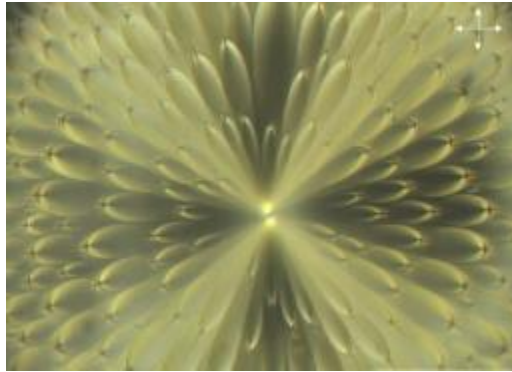


Figura 20. Textura focal cônica da mesofase esmético A do TBDA (Extraído do artigo (26)).

Na textura de leque as camadas aparecem verticais ao plano e há a presença de disclinações. Nessa textura as curvas confocais são usualmente vistas no microscópio. Por fim, a textura chevron é raramente observada. As linhas de alargamento na superfície superior se intercalam com as linhas de alargamento na superfície inferior. As camadas ficam distorcidas e oblíquas⁽²⁸⁾.

2.6 MESOFASE ESMÉTICO C

A estrutura da mesofase esmético C é muito semelhante a da esmético A, onde as moléculas encontram-se dentro das camadas. Porém as moléculas apresentam uma inclinação em relação ao seu eixo diretor. Por esta razão é que as moléculas são biaxiais, apresentam dois eixos, o normal e o de inclinação. O valor do ângulo de inclinação não é determinante, inclusive para algumas moléculas o valor do ângulo muda conforme ocorre variação da temperatura.

Uma textura homogênea planar pode ocorrer em esméticos C, onde as camadas estão deitadas paralelamente ao substrato. Porém não é observada imagem negra como no esmético A, pois essas moléculas tem comportamento óptico biaxial, não estando em posição homeotrópica. Defeitos como inversões de parede podem ocorrer. Aqui a textura com “gotas” em gradiente também podem aparecer e são interpretadas como pequenos cones focais⁽²⁰⁾.

A textura schlieren, já vista para a mesofase nemática, pode ser encontrada no esmétrico C (Fig. 21). Porém no esmétrico C só é observada a textura com quatro linhas negras, onde a magnitude dela é $s = \pm 1$. Os defeitos de linhas onde $s = \pm \frac{1}{2}$ são incompatíveis com a estrutura do esmétrico C, isso porque as deformações em *bend* e *twist* são suprimidas devido a incompressibilidade das camadas ⁽²⁹⁾. A sua imagem no microscópio é borrada e não tão bem definida quanto um nemático.

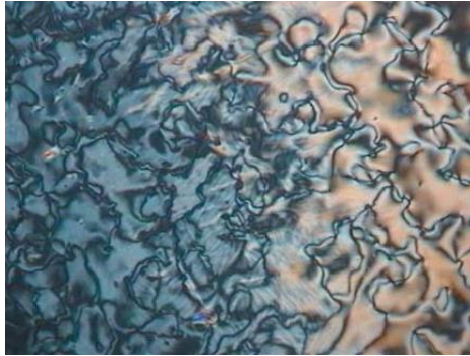


Figura 21. Textura schlieren da mesofase esmétrico C (24).

As texturas não lineares do esmétrico C são similares as apresentadas para as texturas do esmétrico A. Elas são a focal cônica e a forma em leque, porém para o esmétrico C são ditas texturas quebradas, ou seja, focal cônica quebrada e forma em leque quebrada (Fig. 22). A principal diferença que se encontra são maiores ocorrências de descontinuidade no esmétrico C. Elas são consideradas inversões de parede e são divididas pelas diferentes direções de inclinação que cada inversão terá ⁽²⁰⁾.

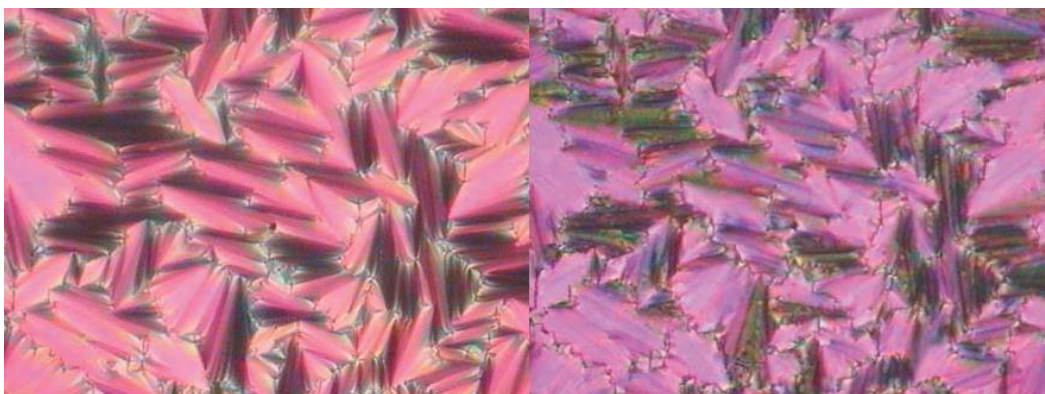


Figura 22. Texturas de leque para SmA (esquerda) e leque quebrado para SmC (direita) (24).

Texturas menos comuns também podem ocorrer, como a textura chevron, já vista para esmético A. Segundo a literatura ela pode ocorrer em uma transição de esmético C para nemático. A textura de bastonetes também pode ocorrer em transições do isotrópico para o esmético C.

2.7 SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Com anos de estudos sobre cristais líquidos, algumas características estruturais comuns à maioria deles saltam aos olhos dos cientistas e dão pistas sobre o que pode ser crucial para a sua formação. A principal característica diz respeito ao seu formato. Uma de suas três dimensões deve ser bem maior do que as outras. Essa visualização é muito fácil em moléculas calamíticas e discóticas. Além disso, essas moléculas devem apresentar uma interação que atraia uma a outra de forma a estabilizar sua proximidade. Também é observada a presença de um núcleo rígido e uma porção final flexível ⁽³⁰⁾. Tanto a flexibilidade quanto a rigidez devem ser balanceadas.

Observa-se, portanto, a presença de anéis benzílicos e/ou aromáticos em geral nos núcleos dessas moléculas. A ressonância que ocorre nesses anéis os torna rígidos e, ao mesmo tempo, proporcionam uma interação através da interação π - π *stacking*. Cadeias alquílicas nas porções finais também são comuns, sendo esses grupos que promovem a flexibilidade das moléculas.

Outros diferentes grupos funcionais também são utilizados, contribuindo para diferentes características e propriedades para cada molécula. Esses grupos são classificados como conectores ou grupos laterais (Fig. 23).

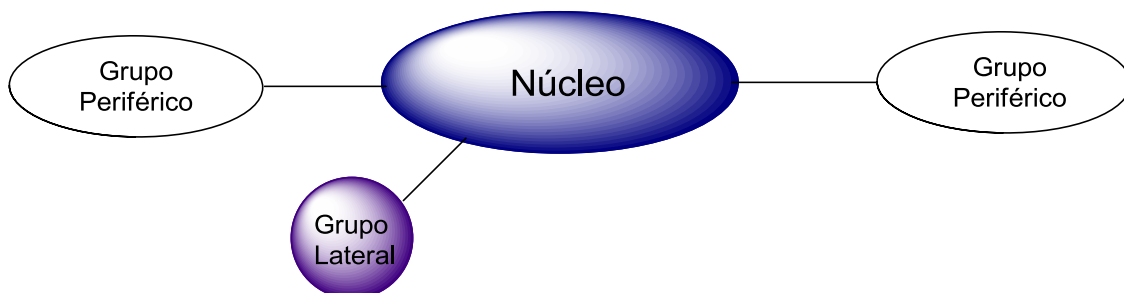


Figura 23. Componentes para a formação de um cristal líquido.

Na síntese de cristais líquidos calamíticos, duas estratégias são muito utilizadas. Dois sistemas aromáticos são sintetizados com formação simultânea do grupo que possa fazer sua união. Ou cada sistema aromático é construído separadamente para que depois se conecte um no outro. Muitos heterociclos são construídos sobre a união de dois sistemas, como pirazóis, oxazóis e tiadiazóis ⁽²⁴⁾.

Já cristais líquidos discóticos são construídos sobre moléculas tipo discos e pratos. Pode-se fazer sua construção a partir de fragmentos de cadeias que após possam se fundir e formar o núcleo. Ou também partir de um núcleo pronto e adicionar as cadeias laterais ⁽²⁴⁾.

Daniel Vorländer, já no século XX, demonstrou que heterociclos viabilizam a formação de mesofases. Heteroátomos fornecem dipolos laterais, que podem causar anisotropia eletrônica, que induz o surgimento de mesofases. Alguns dos exemplos de núcleos com 5 átomos contendo heteroátomos são 1,3,4-oxadiazol, 1,2,4-oxadiazol, isoxazol e tiadiazol.

2.8 SÍNTESE DE ISOXAZOLINAS E ISOXAZÓIS

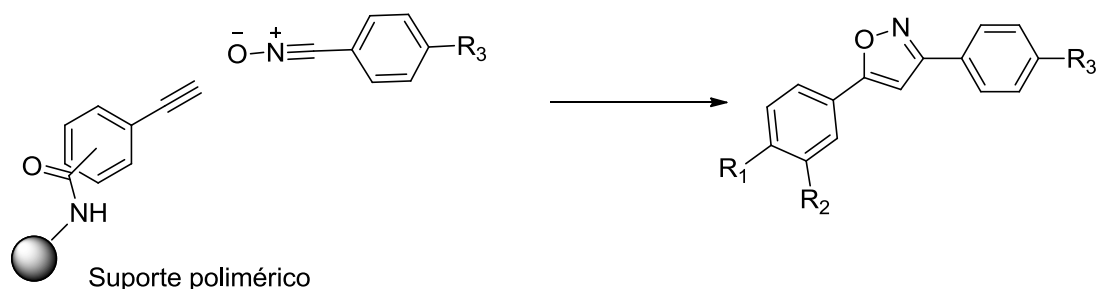
O ano de 1888 também data a descoberta do anel isoxazol por Ludwig Claisen. A primeira molécula reconhecida foi a 3-metil-5-fenilisoxazol, que demonstrou ser um sistema aromático. Dunstan e Dymond foram os primeiros a isolar um anel isoxazol, o 3,4,5-trimetilisoxazol através do aquecimento de nitroetano em meio básico. Entre os anos de 1930 e 1946, Quilico desenvolveu estudos muito importantes na síntese do anel isoxazol a partir de óxidos de nitrila e compostos insaturados ⁽³¹⁾.

Diversas propriedades do núcleo isoxazol resultam de sua assimetria, devido à presença de dois heteroátomos. O oxigênio com característica de doador de elétron, e o nitrogênio com característica aceptora de elétron. Na identificação do isoxazol é atribuído ao nitrogênio o número 1 e ao oxigênio número 2, já os carbonos 3, 4 e 5 são numerados seguindo o mesmo sentido.

Esse anel possui alto valor de momento dipolo, que é atribuído a sua forma canônica onde o nitrogênio apresenta carga negativa e o carbono 3 carga positiva ⁽³²⁾. O vetor que indica o momento dipolo elétrico do isoxazol, a partir do centro do anel, atravessa a ligação nitrogênio – oxigênio com um ângulo de 120°.

Os núcleos isoxazol e isoxazolina são heterociclos não simétricos, que fornecem curvatura pelo ângulo das ligações, que são interessantes na síntese de novos cristais líquidos.

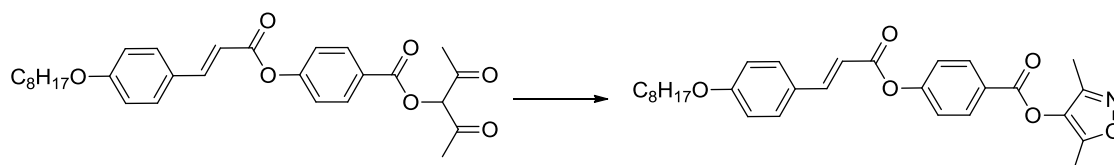
Em 2004, Kukazawa e colaboradores ⁽³³⁾ relataram a obtenção de cristais líquidos contendo anel isoxazol (Esq. 1). A síntese foi realizada através de uma cicloadição entre uma cloro-oxima e um alcino terminal suportado em um polímero sólido, obtendo-se diretamente o anel isoxazol. Quando utilizaram o grupo ciano na posição *meta* da fenila ligada ao carbono 5 do 3,5-difenilisoxazol, nenhuma mesofase foi encontrada. Ao passar o grupo ciano para a posição *para*, todos os derivados obtiveram mesofases. A mesofase encontrada foi nemática quando as cadeias alcoxilas, ligadas a posição *para* da fenila ligada ao carbono 3 do anel central, tinham entre 1 e 6 carbonos. Mesofases nemática e esmética A apareceram quando as cadeias tinham 7 e 8 carbonos. E apenas esmética A quando a cadeia tinha entre 9 e 10 carbonos.



Esquema 1. Cicloadição extraída do artigo de Kukazawa e colaboradores (33).

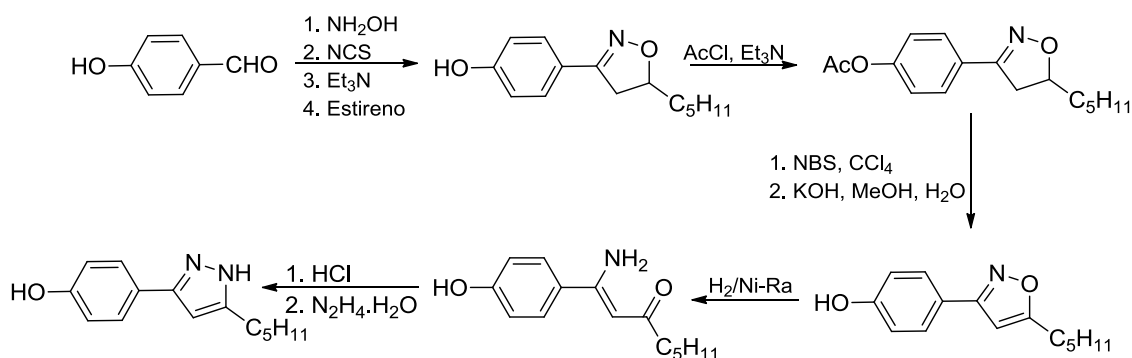
Meng e colaboradores ⁽³⁴⁾, em 2007, sintetizaram moléculas contendo como grupo terminal uma β -dicetona e seus respectivos derivados pirazol e isoxazol. A partir da β -dicetona, com hidrato de hidrazina e meio levemente

ácido, formaram o anel pirazol. A partir também da β -dicetona reagiram com cloreto de hidroxilamina e trietilamina para a formação do isoxazol. A β -dicetona apresentou mesofase nemática apenas no resfriamento, sendo chamada de monotrópica. Já os derivados pirazol e isoxazol foram enantiotrópicos, apresentando as mesofases esmétrico A e nemática respectivamente.



Esquema 2. Rota sintética extraída do artigo de Meng e colaboradores (34).

Kauhanka e colaboradores⁽³⁵⁾, em 2006, fizeram uma comparação entre as propriedades mesomórficas de diversos compostos com núcleos isoxazol, pirazol e isoxazolina. A síntese foi iniciada pela formação da isoxazolina a partir de uma cicloadição. Após oxidação com NBS obteve-se o respectivo isoxazol. Para a formação do anel pirazol, foi realizada a abertura do anel isoxazol através de uma clivagem redutiva, formando uma β -cetoenamina. Seguiu-se com ácido clorídrico e após hidrazina para a formação do anel pirazol. Diferentes substituintes foram utilizados. Grande parte dos compostos apresentou propriedades de cristais líquidos. Uma comparação entre as faixas de existência de mesofase revelou que isoxazolininas e pirazóis possuem tamanhos de faixa similares, porém a faixa para os isoxazóis é bem mais extensa (Esq. 3).



Esquema 3. Rota sintética extraída do artigo de Kauhanka e colaboradores (35).

2.9 SÍNTESE DE BASES DE SCHIFF

Hugo Joseph Schiff foi quem reportou em 1864 um artigo intitulado “Uma nova série de bases orgânicas”. O sentido de novas bases era de uma nova família de compostos ⁽³⁶⁾. Desta forma, até hoje moléculas contendo o grupo imina são conhecidas como bases de Schiff. A fórmula geral das iminas é $R_3R_2C=NR_1$. Os substituintes R_3 e R_2 podem ser do tipo alquila, arila, heteroarila ou hidrogênio. Já o substituinte *N*-imínico pode ser alquila, arila, heteroarila, hidrogênio ou metalo.

As iminas também são precursores versáteis em diversos outros tipos de reações, das quais quatro podem ser destacadas. Adições podem ser realizadas através de reagentes organometálicos ou hidretos. A reação de hetero Diels-Alder fornecendo um heterociclo de seis membros contendo nitrogênio. A formação de complexos metálicos, como por exemplo o complexo de Salen. Por fim, a reação de Staudinger fornece um anel beta-lactâmico importante biologicamente.

Cristais líquidos contendo o grupo imina já vêm sendo explorados desde os primeiros avanços sobre esses materiais. Algumas moléculas pequenas, como o MBBA, apresentaram boas propriedades e são CLs a temperatura ambiente. Por esse motivo ainda hoje se estuda novos compostos que contenham esse grupo.

Em 2006, Soo-Min e colaboradores apresentaram uma terceira série de cristais líquidos contendo o grupo imina. Em uma primeira série eles já haviam sintetizado cristais líquidos com conectores azo. Na sua segunda série reportada, os grupos imina já apareciam além de conectores do tipo éster. Em 2006, então, apenas o grupo imina foi utilizado como conector e as moléculas sintetizadas tiveram seu núcleo rígido reduzido. O diferencial dessas séries foi terem feitos dímeros, onde os lados são simétricos, com um grupo hidroxila polar no meio, conforme Figura 24. A mesofase predominante encontrada foi a esméctica A.

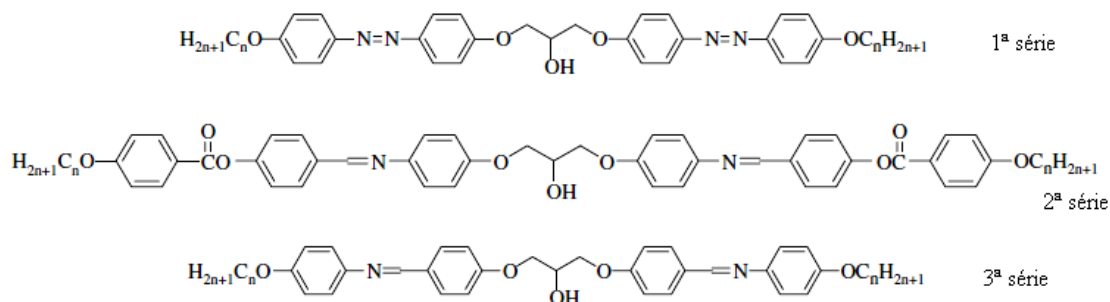


Figura 24. Séries apresentadas por Soo-Min e colaboradores.

Em 2014, Huang e colaboradores estudaram o efeito da posição do substituinte (S)-2-octilóxi para a formação de *blue phases* e fases antiferroelétricas em cristais líquidos de bases de Schiff. Os compostos são mostrados na Tabela 1. As *blue phases* são mesofases normalmente encontradas próximas a fase isotrópica, e suas moléculas possuem um ordenamento diferente dos usuais. Já as fases antiferroelétricas se referem a inclinação alternada de uma camada para a outra em mesofases SmC*.

Tabela 1. Compostos sintetizados por Huang e colaboradores.

Composto	X	R ¹	R ²
I (n = 6 – 12)	OH		
II (n = 7)	H		
III (n = 6 – 12)	OH		
IV (n = 8)	H		

Os compostos I demonstraram faixas de SmC*_A (antiferroelétrico) porém as *blue phases* se mostraram bastante instáveis. Já para os compostos III foi o contrário, obteve-se até dois tipos de *blue phases* e faixas menores de SmA*_A.

O composto **II** apresentou apenas a mesofase SmA^*_A enquanto que o composto **IV** apresentou apenas *blue phase*.

Também em 2014, foi documentada por Scutaru e colaboradores ⁽³⁷⁾, a síntese de materiais curvos de arquitetura não convencional do tipo banana contendo conectores azo e iminas. A formação do centro curvo se deu através da esterificação do ácido *p*-nitrobenzílico e o resorcinol. O substituinte nitro foi reduzido a amina para prosseguir a reação com uma adição nucleofílica ao aldeído correspondente.

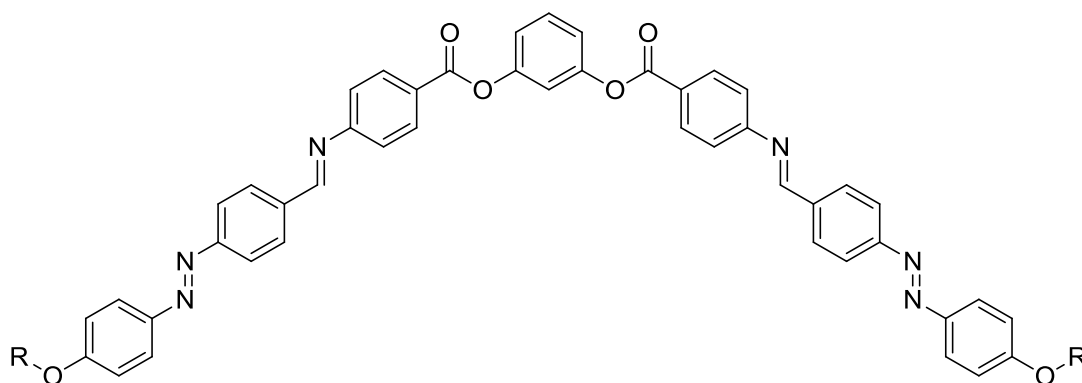
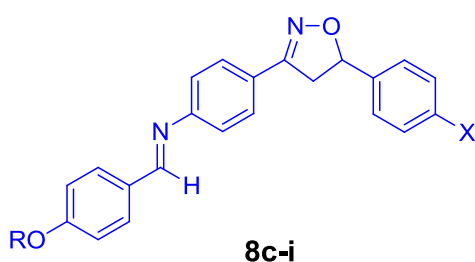


Figura 25. Base de Schiff com estrutura banana extraído do artigo de Scutaru e colaboradores ⁽³⁷⁾,

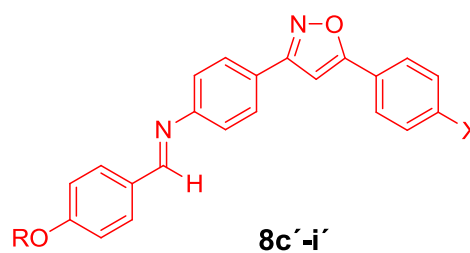
3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Síntese de duas classes inéditas de bases de Schiff (*E*)-*N*-[4-(alquiloxi)benzilideno]-4-[5-(X)-4,5-dihidroisoxazol-3-il]anilinas (**8c-i**) e (*E*)-*N*-[4-(alquiloxi)benzilideno]-4-[5-(X)-isoxazol-3-il]anilinas (**8c'-i'**) de fórmula geral descrita abaixo



X = CH₃, Cl, Br, H, *n*-C₄H₉,
2-etilhexila.
R = *n*-hexila, *n*-octila,
n-decila, *n*-dodecila.



X = CH₃, Cl, Br, H, *n*-C₄H₉,
2-etilhexila.
R = *n*-hexila, *n*-octila,
n-decila, *n*-dodecila.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

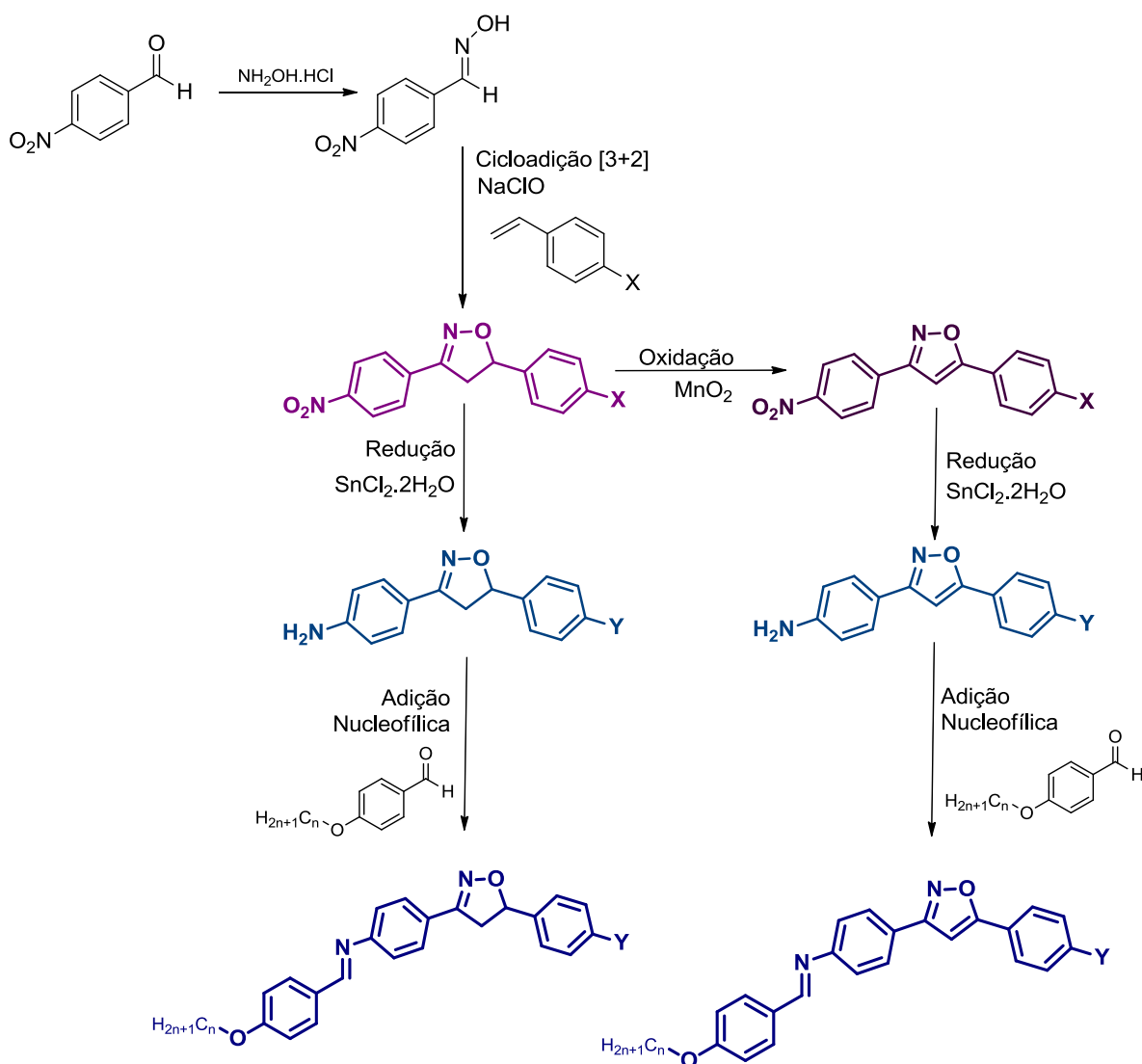
- Sintetizar oxima **2** pela adição de hidroxilamina a aldeído **1a**;
- Sintetizar isoxazolininas **4** através da cicloadição [3+2] 1,3-dipolar entre oxima **2** e estirenos **3**;
- Oxidar as isoxazolininas **4** para seus respectivos isoxazóis **6** através do dióxido de manganês(IV);
- Reduzir o grupo nitro dos compostos **4** e **6** às aminas **7** e **7'** através das reações com cloreto de estanho(II) diidratado;
- Sintetizar as bases de Schiff **8** e **8'** através de uma adição nucleofílica entre amina primária e aldeídos;
- Investigar o comportamento térmico dos produtos utilizando microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e calorimetria diferencial de varredura (DSC);

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo introduz todos os experimentos realizados no trabalho, com uma discussão da síntese e da caracterização dos produtos de cada etapa. Após, será feita a avaliação do comportamento mesomórfico encontrado nos produtos finais. Por fim, uma discussão mais profunda inter-relacionando conjuntos de moléculas com diferentes núcleos e com diferentes substituintes.

4.1 ESTRATÉGIA DE SÍNTESE

A estratégia de síntese inicia pela adição de hidroxilamina ao *p*-nitrobenzaldeído formando uma oxima. A segunda etapa é uma reação chave da rota sintética, pois é a formação do heterociclo isoxazolina. Ela é feita através de uma cicloadição [3+2] 1,3-dipolar, onde são utilizados estirenos *para* substituídos como dipolarófilos e a oxima como gerador de composto 1,3-dipolar. A molécula reativa é o óxido de nitrila que é formado *in situ*. Parte das isoxazolinas é oxidada a seus respectivos isoxazóis através da reação de oxidação. Tanto as isoxazolinas quanto os isoxazóis seguem agora o mesmo caminho, sendo então seus grupos nitro reduzidos a amina. A última etapa da síntese é a adição nucleofílica de benzaldeídos *p*-substituídos, previamente alquilados, nas aminas, gerando o grupo imina. Todos os passos reacionais estão descritos de forma genérica no Esquema 4.

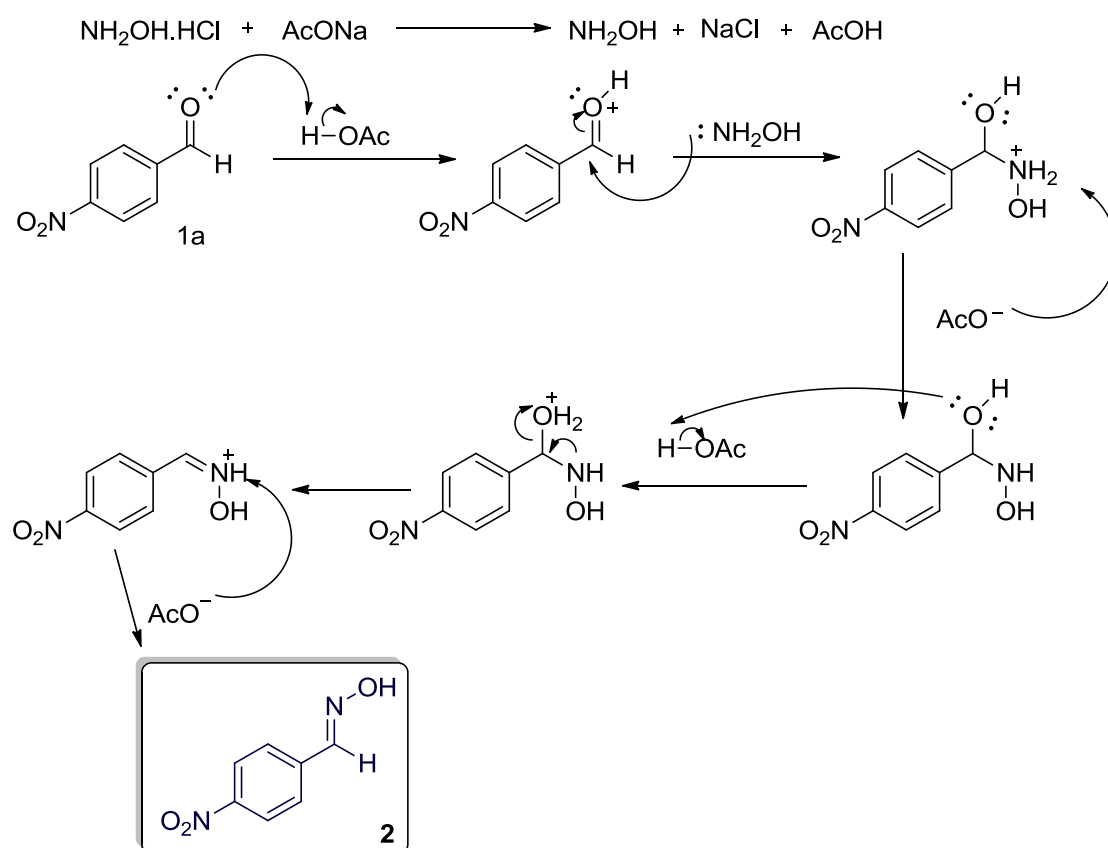


Esquema 4. Rota sintética geral para obtenção dos produtos desejados.

4.2 SÍNTESE DA *p*-NITROBENZALDEÍDOXIMA

Para a síntese da oxima **2**, o cloridato de hidroxilamina e o aldeído são solubilizados no solvente etanol. Acetato de sódio é solubilizado primeiramente em água para então ser incorporado a reação. A mistura é mantida sob agitação e refluxo durante 1 hora ⁽³⁸⁾. Após, parte do solvente pode ser removido através do rota-evaporador e o produto formado precipita. O Esquema 5 apresenta a reação de formação da oxima **2** a partir do aldeído **1a**. Primeiramente o acetato de sódio e o cloridrato de hidroxilamina reagem liberando a hidroxilamina para a reação principal e formando o ácido acético, o

qual será o catalisador da reação. Na catálise ácida, ocorre a protonação do oxigênio carbonílico deixando-o com carga positiva. Além do cátion formado no oxigênio, que por si só já atrai a densidade eletrônica da dupla ligação, também há a forma canônica do carbocátion, ou seja, o carbono fica muito mais eletrofílico para que possa reagir. Assim, a hidroxilamina faz uma adição nucleofílica à carbonila do aldeído. Após uma dupla troca protônica, se tem água como um bom grupo de saída e ocorre a formação de ligação dupla entre o carbono e o nitrogênio. Ainda é necessária uma desprotonação no nitrogênio para a formação do produto e regeneração do catalisador.



Esquema 5. Mecanismo de formação da oxima **2**.

Essa reação promove a formação de dois regioisômeros *Z* e *E*. Eles podem se interconverter em virtude de um equilíbrio tautomérico que, neste caso, é deslocado no sentido da formação do isômero *E*. Na Figura 26 é apresentado o espectro de RMN de ¹H do composto **2**. Observa-se os dois dubletos referentes ao anel aromático em 8,27 e 7,78 ppm. Já em 8,23 ppm o singlete é referente ao hidrogênio imínico.

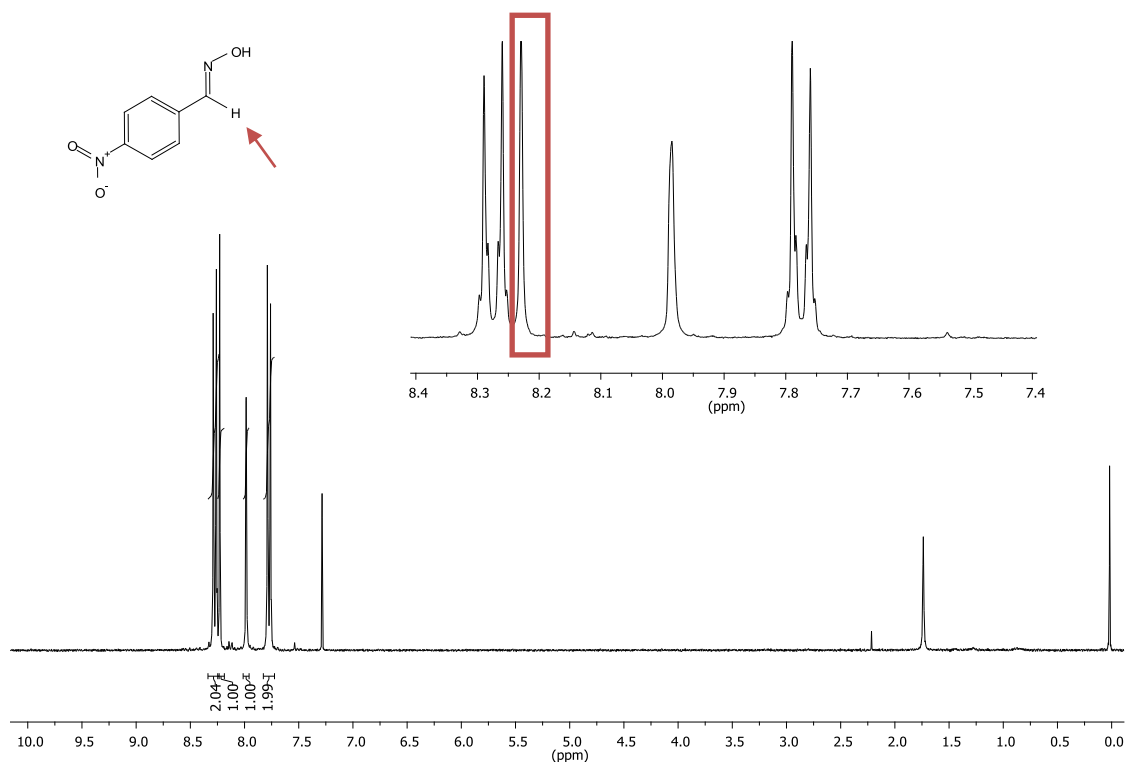


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) da *p*-nitrobenzaldeidoxima.

Mesmo observando atentamente o espectro de RMN, quase não é possível observar a presença do isômero *Z*. Segundo a integral relativa ao espectro mostrado acima, a presença dele é menor do que 5% ⁽³⁹⁾. Caso houvesse, o deslocamento químico do hidrogênio imínico seria menor devido ao efeito de blindagem causado pelo par de elétrons do nitrogênio (Fig. 27).

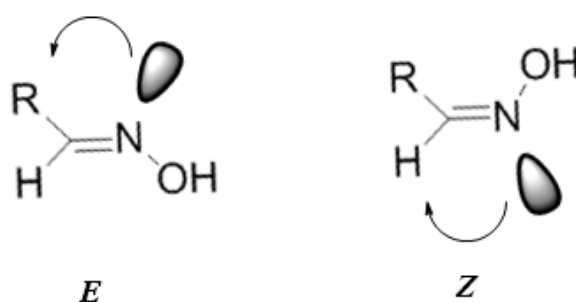
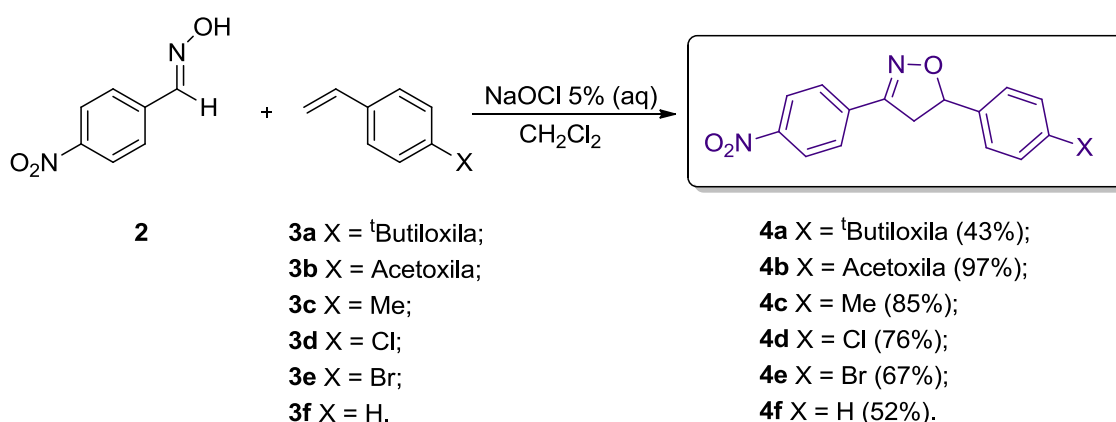


Figura 27. Efeito de blindagem do par de elétrons do nitrogênio na molécula.

4.3 SÍNTESE DAS ISOXAZOLINAS

A síntese do anel isoxazolina é considerada uma etapa importante no processo, pois é onde o heterociclo é formado. A importância de se ter um anel com heteroátomos é devido a diferença de polarizabilidade gerada através da diferente eletronegatividade dos átomos. Ela causa uma anisotropia eletrônica, considerada também como indutora de mesofase.

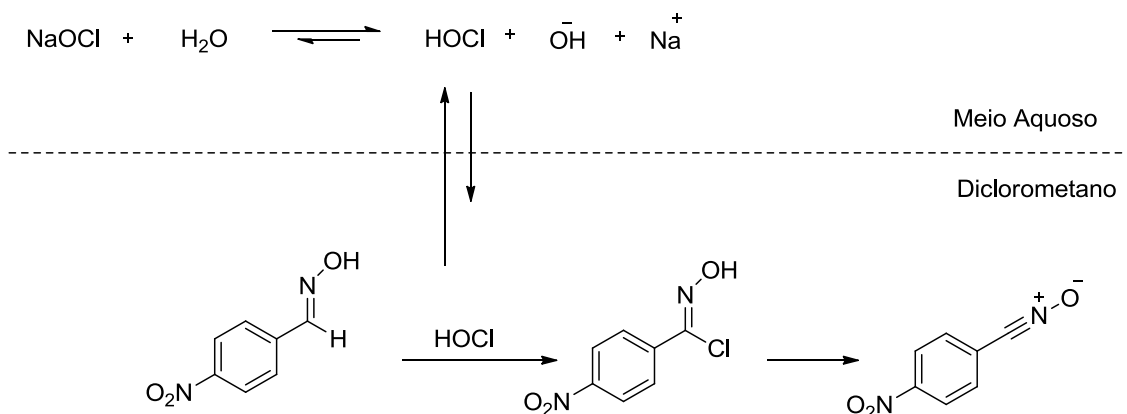
A reação escolhida na síntese da isoxazolina foi a cicloadição [3+2] 1,3-dipolar. Para tal, reage-se óxido de nitrila como o composto 1,3-dipolar e um alceno como dipolarófilo. O óxido de nitrila será formado *in situ* durante a reação a partir de uma oxima. Já como dipolarófilo foram utilizados estirenos comerciais substituídos na posição *para*. A reação ocorre sob temperatura ambiente em um sistema bifásico. O Esquema 6 mostra a reação geral para a preparação das isoxazolinas.



Esquema 6. Reação geral para a síntese das isoxazolinas.

O procedimento para a formação do óxido de nitrila é baseado no trabalho descrito por Roy e Narayan em 2010⁽⁴⁰⁾. Ele consiste em uma reação bifásica, onde uma solução aquosa de 5% de hipoclorito de sódio é utilizada como agente oxidante e a oxima e o alceno em questão estão dissolvidos em diclorometano. Desta forma, existe um equilíbrio entre o hipoclorito de sódio em meio aquoso e seu ácido conjugado, o ácido hipocloroso. O ácido consegue se

deslocar do meio aquoso para o solvente, para então reagir com a oxima e formar cloro-oxima. O equilíbrio entre óxido de nitrila não é favorecido sobre a cloro-oxima, porém ao ser formado ele é rapidamente consumido, deslocando o equilíbrio em seu favor (Esq. 7).



Esquema 7. Mecanismo de formação do óxido de nitrila.

A reação concertada entre dipolarófilo e 1,3-dipolar depende das interações entre os orbitais de fronteira de energia mais próxima e da magnitude dos coeficientes de Fukui. A Figura 28 mostra o diagrama de energia para os orbitais HOMO e LUMO de um alceno e um óxido de nitrila genéricos. Os orbitais cujas energias estão mais próximas é que irão preferencialmente reagir. Além disso, duas combinações são possíveis, a que leva a formação do anel 3,5-dissubstituído ou a formação do anel 3,4-dissubstituído. A combinação que tiver menor diferença será mais favorável.

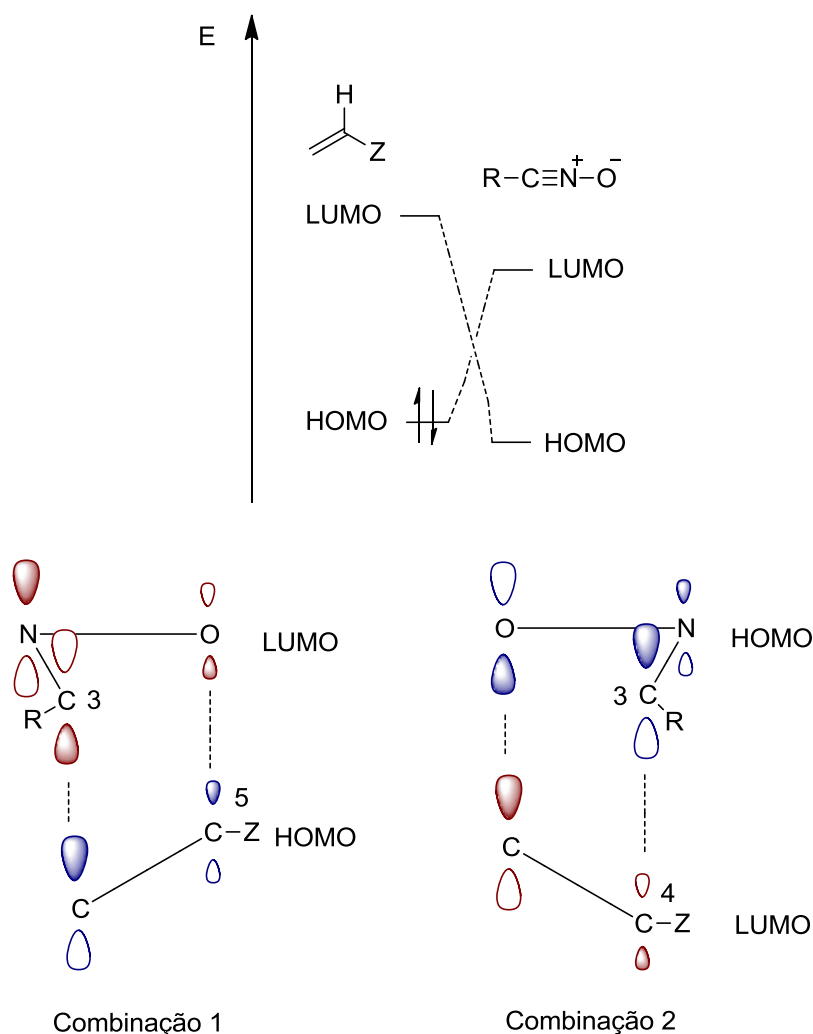


Figura 28. Interação orbital levando à formação dos isômeros 3,5 ou 3,4-dissubstituídos.

A partir do diagrama de energia pode-se concluir que o orbital HOMO do dipolarófilo irá interagir com o orbital LUMO da espécie 1,3-dipolar. Já as possíveis combinações levam a afirmar que a formação preferencial é do anel 3,5-dissubstituído.

A confirmação da reação se deu através do espectro de RMN de ¹H, onde se vê claramente os sinais correspondentes aos hidrogênios do anel isoxazolina. A Figura 30 apresenta o espectro para o composto **4f**. Em destaque são mostrados os três duplos dubletos em 5,86 ppm, 3,85 ppm e 3,43 ppm. Os sinais aparecem como duplos dubletos devido ao acoplamento geminal entre os hidrogênios diastereotópicos e também devido ao acoplamento *cis* e *trans* entre os hidrogênios dos carbonos 4 e 5. Conforma Figura 29, usualmente derivados de anéis isoxazolinícos 3,5-diarilsubstituídos apresentam deslocamento químico para os hidrogênios diastereotópicos de 3,3 ppm e 3,8

ppm, aproximadamente. Nos anéis 3,4-diarilsubstituídos os hidrogênios ficam mais próximos do átomo de oxigênio e se apresentam de forma mais desblindada, com deslocamentos químicos de 4,5 ppm e 5,1 ppm, aproximadamente ^{(41) (42)}.

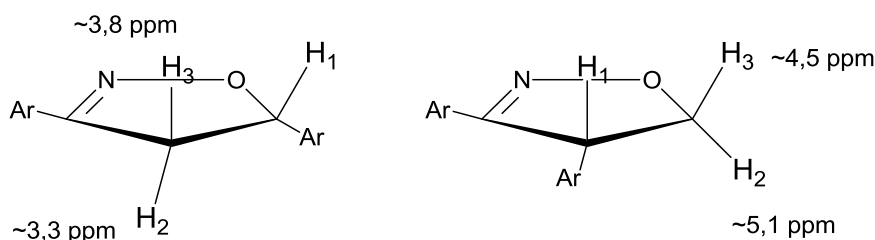


Figura 29. Deslocamentos químicos para os hidrogênios diastereotópicos nos anéis 3,5 e 3,4-dissubstituídos, respectivamente.

Através da análise das constantes de acoplamento é possível realizar a atribuição dos sinais aos respectivos hidrogênios. Nas isoxazolininas se tem a seguinte ordem de valores: ${}^2J_{gem} > {}^3J_{cis} > {}^3J_{trans}$. Conforme os valores foram calculados, pode-se dizer que ${}^2J_{gem} = 16,7$ Hz, ${}^3J_{cis} = 11,2$ Hz, ${}^3J_{trans} = 8,3$ Hz.

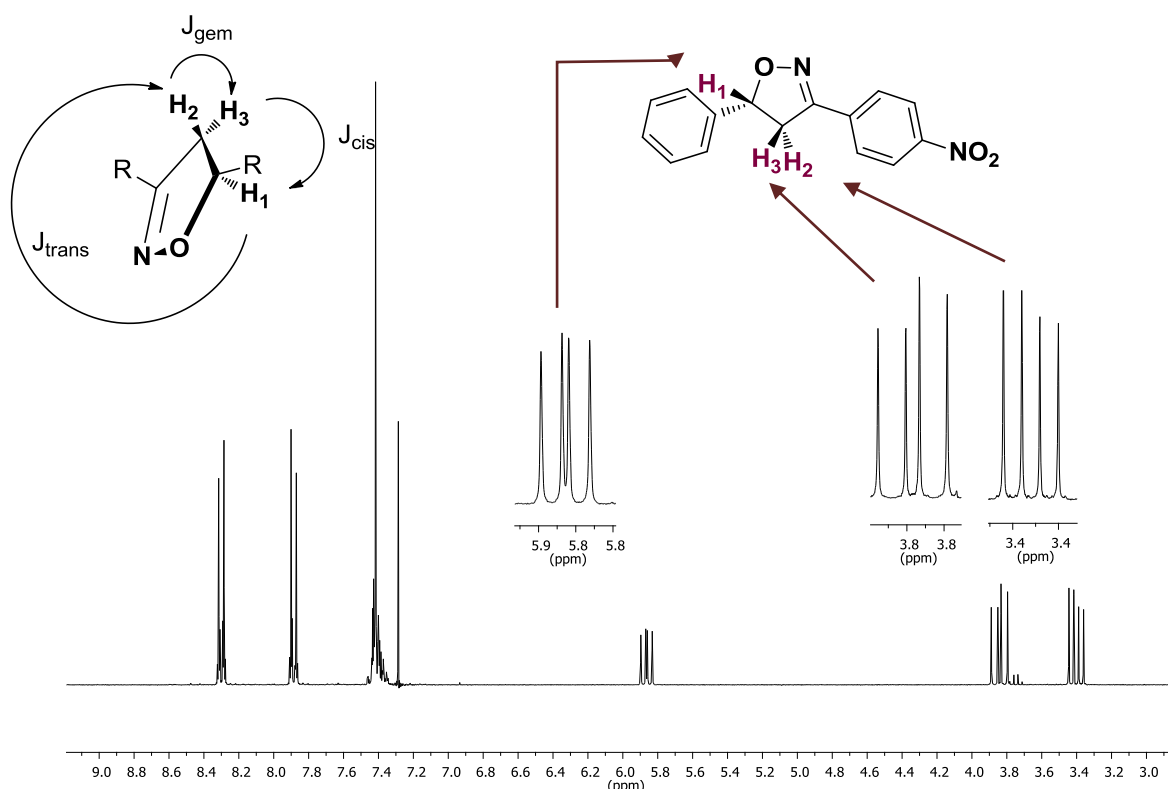
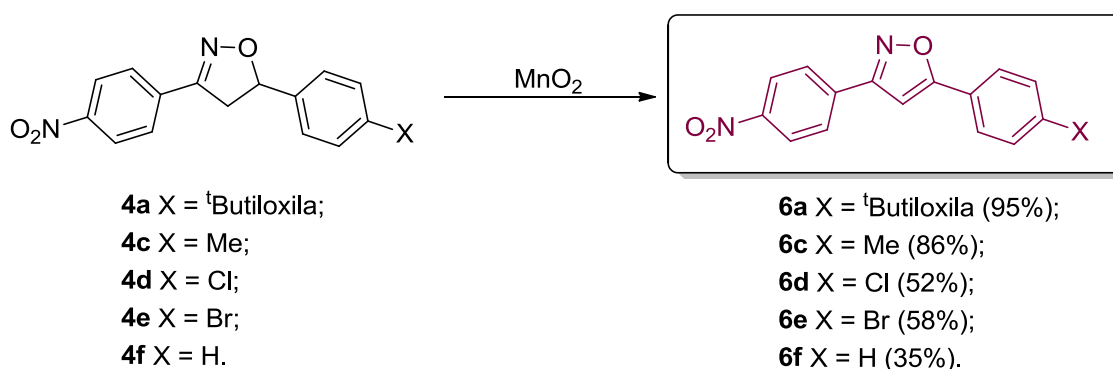


Figura 30. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) do composto 4f.

Embora o heterociclo isoxazolina tenha o carbono 5 assimétrico, a reação produz uma mistura racêmica dos produtos. Outra observação que pode ser feita ainda sobre o espectro da Figura 30 é o deslocamento químico dos hidrogênios aromáticos. Os hidrogênios do anel fenílico ligado a posição 5 da isoxazolina aparecem como dubletos em 8,30 ppm e 7,89 ppm, valores mais deslocados. Esse efeito de desblindagem ocorre pelo fato de estarem próximos ao substituinte nitro, que é fortemente retirador de elétrons.

4.4 SÍNTESE DOS ISOXAZÓIS

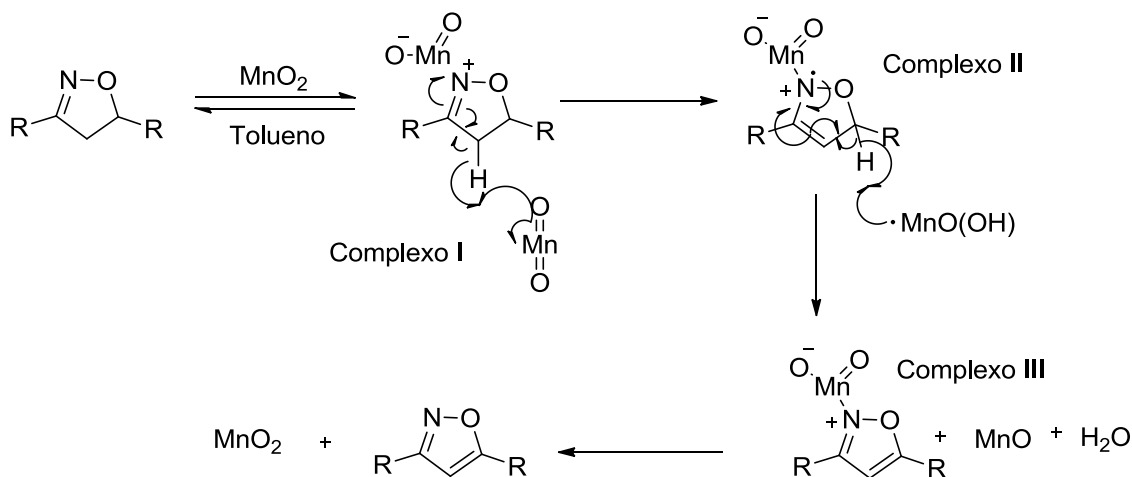
A oxidação do anel isoxazolinico consiste na remoção de dois hidrogênios do anel heterocíclico promovendo, dessa forma, a formação de uma dupla ligação entre os carbonos 4 e 5. A introdução dessa dupla ligação aumenta a planaridade do anel e sua conjugação eletrônica. A metodologia escolhida utiliza dióxido de manganês(IV) como oxidante (Esq. 8), sendo uma metodologia simples e eficiente ⁽⁴³⁾. O solvente da reação é o tolueno que forma uma mistura azeotrópica com a água, que pode ser capturada com auxílio de um Dean-Stark, deslocando o equilíbrio da reação para a formação do produto. A reação leva a conversão do anel isoxazolina a isoxazol.



Esquema 8. Reação geral para a síntese dos isoxazóis

A proposta mecanística que se tem é a radicalar ⁽⁴⁴⁾. O nitrogênio da isoxazolina se coordena à superfície do dióxido de manganês, mais precisamente ao metal, formando o complexo I, ativando o hidrogênio alfa-imínico. Este é removido por outro equivalente do dióxido de manganês,

formando o radical estável **II**. A abstração do hidrogênio do carbono 5 leva a formação do complexo **III**, o qual é dissociado gerando o produto isoxazol e os subprodutos MnO e água.



Esquema 9. Proposta mecanística para a oxidação da isoxazolina a isoxazol.

Através da análise do espectro de RMN de ^1H é possível verificar a formação do produto desejado. Os três duplos dubletos que havia na isoxazolina não aparecem mais e surge um singlete próximo a 7,0 ppm (Fig. 31). O sinal que surgiu é referente ao único hidrogênio que restou no anel isoxazol. Ele é um singlete, pois não faz mais acoplamento, visto que não possui mais nenhum hidrogênio vicinal ou geminal.

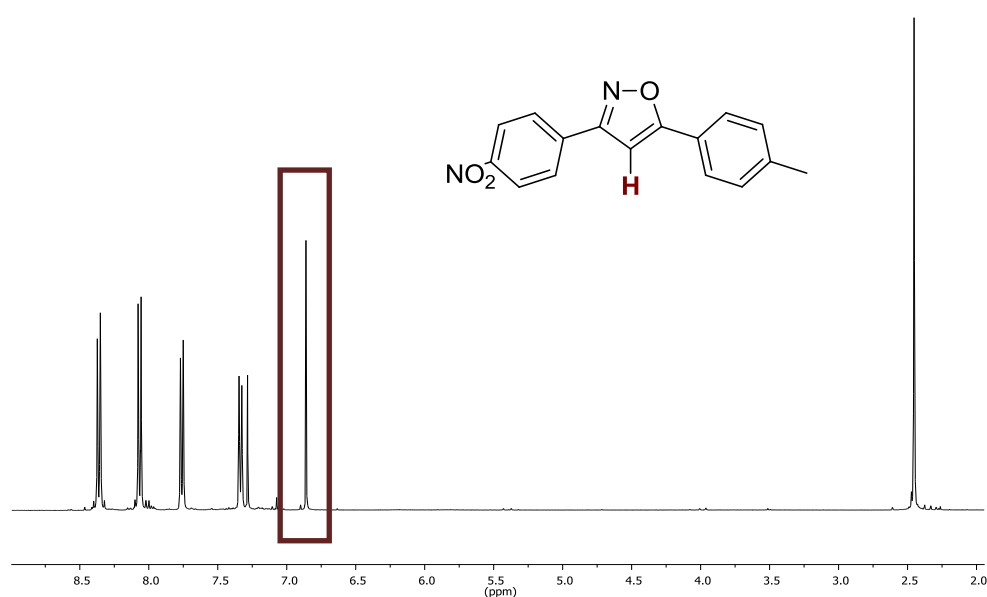


Figura 31. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **6c**.

O espectro de RMN de ^{13}C do isoxazol **6c** também demonstra a caracterização da molécula (Fig. 32). Percebe-se que os carbonos marcados em azul possuem sinais mais intensos do que os outros, isso porque eles possuem carbonos equivalentes, desta forma a probabilidade de se ter carbono 13 aumenta. Os carbonos marcados em azul aparecem próximos, entre 120 e 135 ppm. A metila, único carbono alifático, aparece em 22 ppm, aproximadamente. Já o carbono 4 isoxazólico aparece em 96 ppm, isso porque a hibridização do carbono passou de sp^3 para sp^2 , ficando mais desblindado.

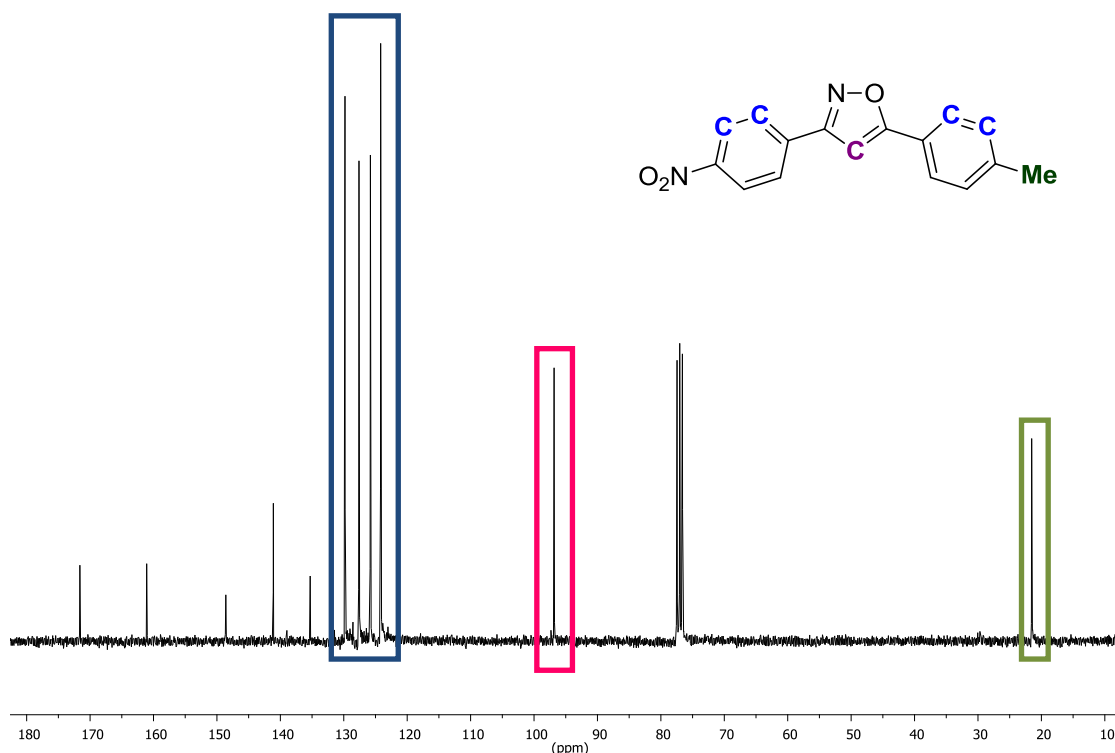


Figura 32. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz) do composto **6c**.

4.5 PREPARAÇÃO DAS ISOXAZOLINAS **4h-i** E DOS ISOXAZÓIS **6h-i**

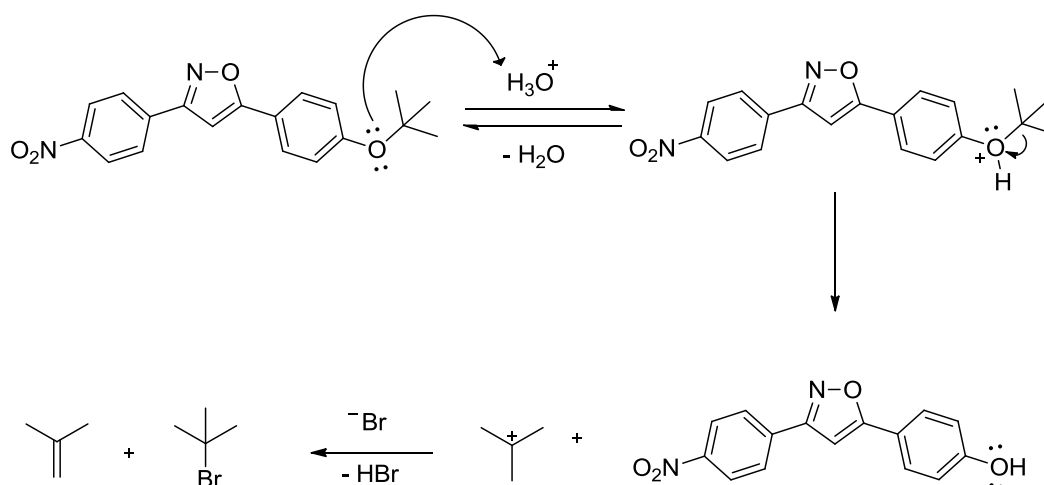
Os compostos **4h-i** e **6h-i** foram imaginados para terem como grupos terminais cadeias alcóxila, assim como será mostrado no Esquema 12. A preparação desses grupos poderia ter sido feita no início da rota sintética, com seus precursores estirenos. Porém, grupos alquílicos poderiam atrapalhar o rendimento das reações, sendo preferível fazer sua preparação nesta etapa da

rota sintética. Até aqui, foram utilizados os substituintes *terc*-butila e acetila como grupos protetores de fenol. Caso os grupos protetores não fossem utilizados, a reação de cicloadição [3+2] 1,3-dipolar com o fenol não funcionaria da forma desejada, sendo descrito na literatura a polimerização dos compostos. As etapas que se seguem são a desproteção dos fenóis **4g** e **6g**, para posterior alquilação e obtenção dos intermediários desejados.

4.5.1 Reação de desproteção

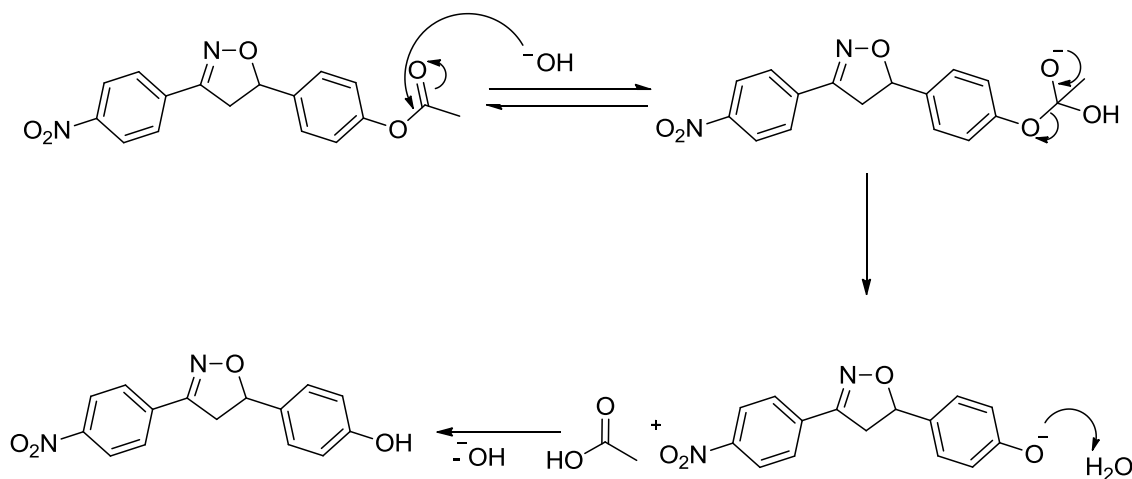
Os grupos *terc*-butila e acetila funcionam ambos como grupos protetores sendo removidos, entretanto, de maneiras diferentes para a obtenção do mesmo produto ⁽⁴⁵⁾. A desproteção do *terc*-butila ocorre em meio ácido, enquanto que a desproteção da acetila ocorre em meio básico.

A desproteção dos compostos **4a** e **6a** foram realizadas por meio de catálise ácida em metanol, produzindo o derivado fenólico **4g** e **6g**, respectivamente. A reação ocorreu utilizando-se uma mistura de ácido acético glacial e ácido bromídrico concentrado, sob refluxo em metanol. Há uma competição entre dois mecanismos para essa reação, a S_N1 e a $E1$ (Esq. 10). Como a etapa determinante da reação é igual para ambos os mecanismos, os dois podem ocorrer. Porém, como há aquecimento pode-se considerar um predomínio para a eliminação ⁽⁴⁶⁾.



Esquema 10. Mecanismo de desproteção em meio ácido.

Já a desproteção do composto **4b** foi realizada por meio de catálise básica para formar o mesmo produto **4g**. O mecanismo de reação ocorre através da substituição nucleofílica acílica, onde o éster é hidrolisado, obtendo ácido acético e o respectivo fenol (Esq. 11).



Esquema 11. Mecanismo de desproteção em meio básico.

A Figura 33 apresenta os espectros de RMN de ^1H dos compostos **4g** e **6g**, onde a formação do produto é evidenciada pelos sinais característicos dos compostos além da ausência dos sinais referentes aos hidrogênios do substituinte *tert*-butila ou acetila. Outro aspecto a ser observado é que a análise foi feita no solvente acetona deuterada, e não em clorofórmio deuterado, solvente comumente utilizado. A presença do grupo fenol deixa a molécula muito polar e insolúvel em solventes apolares, dissolvendo-se apenas em solvente polar.

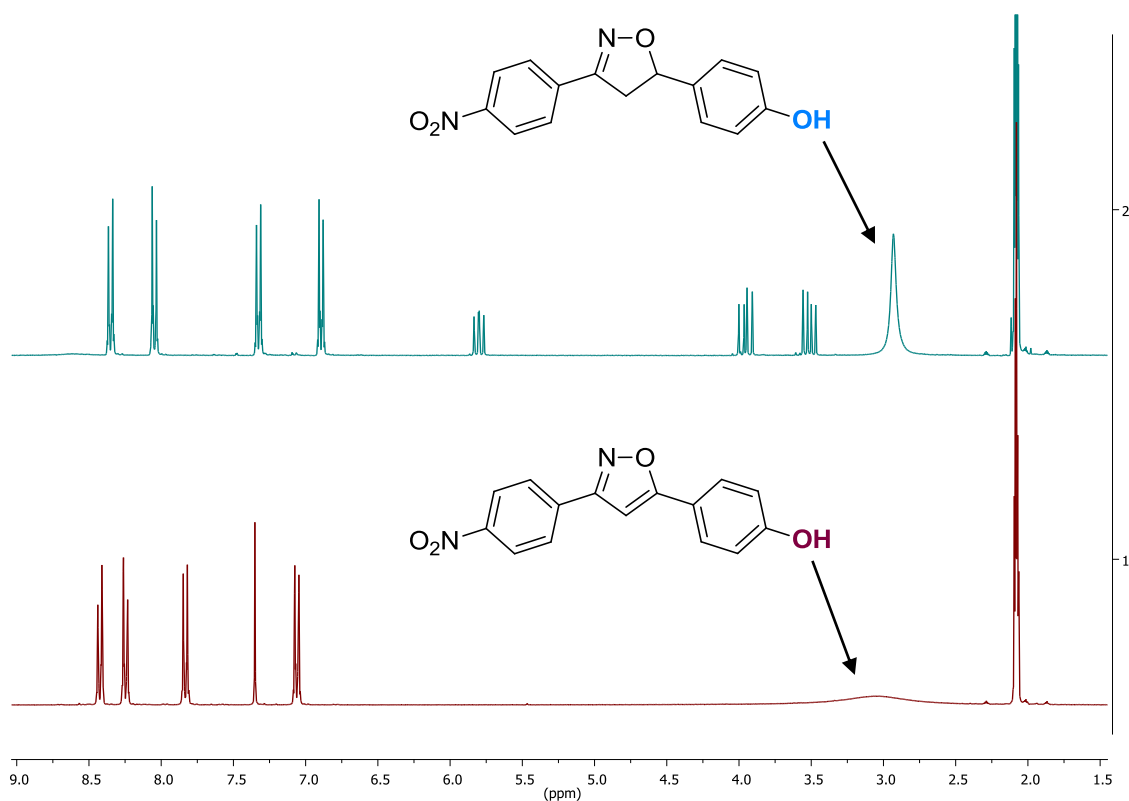
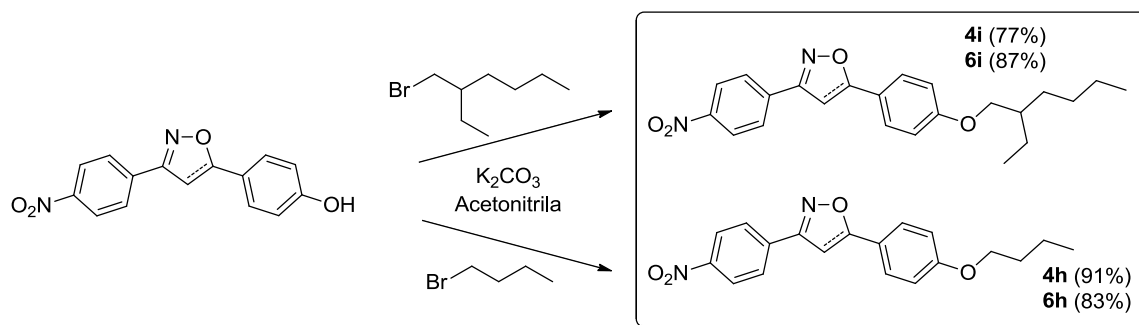


Figura 33. Espectro de RMN de ¹H (Acetona-d⁶, 300 MHz) dos compostos **4g** e **6g**, respectivamente.

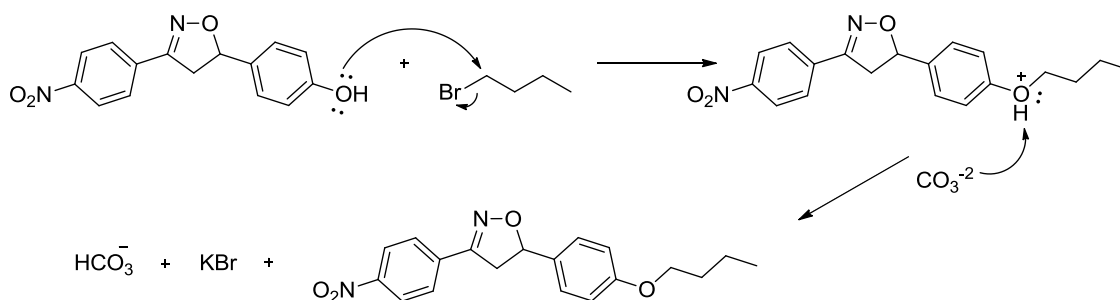
4.5.2 Reação de alquilação

Substituintes com cadeias alquílicas são importantes para se ter uma comparação entre as moléculas finais. Elas podem interagir através das interações de van der Waals, trazendo características diferentes. Dessa forma, serão utilizadas uma cadeia alquílica linear com quatro carbonos e uma cadeia ramificada de seis carbonos com grupo lateral etila. A hipótese aqui é de obter substituintes do tipo alcoxila e verificar as diferentes propriedades que eles podem conferir ao material. Onde um deles terá uma cadeia linear e o outro ramificada, podendo ocorrer diferenças de empacotamento e solubilidade do material.



Esquema 12. Reação de alquilação dos compostos **4g** e **6g**.

A alquilação dos fenóis ocorreu através da substituição nucleofílica bimolecular entre o brometo de butila e os compostos **4g** e **6g**, e entre o brometo de 2-etilhexila e os compostos **4g** e **6g**. Nesse mecanismo ocorre o ataque de um par de elétrons do oxigênio do fenol ao carbono alquílico, simultaneamente com a saída do brometo. O íon oxônio é formado, sendo desprotonado com auxílio de uma base fraca, no caso o carbonato de potássio.



Esquema 13. Mecanismo de alquilação via S_N2 .

A Figura 34 exibe o espectro de RMN de 1H do composto **4i**. A confirmação do composto se dá através do dubleto em 3,87 ppm. Ele é referente aos hidrogênios vizinhos ao oxigênio, sendo esse o motivo pelo qual o sinal é bastante desblindado em relação ao restante dos hidrogênios da cadeia. Os dois tripletos referentes aos CH_3 do final da cadeia aparecem sobrepostos, com integral igual a seis. O restante dos sinais referentes a cadeia alquílica aparecem como multipletos entre 1,20 e 1,80 ppm.

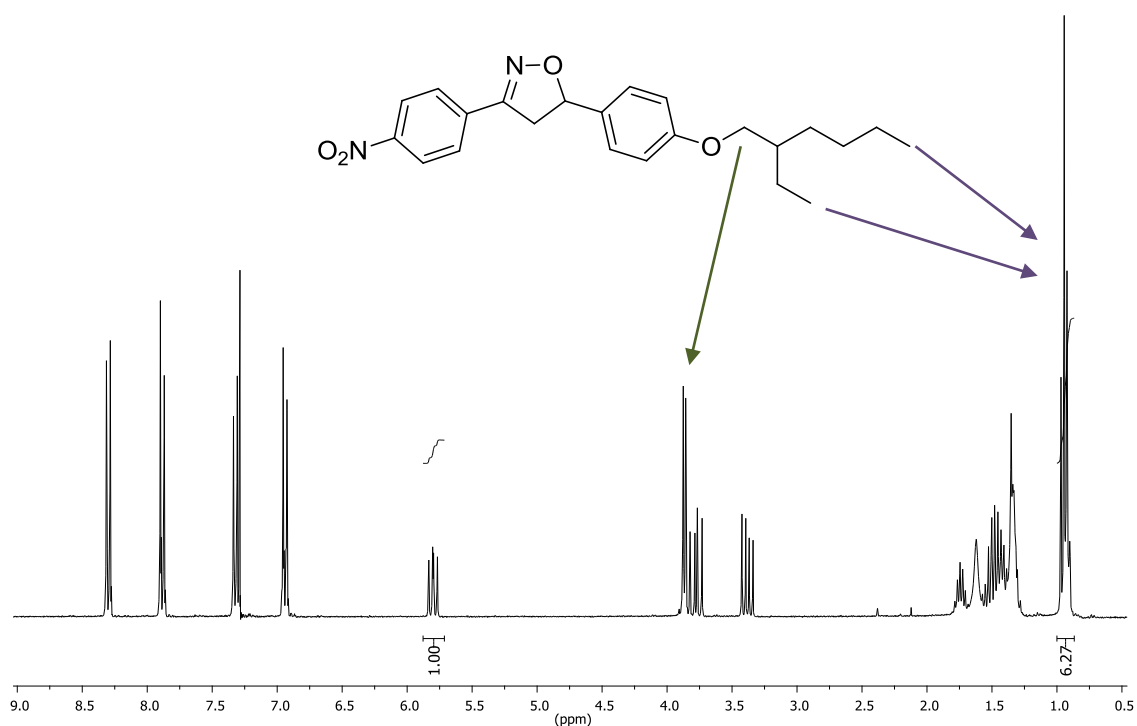
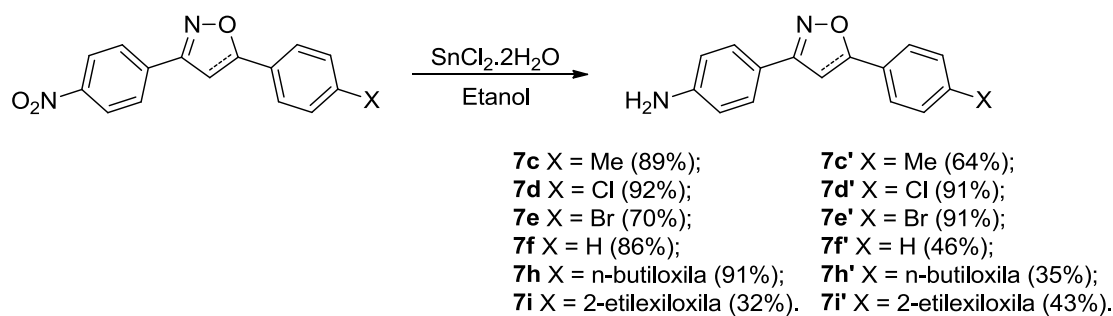


Figura 34. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **4i**.

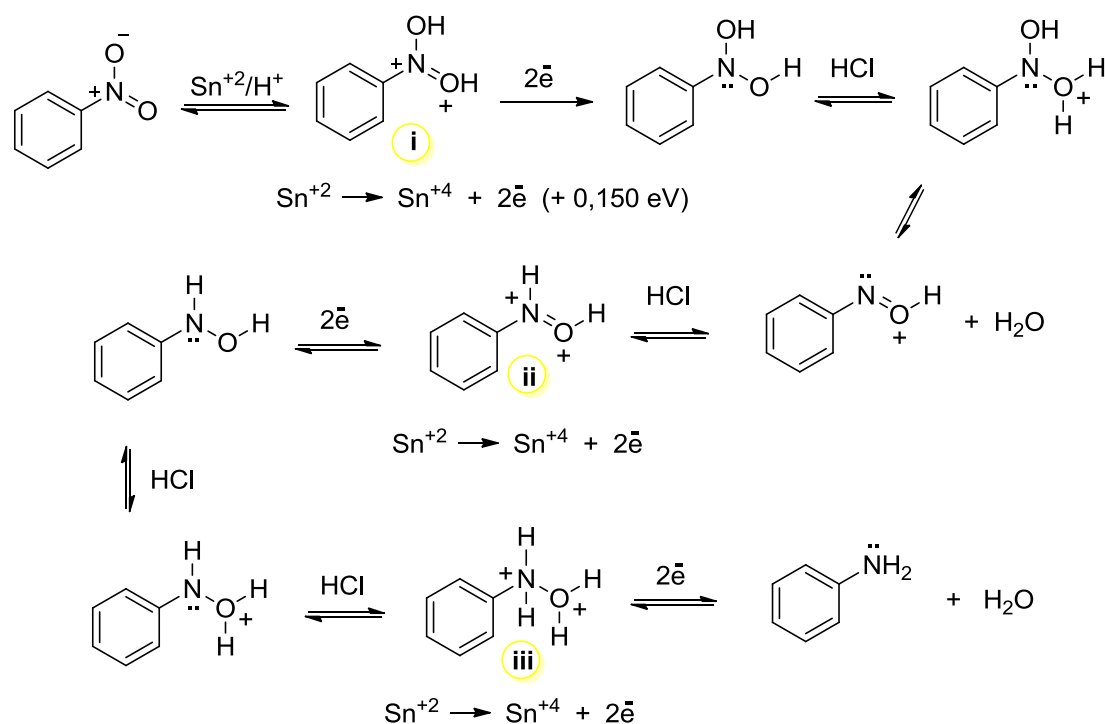
4.6 SÍNTESE DAS AMINAS

A próxima etapa da rota sintética é a redução do grupo nitro para o grupo amina. Essa modificação é que irá permitir que ocorra a reação final para obtenção das bases de Schiff. Todas as isoxazolininas **4c-f** e **4h-i** e todos os isoxazóis **6c-f** e **6h-i** foram submetidos à reação de redução. Os compostos com grupo *tert*-butila e acetila eram apenas intermediários para a síntese dos compostos alquilados, desta maneira eles não participam mais das próximas etapas sintéticas. Para facilitar a identificação dos compostos através de seus códigos, deixou-se isoxazolininas e isoxazóis com mesma numeração e letras referentes aos mesmos substituintes e adicionou-se o sinal apóstrofe (') aos isoxazóis. Por exemplo, o código **7c** se refere à isoxazolinina com substituinte metila e o código **7c'** se refere ao isoxazol com substituinte metila (Esq. 14).



Esquema 14. Reação de redução do grupo nitro a amina.

A reação é procedida pela adição dos compostos a serem reduzidos e do cloreto de estanho(II) em etanol. A mistura fica sob agitação e refluxo durante 2 horas. Ao final da reação o pH deve ser ajustado para meio levemente básico. A extração do produto é feita com acetato de etila ⁽⁴⁵⁾. O mecanismo da reação segue com a protonação dos oxigênios seguido pela transferência de elétrons do estanho(II) para o nitrogênio. No mecanismo de redução são propostos diferentes equilíbrios de protonação dos grupos hidroxilas ou do átomo de nitrogênio. O ácido clorídrico é fundamental para efetuar as transferências de prótons entre as diferentes espécies, considerando que o potencial de redução do Sn⁺² para Sn⁺⁴ é + 0, 1,50 eV. Nesse sentido, a transferência de elétrons do Sn⁺² para o átomo de nitrogênio não é espontânea. Assim sendo, a força motriz da transformação química é a dupla protonação dos intermediários, como descritos pelos intermediários i, ii e iii. A saída de água também é um fator importante que desloca o equilíbrio na direção dos produtos. A protonação dos átomos de oxigênio e de nitrogênio é uma ação necessária, e por esta razão o meio deve ser ácido. Protonações sucessivas dos intermediários levam a formação da anilina de interesse ⁽⁴⁶⁾. A remoção da anilina é então feita a partir do ajuste do pH do meio do meio reacional para valores acima de 7 ⁽⁴⁸⁾.



Esquema 15. Mecanismo de redução do grupo nitro a amina.

Os espectros sobrepostos de RMN de ^1H da Figura 35 demonstram, em azul, a obtenção do produto **7d'** desejado, contra o espectro em vermelho de seu precursor **6d**. Os dupletos referentes aos hidrogênios H_a e H_b do anel benzênico onde está o substituinte amina sofrem uma redução em seu deslocamento químico. Onde, em **6d**, antes estavam em 8,38 (H_a) e 8,07 (H_b) ppm, agora se encontram em 7,69 (H_b) e 6,78 (H_a) ppm. Logicamente, o substituinte antes era um forte retirador de elétrons, nitro, e passou a ser um doador de elétrons, amina. Observa-se que, anteriormente o duplete referente aos hidrogênios H_a próximos ao nitro ficavam a esquerda do outro duplete dos hidrogênios do anel. Porém, agora o duplete referente aos hidrogênios H_a próximos ao grupo amina **7d'** estão a direita do outro duplete dos hidrogênios do anel.

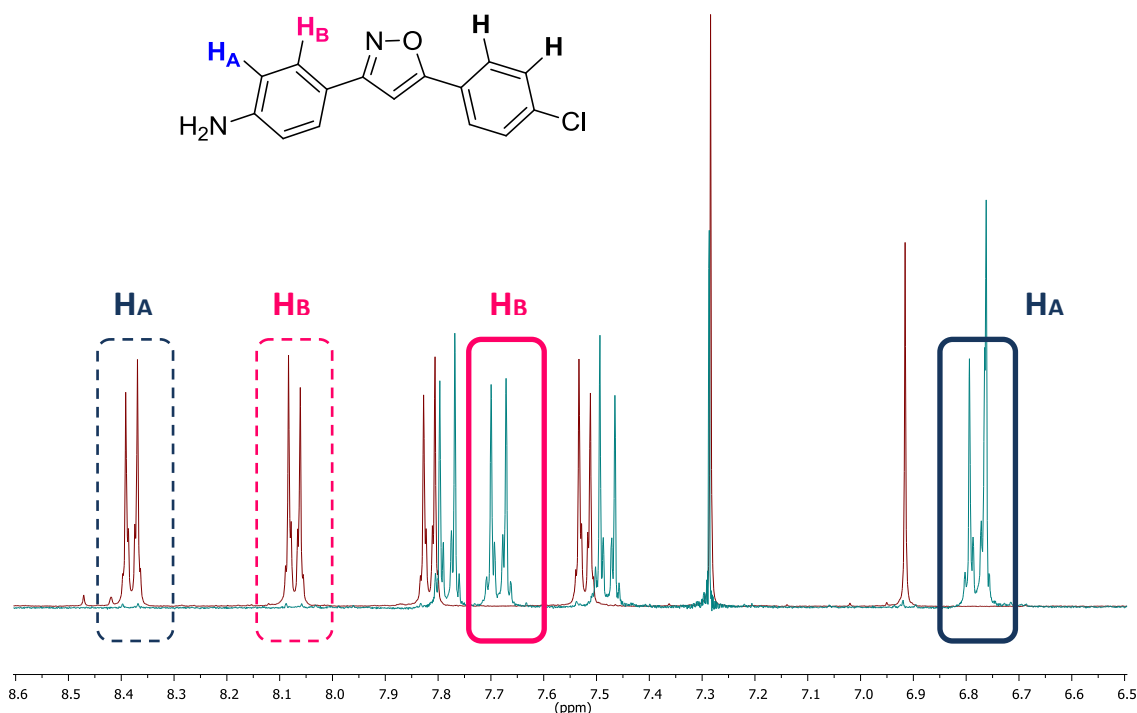
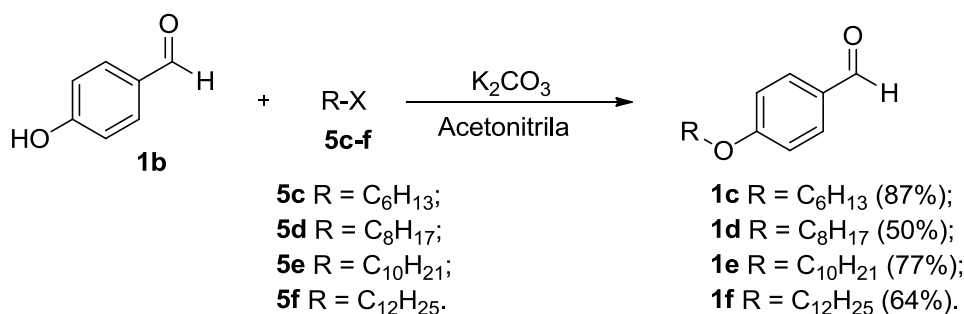


Figura 35. Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) dos compostos **7d'** (em azul) e **6d** (em vermelho).

4.7 PREPARAÇÃO DOS ALDEÍDOS **1c-f**

Os aldeídos **1c-f** foram preparados a partir do *p*-hidroxibenzaldeído **1b**, através da alquilação com brometos de alquila. Foram utilizadas cadeias alquílicas lineares com seis, oito, dez e doze carbonos. O grupo alcóxila será o grupo terminal da molécula final. Essa é uma porção muito importante do composto, visto que a cadeia alquílica aumenta o grau de liberdade e consegue interagir com outras moléculas através de suas interações intermoleculares.

A reação se baseia no mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ já discutido no item 4.5.2.

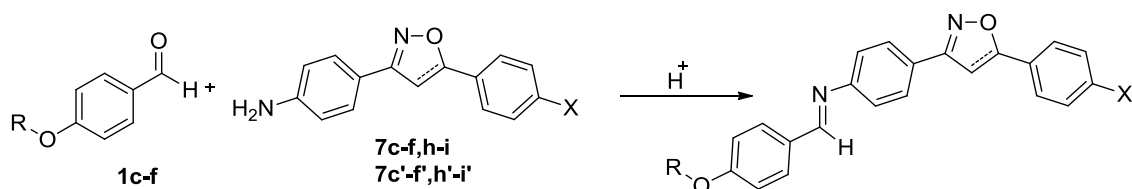


Esquema 16. Reação de alquilação para formação dos aldeídos **1c-f**.

4.8 SÍNTESE DAS BASES DE SCHIFF

A última etapa da rota sintética é a formação do grupo imina (Esq. 17) através de uma adição nucleofílica. A imina servirá como conector para unir mais um anel benzênico ao núcleo rígido. Além disso, o grupo imina também aumenta a conjugação eletrônica.

Para formação de iminas, deve-se reagir aldeídos ou cetonas com uma amina primária⁽³⁶⁾. Esta é uma reação de equilíbrio. A reação é catalisada em meio ácido e envolve a formação de um intermediário do tipo hemiaminal. Foram utilizados quatro tipos de benzaldeídos **1c-f** com variações do tamanho de sua cadeia alquílica e todas as aminas sintetizadas anteriormente. Os códigos adotam a seguinte lógica: todos começam com o número **8**, referente aos compostos tipo base de Schiff; seguido das mesmas letras que correspondem aos substituintes; a presença do apóstrofe para sinalizar os isoxazóis; e o número de carbonos associados ao grupo alquiloxila.



Esquema 17. Reação de formação das bases de Schiff.

A Tabela 2 abaixo separa cada produto com seus respectivos rendimentos.

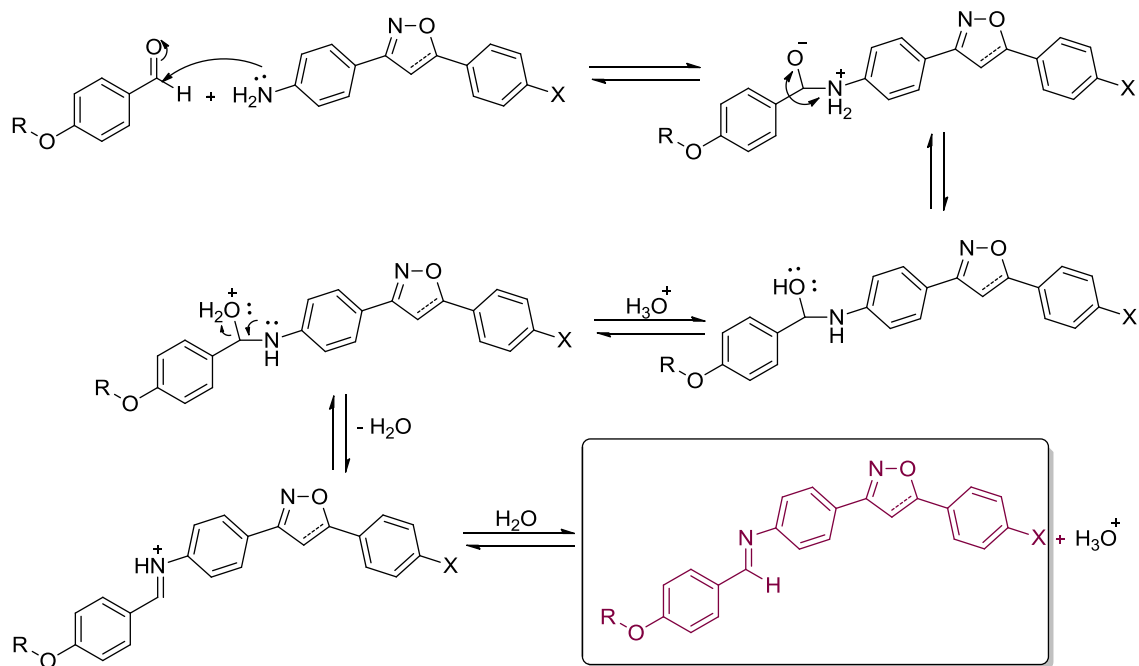
Tabela 2. Rendimentos da reação de formação das bases de Schiff.

Núcleo	Identificação	X	R	Rendimento (%)
Isoxazolina	8c6	Me	C ₆ H ₁₃	59
	8c8	Me	C ₈ H ₁₇	73
	8c10	Me	C ₁₀ H ₂₁	79
	8c12	Me	C ₁₂ H ₂₅	78
	8d6	Cl	C ₆ H ₁₃	40
	8d8	Cl	C ₈ H ₁₇	48
	8d10	Cl	C ₁₀ H ₂₁	76
	8d12	Cl	C ₁₂ H ₂₅	78
	8e6	Br	C ₆ H ₁₃	34
	8e8	Br	C ₈ H ₁₇	33
	8e10	Br	C ₁₀ H ₂₁	34
	8e12	Br	C ₁₂ H ₂₅	39
	8f6	H	C ₆ H ₁₃	32
	8f8	H	C ₈ H ₁₇	54
	8f10	H	C ₁₀ H ₂₁	44
	8f12	H	C ₁₂ H ₂₅	47
	8h6	n-butíloxila	C ₆ H ₁₃	15
	8h8	n-butíloxila	C ₈ H ₁₇	78
	8h10	n-butíloxila	C ₁₀ H ₂₁	52
	8h12	n-butíloxila	C ₁₂ H ₂₅	78
8i6	2-etilhexíloxila	C ₆ H ₁₃	36	
8i8	2-etilhexíloxila	C ₈ H ₁₇	53	
8i10	2-etilhexíloxila	C ₁₀ H ₂₁	61	
8i12	2-etilhexíloxila	C ₁₂ H ₂₅	86	
Isoxazol	8c'6	Me	C ₆ H ₁₃	42
	8c'8	Me	C ₈ H ₁₇	62
	8c'10	Me	C ₁₀ H ₂₁	70
	8c'12	Me	C ₁₂ H ₂₅	66
	8d'6	Cl	C ₆ H ₁₃	57
	8d'8	Cl	C ₈ H ₁₇	46
	8d'10	Cl	C ₁₀ H ₂₁	78

Núcleo	Identificação	X	R	Rendimento (%)
Isoxazol	8d'12	Cl	C ₁₂ H ₂₅	76
	8e'6	Br	C ₆ H ₁₃	45
	8e'8	Br	C ₈ H ₁₇	47
	8e'10	Br	C ₁₀ H ₂₁	50
	8e'12	Br	C ₁₂ H ₂₅	52
	8f'6	H	C ₆ H ₁₃	67
	8f'8	H	C ₈ H ₁₇	78
	8f'10	H	C ₁₀ H ₂₁	72
	8f'12	H	C ₁₂ H ₂₅	47
	8h'6	n-butiloxila	C ₆ H ₁₃	36
	8h'8	n-butiloxila	C ₈ H ₁₇	49
	8i'6	2-etilhexiloxila	C ₆ H ₁₃	28
	8i'8	2-etilhexiloxila	C ₈ H ₁₇	45

O mecanismo de formação da imina é ocorre através da adição nucleofílica da amina à carbonila do aldeído. Forma-se um hemiaminal como intermediário, o qual perde uma molécula de água para formação da imina. A reação é conduzida em meio levemente ácido. De maneira análoga à dupla ligação da oxima, as iminas podem apresentar isomerismo *Z/E*. A preferência se dá de modo que os substituintes fiquem o mais afastados, ou seja, isômero *E*.

O espectro de RMN de ¹H ilustrado na Figura 36 mostra o sinal singlete referente ao hidrogênio imínico. Já no RMN de ¹³C, na Figura 37, pode-se verificar o sinal do carbono imínico, que aparece usualmente em 160 ppm.



Esquema 18. Mecanismo de adição nucleofílica para formação de imina.

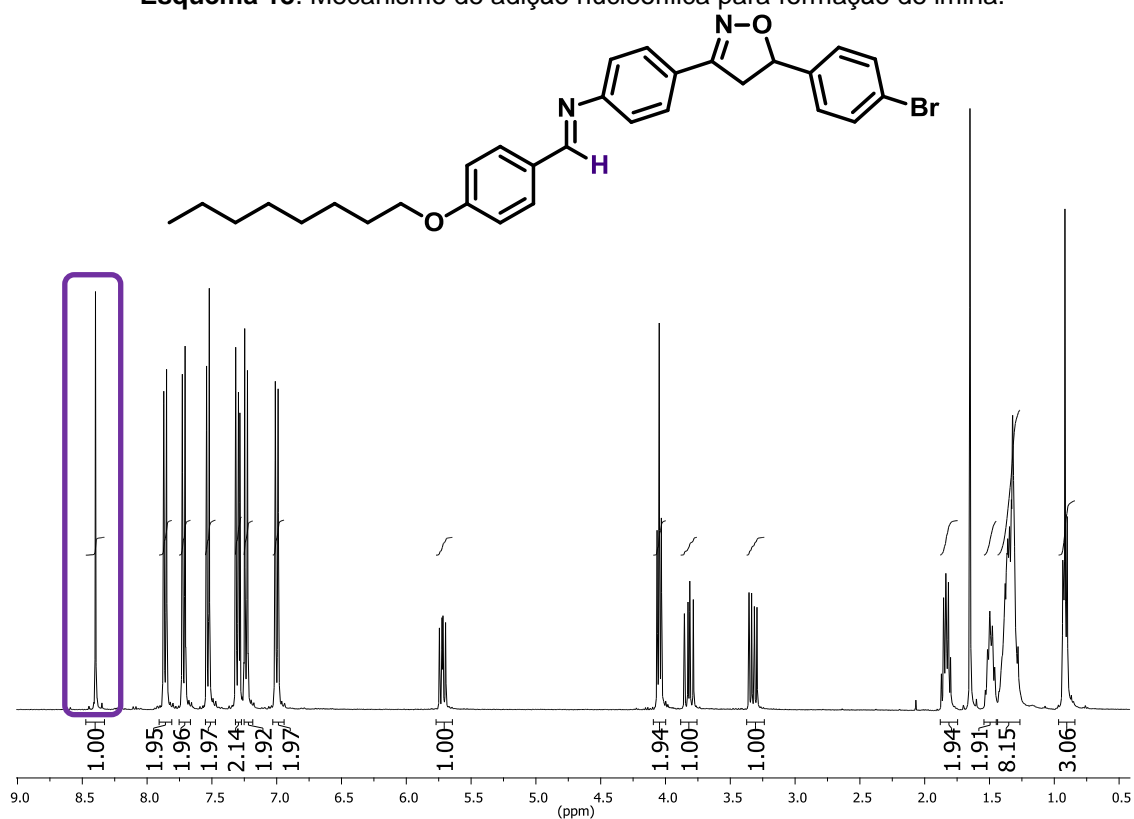


Figura 36. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) do composto **8e8**.

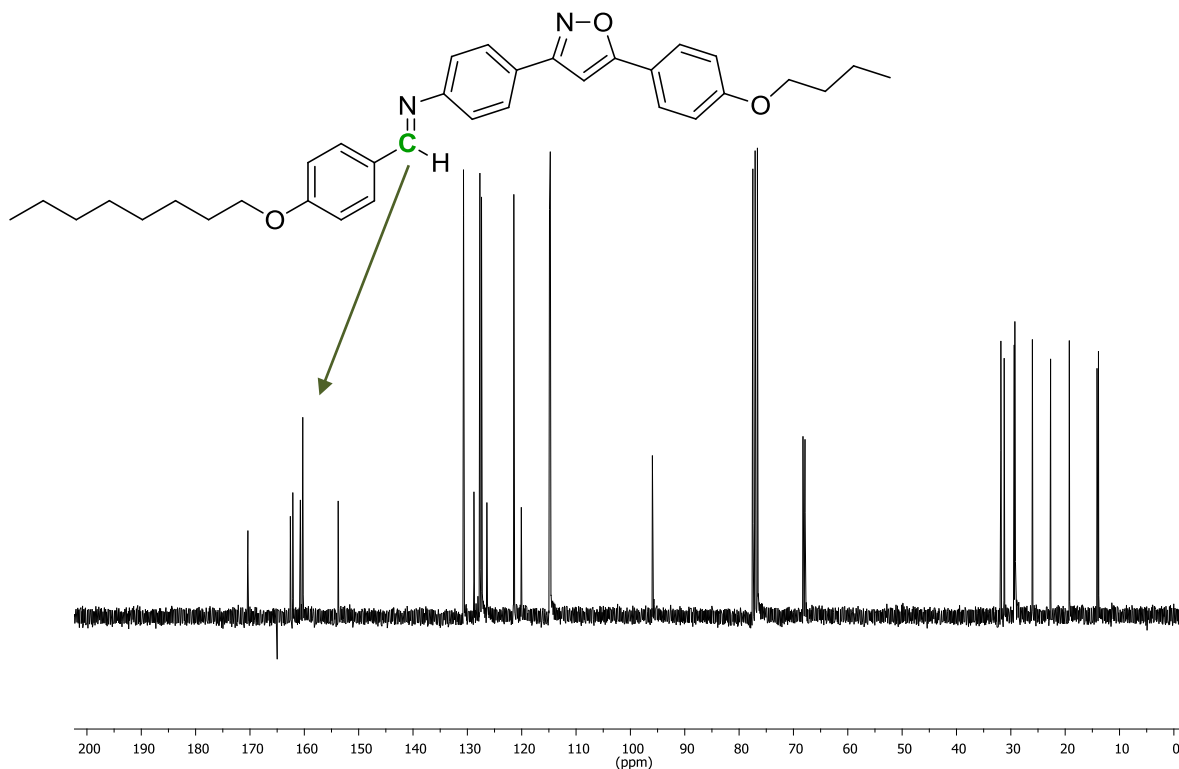
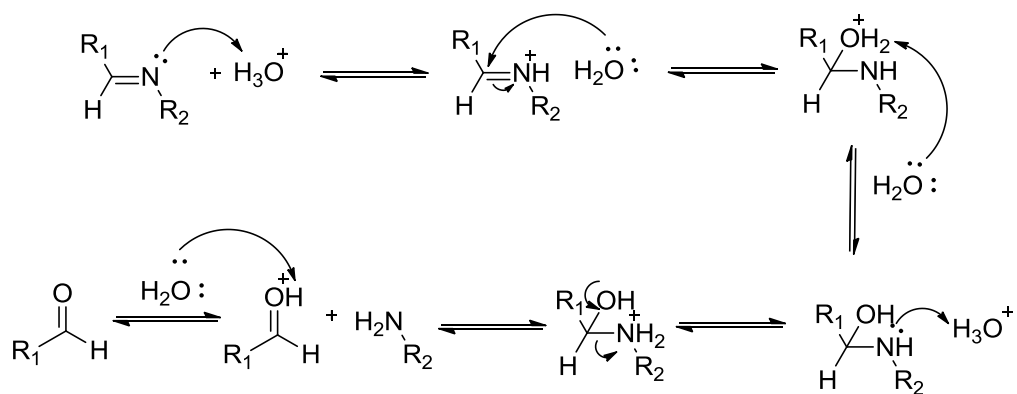


Figura 37. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8h'8**.

4.8.1 Instabilidade química do grupo imina

Poderia se esperar maior estabilidade química dos compostos finais com grupo imina visto que dois substituintes são anéis aromáticos, que dão estabilidade à ligação devido à conjugação que ocorre. Entretanto, o que se observou foi a hidrólise do material, quando em solução, devido a possíveis impurezas ácidas.

A reação de formação do grupo imina ocorre sob controle termodinâmico, podendo seguir o caminho inverso em presença de ácido e água. O esquema abaixo ilustra a reação inversa de hidrólise do grupo imina levando a seu respectivo aldeído e amina.



Esquema 19. Mecanismo de hidrólise do grupo imina.

O espectro de RMN de ^1H abaixo para o composto **8c'10** ilustra a hidrólise do material, com o surgimento do sinal do tipo singleto próximo a 10,0 ppm, típico de aldeído. Além dele, outros sinais de menor intensidade também surgem, referentes à molécula da amina.

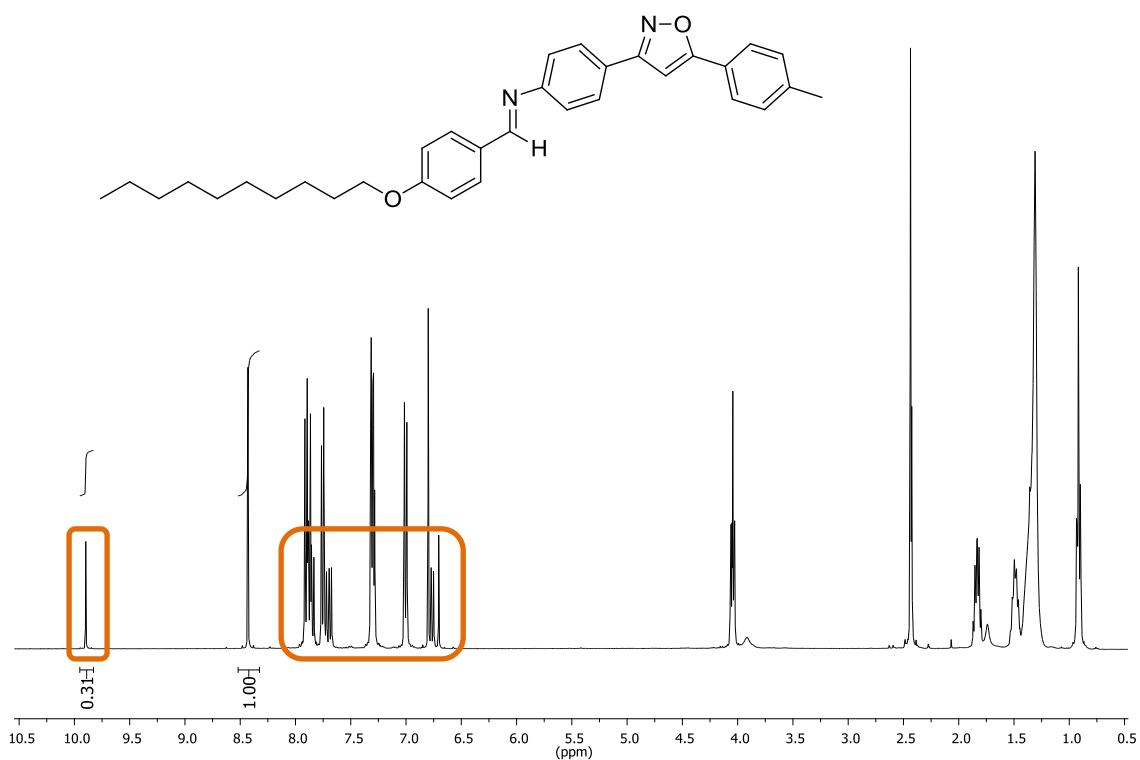


Figura 38. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **8c'10** parcialmente hidrolisado.

Um estudo da hidrólise foi feito com os compostos **8e6** e **8e'6** apenas deixando-os dissolvidos em tubos de RMN com clorofórmio deuterado. Os espectros de ^1H foram refeitos com o passar dos dias. O resultado é mostrado na coleção de espectros abaixo, na Figura 39 e 40, respectivamente.

O que se nota é o surgimento do sinal em, aproximadamente, 10,0 ppm no 8º dia. Esse sinal é referente ao aldeído, produto da hidrólise. Com o passar dos dias o pico aumenta sua intensidade, podendo ser conferida através da intensidade dos sinais. O sinal aumenta bastante do oitavo para o décimo sexto dia, principalmente para o composto com núcleo isoxazol. Isso também ocorreu com todos os outros compostos, sendo muitas vezes difícil sua caracterização.

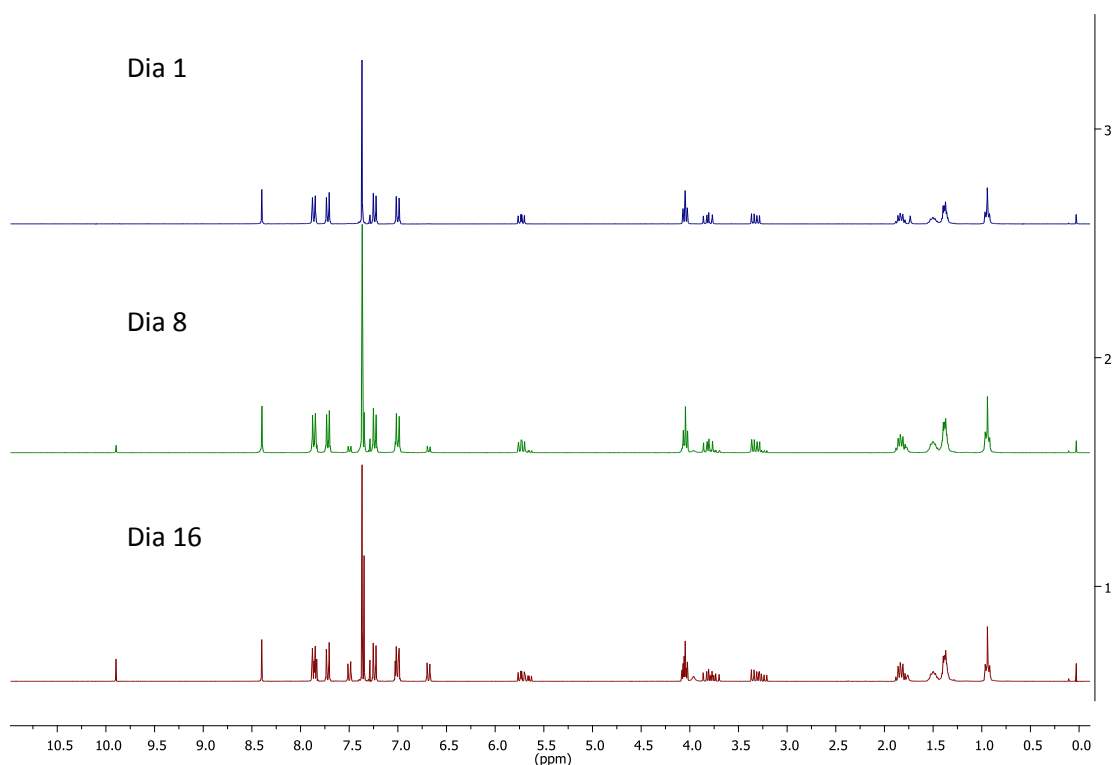


Figura 39. Hidrólise do composto **8e6** (CDCl_3 , 300 MHz) após 8 e 16 dias.

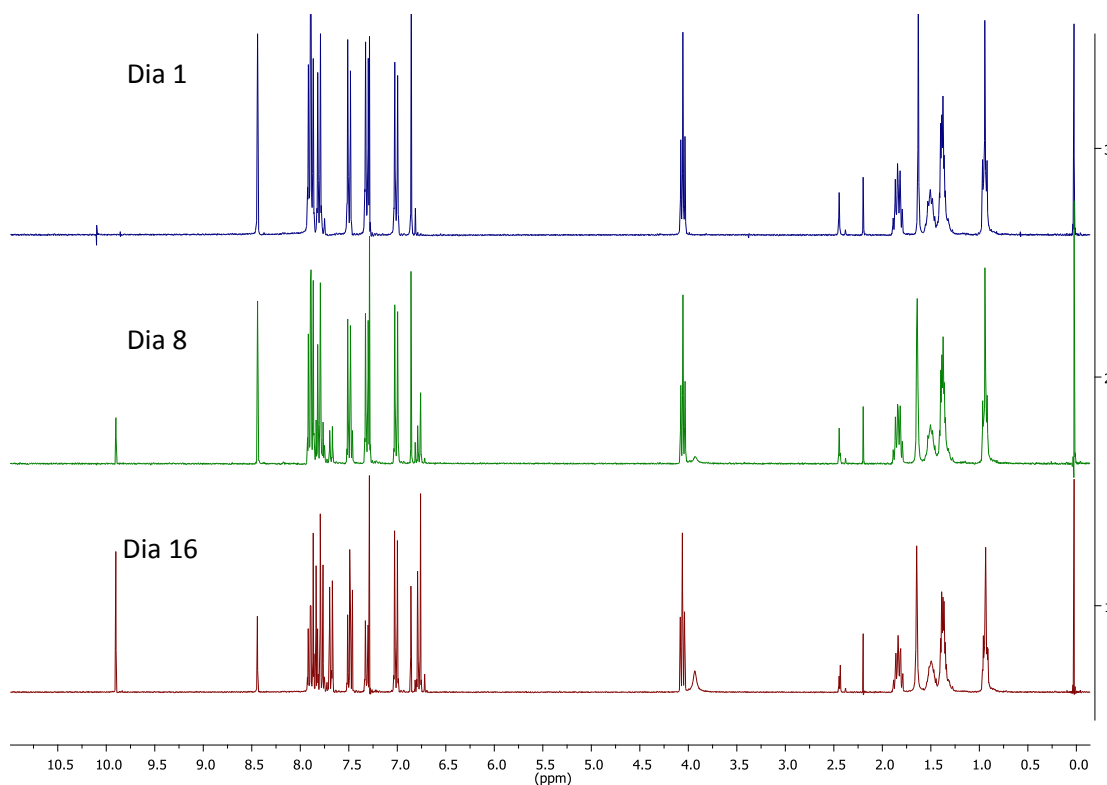


Figura 40. Hidrólise do composto **8e'6** (CDCl_3 , 300 MHz) após 8 e 16 dias.

4.9 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPOSTOS FINAIS

A análise do comportamento térmico dos produtos finais permite a avaliação das mesofases apresentadas por cada material. Para isso, utilizaram-se duas técnicas que viabilizam a investigação desses comportamentos. Uma é a Microscopia Óptica de Luz Polarizada onde é possível visualizar as texturas que cada mesofase apresenta. Com o auxílio de um forno acoplado ao equipamento pode-se também aquecer e resfriar as amostras e acompanhar as transições de fase. A outra técnica utilizada é a Calorimetria Diferencial de Varredura, da qual é possível se obter um termograma que acompanha as transições de fases. Isso é feito através das transições de entalpia que são associadas ao processo. Para as isoxazolininas os termogramas de DSC e os dados são referentes ao segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, já para os isoxazóis os dados são referentes ao primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento. Todos os termogramas de DSC

apresentam exotérmica de cima para baixo. As temperaturas e entalpias foram retiradas da curva de aquecimento.

4.9.1 Bases de Schiff com núcleo isoxazolina e substituinte metila

Na Tabela 3 são apresentadas as temperaturas de transição de fase, com suas respectivas entalpias de transição, para os compostos com núcleo isoxazolina e substituinte metila. Os valores tabelados foram retirados dos termogramas de DSC e confirmados por MOLP.

Tabela 3. Transições térmicas dos compostos **8c6**, **8c8**, **8c10** e **8c12**.

Entrada	Temperaturas de Transição (°C) [Entalpias (kcal/mol.K)]
8c6	Cr (135°C SmA) 144°C [8,8] N 159°C [0,08] I
8c8	Cr ₁ 135°C[3,57] Cr ₂ 140°C [2,31] SmA 149°C [0,2] N 155°C [0,14] I
8c10	Cr ₁ 131°C [4,08] Cr ₂ 138°C [2,11] SmA 155°C [1,13] I
8c12	Cr 135°C [8,2] SmA 154°C [1,47] I

Na primeira entrada, o composto **8c6** apresenta, segundo DSC, transição da fase cristalina para a mesofase nemática em 144°C e sua temperatura de clareamento para o líquido isotrópico em 159°C. Entretanto, via MOLP, foi observada no resfriamento a transição da mesofase nemática para a esmética A antes de ocorrer a cristalização, em 135°C. As texturas observadas pelo microscópio foram ambas lineares homeotrópicas, sendo vista uma imagem negra. Como ambas possuem características muito semelhantes, estando as moléculas perpendiculares em relação ao substrato, e apenas na esmética A havendo uma ordenação maior com as moléculas em camadas, a entalpia de transição pode ser muito baixa, não sendo detectada pelo DSC. Para a detecção dessa mudança pelo microscópio, existem algumas técnicas. Primeiramente, a análise da borda onde o material acaba é de grande importância, pois nas terminações muitos defeitos de textura podem aparecer. Na mesofase nemática do composto **8c6** a borda se mostrava dourada, com

uma tonalidade bastante viva, e parecia ter fluidez. Em 135°C, com a transição para o esmétrico A, a borda se tornava opaca e sem fluidez alguma, completamente fixada. Outra técnica que se tem para confirmar as mesofases é forçar a desorientação das moléculas propositalmente. Ambas as texturas tem o seu eixo diretor n igual ao eixo normal, porém a mesofase nemática possui muito mais liberdade e mobilidade para as moléculas. Assim, ao bater na lâmina de vidro onde o material se encontra, as moléculas no estado nemático irão sofrer desvios de seu eixo e voltar à direção normal. Visualmente, essa movimentação é vista como clarões ou flashes. A partir disso também pôde se confirmar as mesofases nemática e esmétrica A.

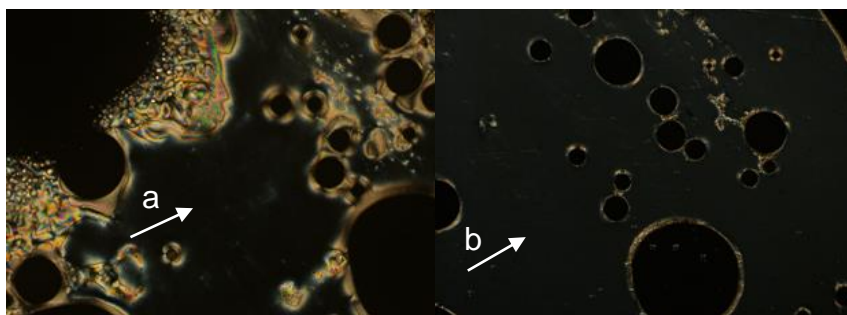


Figura 41. Texturas homeotrópicas observadas no composto **8c6** em (a) 159°C e (b) 135°C.

Para o composto **8c8** a transição entre nemático e esmétrico A aparece no DSC. A textura encontrada por MOLP também é a homeotrópica. É interessante relatar que esse composto apresenta dois modos de cristalização diferentes, porém no resfriamento elas ocorrem simultaneamente aparecendo apenas um pico.

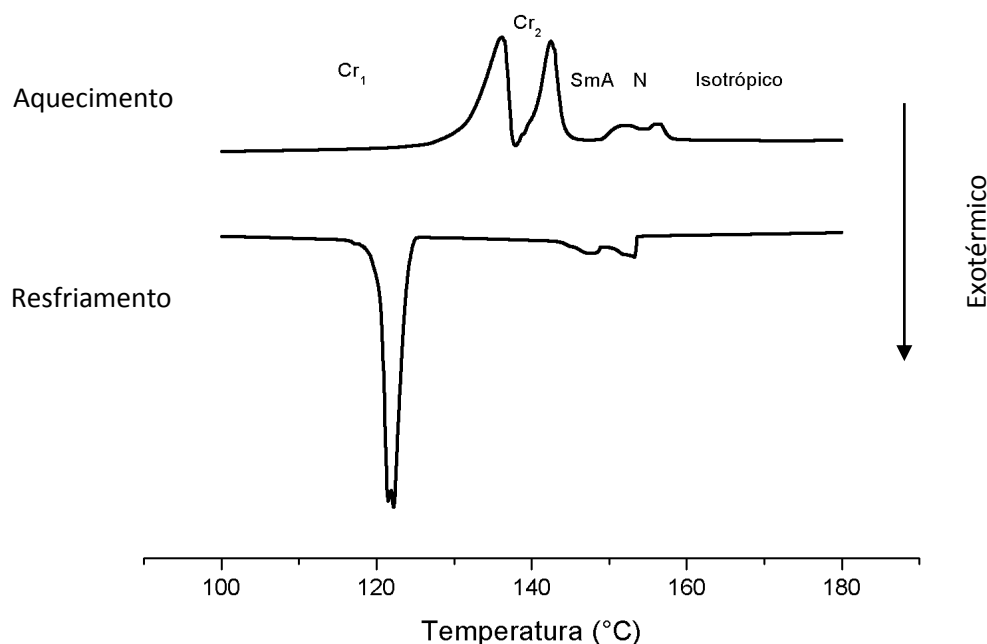


Figura 42. Termograma de DSC do composto **8c8** (3° e 4° ciclos).

Conforme o tamanho da cadeia alquílica terminal aumenta, percebe-se que a mesofase esméctica A prevalece sobre a nemática, chegando aos compostos **8c10** e **8c12** onde se encontram apenas mesofase esméctica A. As texturas também são modificadas. O composto **8c12** apresenta textura do tipo focal cônica, típica de esméctico A, enquanto que o composto **8c10** parece ficar com uma textura intermediária as outras. A textura se mostra homeotrópica com “gotas” em gradiente.

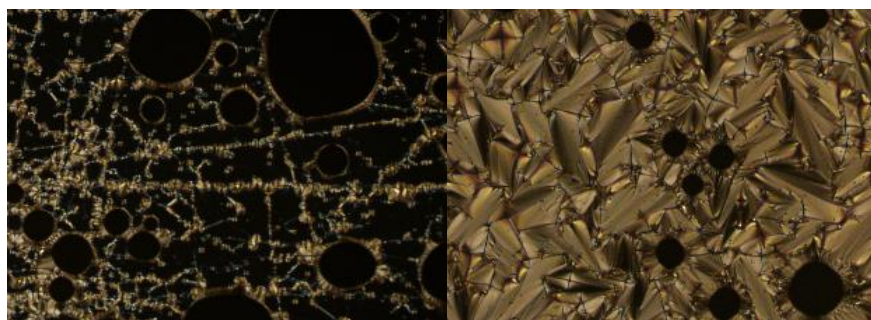


Figura 43. Texturas observadas para os compostos **8c10** (esquerda) e **8c12** (direita).

4.9.2 Bases de Schiff com núcleo isoxazolina e substituinte cloro

Todos os compostos com substituinte cloro apresentaram a mesofase esmética A, com temperaturas de clareamento muito próximas. Os dados aparecem na Tabela 4.

Tabela 4. Transições térmicas dos compostos **8d6**, **8d8**, **8d10** e **8d12**.

Entrada	Temperaturas de Transição (°C) [Entalpias (kcal/mol.K)]
8d6	Cr 159°C [6,0] SmA 183°C [1,08] I
8d8	Cr 149°C [12,26] SmA 183°C [3,06] I
8d10	Cr 141°C [7,94] SmA 183°C [2,01] I
8d12	Cr 134°C [7,18] SmA 179°C [1,16] I

Com os termogramas de DSC é fácil visualizar a diferença de faixa de existência de mesofase para cada composto. Os produtos com cadeias alquílicas maiores apresentaram faixa mais longa de existência da mesofase esmética A. Essa cadeia, por ter maior flexibilidade com as rotações através das ligações sigma de Csp³, desordenam mais o material, baixando a sua temperatura de fusão.

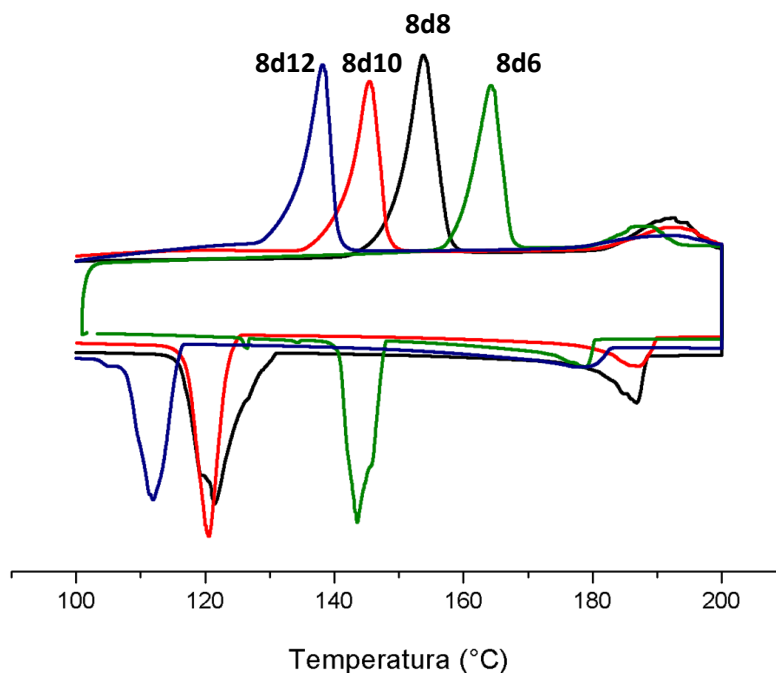


Figura 44. Termograma de DSC dos compostos **8d** (3° e 4° ciclos).

As texturas encontradas nos compostos isoxazolínicos com substituinte cloro foram homeotrópica para **8d6** e focais cônicas para **8d8**, **8d10** e **8d12**. Na Figura 45 é possível visualizar uma gota perfeita cheia de cones que formam a textura. Na linha dourada, a direita da figura, a lamínula que é colocada sobre o material termina, e a gota está com a superfície livre para crescer e formar a textura.

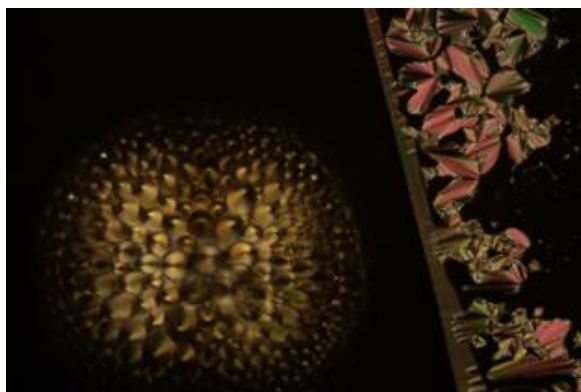


Figura 45. Textura focal cônica encontrada no composto **8d8**.

4.9.3 Bases de Schiff com núcleo isoxazolina e substituinte bromo

Os compostos com substituinte bromo obtiveram resultados semelhantes aos do cloro. A mesofase encontrada foi a esméctica A para todos os compostos. As faixas de existência das mesofases variam entre 15°C e 34°C, o que são faixas curtas e menores do que as encontradas para o cloro. Como o átomo de bromo possui um volume atômico maior do que o cloro, seu tamanho pode influenciar na desestabilização da mesofase.

Tabela 5. Transições térmicas dos compostos **8e6**, **8e8**, **8e10** e **8e12**.

Entrada	Temperaturas de Transição (°C) [Entalpias (kcal/mol.K)]
8e6	Cr 169°C [10,68] SmA 184°C [1,72] I
8e8	Cr 161°C [8,62] SmA 186°C [1,99] I
8e10	Cr 152°C [6,93] SmA 184°C [1,68] I
8e12	Cr 148°C [6,71] SmA 182°C [1,71] I

Os termogramas de DSC de todos os compostos isoxazolínicos com substituinte bromo se encontram sobrepostos na Figura 46. Um comentário sobre a histerese presente, não apenas nesse, mas em todos os DSC pode ser feito. Na transição de fase do sólido cristalino para uma mesofase mais desordenada é necessário fornecer energia ao sistema, para que possa ultrapassar essa barreira. Dessa forma, o pico no aquecimento é levemente deslocado para a direita. E no modo resfriamento, as moléculas precisam de mais tempo para que ocorra o realinhamento e a formação da rede simétrica cristalina, o que desloca o pico mais para a esquerda. Assim, se tem essa separação dos picos, formando a histerese.

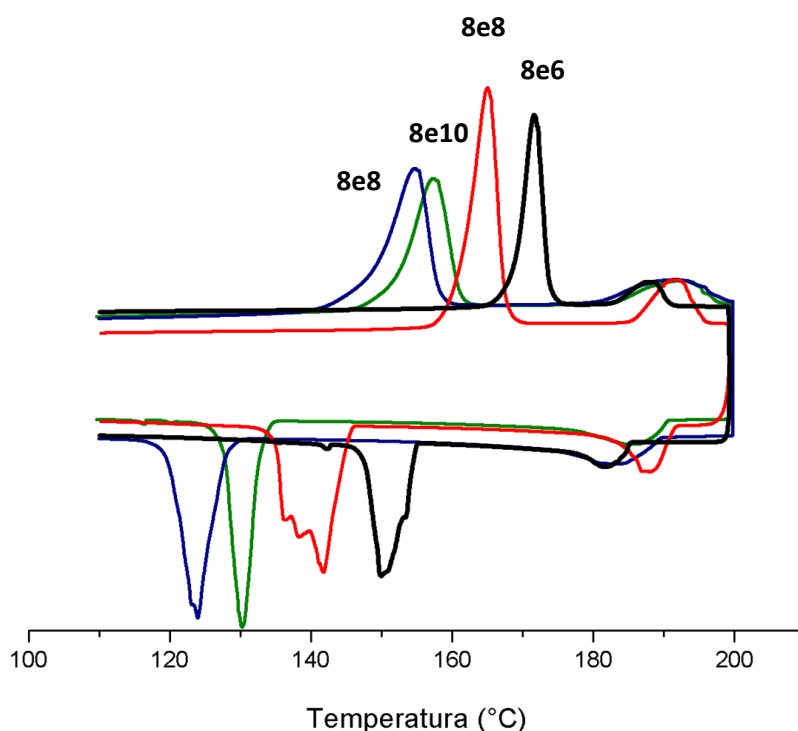


Figura 46. Termograma de DSC para os compostos **8e** (3° e 4° ciclos).

4.9.4 Bases de Schiff com núcleo isoxazolina não substituído

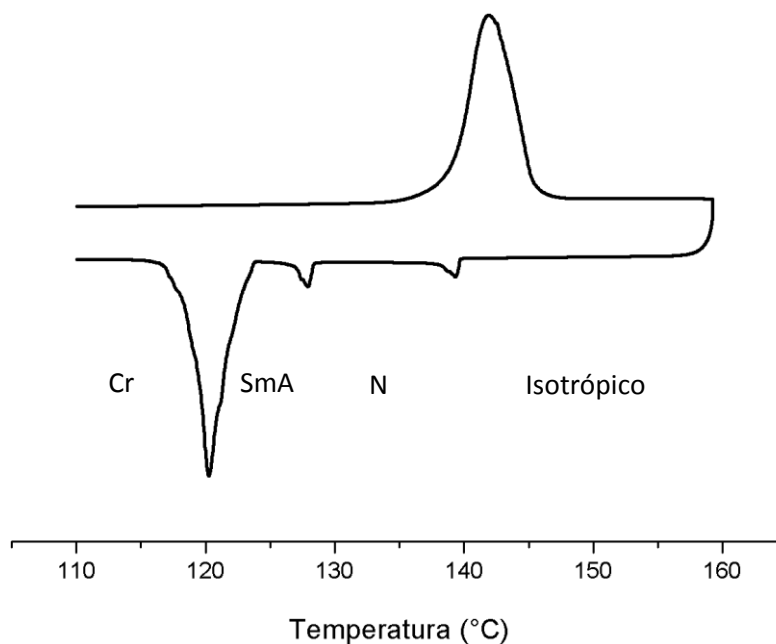
Na Tabela 6 são apresentadas as temperaturas de transição de fase, com suas respectivas entalpias de transição, para os compostos com núcleo isoxazolina sem substituinte.

Tabela 6. Transições térmicas dos compostos **8f6**, **8f8**, **8f10** e **8f12**.

Entrada	Temperaturas de Transição (°C) [Entalpias (kcal/mol.K)]
8f6*	Cr 140°C [7,12] SmA 128°C [0,26] N 132°C [0,15] I
8f8*	Cr 141°C [6,52] SmA 128°C [0,23] N 121°C [1,16] I
8f10	Cr 137°C [9,24] SmA 144°C [1,3] I
8f12	Cr 136°C [8,76] SmA 147°C [1,33] I

*Temperaturas e entalpias retiradas do resfriamento.

As moléculas sem substituinte com seis e oito carbonos nas cadeias finais demonstraram um comportamento diferenciado. Eles apresentaram mesofases apenas no resfriamento e não no aquecimento. Isso é comum acontecer em cristais líquidos, sendo mesógenos deste tipo chamados de monotrópicos. O DSC do composto **8f6** ilustra esse comportamento. Os outros dois compostos apresentaram mesofase esmétrico A apenas.

**Figura 47.** Termograma de DSC do composto **8f6** (3° e 4° ciclos).

4.9.5 Bases de Schiff com núcleo isoxazolina e substituinte n-butíloxila

Quando passamos para os compostos com substituintes alcoxila, uma mudança de comportamento acontece. A mesofase que se apresenta é a

esmética C. Ela representa uma inclinação das moléculas dentro das camadas. As texturas observadas são bastante diferentes para cada molécula. O composto **8h6** mostra textura planar com inversões de parede e, conforme a temperatura vai diminuindo no resfriamento, mudanças no ângulo de inclinação das moléculas ocorrem, modificando sua coloração. No **8h8** e no **8h10** as texturas são de focal cônica quebrada, enquanto que a **8h12** apresenta textura schlieren.

Tabela 7. Transições térmicas dos compostos **8h6**, **8h8**, **8h10** e **8h12**.

Entrada	Temperaturas de Transição (°C) [Entalpias (kcal/mol.K)]
8h6	Cr 142°C [10,27] SmC 161°C [0,50] N 162°C [0,38] I
8h8	Cr 138°C [5,93] SmC 159°C [0,86] I
8h10	Cr 134°C [5,85] SmC 161°C [1,4] I
8h12	Cr 133°C [7,54] SmC 162°C [1,82] I

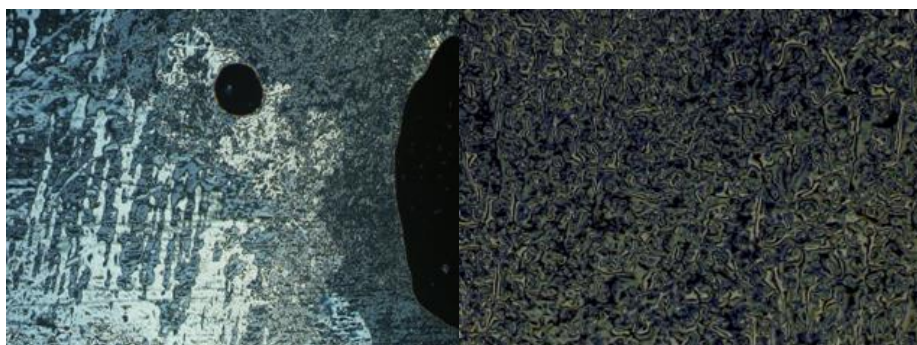


Figura 48. Textura planar (esquerda) do composto **8h6** e schlieren (direita) do composto **8h8**.

A grande surpresa foi o surgimento, no composto **8h6** em uma temperatura próxima de sua transição para o isotrópico, de uma textura quiral. A Figura 49 mostra a textura que lembra muito as *fingerprints*, impressões digitais, vistas em mesofases colestéricas. O aparecimento de textura quiral a partir de moléculas não quirais já foi relatado (49). O que mais se encontra na literatura é o surgimento de moléculas do tipo curvas com mesofase nemática e dentro dessa mesofase observa-se o surgimento de uma textura esmética. Diz-se que isso é devido à presença de um *cybotactic cluster*, ou seja, uma

existência em pequena escala de biaxialidade onde um grupo de moléculas apresenta ordenamento esmético.

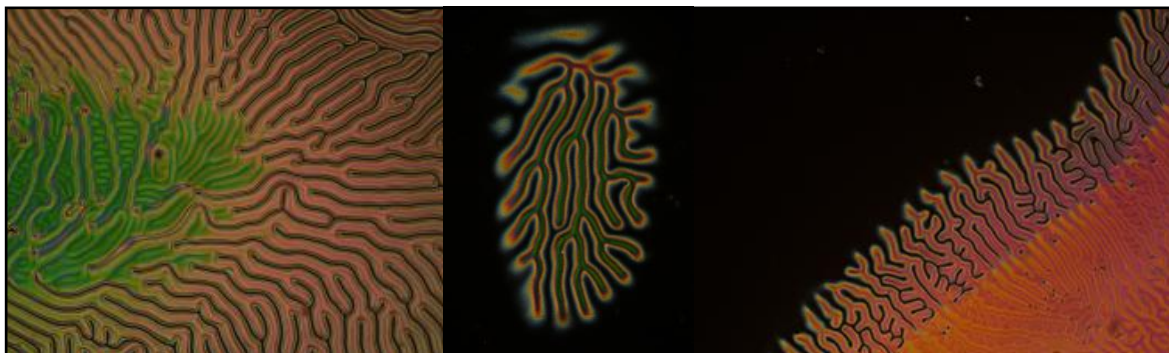


Figura 49. Texturas observadas para o composto **8h6** a 150°C.

4.9.6 Bases de Schiff com núcleo isoxazolina e substituinte 2-etilexiloxila

Os compostos contendo o outro substituinte alcóxila, 2-etilexiloxila, também apresentaram mesofase esmético C. Nota-se que a cadeia maior e ramificada diminuiu as temperaturas de transição de todos os compostos, em relação às de cadeias lineares (Tabela 8). O composto **8i6** apresentou transição de esmético A para esmético C, porém essa transição não apareceu no DSC.

Tabela 8. Transições térmicas dos compostos **8i6**, **8i8**, **8i10** e **8i12**.

Entrada	Temperaturas de Transição (°C) [Entalpias (kcal/mol.K)]
8i6	Cr 87°C [3,65] SmC 117°C SmA 131°C [1,12] I
8i8	Cr 93°C [3,87] SmC 115°C [0,64] I
8i10	Cr 93°C [5,01] SmC 124°C [1,6] I
8i12	Cr 97°C [8,85] SmC 122°C [1,52] I

A Figura 50 mostra a textura encontrada no composto **8i12** do tipo leque quebrado.



Figura 50. Textura observada para o composto **8i12**.

4.9.7 Bases de Schiff com núcleo isoxazol e substituinte metila

Nos compostos isoxazólicos as faixas de existência de mesofase são extremamente largas. No caso dos mesógenos com núcleo isoxazol e substituinte metila, as temperaturas de clareamento são todas superiores a 250°C. As temperaturas exatas de transição de fase se encontram tabeladas.

Tabela 9. Transições térmicas dos compostos **8c'6**, **8c'8**, **8c'10** e **8c'12**.

Entrada	Temperaturas de Transição (°C) [Entalpias (kcal/mol.K)]
8c'6	Cr 143°C [7,81] N 287°C [0,12] I
8c'8	Cr ₁ 121°C [0,77] Cr ₂ 141°C [8,91] N 278°C [0,16] I
8c'10	Cr 125°C [5,64] (140°C SmC) N 253°C [0,14] I
8c'12	Cr ₁ 106°C[11,31]Cr ₂ 126°C[10,53]SmC 178°C[0,08] N 255°C[0,24] I

Nas quatro moléculas a mesofase nemática foi observada. A textura observada em todos os casos foi a planar, onde as moléculas estão paralelas ao substrato. Nos compostos de cadeias alquílicas mais longas, surgiu a mesofase esmética C. É interessante ressaltar que, no caso dos compostos com núcleo isoxazolina com mesmo substituinte, a mesofase esmética A que surgiu nas moléculas de cadeia maior. A textura observada nas mesofases esmética C foi a mármore. A Figura 51 (à direita) mostra a imagem da mesofase nemática do composto **8c'10**. A textura planar é evidente, e defeitos

de linha aparecem na imagem. Já na mesma imagem à esquerda se tem a transição de fase entre nemático e esmético C. Essa transição não aparece no termograma de DSC, mas pode ser muito bem vista por microscópio óptico de luz polarizada. Os defeitos de linha são preservados na textura.

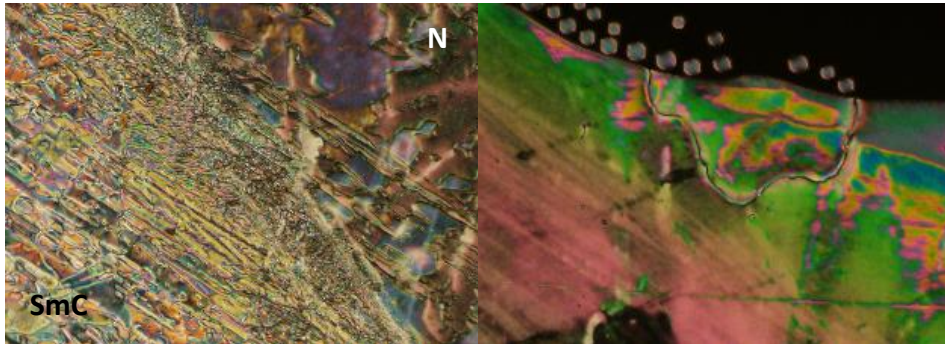


Figura 51. Texturas observadas para o composto **8c'10** nas temperaturas (esquerda) 140°C e (direita) 250°C.

Na Figura 52 têm-se as fotografias para o composto **8c'12**. À direita, a textura planar nemática pode ser identificada. Os círculos também mostram defeitos característicos da mesofase nemática. As linhas negras dentro das gotas ilustram a rotação que as moléculas são obrigadas a fazer por causa da curvatura da circunferência. Conforme o resfriamento da amostra ocorre, a coloração da mesofase vai desaparecendo, pelo possível alinhamento que as moléculas vão tomando, até a transição de fase em 178°C conforme a Figura 52 à esquerda. No topo da figura se tem a textura em mármore do esmético C. Ela também preserva os defeitos presentes.

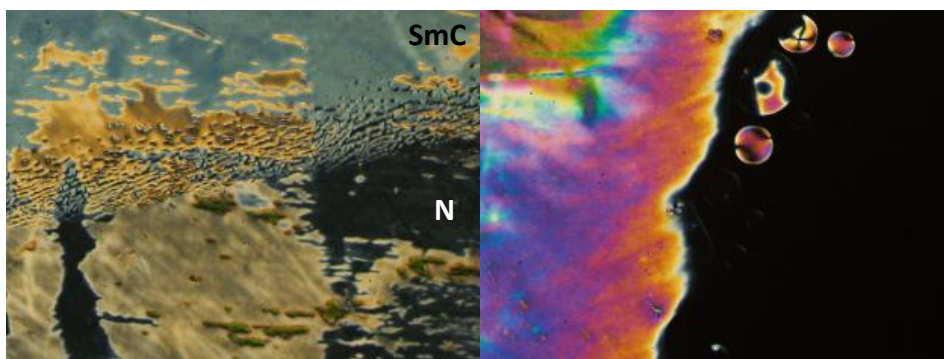


Figura 52. Texturas observadas para o composto **8c'12** nas temperaturas (esquerda) 178°C e (direita) 250°C.

4.9.8 Bases de Schiff com núcleo isoxazol e substituinte cloro

Os dados referentes às moléculas de núcleo isoxazol e substituinte cloro encontram-se abaixo na Tabela 10. É notável como a faixa de existência da mesofase é grande em relação às isoxazolininas, tendo a faixa uma extensão média de 166°C de existência. Todas as temperaturas de clareamento são próximas a 300°C.

Tabela 10. Transições térmicas dos compostos **8d'6**, **8d'8**, **8d'10** e **8d'12**.

Entrada	Temperaturas de Transição (°C) [Entalpias (kcal/mol.K)]
8d'6	Cr 130°C [8,26] SmA 278°C [0,18] N 304°C [0,15] I
8d'8	Cr 128°C [9,57] SmA 289°C [0,69] I
8d'10	Cr 126°C [11,5] SmA 293°C [1,27] I
8d'12	Cr 127°C [12,53] SmA 288°C [1,41] I

A mesofase presente nesses compostos é a esmética A, assim como ocorreu para seus análogos isoxazolininas. No composto **8d'6** uma transição de fase ocorre em 278°C. Como a temperatura está acima do limite de trabalho do equipamento de microscopia, não é possível verificar por MOLP essa transição. A dedução que essa mesofase é nemática se faz a partir da sequência obrigatória que se tem nas transições de fase. Sempre no aquecimento as mesofases presentes vão da mais organizada para a menos organizada. Após a mesofase esmética A, a única que se tem de menor ordem é a nemática.

A Figura 53 mostra o DSC do composto **8d'6**. A visualização é evidente da amplitude de faixa líquido cristalina. Outro aspecto que se mostra no DSC é a instabilidade térmica das bases de Schiff. Como o aquecimento até temperaturas superiores a sua transição para o isotrópico é muito alto, a molécula se degrada. No retorno para o resfriamento já não se enxerga nenhuma transição de fase.

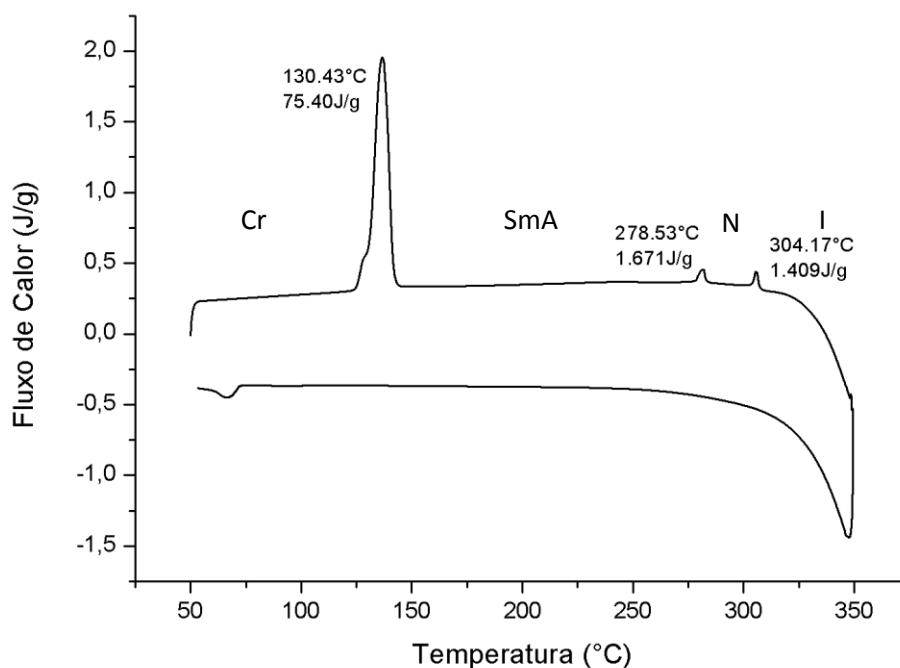


Figura 53. Termograma de DSC do composto **8d'6** (1° e 2° ciclos).

4.9.9 Bases de Schiff com núcleo isoxazol e substituinte bromo

As transições de fase para os compostos com substituinte bromo são muito semelhantes aos com substituinte cloro. As faixas de temperatura também são extensas, em média com 163°C de existência.

Tabela 11. Transições térmicas dos compostos **8e'6**, **8e'8**, **8e'10** e **8e'12**.

Entrada	Temperaturas de Transição (°C) [Entalpias (kcal/mol.K)]
8e'6	Cr 143°C [9,3] SmA 299°C [0,14] N 316°C [0,07] I
8e'8	Cr 137°C [12,86] SmA 301°C [1,32] I
8e'10	Cr 132°C [12,3] SmA 295°C [1,12] I
8e'12	Cr 129°C [13,06] SmA 280°C [1,03] I

O termograma do composto **8e'6** demonstra mesmo comportamento, onde uma transição de fase ocorre em 299°C. De mesma maneira, é atribuída a mesofase nemática para essa mesofase.

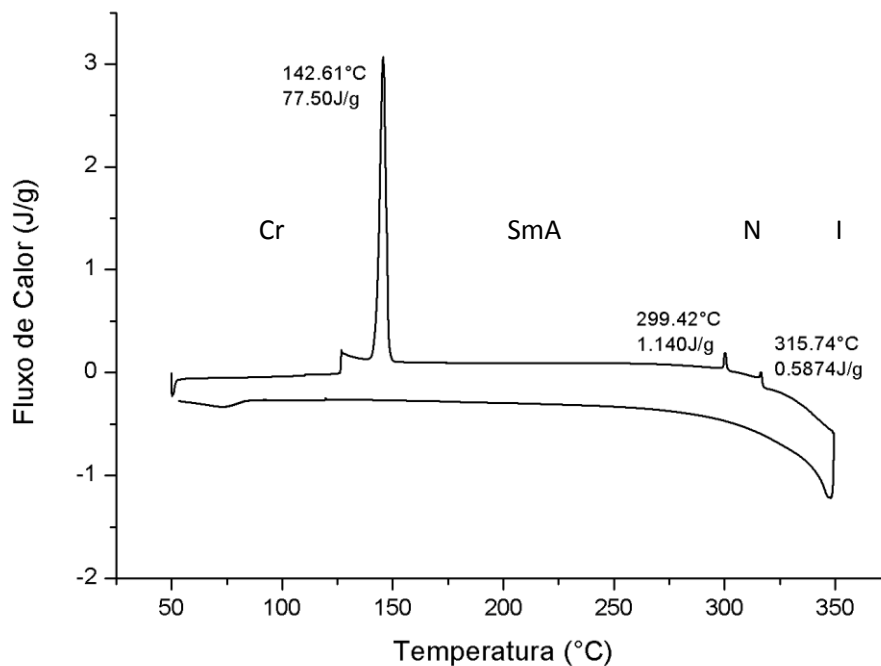


Figura 54. Termograma de DSC do composto **8e'6** (1° e 2° ciclos).

4.9.10 Bases de Schiff com núcleo isoxazol não substituído

Os compostos isoxazólicos sem substituinte obtiveram largas faixas de mesofases, porém mais curtas se comparadas com os outros isoxazóis. A mesofase predominante é a nemática, com a presença de dois modos de cristalização para os compostos **8f'8** e **8f'10**.

Tabela 12. Transições térmicas dos compostos **8f'6**, **8f'8**, **8f'10** e **8f'12**.

Entrada	Temperaturas de Transição (°C) [Entalpias (kcal/mol.K)]
8f'6	Cr 135°C [9,82] N 231°C [0,13] I
8f'8	Cr ₁ 116°C [4,51] Cr ₂ 129°C [4,9] N 224°C [0,13] I
8f'10	Cr ₁ 129°C [5,62] Cr ₂ 139°C [2,64] N 198°C [0,11] I
8f'12	Cr 118°C [12,68] N 205°C [0,13] I

As texturas nemáticas apresentadas foram as planares, que podem ser conferidas na Figura 55.

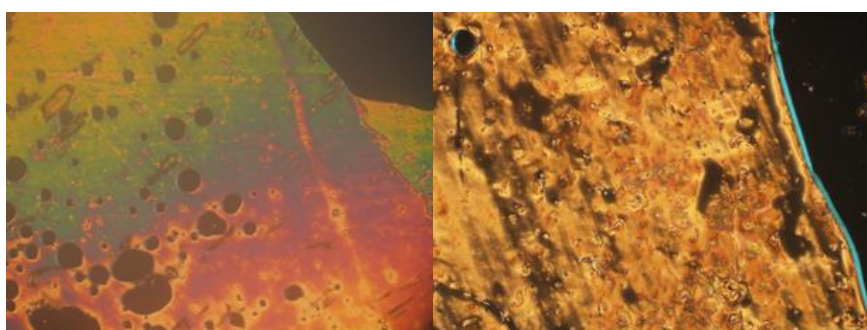


Figura 55. Texturas nemáticas planares observadas para os compostos (esquerda) **8f'8** e (direita) **8f'12**.

4.9.11 Bases de Schiff com núcleo isoxazol e substituinte n-butiloxila

As bases de Schiff de núcleo isoxazol e substituinte n-butiloxila obtiveram mesofase nemática. As texturas vistas por microscópio foram planares, porém, em temperaturas próximas aos seus respectivos pontos de clareamento, ocorre a degradação dos compostos.

Tabela 13. Transições térmicas dos compostos **8h'6** e **8h'8**.

Entrada	Temperaturas de Transição (°C) [Entalpias (kcal/mol.K)]
8h'6*	Cr 118°C N 270°C I
8h'8	Cr ₁ 84°C [2,56] Cr ₂ 122°C [4,02] N 248°C [0,28] I

*Valores referentes à MOLP.

4.9.12 Bases de Schiff com núcleo isoxazol e substituinte 2-etilexiloxila

Os compostos de núcleo isoxazol e substituinte alcóxila ramificado tiveram uma diminuição considerada de suas faixas de mesofase. Principalmente o **8i'8** que teve apenas uma faixa de 46°C. O volume do substituinte ramificado pode estar atrapalhando no empacotamento das moléculas, o que desestabiliza as mesofases.

Tabela 14. Transições térmicas dos compostos **8i'6** e **8i'8**.

Entrada	Temperaturas de Transição (°C) [Entalpias (kcal/mol.K)]
8i'6	Cr ₁ 85°C [0,41] Cr ₂ 96°C [4,11] SmC 139°C [0,16] N 173°C [0,16] I
8i'8	Cr 100°C [8,43] SmC 146°C [0,2] I

A mesofase predominante encontrada foi a esmética C, assim como em suas correspondentes isoxazolininas. A Figura 56 mostra as texturas observadas por MOLP.

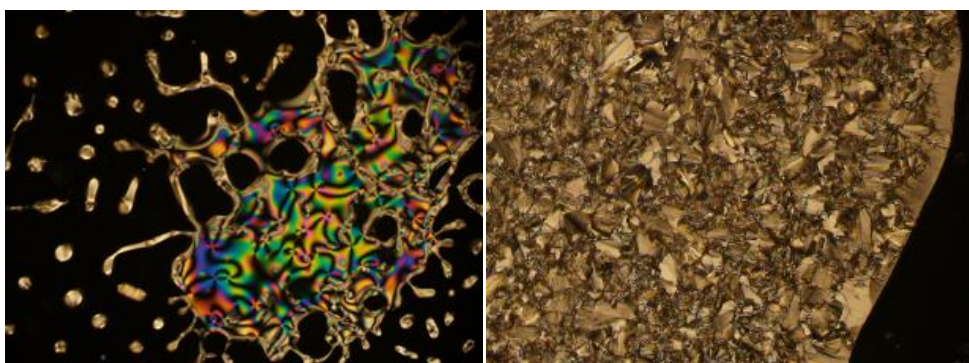


Figura 56. À esquerda, transição do isotrópico para nemático no composto **8i'6**. À direita, mesofase esmética C do composto **8i'8**.

4.9.13 Relação dos substituintes com as mesofases

A partir dos resultados obtidos, algumas relações podem ser feitas. Os compostos obtidos com substituinte metila e aqueles sem substituinte apresentaram mesofases nemática e esmélicas. Isso significa que o planejamento das estruturas dos compostos foi adequado, formando mesofases líquido cristalinas, e essas mesofases possuem ordenamento. Na mesofase nemática, como as moléculas podem estar a 180° uma da outra, ao ocorrer interação entre seus núcleos, não há a formação de camadas. A Figura 57 demonstra esse comportamento, não havendo ordem posicional entre elas, apenas orientacional.

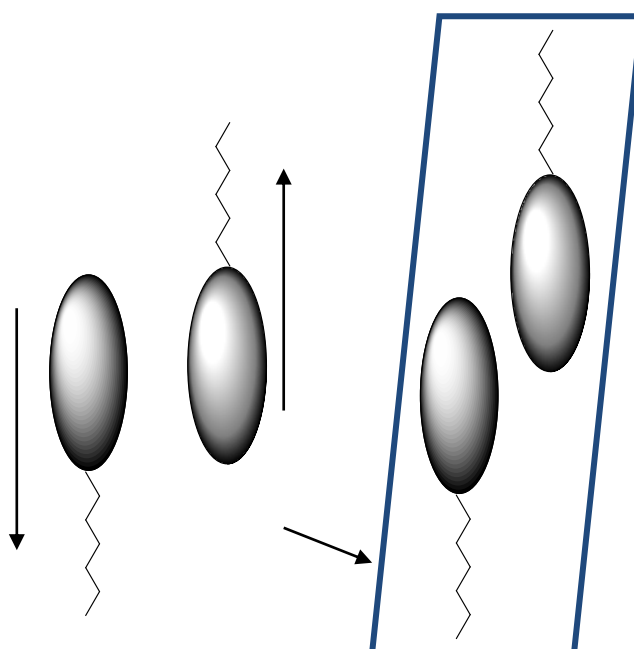


Figura 57. Comportamento de moléculas calamíticas na mesofase nemática.

Já os compostos com substituintes halogênios obtiveram primordialmente a mesofase esmélica A, sugerindo um maior ordenamento nesses casos. O halogênio, com sua natureza eletronegativa, pode estar aumentando a formação de polos eletronegativos nas extremidades e gerando a interação intermolecular dipolo-dipolo ou dipolo instantâneo – dipolo induzido entre as moléculas. Essa interação auxilia na segregação das moléculas para a formação de camadas. A Figura 58 abaixo ilustra essas condições.

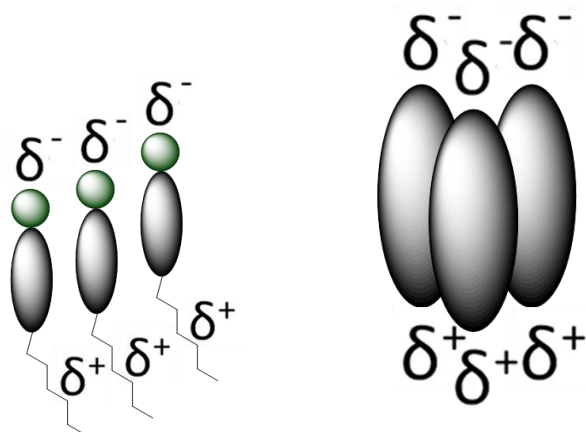


Figura 58. Comportamento das moléculas frente aos polos com cargas formadas.

Já nas moléculas com substituintes alcoxila, a mesofase que apareceu foi a esméctica C. Nessa mesofase os núcleos das moléculas é que ficam inclinados, e as ramificações possuem mais liberdade de rotação, estando em média perpendiculares às camadas.

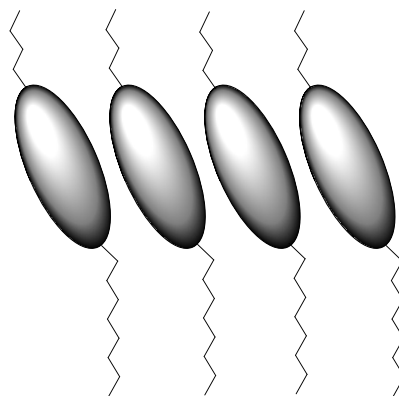


Figura 59. Empacotamento para uma molécula com substituinte alcoxila.

O tamanho das cadeias laterais, provenientes da formação do grupo imina, com seis, oito, dez e doze carbonos também demonstrou diferenças em seus resultados. As cadeias mais longas resultaram num abaixamento da temperatura de fusão dos compostos. Já diversos compostos com cadeias mais curtas, principalmente de seis carbonos, levaram a formação de mesofase nemática.

4.9.14 Relação entre os núcleos isoxazolina e isoxazol

A diferença básica entre os dois núcleos utilizados no trabalho é o estado oxidado que o grupo isoxazol apresenta. O aspecto conformacional que isto resulta é a planaridade do anel, já que os carbonos 4 e 5 passam de hibridização sp^3 a sp^2 . A influência que isso causou aos mesógenos ficou bastante evidente, por exemplo, onde o composto **8e6** apresenta faixa de existência de 15°C, o seu correspondente isoxazol **8e'6** apresenta faixa de 173°C de existência. A planaridade e a extensão da conjugação tornam as mesofases mais estáveis por uma longa faixa de temperatura. A planaridade também leva a maior compactação das camadas, sendo que essa maior proximidade entre as moléculas aumenta suas forças de interação. Essa longa faixa de fase líquido cristalina é interessante e difícil de ser encontrada.

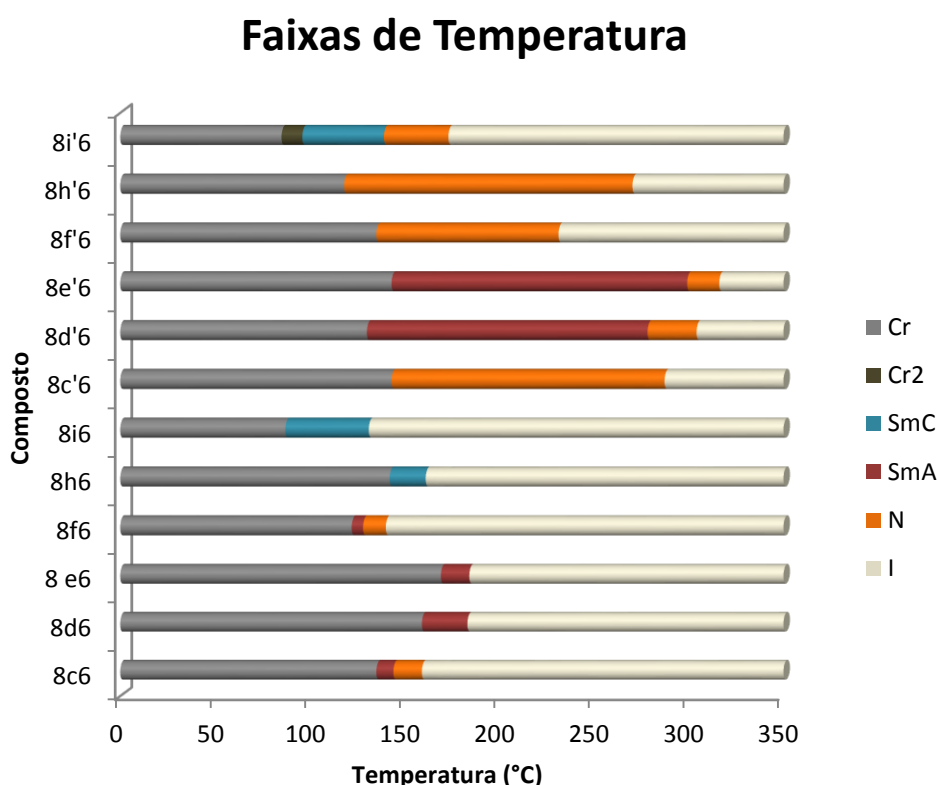


Figura 60. Diferenças de transição de fase entre compostos isoxazolinícos e isoxazólicos.

Outro detalhe importante é que, enquanto as moléculas com núcleo isoxazolina e substituinte metila apresentaram mesofase esméctica A, as de

núcleo isoxazol e mesmo substituinte apresentaram mesofase esmética C. A diferença em suas estruturas modifica a direção do momento dipolar do heterociclo, o que implica em uma mudança em seu comportamento.

Todos os compostos isoxazóis que foram aquecidos a temperaturas muito altas para que se pudesse identificar sua transição de fase para o isotrópico degradaram. Porém, esse comportamento não pode ser atribuído apenas aos isoxazóis. As isoxazolininas só não degradaram porque não foi necessário elevar seu aquecimento a temperaturas extremas.

O núcleo central rígido das moléculas finais possui uma longa conjugação eletrônica. A Figura 61 mostra com destaque que os dois lados da molécula possuem contribuição para o deslocamento eletrônico existente. Certamente essa deslocalização eletrônica é fundamental para o surgimento de mesofases e da larga faixa de temperatura na qual elas ocorrem, no caso dos isoxazóis.

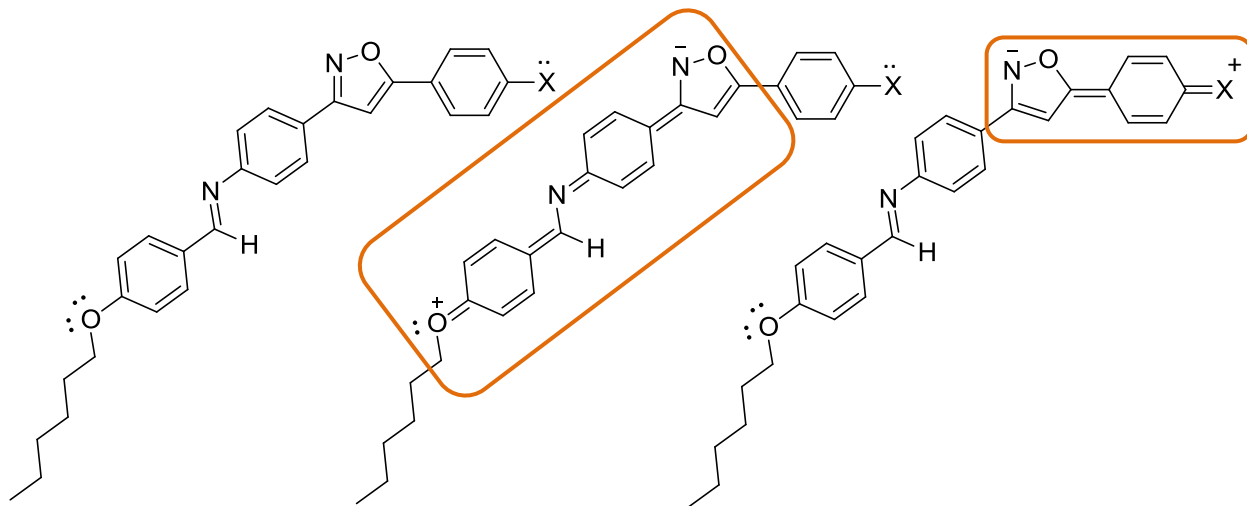


Figura 61. Extensão da conjugação nos compostos finais.

5. CONCLUSÃO

No presente trabalho foram sintetizadas 44 moléculas inéditas com propriedades de cristais líquidos. Foram sintetizados 22 bases de Schiff da série (*E*)-*N*-[4-(alquiloxi)benzilideno]-4-[5-(X)-4,5-dihidroisoxazol-3-il]anilinas (**8c-i**) e 22 bases de Schiff da série (*E*)-*N*-[4-(alquiloxi)benzilideno]-4-[5-(X)-isoxazol-3-il]anilinas (**8c'-i'**). Em ambas as séries, o grupo X é CH₃ para **8c/8c'**; Cl para **8d/8d'**; Br para **8e/8e'**; H para **8f/8f'**; *n*-Butila; para **8h/8h'** e 2-Etilhexila para **8i/8i'**. O substituinte alquiloxi em ambas as series de bases de Schiff foi *n*-hexila, *n*-octila, *n*-decila e *n*-dodecila, exceto para as bases de Schiff **8h/8i'** e **8h'/8i'** para *n*-hexila e *n*-octila, respectivamente.

Para isso, foi necessária uma rota sintética com várias etapas reacionais. Uma delas foi a cicloadição [3+2] 1,3-dipolar, etapa chave, pois é onde ocorre a formação do heterociclo isoxazolina, a partir do *para*-nitrobenzaldeído (**1**) e alcenos substituídos. Desta forma, sintetizou-se uma série de isoxazolininas, as quais foram oxidadas ao isoxazol correspondente via MnO₂, seguido da redução do grupo nitro ao grupo amina. A maioria dos cicloadutos formados são compostos inéditos.

A reação final foi entre as aminas sintetizadas e os aldeídos selecionados para a formação das bases de Schiff. Para isso, foi realizada uma adição nucleofílica para que o grupo imina fosse sintetizado. O planejamento de longa conjugação eletrônica nos produtos funcionou, uma vez que todos eles obtiveram propriedades líquido cristalinas.

As faixas de existência de mesofase para as moléculas com núcleo isoxazol **8c'-i'**, foram muito extensas, quando comparadas às de núcleo isoxazolina **8c-i**, com temperaturas de clareamento superiores a 250°C.

A instabilidade do grupo imina foi observada através da hidrólise do material. Os compostos com núcleo isoxazol com transições acima de 200°C apresentaram degradação térmica;

A mesofase nemática prevaleceu em cadeias laterais menores e em substituinte do tipo metila ou sem substituinte. A mesofase esméctica A predominou em cadeias maiores e com substituintes do tipo halogênio. A mesofase esméctica C predominou quando ambos os substituintes eram cadeias alcoxila.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos deste trabalho foram desenvolvidos no LaSOMI – Laboratório de Síntese Orgânica de Materiais Inteligentes, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As reações foram acompanhadas por análise cromatográfica em camada delgada (CCD) Merck com 0.2 mm de sílica gel 60 F₂₅₄.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C foram feitas nos espectrômetros Varian Inova 300, Varian VNMRs 300, Varian VNMRs 500 ou Bruker Avance 400 (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 RMN de ¹H e em relação ao CDCl₃ para os espectros de RMN de ¹³C. Entre parênteses encontra-se a multiplicidade do sinal (s = singlete, sl = sinal largo, d = dubleto, dd = duplo dubleto, t = tripleto, qt = quintuplete, m = multiplete), seguido pelo número de hidrogênios deduzidos através da integral relativa e, quando houver, a constante de acoplamento (J) expressa em Hertz (Hz). Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) modo transmitância foram obtidos em KBr, utilizando o espectrômetro 300 Galaxy Series.

O comportamento térmico dos produtos, para a caracterização das texturas das mesofases e para obtenção das temperaturas de transição, foi observado em um microscópio óptico modelo Olympus BX 41 acoplado a uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP-90 F 982 T, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ (Departamento de Química Orgânica – UFRGS). As análises de DSC foram realizadas em um DSC Q20 da marca *TA Instruments*, utilizando-se gás nitrogênio ultra-puro com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sem isotermas (Laboratório Multiusuário de Análise Térmica – UFRGS).

6.1 SÍNTESE DA *p*-NITRO OXIMA

Em um balão monotubulado adaptado com condensador de refluxo, foram adicionados o 4-nitrobenzaldeído **1a** (1 mmol) e o cloridrato de hidroxilamina (1 mmol), dissolvendo-os em 2 mL de etanol. Após, foi adicionado o acetato de sódio (1 mmol) previamente dissolvido em água destilada (1 mL). A reação foi deixada sob refluxo durante 1 hora. Parte do solvente foi evaporado em rotaevaporador e deixou-se precipitar o produto *overnight* sob temperatura baixa, entre 4 – 8 °C. Filtrou-se e foi colocado em linha de vácuo durante 4 horas.

(E)-4-nitrobenzaldoxima (2): Sólido levemente amarelado; Rendimento: 91%; Ponto de Fusão 128 °C; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) δ = 8,27 (d, 2H, *J* = 8,9 Hz); 8,23 (s, 1H); 7,98 (s, 1H); 7,77 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 148.48, 148.37, 138.16, 127.67, 124.07.

6.2 SÍNTESE DAS ISOXAZOLINAS

Em um balão monotubulado foram adicionados a 4-nitrobenzaldoxima **2** (1 mmol) e o solvente diclorometano (4 mL) e deixou-se sob agitação até completa dissolução. O alceno **3a-f** correspondente foi adicionado em seguida (1 mmol). Sob forte agitação, adicionou-se gota-a-gota a solução de hipoclorito de sódio 5% (2 mmol). Após a adição completa da solução, a reação permaneceu sob forte agitação durante 30 minutos. Extraíu-se em funil de decantação lavando-se com água destilada (1 x 10 mL) e solução saturada de cloreto de sódio (2 x 10 mL). Adicionou-se sulfato de sódio anidro na fase orgânica para remoção de água, filtrou-se e o solvente foi evaporado em rotaevaporador. A purificação foi realizada através de recristalização em etanol.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-*terc*-butoxifenil)isoxazolina (4a): Sólido amarelo; Rendimento: 43%; Ponto de Fusão: 143°C; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,29 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,89 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,31 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,03 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 5,81 (dd, 1H, *J*_{cis} = 11,1 Hz, *J*_{trans} = 8,8 Hz); 3,80 (dd, 1H,

$J_{gem} = 16,8$ Hz, $J_{cis} = 11,1$ Hz); 3,40 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,8$ Hz, $J_{trans} = 8,8$ Hz); 1,37 (s, 9H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 155.73, 154.81, 148.35, 135.65, 134.62, 127.41, 126.72, 124.35, 123.98, 83.59, 78.82, 42.19, 28.80. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3113, 2972, 1577, 1512, 1344, 1234, 1159, 848.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-acetoxifenil)isoxazolina (4b): Sólido branco; Rendimento: 97%; Ponto de Fusão: 143 – 144 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,30 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,88 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,43 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,15 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 5,86 (dd, 1H, $J_{cis} = 11,1$ Hz, $J_{trans} = 8,3$ Hz); 3,84 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,7$ Hz, $J_{cis} = 11,2$ Hz); 3,39 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,7$ Hz, $J_{trans} = 8,2$ Hz); 2,33 (s, 3H); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 169.42, 154.71, 150.73, 148.51, 137.75, 135.45, 127.48, 127.02, 124.04, 122.11, 83.05, 42.48, 21.10. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3076, 1749, 1577, 1510, 1350, 1219, 912, 846, 750.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-metilfenil)isoxazolina (4c): Sólido amarelo; Rendimento: 85%; Ponto de Fusão: 116 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,29 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz); 7,88 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz); 7,30 (d, 2H, $J = 8,2$ Hz); 7,23 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz); 5,82 (dd, 1H, $J_{cis} = 11,1$ Hz, $J_{trans} = 8,6$ Hz); 3,81 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,7$, $J_{cis} = 11,1$ Hz); 3,38 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,7$ Hz, $J_{trans} = 8,6$ Hz); 2,39 (s, 2H). FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3111, 2939, 1512, 1350, 916, 850, 800, 750.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-clorofenil)isoxazolina (4d): Sólido amarelo; Rendimento: 76%; Ponto de Fusão: 139 – 140 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,30 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz); 7,88 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz); 7,39 (d, 2H, $J = 16$ Hz); 7,36 (d, 2H, $J = 15,8$ Hz); 5,84 (dd, 1H, $J_{cis} = 11,2$ Hz, $J_{trans} = 8,3$ Hz); 3,85 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,7$ Hz, $J_{cis} = 11,2$ Hz); 3,35 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,7$ Hz, $J_{trans} = 8,3$ Hz); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 154.67, 148.55, 138.69, 135.35, 134.41, 129.10, 127.48, 127.26, 124.06, 82.88, 42.52. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3086, 1577, 1510, 1340, 912, 844, 812.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-bromofenil)isoxazolina (4e): Sólido branco; Rendimento: 67%; Ponto de Fusão: 132°C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,30 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz); 7,87 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz); 7,55 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 7,30 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 5,82 (dd, 1H, $J_{cis} = 11,2$ Hz, $J_{trans} = 8,3$ Hz); 3,85 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,7$ Hz, $J_{cis} = 11,2$ Hz); 3,35 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,7$ Hz, $J_{trans} = 8,3$ Hz); ^{13}C RMN (75 MHz,

CDCl_3) δ 154.63, 148.54, 139.21, 135.30, 132.06, 127.53, 127.49, 124.08, 122.54, 119.80, 82.89, 42.53. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3088, 2927, 1579, 1510, 1340, 908, 846.

3-(4-nitrofenil)-5-(fenil)isoxazolina (4f): Sólido amarelo; Rendimento: 52%; Ponto de Fusão: 126 – 127 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8,30 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 7,88 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 7,42 (m, 5H); 5,86 (dd, 1H, J_{cis} = 11,2 Hz, J_{trans} = 8,5 Hz); 3,84 (dd, 1H, J_{gem} = 16,7 Hz, J_{cis} = 11,2 Hz); 3,40 (dd, 1H, J_{gem} = 16,7 Hz, J_{trans} = 8,5 Hz); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 154.75, 148.46, 140.17, 135.61, 128.93, 128.59, 127.46, 125.88, 124.03, 83.70, 42.45. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3074, 2933, 1948, 1816, 1757, 1573, 1512, 1433, 1334, 916, 844, 752, 690.

6.2.1 Desproteção do grupo hidroxila

Procedimento 1) Em um balão monotubulado adaptado com condensador de refluxo foi adicionada a isoxazolina **4a** (1 mmol). Adicionou-se o solvente metanol (25 mL), o ácido acético (13 mmol) e o ácido bromídrico (13 mmol). A mistura foi deixada sob agitação em refluxo e acompanhou-se por CCD até que todo reagente houvesse sido consumido. Neutralizou-se a reação com solução de bicarbonato de sódio saturado até pH 6 – 7. O precipitado foi filtrado, lavado com água destilada e deixado em linha de vácuo para completa remoção de solventes durante 4 horas.

Procedimento 2) Em um balão monotubulado adaptado com condensador de refluxo foram adicionados a isoxazolina **4b** (1 mmol), hidróxido de potássio (1,2 mmol) e os solventes etanol/água 1:1 (10 mL). Deixou-se a mistura sob agitação em refluxo acompanhando o término da reação por CCD. Ao final, verteu-se a mistura em um béquer contendo água destilada gelada. Acidificou-se o meio com ácido clorídrico concentrado até pH 5 – 6. O precipitado foi filtrado, lavado com água destilada e deixado em linha de vácuo para completa remoção de solventes durante 4 horas.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-hidroxifenil)isoxazolina (4g): Sólido amarelo; Rendimento: 94%; Ponto de Fusão: 194 °C; ¹H RMN (Acetona-d₆, 300 MHz): δ = 8,35 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 8,05 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,33 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 6,89 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 5,80 (dd, 1H, *J*_{cis} = 11,0 Hz, *J*_{trans} = 9,3 Hz); 3,95 (dd, 1H, *J*_{gem} = 17,1 Hz, *J*_{cis} = 11,0 Hz); 3,51 (dd, 1H, *J*_{gem} = 17,1 Hz, *J*_{trans} = 9,3 Hz); FTIR (ν_{max} em cm⁻¹) em KBr = 3439, 3078, 2910, 1516, 1342, 908, 854.

6.2.2 Reação de alquilação

Em um balão bitubulado adaptado com condensador de refluxo foram adicionados a isoxazolina **4g** (1 mmol), o carbonato de potássio (1,2 mmol) e o solvente acetonitrila (4 mL). A mistura foi agitada para completa solubilização da isoxazolina no meio. Após, o brometo de alquila **5a-b** foi adicionado lentamente. Deixou-se sob agitação e refluxo, acompanhando o término da reação por CCD. Ao final, filtrou-se e o solvente foi evaporado em rotaevaporador. Adicionou-se diclorometano (10 mL) e a fase orgânica foi lavada com água destilada (1 x 5 mL) e solução de bicarbonato de sódio saturada (2 x 5 mL). Removeu-se a água residual com sulfato de sódio anidro, filtrou-se, o solvente foi evaporado em rotaevaporador e deixou-se em linha de vácuo durante 2 horas.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-*n*-butoxifenil)isoxazolina (4h): Sólido branco; Rendimento: 91%; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,20 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,79 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,23 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 6,84 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 5,70 (dd, 1H, *J*_{cis} = 11,0 Hz, *J*_{trans} = 8,8 Hz); 3,89 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,68 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,7, *J*_{cis} = 11,1 Hz); 3,28 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,7 Hz, *J*_{trans} = 8,8 Hz); 1,70 (m, 2H); 1,41 (m, 2H); 0,90 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz). FTIR (ν_{max} em cm⁻¹) em KBr = 2954, 2926, 1608, 1512, 1346, 1247, 923, 850.

3-(4-nitrofenil)-5-[4-(2-etilhexiloxi)fenil]isoxazolina (4i): Sólido amarelo; Rendimento: 77%; Ponto de Fusão: Cr 49-50 SmX 59-60 I; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,30 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,88 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,32 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 6,94 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 5,80 (dd, 1H, *J*_{cis} = 11,0 Hz, *J*_{trans} = 8,9 Hz);

3,87 (d, 2H, $J = 5,7$ Hz); 3,78 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,7$ Hz, $J_{cis} = 11,1$ Hz); 3,38 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,7$ Hz, $J_{trans} = 8,9$ Hz); 1,73 (m, 1H); 1,47 (m, 4H); 1,33 (m, 4H); 0,93 (m, 6H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 164.99, 159.72, 154.73, 135.74, 131.55, 127.38, 127.35, 124.05, 114.85, 83.74, 70.60, 42.19, 39.34, 30.50, 29.07, 23.84, 23.05, 14.10, 11.11. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 2933, 2868, 1614, 1575, 1514, 1340, 1174, 910, 852, 750.

6.3 SÍNTESE DOS ISOXAZÓIS

Em um balão monotubulado adaptado com Dean-Stark e condensador de refluxo foram adicionados as isoxazolininas **4a** e **4c-f** (1 mmol), o dióxido de manganês (15 mmol) e o solvente tolueno (20 mL). A reação foi deixada sob agitação e refluxo durante 12 horas. Após, a mistura foi filtrada em celite, lavada com diclorometano e o solvente evaporado em rotaevaporador. Quando necessária, a purificação foi feita através de recristalização em etanol.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-terc-butoxifenil)isoxazol (6a): Sólido branco; Rendimento: 95%; Ponto de Fusão: 180 – 182 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,36 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 8,06 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,78 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,13 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 6,82 (s, 1H); 1,44 (s, 9H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 171.42, 161.11, 158.01, 148.65, 135.36, 127.64, 126.89, 124.21, 123.92, 121.69, 96.56, 79.59, 28.92.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-metilfenil)isoxazol (6c): Sólido amarelo; Rendimento: 86%; Ponto de Fusão: 180 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8,36 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 8,07 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 7,76 (d, 2H, $J = 8,2$ Hz); 7,34 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz); 6,86 (s, 1H); 2,45 (s, 3H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 171.61, 161.07, 148.60, 141.10, 135.30, 129.81, 127.67, 127.61, 125.80, 124.18, 96.84, 21.53. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 1662, 1516, 1336, 852, 800.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-clorofenil)isoxazol (6d): Sólido branco; Rendimento: 52%; Ponto de Fusão: 223 – 224 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8,38 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz); 8,07 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz); 7,82 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,52 (d, 2H, J

= 8,7 Hz); 6,92 (s, 1H). FTIR (ν_{\max} em cm^{-1}) em KBr = 1602, 1516, 1344, 854, 804.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-bromofenil)isoxazol (6e): Sólido branco; Rendimento: 58%; Ponto de Fusão: 223 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,39 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 8,08 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 7,76 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,68 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 6,94 (s, 1H). FTIR (ν_{\max} em cm^{-1}) em KBr = 1579, 1510, 1338, 908, 846.

3-(4-nitrofenil)-5-(fenil)isoxazol (6f): Sólido branco; Rendimento: 35%; Ponto de Fusão: 220 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8,38 (d, 2H, J = 8,9 Hz); 8,09 (d, 2H, J = 8,9 Hz); 7,88 (dd, 2H, J_1 = 7,8 Hz, J_2 = 1,8 Hz); 7,54 (m, 3H); 6,93 (s, 1H). FTIR (ν_{\max} em cm^{-1}) em KBr = 3113, 1519, 1448, 1342, 862, 771, 694.

6.3.1 Desproteção do grupo hidroxila

Idem ao procedimento 1 da seção 6.2.1 utilizando o isoxazol **6a**.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-hidroxifenil)isoxazol (6g): Sólido amarelo; Rendimento: 83%; Ponto de Fusão: 240-242 °C; ^1H RMN (Acetona- d^6 , 300 MHz): δ = 8,42 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 8,25 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,83 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,35 (s, 1H); 7,06 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 3,02 (sl, 1H); ^{13}C RMN (Acetona- d^6 , 75 MHz) δ = 171.59, 161.24, 160.01, 148.78, 135.58, 127.75, 127.56, 124.14, 118.64, 116.11, 96.23.

6.3.2 Reação de alquilação

Idem ao procedimento da seção 6.2.2, utilizando o isoxazol **6g** e os brometos de alquila **5a-b**.

3-(4-nitrofenil)-5-(4-*n*-butoxifenil)isoxazol (6h): Sólido castanho claro; Rendimento: 83%; Ponto de Fusão: Cr 135 °C SmA 170 °C I; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,37 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 8,07 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 7,80 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 7,03 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 6,79 (s, 1H); 4,06 (t, 2H, J = 6,5 Hz); 1,82 (m,

2H); 1,53 (m, 2H); 1,02 (t, 3H, $J = 7,4$ Hz); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 171.52, 161.09, 161.07, 148.61, 135.43, 127.60, 127.48, 124.17, 119.44, 115.01, 95.94, 67.93, 31.17, 19.20, 13.81. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3107, 2941, 1616, 1521, 1452, 1348, 1263, 810.

3-(4-nitrofenil)-5-[4-(2-etilhexiloxi)fenil]isoxazol (6i): Sólido branco; Rendimento: 87%; Ponto de Fusão: Cr 150 °C SmA 185 °C I; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8,37 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz); 8,07 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz); 7,80 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,04 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 6,79 (s, 1H); 3,94 (d, 2H, $J = 5,7$ Hz); 1,78 (m, 1H); 1,51 (m, 4H); 1,34 (m, 4H); 0,96 (dt, 6H, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 = 7,3$ Hz); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 171.51, 161.31, 161.04, 148.55, 135.40, 127.57, 127.43, 124.15, 119.32, 115.01, 95.91, 70.69, 39.28, 30.45, 29.05, 23.80, 23.03, 14.09, 11.10. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 2924, 1614, 1521, 1342, 808, 704.

6.4 SÍNTESE DAS AMINAS

Em um balão bitubular adaptado com condensador de refluxo, previamente flambado sob fluxo de nitrogênio, foram adicionados as isoxazolininas **4c-f** e **4h-i** ou os isoxazóis **6a** e **6c-f** (1 mmol), o agente redutor cloreto de estanho II diidratado (5,05 mmol) e o solvente etanol absoluto (25 mL). A reação foi deixada sob agitação e refluxo durante 2 horas. Após resfriamento, deixou-se agitando em banho de gelo durante 1 hora. Diluiu-se com água destilada e a suspensão formada teve seu pH ajustado para 7 – 8 com solução de bicarbonato de sódio saturado. O produto foi extraído com acetato de etila (6 x 10 mL). A fração orgânica foi lavada com solução de cloreto de sódio saturada (2 x 5 mL), seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada.

3-(4-aminofenil)-5-(4-metilfenil)isoxazolina (7c): Sólido alaranjado; Rendimento: 89%; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7,42 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,21 (d, 2H, $J = 8,2$ Hz); 7,10 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz); 6,60 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 5,57

(dd, 1H, $J_{cis} = 10,8$ Hz, $J_{trans} = 8,3$ Hz); 3,63 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{cis} = 10,8$ Hz); 3,20 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{trans} = 8,3$ Hz); 2,27 (s, 3H); 1,68 (sl, 2H); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 156.15, 148.43, 138.22, 137.90, 129.38, 128.26, 125.98, 119.41, 114.73, 82.05, 43.44, 21.18. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3462, 3317, 3215, 1631, 1606, 1519, 1354, 1305, 1180, 889, 812, 536.

3-(4-aminofenil)-5-(4-clorofenil)isoxazolina (7d): Sólido alaranjado; Rendimento: 92%; Ponto de Fusão: 162 – 163 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7,51 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,35 (s, 4H); 6,70 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 5,67 (dd, 1H, $J_{cis} = 10,8$ Hz, $J_{trans} = 7,9$ Hz); 3,76 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{cis} = 10,8$ Hz); 3,26 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{trans} = 7,9$ Hz); 1,76 (s, 2H); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 155.99, 148.49, 139.86, 133.85, 128.87, 128.30, 127.31, 119.11, 114.72, 81.24, 43.58. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3412, 3311, 3213, 1602, 1517, 1355, 1290, 891, 819, 543.

3-(4-aminofenil)-5-(4-bromofenil)isoxazolina (7e): Sólido amarelo; Rendimento: 70%; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7,52 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 7,51 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,29 (d, 2H + CDCl_3 , $J = 8,2$ Hz); 6,70 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 5,66 (dd, 1H, $J_{cis} = 10,9$ Hz, $J_{trans} = 7,9$ Hz); 3,94 (s, 2H); 3,76 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{cis} = 10,8$ Hz); 3,26 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{trans} = 7,8$ Hz); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 156.01, 148.55, 140.40, 136.49, 131.81, 128.30, 127.63, 119.02, 114.72, 81.25, 43.54. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3408, 3323, 3211, 1602, 1516, 1356, 889, 815, 542.

3-(4-aminofenil)-5-(fenil)isoxazolina (7f): Sólido castanho; Rendimento: 86%; Ponto de Fusão: 133 – 134 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7,52 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz); 7,38 (m, 5H); 6,70 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 5,70 (dd, 1H, $J_{cis} = 10,6$ Hz, $J_{trans} = 8,4$ Hz); 3,92 (s, 2H); 3,75 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{cis} = 10,9$ Hz); 3,32 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{trans} = 8,2$ Hz); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 156.07, 148.44, 141.29, 128.72, 128.28, 128.11, 125.94, 119.33, 114.72, 82.03, 43.55. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3394, 3317, 3209, 3039, 1629, 1602, 1516, 1288, 887, 758, 700, 545.

3-(4-aminofenil)-5-(4-*n*-butoxifenil)isoxazolina (7h): Sólido castanho claro; Rendimento: 91%; Ponto de Fusão: 87 – 88 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ =

7,52 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,33 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 6,91 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 6,70 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 5,64 (dd, 1H, $J_{cis} = 10,7$ Hz, $J_{trans} = 8,6$ Hz); 3,98 (t, 2H, $J = 6,5$ Hz); 3,93 (s, 2H); 3,70 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{cis} = 10,7$ Hz); 3,30 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{trans} = 8,5$ Hz); 1,78 (m, 2H); 1,51 (m, 2H); 0,99 (t, 3H, $J = 7,4$ Hz); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 159.07, 156.19, 148.37, 132.84, 128.20, 127.38, 119.39, 114.69, 114.62, 81.97, 67.74, 43.24, 31.27, 19.23, 13.87. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3450,3383, 3213, 2954, 1610, 1514, 1356, 1249, 887, 825, 545.

3-(4-aminofenil)-5-[4-(2-etilhexiloxi)fenil]isoxazolina (7i): Sólido castanho; Rendimento: 32,06%; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7,52$ (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,32 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 6,91 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 6,69 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 5,63 (dd, 1H, $J_{cis} = 10,6$ Hz, $J_{trans} = 8,6$ Hz); 3,93 (s, 2H); 3,86 (dd, 2H, $J = 5,8$ Hz); 3,68 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{cis} = 10,7$ Hz); 3,29 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,5$ Hz, $J_{trans} = 8,6$ Hz); 1,76 (m, 1H); 1,47 (m, 4H); 1,33 (m, 4H); 0,95 (t, 6H, $J = 7,5$ Hz); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 159.36, 156.20, 148.38, 132.78, 128.23, 127.37, 119.47, 114.72, 114.67, 82.02, 70.56, 43.28, 39.35, 30.52, 29.09, 23.86, 23.08, 14.14, 11.14. FTIR (ν_{max} em cm^{-1}) em KBr = 3425, 3344, 2914, 2864, 1606, 1514, 1355, 1244, 827, 538.

3-(4-aminofenil)-5-(4-metilfenil)isoxazol (7c'): Sólido castanho; Rendimento: 64%; Ponto de Fusão: 147 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,74$ (d, 2H, $J = 8,2$ Hz); 7,69 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,30 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz); 6,77 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 6,72 (s, 1H); 3,92 (sl, 2H); 2,43 (s, 3H); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 170.04, 162.82, 148.09, 140.29, 129.63, 128.09, 125.75, 125.01, 119.30, 114.99, 96.53, 21.49.

3-(4-aminofenil)-5-(4-clorofenil)isoxazol (7d'): Sólido amarelo; Rendimento: 91%; Ponto de Fusão: 190 – 191 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,78$ (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 7,69 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 7,48 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 6,78 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 6,76 (s, 1H); 3,93 (s, 1H).

3-(4-aminofenil)-5-(4-bromofenil)isoxazol (7e'): Sólido bege; Rendimento: 91%; Ponto de Fusão: 192 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,72$ (d, 2H, $J =$

8,7 Hz); 7,68 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,64 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 6,78 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 6,77 (s, 1H); 3,93 (s, 2H).

3-(4-aminofenil)-5-(fenil)isoxazol (7f'): Sólido bege; Rendimento: 46%; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,85$ (dd, 2H, $J_1 = 7,9$ Hz, $J_2 = 1,7$ Hz); 7,70 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,48 (m, 3H); 6,78 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 6,77 (s, 1H); 3,92 (s, 2H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 169.84, 162.86, 148.15, 130.04, 128.96, 128.10, 127.68, 125.81, 119.14, 115.00, 97.12.

3-(4-aminofenil)-5-(4-*n*-butoxifenil)isoxazol (7h'): Sólido castanho claro; Rendimento: 35%; Ponto de Fusão: 170 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,77$ (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,69 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,00 (d, 2H, $J = 9,0$ Hz); 6,77 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 6,64 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, $J = 6,5$ Hz); 3,90 (sl, 2H); 1,82 (m, 2H); 1,54 (m, 2H); 1,02 (t, 3H, $J = 7,4$ Hz); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 169.92, 162.82, 160.62, 148.08, 128.07, 127.35, 120.29, 119.34, 114.99, 114.86, 95.69, 67.87, 31.22, 19.23, 13.84.

3-(4-aminofenil)-5-[4-(2-etilhexiloxi)fenil]isoxazol (7i'): Sólido castanho claro; Rendimento 43%; Ponto de Fusão: 56-59 °C; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,77$ (d, 2H, $J = 7,8$ Hz); 7,69 (d, 2H, $J = 7,4$ Hz); 7,01 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz); 6,78 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz); 6,64 (s, 1H); 3,92 (d, 2H, $J = 5,6$ Hz); 3,92 (s, 2H); 1,78 (qt, 1H); 1,44 (m, 8H); 0,96 (m, 6H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 169.91, 162.81, 160.81, 148.11, 128.04, 127.30, 120.18, 119.23, 114.96, 114.85, 95.65, 70.62, 39.30, 30.47, 29.06, 23.81, 23.05, 14.11, 11.11.

6.5 PREPARAÇÃO DOS ALDEÍDOS

Idem seção 6.2.2 utilizando o 4-hidroxibenzaldeído **1b** e os brometos de alquila **5c-f**. A purificação foi realizada através de coluna cromatográfica utilizando-se 2% (v/v) de acetato de etila em hexano.

4-hexiloxibenzaldeído (1c): Líquido incolor; Rendimento: 87%; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 9,87$ (s, 1H); 7,82 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 6,98 (d, 2H, $J = 8,8$

Hz); 4,03 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 1,81 (qt, 2H); 1,47 (qt, 2H); 1,34 (m, 4H); 0,91 (t, 3H, $J = 7,1$ Hz).

4-octiloxibenzaldeído (1d): Líquido incolor; Rendimento: 50%; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 9,89$ (s, 1H); 7,84 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,01 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 4,05 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz), 1,83 (qt, 2H); 1,38 (m, 10H); 0,91 (t, 3H, $J = 6,8$ Hz).

4-deciloxibenzaldeído (1e): Líquido incolor; Rendimento: 77%; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 9,89$ (s, 1H); 7,84 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,01 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 4,06 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz), 1,83 (m, 2H); 1,44 (m, 14H); 0,90 (t, 3H, $J = 6,7$ Hz).

4-dodeciloxibezaldeído (1f): Líquido incolor; Rendimento: 64%; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 9,89$ (s, 1H); 7,84 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 7,00 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 4,05 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz), 1,82 (qt, 2H); 1,48 (qt, 2H); 1,34 (m, 16H); 0,90 (t, 3H, $J = 6,9$ Hz).

6.6 SÍNTESE DAS BASES DE SCHIFF

Em um balão monotubulado adaptado com condensador de refluxo foram adicionados as aminas **7c-f**, **7h-i**, **7c'-f'** e **7h'-i'** (1 mmol), os aldeídos **1c-f** (1 mmol), 1 gota de ácido acético glacial e o solvente etanol (50 mL). A reação foi deixada sob agitação e refluxo durante 2 horas. Ao resfriar, o produto precipitou no próprio solvente da reação. Filtrou-se e deixou-se na linha de vácuo durante 4 horas.

(E)-N-(4-(hexiloxi)benziliden)-4-(5-(p-tolil)isoxazolina-3-il)anilina (8c6): Sólido Branco; Rendimento: 59%; Ponto de Fusão: Cr (135°C) SmA 144°C N 159°C I; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8,40$ (s, 1H); 7,87 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 7,73 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 7,33 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz); 7,24 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 7,21 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz); 7,01 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 5,72 (dd, 1H, $J_{cis} = 10,8$ Hz, $J_{trans} = 8,5$ Hz); 4,05 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 3,77 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,6$ Hz, $J_{cis} = 10,9$ Hz);

3,36 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,6$ Hz, $J_{trans} = 8,5$ Hz); 3,13 (s, 3H); 1,84 (m, 2H); 1,51 (m, 2H); 1,39 (m, 4H); 0,95 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 162.20, 160.30, 155.89, 153.90, 138.04, 137.94, 130.75, 129.43, 128.78, 127.74, 126.72, 125.96, 121.32, 114.78, 82.58, 68.27, 43.17, 31.59, 29.15, 25.71, 22.62, 21.18, 14.07. Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 79,11; H, 7,34; N, 6,36. Encontrado: C, 79,05; H, 6,92; N, 6,57.

(E)-N-(4-(octiloxi)benziliden)-4-(5-(p-tolil)isoxazolina-3-il)anilina (8c8):

Sólido Branco; Rendimento: 73%; Ponto de Fusão: Cr₁ 135°C Cr₂ 140°C SmA 149°C N 155°C I; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8,40$ (s, 1H); 7,87 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,73 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 7,33 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz); 7,24 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,21 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz); 7,01 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 5,72 (dd, 1H, $J_{cis} = 10,8$ Hz, $J_{trans} = 8,5$ Hz); 4,05 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 3,77 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,6$ Hz, $J_{cis} = 10,9$ Hz); 3,36 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,6$ Hz, $J_{trans} = 8,5$ Hz); 2,38 (s, 3H); 1,84 (qt, 2H); 1,51 (m, 2H); 1,37 (m, 8H); 0,94 (t, 3H, $J = 6,9$ Hz); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 162.20, 160.28, 155.89, 153.89, 138.03, 137.94, 130.76, 129.44, 128.79, 127.74, 126.72, 125.97, 121.33, 114.78, 82.59, 68.27, 43.17, 31.84, 29.38, 29.26, 29.20, 26.05, 22.69, 21.19, 14.15. Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 79,51; H, 7,76; N, 5,98. Encontrado: C, 80,01; H, 7,59; N, 6,14.

(E)-N-(4-(deciloxi)benziliden)-4-(5-(p-tolil)isoxazolina-3-il)anilina (8c10):

Sólido Branco; Rendimento: 79%; Ponto de Fusão: Cr₁ 131°C Cr₂ 138°C SmA 155°C I; ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8,41$ (s, 1H); 7,87 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 7,73 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,33 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz); 7,24 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,22 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz); 7,01 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 5,72 (dd, 1H, $J_{cis} = 10,8$ Hz, $J_{trans} = 8,5$ Hz); 4,05 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 3,76 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,6$ Hz, $J_{cis} = 10,9$ Hz); 3,35 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,6$ Hz, $J_{trans} = 8,5$ Hz); 2,38 (s, 3H); 1,84 (qt, 2H); 1,51 (m, 2H); 1,37 (m, 12H); 0,93 (t, 3H, $J = 6,9$ Hz); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 162.18, 160.32, 155.89, 153.87, 138.04, 137.93, 130.75, 129.43, 128.74, 127.74, 126.70, 125.96, 121.33, 114.77, 82.58, 68.26, 43.19, 31.94, 29.61, 29.60, 29.43, 29.37, 29.20, 26.05, 22.73, 21.21, 14.19. Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 79,86; H, 8,14; N, 5,64. Encontrado: C, 79,79; H, 7,99; N, 5,77.

(E)-N-(4-(dodeciloxi)benziliden)-4-(5-(p-tolil)isoxazolina-3-il)anilina (8c12):

Sólido Branco; Rendimento: 78%; Ponto de Fusão: Cr 135°C SmA 154°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,40 (s, 1H); 7,87 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,73 (d, 2H, *J* = 8,2 Hz); 7,32 (d, 2H, *J* = 7,9 Hz); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,9 Hz); 7,22 (d, 2H, *J* = 9,3 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 5,73 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,5 Hz, *J*_{trans} = 8,7 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,78 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 10,9 Hz); 3,36 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,4 Hz); 2,38 (s, 3H); 1,83 (qt, 2H); 1,50 (m, 2H); 1,35 (m, 16H); 0,92 (t, 3H, *J* = 6,7 Hz); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 162.20, 160.30, 155.88, 153.90, 138.04, 137.94, 130.74, 129.43, 128.77, 127.73, 126.71, 125.95, 121.31, 114.78, 82.58, 68.27, 43.18, 31.94, 29.68, 29.66, 29.62, 29.59, 29.40, 29.37, 29.18, 26.03, 22.71, 21.18, 14.15. Análise elementar: Calculado para C₃₅H₄₄N₂O₂: C, 80,17; H, 8,46; N, 5,34. Encontrado: C, 79,90; H, 8,46; N, 5,43.

(E)-N-(4-(hexiloxi)benziliden)-4-(5-(4-clorofenil)isoxazolina-3-il)anilina

(8d6): Sólido Branco; Rendimento: 40%; Ponto de Fusão: Cr 159°C SmA 183°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,39 (s, 1H); 7,86 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,72 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,36 (s, 4H); 7,23 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 5,73 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,9 Hz, *J*_{trans} = 8,1 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,81 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 11,0 Hz); 3,32 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,1 Hz); 1,83 (qt, 2H); 1,50 (qt, 2H); 1,38 (m, 4H); 0,94 (t, 3H, *J* = 6,9 Hz); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 162.23, 160.38, 155.80, 154.09, 139.56, 134.02, 130.75, 128.95, 128.73, 127.77, 127.30, 126.34, 121.36, 114.78, 81.77, 68.27, 43.33, 31.58, 29.14, 25.69, 22.61, 14.05.

(E)-N-(4-(octiloxi)benziliden)-4-(5-(4-clorofenil)isoxazolina-3-il)anilina

(8d8): Sólido Branco; Rendimento: 48%; Ponto de Fusão: Cr 149°C SmA 183°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,40 (s, 1H); 7,86 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 7,72 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,37 (s, 4H); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 5,73 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,9 Hz, *J*_{trans} = 8,1 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,81 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 11,0 Hz); 3,32 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,1 Hz); 1,84 (qt, 2H); 1,50 (m, 2H); 1,35 (m, 8H); 0,92 (t, 3H, *J* = 6,7 Hz); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 162.23, 160.39, 155.80, 154.09, 139.56, 134.02,

130.75, 128.95, 128.72, 127.77, 127.30, 126.33, 121.36, 114.78, 81.77, 68.27, 43.33, 31.82, 29.35, 29.24, 29.17, 26.02, 22.67, 14.12.

(E)-N-(4-(deciloxi)benziliden)-4-(5-(4-clorofenil)isoxazolina-3-il)anilina

(8d10): Sólido Branco; Rendimento: 76%; Ponto de Fusão: Cr 141°C SmA 183°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,40 (s, 1H); 7,86 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,72 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,37 (s, 4H); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 5,73 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,9 Hz, *J*_{trans} = 8,1 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,81 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 11,0 Hz); 3,32 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,1 Hz); 1,83 (qt, 2H); 1,50 (m, 2H); 1,34 (m, 12H); 0,91 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 162.23, 160.39, 155.80, 154.09, 139.56, 134.02, 130.75, 128.95, 128.72, 127.77, 127.30, 126.33, 121.36, 114.78, 81.76, 68.27, 43.33, 31.91, 29.58, 29.56, 29.39, 29.33, 29.17, 26.02, 22.69, 14.13.

(E)-N-(4-(dodeciloxi)benziliden)-4-(5-(4-clorofenil)isoxazolina-3-il)anilina

(8d12): Sólido Branco; Rendimento: 78%; Ponto de Fusão: Cr 134°C SmA 179°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,36 (s, 1H); 7,83 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,69 (d, 2H, *J* = 8,3 Hz); 7,34 (s, 4H); 7,21 (d, 2H, *J* = 8,3 Hz); 6,97 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 5,71 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,9 Hz, *J*_{trans} = 8,1 Hz); 4,02 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,79 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,7 Hz, *J*_{cis} = 10,9 Hz); 3,30 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,7 Hz, *J*_{trans} = 8,2 Hz); 1,81 (qt, 2H); 1,40 (m, 18H); 0,88 (t, 3H, *J* = 6,7 Hz); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 162.19, 160.36, 155.76, 154.05, 139.52, 133.99, 130.71, 128.91, 128.68, 127.73, 127.26, 126.29, 121.32, 114.75, 81.73, 68.24, 43.31, 31.90, 29.64, 29.62, 29.58, 29.55, 29.36, 29.33, 29.14, 25.99, 22.67, 14.11.

(E)-N-(4-(hexiloxi)benziliden)-4-(5-(4-bromofenil)isoxazolina-3-il)anilina

(8e6): Sólido Branco; Rendimento: 34%; Ponto de Fusão: Cr 169°C SmA 184°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,40 (s, 1H); 7,86 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,71 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,53 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,30 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,23 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 5,72 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,9 Hz, *J*_{trans} = 8,0 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,81 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 11,0 Hz); 3,32 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,0 Hz); 1,83 (qt, 2H); 1,50 (qt, 2H); 1,38 (m, 4H); 0,94 (t, 3H, *J* = 7,0 Hz); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 162.21, 160.45, 155.80, 154.08, 140.08, 131.90, 130.76, 128.67, 127.78, 127.60, 126.28, 122.14, 121.37, 114.77, 81.78, 68.26, 43.34, 31.59, 29.14, 25.70, 22.63, 14.08.

(E)-N-(4-(octiloxi)benziliden)-4-(5-(4-bromofenil)isoxazolina-3-il)anilina

(8e8): Sólido Branco; Rendimento: 33%; Ponto de Fusão: Cr 161°C SmA 186°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,40 (s, 1H); 7,86 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,72 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,53 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,31 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 5,72 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,9 Hz, *J*_{trans} = 8,0 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,82 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 11,0 Hz); 3,32 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,0 Hz); 1,84 (qt, 2H); 1,50 (m, 2H); 1,36 (m, 8H); 0,92 (t, 3H, *J* = 6,9 Hz); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 162.23, 160.41, 155.79, 154.11, 140.10, 131.90, 130.75, 128.71, 127.77, 127.60, 126.30, 122.14, 121.36, 114.78, 81.77, 68.27, 43.32, 31.81, 29.35, 29.23, 29.17, 26.02, 22.67, 14.11. Análise elementar: Calculado para C₃₀H₃₃BrN₂O₂: C, 67,70; H, 6,26; N, 5,26. Encontrado: C, 62,77; H, 5,63; N, 4,94.

(E)-N-(4-(deciloxi)benziliden)-4-(5-(4-bromofenil)isoxazolina-3-il)anilina

(8e10): Sólido Branco; Rendimento: 34%; Ponto de Fusão: Cr 152°C SmA 184°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,37 (s, 1H); 7,84 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,69 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,51 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,28 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,21 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 6,97 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 5,70 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,9 Hz, *J*_{trans} = 8,0 Hz); 4,02 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,80 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 11,0 Hz); 3,30 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,0 Hz); 1,81 (qt, 2H); 1,46 (m, 2H); 1,30 (m, 10H); 0,88 (t, 3H, *J* = 6,7 Hz); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 162.21, 160.44, 155.79, 154.08, 140.08, 131.90, 130.75, 128.67, 127.77, 127.60, 126.28, 122.13, 121.36, 114.77, 81.77, 68.27, 43.33, 31.91, 29.58, 29.57, 29.40, 29.34, 29.17, 26.02, 22.70, 14.15.

(E)-N-(4-(dodeciloxi)benziliden)-4-(5-(4-bromofenil)isoxazolina-3-il)anilina

(8e12): Sólido Branco; Rendimento: 39%; Ponto de Fusão: Cr 148°C SmA 182°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,40 (s, 1H); 7,86 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,72 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,53 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,30 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,23 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 5,72 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,9 Hz, *J*_{trans} = 8,0 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,82 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 11,0 Hz); 3,32 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,0 Hz); 1,83 (qt, 2H); 1,50 (m, 2H); 1,35 (m, 16H); 0,91 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 162.21, 160.42, 155.79, 154.08, 140.09, 131.90, 130.75, 128.68, 127.77, 127.60, 126.28,

122.13, 121.36, 114.77, 81.77, 68.26, 43.34, 31.94, 29.69, 29.66, 29.62, 29.59, 29.41, 29.38, 29.18, 26.03, 22.72, 14.17.

(E)-N-(4-(hexiloxi)benziliden)-4-(5-fenilisoazolina-3-il)anilina (8f6): Sólido Branco; Rendimento: 32%; Ponto de Fusão: Cr 140°C N 128°C SmA 132°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,40 (s, 1H); 7,87 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,73 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,38 (m, 5H); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 5,76 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,9 Hz, *J*_{trans} = 8,3 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,81 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 11,0 Hz); 3,38 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,3 Hz); 1,84 (qt, 2H); 1,51 (m, 2H); 1,38 (m, 4H); 0,95 (t, 3H, *J* = 7,0 Hz); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 162.20, 160.33, 155.84, 153.96, 141.01, 130.74, 128.78, 128.76, 128.23, 127.76, 126.60, 125.92, 121.33, 114.78, 82.56, 68.27, 43.30, 31.58, 29.14, 25.70, 22.61, 14.05.

(E)-N-(4-(octiloxi)benziliden)-4-(5-fenilisoazolina-3-il)anilina (8f8): Sólido Branco; Rendimento: 54%; Ponto de Fusão: Cr 141°C N 128°C SmA 121°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,40 (s, 1H); 7,87 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 7,74 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,38 (m, 5H); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 5,76 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,8 Hz, *J*_{trans} = 8,4 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,81 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 11,0 Hz); 3,38 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,3 Hz); 1,84 (qt, 2H); 1,50 (m, 2H); 1,36 (m, 8H); 0,93 (t, 3H, *J* = 6,6 Hz); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 162.21, 160.33, 155.84, 153.95, 141.01, 130.75, 128.78, 128,77, 128.24, 127.76, 126.61, 125.93, 121.34, 114.79, 82.57, 68.27, 43.29, 31.83, 29.37, 29.25, 29.19, 26.03, 22.68, 14.14.

(E)-N-(4-(deciloxi)benziliden)-4-(5-fenilisoazolina-3-il)anilina (8f10): Sólido Branco; Rendimento: 44%; Ponto de Fusão: Cr 137°C SmA 144°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,40 (s, 1H); 7,87 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,73 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,38 (m, 5H); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 5,76 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,9 Hz, *J*_{trans} = 8,3 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,80 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 10,9 Hz); 3,37 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,3 Hz); 1,84 (qt, 2H); 1,50 (m, 2H); 1,37 (m, 12H); 0,92 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 162.21, 160.31, 155.84, 153.96, 141.01, 132.00, 130.75, 128.78, 128.23, 127.76, 126.61, 125.93, 121.33, 114.78, 82.57, 68.27, 43.29, 31.92, 29.59, 29.58, 29.41, 29.34, 29.19, 26.03, 22.71, 14.15.

(E)-N-(4-(dodeciloxi)benziliden)-4-(5-fenilisoazolona-3-il)anilina (8f12):

Sólido Branco; Rendimento: 47%; Ponto de Fusão: Cr 136°C SmA 147°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,41 (s, 1H); 7,87 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,73 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,38 (m, 5H); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 5,76 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,9 Hz, *J*_{trans} = 8,3 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,80 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 10,9 Hz); 3,37 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,3 Hz); 1,84 (m, 2H); 1,51 (m, 2H); 1,37 (m, 16H); 0,92 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 162.18, 160.36, 155.84, 153.93, 141.00, 130.75, 128.79, 128.71, 128.24, 127.76, 126.58, 125.93, 121.34, 114.76, 82.56, 68.26, 43.32, 31.96, 29.71, 29.68, 29.64, 29.61, 29.42, 29.40, 29.19, 26.04, 22.74, 14.19.

(E)-N-(4-(hexiloxi)benziliden)-4-(5-(4-*n*-butoxifenil)isoxazolona-3-il)anilina

(8h6): Sólido Branco; Rendimento: 15%; Ponto de Fusão: Cr 142°C SmC 161°C N 162°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,41 (s, 1H); 7,87 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,74 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 7,34 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 6,92 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 5,71 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,8 Hz, *J*_{trans} = 8,7 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,99 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,76 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 10,8 Hz); 3,36 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,6 Hz); 1,81 (m, 4H); 1,51 (m, 4H); 1,38 (m, 4H); 1,00 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz); 0,94 (t, 3H, *J* = 7,1 Hz); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 162.19, 160.30, 159.22, 155.94, 153.90, 132.59, 130.72, 128.77, 127.71, 127.38, 126.75, 121.30, 114.77, 114.72, 82.54, 68.26, 67.78, 43.02, 31.57, 31.29, 29.14, 25.69, 22.60, 19.24, 14.03, 13.85.

(E)-N-(4-(octiloxi)benziliden)-4-(5-(4-*n*-butoxifenil)isoxazolona-3-il)anilina

(8h8): Sólido Branco; Rendimento: 78%; Ponto de Fusão: Cr 138°C SmC 159°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,41 (s, 1H); 7,86 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,74 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 7,34 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 6,92 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 5,71 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,8 Hz, *J*_{trans} = 8,7 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,99 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,76 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 10,8 Hz); 3,37 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,6 Hz); 1,81 (m, 4H); 1,50 (m, 4H); 1,35 (m, 8H); 1,00 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz); 0,92 (t, 3H, *J* = 6,9 Hz); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 162.14, 160.29, 159.17, 155.92, 153.84, 132.54, 130.70, 128.70, 127.68, 127.36, 126.71, 121.28, 114.73, 114.67, 82.52, 68.23,

67.74, 42.99, 31.80, 31.27, 29.34, 29.22, 29.15, 26.00, 22.66, 19.22, 14.11, 13.85. Análise elementar: Calculado para C₃₄H₄₂N₂O₃: C, 77,58; H, 8,06; N, 5,32. Encontrado: C, 78,07; H, 8,07; N, 5,45.

(E)-N-(4-(deciloxi)benziliden)-4-(5-(4-*n*-butoxifenil)isoxazolina-3-il)anilina

(8h10): Sólido Branco; Rendimento: 52%; Ponto de Fusão: Cr 134°C SmC 161°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,41 (s, 1H); 7,86 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,74 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,34 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 6,92 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 5,71 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,7 Hz, *J*_{trans} = 8,6 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,99 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,76 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 10,8 Hz); 3,37 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,6 Hz); 1,81 (m, 4H); 1,50 (m, 4H); 1,33 (m, 12H); 1,00 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz); 0,91 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 162.19, 160.29, 159.22, 155.95, 153.88, 132.59, 130.74, 128.77, 127.71, 127.39, 126.76, 121.31, 114.78, 114.72, 82.55, 68.27, 67.78, 43.00, 31.91, 31.30, 29.58, 29.57, 29.40, 29.33, 29.18, 26.02, 22.70, 19.24, 14.14, 13.86.

(E)-N-(4-(dodeciloxi)benziliden)-4-(5-(4-*n*-butoxifenil)isoxazolina-3-

il)anilina (8h12): Sólido Branco; Rendimento: 78%; Ponto de Fusão: Cr 133°C SmC 162°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,40 (s, 1H); 7,87 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,73 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,34 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 6,92 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 5,70 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,7 Hz, *J*_{trans} = 8,7 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,98 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,75 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 10,8 Hz); 3,36 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,7 Hz); 1,81 (m, 4H); 1,51 (m, 4H); 1,36 (m, 16H); 1,00 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz); 0,92 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 162.19, 160.29, 159.22, 155.95, 153.88, 132.59, 130.74, 128.77, 127.71, 127.40, 126.76, 121.32, 114.77, 114.72, 82.55, 68.27, 67.78, 43.00, 31.94, 31.30, 29.68, 29.66, 29.62, 29.59, 29.40, 29.37, 29.18, 26.03, 22.71, 19.25, 14.15, 13.86.

(E)-N-(4-(hexiloxi)benziliden)-4-(5-(4-(2-etilhexil)oxifenil)isoxazolina-3-

il)anilina (8i6): Sólido Branco; Rendimento: 36%; Ponto de Fusão: Cr 87°C SmC 117°C SmA 131°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,41 (s, 1H); 7,86 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,74 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,34 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 6,93 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 5,71 (dd, 1H, *J*_{cis} =

10,7 Hz, $J_{trans} = 8,7$ Hz); 4,05 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 3,86 (d, 2H, $J = 5,9$ Hz); 3,76 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,6$ Hz, $J_{cis} = 10,8$ Hz); 3,36 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,6$ Hz, $J_{trans} = 8,6$ Hz); 1,83 (qt, 2H); 1,74 (m, 1H); 1,43 (m, 14H); 0,94 (m, 9H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 162.17, 160.31, 159.46, 155.94, 153.88, 132.47, 130.72, 128.74, 127.70, 127.36, 126.75, 121.31, 114.76, 114.72, 82.56, 70.56, 68.25, 43.03, 39.34, 31.59, 30.51, 29.14, 29.08, 25.70, 23.85, 23.07, 22.62, 14.12, 14.07, 11.12.

(E)-N-(4-(octiloxi)benziliden)-4-(5-(4-(2-etilhexil)oxifenil)isoxazolina-3-

il)anilina (8i8): Sólido Branco; Rendimento: 53%; Ponto de Fusão: Cr 93°C SmC 115°C I; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8,41$ (s, 1H); 7,87 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,74 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz); 7,34 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,24 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz); 7,00 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 6,93 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 5,71 (dd, 1H, $J_{cis} = 10,7$ Hz, $J_{trans} = 8,7$ Hz); 4,05 (t, 2H, $J = 6,5$ Hz); 3,86 (d, 2H, $J = 5,8$ Hz); 3,76 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,6$ Hz, $J_{cis} = 10,8$ Hz); 3,36 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,6$ Hz, $J_{trans} = 8,7$ Hz); 1,79 (m, 3H); 1,42 (m, 18H); 0,94 (m, 9H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 162.17, 160.33, 159.46, 155.95, 153.86, 132.46, 130.73, 128.73, 127.71, 127.36, 126.75, 121.31, 114.76, 114.72, 82.56, 70.55, 68.26, 43.02, 39.34, 31.83, 30.51, 29.36, 29.25, 29.18, 29.08, 26.03, 23.84, 23.07, 22.68, 14.14, 14.12, 11.12.

(E)-N-(4-(deciloxi)benziliden)-4-(5-(4-(2-etilhexil)oxifenil)isoxazolina-3-

il)anilina (8i10): Sólido Branco; Rendimento: 61%; Ponto de Fusão: Cr 93°C SmC 124°C I; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8,38$ (s, 1H); 7,84 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 7,71 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 7,32 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,22 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 6,98 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 6,90 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 5,68 (dd, 1H, $J_{cis} = 10,7$ Hz, $J_{trans} = 8,7$ Hz); 4,02 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 3,84 (d, 2H, $J = 5,8$ Hz); 3,72 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,6$ Hz, $J_{cis} = 10,8$ Hz); 3,33 (dd, 1H, $J_{gem} = 16,6$ Hz, $J_{trans} = 8,7$ Hz); 1,81 (m, 2H); 1,72 (m, 1H); 1,42 (m, 22H); 0,92 (m, 9H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 162.15, 160.24, 159.44, 155.90, 153.84, 132.46, 130.70, 128.74, 127.67, 127.33, 126.74, 121.27, 114.74, 114.71, 82.54, 70.56, 68.24, 42.98, 39.33, 31.88, 30.50, 29.55, 29.55, 29.37, 29.31, 29.15, 29.06, 26.00, 23.84, 23.03, 22.67, 14.11, 14.07, 11.09.

(E)-N-(4-(dodeciloxi)benziliden)-4-(4-(2-etilhexil)oxifenil)isoxazolina-3-

il)anilina (8i12): Sólido Branco; Rendimento: 86%; Ponto de Fusão: Cr 97°C SmC 122°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,41 (s, 1H); 7,87 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,74 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,34 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 7,24 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 6,93 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 5,70 (dd, 1H, *J*_{cis} = 10,6 Hz, *J*_{trans} = 8,8 Hz); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 3,87 (d, 2H, *J* = 5,5 Hz); 3,74 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{cis} = 10,8 Hz); 3,36 (dd, 1H, *J*_{gem} = 16,6 Hz, *J*_{trans} = 8,7 Hz); 1,84 (m, 2H); 1,75 (m, 1H); 1,51 (m, 5H); 1,37 (m, 22H); 0,95 (m, 9H); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 162.19, 160.25, 159.48, 155.94, 153.87, 132.51, 130.74, 128.79, 127.71, 127.37, 126.79, 121.32, 114.77, 114.75, 82.58, 70.59, 68.26, 42.99, 39.37, 31.95, 30.54, 29.70, 29.67, 29.63, 29.60, 29.42, 29.38, 29.20, 29.09, 26.04, 23.87, 23.07, 22.72, 14.16, 14.12, 11.13.

(E)-N-(4-(hexiloxi)benziliden)-4-(5-(*p*-tolil)isoxazol-3-il)anilina (8c'6):

Sólido Branco; Rendimento: 42%; Ponto de Fusão: Cr 143°C N 287°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,43 (s, 1H); 7,90 (d, 2H, *J* = 8,3 Hz); 7,87 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,75 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 7,31 (d, 2H, *J* = 7,4 Hz); 7,30 (d, 2H, *J* = 8,2 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 6,80 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 2,43 (s, 3H); 1,83 (qt, 2H); 1,50 (m, 2H); 1,38 (m, 4H); 0,93 (t, 3H, *J* = 6,9 Hz); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 170.51, 162.60, 162.13, 160.33, 153.84, 140.51, 130.72, 129.70, 128.79, 127.72, 126.32, 125.79, 124.81, 121.47, 114.75, 96.83, 68.25, 31.60, 29.15, 25.71, 22.63, 21.54, 14.08. Análise elementar: Calculado para C₂₉H₃₀N₂O₂: C, 79,47; H, 6,91; N, 6,39. Encontrado: C, 79,46; H, 6,90; N, 6,43.

(E)-N-(4-(octiloxi)benziliden)-4-(5-(*p*-tolil)isoxazol-3-il)anilina (8c'8):

Sólido Branco; Rendimento: 62%; Ponto de Fusão: Cr₁ 121°C Cr₂ 141°C N 278°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,43 (s, 1H); 7,90 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,87 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,75 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 7,31 (d, 2H, *J* = 7,6 Hz); 7,30 (d, 2H, *J* = 8,3 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 6,80 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 2,43 (s, 3H); 1,83 (qt, 2H); 1,49 (m, 2H); 1,35 (m, 8H); 0,91 (t, 3H, *J* = 6,9 Hz); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 170.50, 162.59, 162.13, 160.32, 153.84, 140.50, 130.71, 129.70, 128.79, 127.71, 126.32, 125.78, 124.80, 121.46, 114.75, 96.83, 68.25, 31.84, 29.38, 29.26, 29.19, 26.03, 22.69, 21.54, 14.15. Análise elementar:

Calculado para $C_{31}H_{34}N_2O_2$: C, 79,85; H, 7,36; N, 6,01. Encontrado: C, 78,81; H, 7,20; N, 6,09.

(E)-N-(4-(deciloxi)benziliden)-4-(5-(p-tolil)isoxazol-3-il)anilina (8c'10) Sólido Branco; Rendimento: 70%; Ponto de Fusão: Cr 125°C (140°C SmC) N 253°C I; 1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,43 (s, 1H); 7,91 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,88 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 7,76 (d, 2H, J = 8,2 Hz); 7,31 (d, 2H, J = 7,0 Hz); 7,31 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,00 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 6,80 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 2,44 (s, 3H); 1,84 (qt, 2H); 1,47 (m, 2H); 1,31 (m, 12H); 0,92 (t, 3H, J = 6,7 Hz); ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ 170.50, 162.59, 162.13, 160.30, 153.82, 140.49, 130.72, 129.70, 128.79, 127.71, 126.32, 125.78, 124.80, 121.48, 114.74, 96.83, 68.25, 31.94, 29.61, 29.60, 29.43, 29.37, 29.20, 26.04, 22.73, 21.54, 14.18. Análise elementar: Calculado para $C_{33}H_{38}N_2O_2$: C, 80,18; H, 7,76; N, 5,67. Encontrado: C, 79,46; H, 7,71; N, 5,72.

(E)-N-(4-(dodeciloxi)benziliden)-4-(5-(p-tolil)isoxazol-3-il)anilina (8c'12): Sólido Branco; Rendimento: 66%; Ponto de Fusão: Cr₁ 106°C Cr₂ 126°C SmC 178°C N 255°C I; 1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8,45 (s, 1H); 7,91 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,88 (d, 2H, J = 9,3 Hz); 7,77 (d, 2H, J = 8,2 Hz); 7,32 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,31 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,01 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 6,82 (s, 1H); 4,05 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 2,45 (s, 3H); 1,84 (qt, 2H); 1,48 (m, 2H); 1,33 (m, 16H); 0,91 (t, 3H); ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ 170.51, 162.60, 162.13, 160.32, 153.85, 140.50, 130.71, 129.70, 128.79, 127.72, 126.32, 125.79, 124.81, 121.47, 114.75, 96.83, 68.25, 31.95, 29.70, 29.67, 29.63, 29.60, 29.42, 29.39, 29.19, 26.03, 22.73, 21.55, 14.17. Análise elementar: Calculado para $C_{35}H_{42}N_2O_2$: C, 80,48; H, 8,12; N, 5,36. Encontrado: C, 80,62; H, 8,19; N, 5,49.

(E)-N-(4-(hexiloxi)benziliden)-4-(5-(4-clorofenil)isoxazol-3-il)anilina (8d'6): Sólido Branco; Rendimento: 57%; Ponto de Fusão: Cr 130°C SmA 278°C N 304°C I; 1H RMN ($CDCl_3$, 500 MHz): δ = 8,43 (s, 1H); 7,89 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,87 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,79 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,49 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,00 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,84 (s, 1H); 4,05 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 1,83 (qt, 2H); 1,50 (m, 2H); 1,37 (m, 4H); 0,93 (t, 3H, J = 7,0 Hz); ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ 169.19, 162.76, 162.17, 160.44, 154.03, 136.26, 130.74,

129.36, 128.74, 128.11, 127.74, 127.11, 125.96, 121.52, 114.77, 97.76, 68.26, 31.59, 29.15, 25.71, 22.62, 14.07.

(E)-N-(4-(octiloxi)benziliden)-4-(5-(4-clorofenil)isoxazol-3-il)anilina (8d'8):

Sólido Branco; Rendimento: 46%; Ponto de Fusão: Cr 128°C SmA 289°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,42 (s, 1H); 7,87 (t, 4H, J = 8,9 Hz); 7,79 (d, 2H, J = 8,0 Hz); 7,48 (d, 2H, J = 8,1 Hz); 7,29 (d, 2H, J = 7,9 Hz); 6,99 (d, 2H, J = 8,2 Hz); 6,83 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, J = 6,2 Hz); 1,83 (m, 2H); 1,48 (m, 2H); 1,31 (m, 8H); 0,90 (t, 3H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 169.17, 162.72, 162.19, 160.11, 154.09, 136.25, 130.63, 129.27, 128.92, 128.06, 127.66, 127.06, 126.01, 121.38, 114.80, 97.69, 68.29, 31.73, 29.25, 29.14, 29.12, 25.96, 22.54, 13.92.

(E)-N-(4-(deciloxi)benziliden)-4-(5-(4-clorofenil)isoxazol-3-il)anilina (8d'10):

Sólido Branco; Rendimento: 78%; Ponto de Fusão: Cr 126°C SmA 293°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,43 (s, 1H); 7,89 (t, 4H, J = 8,4 Hz); 7,87 (t, 4H, J = 8,8 Hz); 7,80 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,49 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 7,00 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,84 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 1,83 (m, 2H); 1,49 (m, 2H); 1,34 (m, 12H); 0,90 (t, 3H, J = 6,9 Hz).

(E)-N-(4-(dodeciloxi)benziliden)-4-(5-(4-clorofenil)isoxazol-3-il)anilina

(8d'12): Sólido Branco; Rendimento: 76%; Ponto de Fusão: Cr 127°C SmA 288°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,42 (s, 1H); 7,89 (t, 4H, J = 8,5 Hz); 7,86 (t, 4H, J = 8,8 Hz); 7,79 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,48 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,30 (d, 2H, J = 8,4 Hz); 6,99 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,84 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 1,83 (qt, 2H); 1,48 (m, 2H); 1,31 (m, 16H); 0,90 (t, 3H, J = 6,9 Hz); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 169.17, 162.72, 162.20, 160.13, 154.09, 136.26, 130.64, 129.28, 128.91, 128.06, 127.67, 127.06, 126.05, 121.39, 114.81, 97.69, 68.29, 31.83, 29.62, 29.56, 29.54, 29.50, 29.29, 29.24, 29.14, 25.95, 22.58, 13.94.

(E)-N-(4-(hexiloxi)benziliden)-4-(5-(4-bromofenil)isoxazol-3-il)anilina (8e'6):

Sólido Branco; Rendimento: 45 %; Ponto de Fusão: Cr 143°C SmA 299°C N 316°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,41 (s, 1H); 7,86 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 7,85 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 7,70 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,62 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,28 (d, 2H, J = 8,5 Hz); 6,98 (d, 2H, J = 8,8 Hz); 6,81 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, J = 6,6

Hz); 1,82 (qt, 2H); 1,48 (m, 2H); 1,37 (m, 4H); 0,92 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 169.20, 162.73, 162.19, 160.12, 154.09, 132.24, 130.64, 128.91, 127.67, 127.24, 126.46, 125.98, 124.48, 121.39, 114.80, 97.76, 68.29, 31.49, 29.11, 25.61, 22.48, 13.85.

(E)-N-(4-(octiloxi)benziliden)-4-(5-(4-bromofenil)isoxazol-3-il)anilina (8e'8):

Sólido Branco; Rendimento: 47%; Ponto de Fusão: Cr 137°C SmA 301°C I; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8,41$ (s, 1H); 7,87 (t, 4H, $J = 8,4$ Hz); 7,85 (t, 4H, $J = 8,6$ Hz); 7,71 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,63 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,28 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz); 6,98 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 6,84 (s, 1H); 4,03 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 1,82 (qt, 2H); 1,46 (m, 2H); 1,32 (m, 8H); 0,89 (t, 3H, $J = 6,7$ Hz); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 169.20, 162.74, 162.15, 160.36, 154.02, 132.27, 130.70, 128.74, 127.70, 127.26, 126.36, 125.92, 124.54, 121.48, 114.75, 97.79, 68.24, 31.79, 29.32, 29.21, 29.15, 25.99, 22.64, 14.08. Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{BrN}_2\text{O}_2$: C, 67,96; H, 5,91; N, 5,28. Encontrado: C, 68,24; H, 5,69; N, 5,42.

(E)-N-(4-(deciloxi)benziliden)-4-(5-(4-bromofenil)isoxazol-3-il)anilina

(8e'10): Sólido Branco; Rendimento: 50%; Ponto de Fusão: Cr 132°C SmA 295°C I; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8,46$ (s, 1H); 7,92 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 7,85 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,75 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,66 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 7,03 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,02 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz); 6,87 (s, 1H); 4,07 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 1,85 (m, 2H); 1,32 (m, 16H); 0,91 (t, 3H, $J = 6,8$ Hz);

(E)-N-(4-(dodeciloxi)benziliden)-4-(5-(4-bromofenil)isoxazol-3-il)anilina

(8e'12): Sólido Branco; Rendimento: 52%; Ponto de Fusão: Cr 129°C SmA 280°C I; ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 169.21, 164.25, 160.16, 154.04, 132.17, 131.85, 129.86, 128.06, 127.20, 126.45, 124.50, 121.41, 118.97, 114.76, 97.47, 68.44, 31.85, 29.56, 29.49, 29.46, 29.30, 29.25, 29.14, 29.03, 25.96, 25.90, 22.59, 13.97.

(E)-N-(4-(hexiloxi)benziliden)-4-(5-fenilisoxazol-3-il)anilina (8f'6):

Sólido Branco; Rendimento: 67%; Ponto de Fusão: Cr 135°C N 231°C I; ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8,43$ (s, 1H); 7,89 (m, 7H); 7,51 (d, 2H, $J = 6,7$ Hz); 7,31 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz); 7,01 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz); 6,86 (s, 1H); 4,05 (t, 2H, $J = 6,2$ Hz); 1,84 (qt, 2H); 1,51 (m, 2H); 1,39 (m, 4H); 0,95 (t, 3H, $J = 6,3$ Hz); ^{13}C RMN

(75 MHz, CDCl₃) δ 170.32, 162.64, 162.14, 160.36, 153.90, 130.73, 130.22, 129.03, 128.77, 127.73, 127.49, 126.21, 125.85, 121.50, 114.75, 97.43, 68.25, 31.60, 29.15, 25.71, 22.63, 14.08.

(E)-N-(4-(octiloxi)benziliden)-4-(5-fenilisoazol-3-il)anilina (8f'8): Sólido Branco; Rendimento: 78%; Ponto de Fusão: Cr₁ 116°C Cr₂ 129°C N 224°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,43 (s, 1H); 7,89 (m, 6H); 7,50 (m, 3H); 7,31 (d, 2H, *J* = 8,3 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 6,86 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz); 1,84 (qt, 2H); 1,50 (m, 2H); 1,34 (m, 8H); 0,92 (t, 3H, *J* = 6,4 Hz); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 170.31, 162.64, 162.15, 160.36, 153.89, 130.73, 130.22, 129.02, 128.77, 127.73, 127.49, 126.21, 125.84, 121.50, 114.75, 97.42, 68.25, 31.84, 29.38, 29.27, 29.19, 26.04, 22.70, 14.16.

(E)-N-(4-(deciloxi)benziliden)-4-(5-fenilisoazol-3-il)anilina (8f'10): Sólido Branco; Rendimento: 72%; Ponto de Fusão: Cr₁ 129°C Cr₂ 139°C N 198°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,42 (s, 1H); 7,89 (m, 6H); 7,50 (m, 3H); 7,31 (d, 2H, *J* = 6,7 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 7,1 Hz); 6,85 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, *J* = 5,9 Hz); 1,83 (m, 2H); 1,41 (m, 17H); 0,91 (t, 3H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 170.32, 162.64, 162.15, 160.39, 153.88, 130.74, 130.22, 129.02, 128.76, 127.74, 127.49, 126.21, 125.85, 121.51, 115.00, 114.76, 97.43, 68.26, 31.93, 29.60, 29.42, 29.36, 29.19, 26.04, 22.72, 14.17.

(E)-N-(4-(dodeciloxi)benziliden)-4-(5-fenilisoazol-3-il)anilina (8f'12): Sólido Branco; Rendimento: 47%; Ponto de Fusão: Cr 118°C N 205°C I; ; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,42 (s, 1H); 7,89 (m, 4H); 7,50 (m, 5H); 7,31 (d, 2H, *J* = 6,7 Hz); 7,00 (d, 2H, *J* = 7,1 Hz); 6,85 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, *J* = 5,9 Hz); 1,83 (m, 2H); 1,41 (m, 18H); 0,95 (t, 3H).

(E)-N-(4-(hexiloxi)benziliden)-4-(5-(4-*n*-butoxifenil)isoxazol-3-il)anilina (8h'6): Sólido Branco; Rendimento: 36%; Ponto de Fusão: Cr 118°C N 270°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,47 (s, 1H); 7,96 (d, 2H); 7,92 (d, 2H *J* = 8,6 Hz); 7,80 (d, 2H, *J* = 8,9 Hz); 7,38 (d, 2H); 7,03 (d, 2H, *J* = 8,9 Hz); 7,03 (d, 2H, *J* = 8,9 Hz); 6,75 (s, 1H); 4,07 (dt, 4H); 1,84 (m, 4H); 1,55 (m, 4H); 1,40 (m, 4H); 1,03 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz); 0,95 (t, 3H, *J* = 7,0 Hz).

(E)-N-(4-(octiloxi)benziliden)-4-(5-(4-*n*-butoxifenil)isoxazol-3-il)anilina

(8h'8): Sólido Branco; Rendimento: 49%; Ponto de Fusão: Cr₁ 84°C Cr₂ 122°C N 248°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,42 (s, 1H); 7,89 (d, 2H, *J* = 7,3 Hz); 7,87 (d, 2H, *J* = 7,4 Hz); 7,29 (d, 2H, *J* = 8,1 Hz); 7,00 (d, 4H, *J* = 8,3 Hz); 6,71 (s, 1H); 4,03 (t, 4H, *J* = 6,1 Hz); 1,80 (m, 4H); 1,53 (m, 4H); 1,33 (m, 8H); 1,01 (t, 3H, *J* = 7,3 Hz); 0,91 (t, 3H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 170.38, 162.57, 162.12, 160.72, 160.29, 153.77, 130.71, 128.79, 127.69, 127.39, 126.40, 121.45, 120.07, 114.89, 114.74, 95.95, 68.24, 67.87, 31.83, 31.22, 29.37, 29.26, 29.19, 26.03, 22.68, 19.24, 14.14, 13.87.

(E)-N-(4-(hexiloxi)benziliden)-4-(5-(4-(2-etilhexil)oxifenil)isoxazol-3-il)anilina (8i'6)

(8i'6): Sólido Branco; Rendimento: 28%; Ponto de Fusão: Cr₁ 85°C Cr₂ 96°C SmC 139°C N 173°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,44 (s, 1H); 7,89 (t, 4H); 7,79 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz); 7,31 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,02 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,01 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 6,73 (s, 1H); 4,05 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,93 (d, 2H, *J* = 5,7 Hz); 1,81 (m, 3H); 1,51 (m, 6H); 1,37 (m, 9H); 0,97 (m, 9H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 170.43, 162.59, 162.12, 160.98, 160.31, 153.79, 130.71, 128.80, 127.71, 127.38, 126.43, 121.45, 120.02, 114.93, 114.75, 95.95, 70.67, 68.25, 39.33, 31.59, 30.50, 29.15, 29.09, 25.71, 23.84, 23.07, 22.63, 14.12, 14.07, 11.14.

(E)-N-(4-(octiloxi)benziliden)-4-(5-(4-(2-etilhexil)oxifenil)isoxazol-3-il)anilina

(8i'8): Sólido Branco; Rendimento: 45%; Ponto de Fusão: Cr 100°C SmC 146°C I; ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,43 (s, 1H); 7,89 (t, 4H); 7,79 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,30 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,01 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz); 7,01 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 6,73 (s, 1H); 4,04 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,92 (d, 2H, *J* = 5,6 Hz); 1,82 (m, 3H); 1,47 (m, 18H); 0,95 (m, 9H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 170.42, 162.58, 162.12, 160.98, 160.29, 153.78, 130.72, 128.80, 127.71, 127.38, 126.43, 121.45, 120.02, 114.93, 114.74, 95.94, 70.66, 68.25, 39.33, 31.84, 30.50, 29.38, 29.27, 29.19, 29.09, 26.04, 23.84, 23.07, 22.70, 14.15, 14.13, 11.14.

7

BIBLIOGRAFIA

1. Lagerwall, J. P. F. e Scalia, G. *Current Applied Physics*. **2012**, 12, 1387.
2. Schadt, M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 305.
3. Rey, A. D. e Herrera-Valencia, E. E. *Biopolymers*. **2012**, Vol. 97, 6, 374.
4. Reinitzer, F. *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421.
5. Lehmann, O. *Zeitsch. f. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
6. Geelhaar, T., Griesar, K. e Reckmann, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2.
7. Kawamoto, H. *Proceedings of the IEEE*. **2002**, Vol. 90, 4, 460.
8. Gray, G. W., Harrison, K. J. e Nash, J. A. *Electronics Lett.* **1973**, 9, 130.
9. Kelly, S. M. e O'Neil, M. Liquid Crystals for Eletro-optic Applications. *Handbook of Advanced Eletronic and Photonic Materials and Devices*. s.l. : Academic Press, **2000**, Vols. 7: Liquid Crystals, Display and Laser Materials.
10. Hoogboom, J.; Elemans, J. A. A. W.; Rowan, A. E.; Rasing, T. H. M.; Nolte, R. J. M.; *Phil. Trans. R. Soc.* **2007**, 365, 1553.
11. Tschierske, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1.
12. Tschierske, C.. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* **2002**, 7, 355.
13. Strzelecka, T. E., Davidson, M. W. e Rill, R. L. *Nature*. **1988**, Vol. 331, 4, 457.
14. Merlo, A. A., Gallardo, H. e Taylor, T. R. *Química Nova*. **2001**, 24, 354.
15. Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K. e Suresh, K. A. *Pramana*. **1977**, 9, 471.
16. Goodby, J. W. *Journal of Korean Physical Society*. **1998**, Vol. 32, S1052.
17. Dingemans, T. J., Murthy, N. S. e Samulski, E. T. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 8845.
18. Canevarolo, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo : Artliber, **2004**.
19. Sengupta, A. *Topological Microfluidics*. s.l. : Springer, **2013**. 2190-5053.

20. Richter, L. e Demus, D. *Handbook of Liquid Crystals*. s.l. : Weinheim: VCH, **1978**. Vol. 1.
21. Lopez-Leon, T. e Fernandez-Nieves, A. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, 289, 345.
22. Volterra, V. *Ann. Ecole Norm. Super.* **1907**, 24, 401.
23. Friedel, G. *Annls. de Phys.* **1922**, 18, 273.
24. Demus, D.; Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Spiess, H.; Vill, V.; *Handbook of Liquid Crystals - Fundamentals*. s.l. : Weinheim: Wiley-VCH, **1998**.
25. Nehring, J. e Saupe, A. *J. Chem. Soc.* **1972**, 68, 1.
26. Meyer, C.; Cunff, L. L.; Belloul, M.; Foyart, G.; *Materials*. **2009**, 2, 499.
27. Kléman, M. *Rep. Prog. Phys.* **1989**, 52, 555.
28. Tadapatri, P., Krishnamurthy, K. S. e Weissflog, W. *Soft Matter*. **2012**, 8, 1202.
29. Guo, W. *Focal Conic Domains in Smectic Films*. China : Tese de Doutorado, **2009**.
30. Gimeno, N.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Ros, M. B.; *Chemistry of Materials*. **2009**, 21, 4620.
31. Kumar, K. A. e Jayaroopa, P. *IJPCBS*. **2013**, Vol. 3, 2, 294.
32. Speroni, G. The Physico-Chemical Properties of Isoxazole and Its Derivatives. [A. do livro] R. H. Wiley. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. s.l. : John Wiley and Sons, **1962**, V.
33. Fukasawa, Y.; Mori, A.; Kubo, K.; Ideta, K.; Tanaka, M.; Haino, T.; *Tetrahedron Letters*. **2004**, 11, 2277.
34. Han, J.; Guo, H.; Wang, X.; Pang, M.; Meng, J.; *Chinese Journal of Chemistry*. **2007**, 1, 129.
35. Kauhanka, U. M. e Kauhanka, M. M. *Liquid Crystals*. **2006**, Vol. 33, 1, 121.
36. Qin, W.; Long, S.; Panunzio, M.; Biondi, S.; *Molecules*. **2013**, 18, 12264.
37. Derkach, L. G., Novikova, N. S. e Gorecka, E. *Rus. J. of Gen. Chem.* **2015**, Vol. 85, 3, 577.
38. Shriner, R. L.; Hermann, C. K. F.; Morrill, T. C.; Curtin, D. Y.; Fuson, R. C.; *The Systematic Identification of Organic Compounds*. 8. New York : John Wiley and Sons, **2004**, 374.
39. O'Brien, D. e O'Ferrall, R. A. M. *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, 17, 631.

40. Roy, B. e De, R. N. *Monatsch Chem.* **2010**, *141*, 763.
41. Kateley, J. L.; Martin, B. W.; Wiser, C. D.; Brummomd, C. A.; *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 225.
42. Meyer, A. G.; Easton, A. G.; Lincoln, S. F.; Simpson, G. W.; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9069.
43. Barco, A., Benetti, S. e Pollini, P. *Synthesis.* **1977**, *3*, 837.
44. Vilela, G. D.; Rosa, R. R. da; Schneider, P. H.; Bechtold, I. H.; Eccher, J.; Merlo, A. A.; *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6569.
45. McOmie, J. F. W. *Protective Groups in Organic Chemistry.* s.l. : Plenum Press, London and New York, **1973**.
46. Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. *Organic Chemistry.* s.l. : Wiley: New York, **1992**.
47. Bellamy, F. D. e Ou, K. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 839.
48. Wang, Z. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents.* s.l. : John Wiley and Sons, **2010**.
49. Torgova, S. I., Sparavigna, A. e Strigazzi, A. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **2000**, Vol. 352, 111.
50. Barco, A., Benetti, S. e Pollini, P. *Synthesis.* **1977**, *12*, 837.
51. Gallardo, H.; Conte, G.; Tuzimoto, P. A.; Behramand, B.; Molin, F; Eccher, J.; Bechtold, I. H.; *Liquid Crystals.* **2012**, Vol. 39, 6, 769.
52. Kandasamy, P.; Keerthiga, R.; Vijayalakshmi, S.; Kaliyappan, T.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2015**, Vol. 606, 1.
53. Frunza, S.; Frunza, L.; Petrov, M.; Barbero, G.; *Liquid Crystals.* **1998**, Vol. 24, 2, 215.

8. ANEXOS

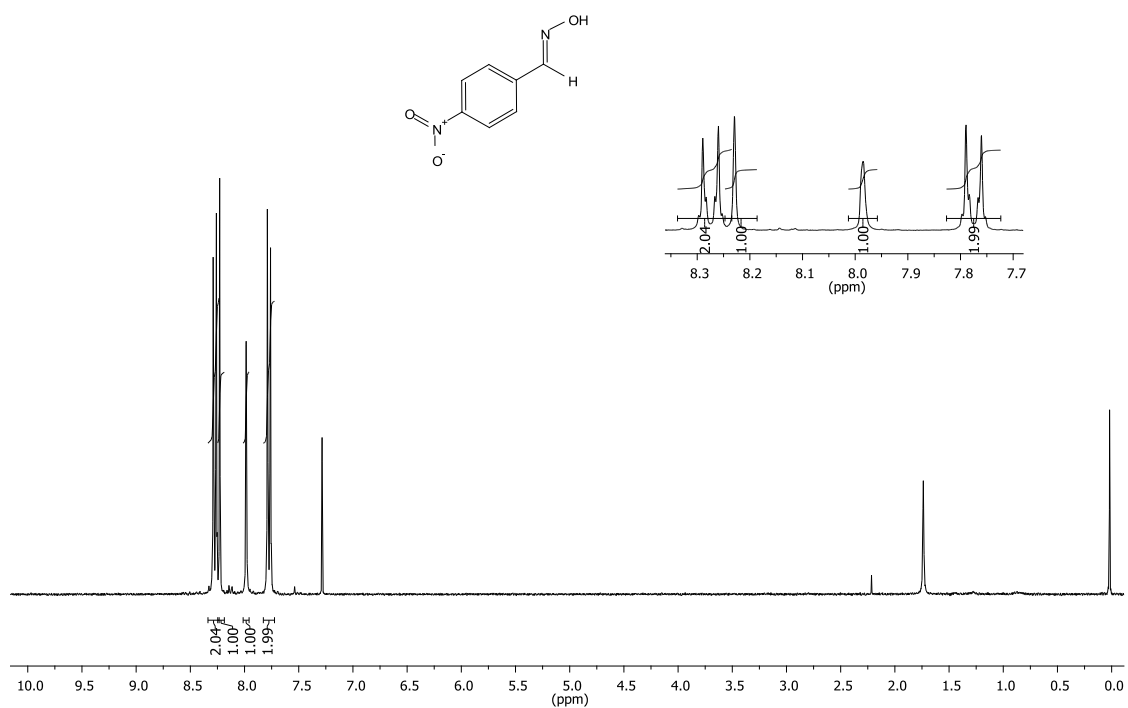
Anexo 1. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 2	114
Anexo 2. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 2	114
Anexo 3. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 4a	115
Anexo 4. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 4a	115
Anexo 5. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 4b	116
Anexo 6. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 4b	116
Anexo 7. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 4c	117
Anexo 8. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 4d	117
Anexo 9. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 4d	118
Anexo 10. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 4e	118
Anexo 11. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 4e	119
Anexo 12. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 4f	119
Anexo 13. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 4f	120
Anexo 14. Espectro de RMN de ^1H (Acetona- d^6 , 300 MHz) do composto 4g	120
Anexo 15. Espectro de FT-IR, em pastilha de KBr, do composto 4g	121
Anexo 16. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 4h	121
Anexo 17. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 4i	122
Anexo 18. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 4i	122
Anexo 19. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 6a	123
Anexo 20. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 6a	123
Anexo 21. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 6c	124
Anexo 22. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 6c	124
Anexo 23. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 6d	125
Anexo 24. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 6e	125
Anexo 25. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 6f	126
Anexo 26. Espectro de RMN de ^1H (Acetona- d^6 , 300 MHz) do composto 6g	126
Anexo 27. Espectro de RMN de ^{13}C (Acetona- d^6 , 75 MHz) do composto 6g	127
Anexo 28. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 6h	127
Anexo 29. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 6h	128
Anexo 30. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 6i	128
Anexo 31. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 6i	129
Anexo 32. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7c	129
Anexo 33. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 7c	130
Anexo 34. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7d	130
Anexo 35. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 7d	131
Anexo 36. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7e	131
Anexo 37. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 7e	132
Anexo 38. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7f	132
Anexo 39. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 7f	133
Anexo 40. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7h	133
Anexo 41. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 7h	134
Anexo 42. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 7i	134

Anexo 43.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 7i	135
Anexo 44.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7c'	135
Anexo 45.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 7c'	136
Anexo 46.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7d'	136
Anexo 47.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7e'	137
Anexo 48.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7f'	137
Anexo 49.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 7f'	138
Anexo 50.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7h'	138
Anexo 51.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 7h'	139
Anexo 52.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7i'	139
Anexo 53.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 7i'	140
Anexo 54.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 1c	140
Anexo 55.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 1d	141
Anexo 56.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 1e	141
Anexo 57.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 1f	142
Anexo 58.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8c6	142
Anexo 59.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8c6	143
Anexo 60.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8c8	143
Anexo 61.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8c8	144
Anexo 62.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8c10 . ..	144
Anexo 63.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8c10	145
Anexo 64.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8c12 . ..	145
Anexo 65.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8c12 . ..	146
Anexo 66.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8d6	146
Anexo 67.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8d6	147
Anexo 68.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8d8	147
Anexo 69.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8d8	148
Anexo 70.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8d10 . ..	148
Anexo 71.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8d10 . ..	149
Anexo 72.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8d12 . ..	149
Anexo 73.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8d12	150
Anexo 74.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8e6	150
Anexo 75.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8e6	151
Anexo 76.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8e8	151
Anexo 77.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8e8	152
Anexo 78.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8e10 . ..	152
Anexo 79.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8e10	153
Anexo 80.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8e12 . ..	153
Anexo 81.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8e12	154
Anexo 82.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8f6	154
Anexo 83.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8f6	155
Anexo 84.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8f8	155
Anexo 85.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8f8	156
Anexo 86.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8f10	156

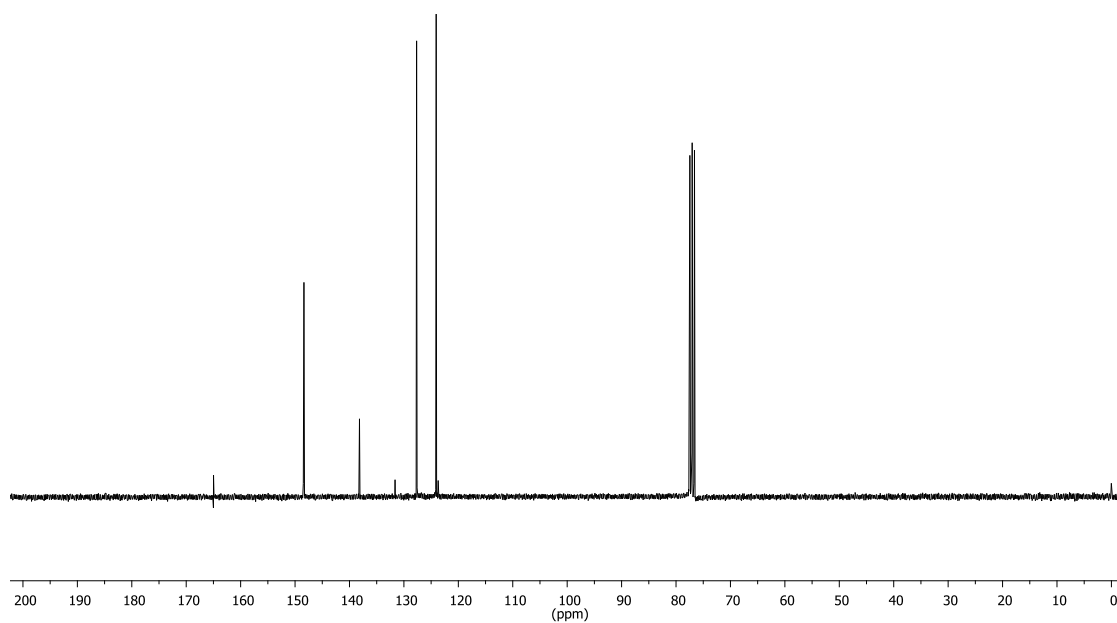
Anexo 87. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8f10 ...	157
Anexo 88. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8f12 ...	157
Anexo 89. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8f12	158
Anexo 90. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8h6	158
Anexo 91. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8h6	159
Anexo 92. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8h8	159
Anexo 93. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8h8	160
Anexo 94. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8h10 ..	160
Anexo 95. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8h10 ..	161
Anexo 96. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8h12 ..	161
Anexo 97. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8h12 ..	162
Anexo 98. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8i6	162
Anexo 99. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8i6	163
Anexo 100. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8i8 ...	163
Anexo 101. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8i8	164
Anexo 102. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8i10 ..	164
Anexo 103. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8i10 ..	165
Anexo 104. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8i12 ..	165
Anexo 105. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto 8i12 ..	166
Anexo 106. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 8c'6 ..	166
Anexo 107. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8c'6 ..	167
Anexo 108. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 8c'8 ..	167
Anexo 109. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8c'8 ..	168
Anexo 110. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8c'10 ..	168
Anexo 111. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8c'10 ..	169
Anexo 112. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8c'12 ..	169
Anexo 113. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8c'12 ..	170
Anexo 114. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 8d'6 ..	170
Anexo 115. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8d'6 ..	171
Anexo 116. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 8d'8 ..	171
Anexo 117. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8d'8 ..	172
Anexo 118. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 8d'10 ..	172
Anexo 119. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 8d'12 ..	173
Anexo 120. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8d'12 ..	173
Anexo 121. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8e'6 ..	174
Anexo 122. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8e'6 ..	174
Anexo 123. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8e'8 ..	175
Anexo 124. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8e'8 ..	175
Anexo 125. Espectro de RMN de ^1H parcialmente hidrolisado (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8e'10	176
Anexo 126. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8f'6 ..	176
Anexo 127. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8f'6	177
Anexo 128. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8f'8 ..	177
Anexo 129. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8f'8	178

Anexo 130.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8f'10 .	178
Anexo 131.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8f'10 .	179
Anexo 132.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8h'6 .	179
Anexo 133.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8h'8 .	180
Anexo 134.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8h'8 .	180
Anexo 135.	Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8i'6 .	181
Anexo 136.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8i'6 .	181
Anexo 137.	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 8i'8 .	182
Anexo 138.	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8i'8 .	182
Anexo 139.	Termograma de DSC do composto 8c6 .	183
Anexo 140.	Termograma de DSC do composto 8c8 .	183
Anexo 141.	Termograma de DSC do composto 8c10 .	184
Anexo 142.	Termograma de DSC do composto 8c12 .	184
Anexo 143.	Termograma de DSC do composto 8d6 .	185
Anexo 144.	Termograma de DSC do composto 8d8 .	185
Anexo 145.	Termograma de DSC do composto 8d10 .	186
Anexo 146.	Termograma de DSC do composto 8d12 .	186
Anexo 147.	Termograma de DSC do composto 8e6 .	187
Anexo 148.	Termograma de DSC do composto 8e8 .	187
Anexo 149.	Termograma de DSC do composto 8e10 .	188
Anexo 150.	Termograma de DSC do composto 8e12 .	188
Anexo 151.	Termograma de DSC do composto 8f6 .	189
Anexo 152.	Termograma de DSC do composto 8f8 .	189
Anexo 153.	Termograma de DSC do composto 8f10 .	190
Anexo 154.	Termograma de DSC do composto 8f12 .	190
Anexo 155.	Termograma de DSC do composto 8h6 .	191
Anexo 156.	Termograma de DSC do composto 8h8 .	191
Anexo 157.	Termograma de DSC do composto 8h10 .	192
Anexo 158.	Termograma de DSC do composto 8h12 .	192
Anexo 159.	Termograma de DSC do composto 8i6 .	193
Anexo 160.	Termograma de DSC do composto 8i8 .	193
Anexo 161.	Termograma de DSC do composto 8i10 .	194
Anexo 162.	Termograma de DSC do composto 8i12 .	194
Anexo 163.	Termograma de DSC do composto 8c'6 .	195
Anexo 164.	Termograma de DSC do composto 8c'8 .	195
Anexo 165.	Termograma de DSC do composto 8c'10 .	196
Anexo 166.	Termograma de DSC do composto 8c'12 .	196
Anexo 167.	Termograma de DSC do composto 8d'6 .	197
Anexo 168.	Termograma de DSC do composto 8d'8 .	197
Anexo 169.	Termograma de DSC do composto 8d'10 .	198
Anexo 170.	Termograma de DSC do composto 8d'12 .	198
Anexo 171.	Termograma de DSC do composto 8e'6 .	199
Anexo 172.	Termograma de DSC do composto 8e'8 .	199
Anexo 173.	Termograma de DSC do composto 8e'10 .	200

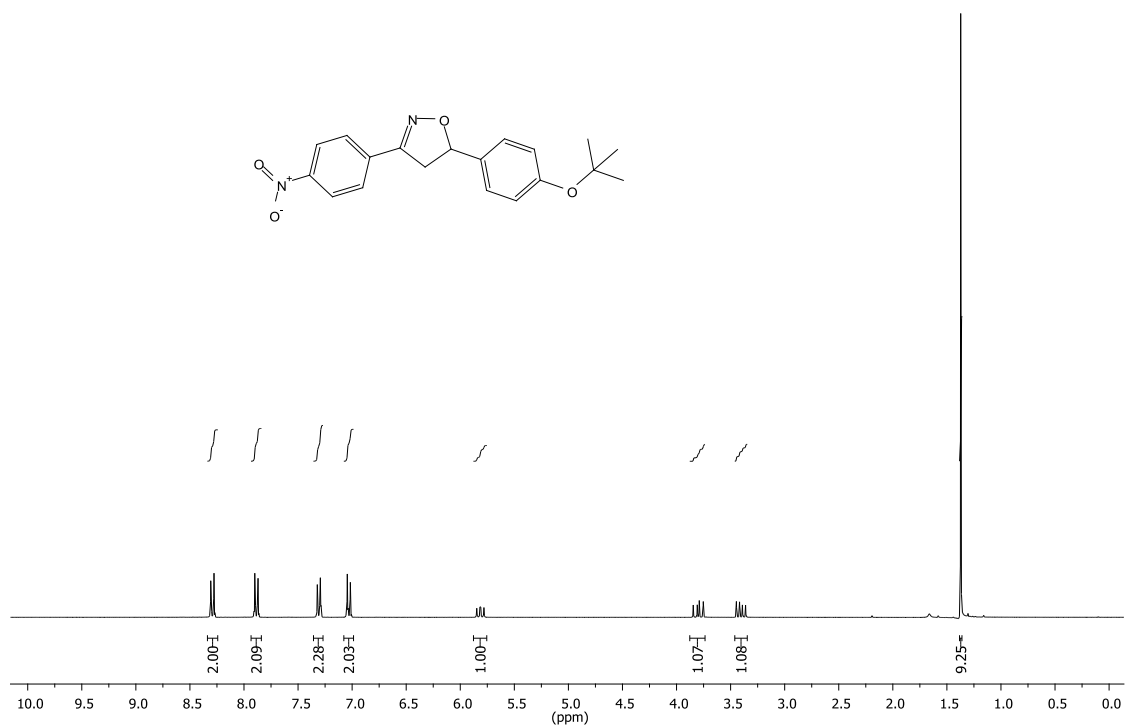
Anexo 174. Termograma de DSC do composto 8e'12	200
Anexo 175. Termograma de DSC do composto 8f'6	201
Anexo 176. Termograma de DSC do composto 8f'8	201
Anexo 177. Termograma de DSC do composto 8f'10	202
Anexo 178. Termograma de DSC do composto 8f'12	202
Anexo 179. Termograma de DSC do composto 8h'8	203
Anexo 180. Termograma de DSC do composto 8i'6	203
Anexo 181. Termograma de DSC do composto 8i'8	204



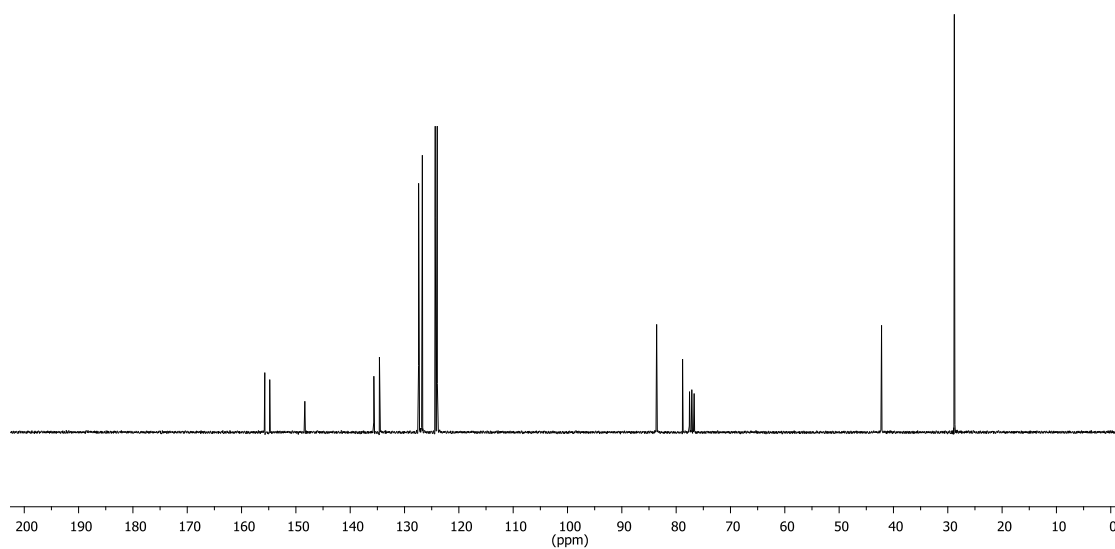
Anexo 1. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 2.



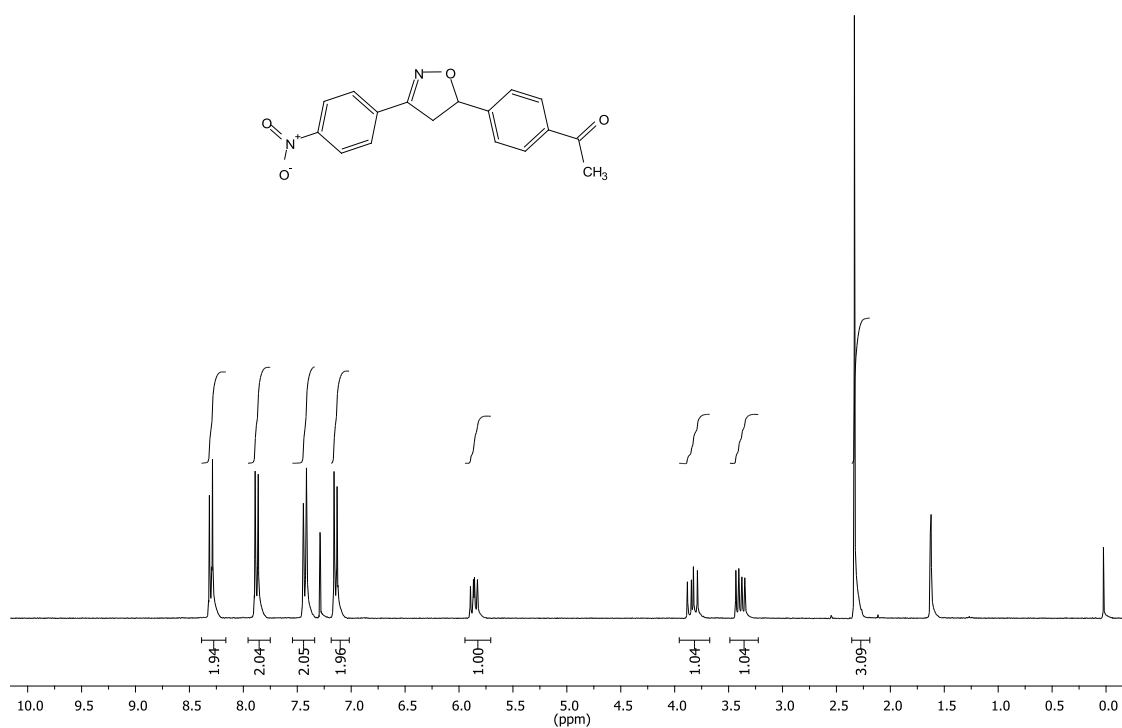
Anexo 2. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) do composto 2.



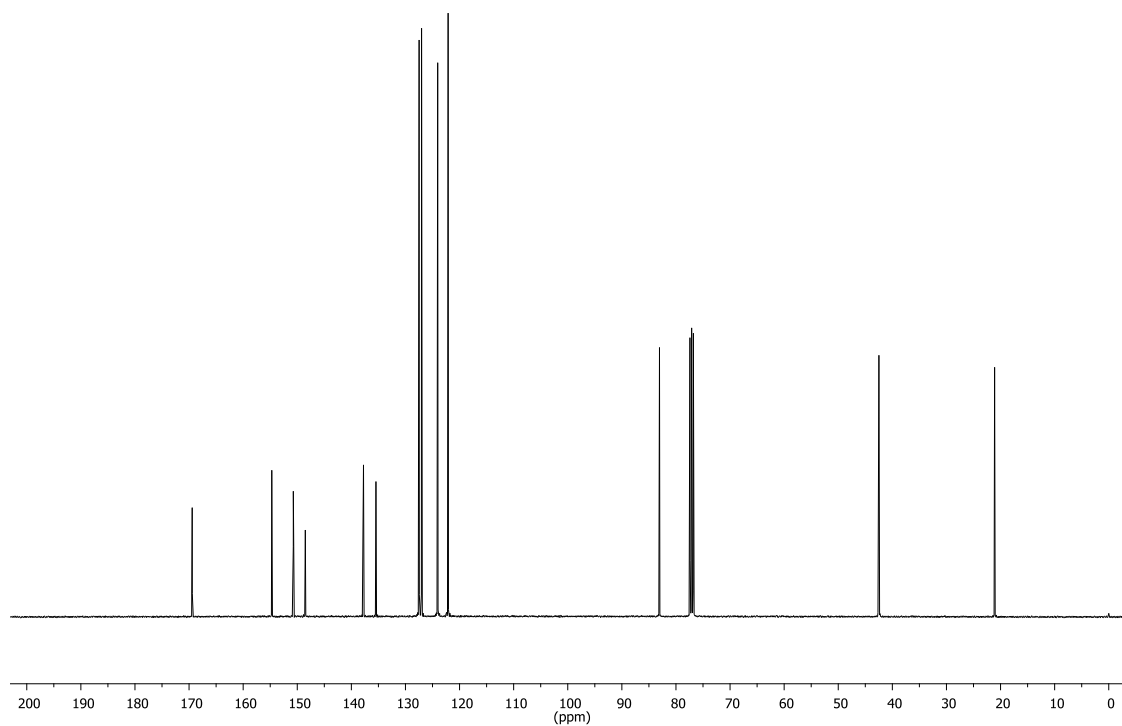
Anexo 3. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 4a.



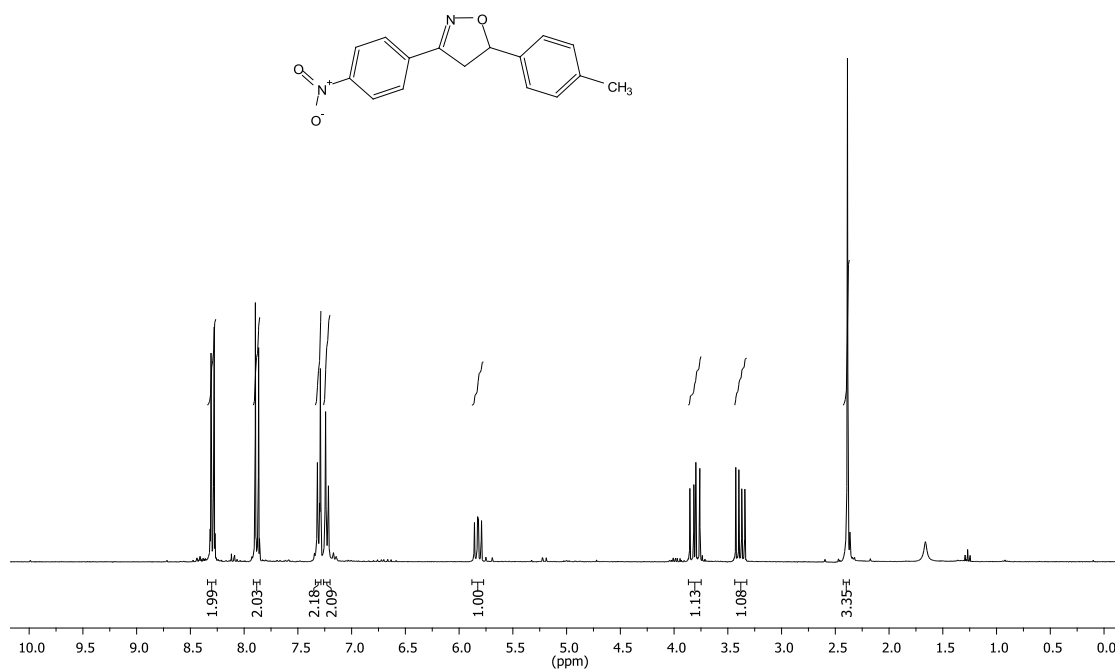
Anexo 4. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) do composto 4a.



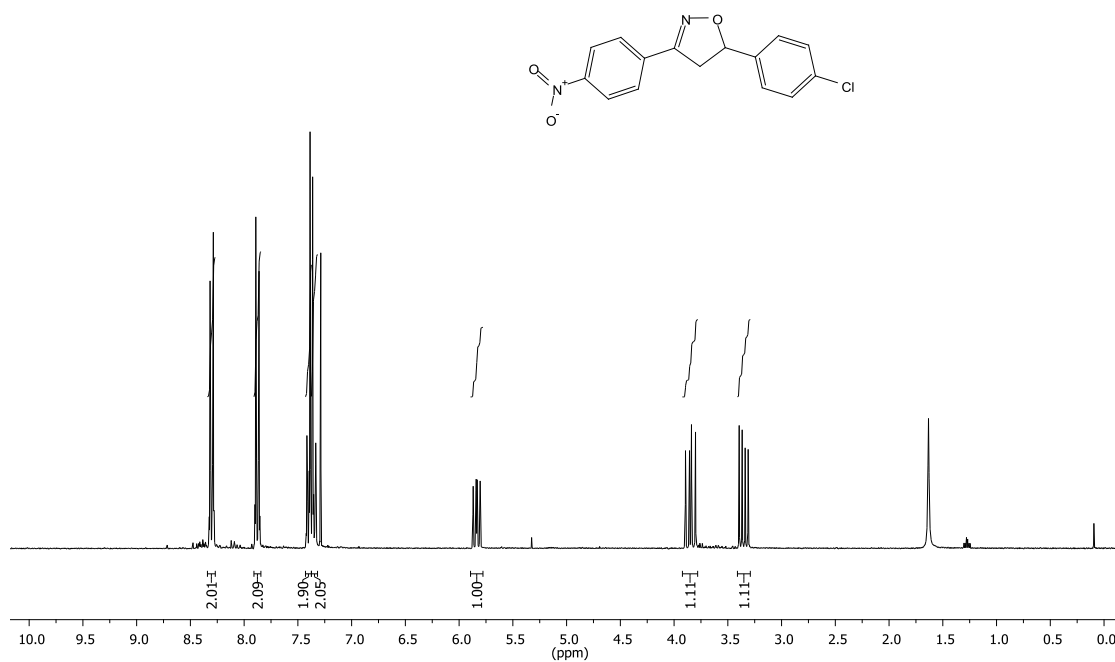
Anexo 5. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **4b**.



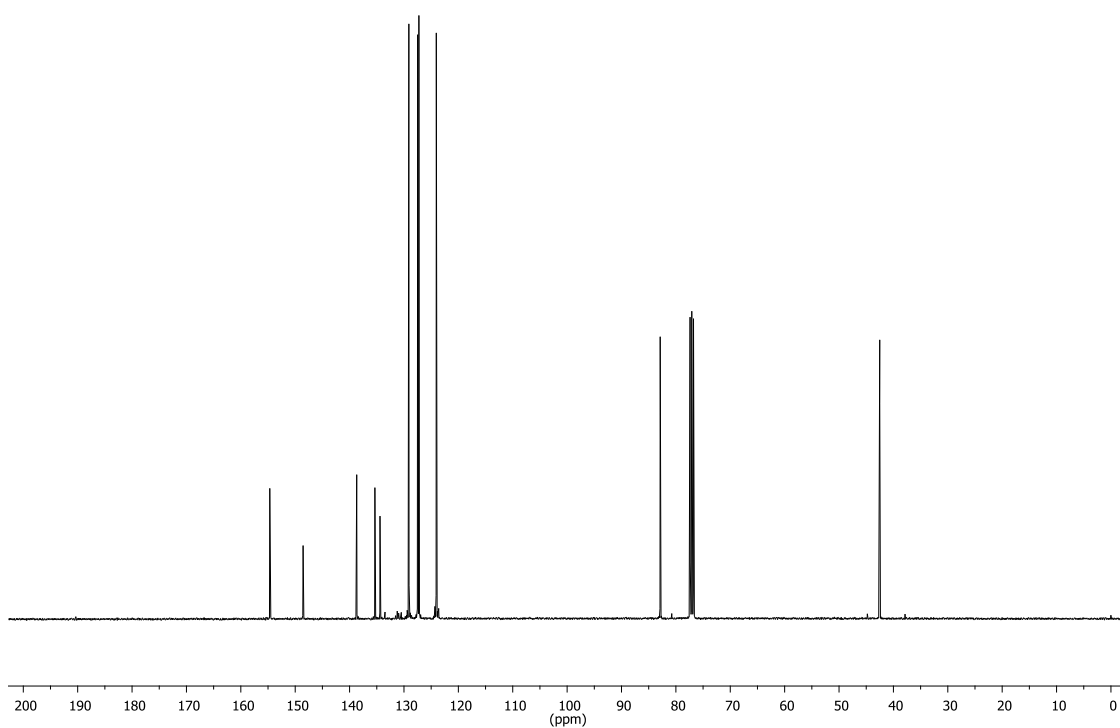
Anexo 6. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) do composto **4b**.



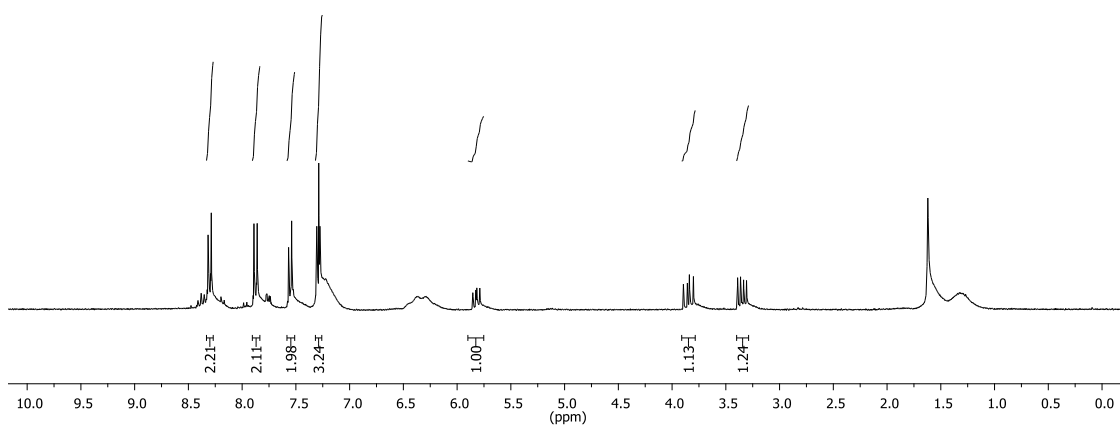
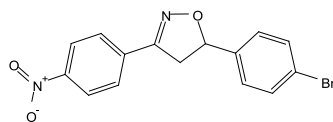
Anexo 7. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 4c.



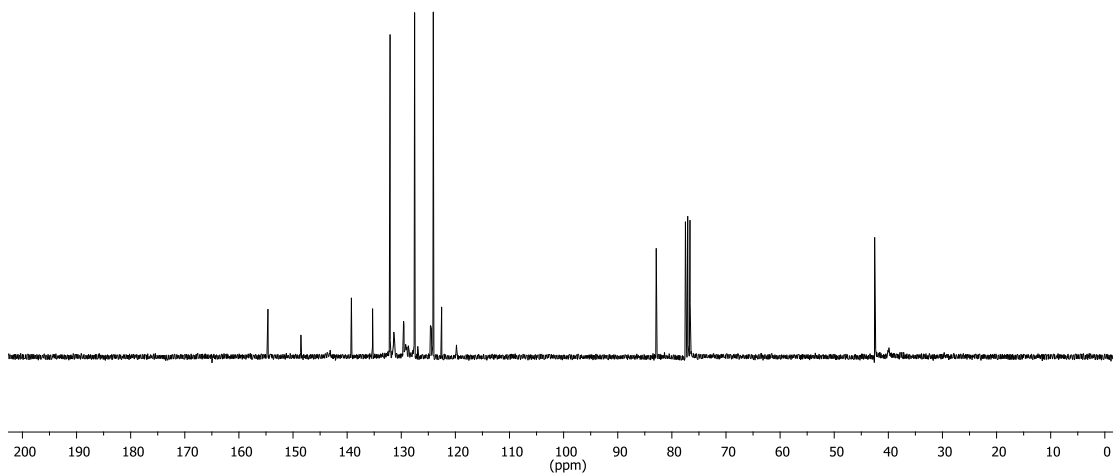
Anexo 8. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 4d.



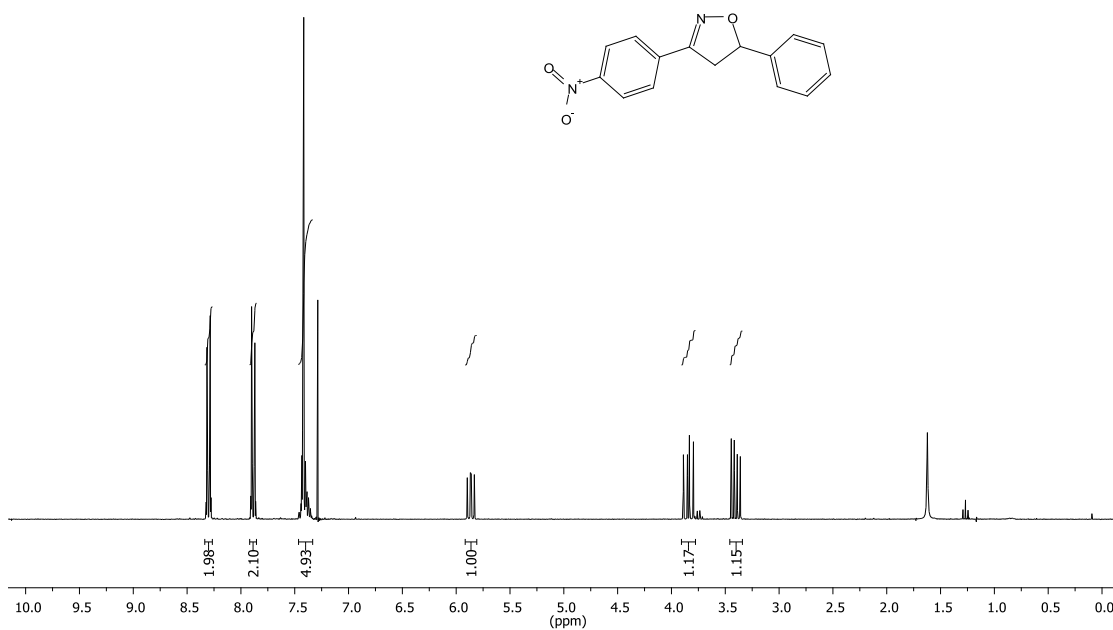
Anexo 9. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **4d**.



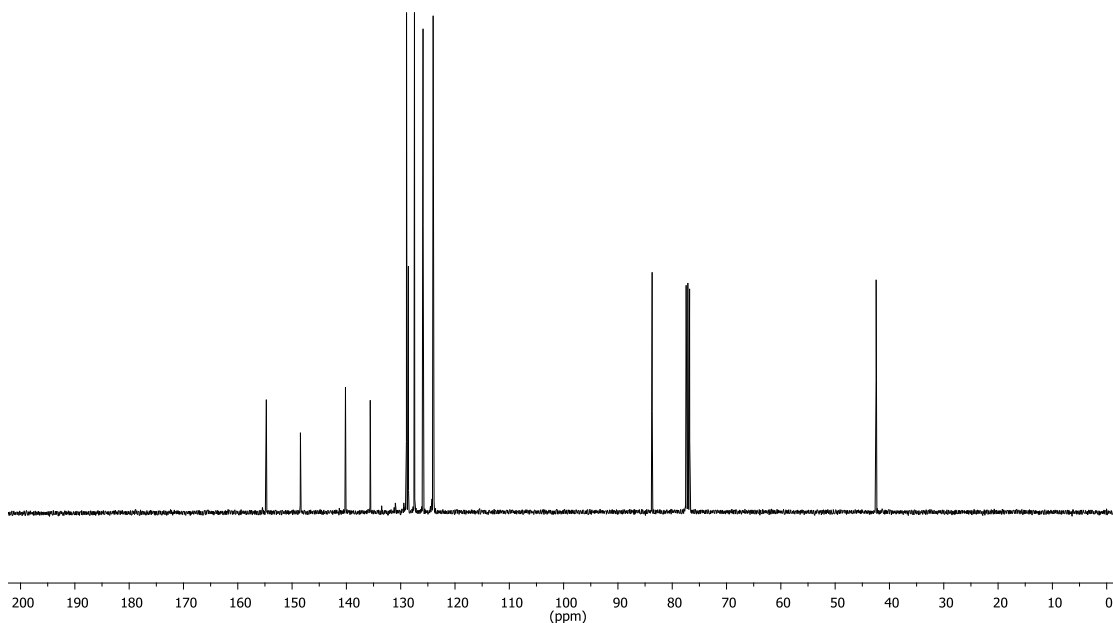
Anexo 10. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **4e**.



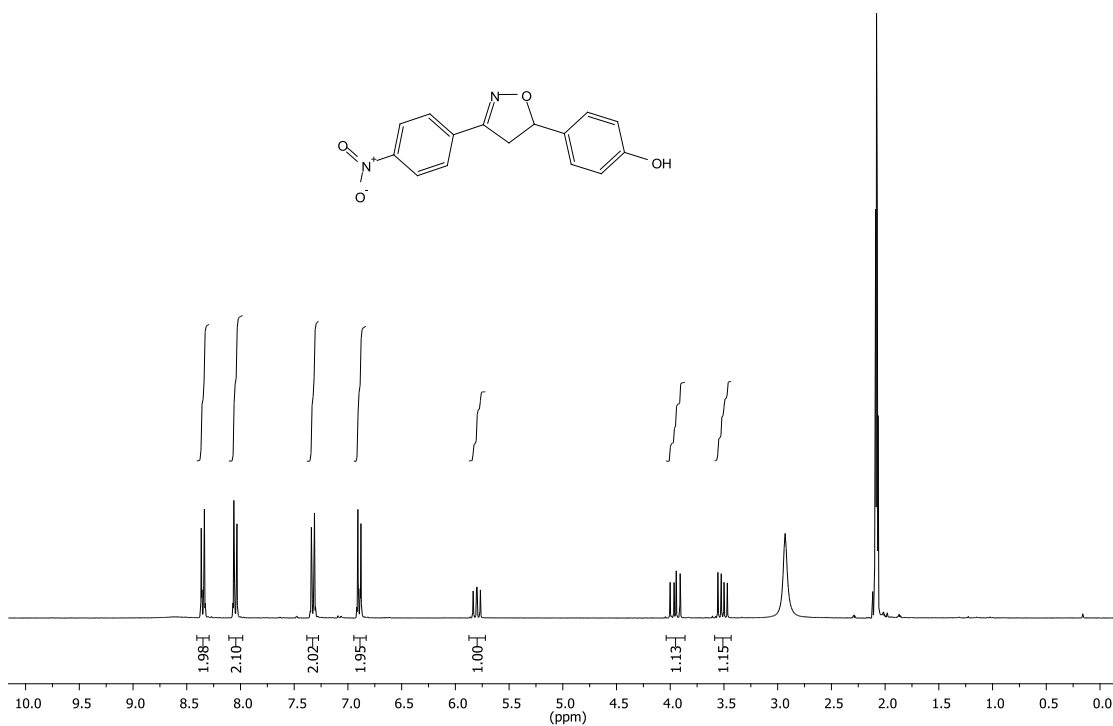
Anexo 11. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **4e**.



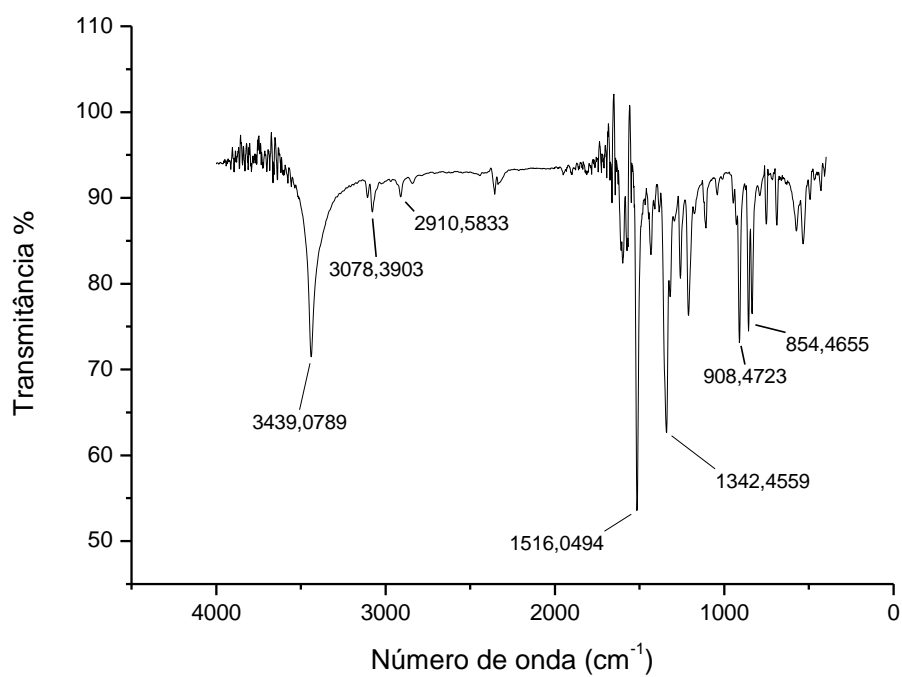
Anexo 12. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **4f**.



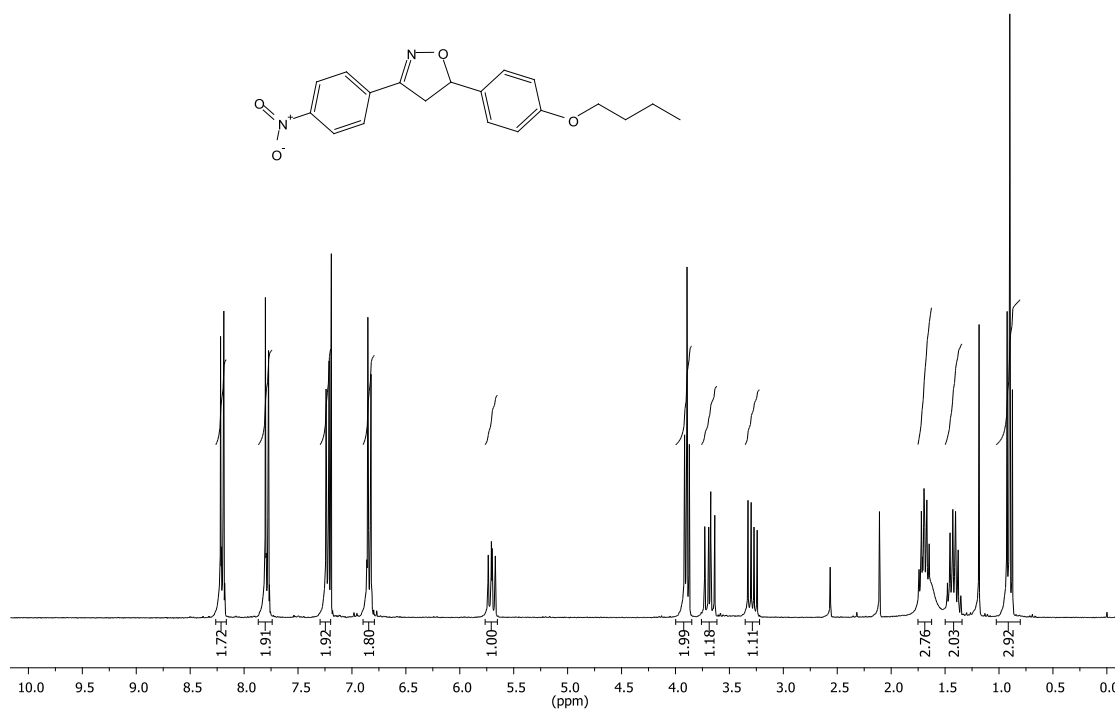
Anexo 13. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **4f**.



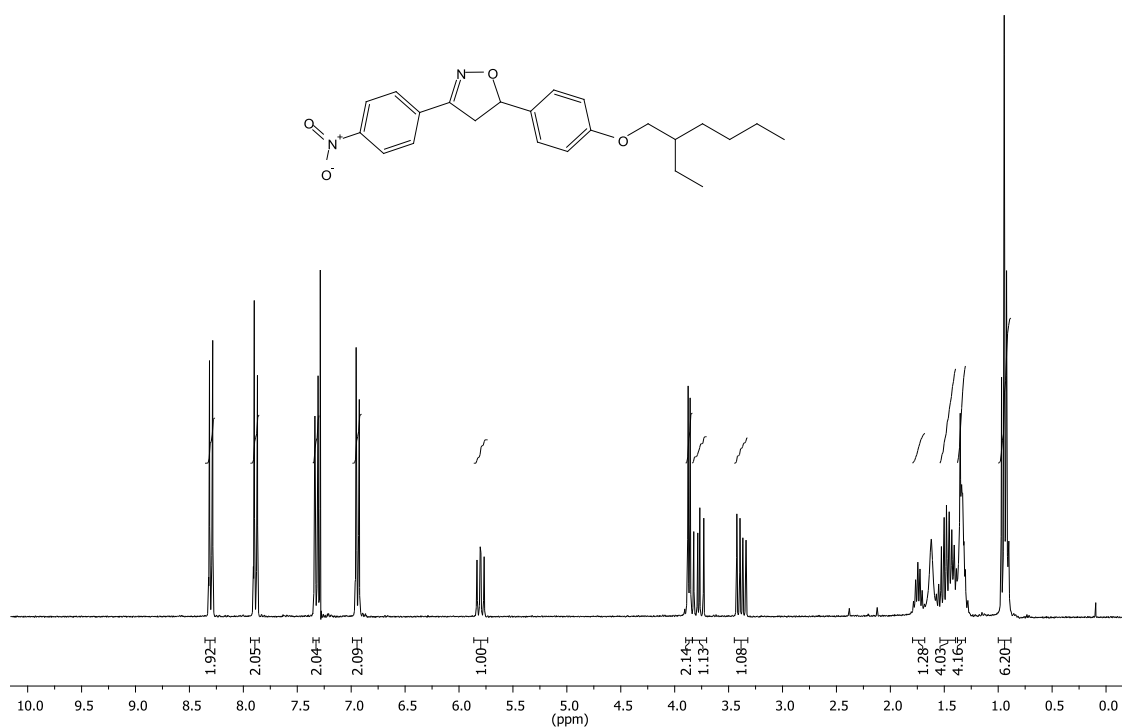
Anexo 14. Espectro de RMN de ^1H (Acetona- d_6 , 300 MHz) do composto **4g**.



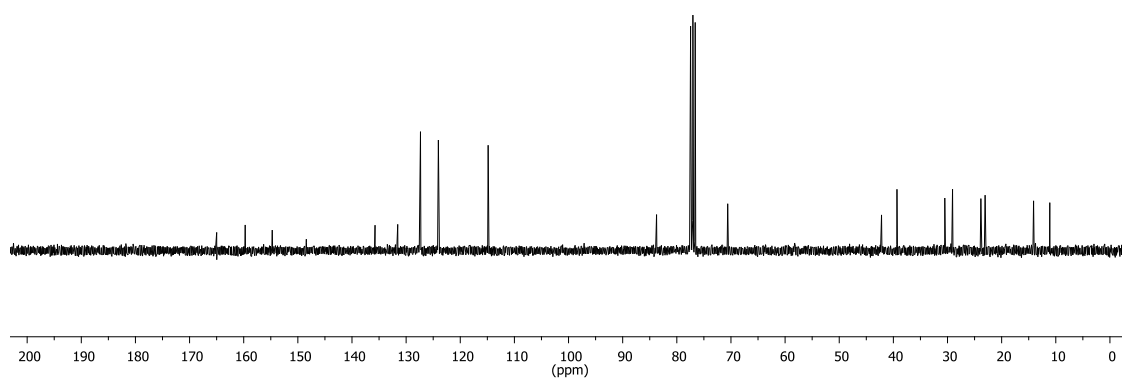
Anexo 15. Espectro de FT-IR, em pastilha de KBr, do composto 4g.



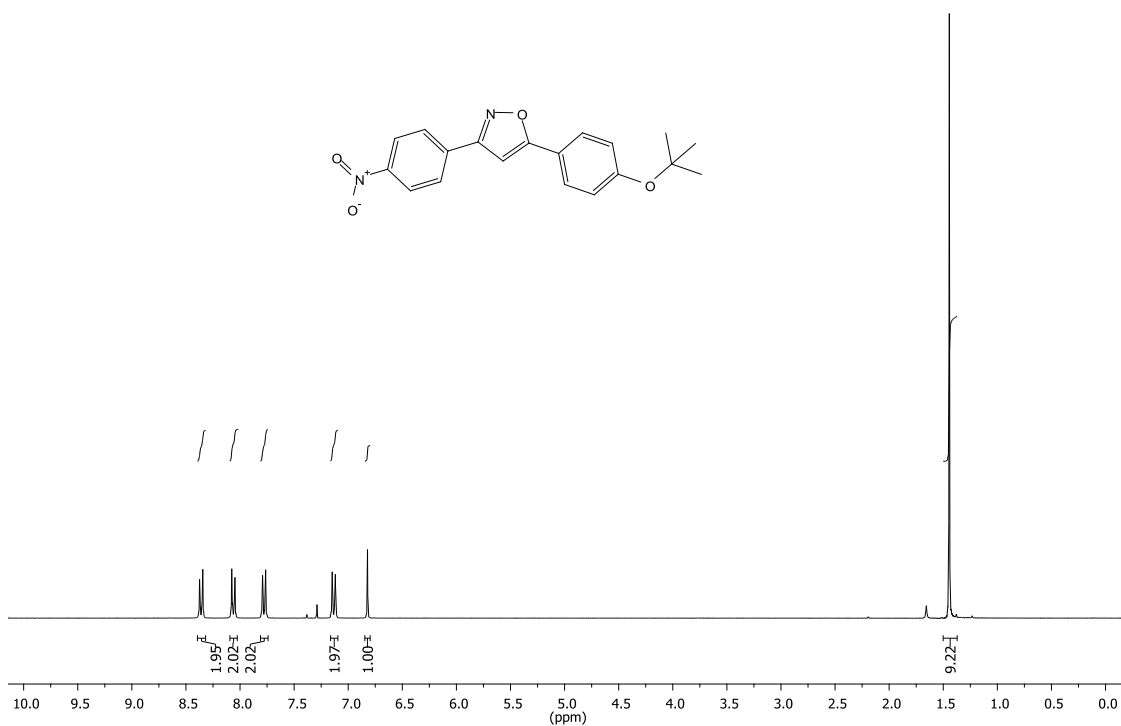
Anexo 16. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 4h.



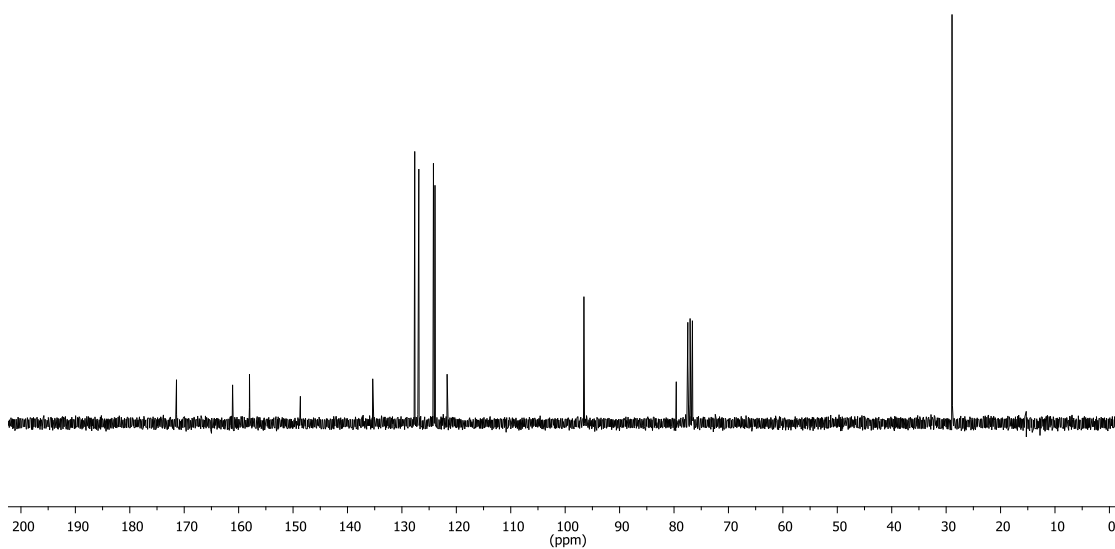
Anexo 17. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 4i.



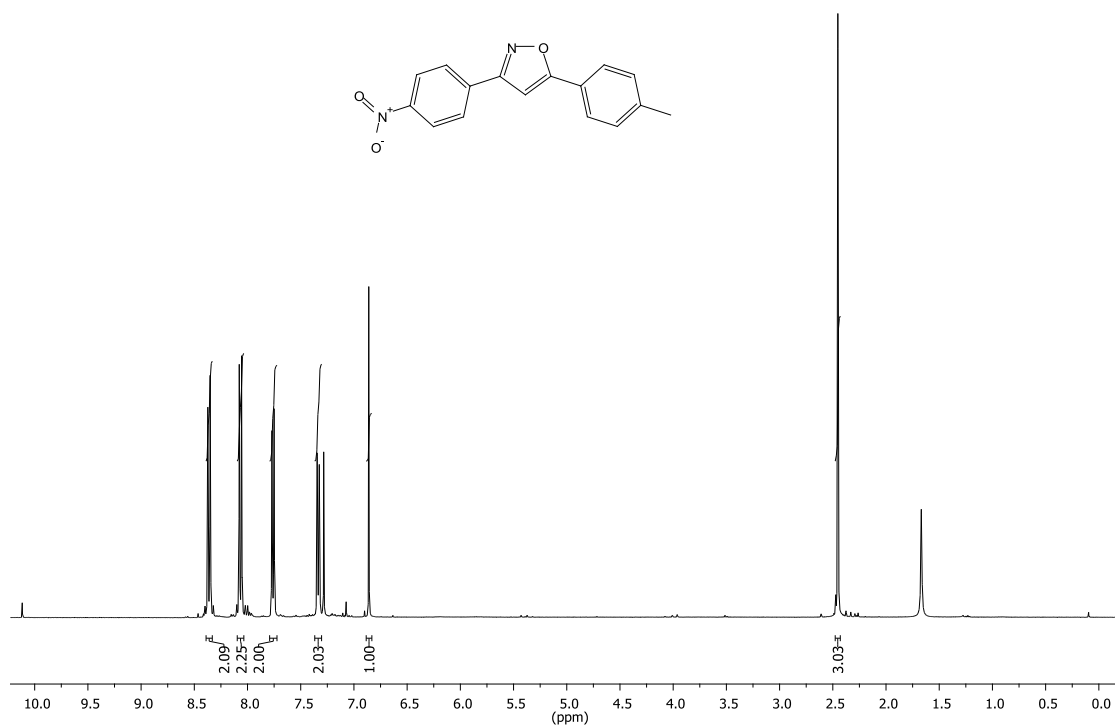
Anexo 18. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) do composto 4i.



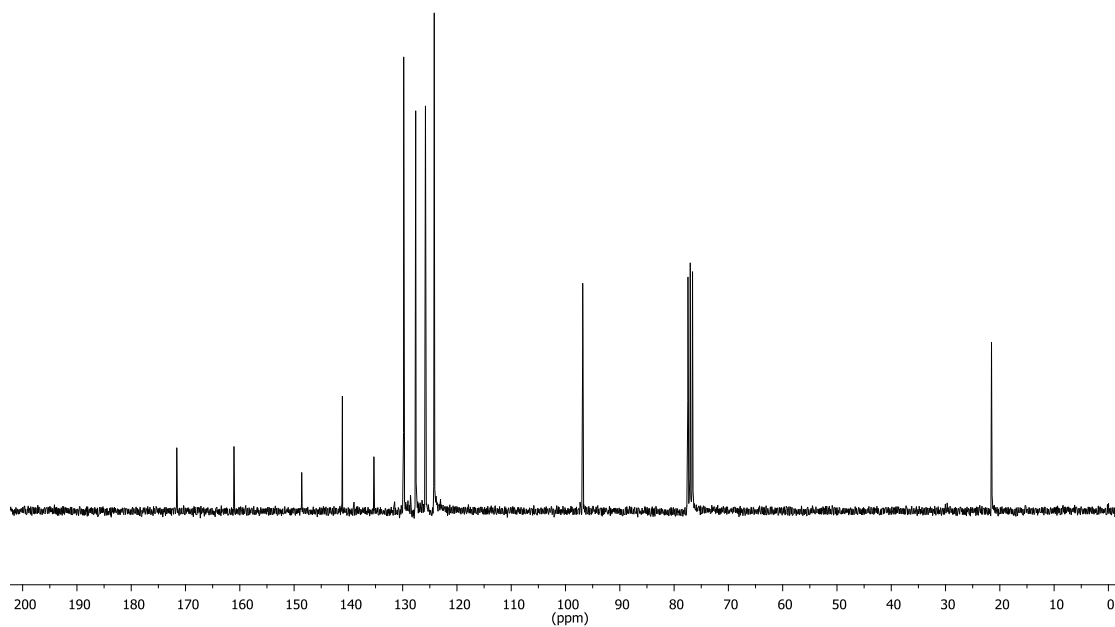
Anexo 19. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **6a**.



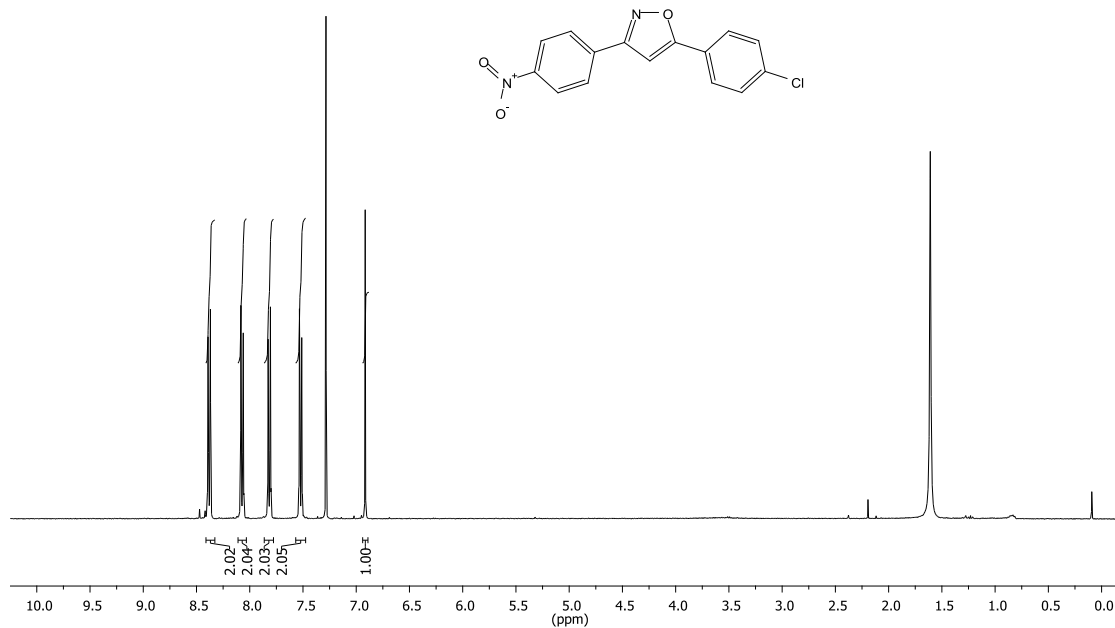
Anexo 20. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) do composto **6a**.



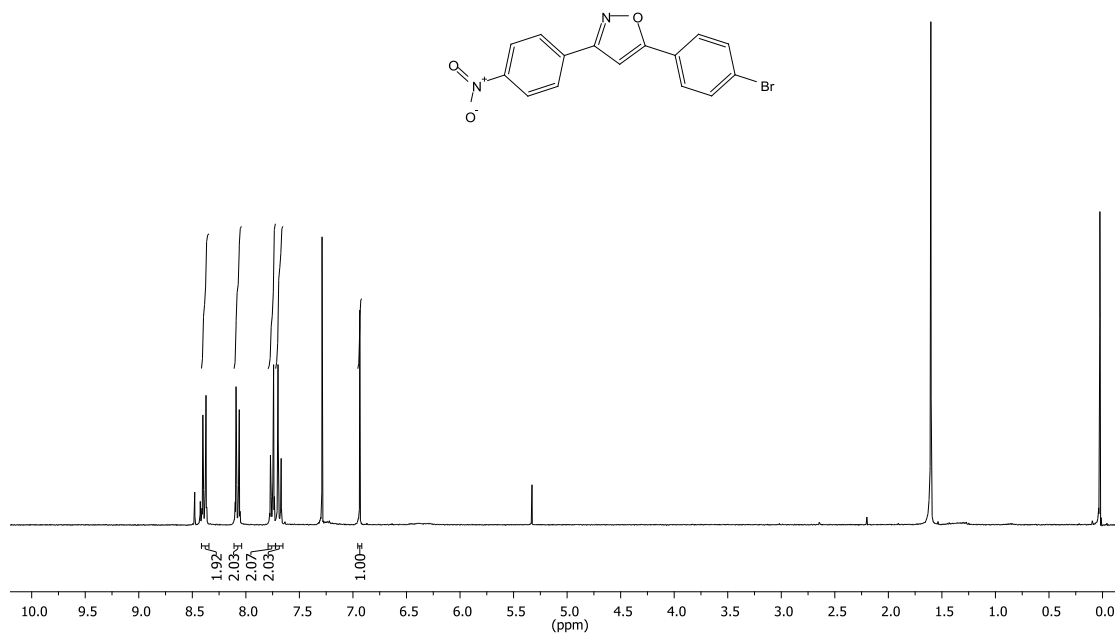
Anexo 21. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) do composto **6c**.



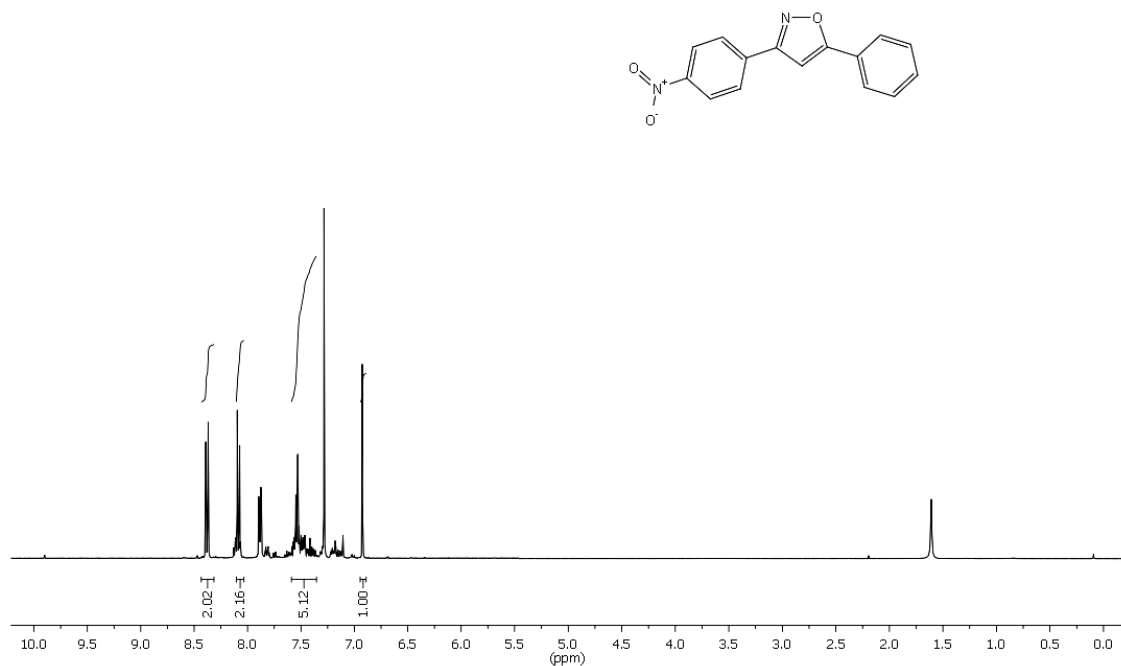
Anexo 22. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) do composto **6c**.



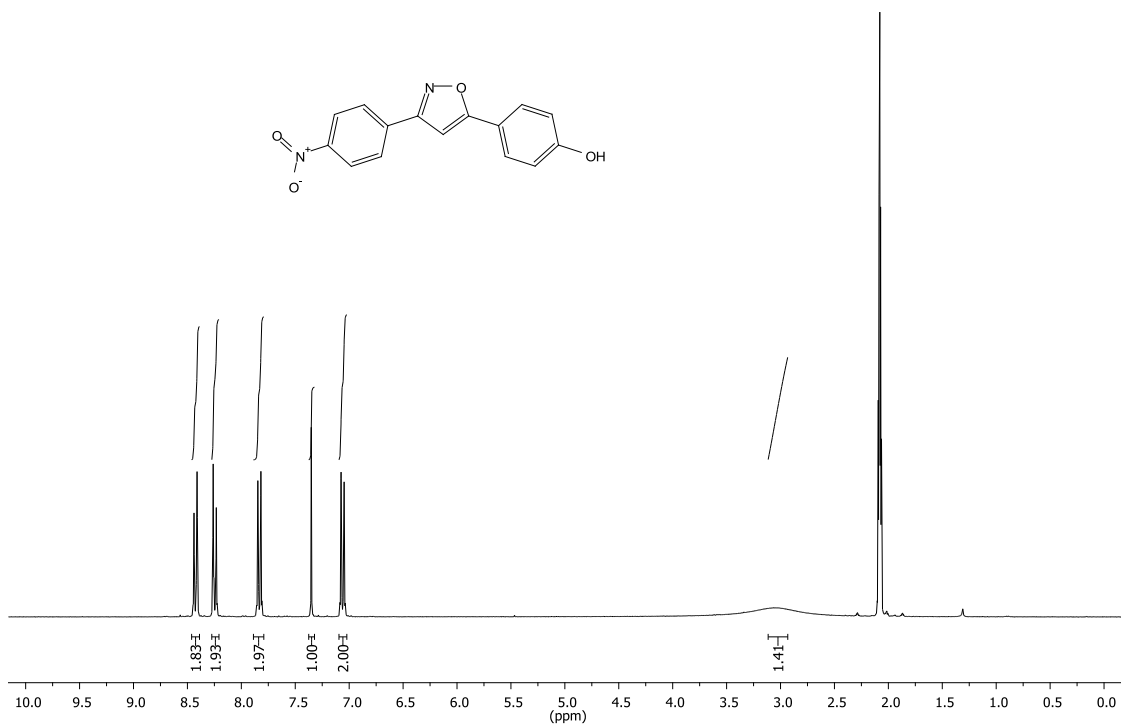
Anexo 23. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) do composto 6d.



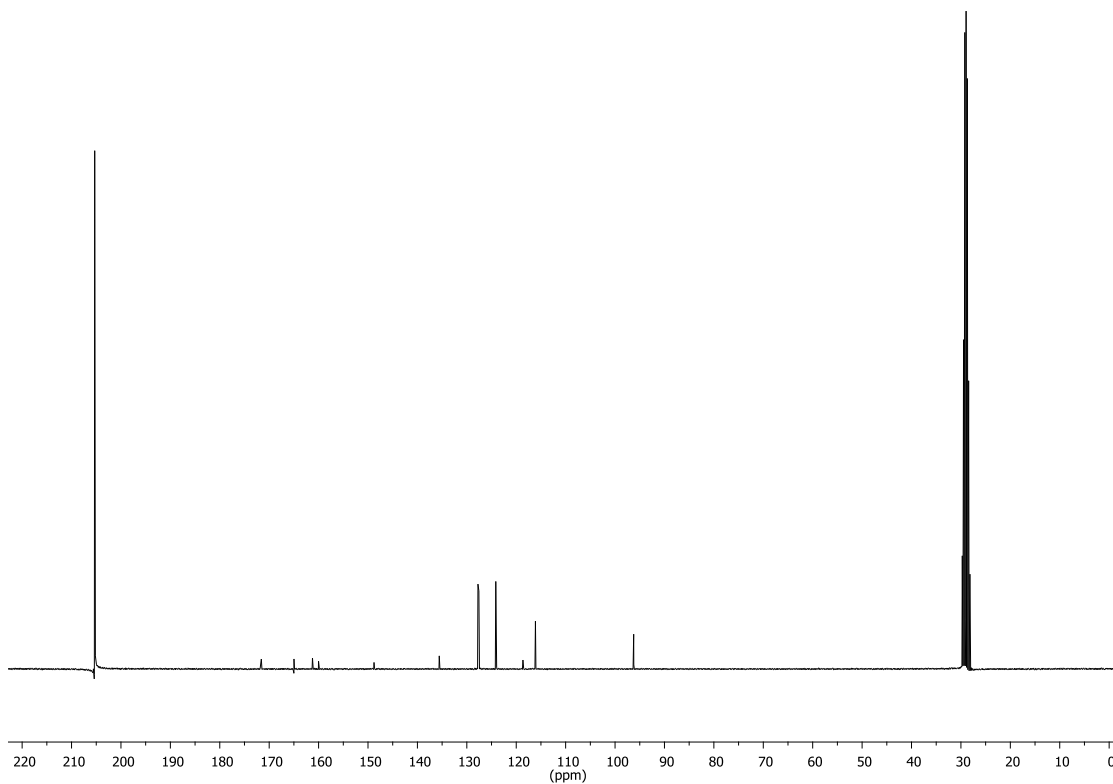
Anexo 24. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 6e.



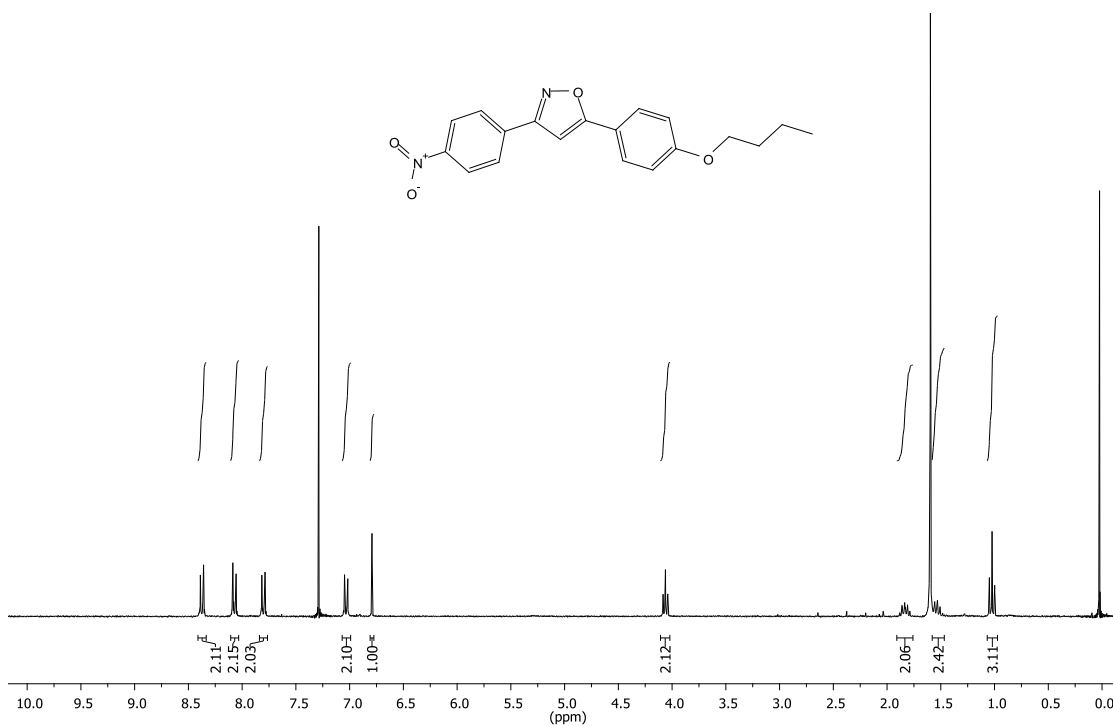
Anexo 25. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 6f.



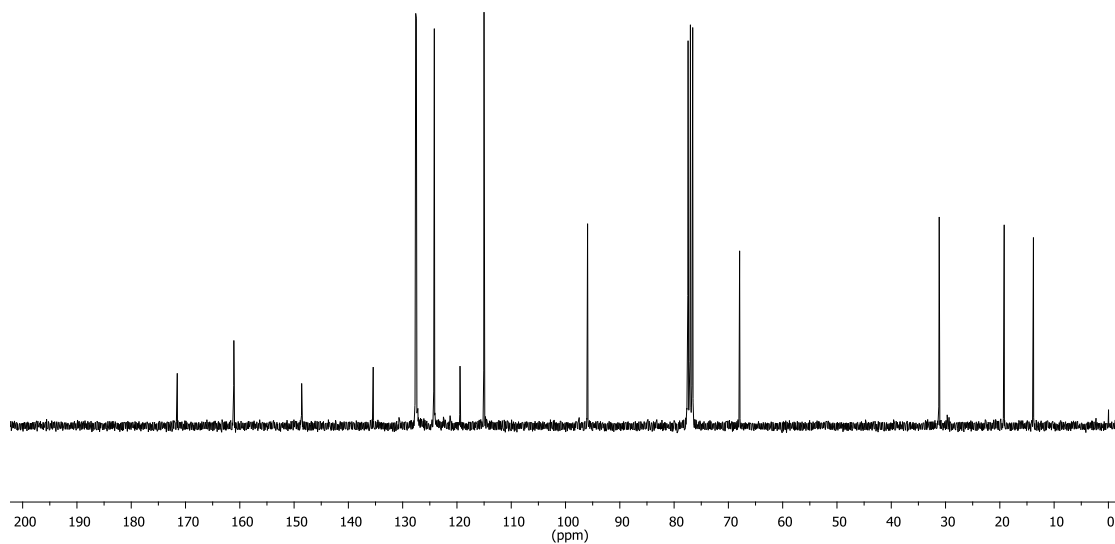
Anexo 26. Espectro de RMN de ¹H (Acetona-d₆, 300 MHz) do composto 6g.



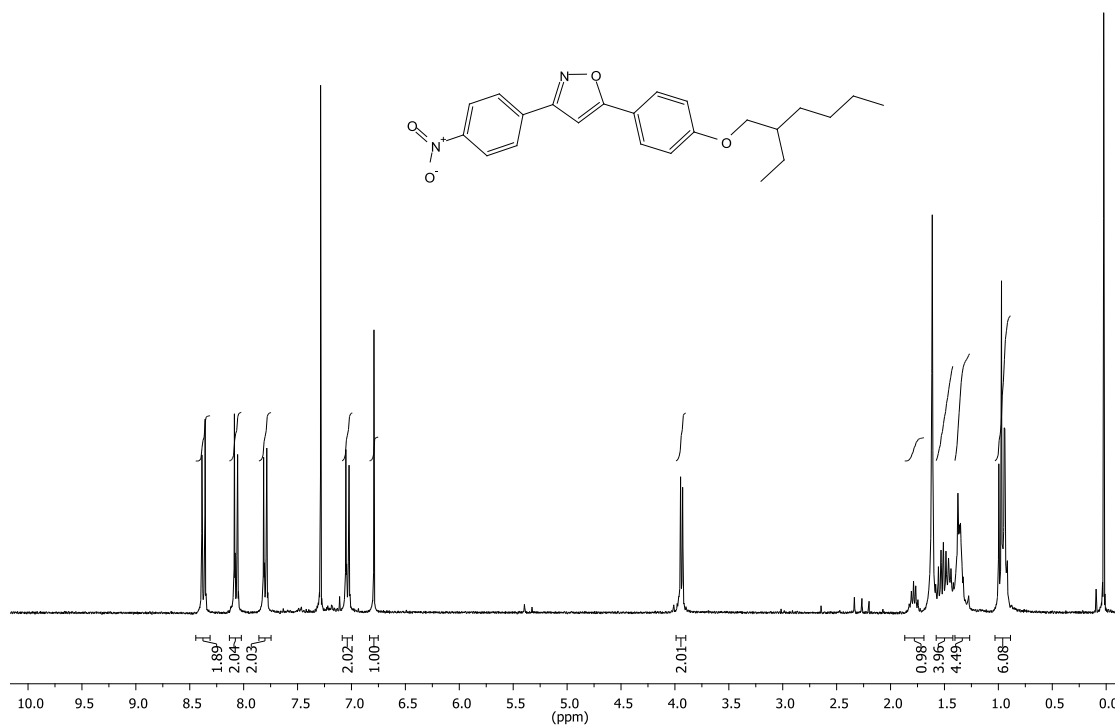
Anexo 27. Espectro de RMN de ^{13}C (Acetona- d^6 , 75 MHz) do composto **6g**.



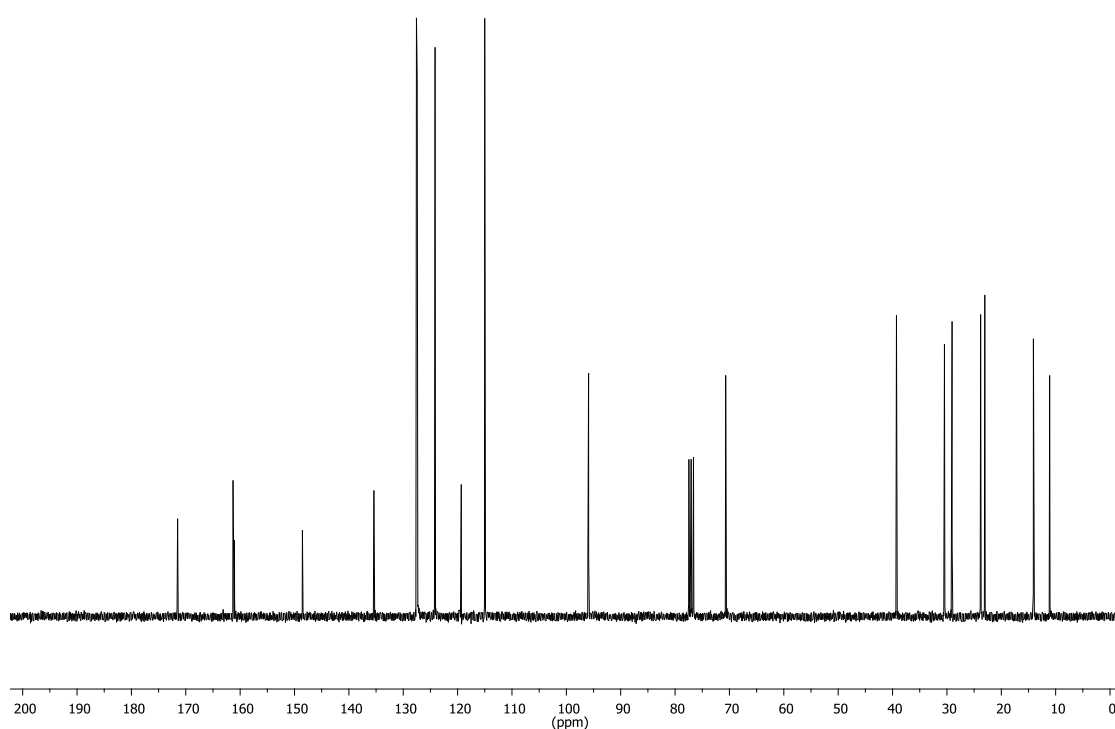
Anexo 28. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **6h**.



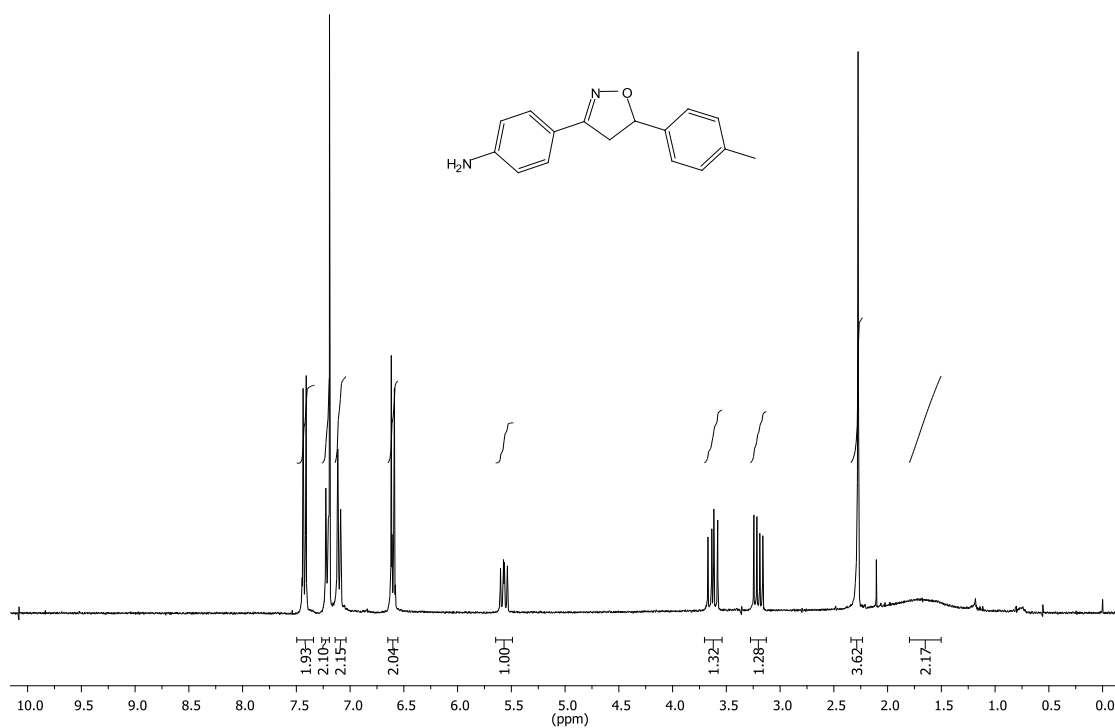
Anexo 29. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **6h**.



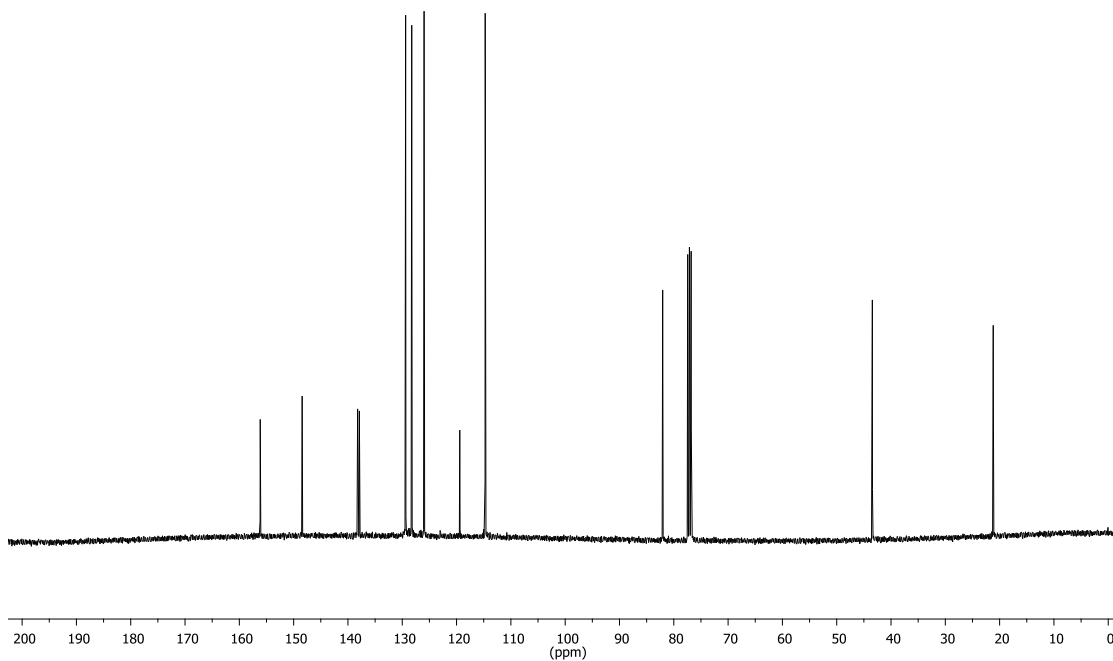
Anexo 30. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **6i**.



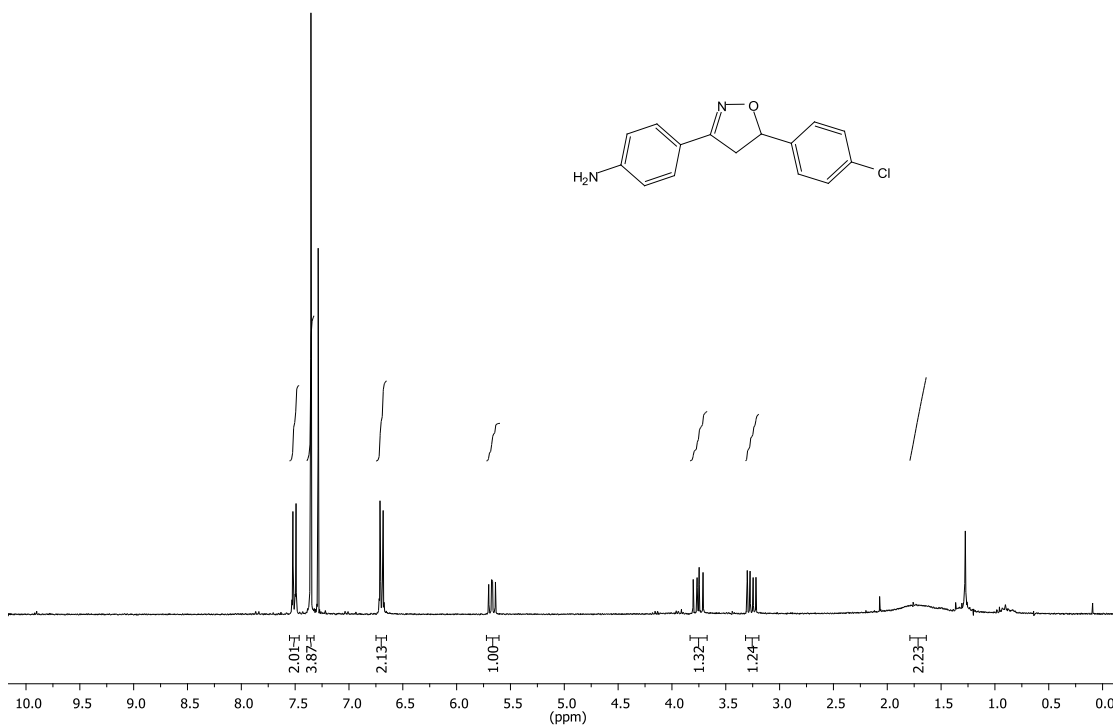
Anexo 31. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **6i**.



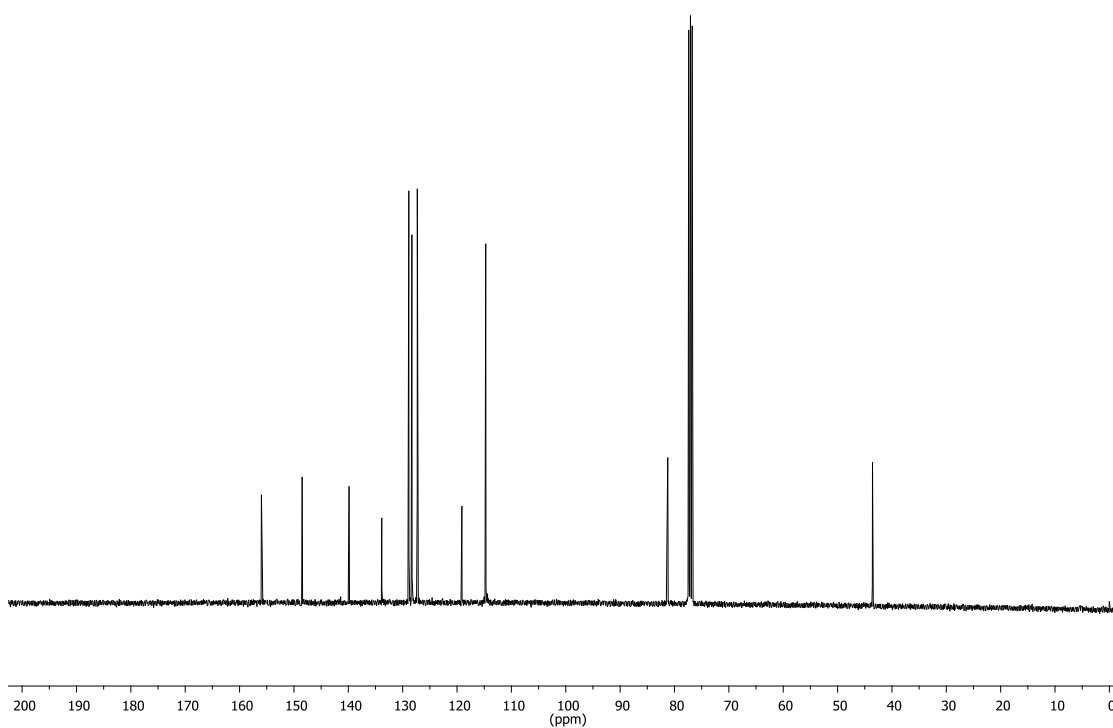
Anexo 32. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **7c**.



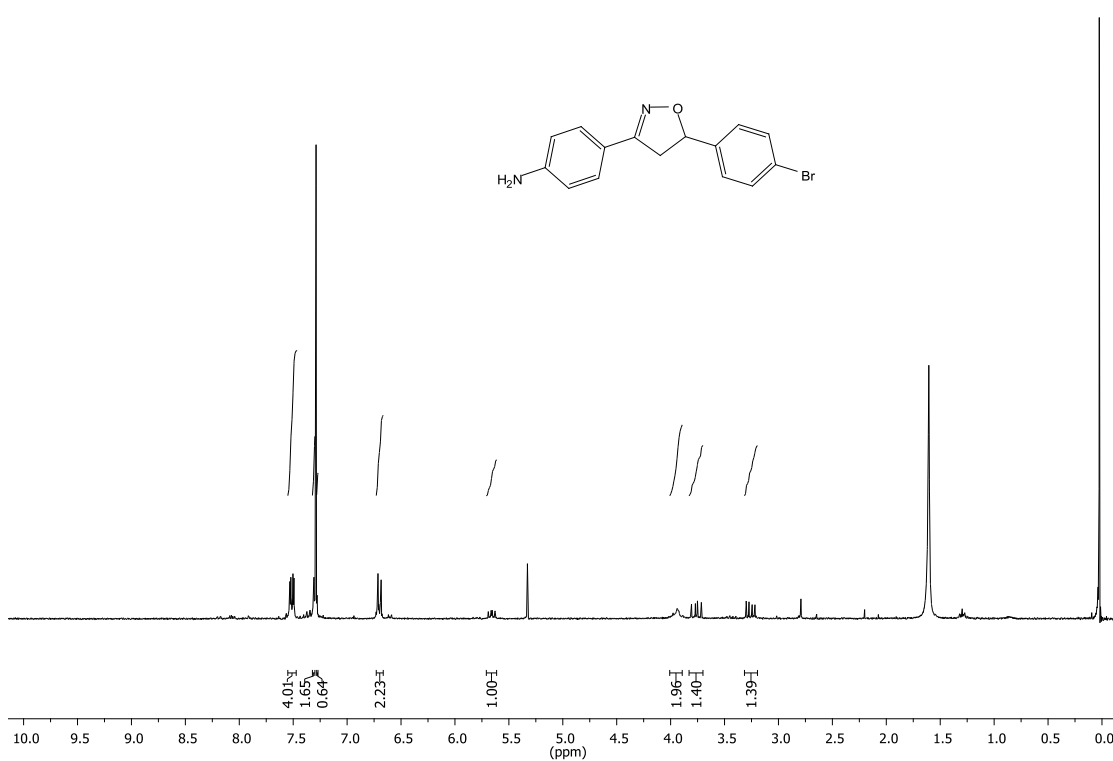
Anexo 33. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **7c**.



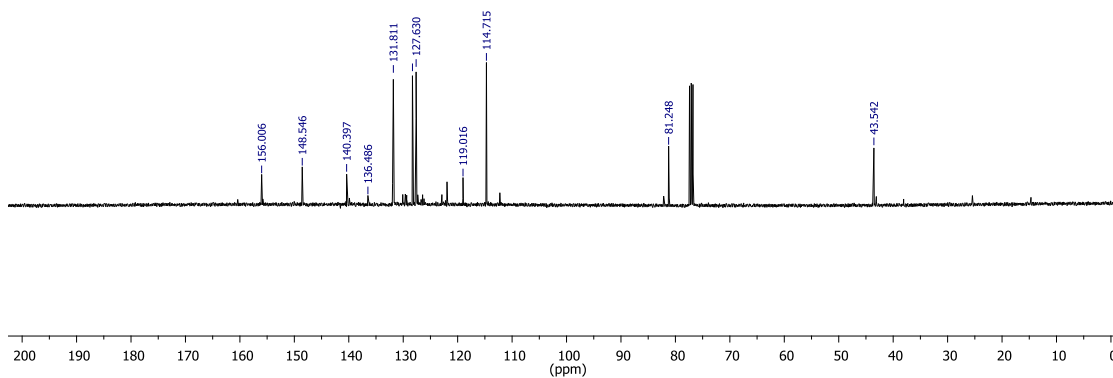
Anexo 34. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **7d**.



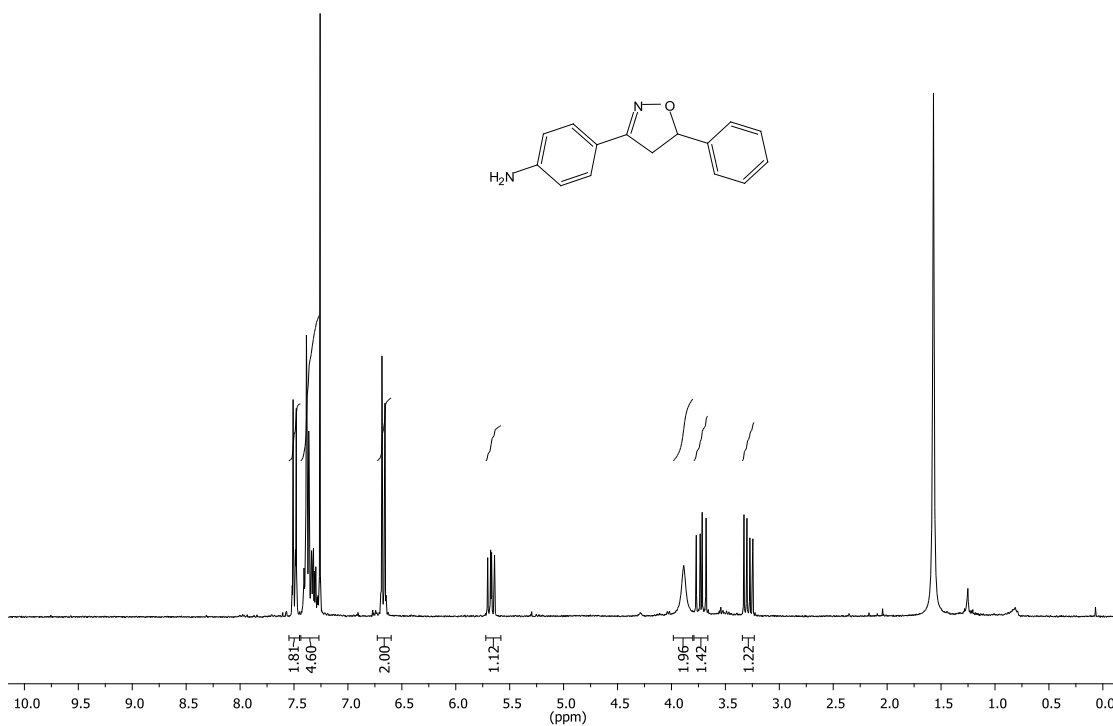
Anexo 35. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **7d**.



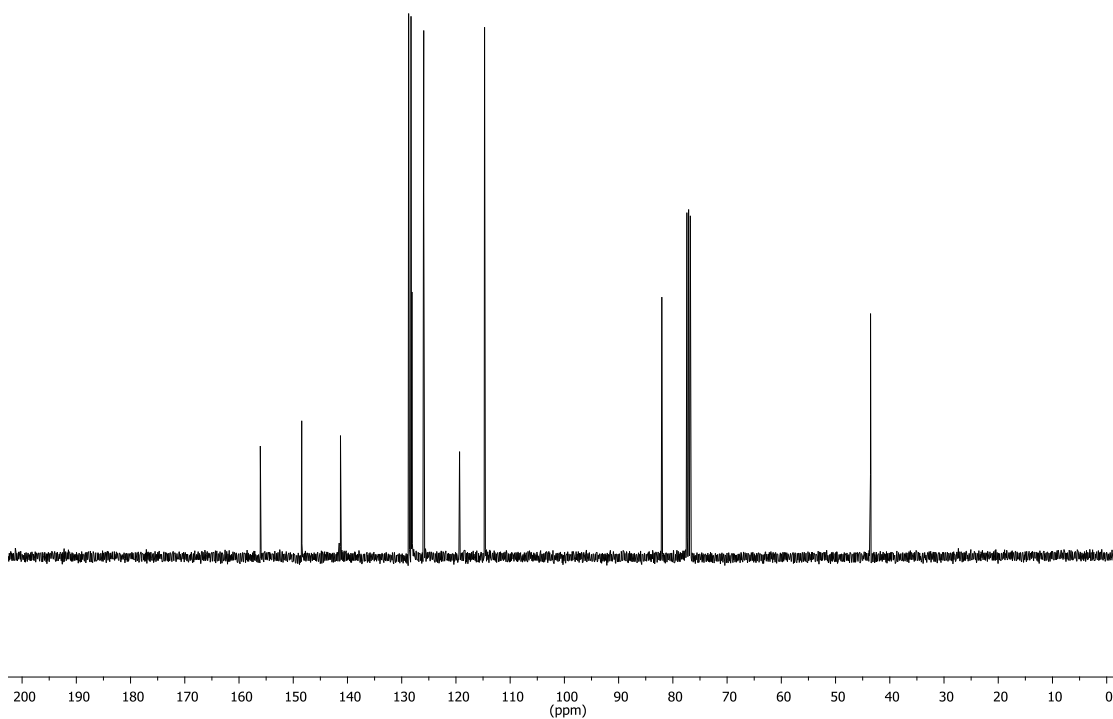
Anexo 36. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **7e**.



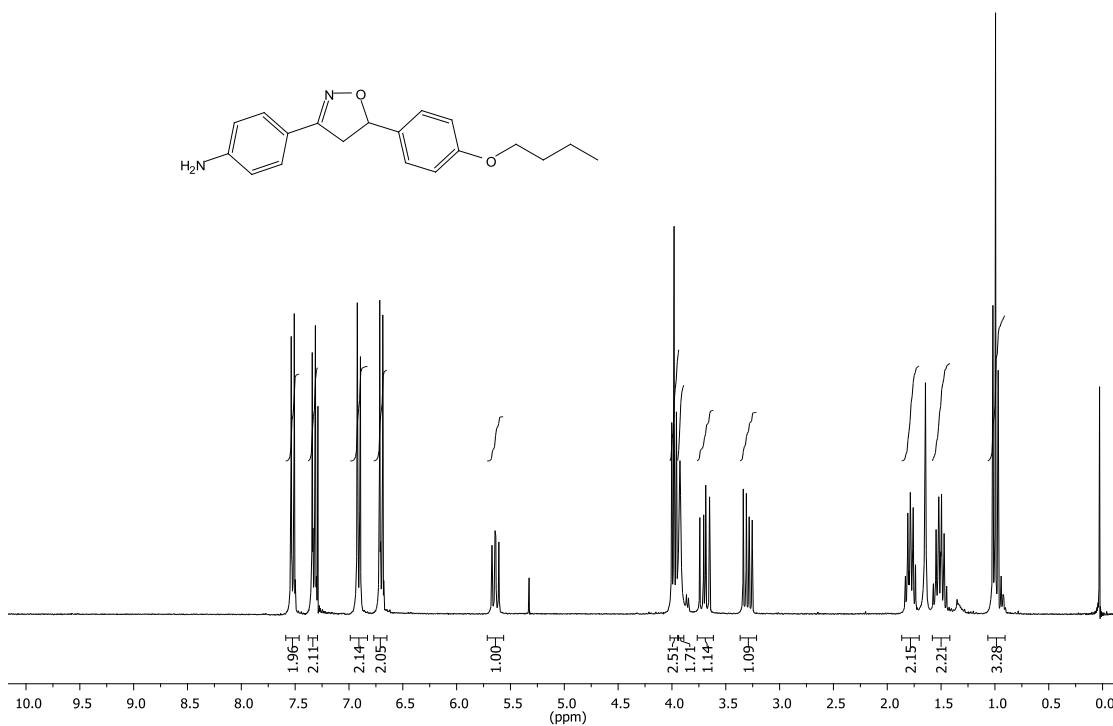
Anexo 37. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **7e**.



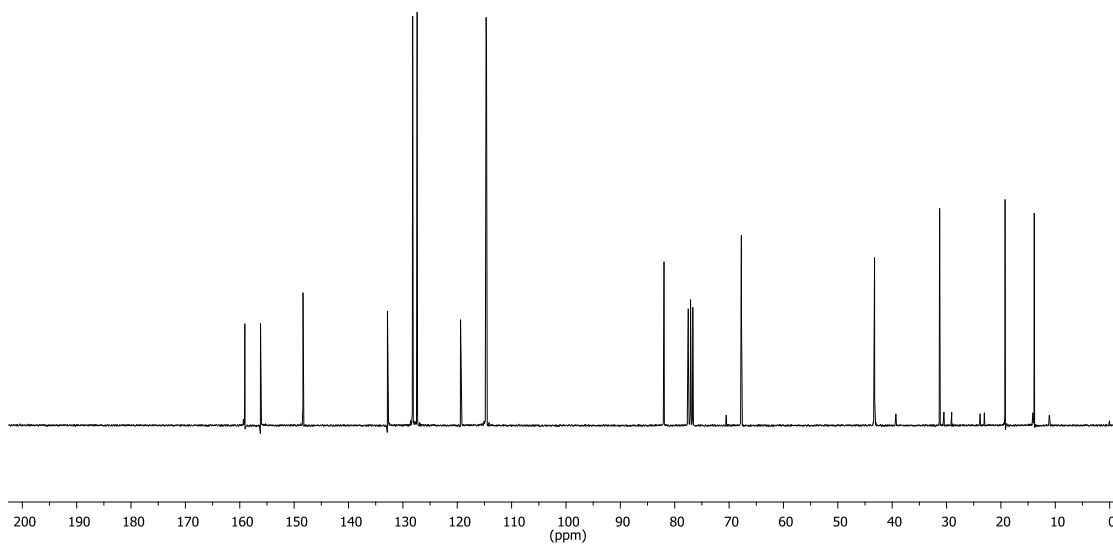
Anexo 38. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **7f**.



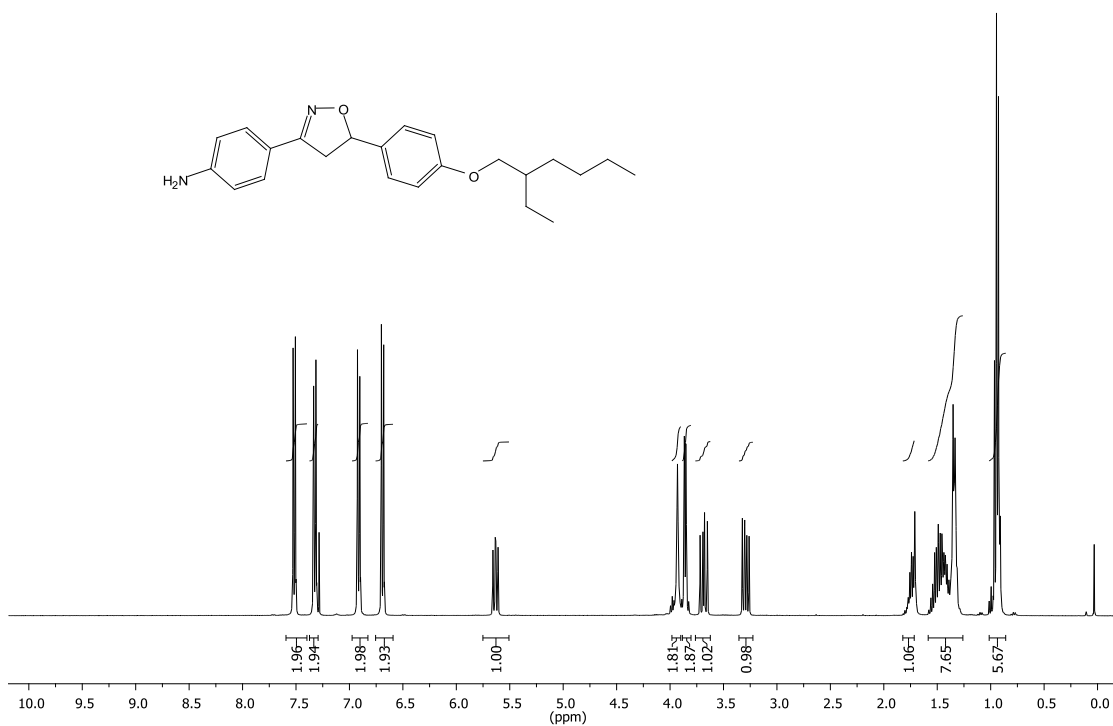
Anexo 39. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **7f**.



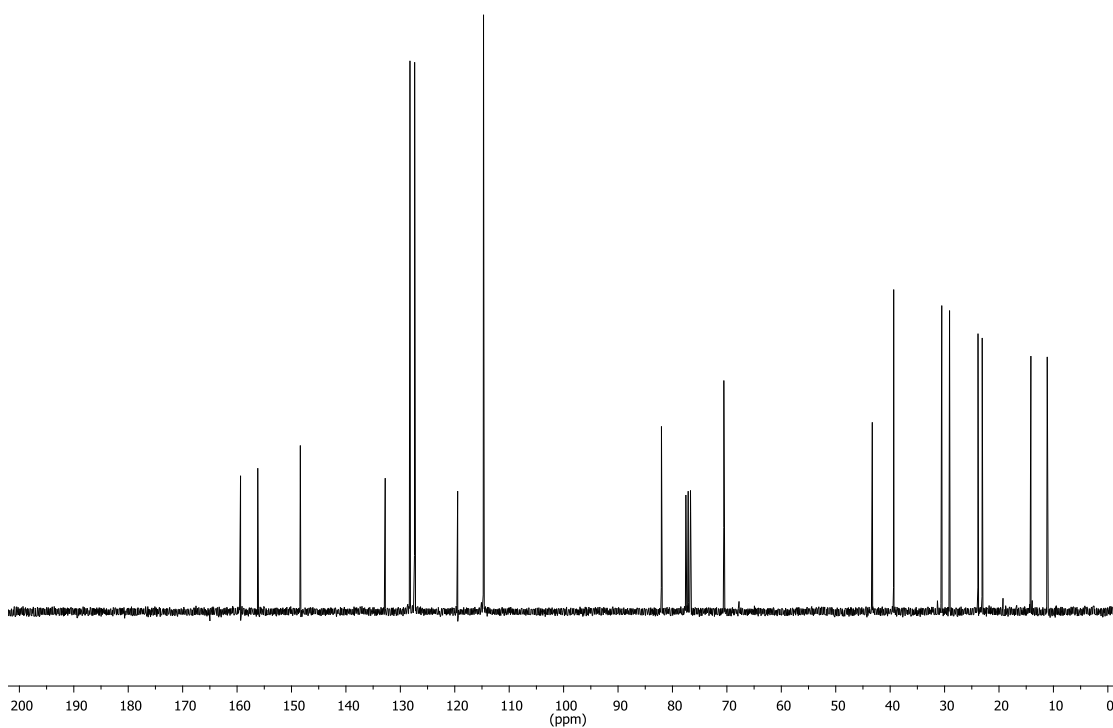
Anexo 40. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **7h**.



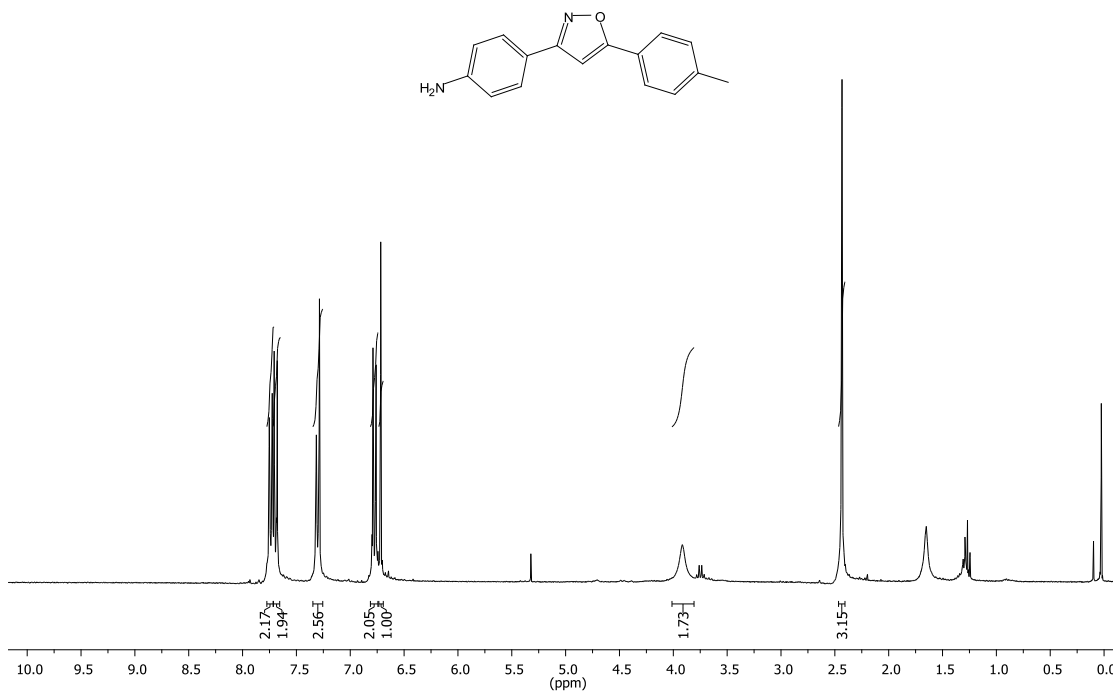
Anexo 41. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 7h.



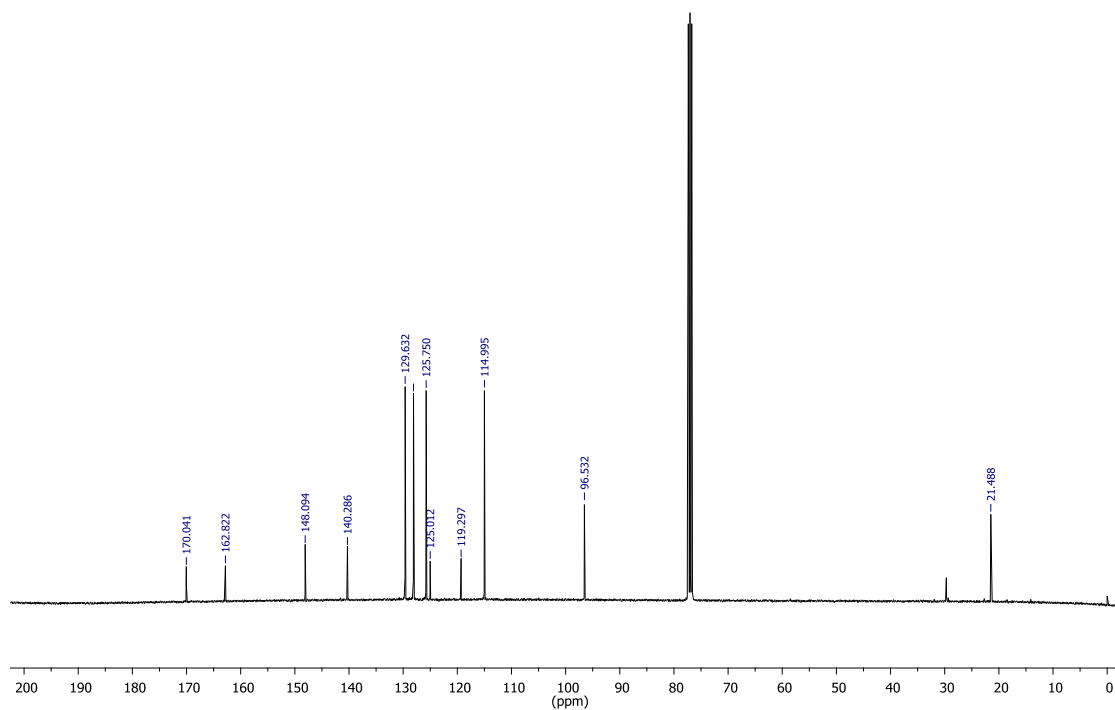
Anexo 42. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 7i.



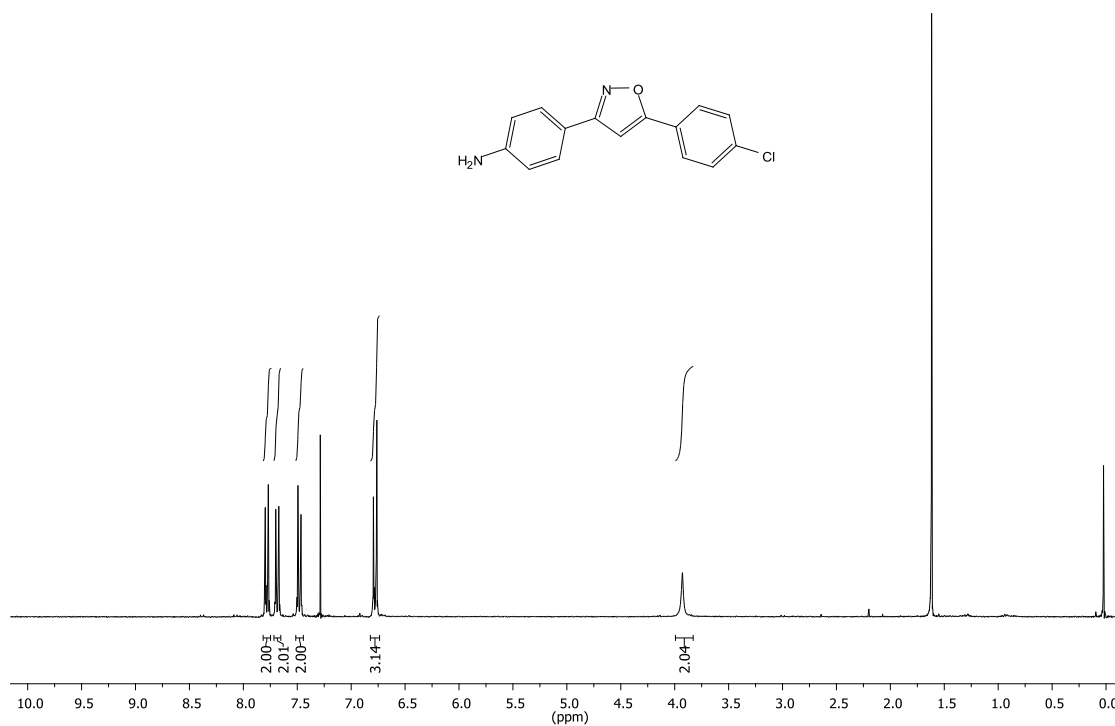
Anexo 43. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 7i.



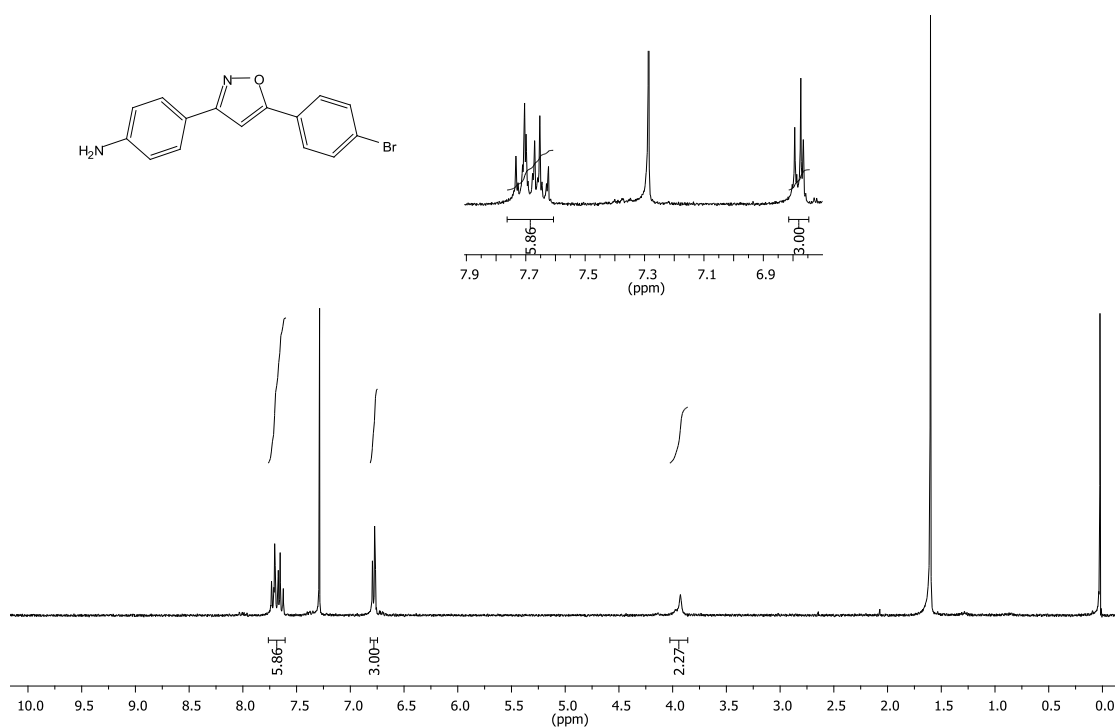
Anexo 44. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto 7c'.



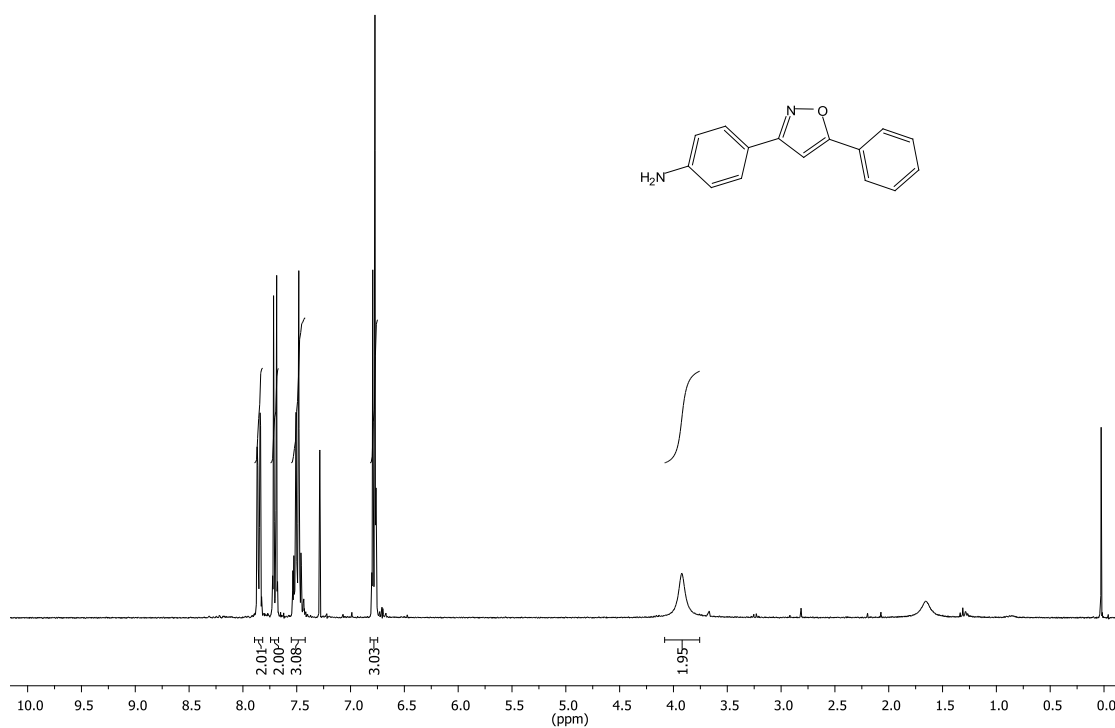
Anexo 45. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **7c'**.



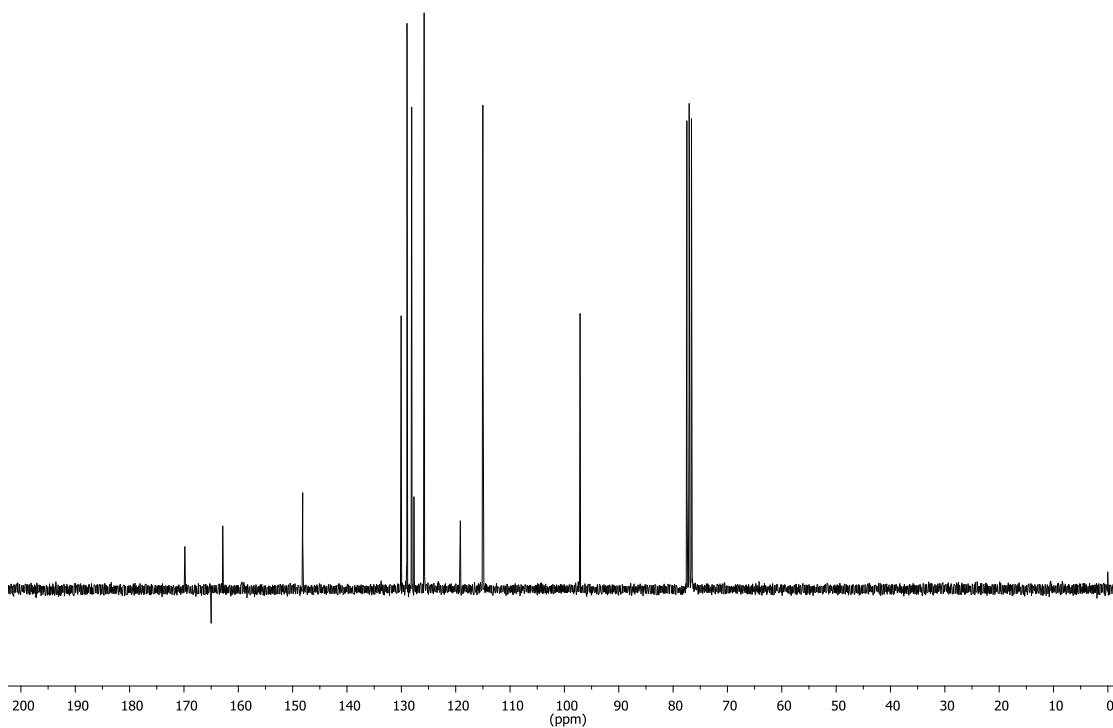
Anexo 46. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **7d'**.



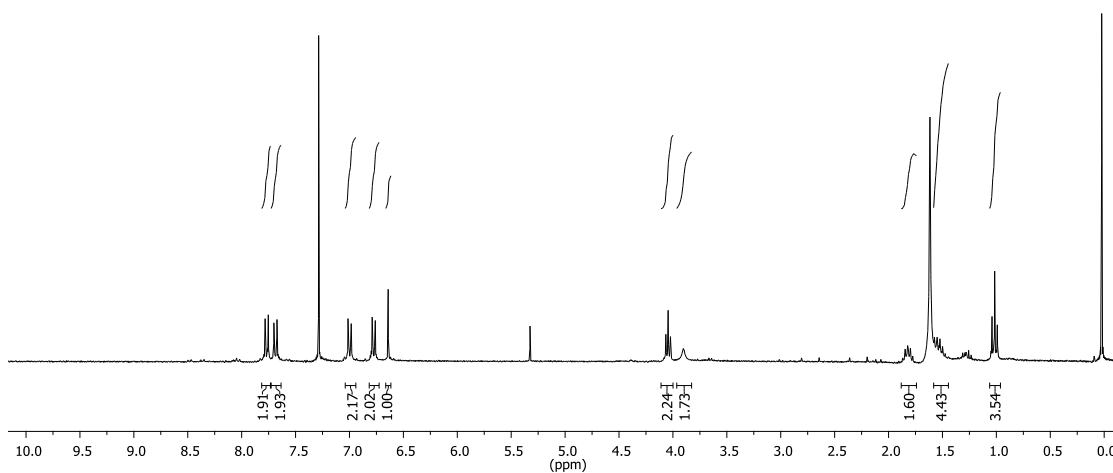
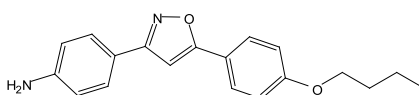
Anexo 47. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **7e'**.



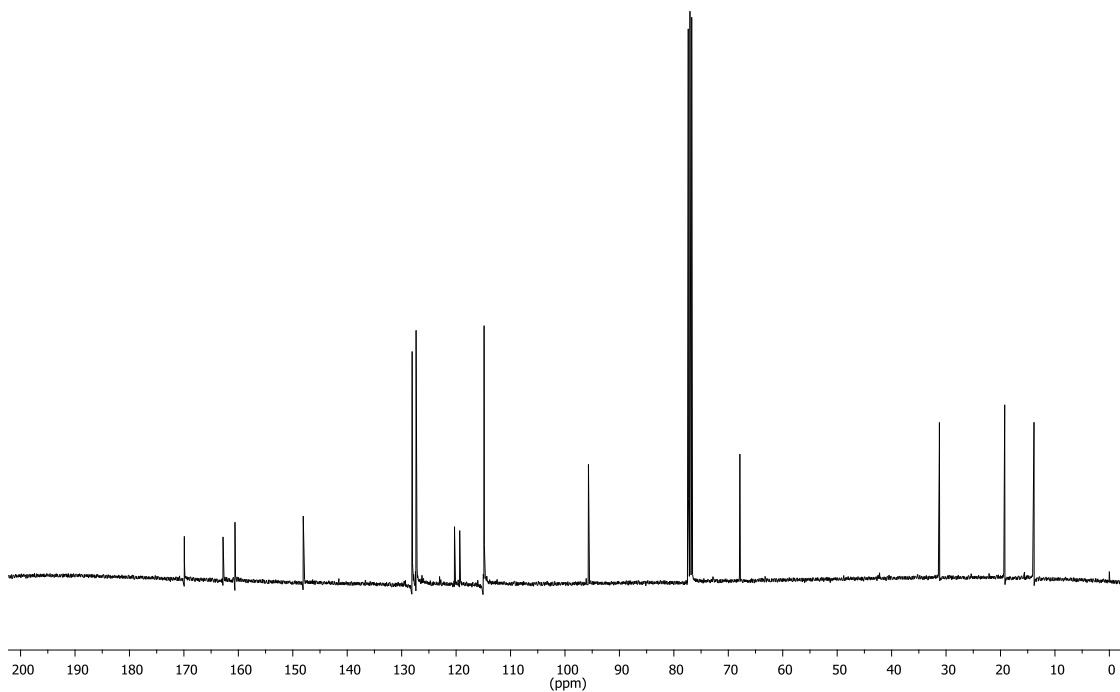
Anexo 48. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **7f'**.



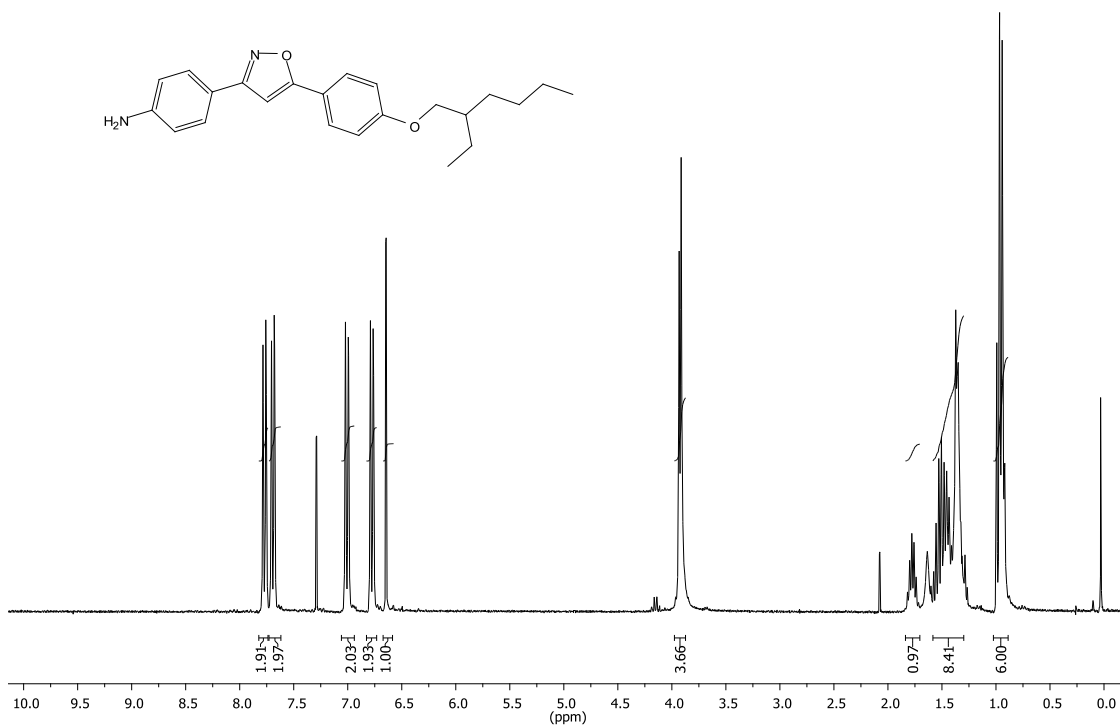
Anexo 49. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) do composto 7f'.



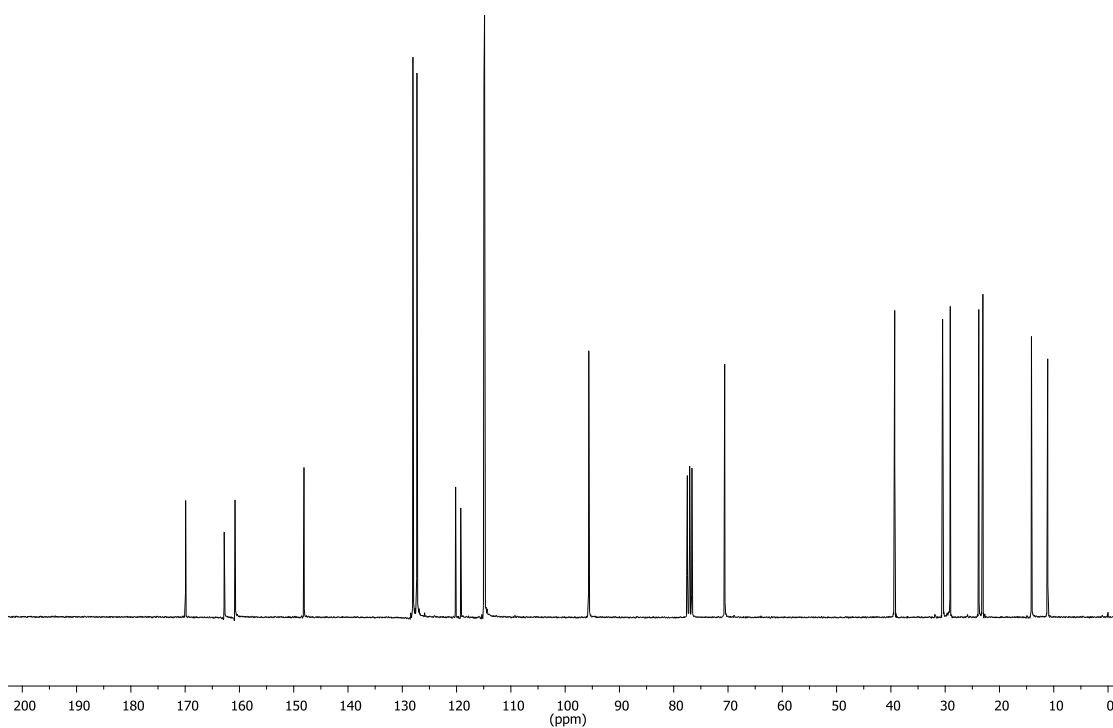
Anexo 50. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 7h'.



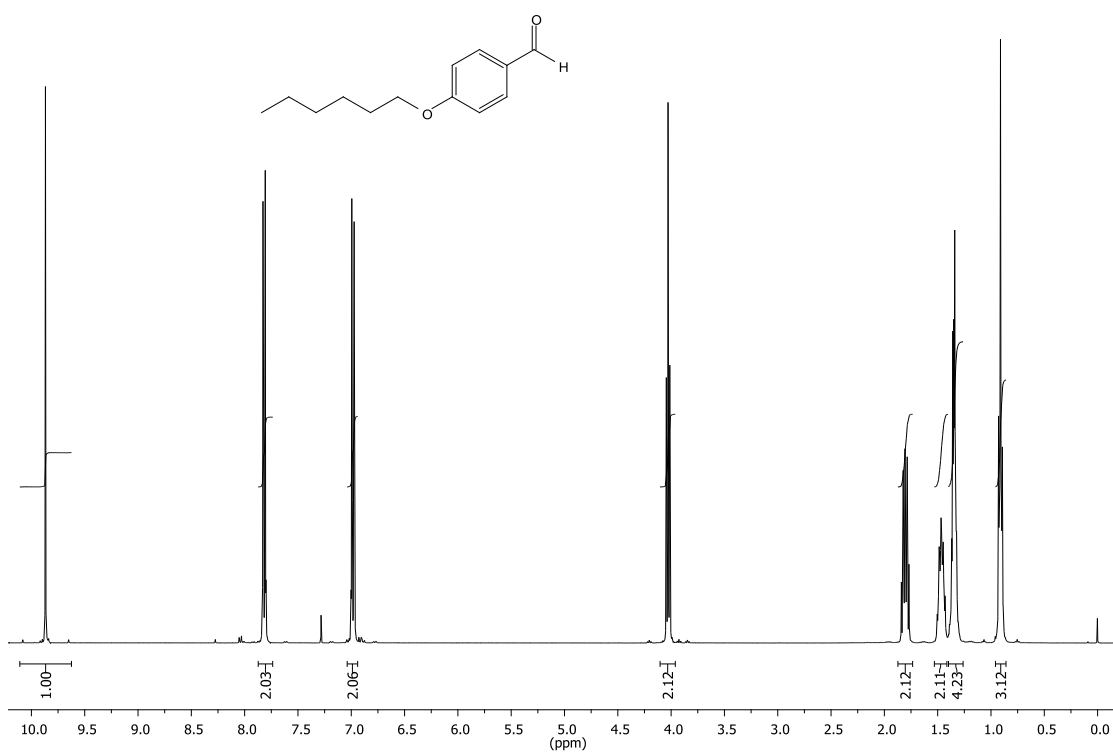
Anexo 51. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) do composto 7h'.



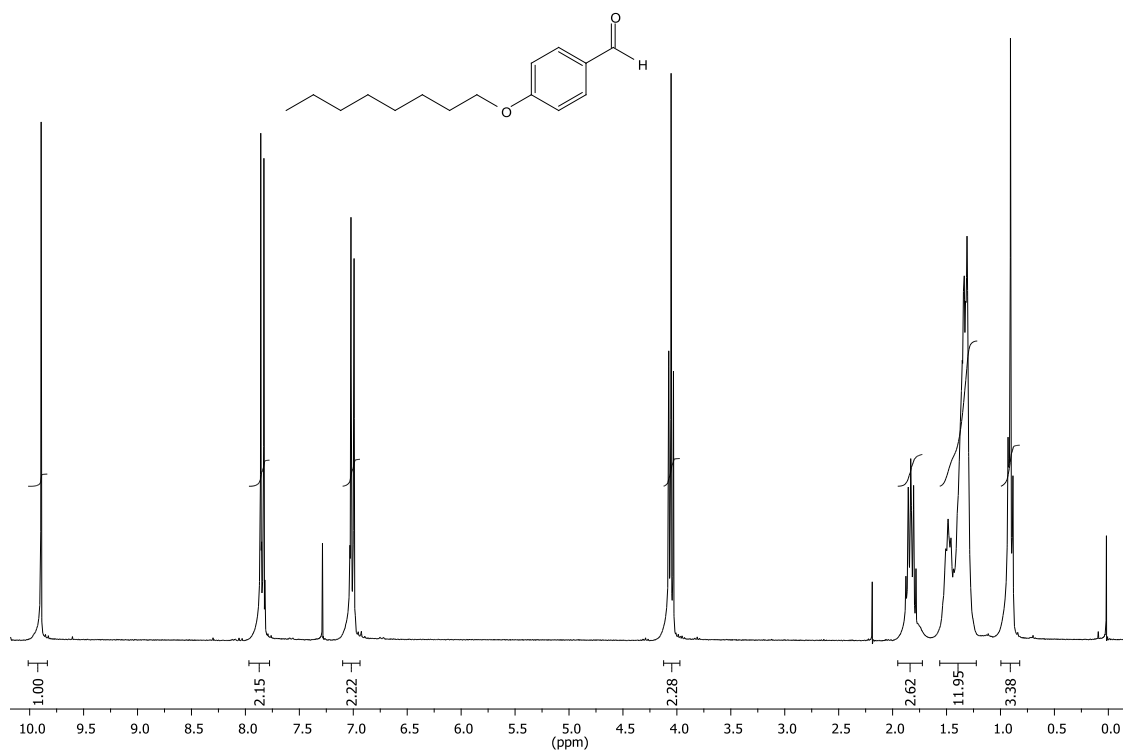
Anexo 52. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 7i'.



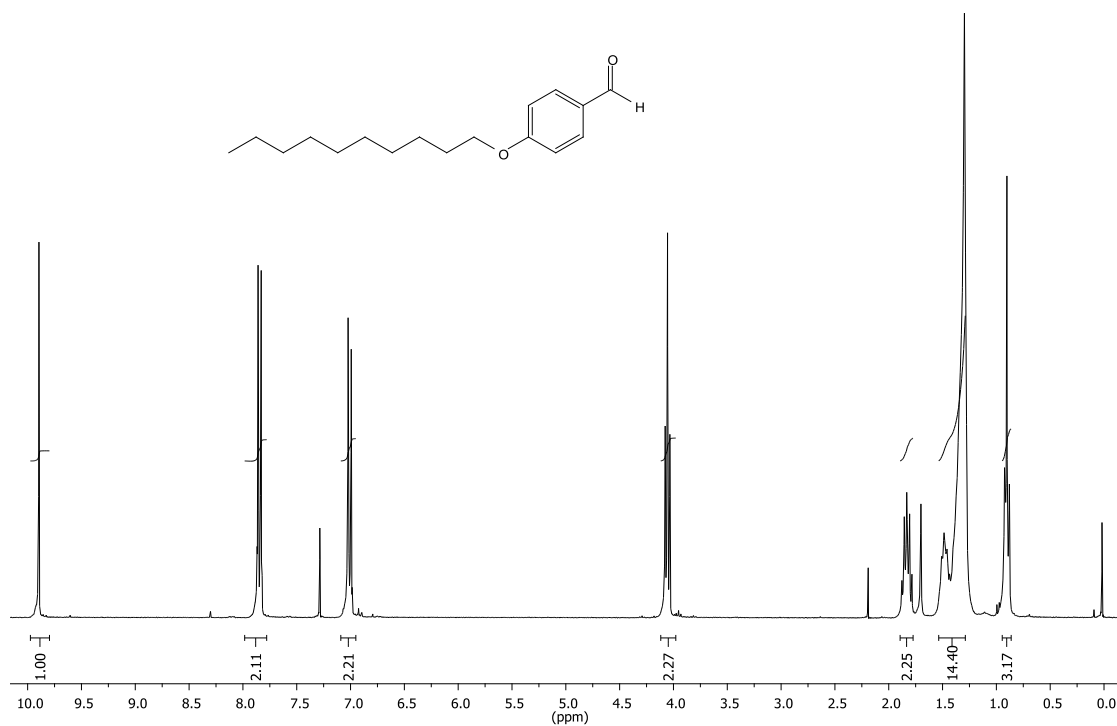
Anexo 53. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **7i'**.



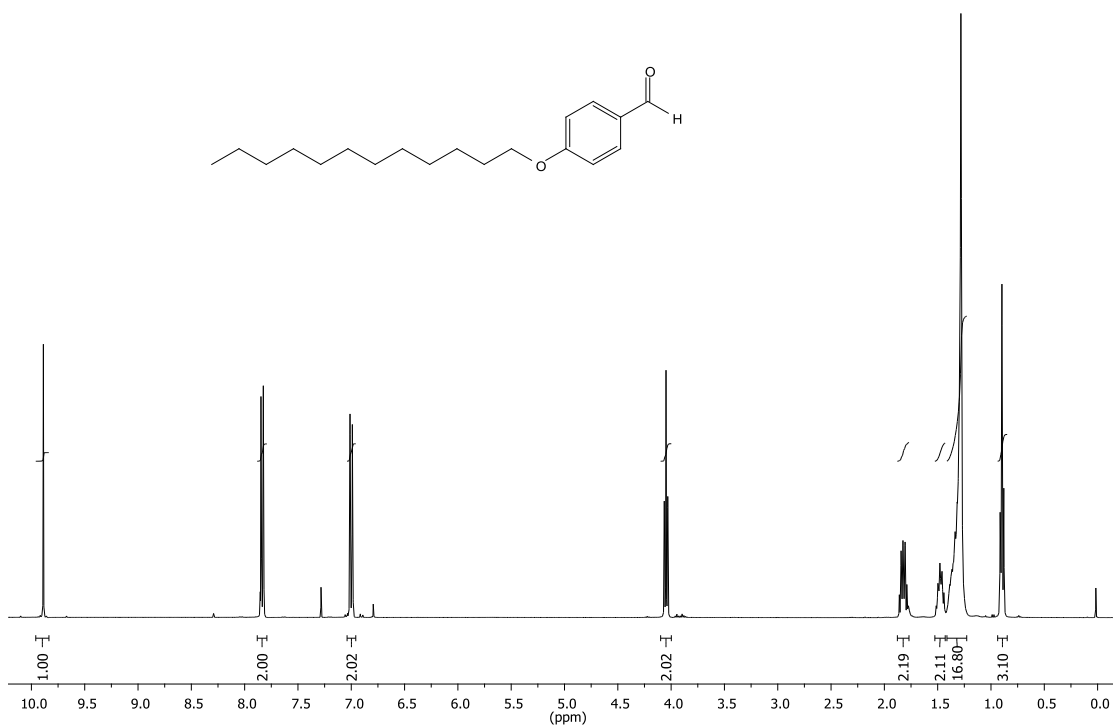
Anexo 54. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **1c**.



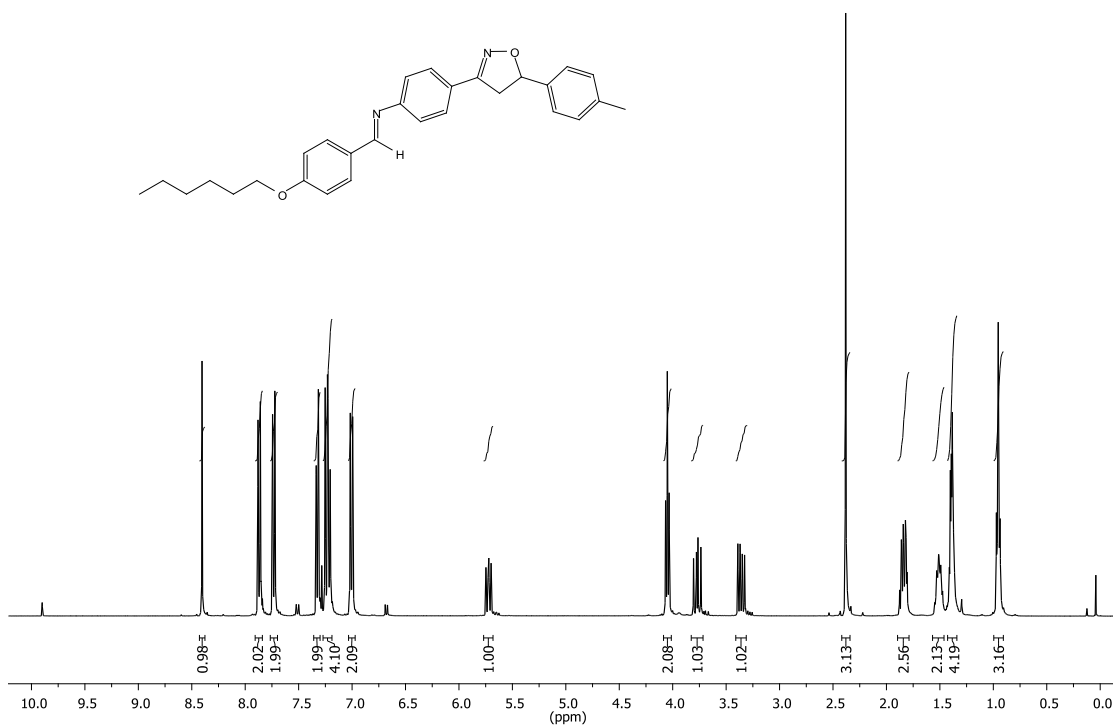
Anexo 55. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **1d**.



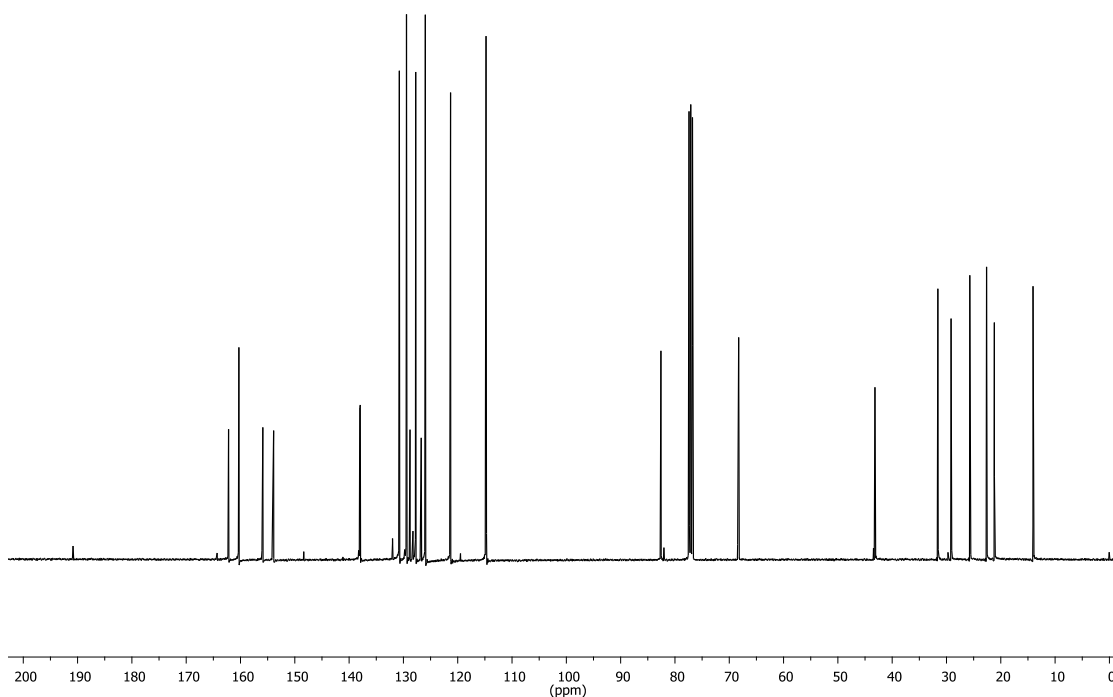
Anexo 56. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **1e**.



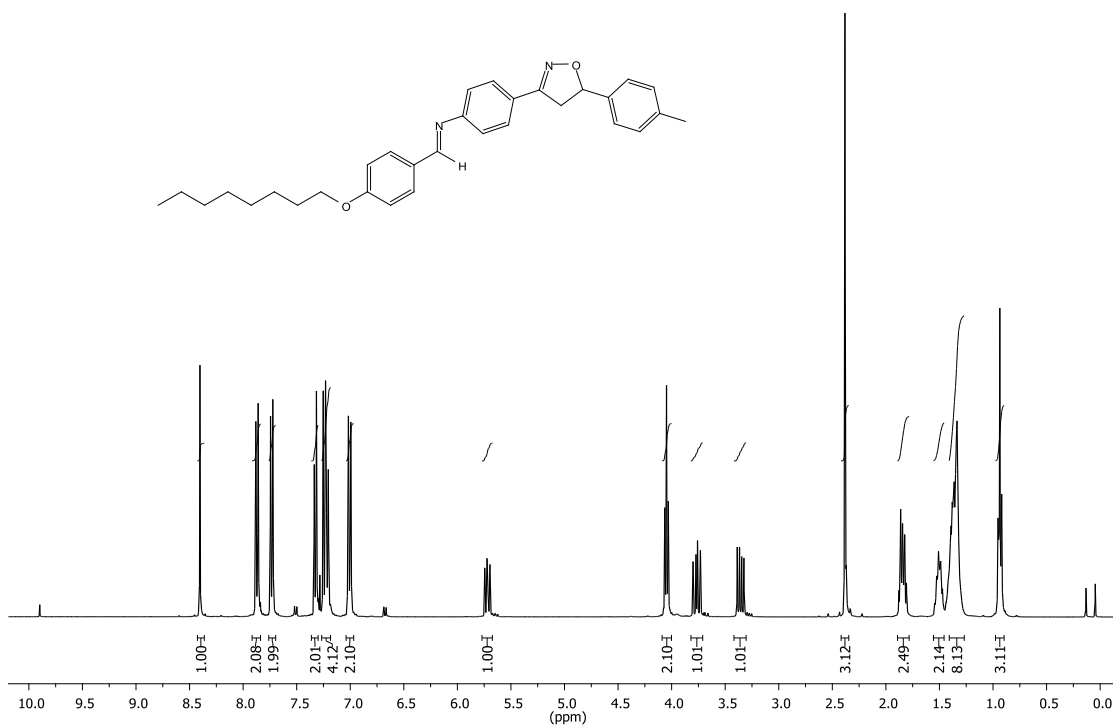
Anexo 57. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) do composto **1f**.



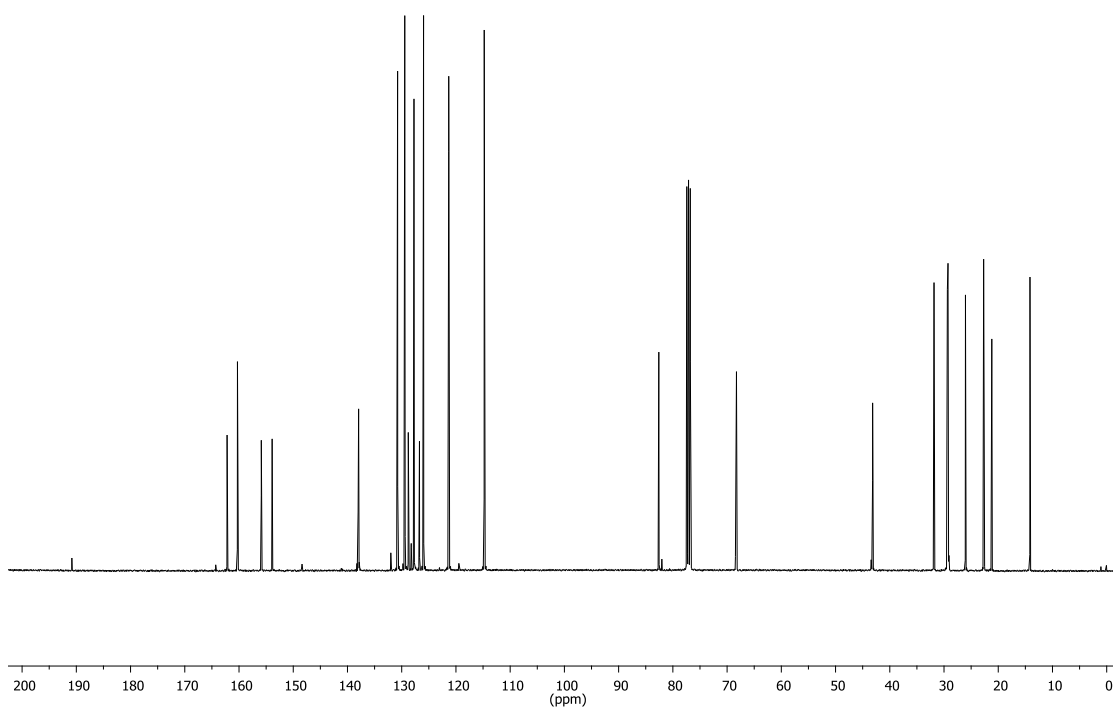
Anexo 58. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) do composto **8c6**.



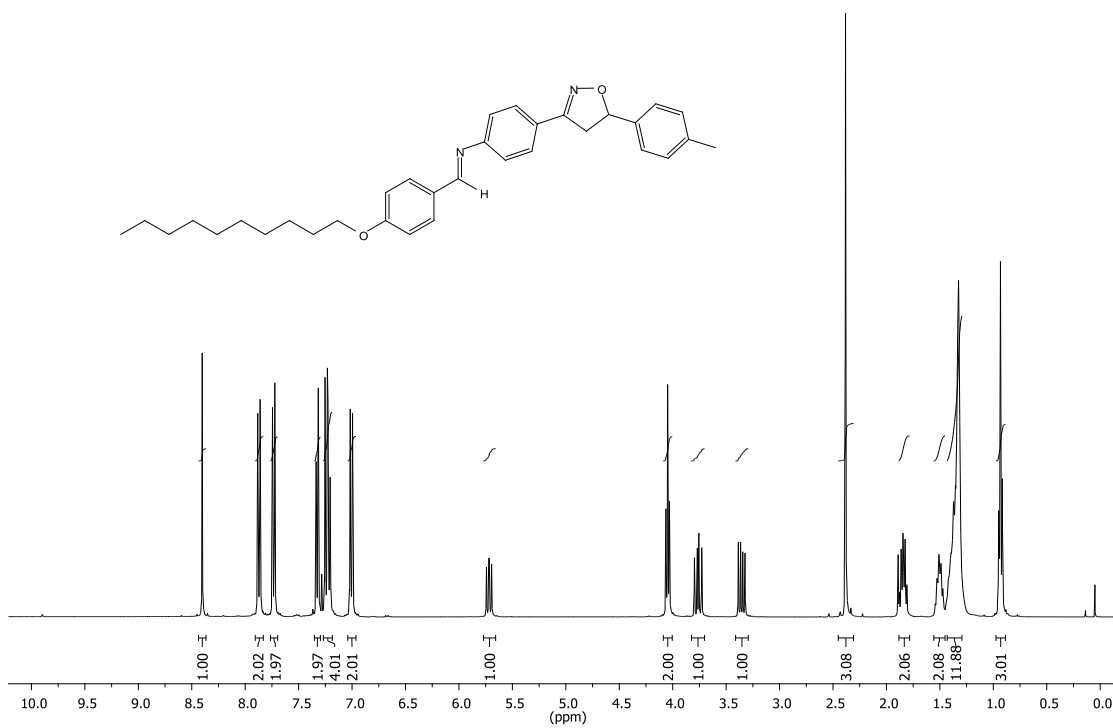
Anexo 59. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8c6**.



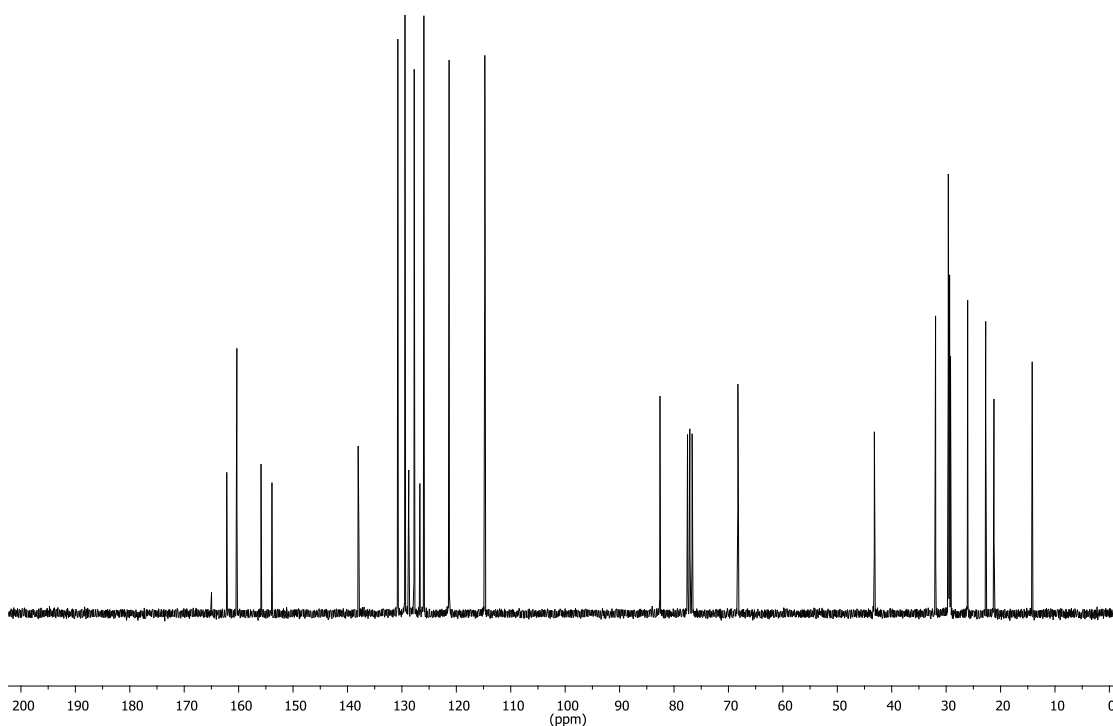
Anexo 60. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8c8**.



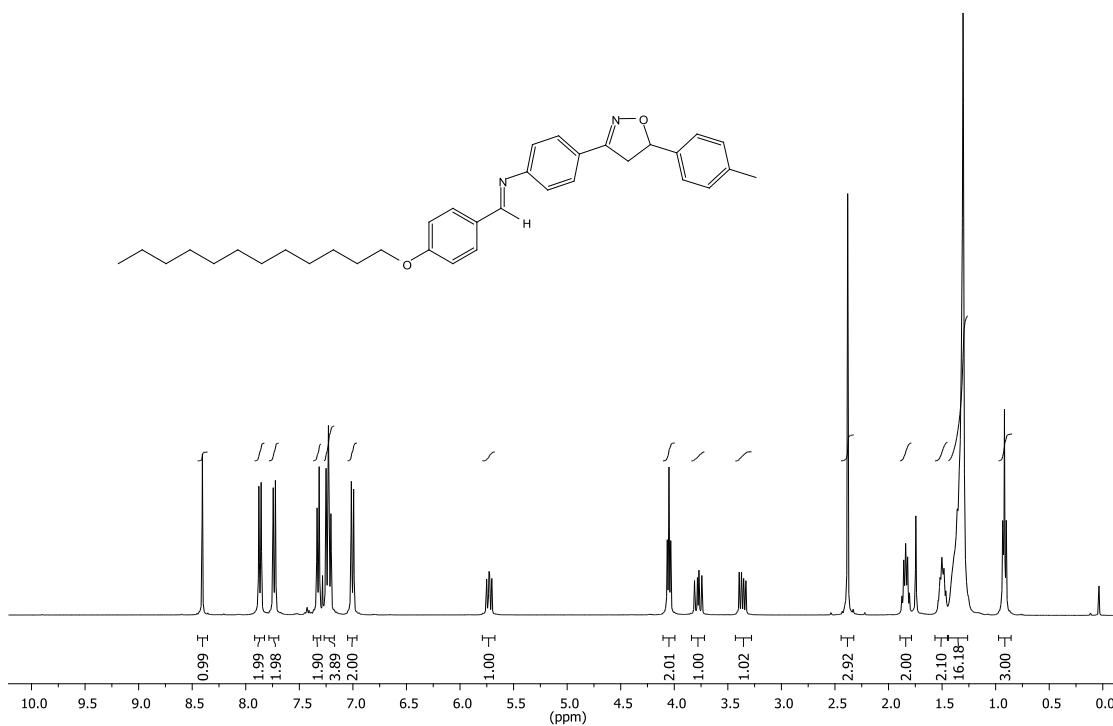
Anexo 61. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8c8**.



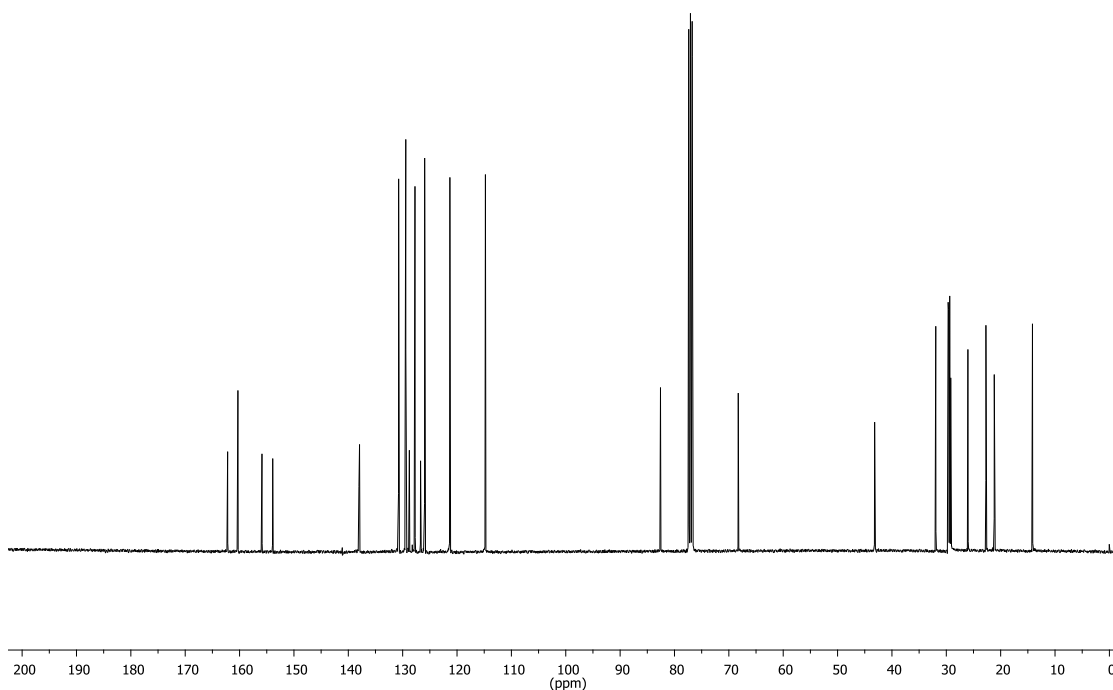
Anexo 62. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8c10**.



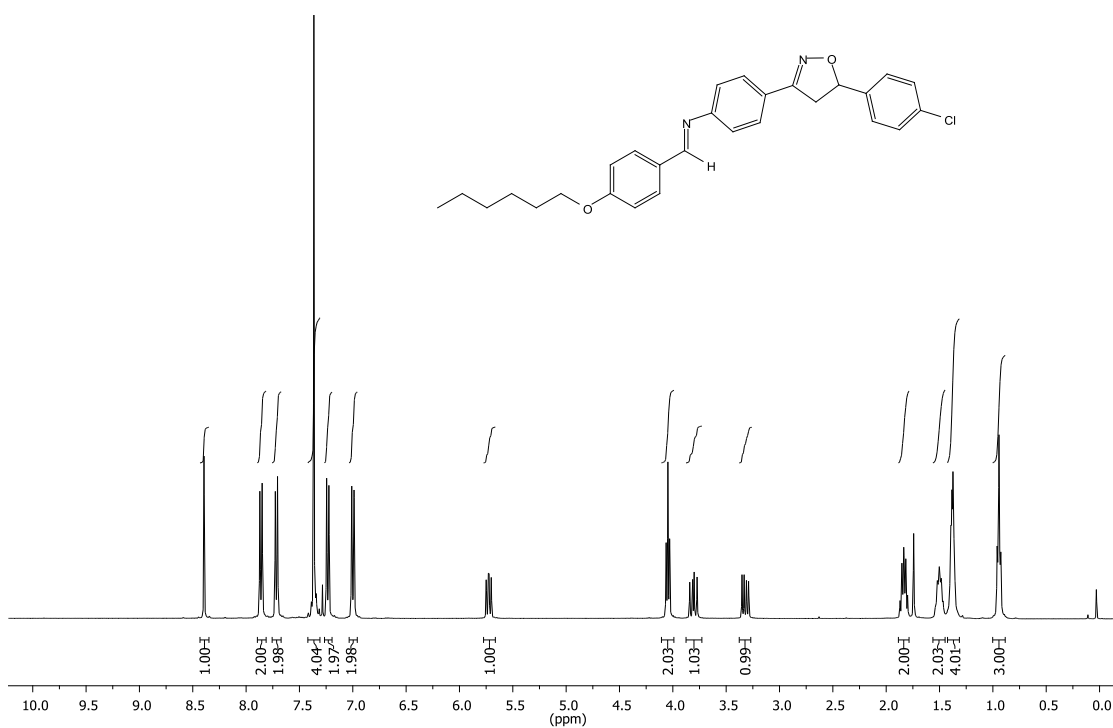
Anexo 63. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8c10**.



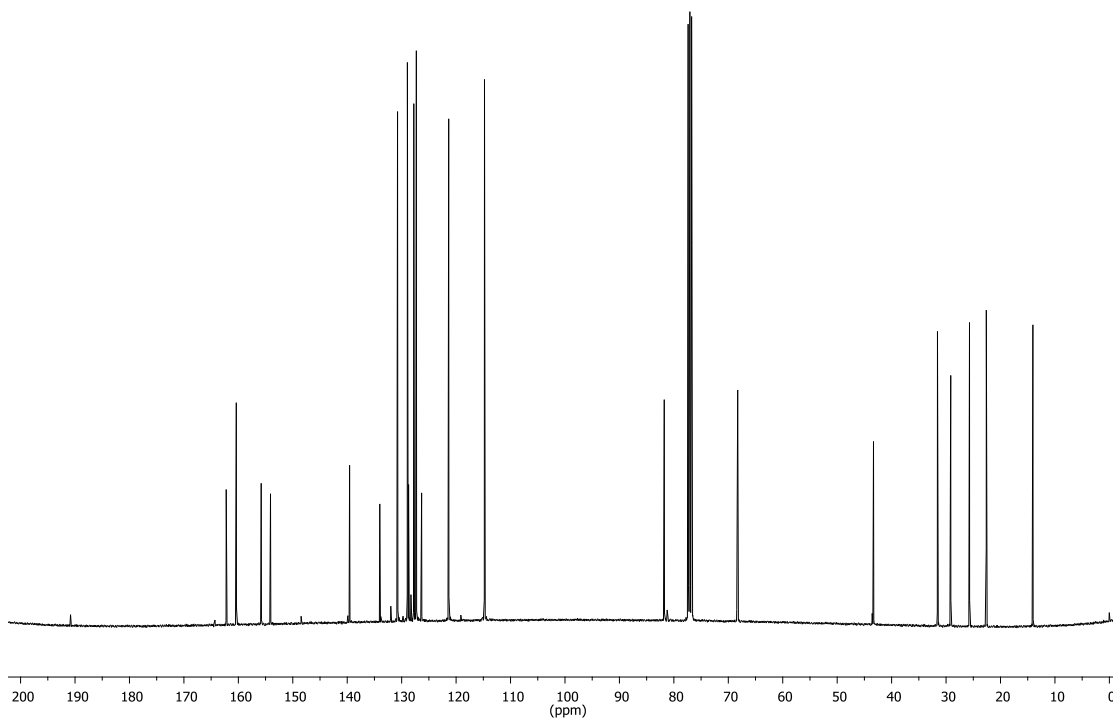
Anexo 64. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8c12**.



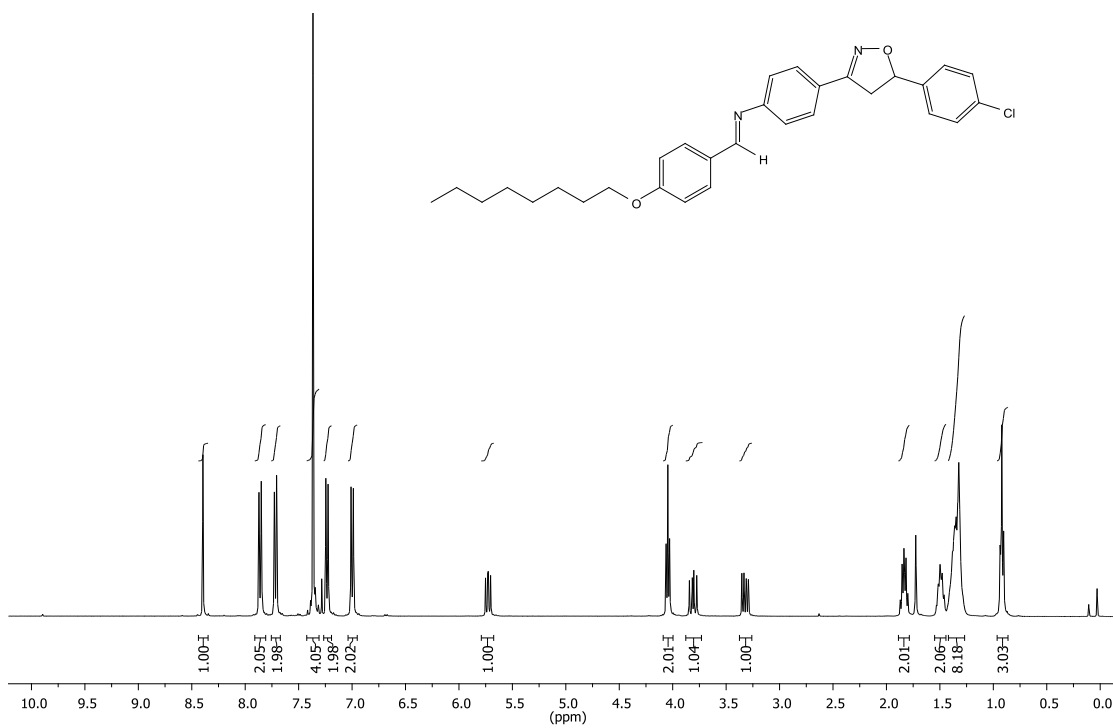
Anexo 65. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8c12**.



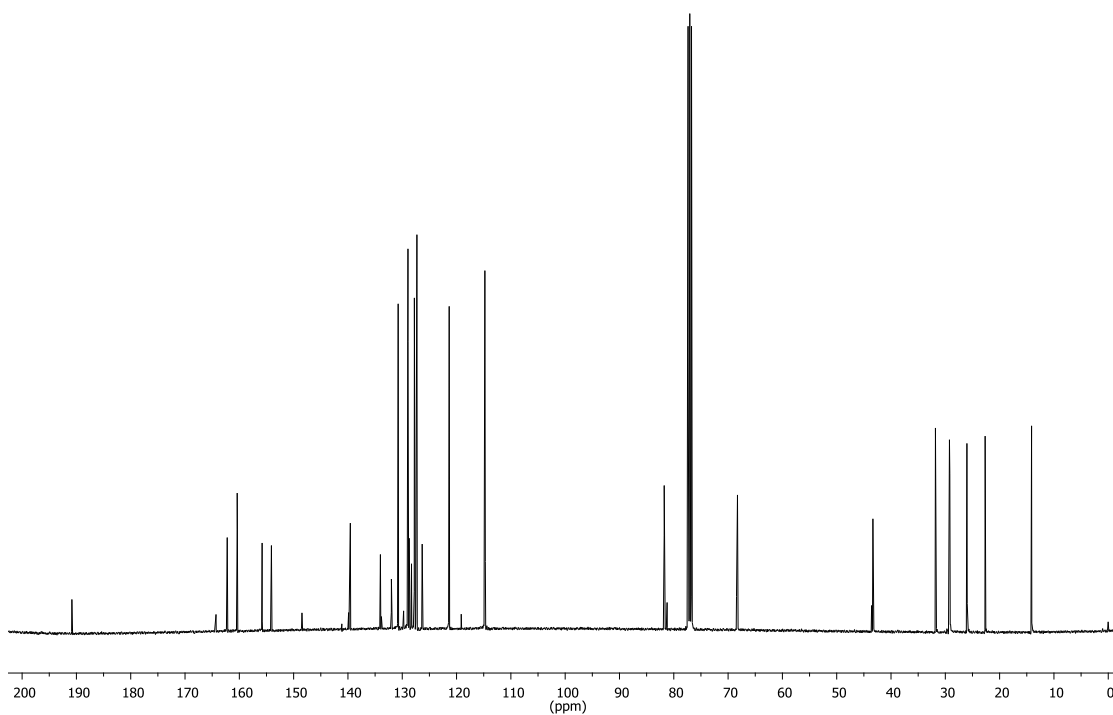
Anexo 66. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8d6**.



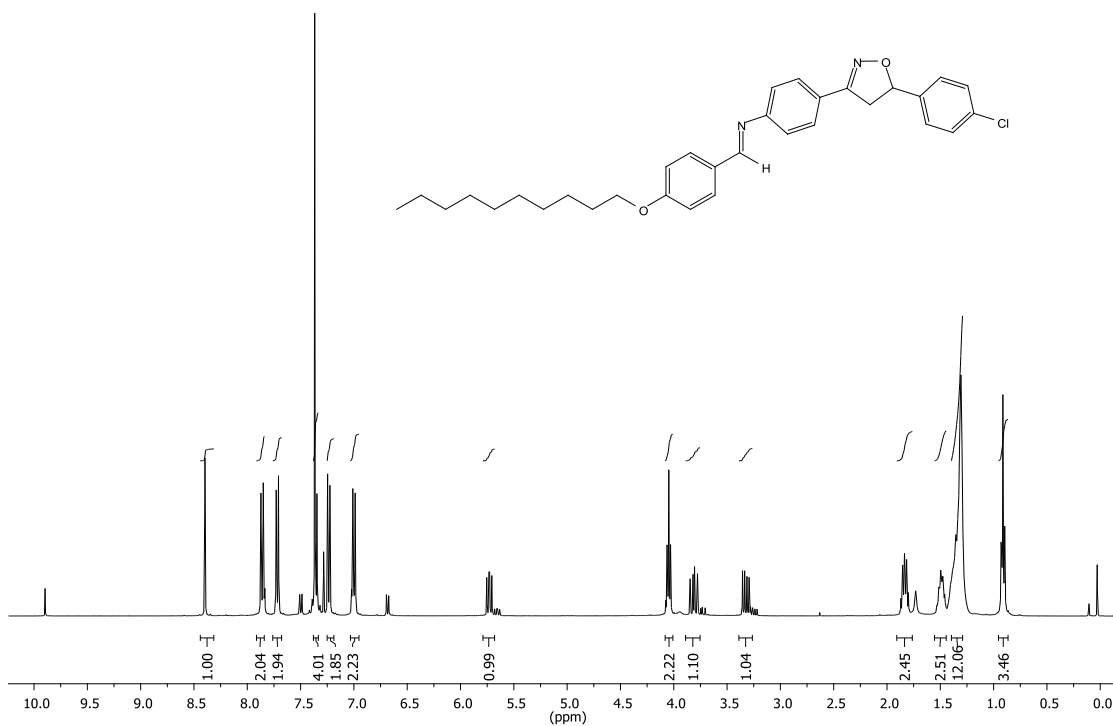
Anexo 67. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8d6**.



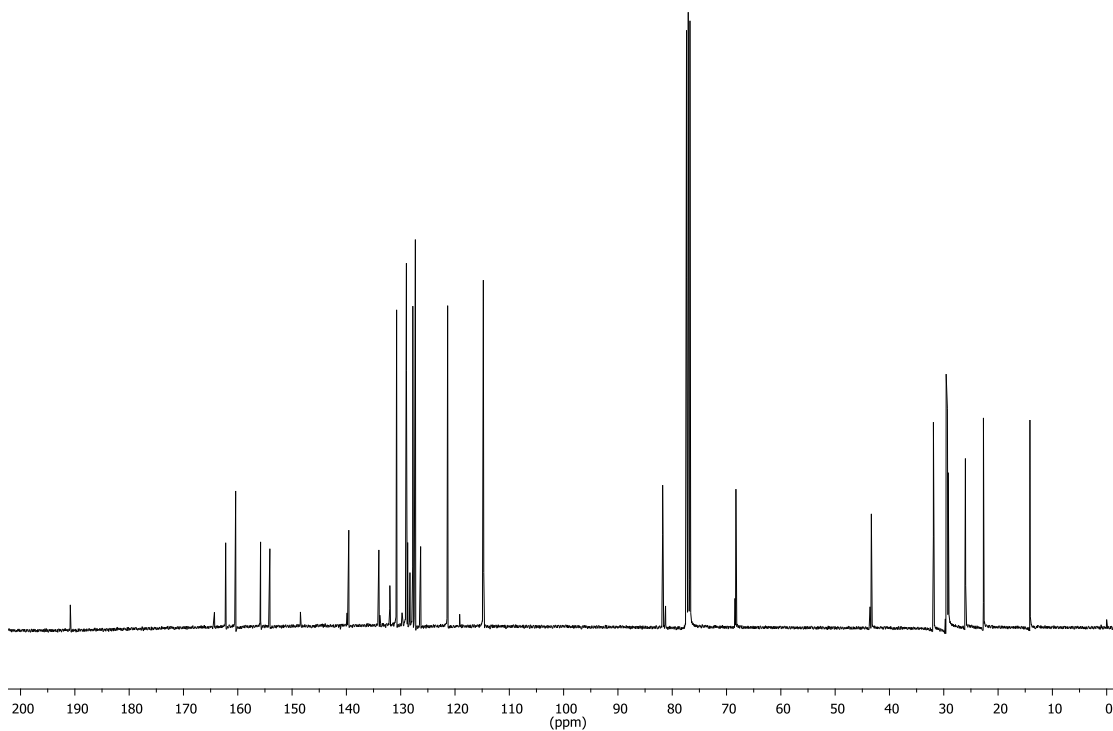
Anexo 68. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8d8**.



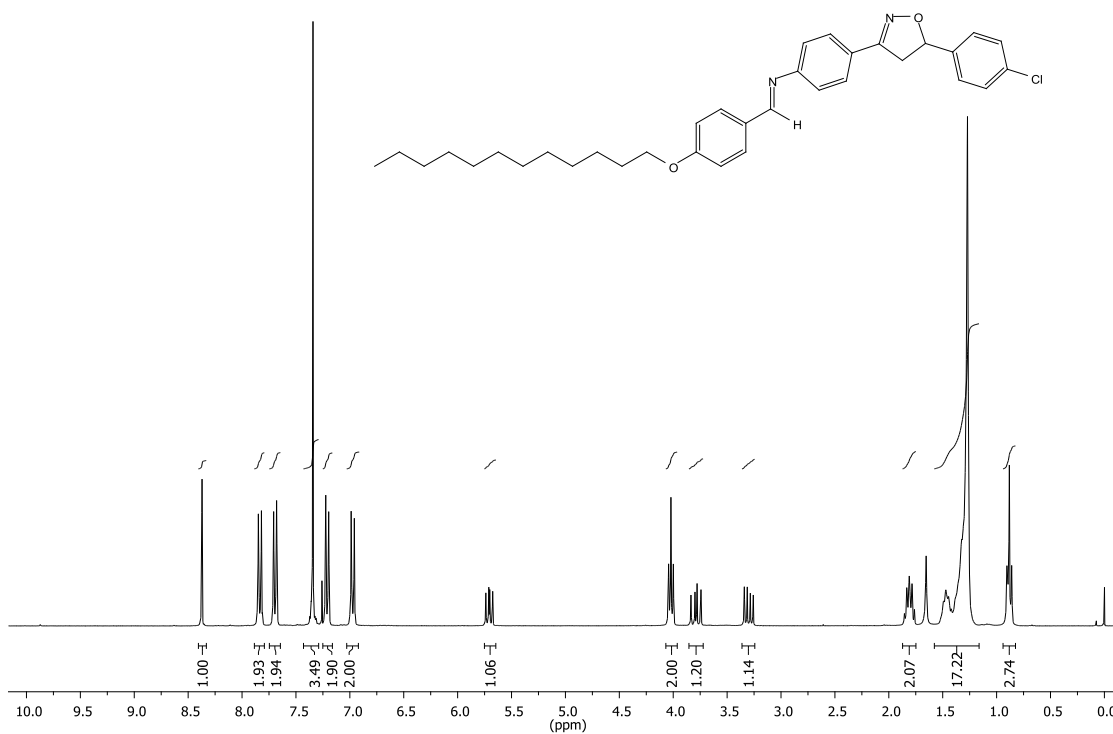
Anexo 69. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8d8**.



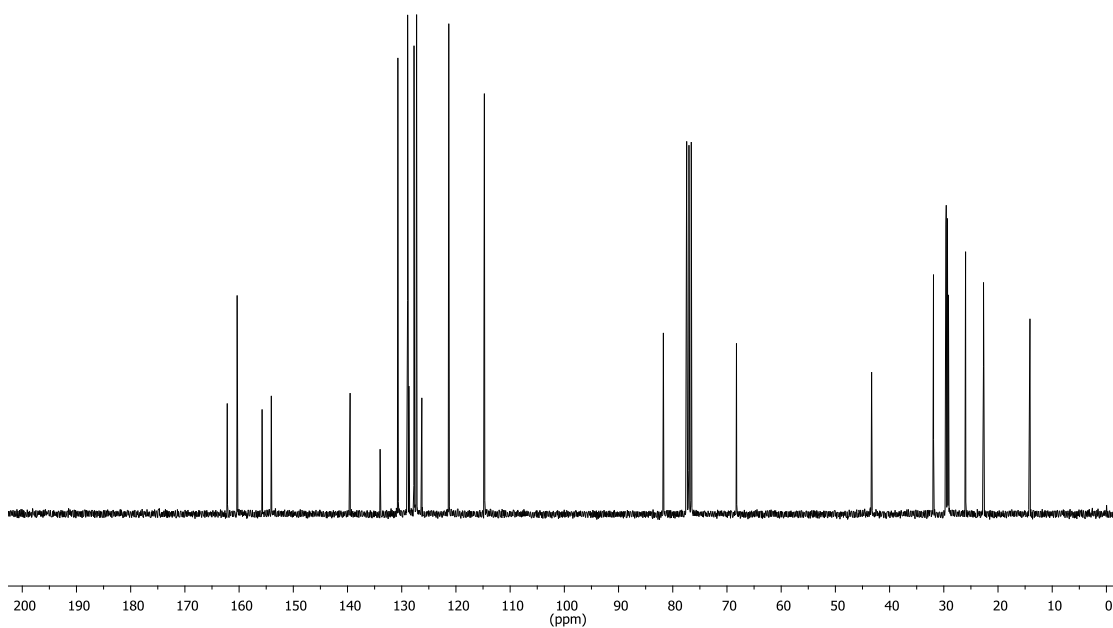
Anexo 70. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8d10**.



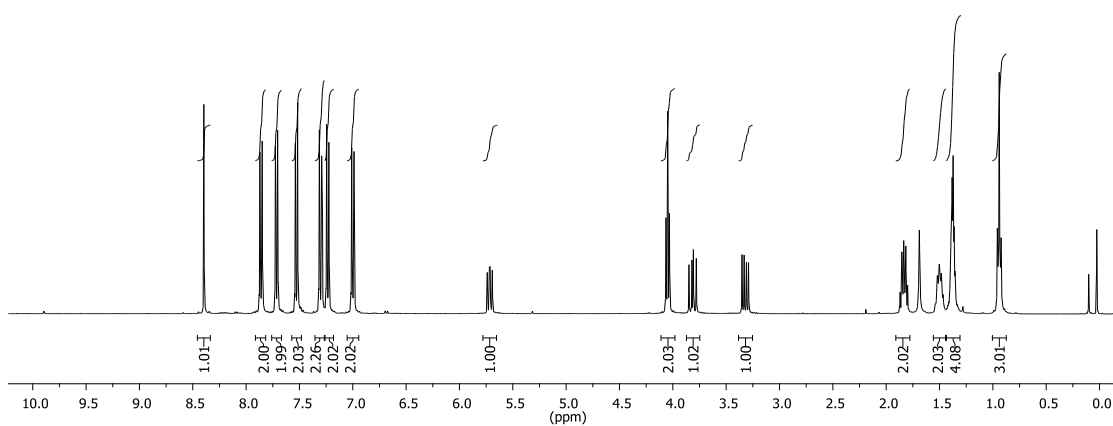
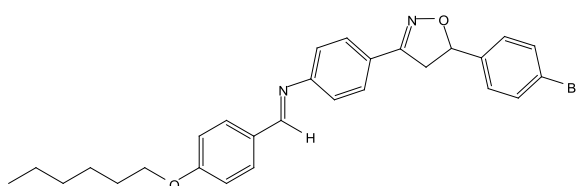
Anexo 71. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8d10**.



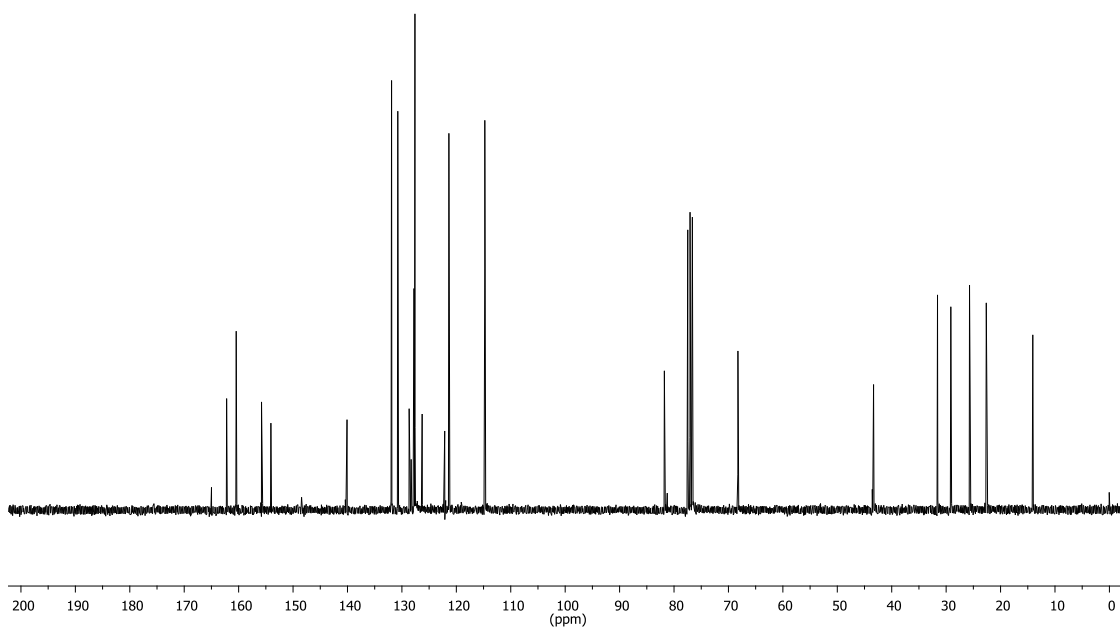
Anexo 72. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **8d12**.



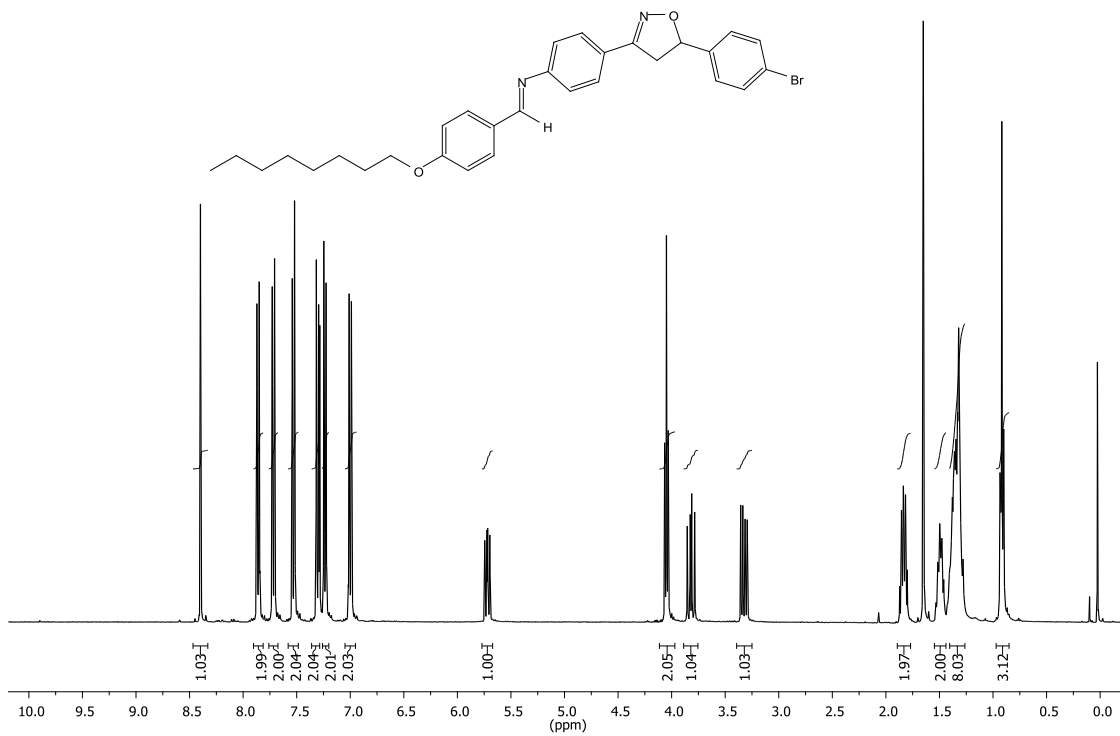
Anexo 73. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8d12**.



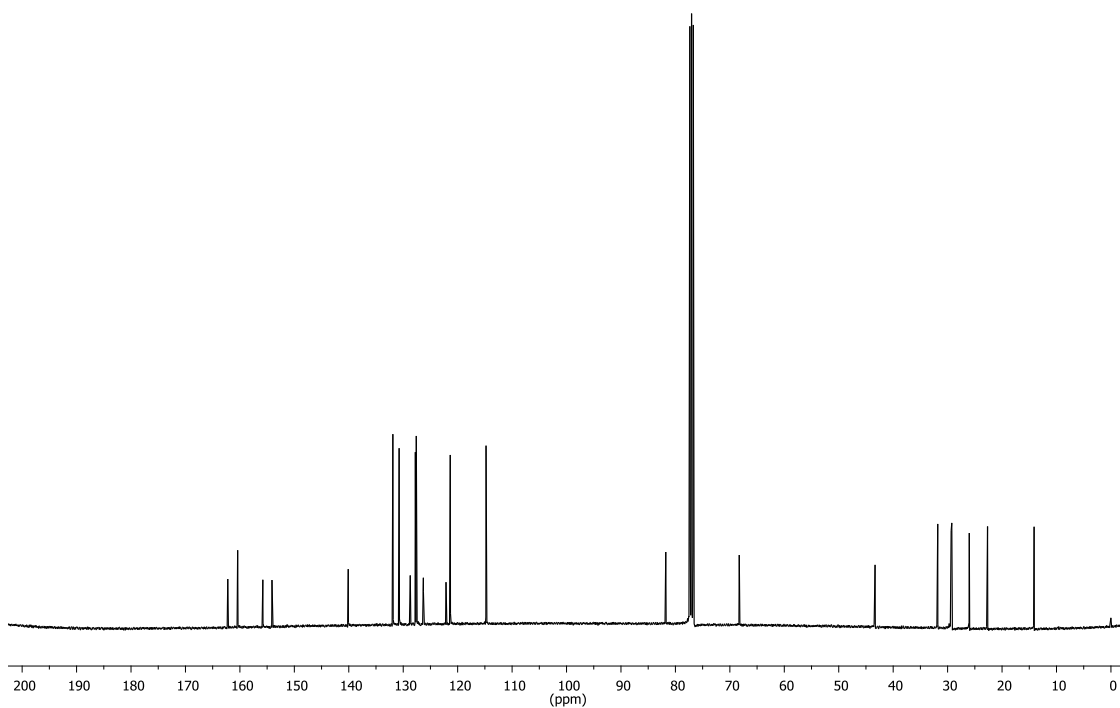
Anexo 74. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8e6**.



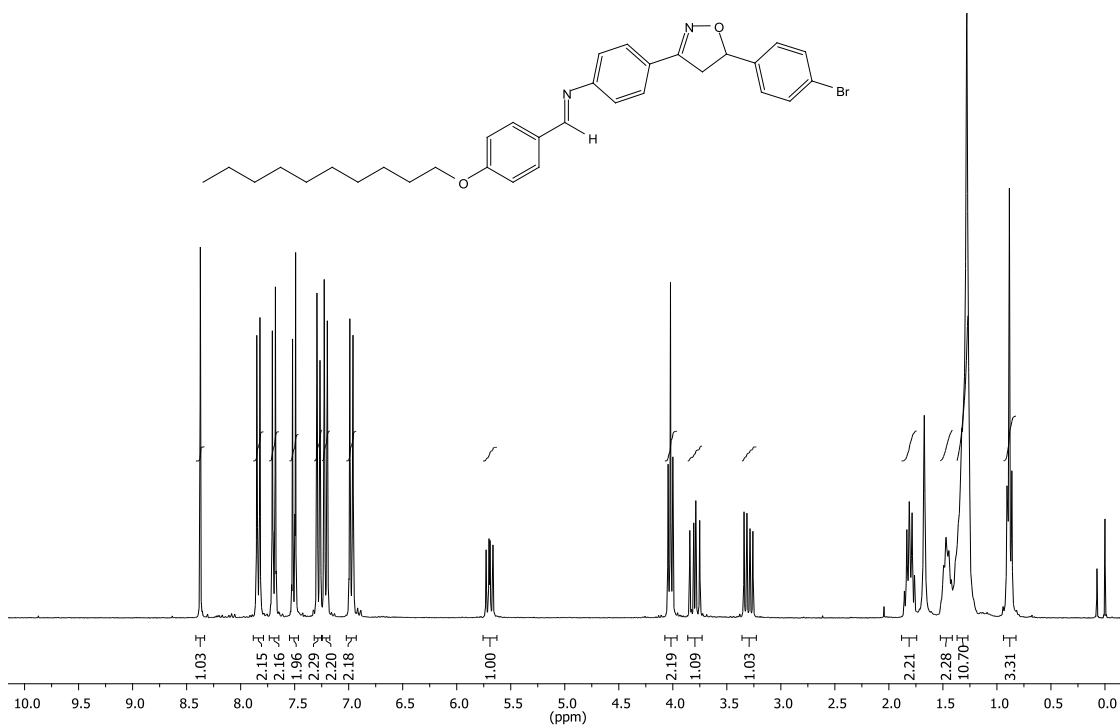
Anexo 75. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8e6**.



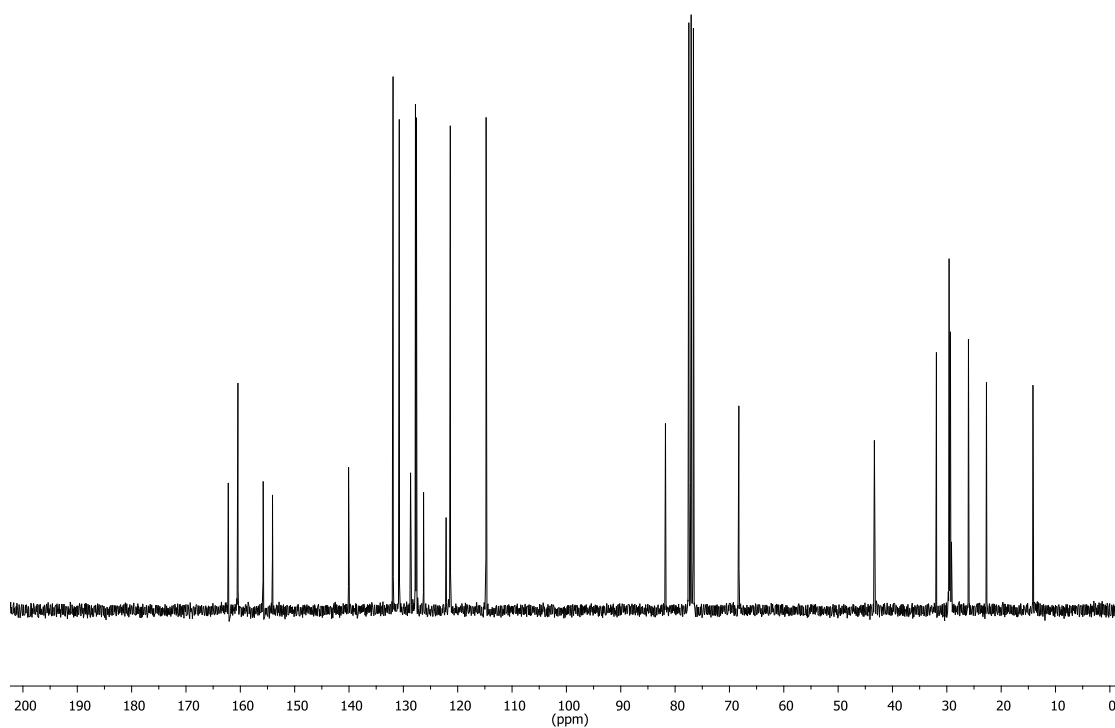
Anexo 76. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8e8**.



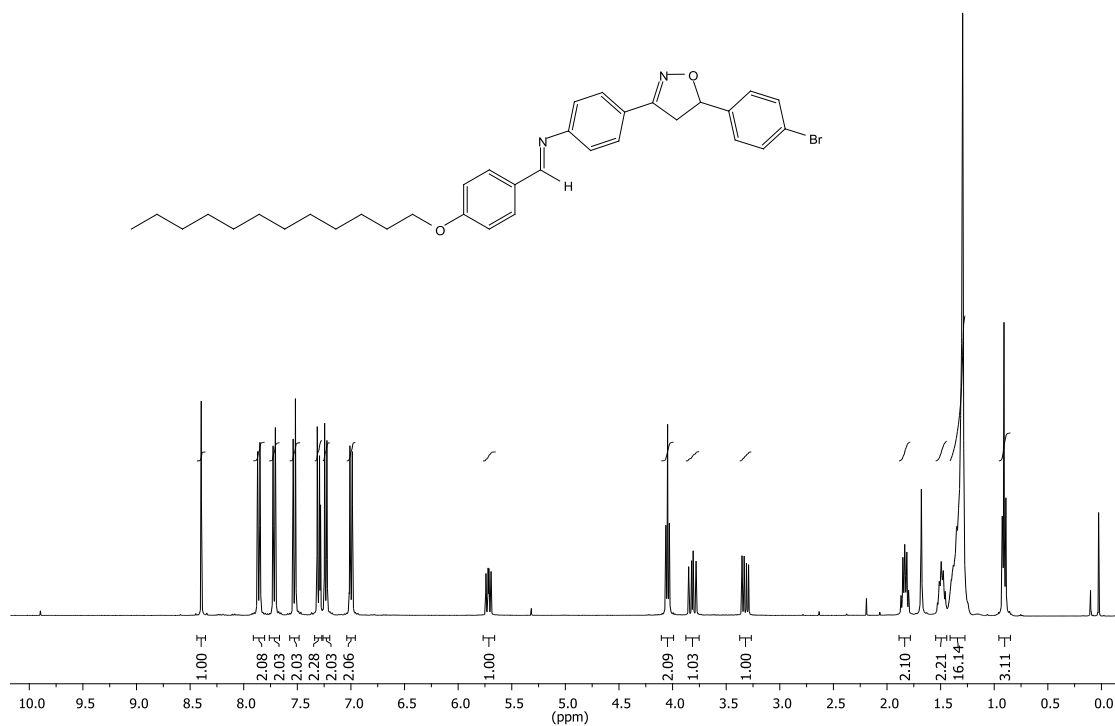
Anexo 77. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8e8**.



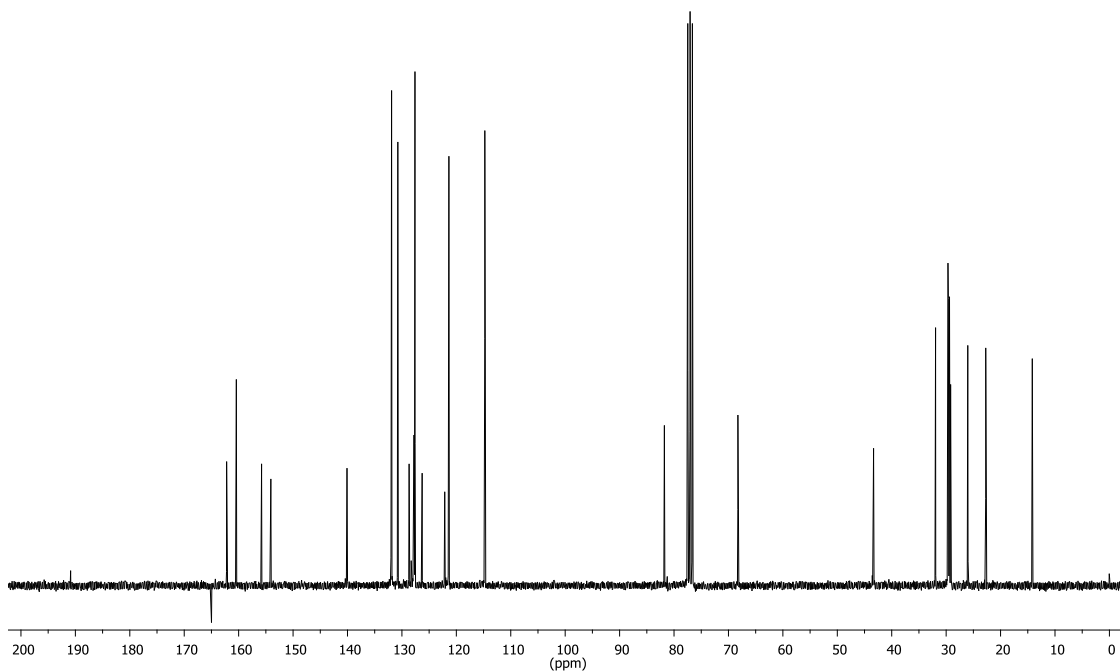
Anexo 78. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **8e10**.



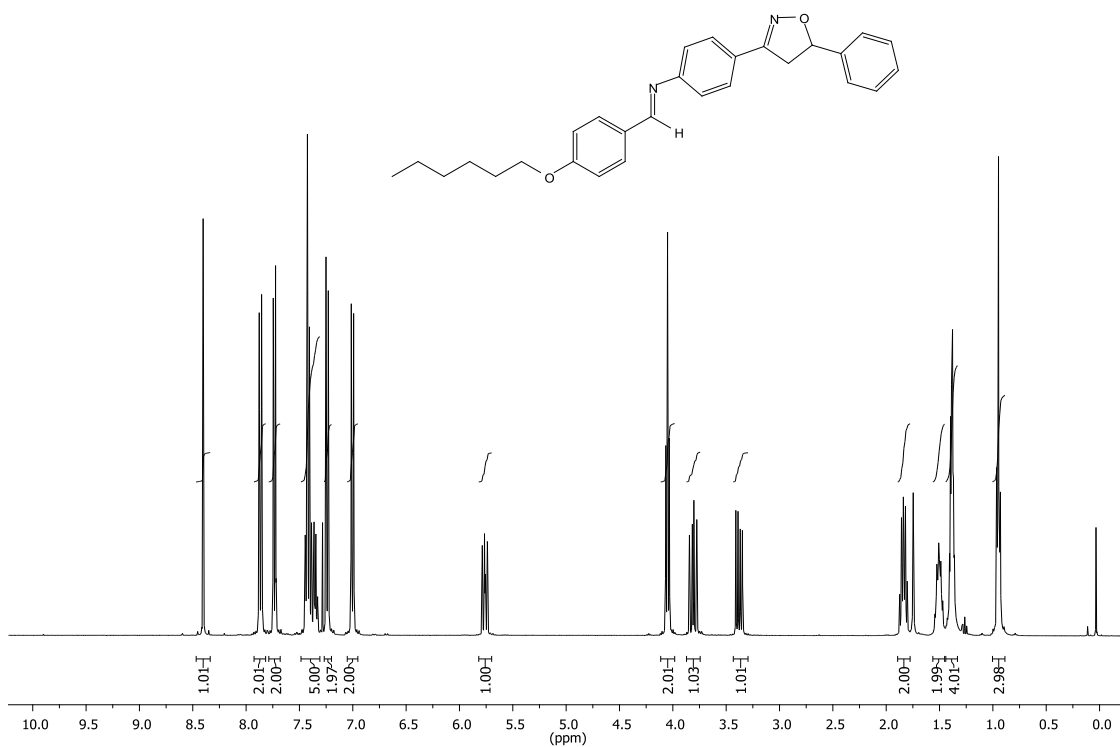
Anexo 79. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8e10**.



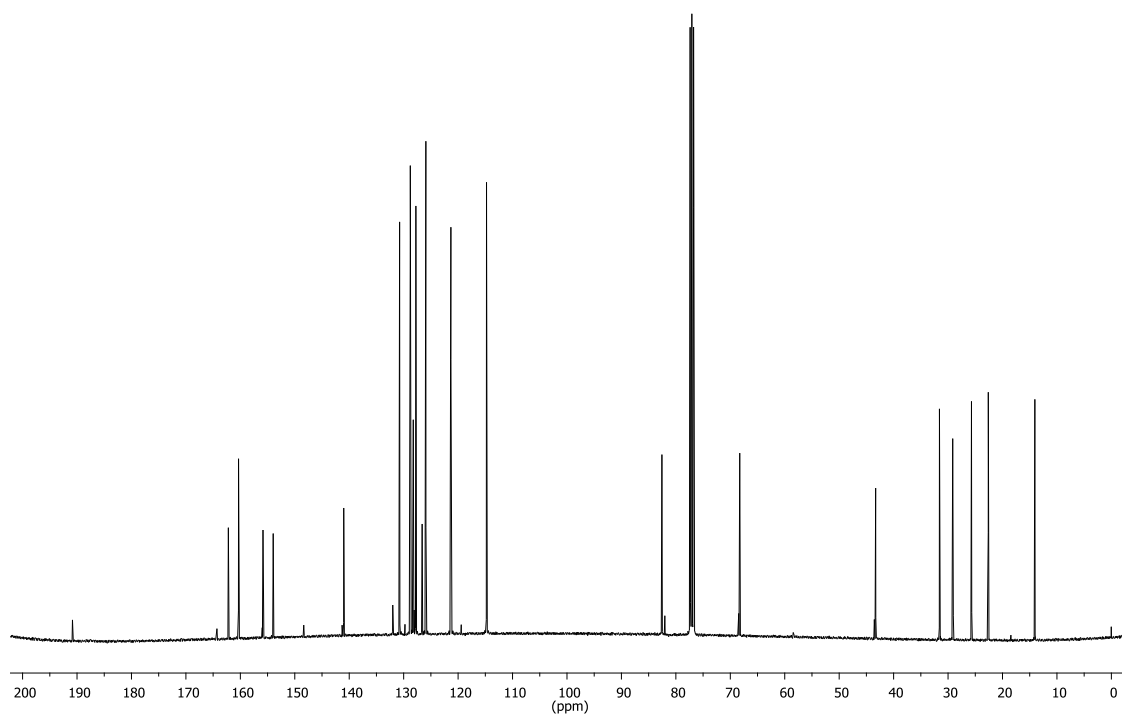
Anexo 80. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8e12**.



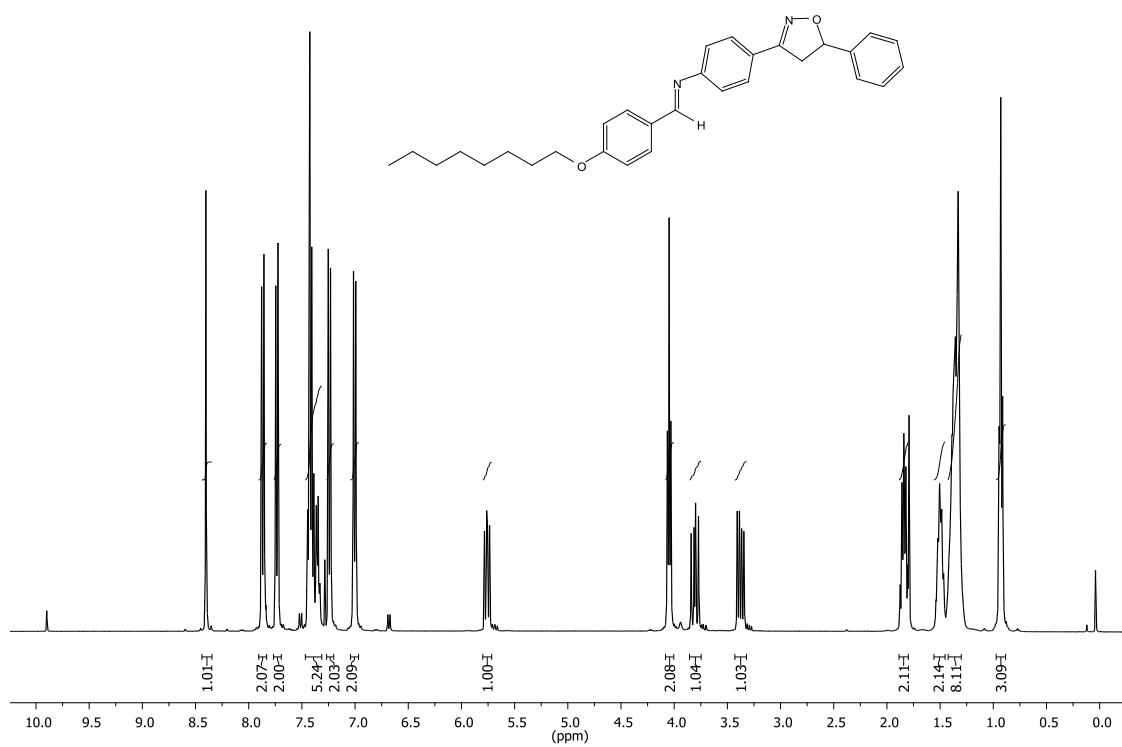
Anexo 81. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8e12**.



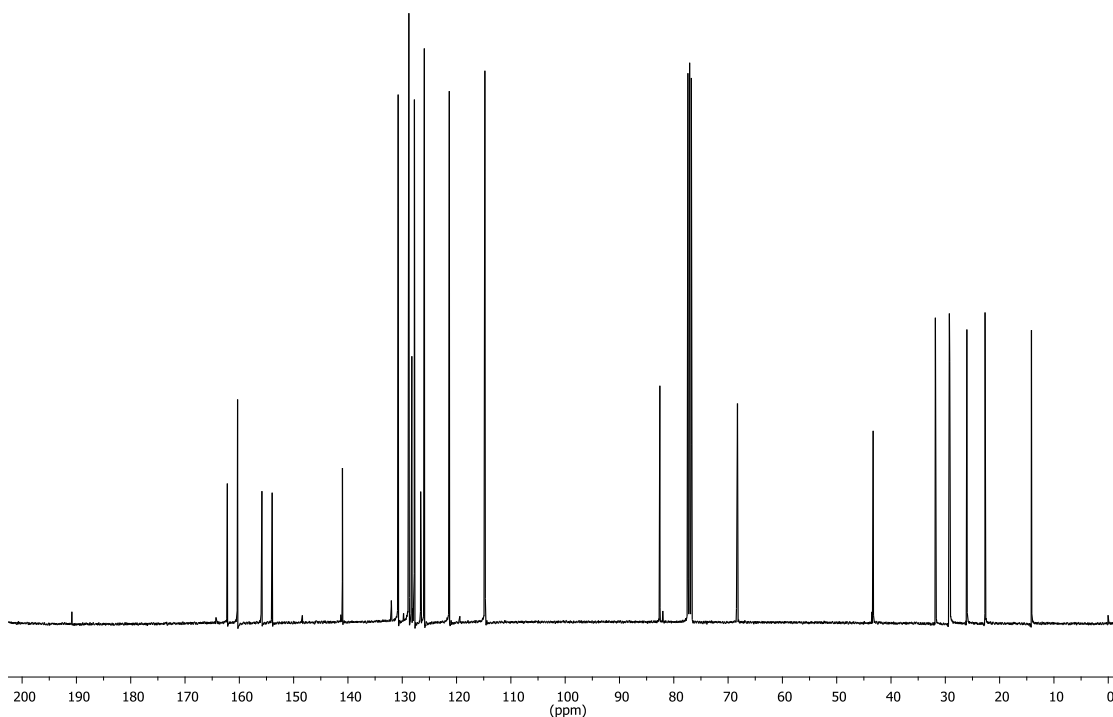
Anexo 82. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8f6**.



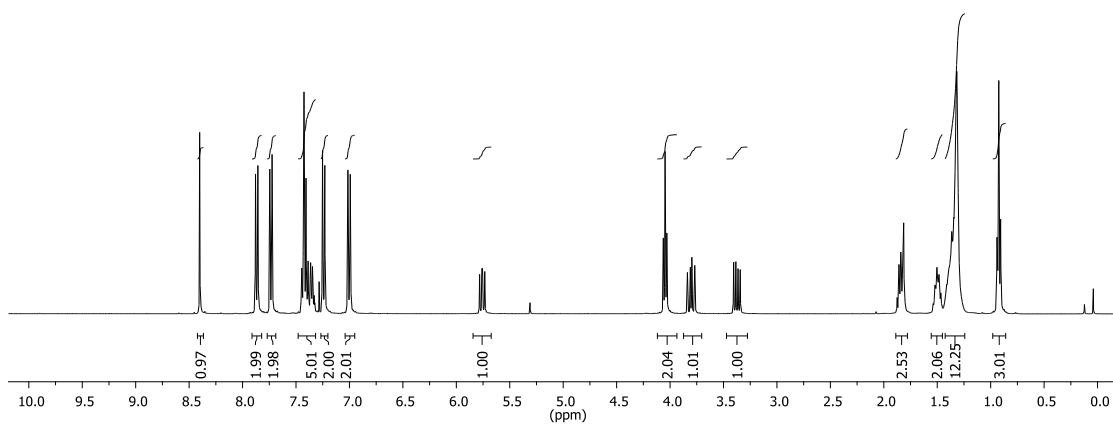
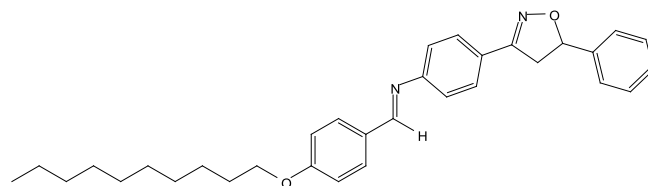
Anexo 83. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8f6**.



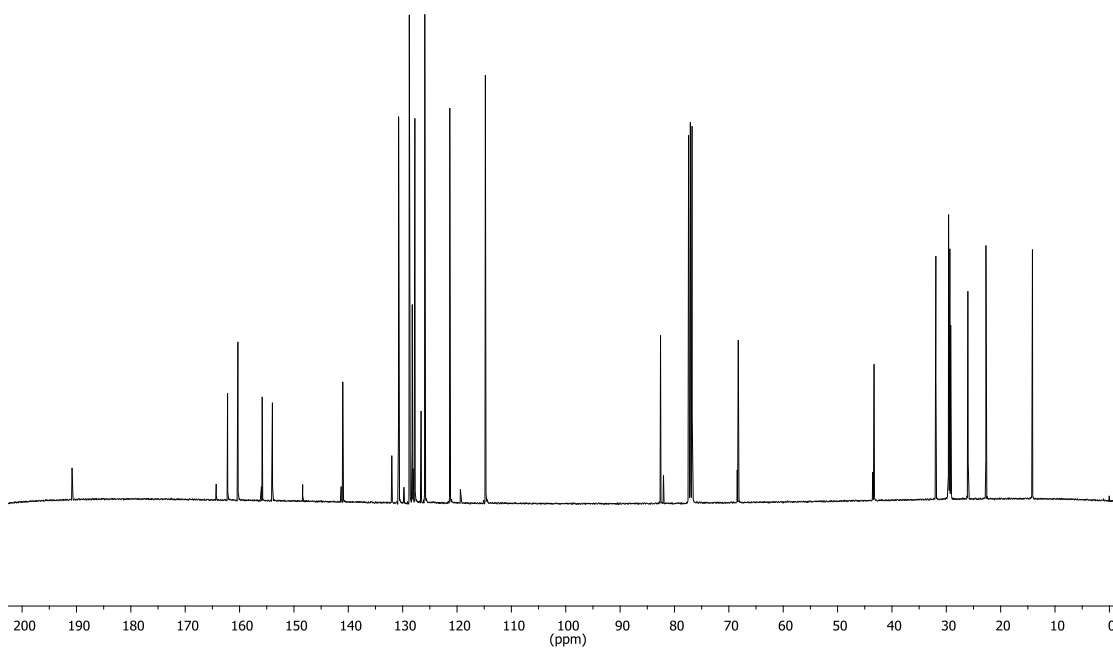
Anexo 84. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8f8**.



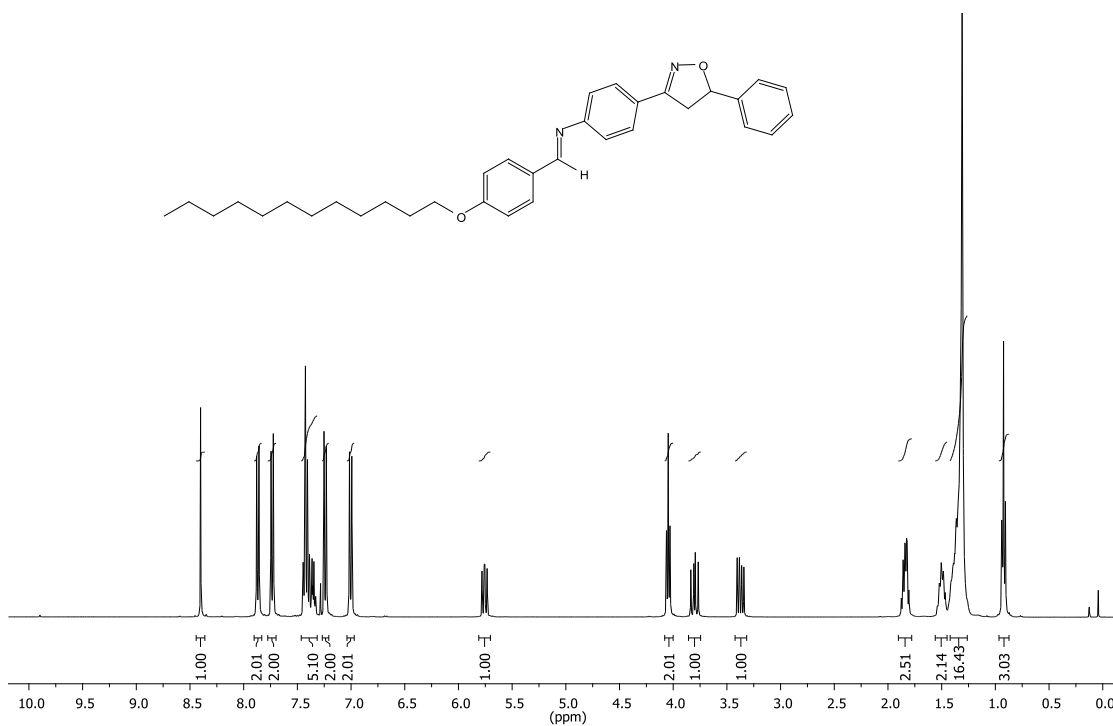
Anexo 85. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8f8**.



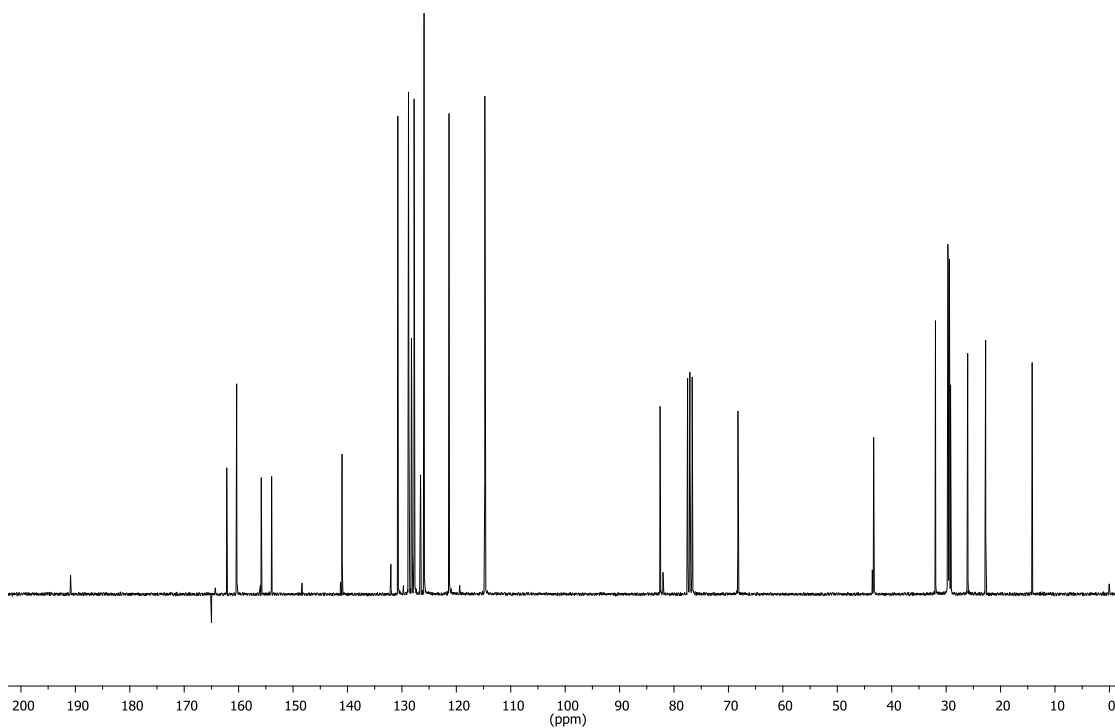
Anexo 86. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8f10**.



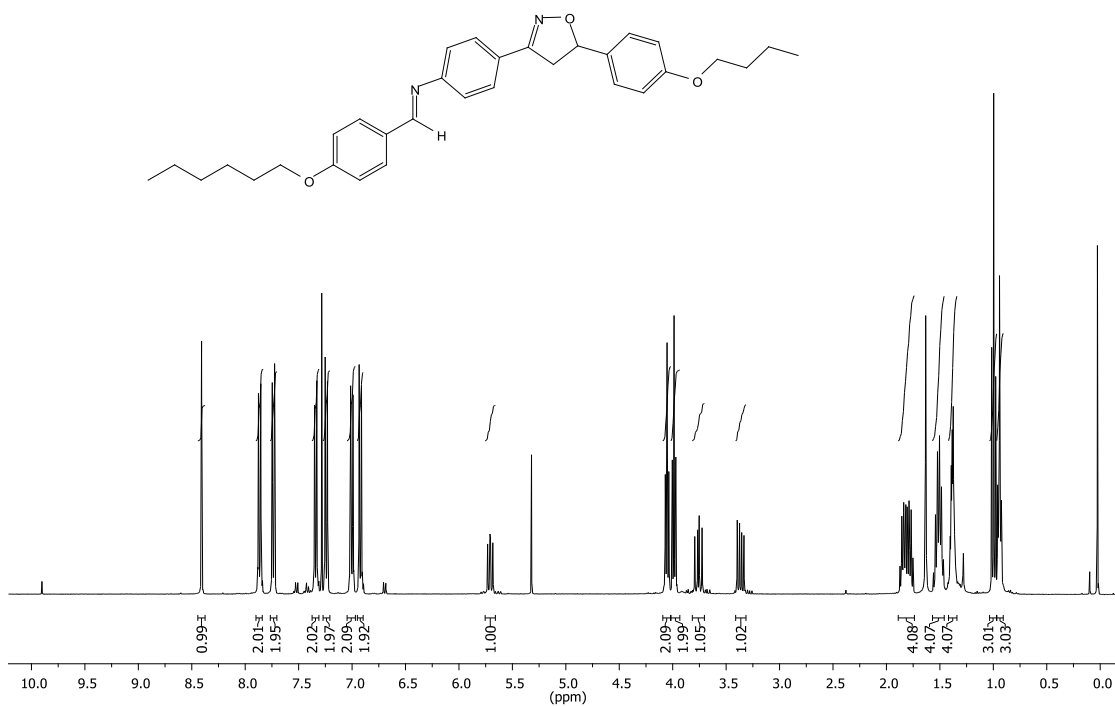
Anexo 87. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8f10**.



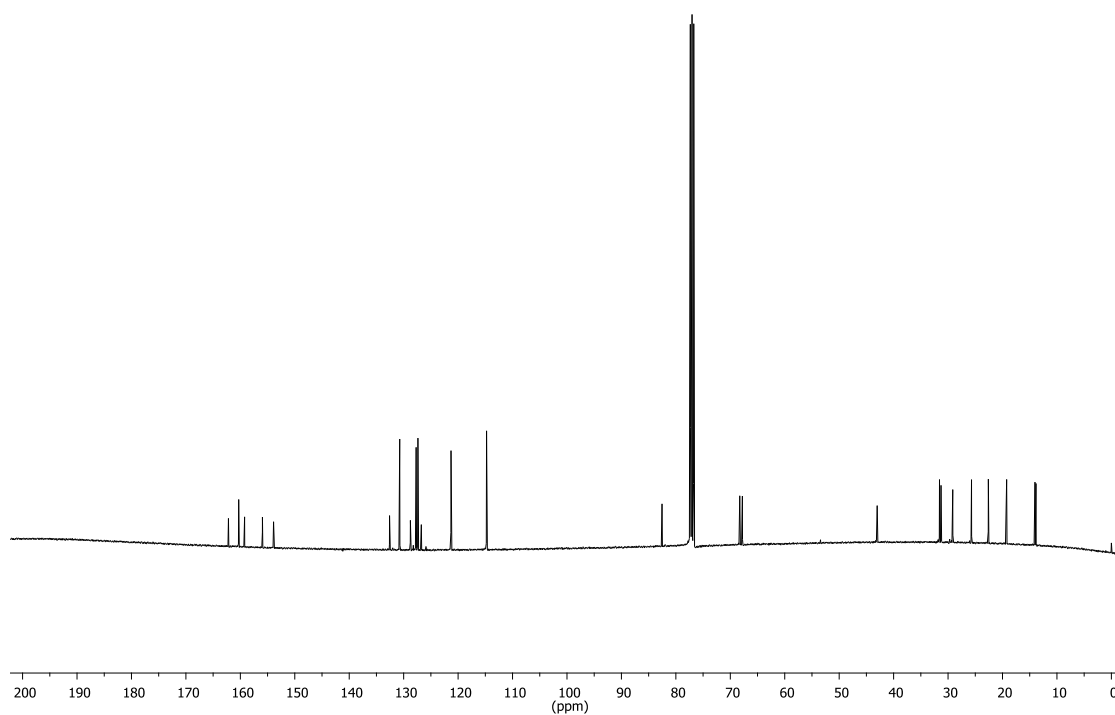
Anexo 88. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8f12**.



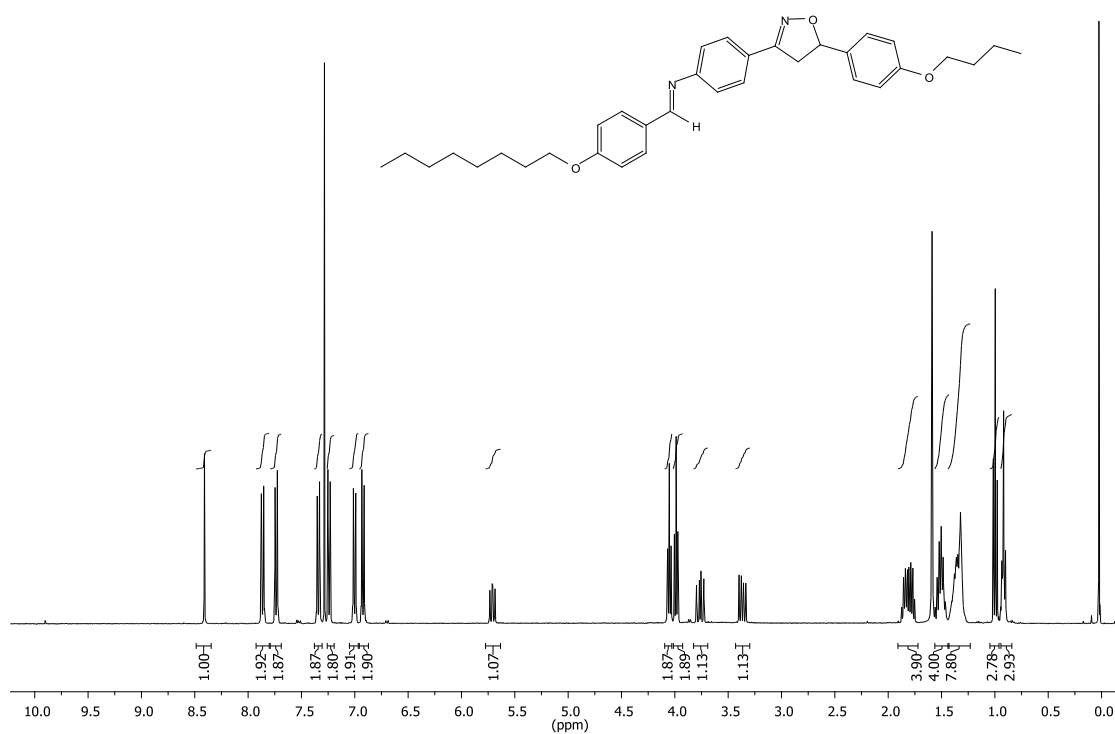
Anexo 89. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8f12**.



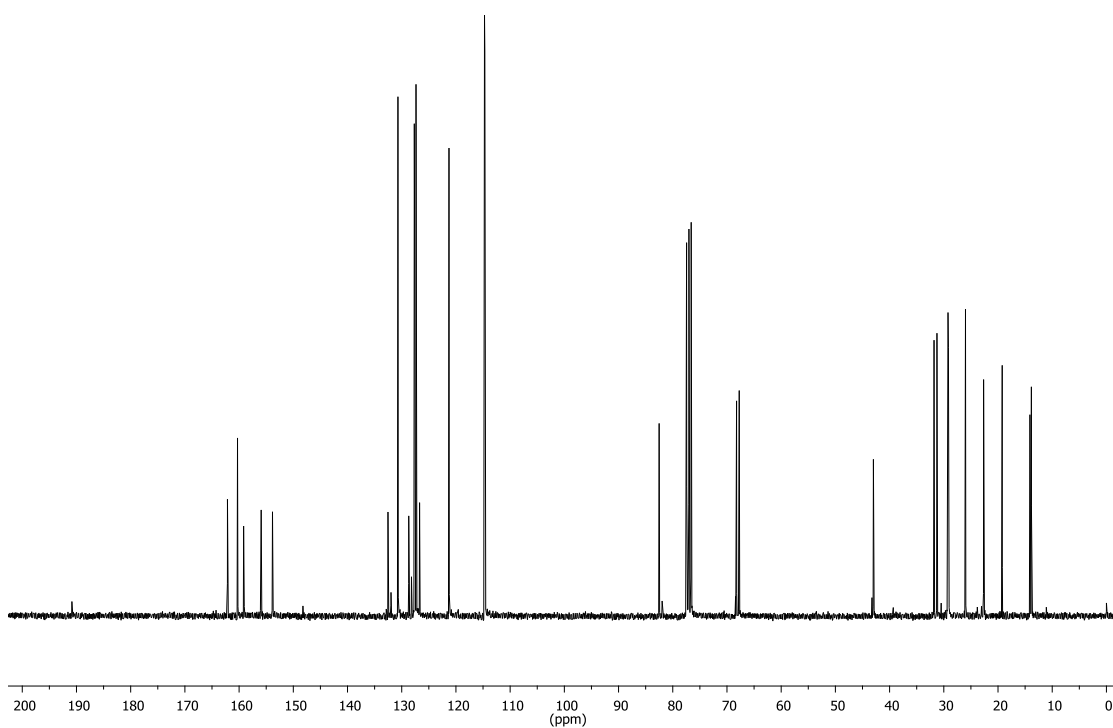
Anexo 90. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8h6**.



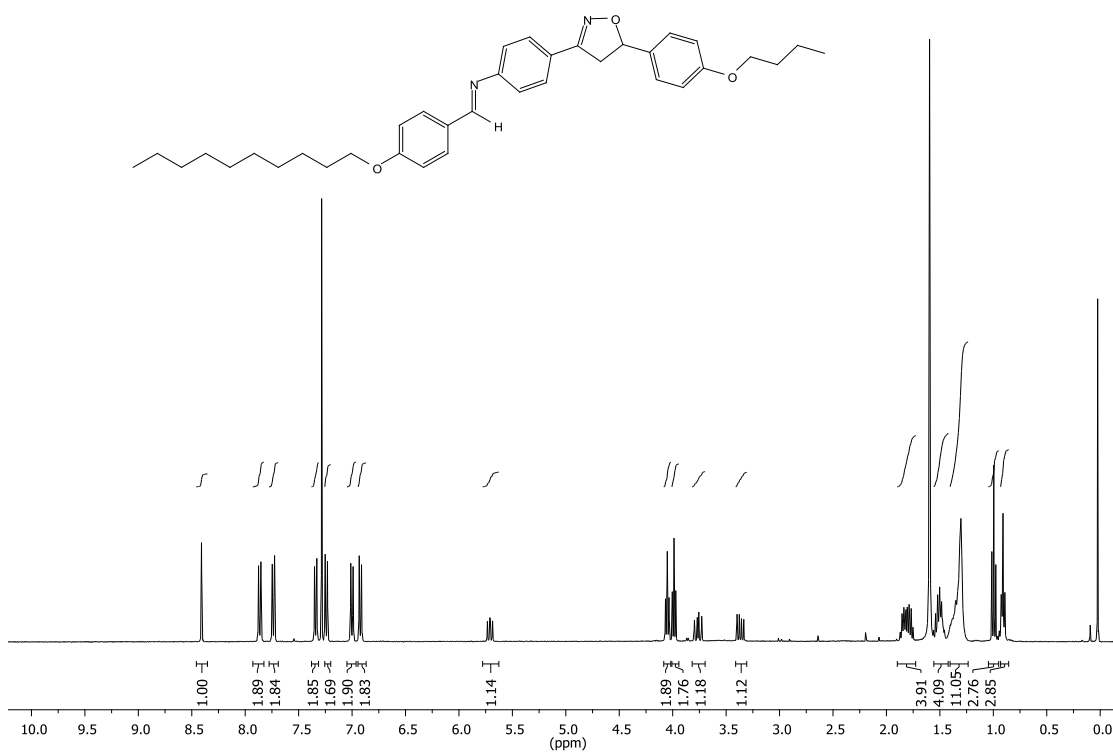
Anexo 91. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8h6**.



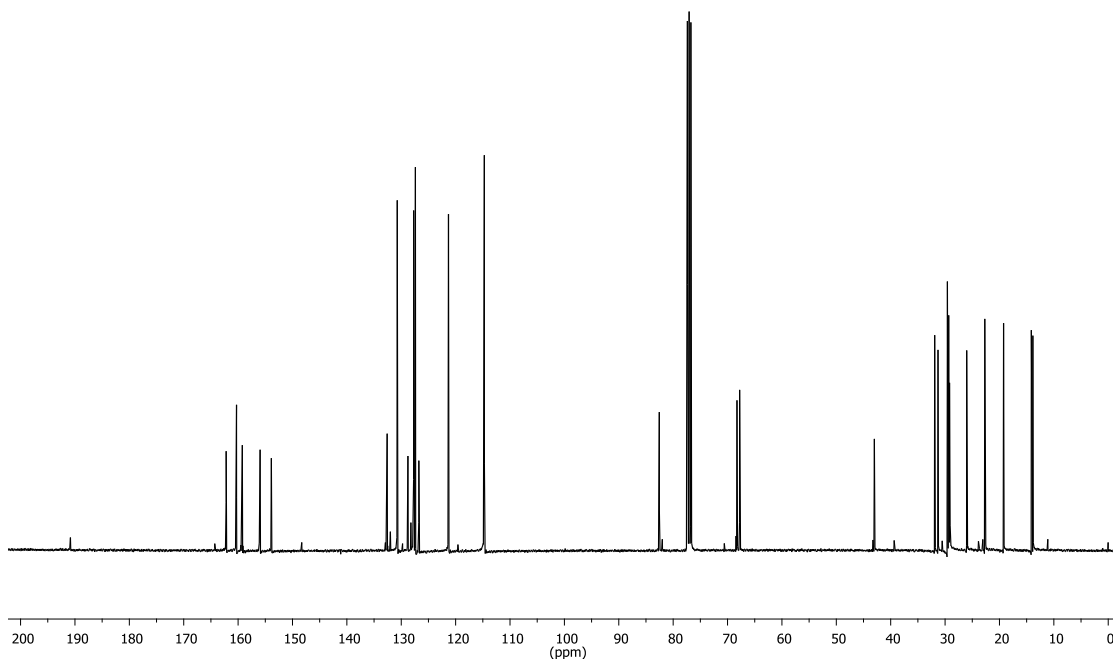
Anexo 92. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8h8**.



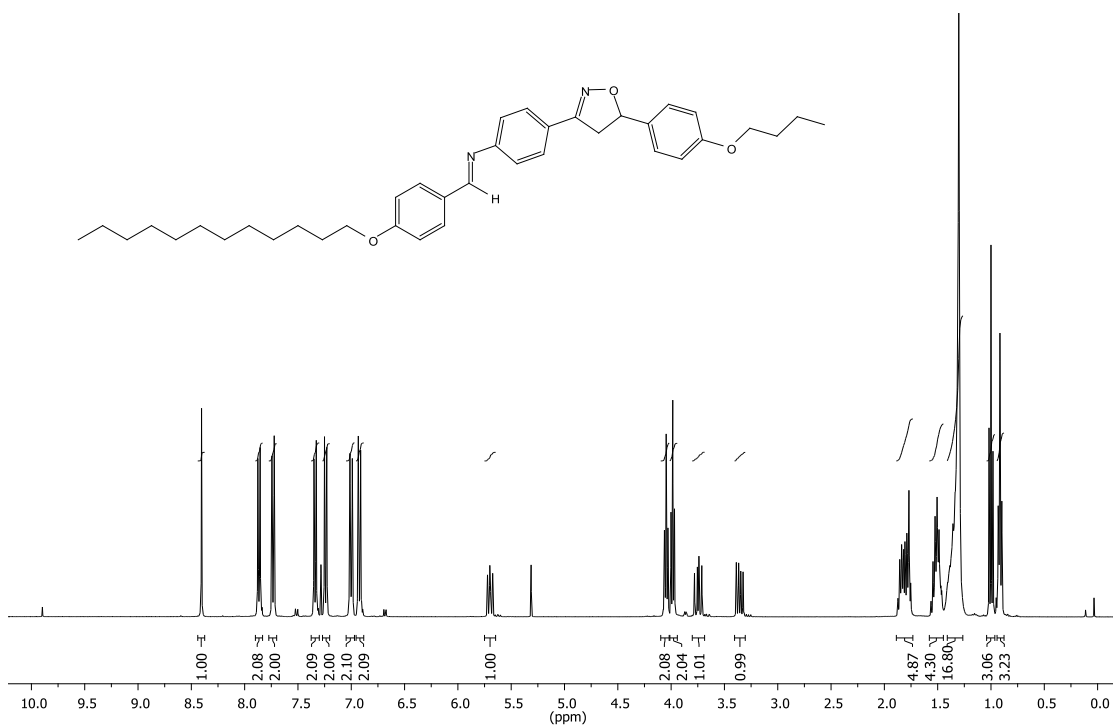
Anexo 93. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto 8h8.



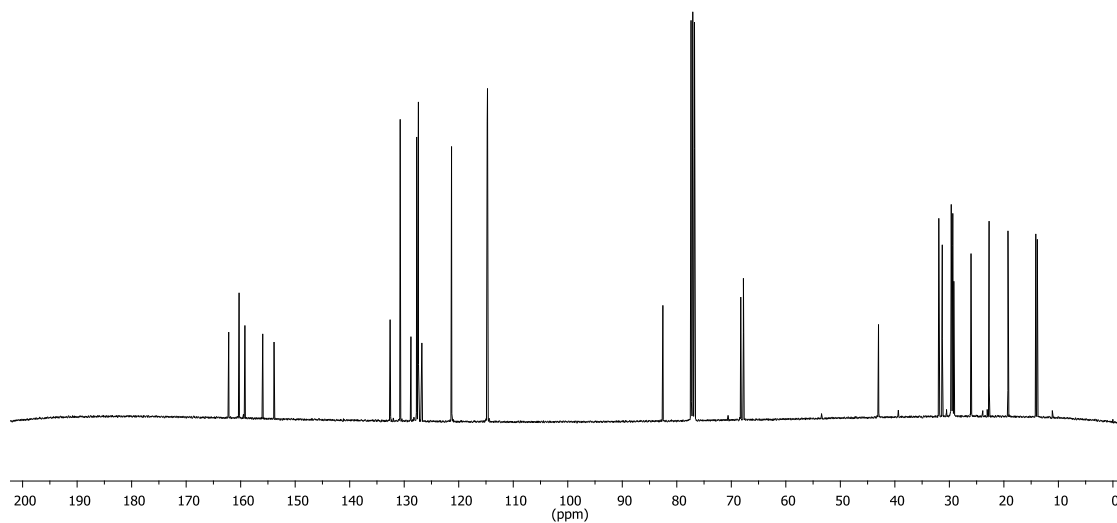
Anexo 94. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto 8h10.



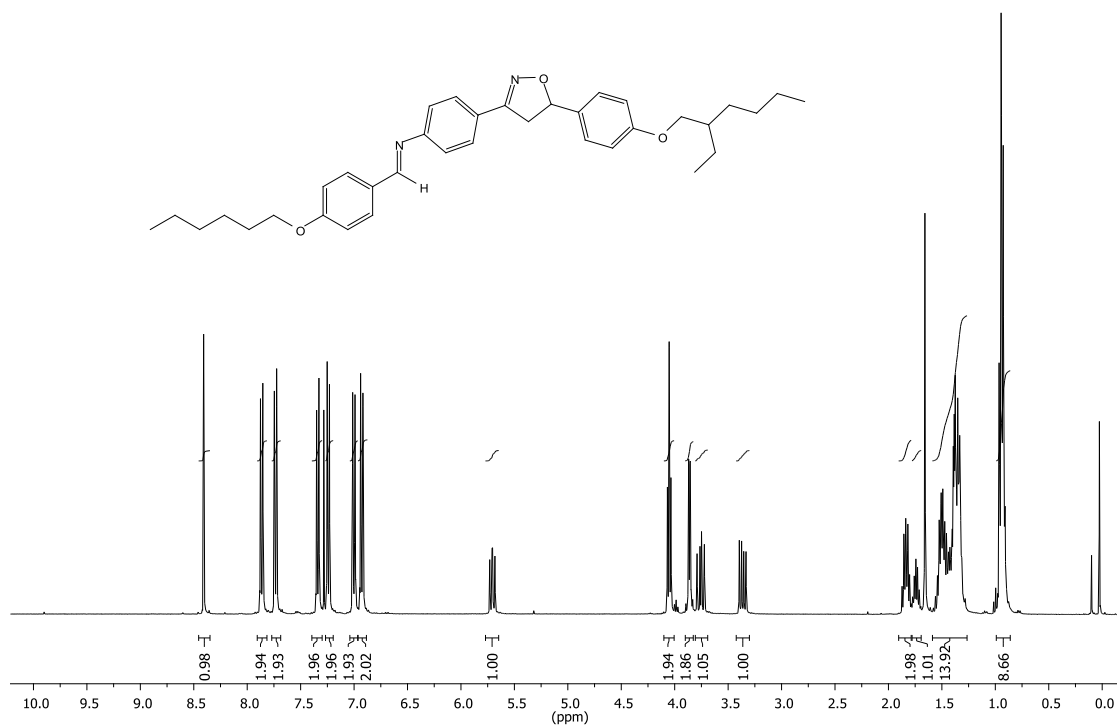
Anexo 95. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8h10**.



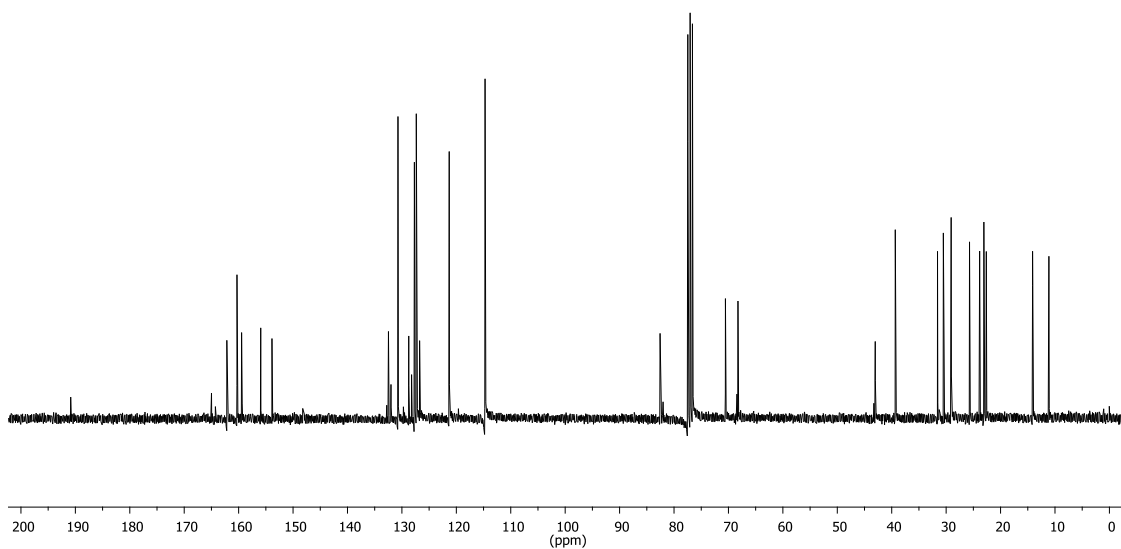
Anexo 96. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8h12**.



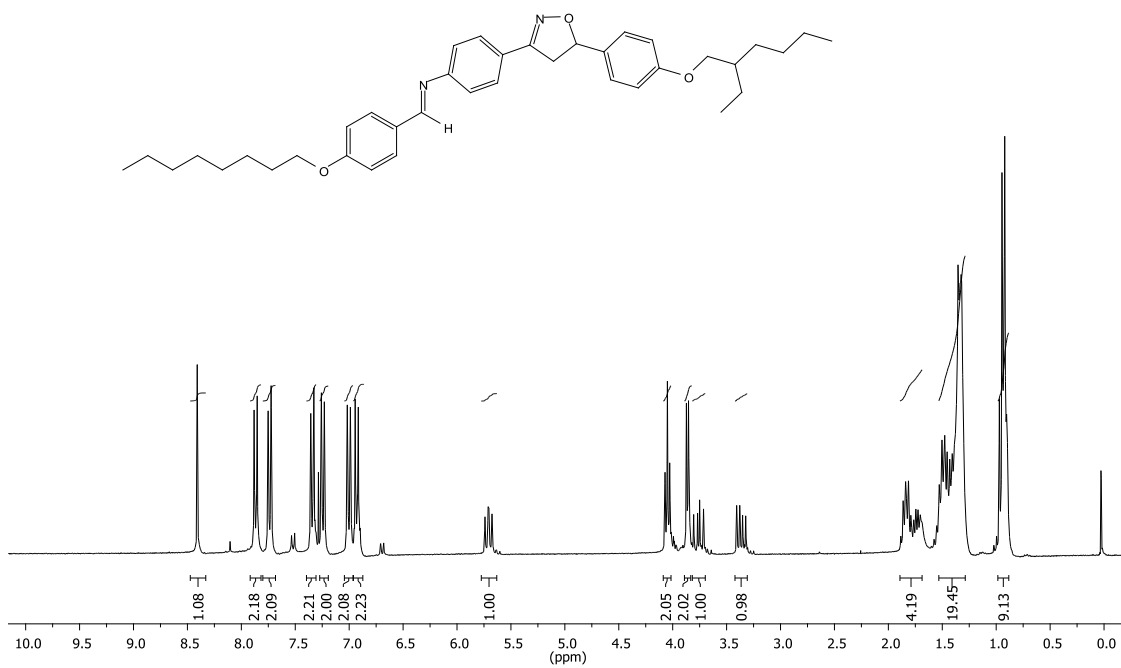
Anexo 97. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8h12**.



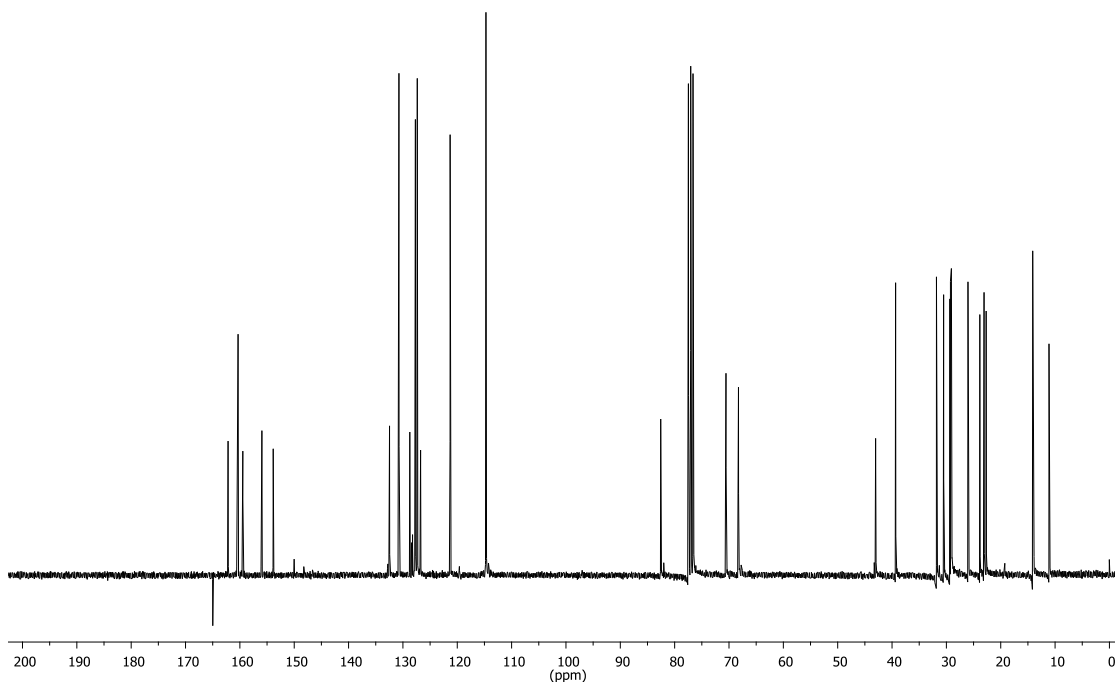
Anexo 98. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8i6**.



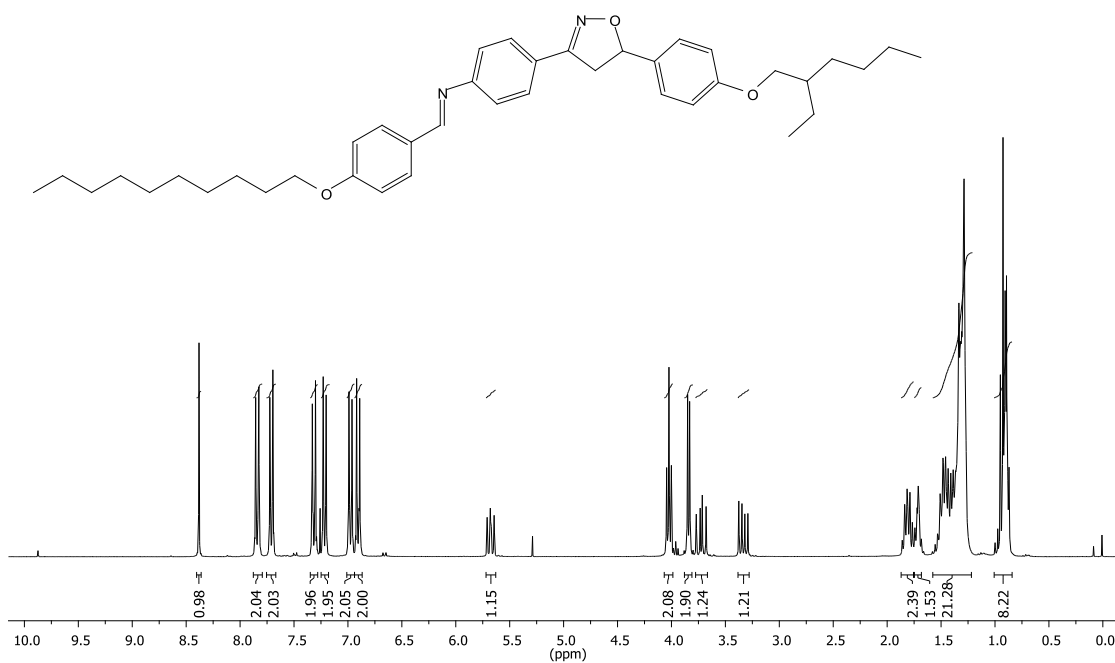
Anexo 99. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8i6**.



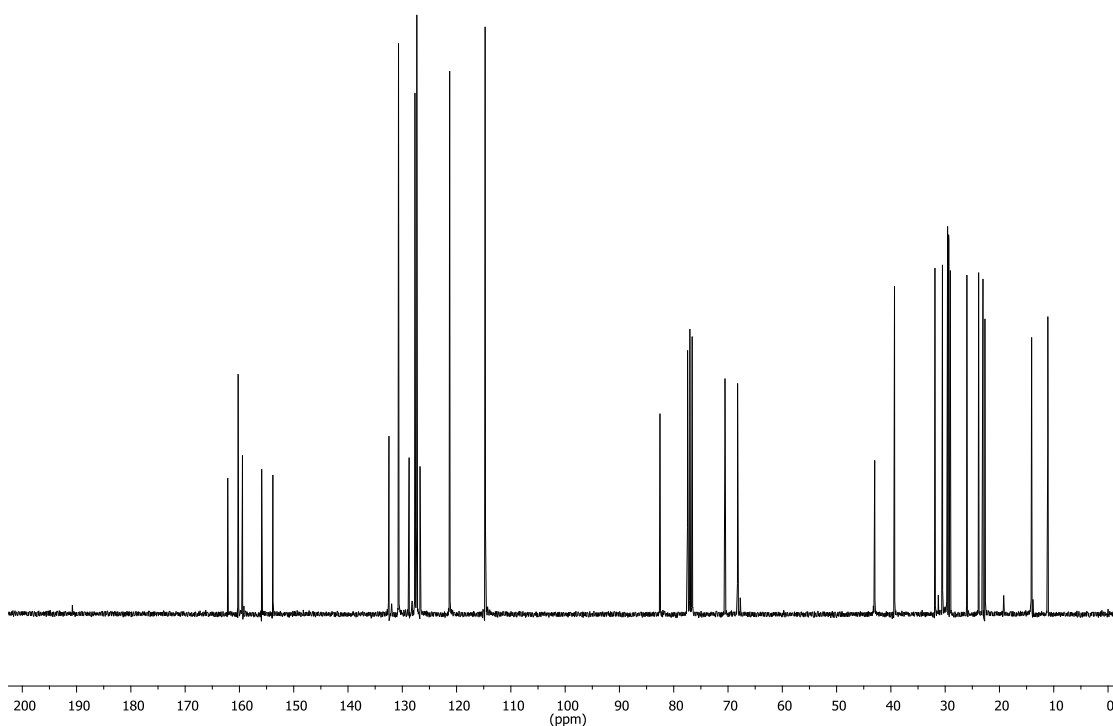
Anexo 100. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **8i8**.



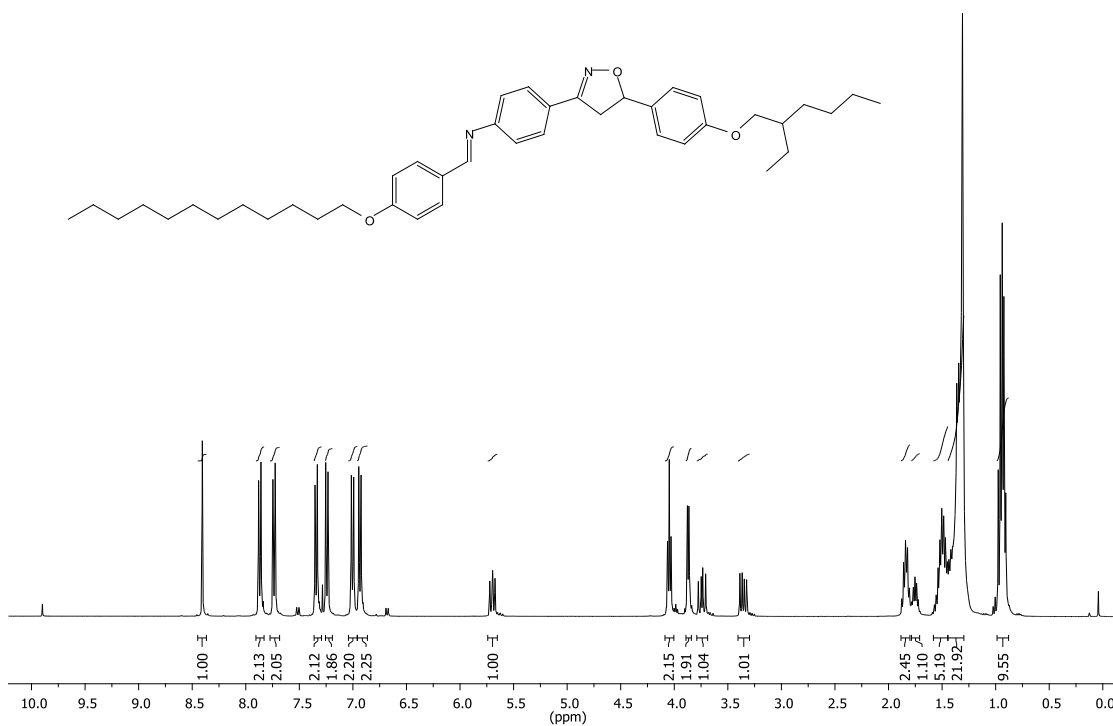
Anexo 101. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8i8**.



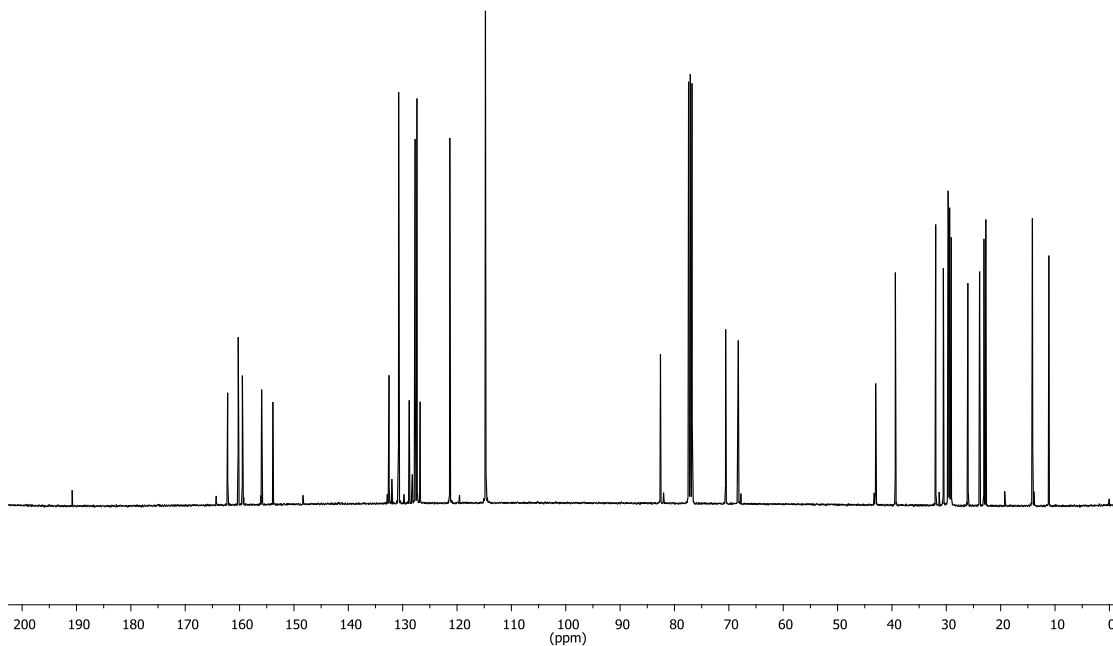
Anexo 102. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **8i10**.



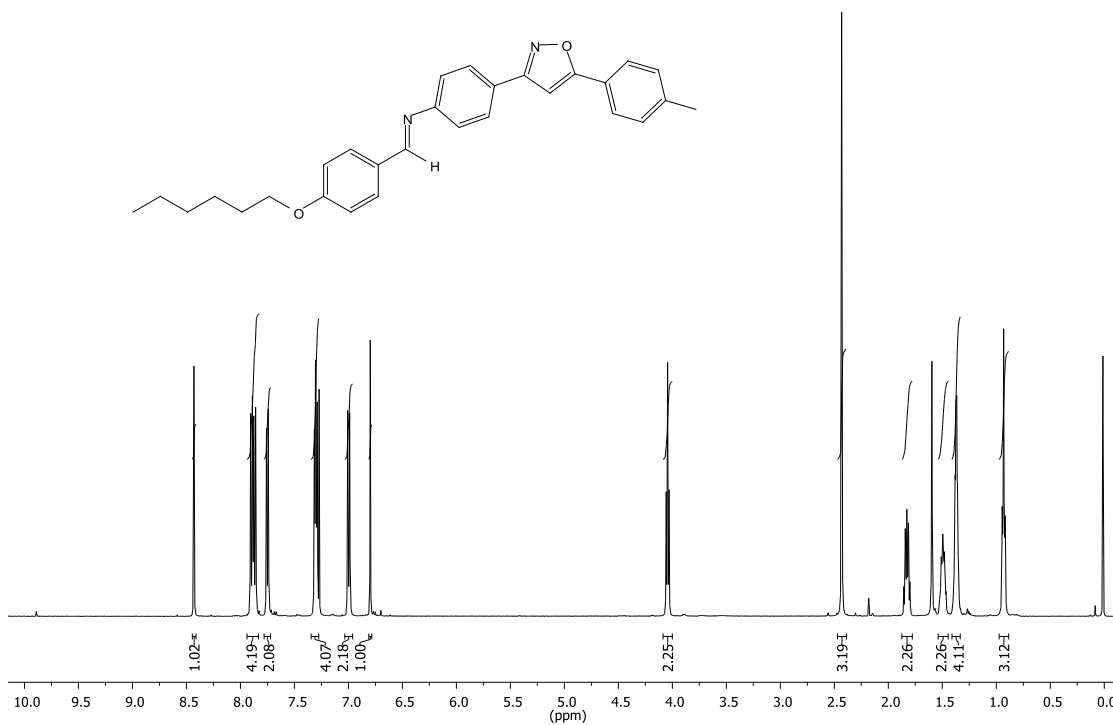
Anexo 103. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8i10**.



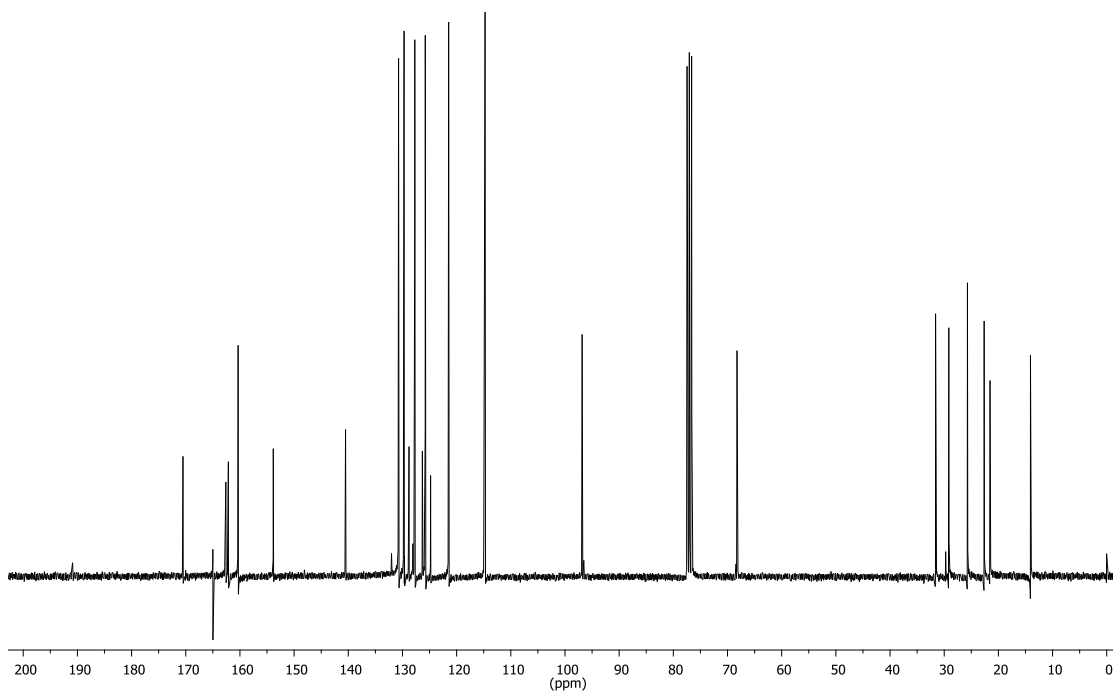
Anexo 104. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **8i12**.



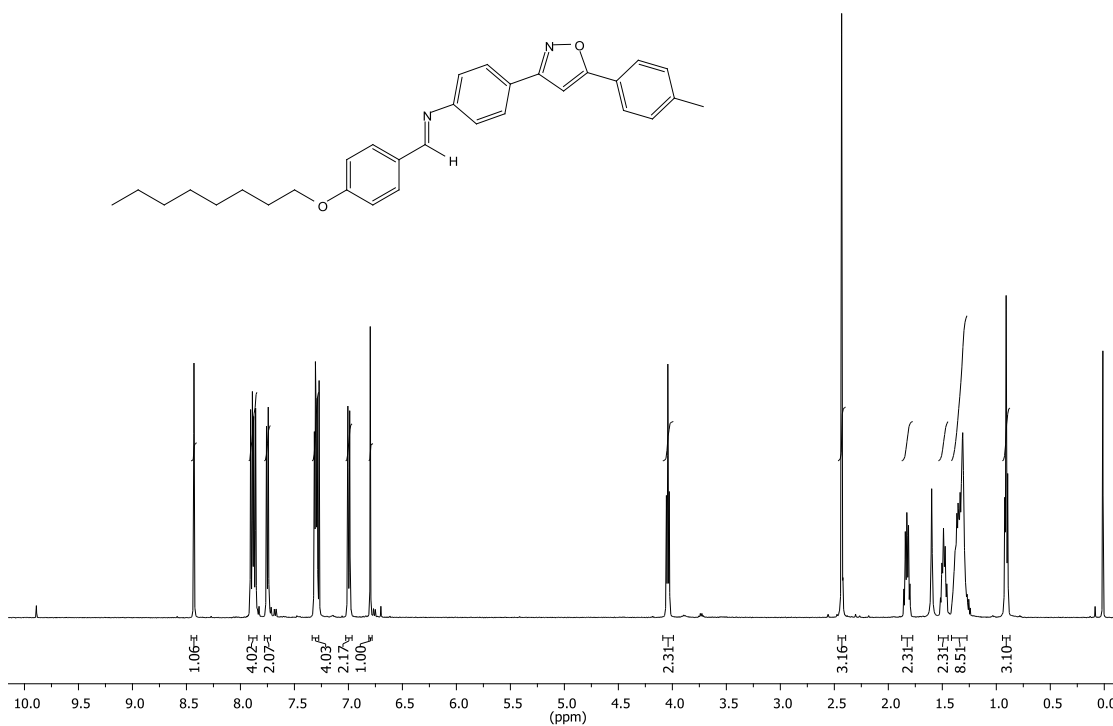
Anexo 105. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do composto **8i12**.



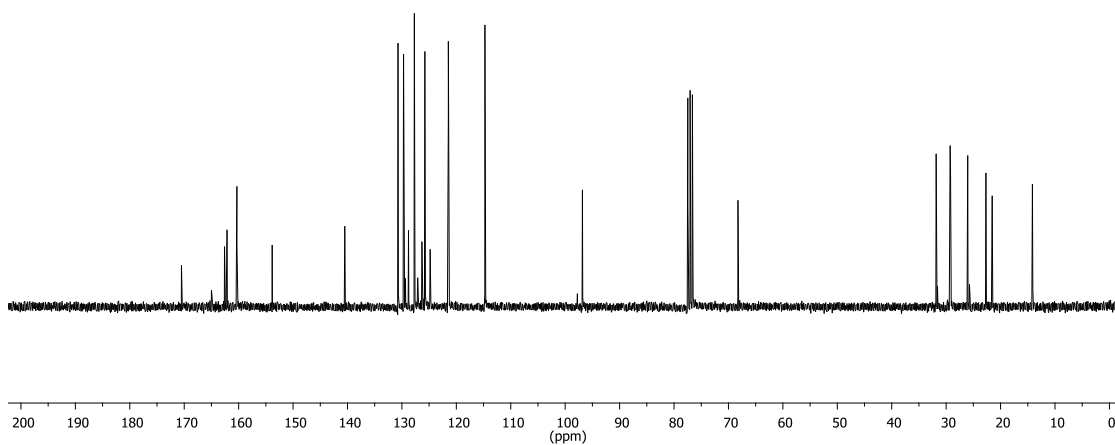
Anexo 106. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto **8c'6**.



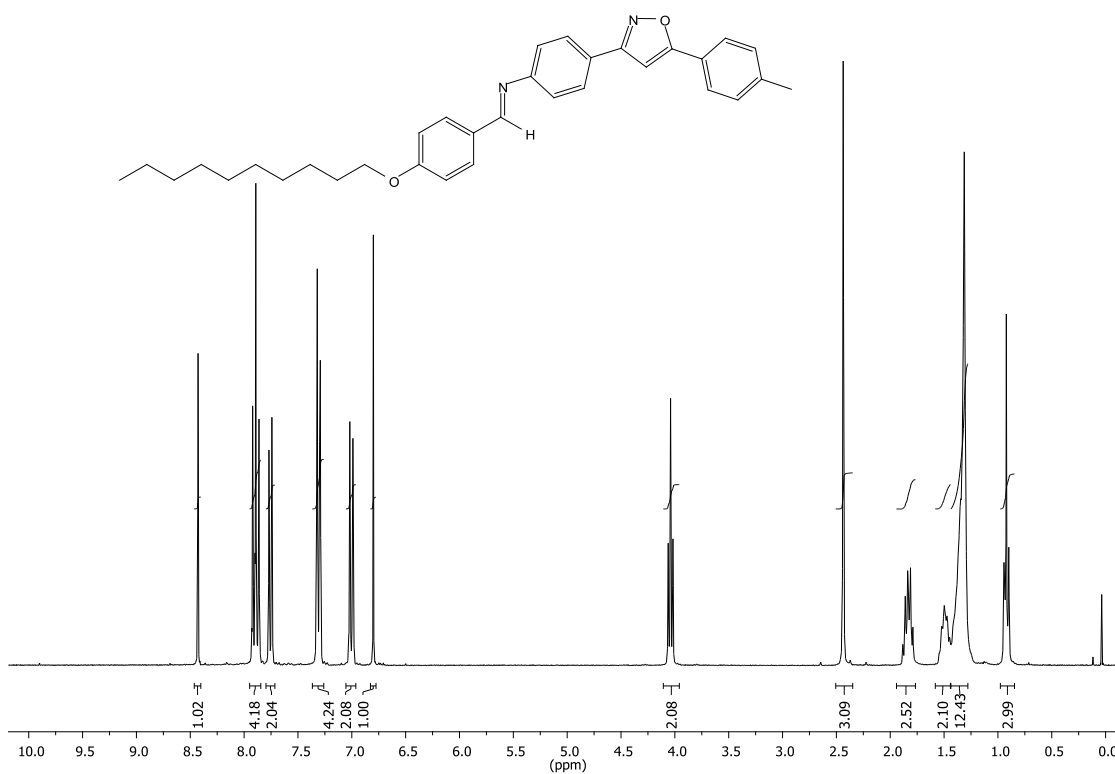
Anexo 107. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8c'6**.



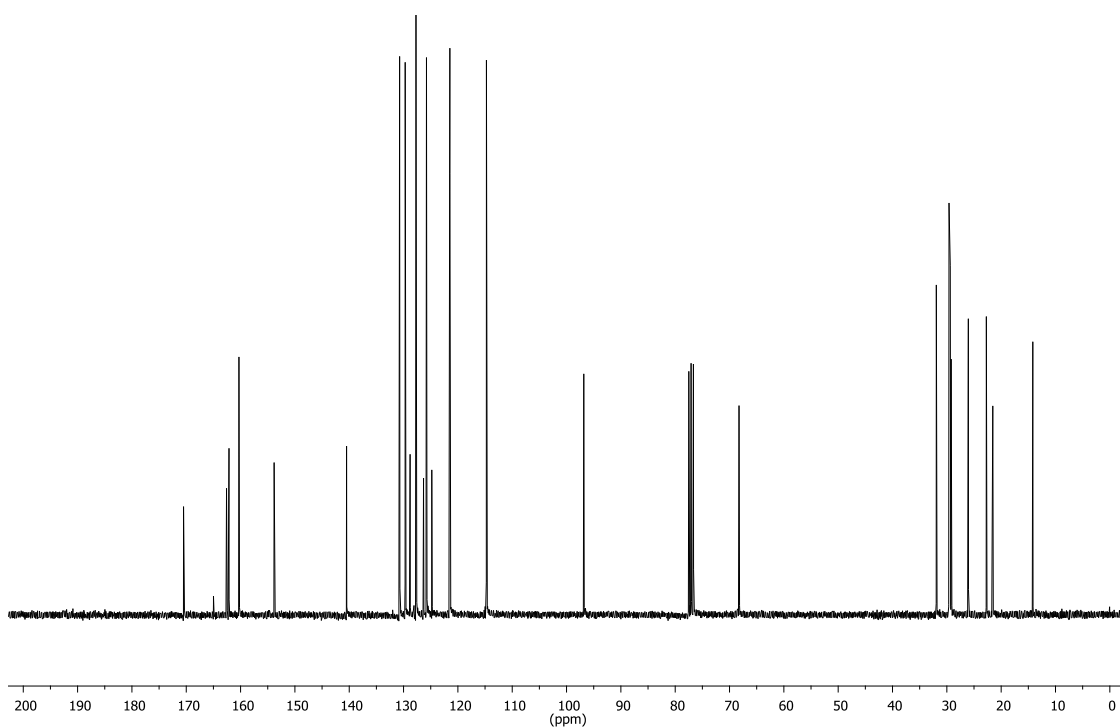
Anexo 108. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto **8c'8**.



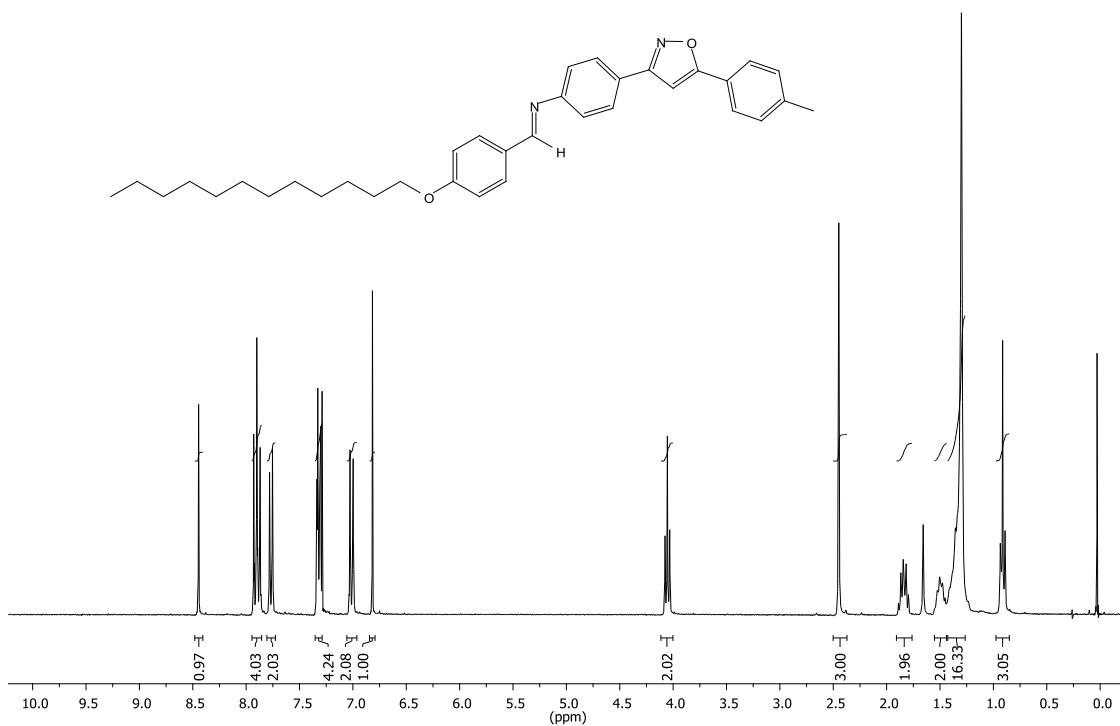
Anexo 109. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8c'8**.



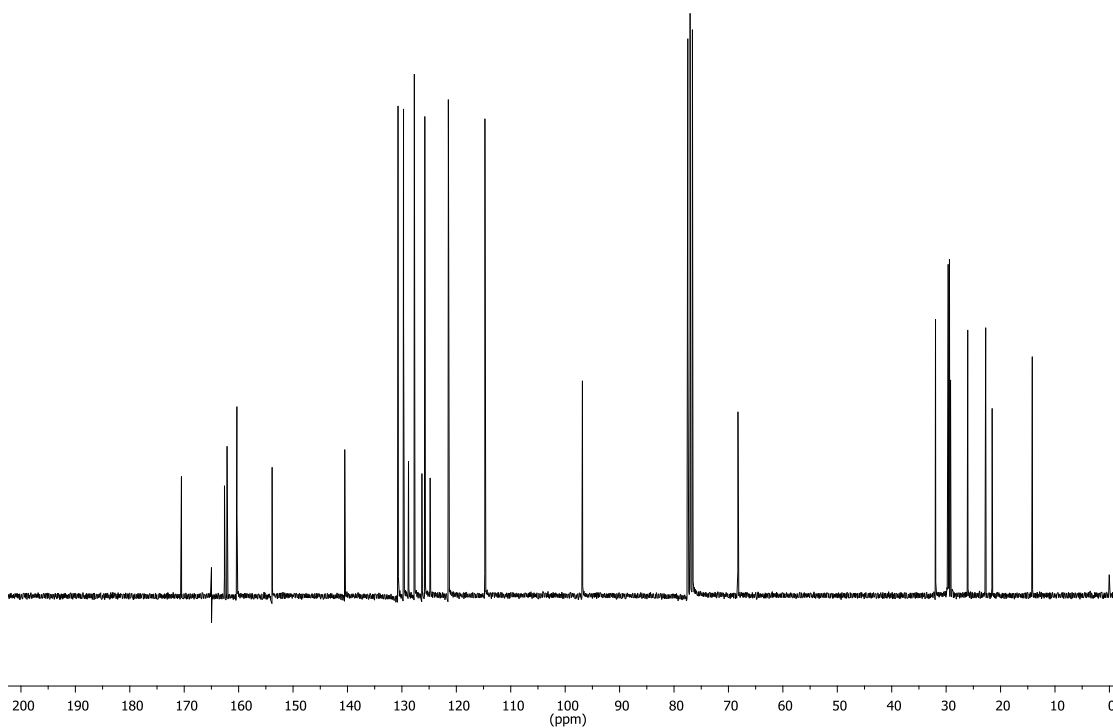
Anexo 110. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **8c'10**.



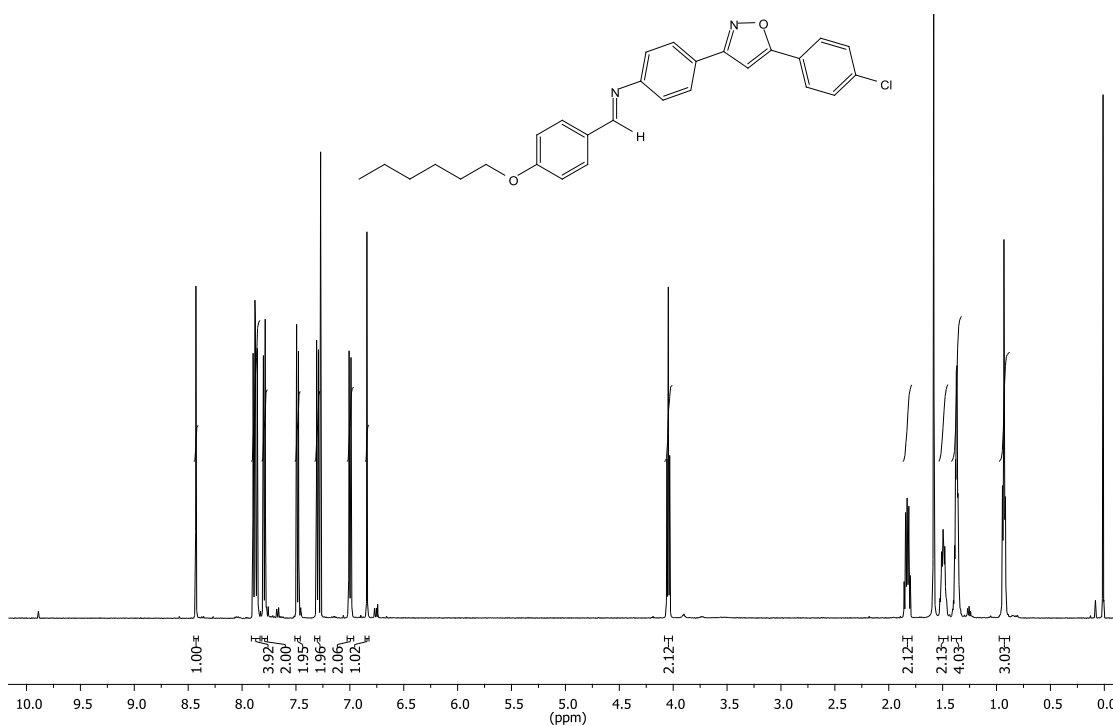
Anexo 111. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8c'10**.



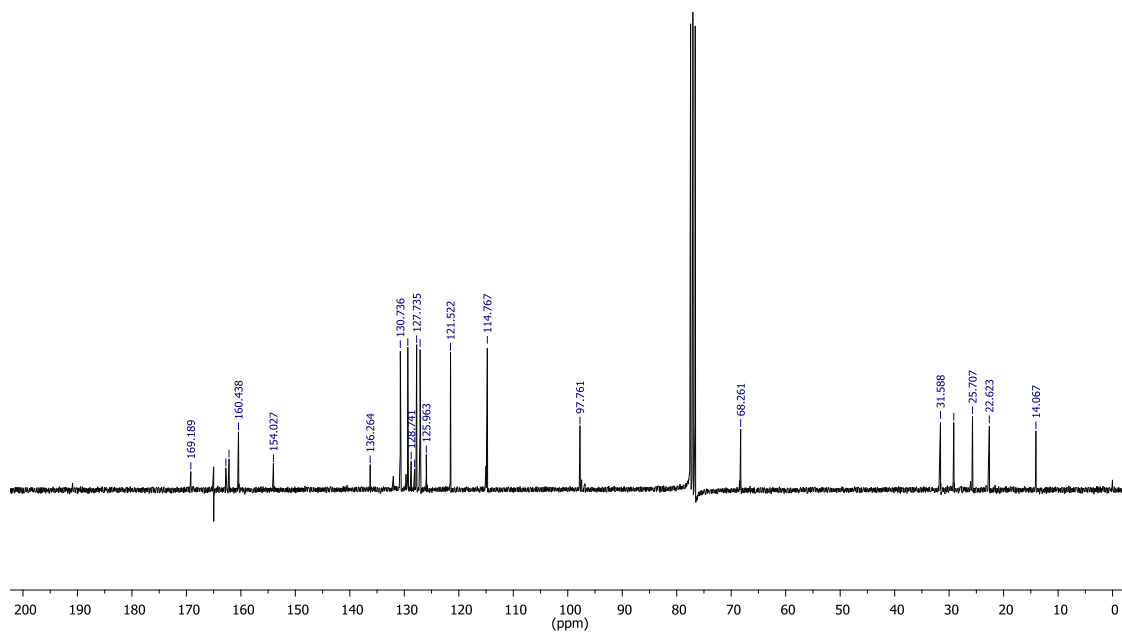
Anexo 112. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **8c'12**.



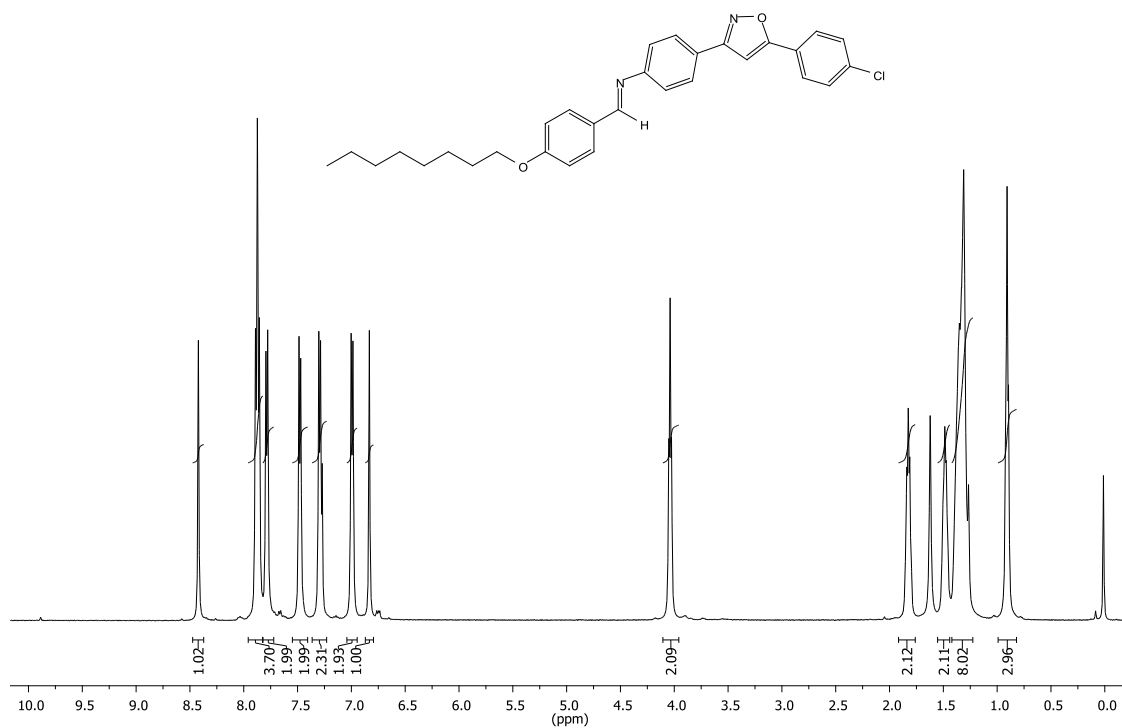
Anexo 113. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8c'12**.



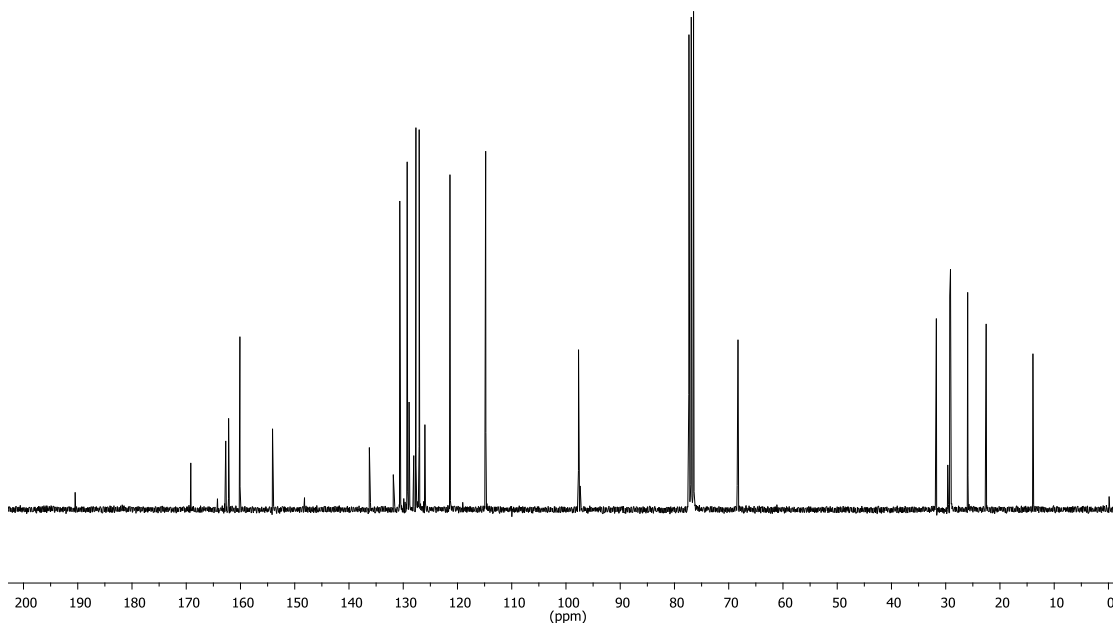
Anexo 114. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto **8d'6**.



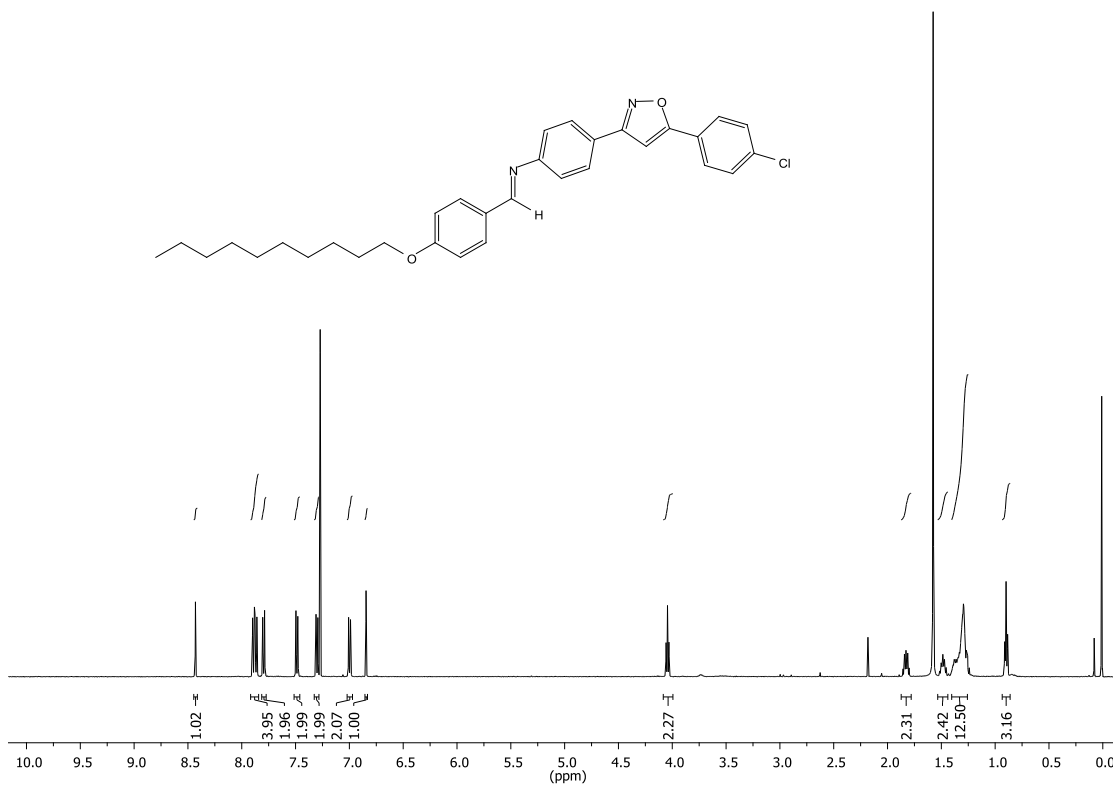
Anexo 115. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8d'6**.



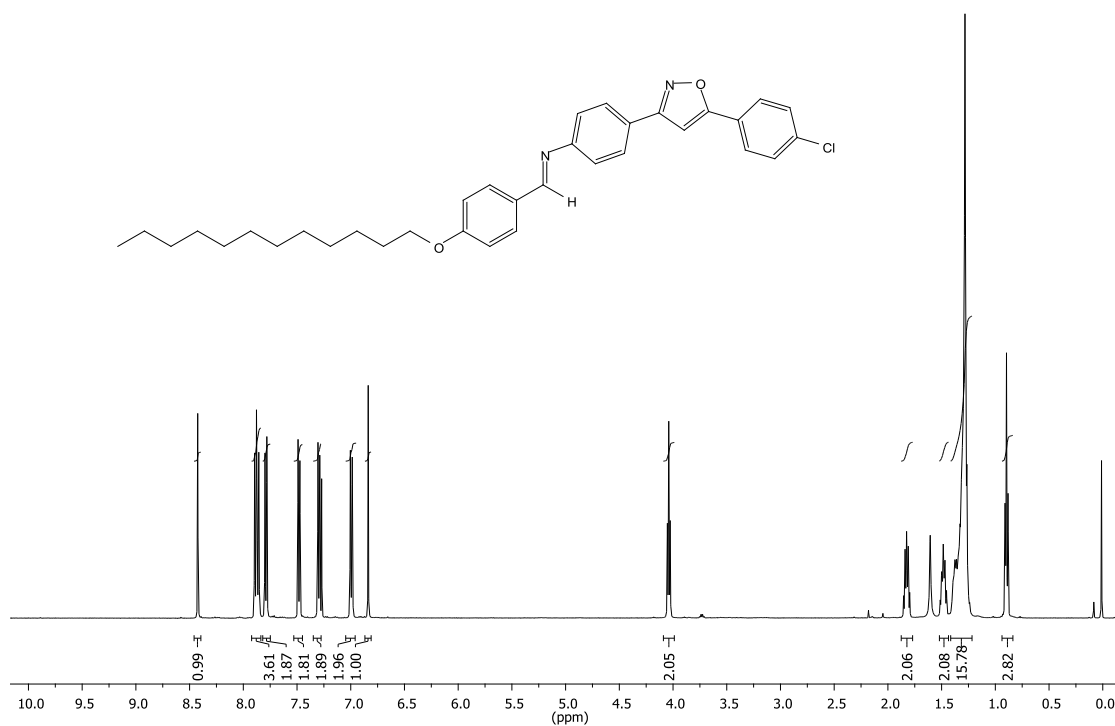
Anexo 116. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto **8d'8**.



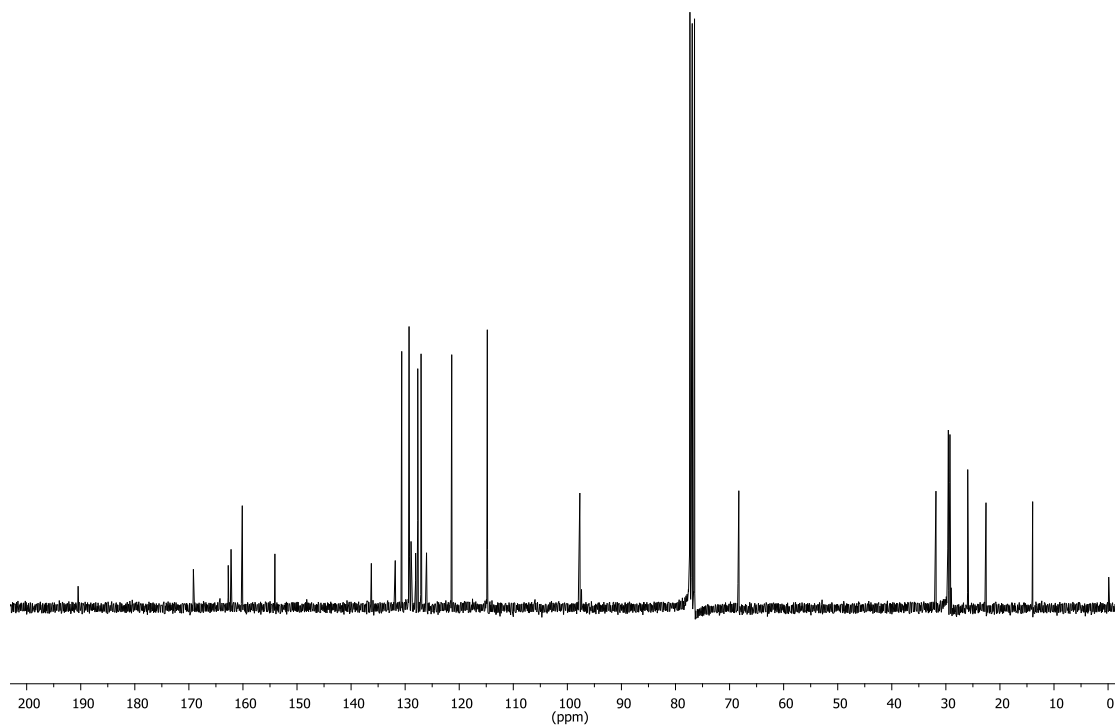
Anexo 117. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8d'8**.



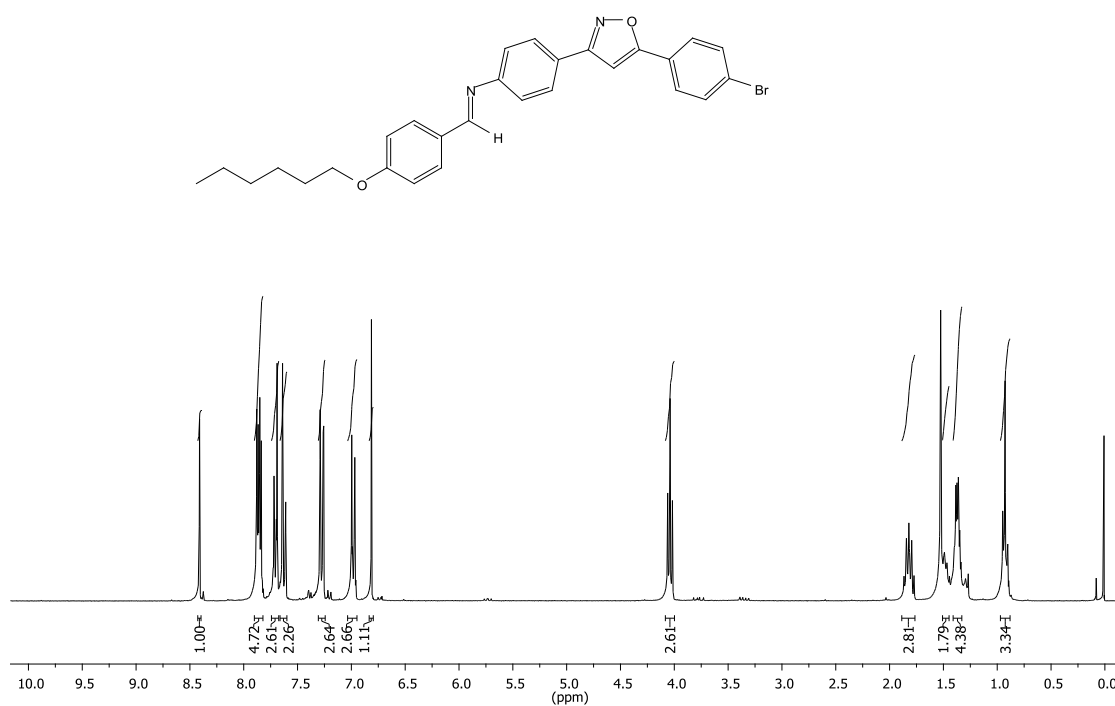
Anexo 118. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto **8d'10**.



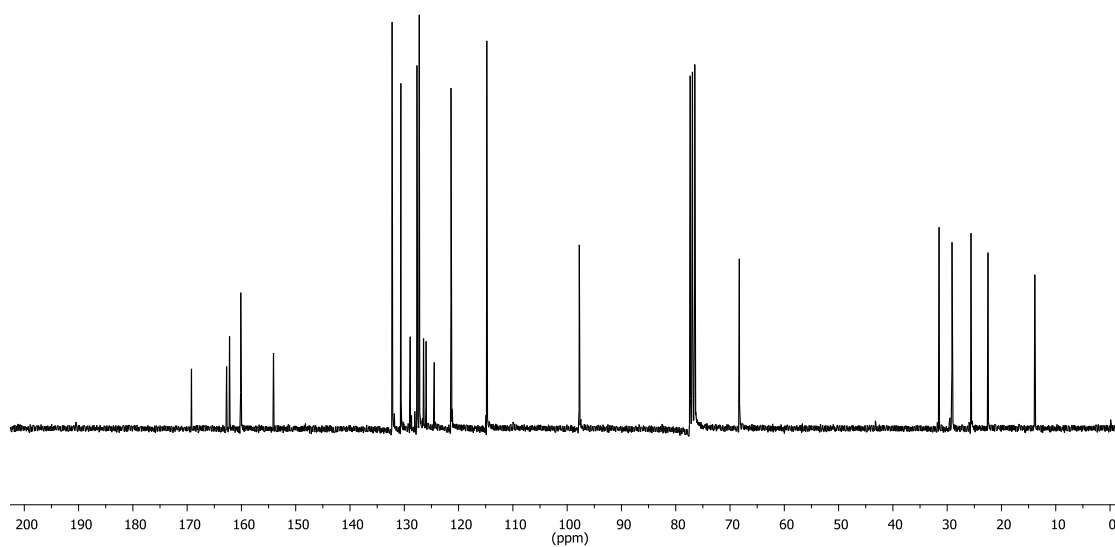
Anexo 119. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz) do composto **8d'12**.



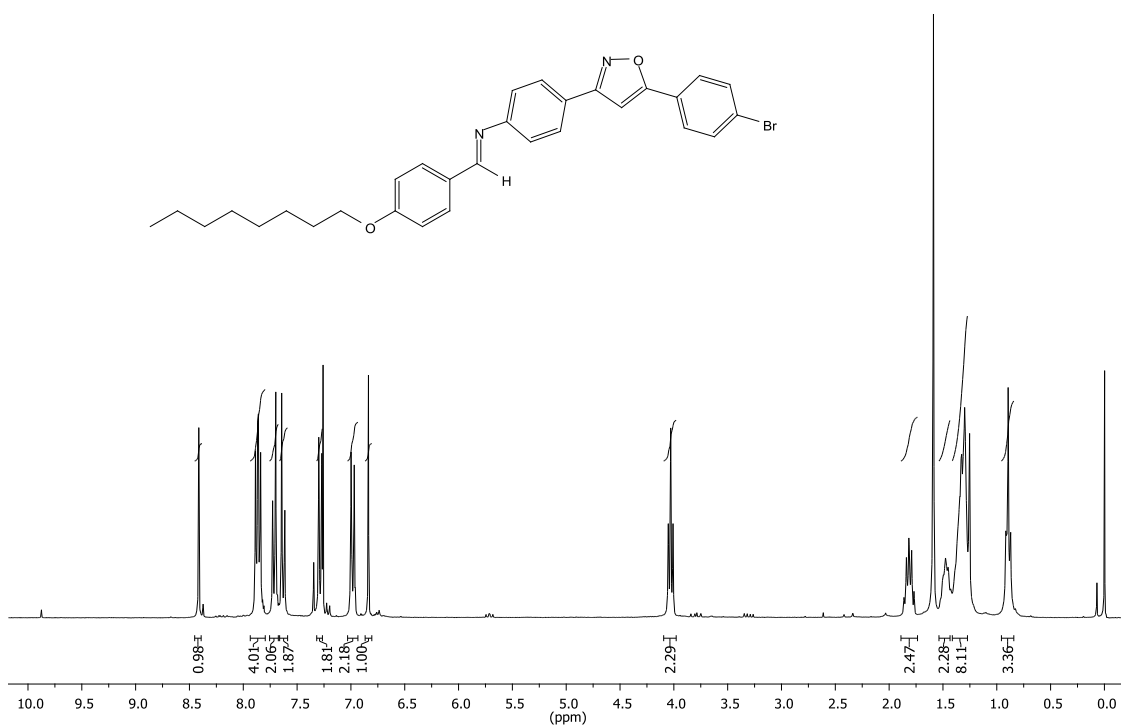
Anexo 120. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) do composto **8d'12**.



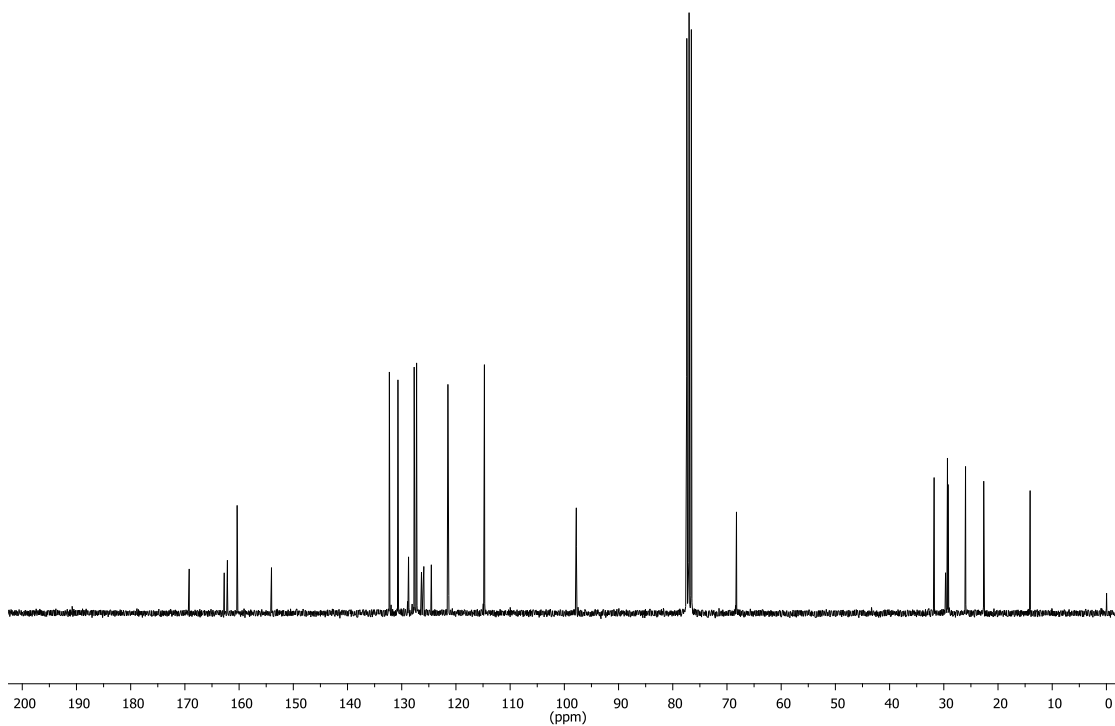
Anexo 121. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **8e'6**.



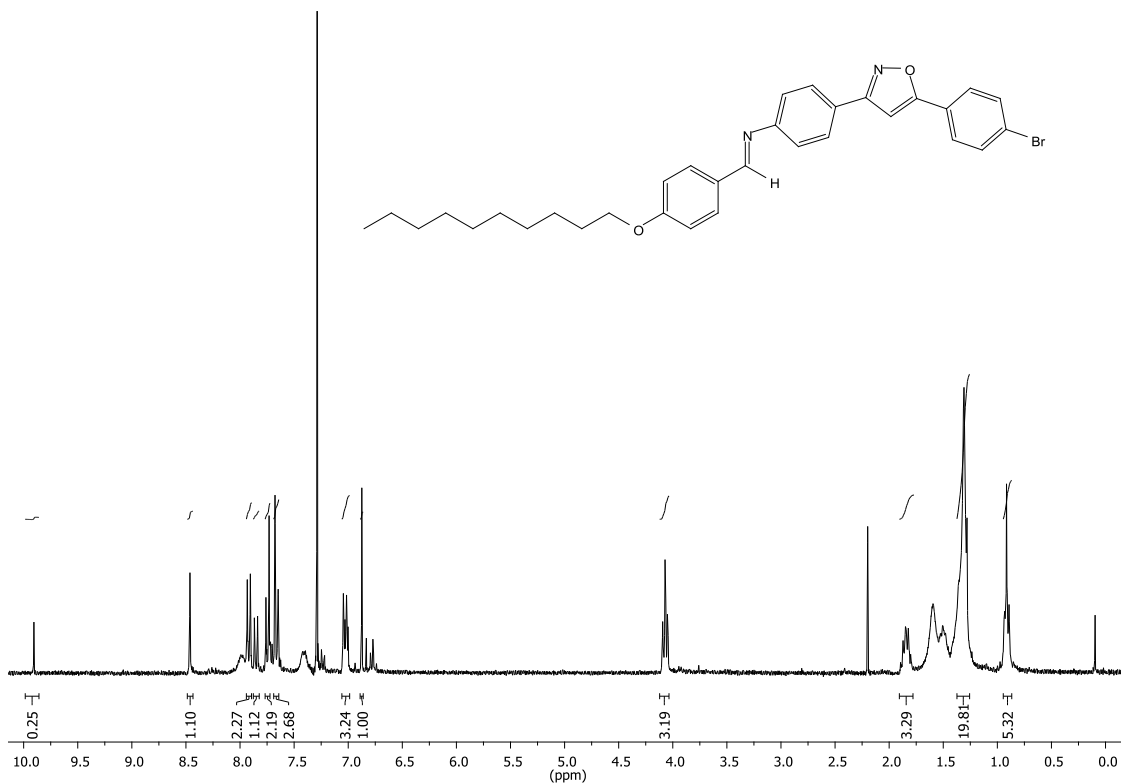
Anexo 122. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) do composto **8e'6**.



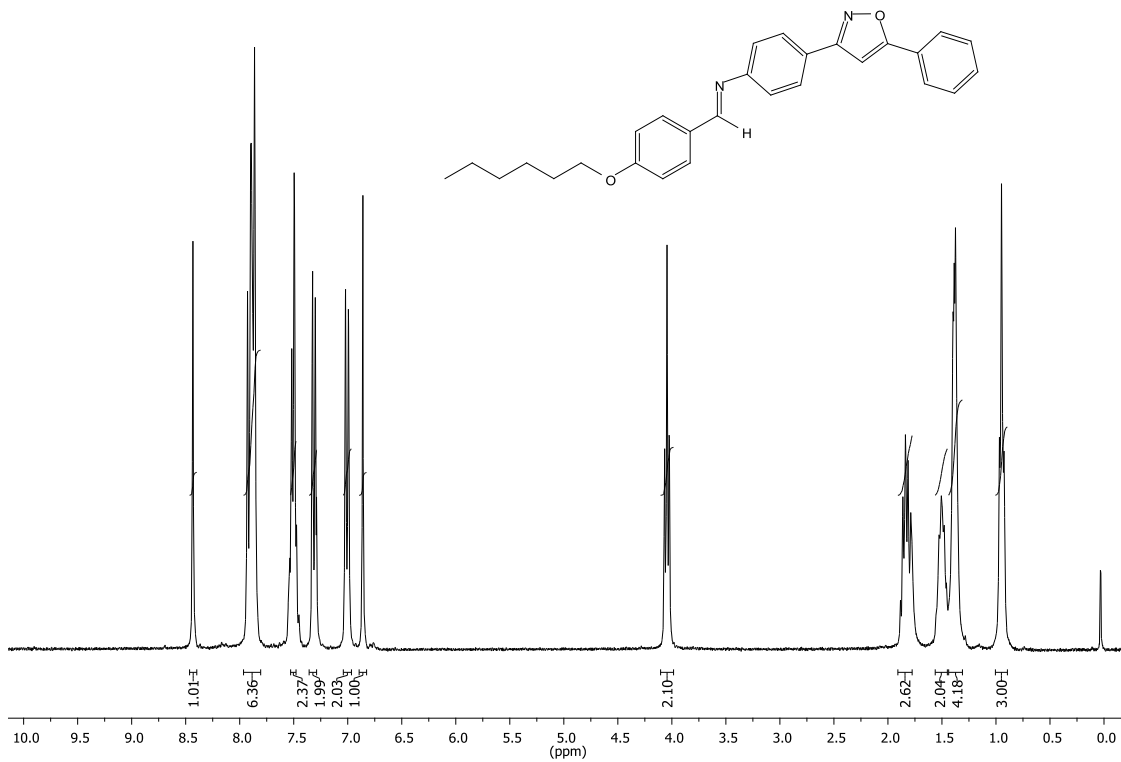
Anexo 123. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **8e'8**.



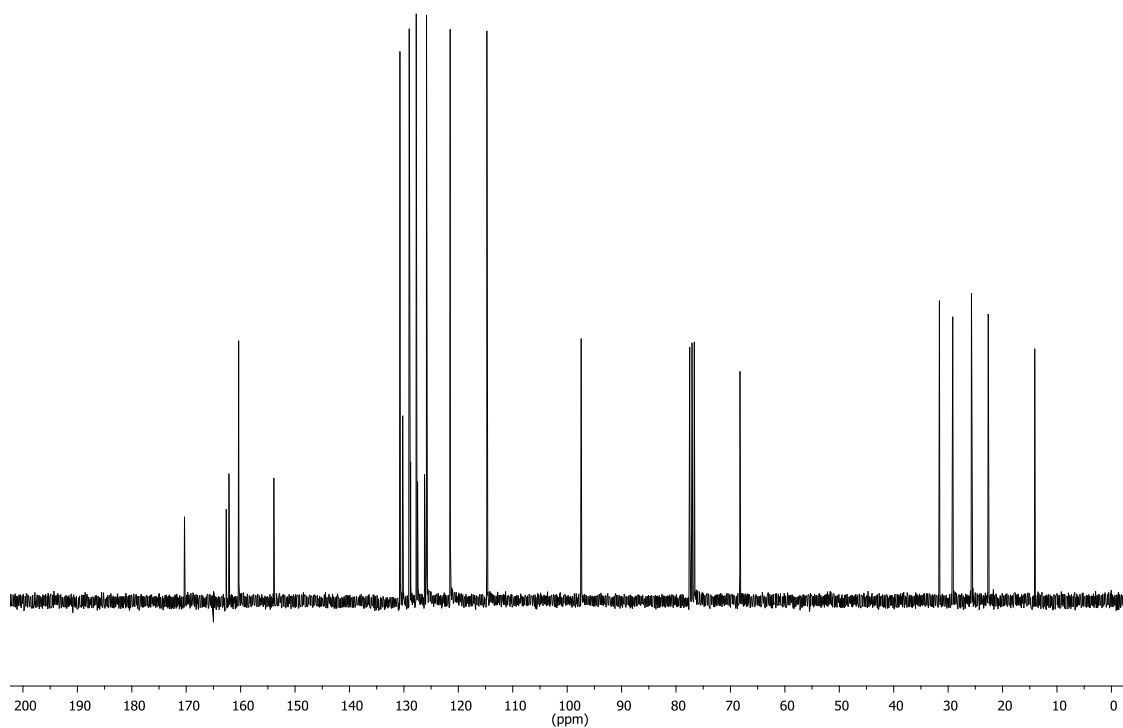
Anexo 124. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) do composto **8e'8**.



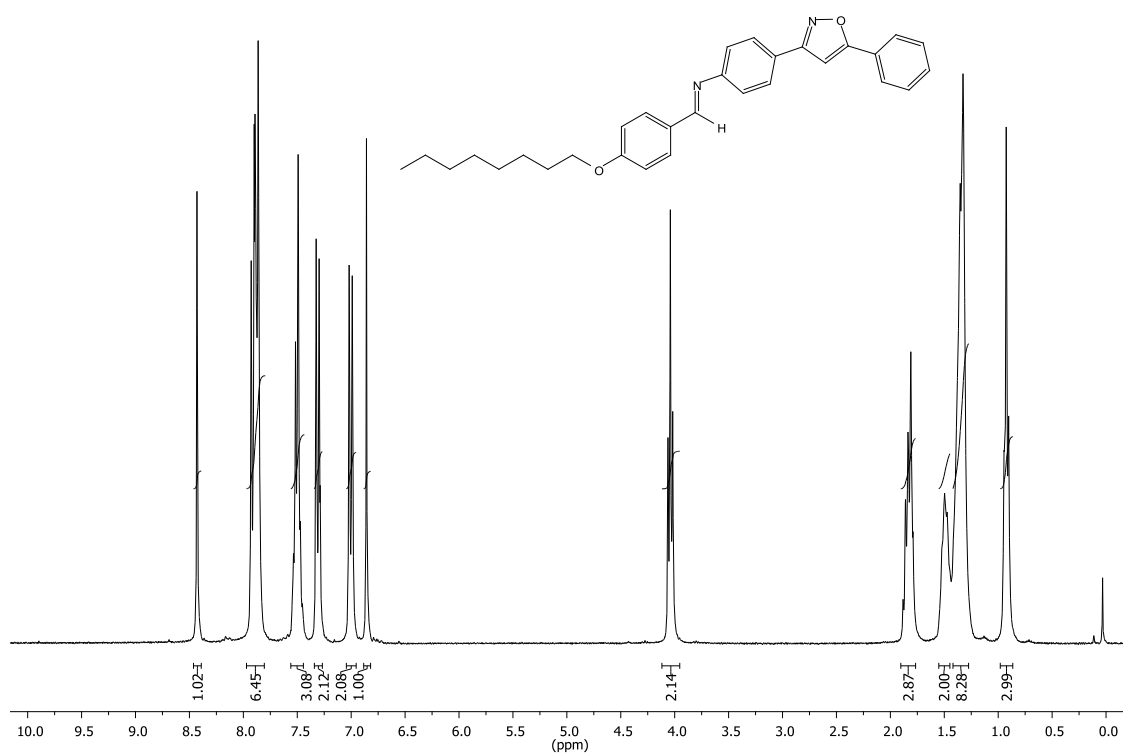
Anexo 125. Espectro de RMN de ¹H parcialmente hidrolisado (CDCl₃, 300 MHz) do composto **8e'10**.



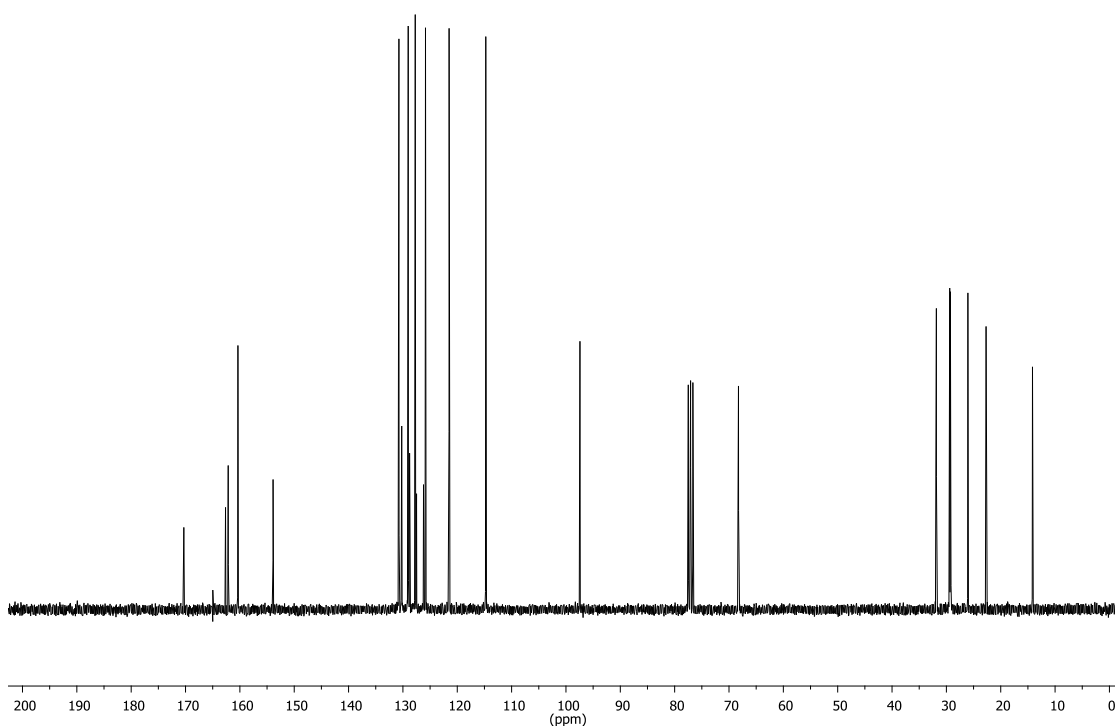
Anexo 126. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto **8f'6**.



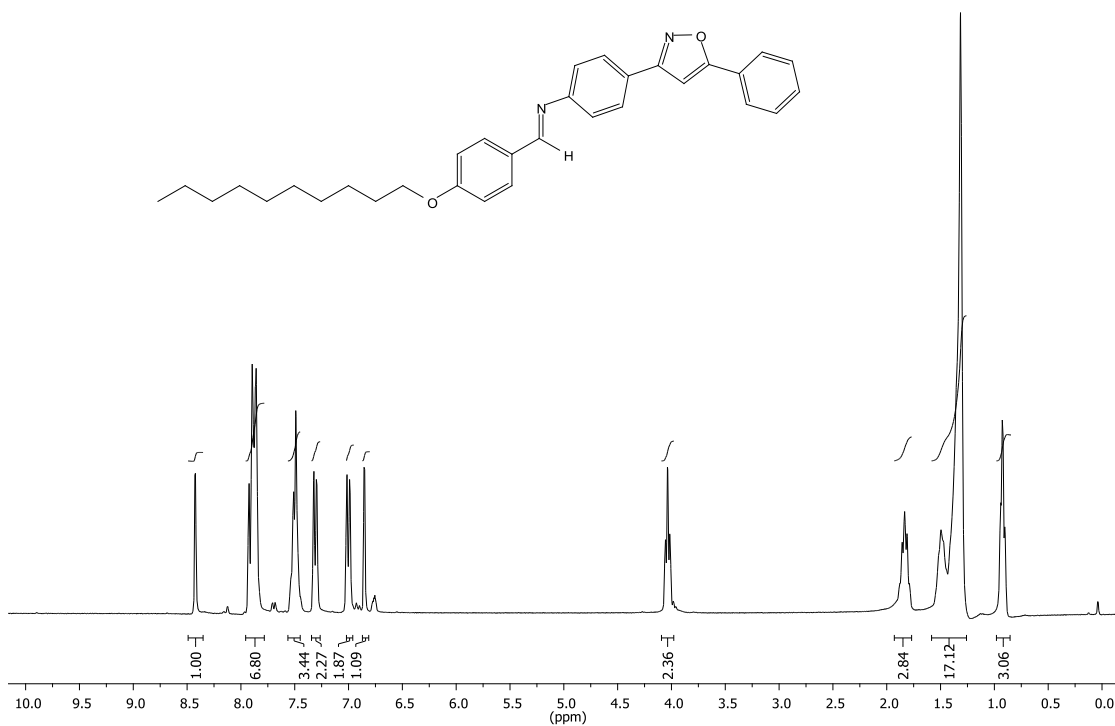
Anexo 127. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8f6**.



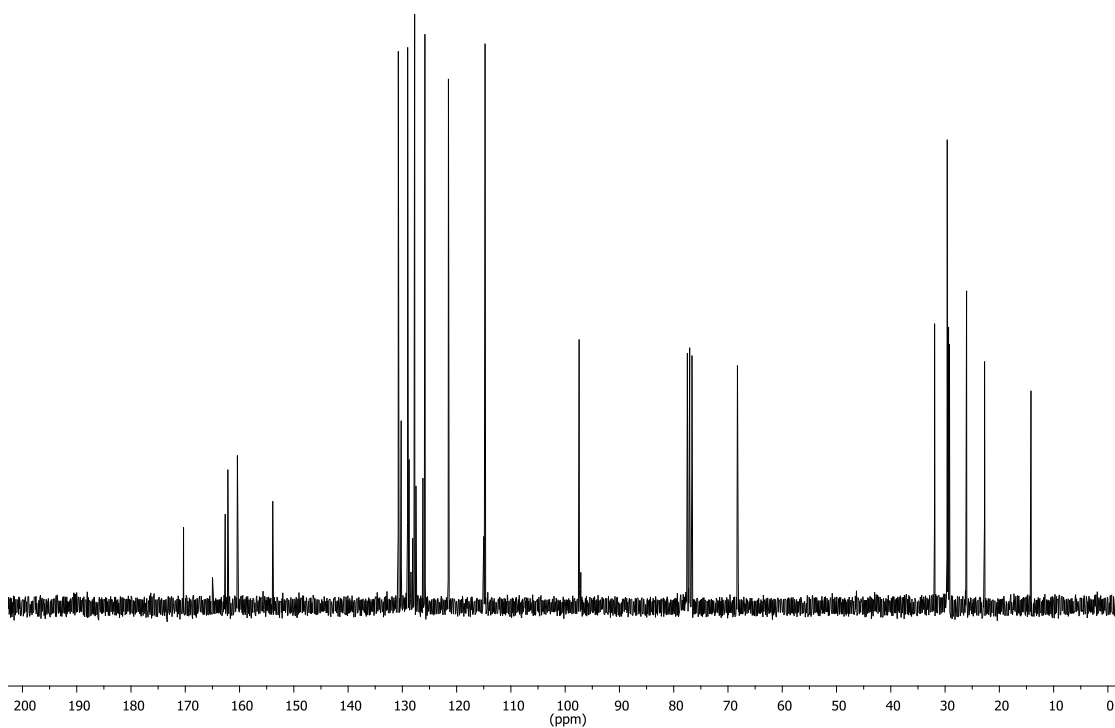
Anexo 128. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **8f8**.



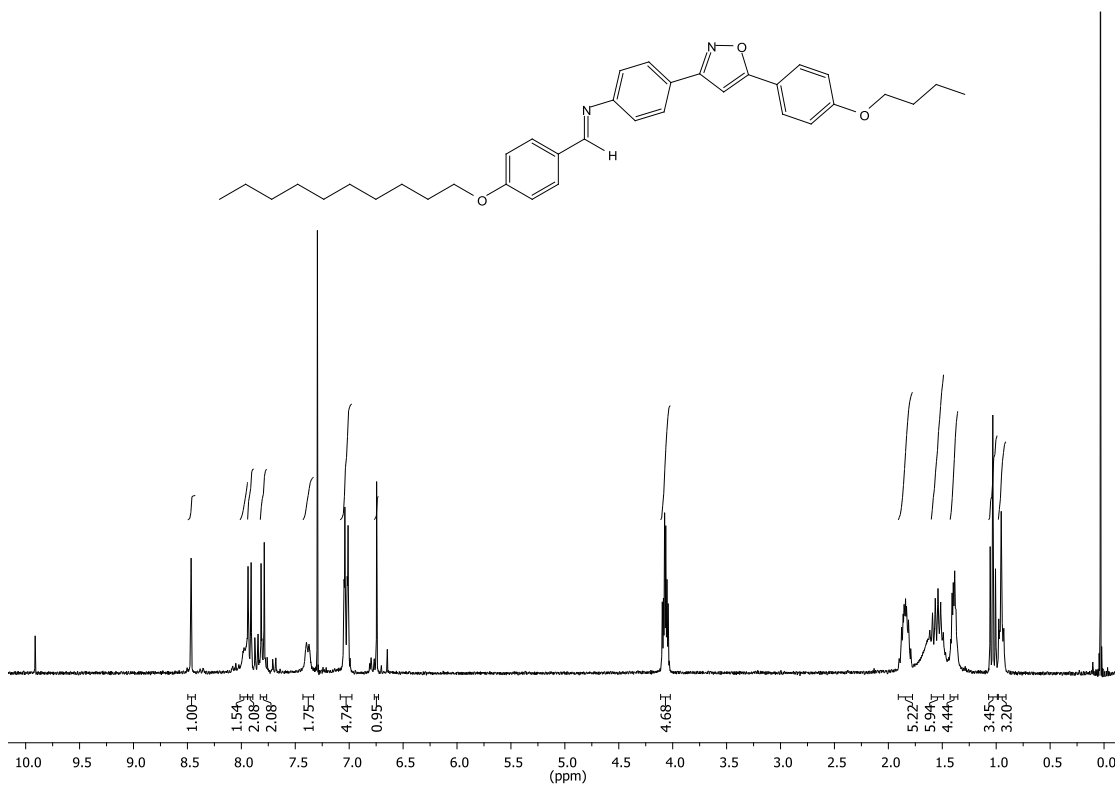
Anexo 129. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8f8**.



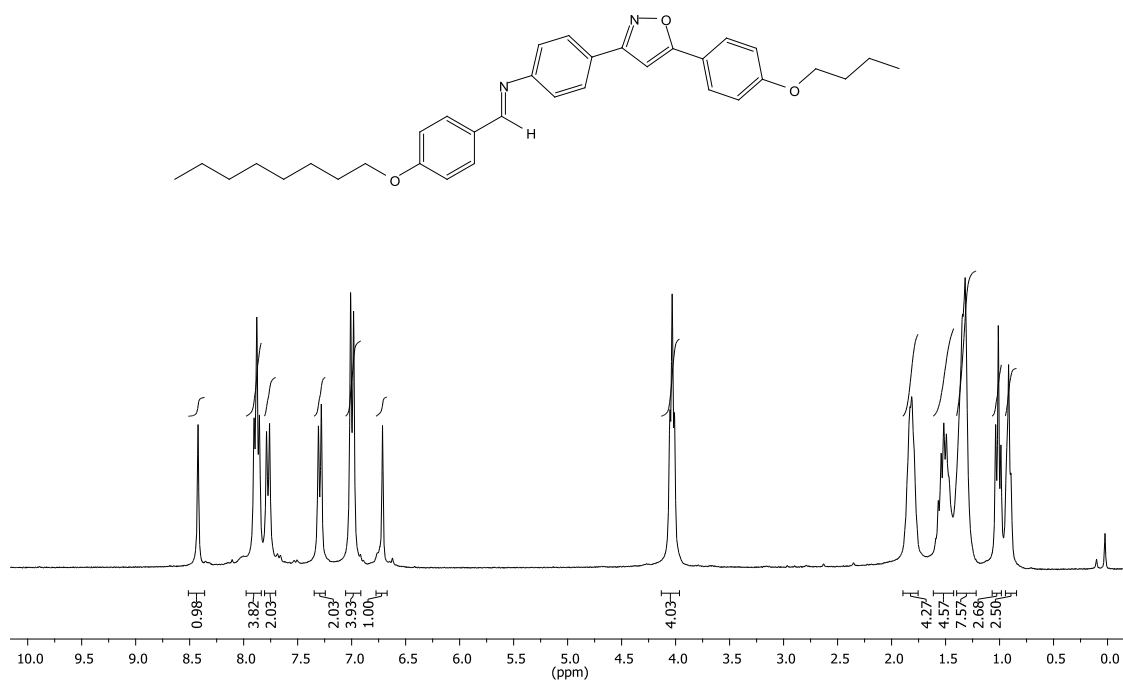
Anexo 130. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **8f10**.



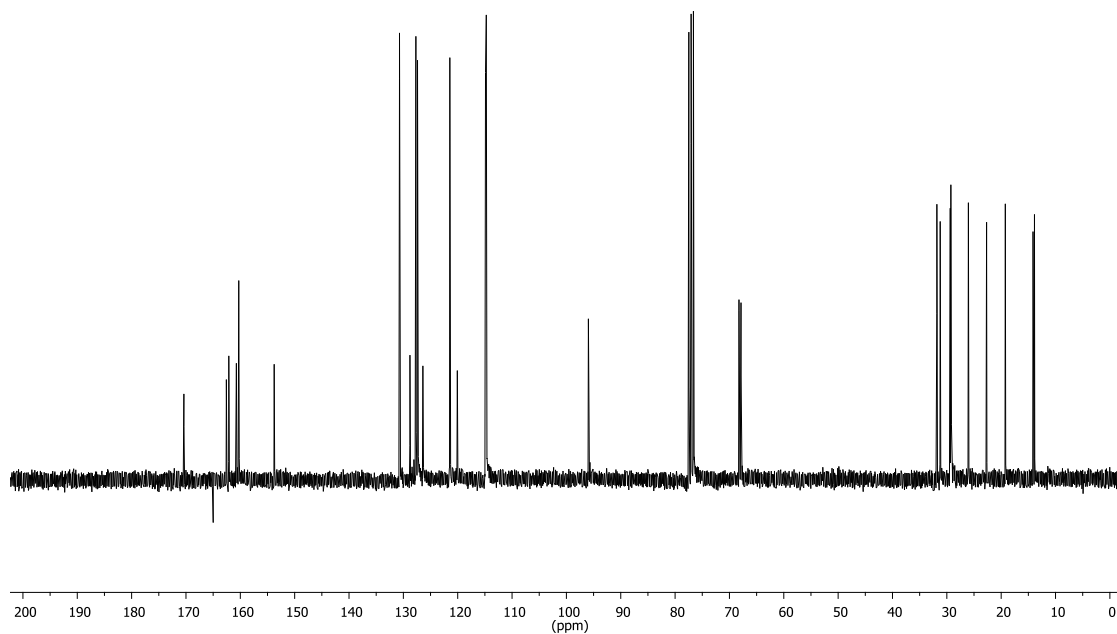
Anexo 131. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8f'10**.



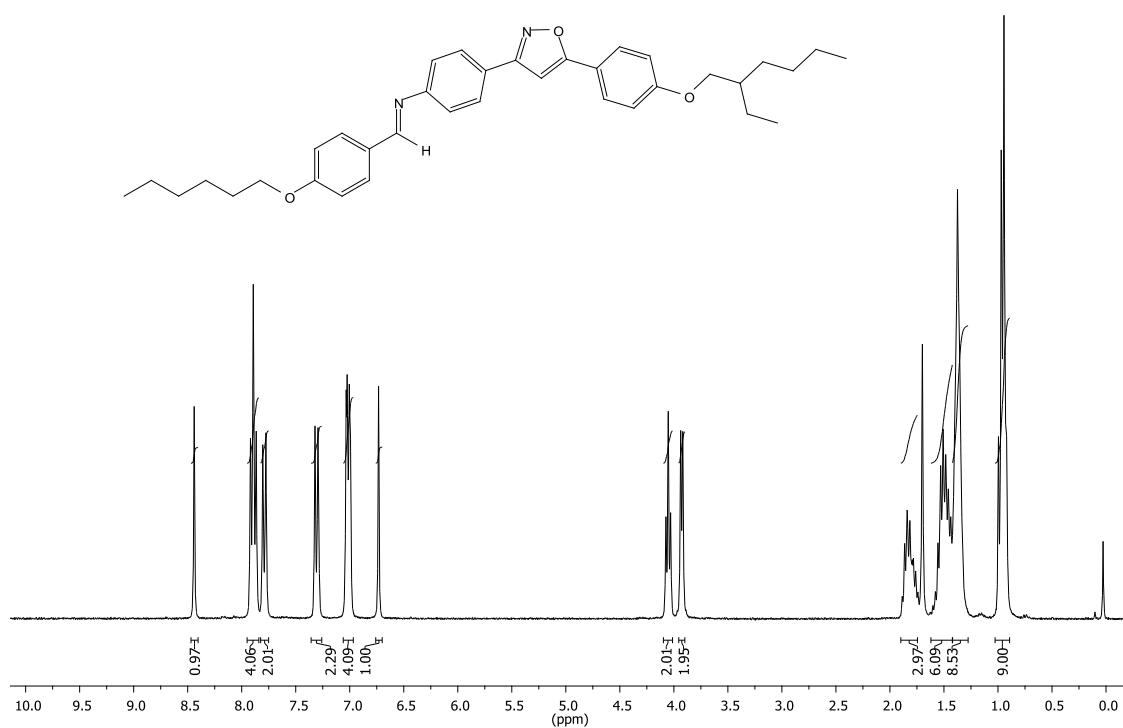
Anexo 132. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **8h'6**.



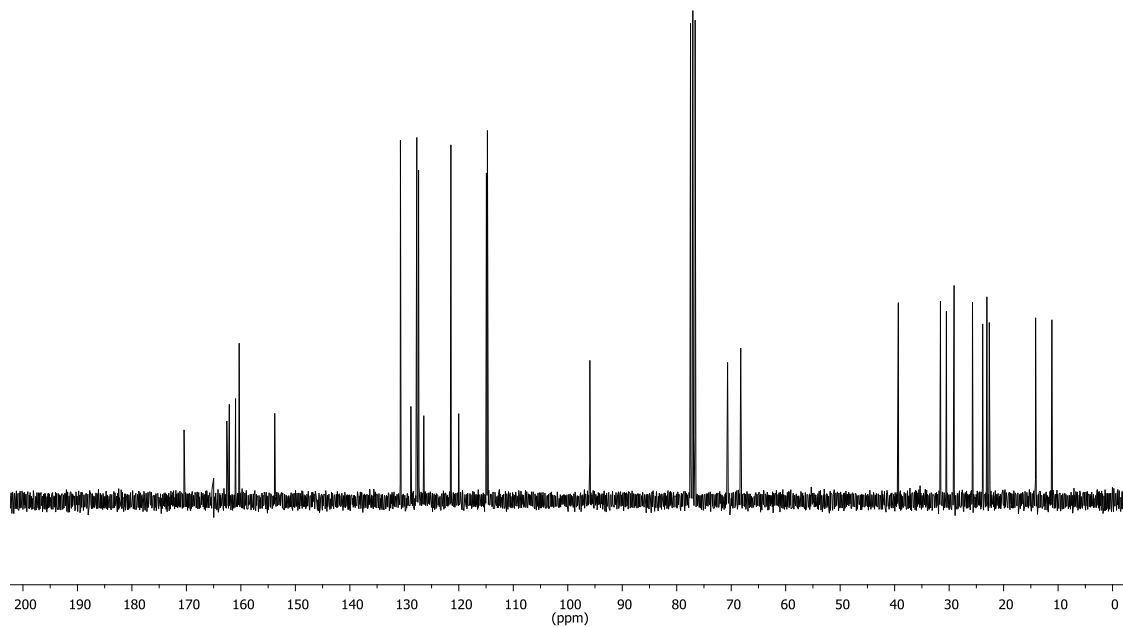
Anexo 133. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 8h'8.



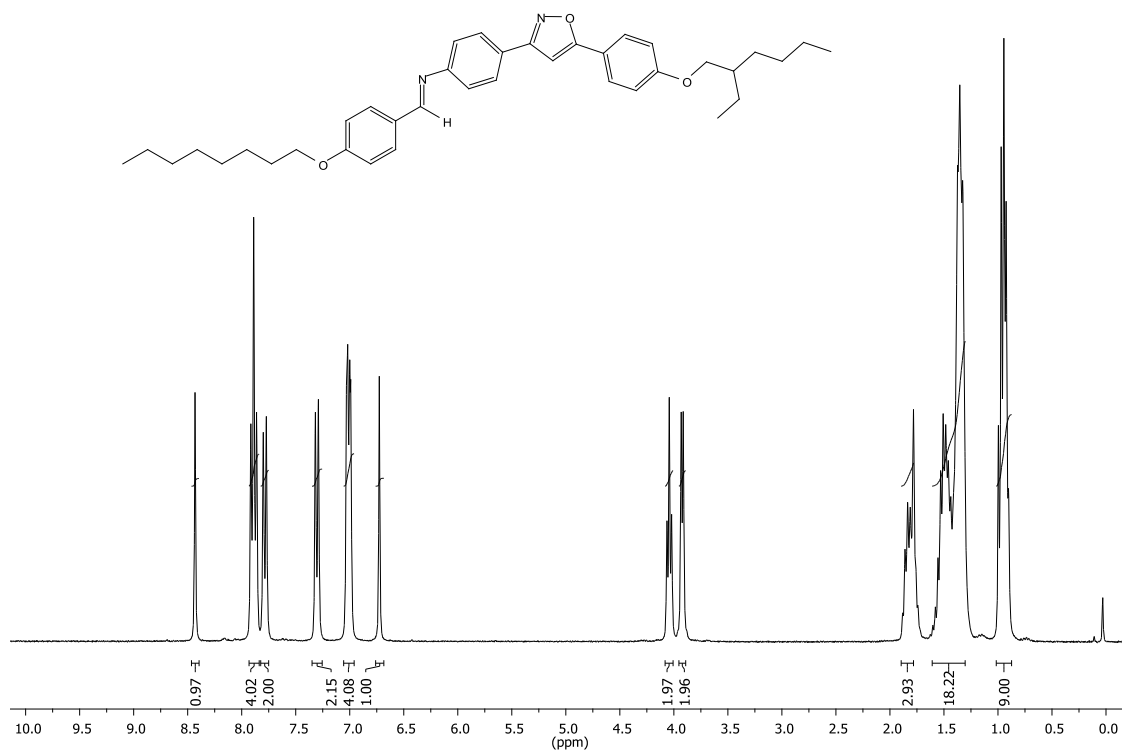
Anexo 134. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) do composto 8h'8.



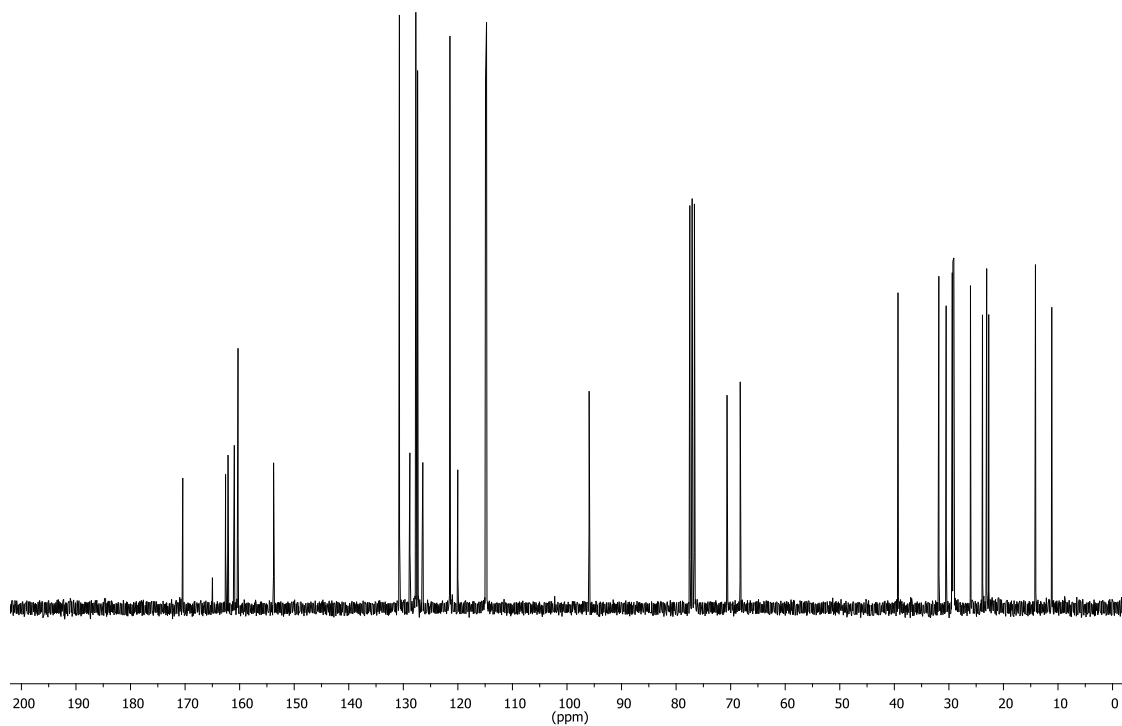
Anexo 135. Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) do composto **8i'6**.



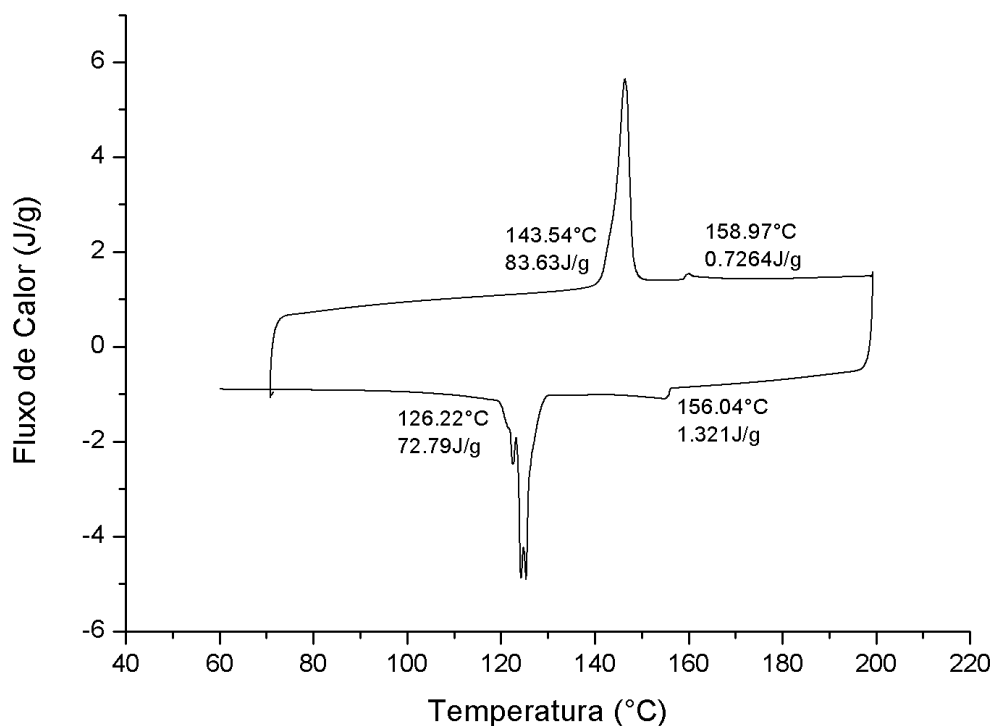
Anexo 136. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) do composto **8i'6**.



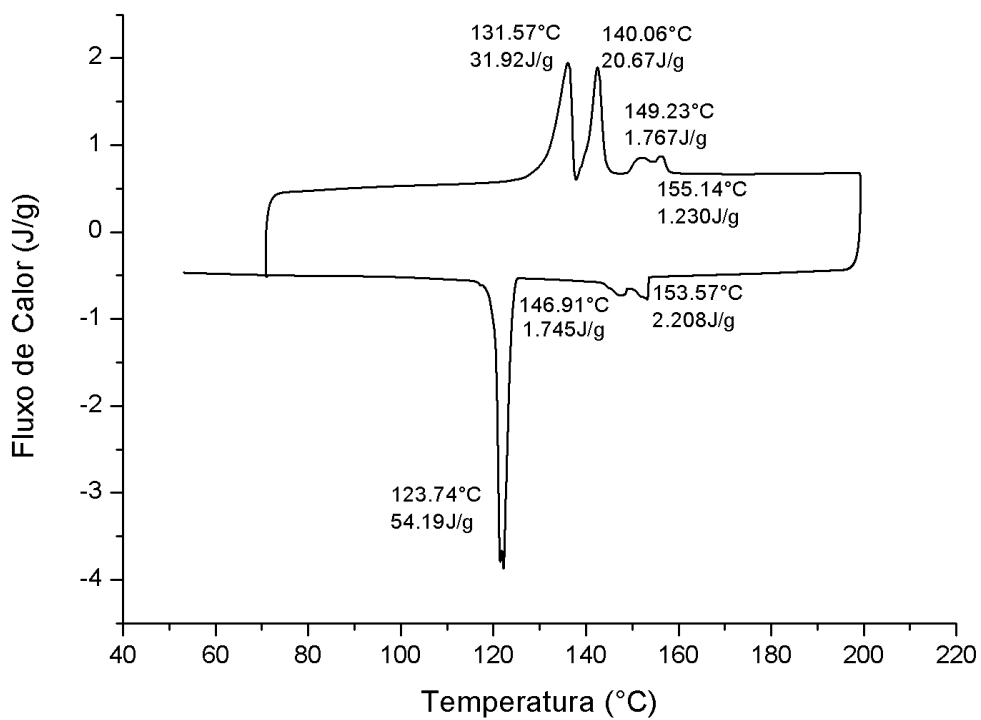
Anexo 137. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) do composto 8i'8.



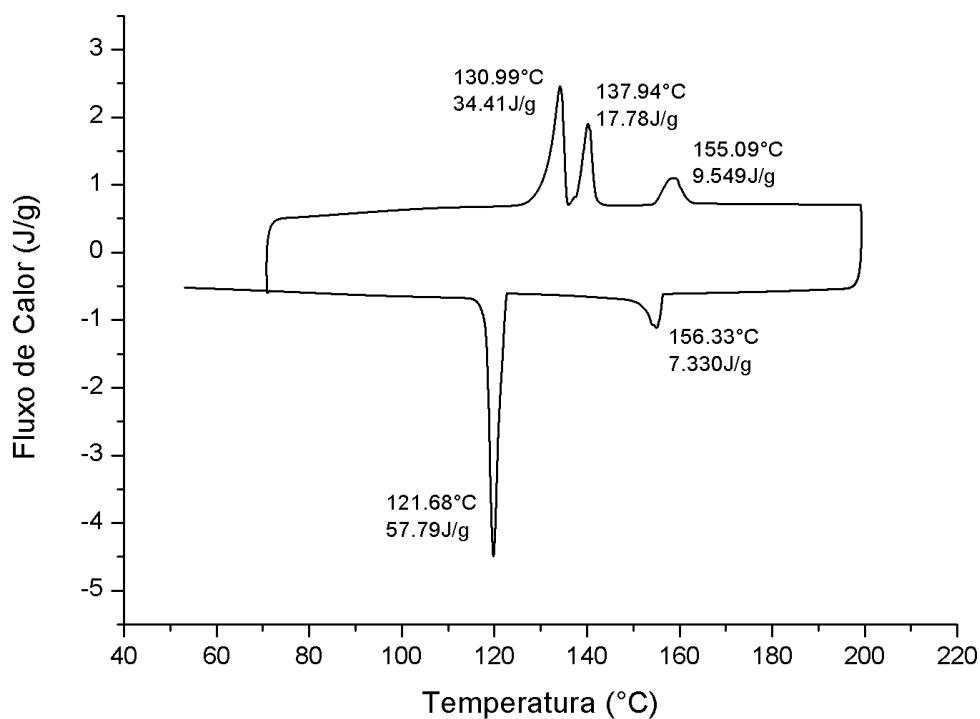
Anexo 138. Espectro de RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) do composto 8i'8.



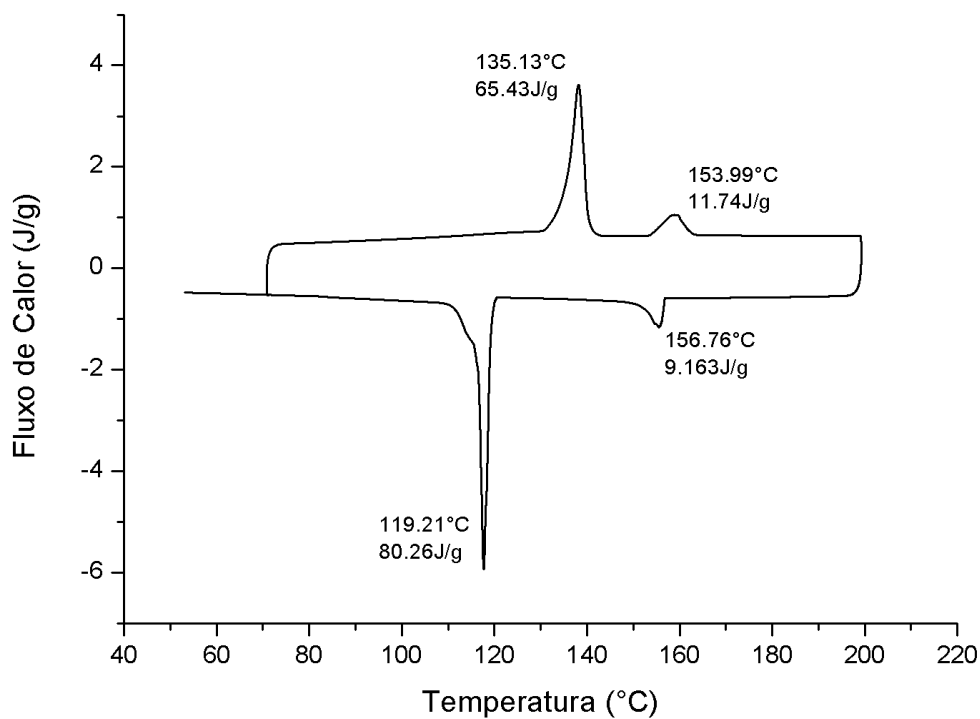
Anexo 139. Termograma de DSC do composto 8c6.



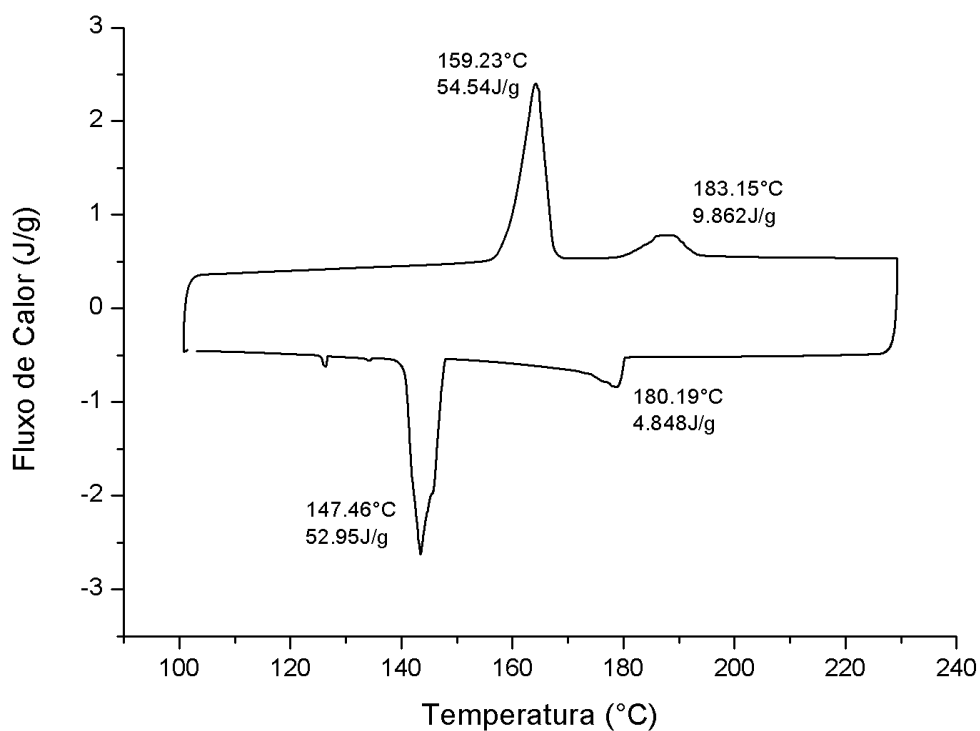
Anexo 140. Termograma de DSC do composto 8c8.



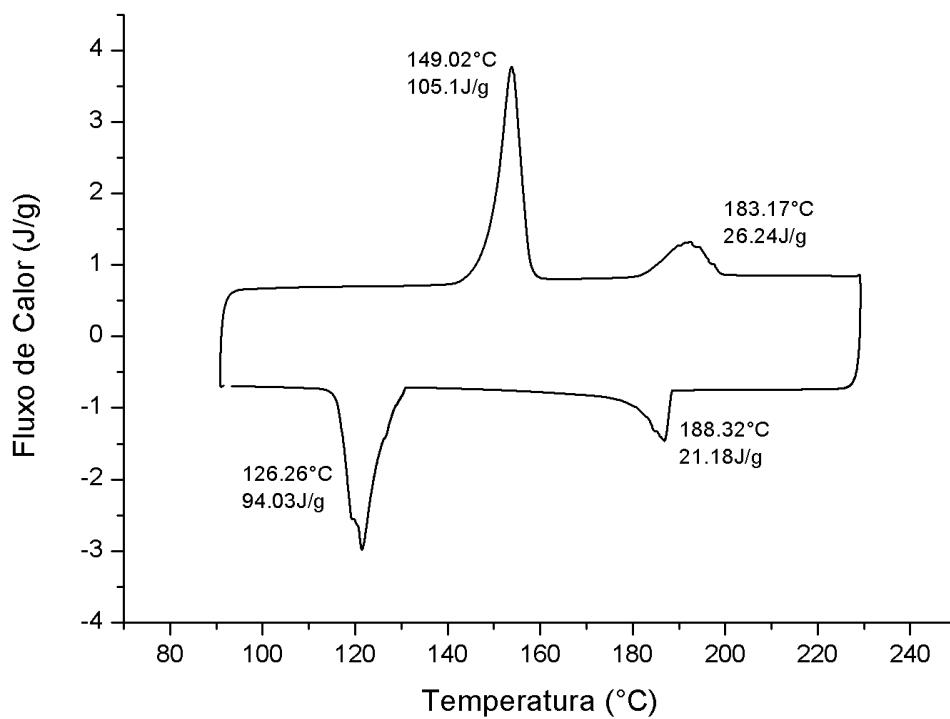
Anexo 141. Termograma de DSC do composto 8c10.



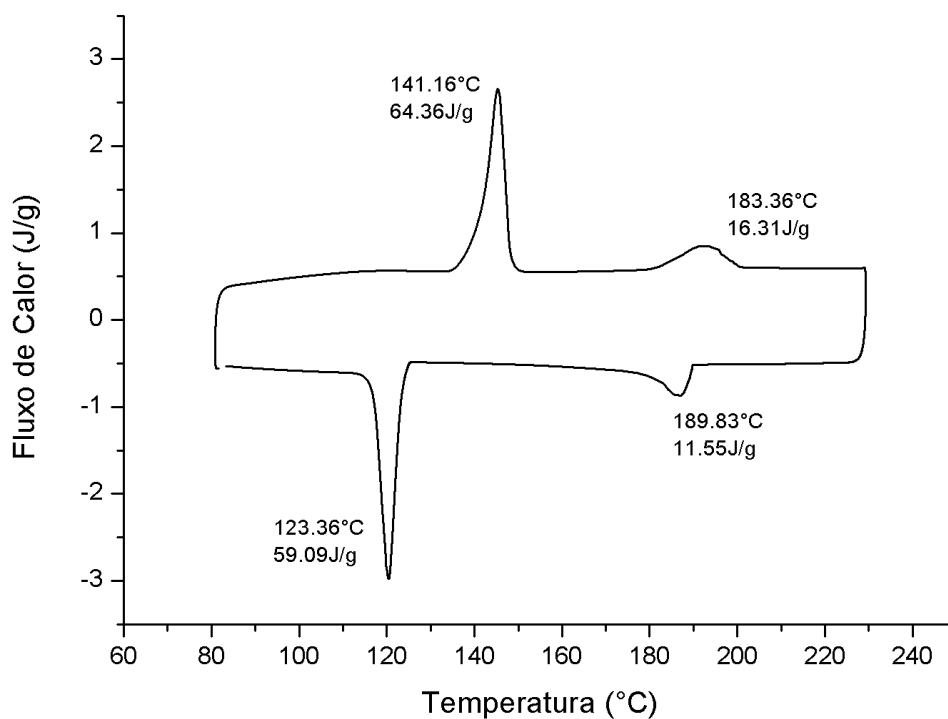
Anexo 142. Termograma de DSC do composto 8c12.



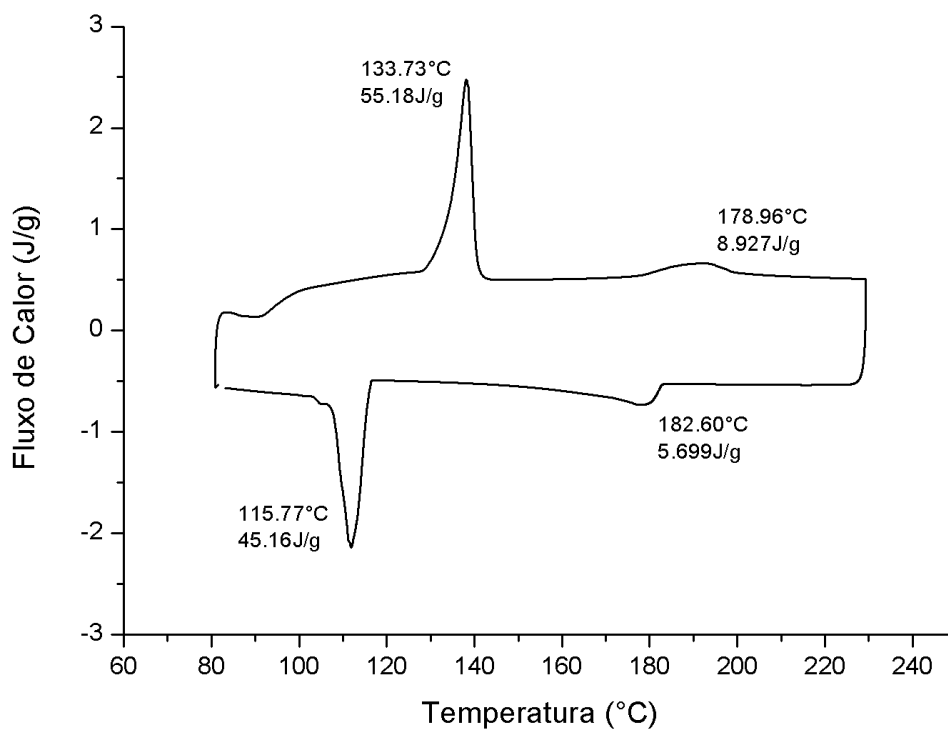
Anexo 143. Termograma de DSC do composto **8d6**.



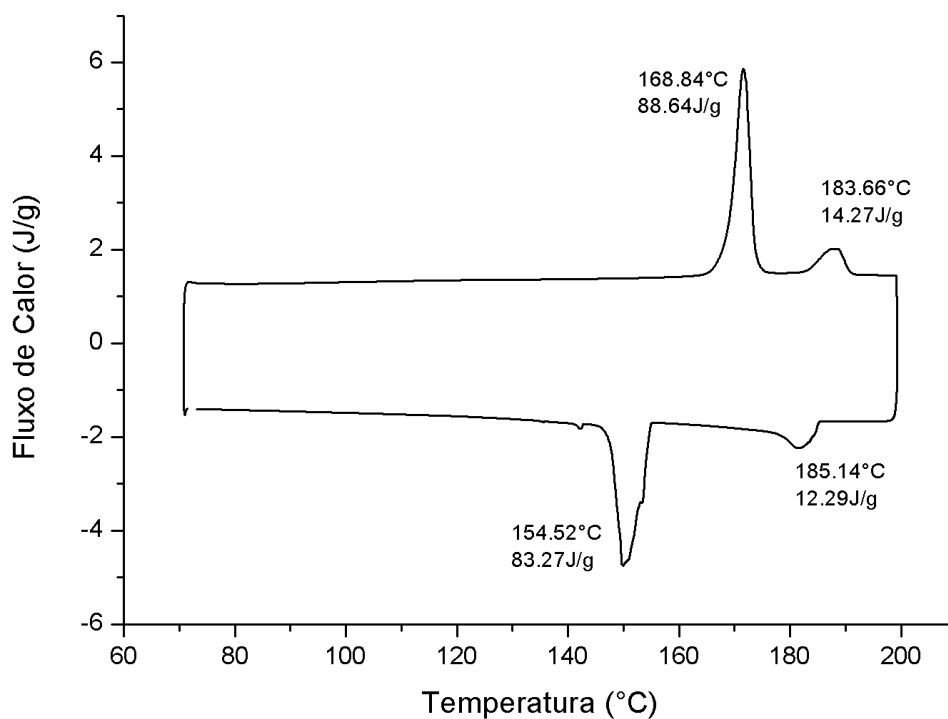
Anexo 144. Termograma de DSC do composto **8d8**.



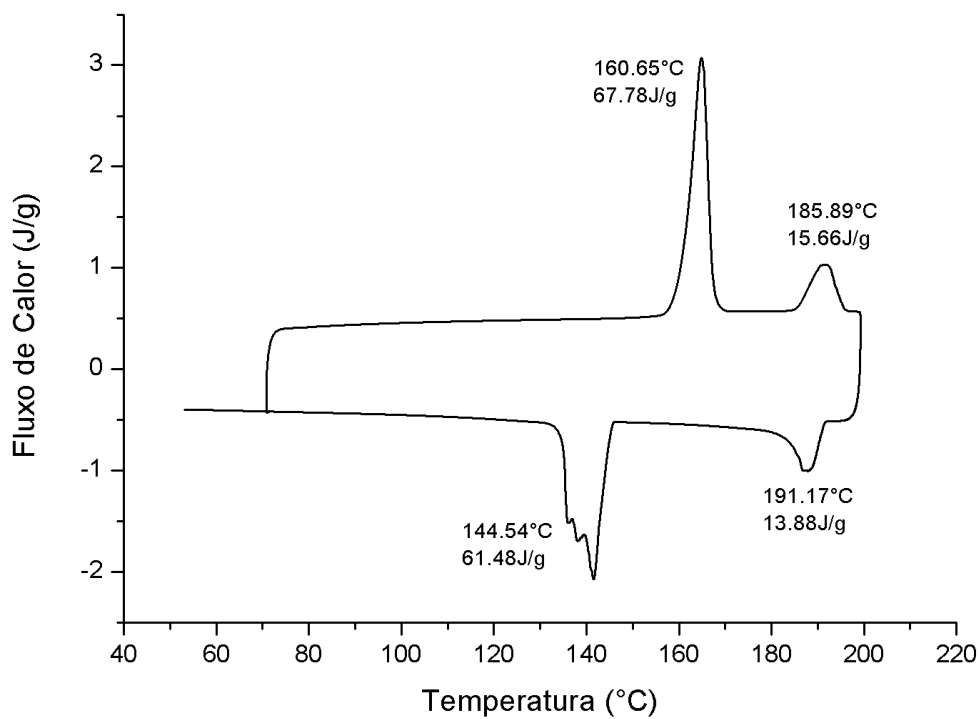
Anexo 145. Termograma de DSC do composto 8d10.



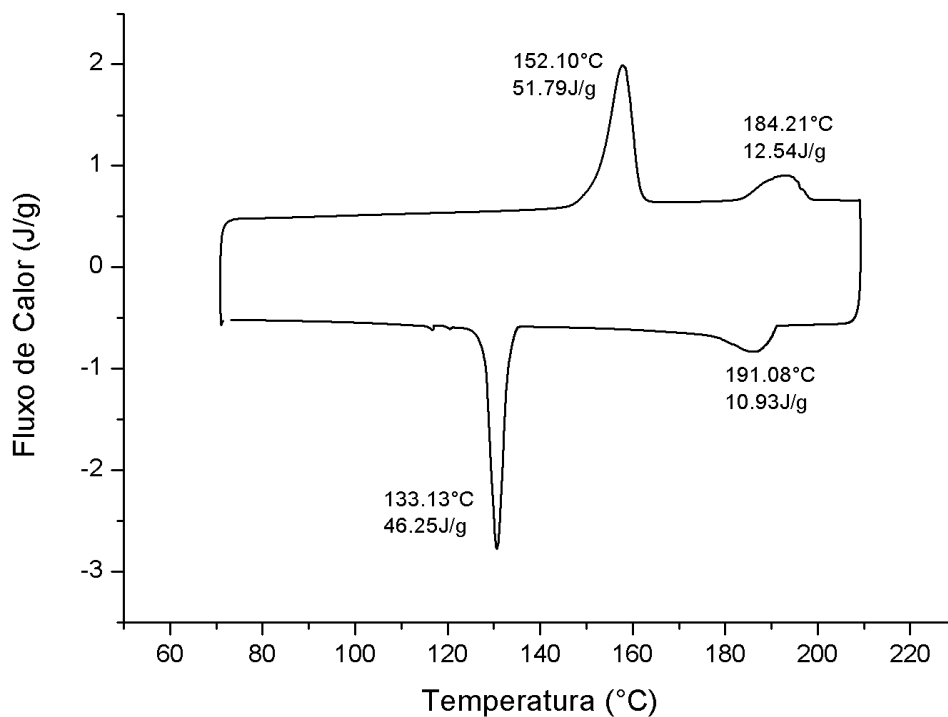
Anexo 146. Termograma de DSC do composto 8d12.



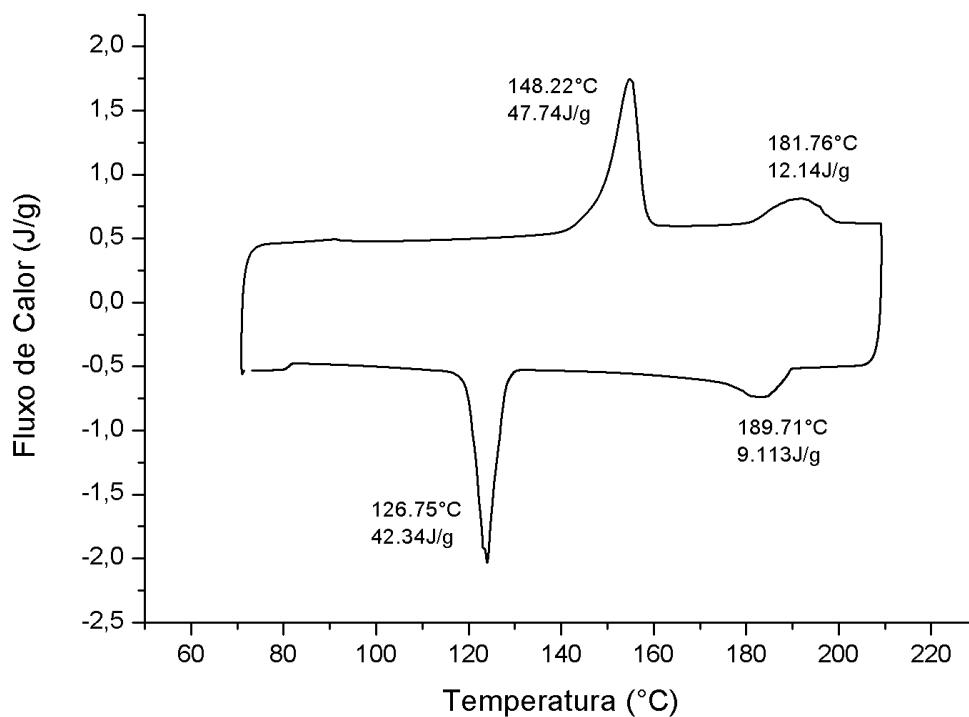
Anexo 147. Termograma de DSC do composto 8e6.



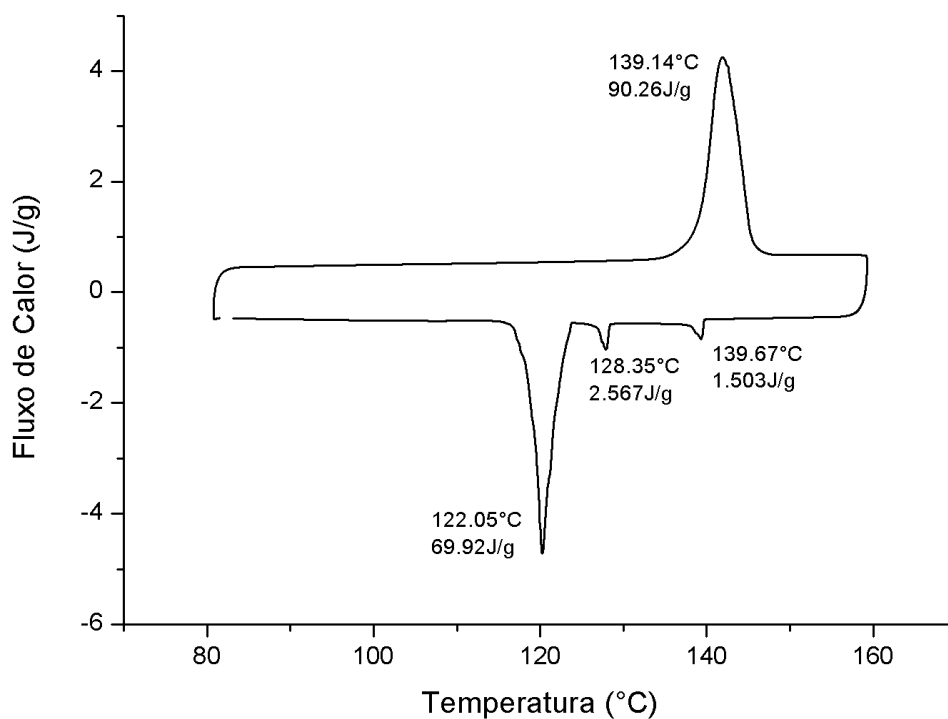
Anexo 148. Termograma de DSC do composto 8e8.



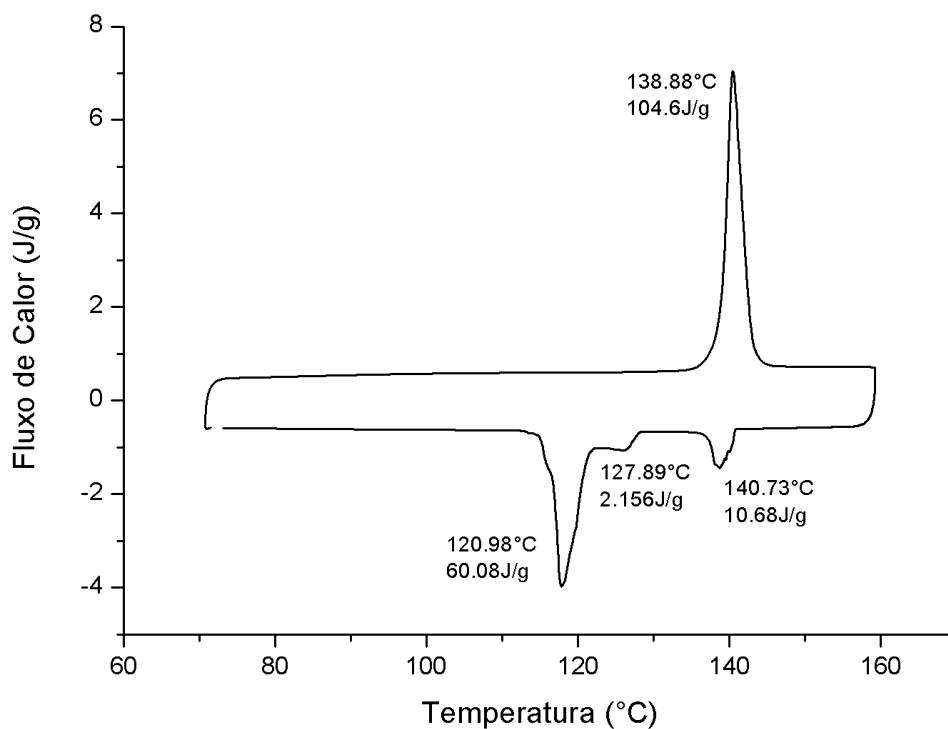
Anexo 149. Termograma de DSC do composto 8e10.



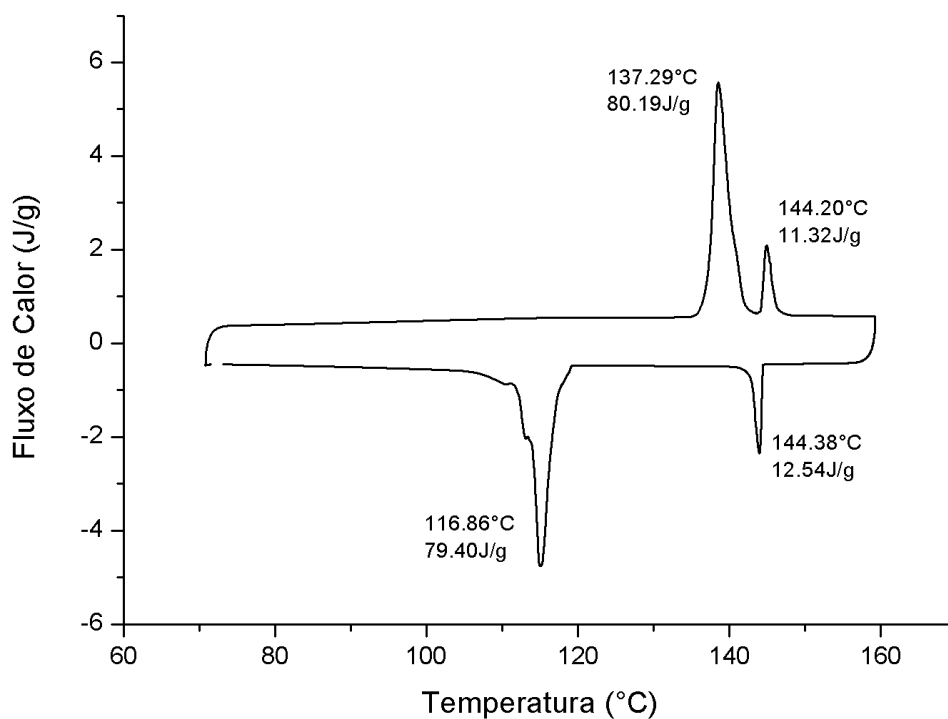
Anexo 150. Termograma de DSC do composto 8e12.



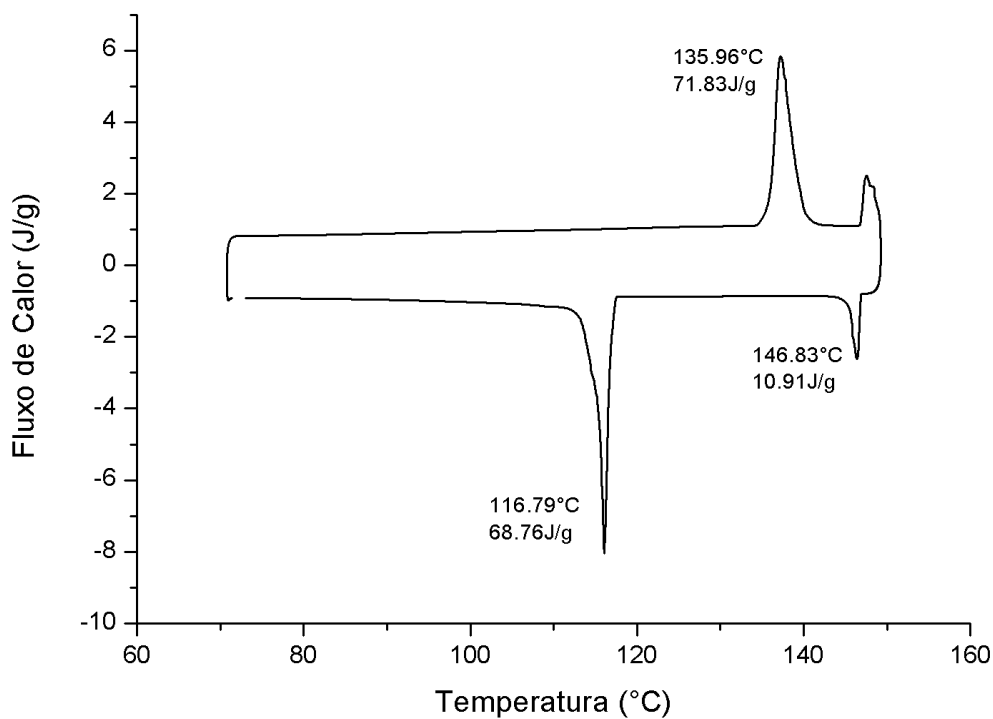
Anexo 151. Termograma de DSC do composto 8f6.



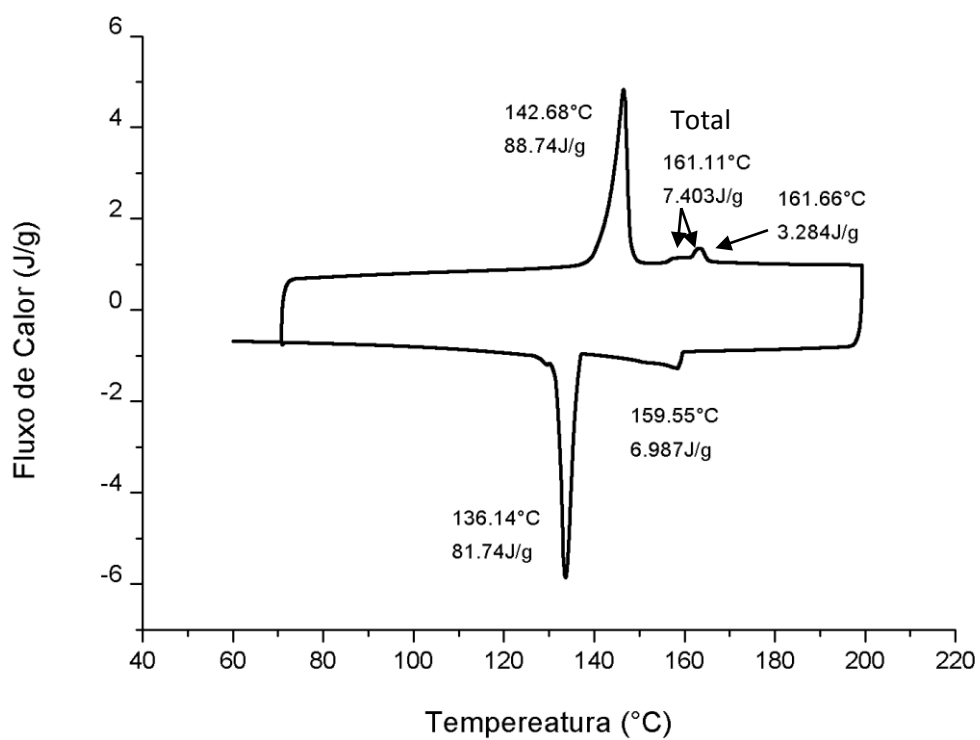
Anexo 152. Termograma de DSC do composto 8f8.



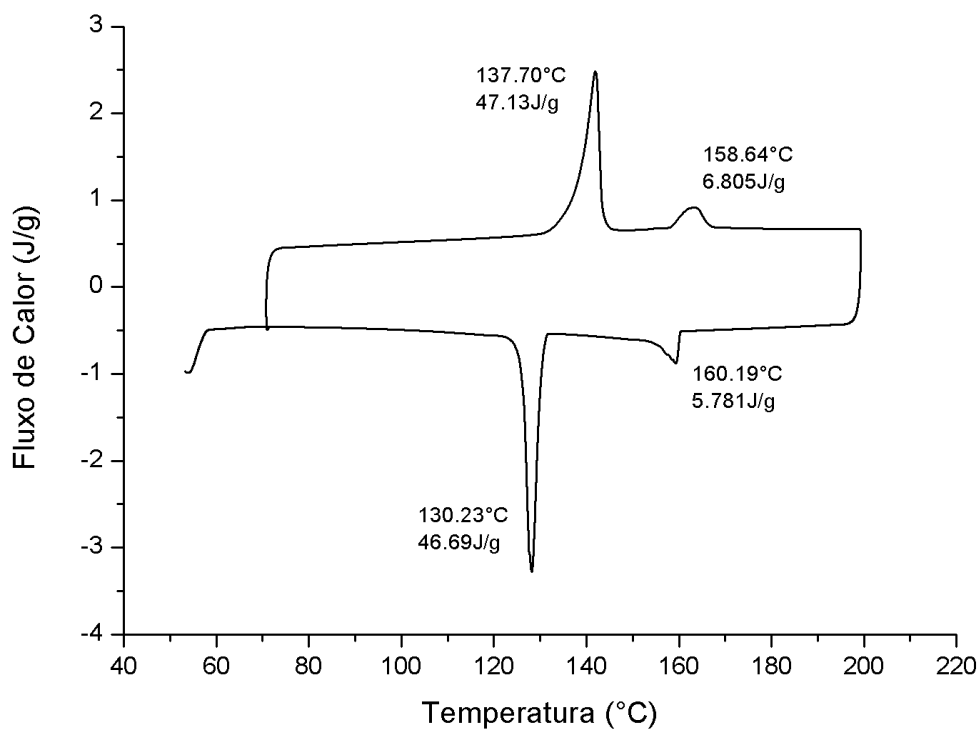
Anexo 153. Termograma de DSC do composto 8f10.



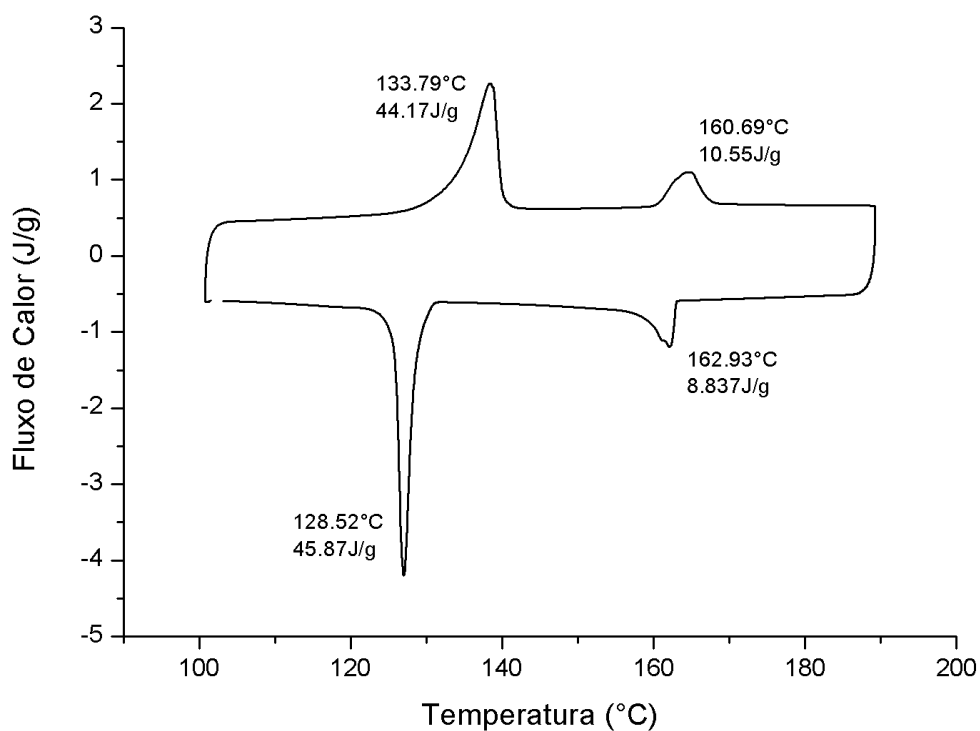
Anexo 154. Termograma de DSC do composto 8f12.



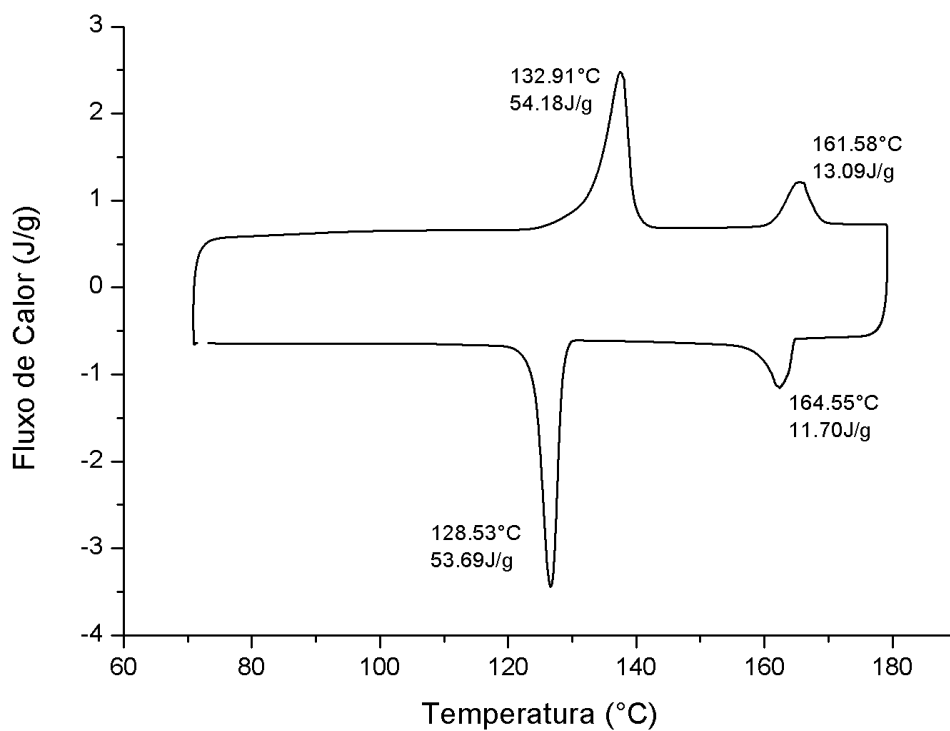
Anexo 155. Termograma de DSC do composto 8h6.



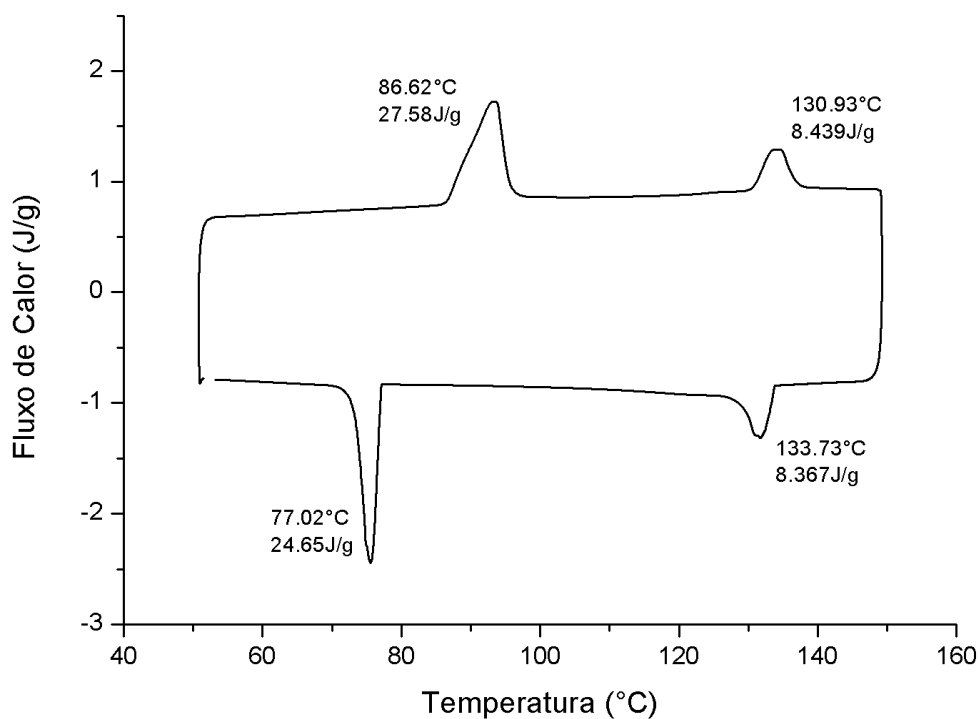
Anexo 156. Termograma de DSC do composto 8h8.



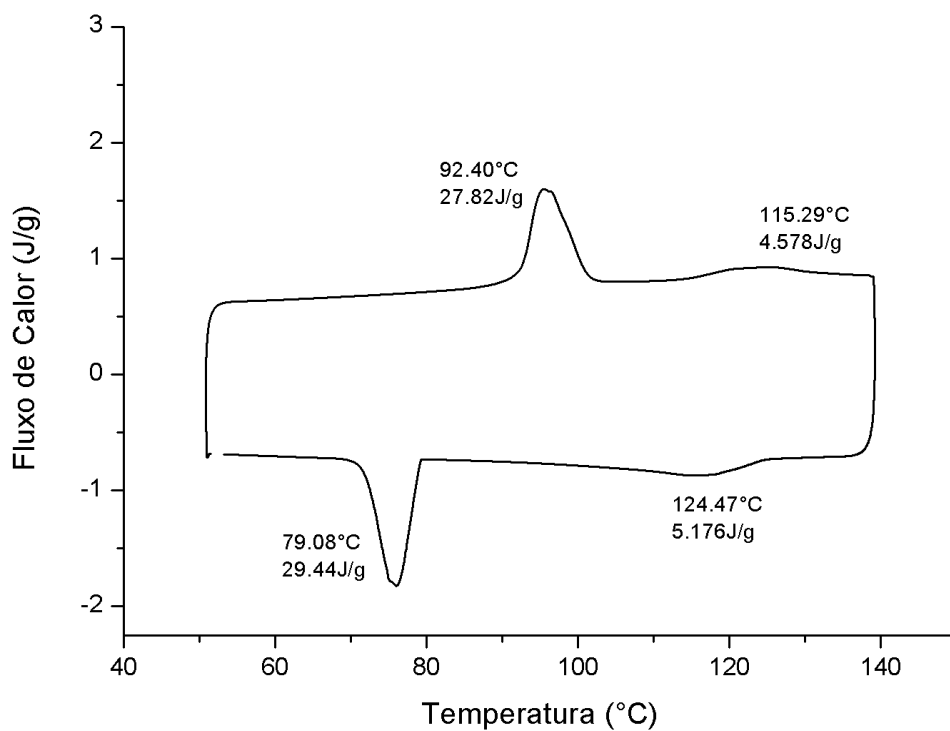
Anexo 157. Termograma de DSC do composto 8h10.



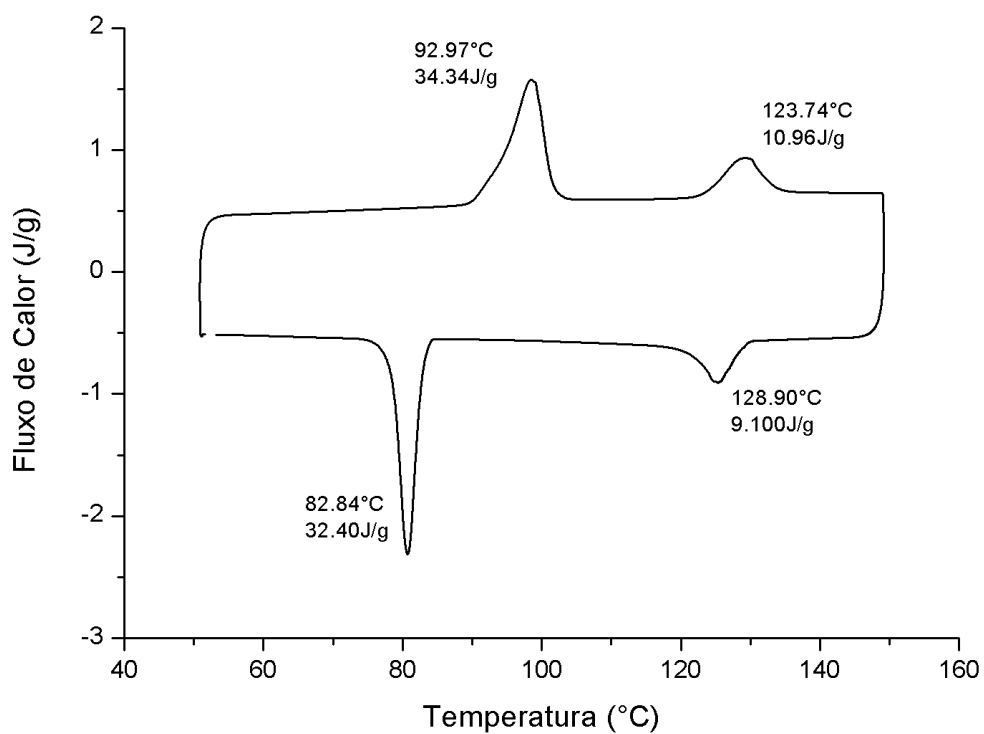
Anexo 158. Termograma de DSC do composto 8h12.



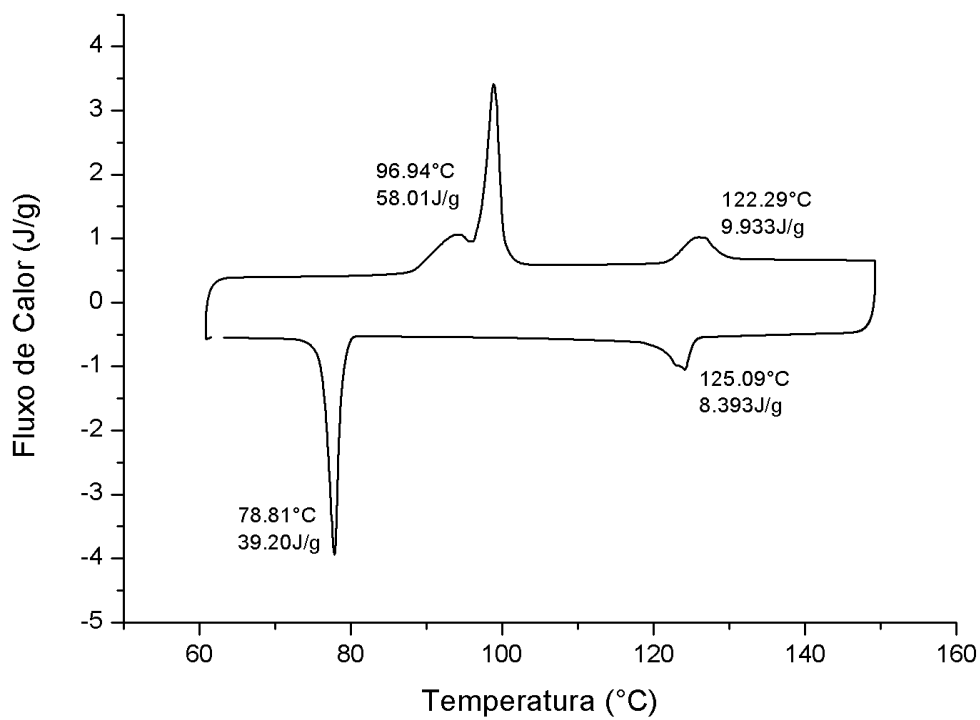
Anexo 159. Termograma de DSC do composto 8i6.



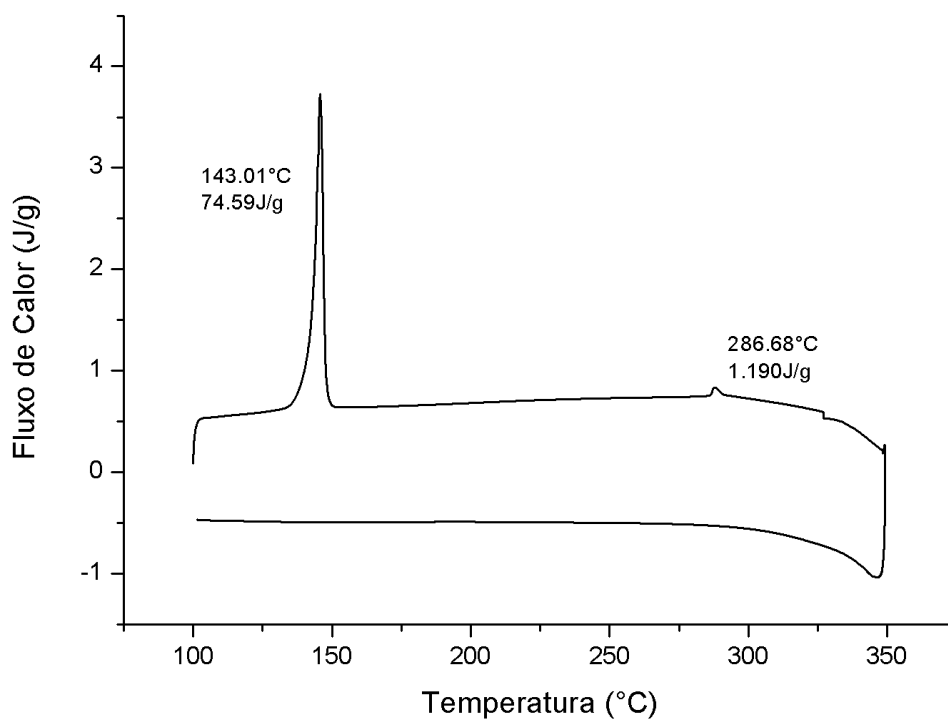
Anexo 160. Termograma de DSC do composto 8i8.



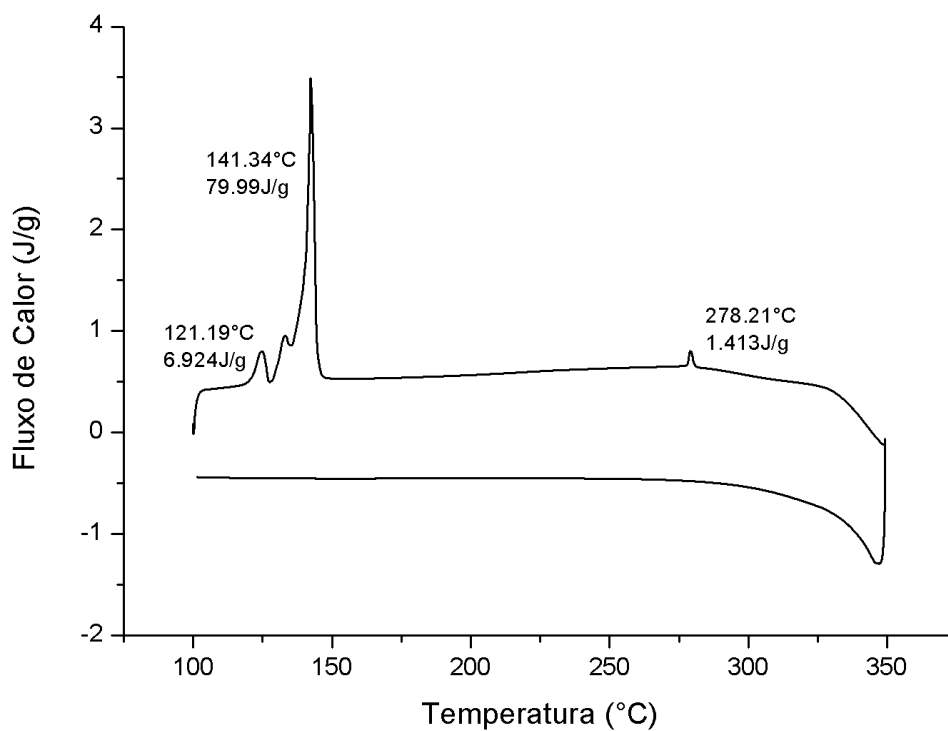
Anexo 161. Termograma de DSC do composto 8i10.



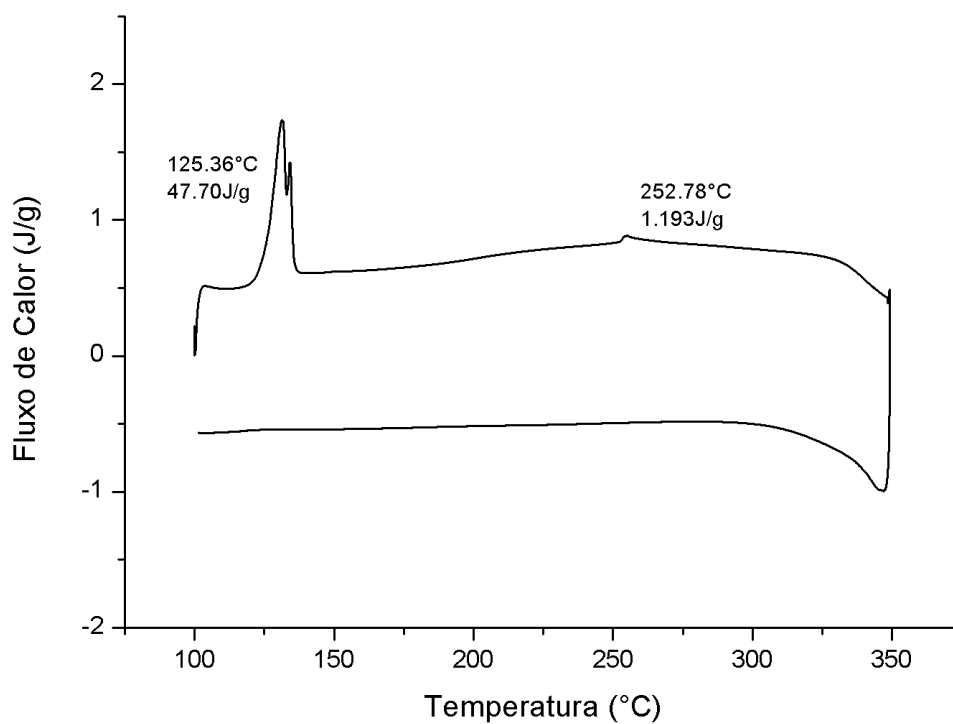
Anexo 162. Termograma de DSC do composto 8i12.



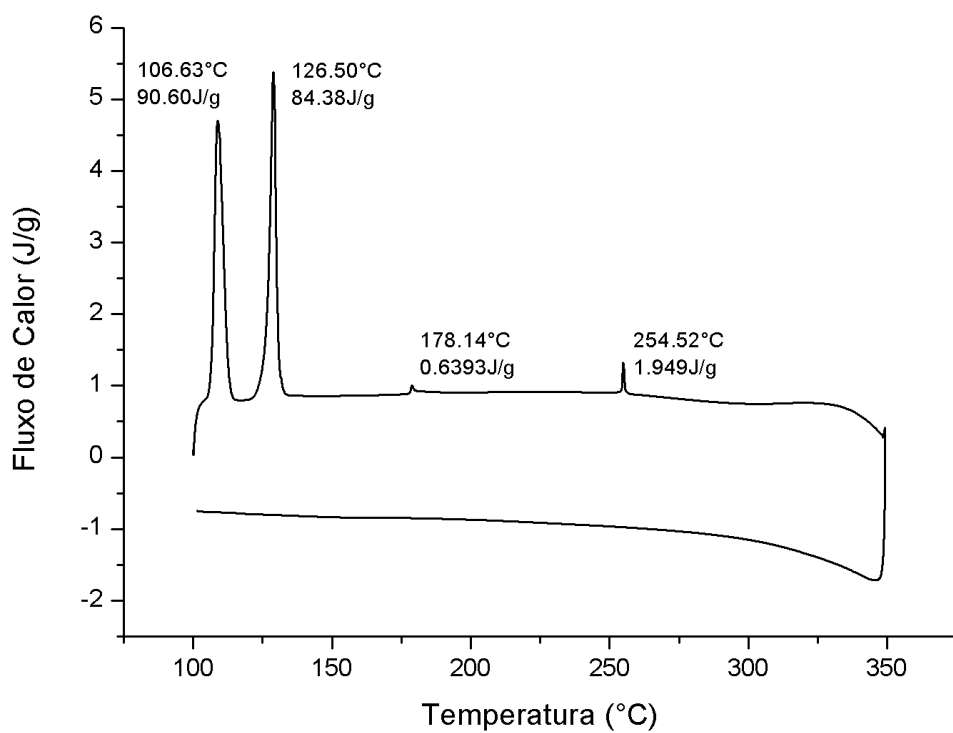
Anexo 163. Termograma de DSC do composto 8c'6.



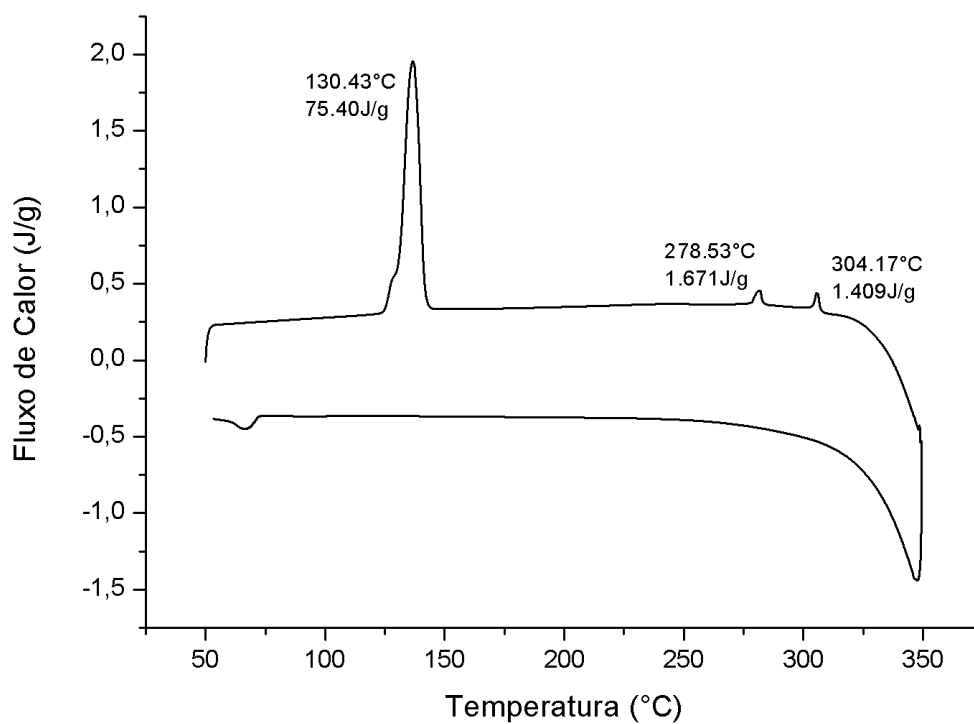
Anexo 164. Termograma de DSC do composto 8c'8.



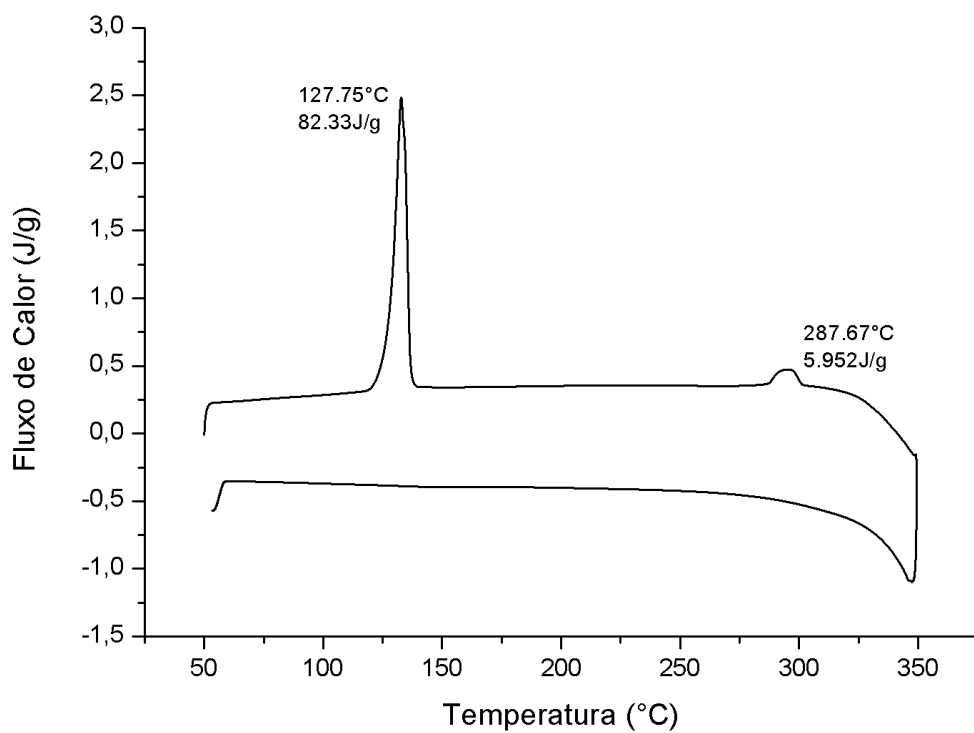
Anexo 165. Termograma de DSC do composto **8c'10**.



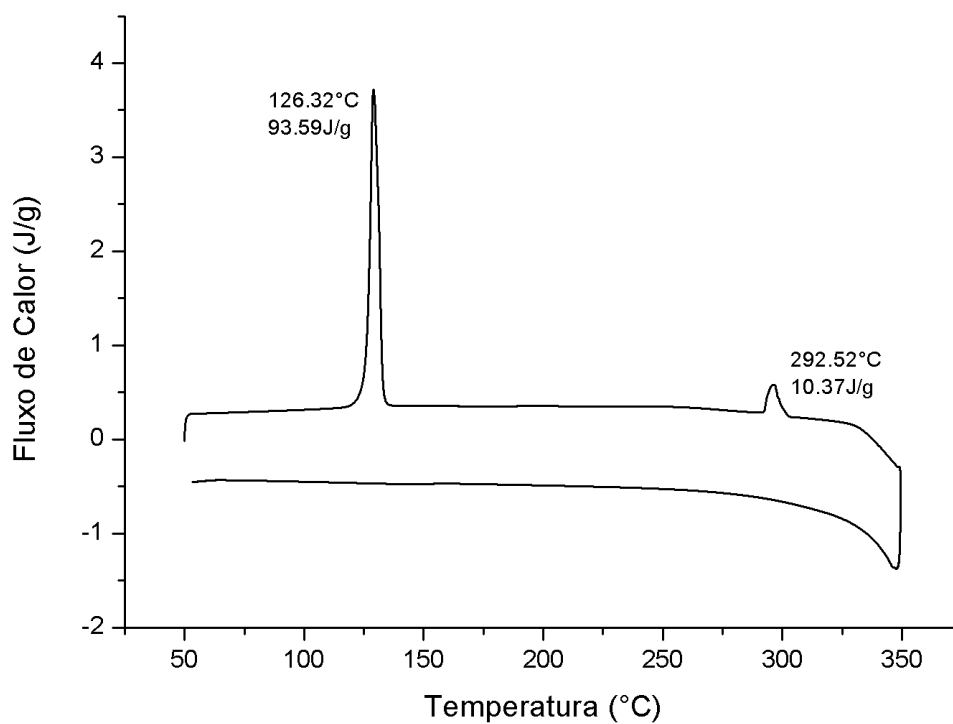
Anexo 166. Termograma de DSC do composto **8c'12**.



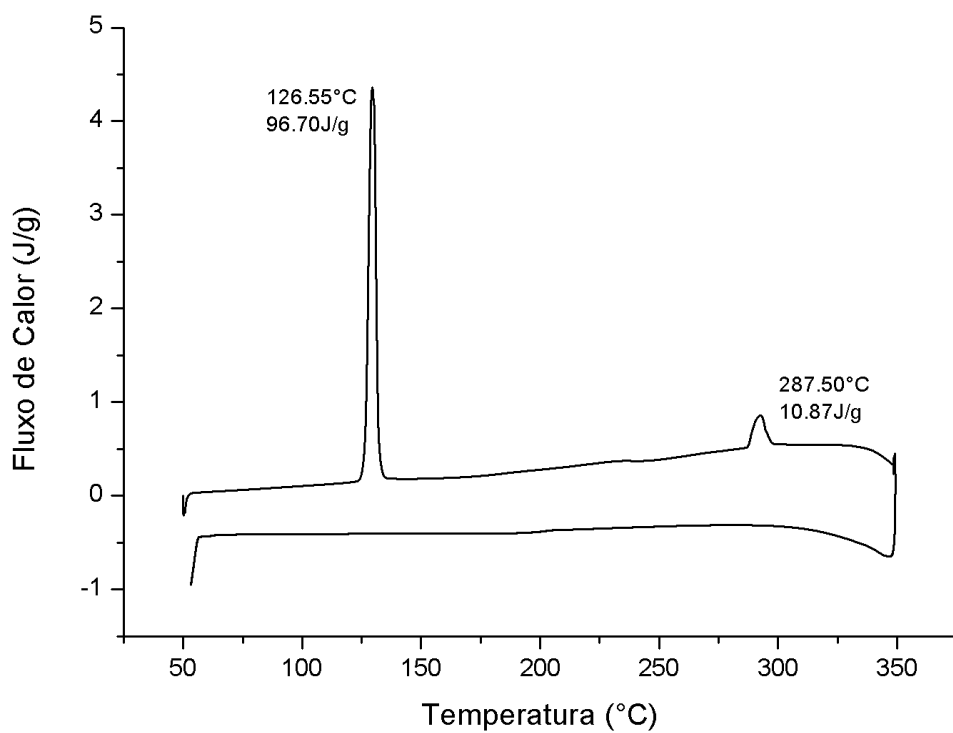
Anexo 167. Termograma de DSC do composto 8d'6.



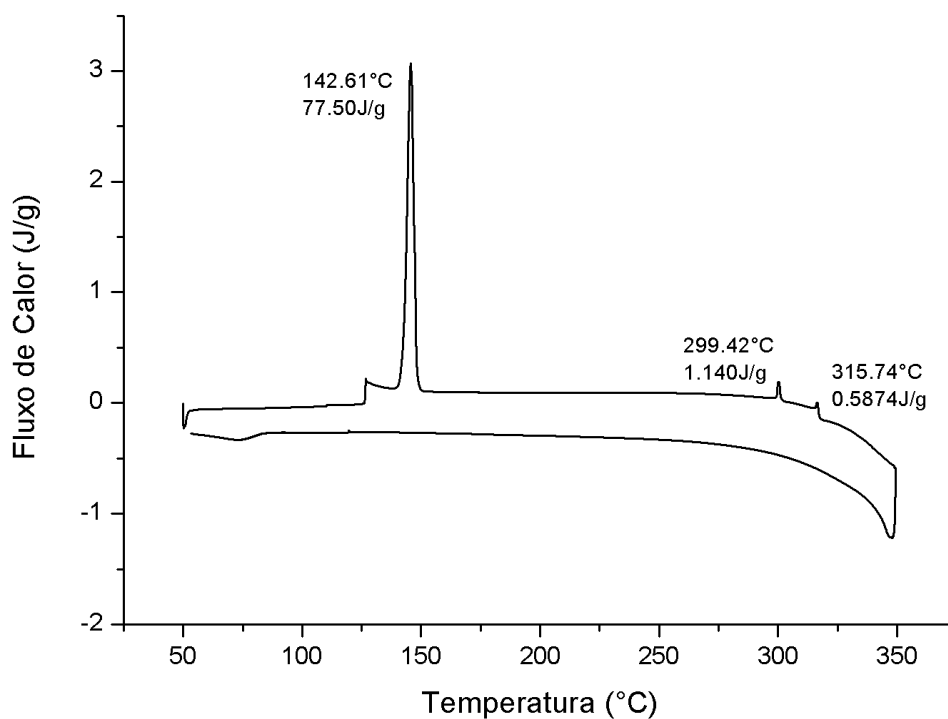
Anexo 168. Termograma de DSC do composto 8d'8.



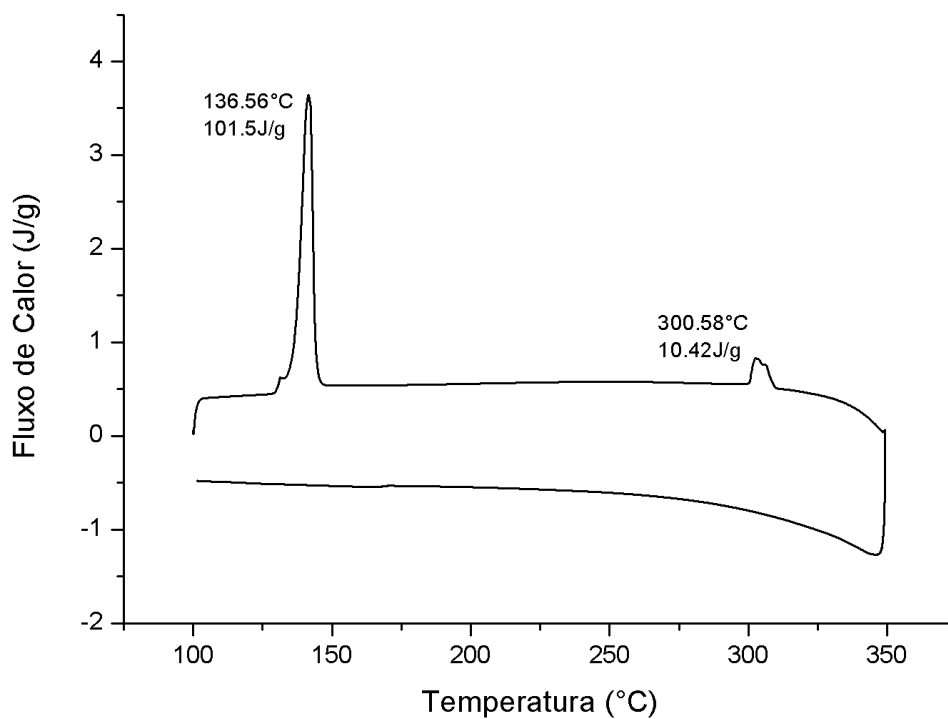
Anexo 169. Termograma de DSC do composto **8d'10**.



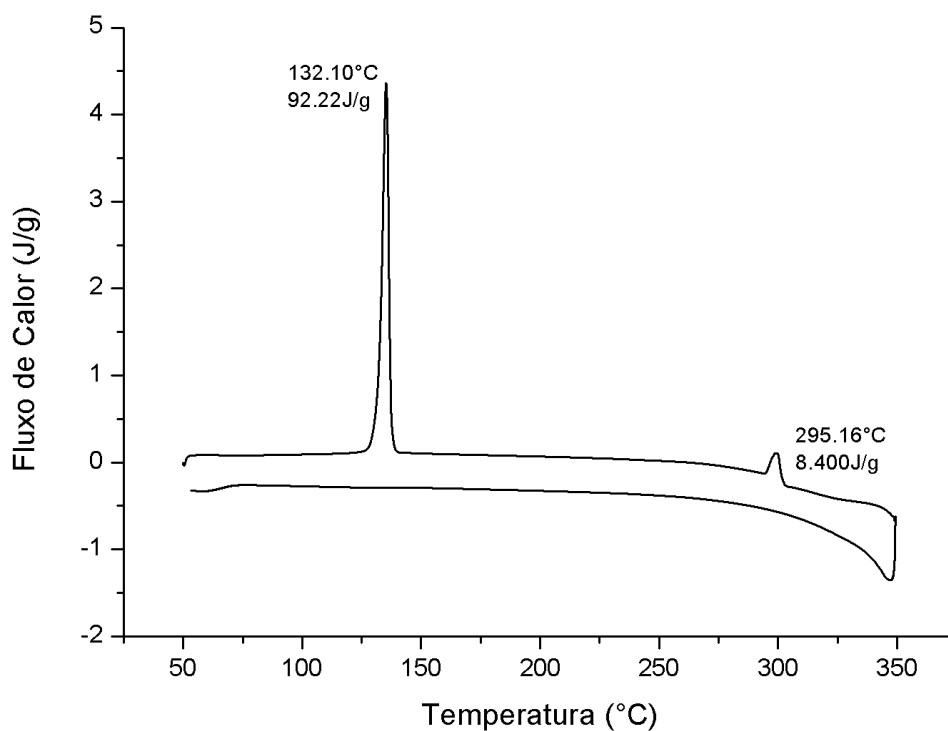
Anexo 170. Termograma de DSC do composto **8d'12**.



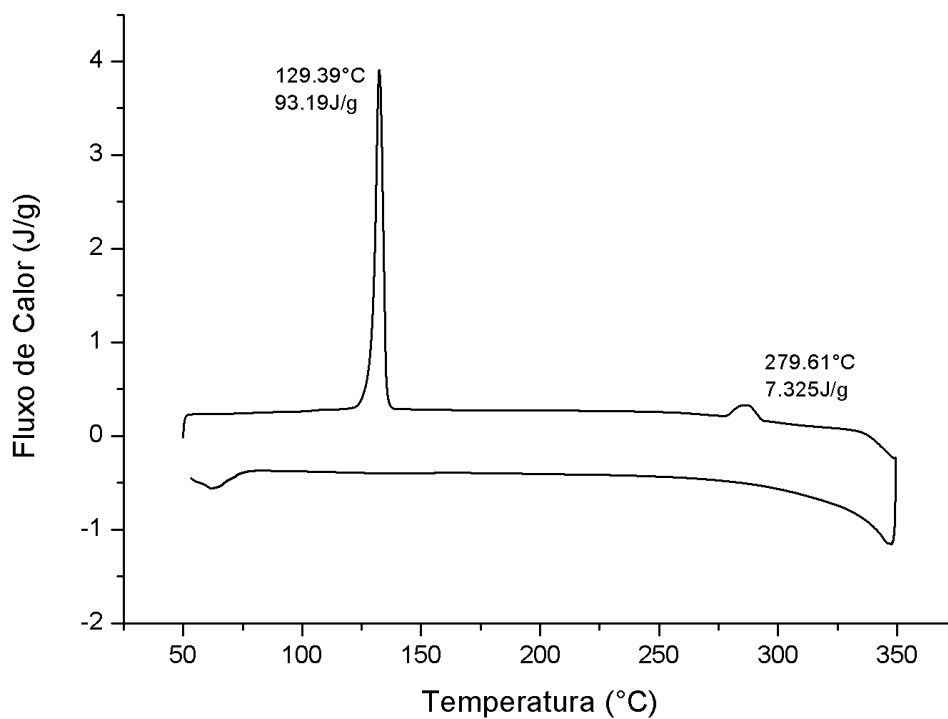
Anexo 171. Termograma de DSC do composto 8e'6.



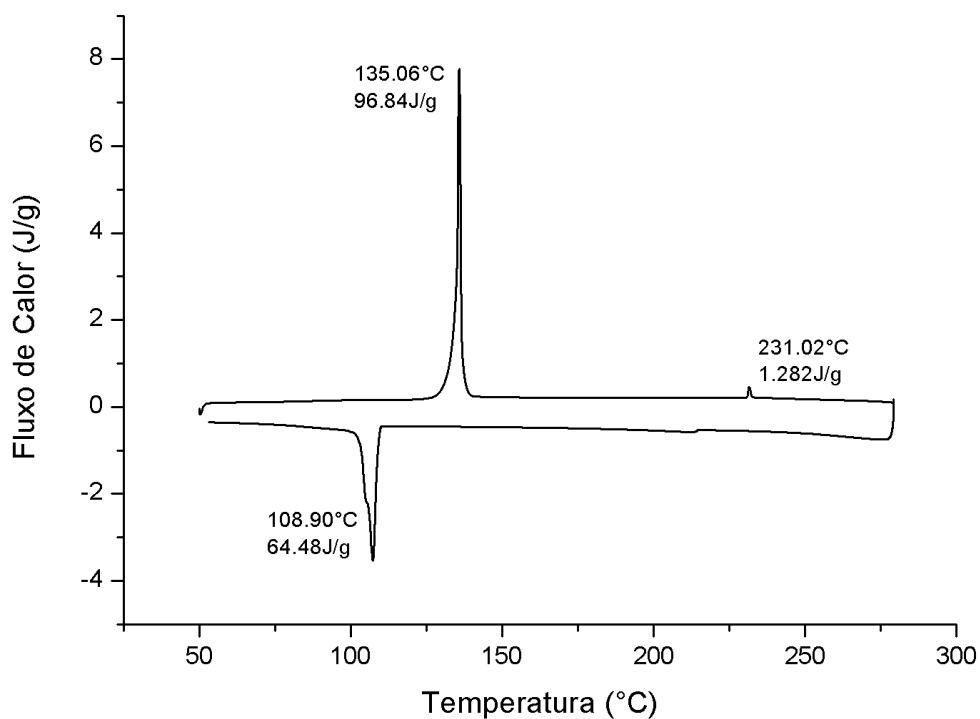
Anexo 172. Termograma de DSC do composto 8e'8.



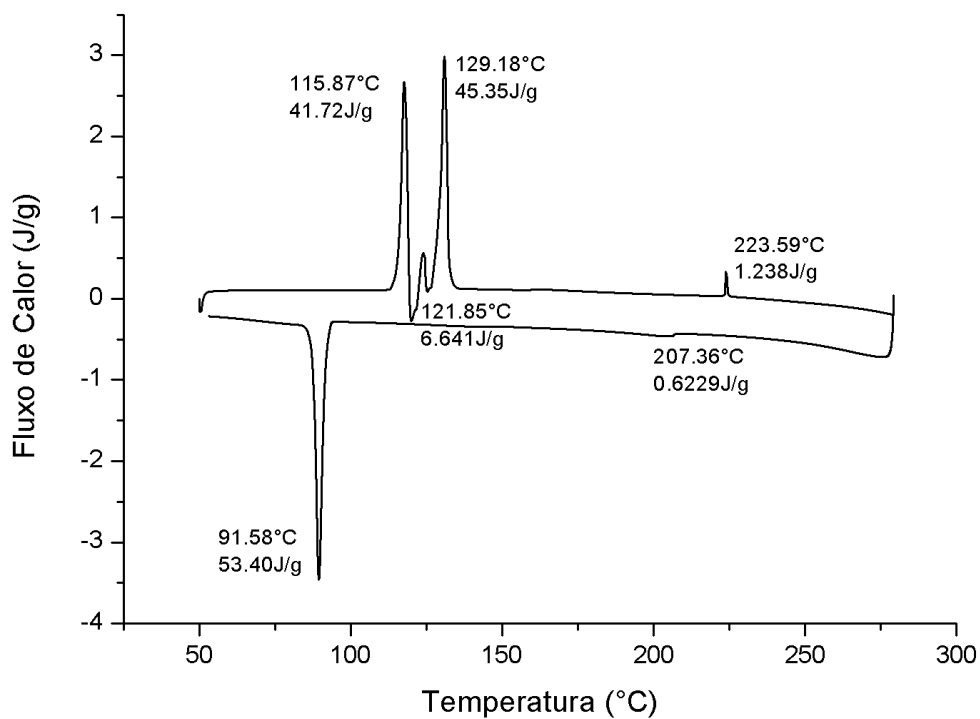
Anexo 173. Termograma de DSC do composto **8e'10**.



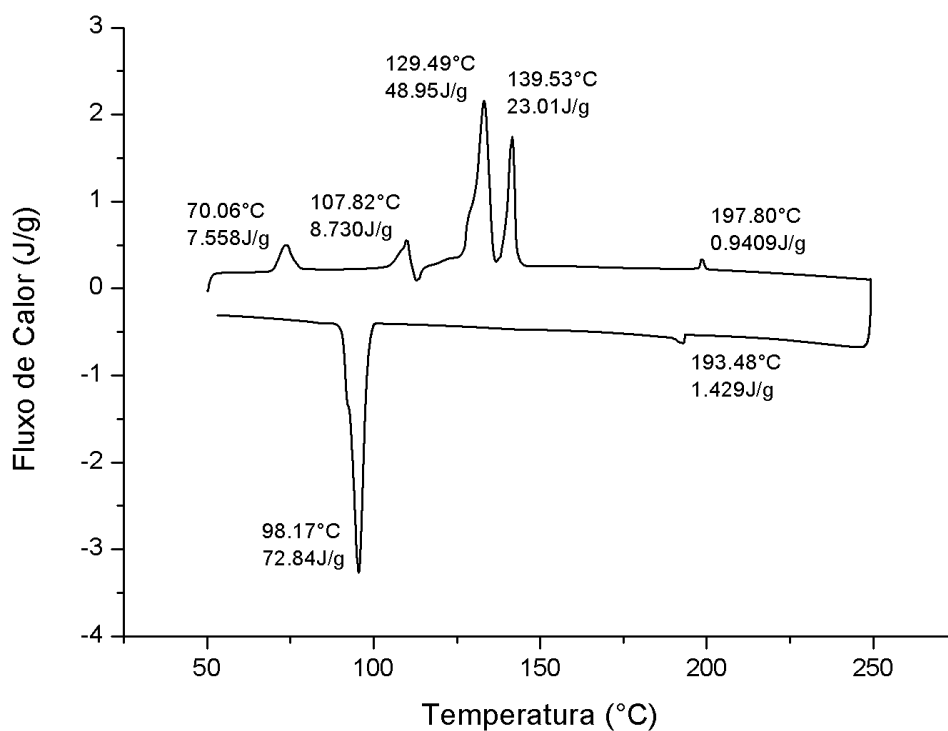
Anexo 174. Termograma de DSC do composto **8e'12**.



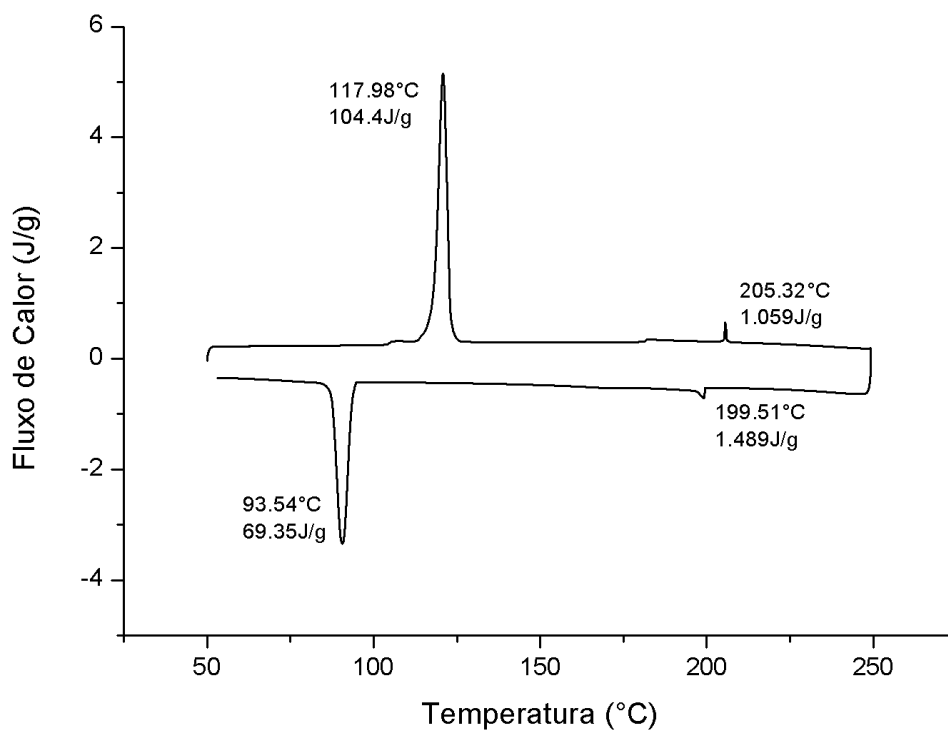
Anexo 175. Termograma de DSC do composto **8f6**.



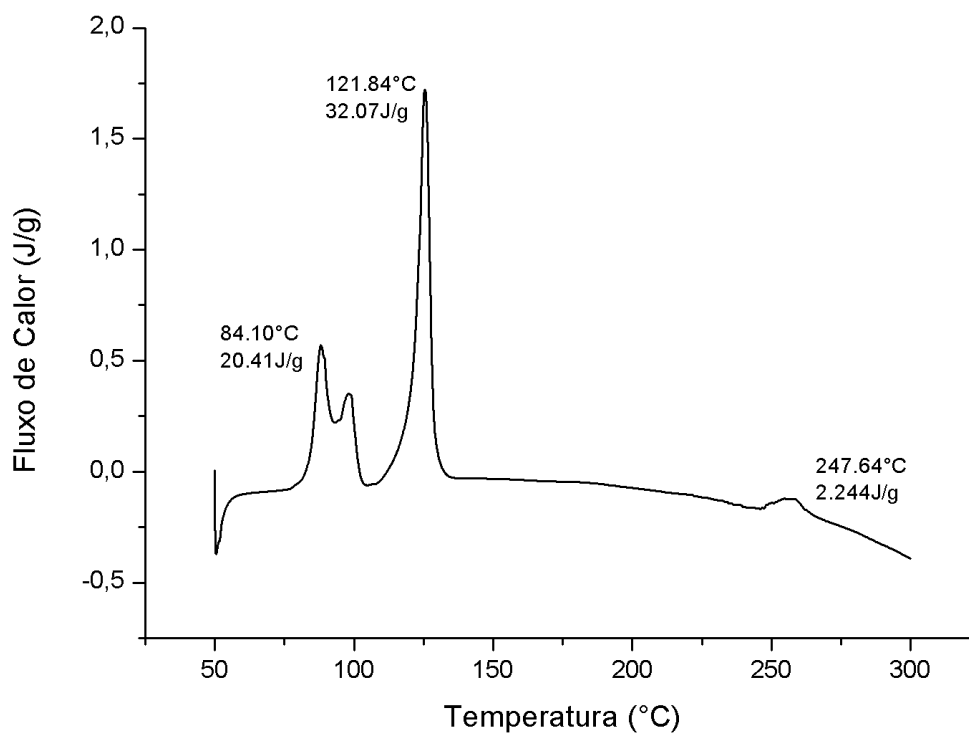
Anexo 176. Termograma de DSC do composto **8f8**.



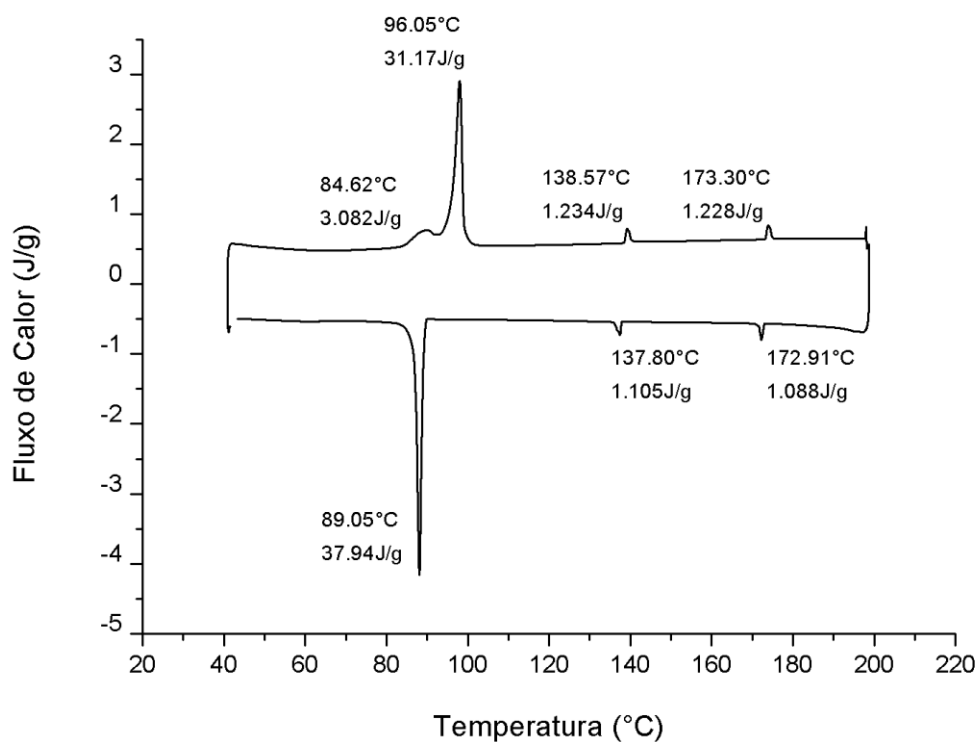
Anexo 177. Termograma de DSC do composto 8f10.



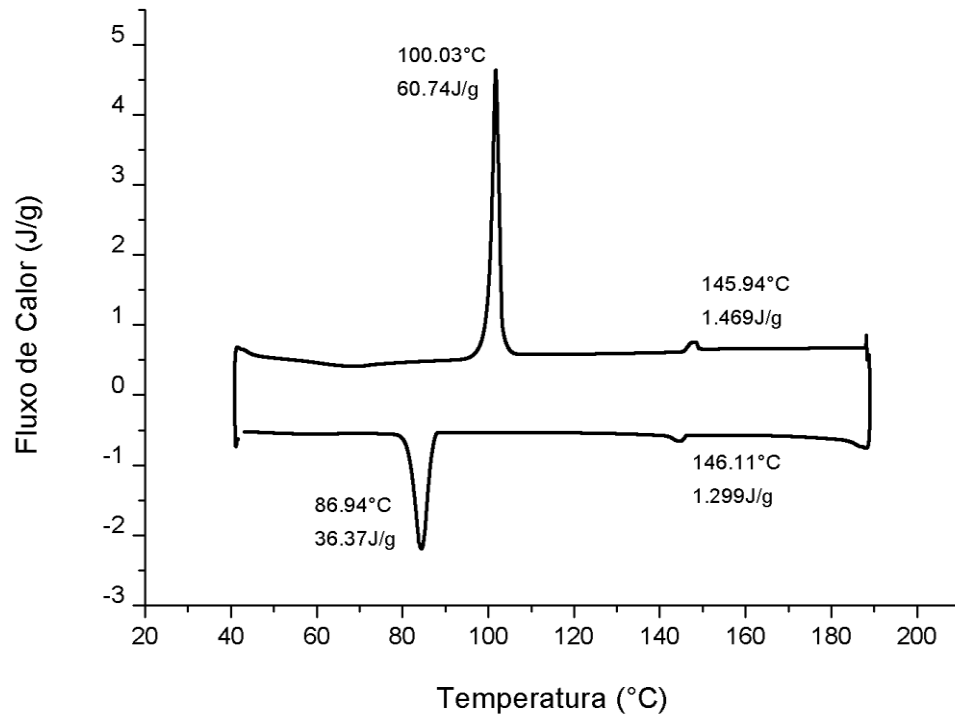
Anexo 178. Termograma de DSC do composto 8f12.



Anexo 179. Termograma de DSC do composto 8h'8.



Anexo 180. Termograma de DSC do composto 8i'6.



Anexo 181. Termograma de DSC do composto **8i'8**.