

289386

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE DE NOVOS HOMOPOLÍMEROS LÍQUIDO-CRISTALINOS

QUIRAIS DERIVADOS DO (2*S*,3*S*)-2-CLORO-3-METIL-1-

PENTANOL E (*S*)-2-METIL-1-BUTANOL

OLGA MARIA SCHIMIDT RITTER

PORTO ALEGRE

FEVEREIRO, 2001

INSTITUTO DE QUÍMICA  
BIBLIOTECA

Esta Dissertação de Mestrado descreve o trabalho de Pesquisa realizado no período de março de 1999 a fevereiro de 2000, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

Título:

**Síntese de Novos Homopolímeros Líquido-cristalinos Quirais derivados do (S)-2-Metil-1-butanol e (2S,3S)-2-Cloro-3-metil-1-pentanol**

OLGA MARIA SCHIMIDT RITTER

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



Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

Orientador



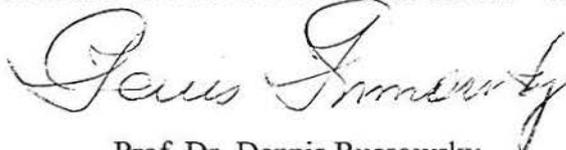
Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



Prof. Dr. Valentim Emilio Uberti Costa

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS



Prof. Dr. Dennis Russowsky

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

INSTITUTO DE QUÍMICA  
BIBLIOTECA

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Aloir Antonio Merlo pela confiança, orientação e ensinamentos durante a execução deste trabalho, e principalmente pela paciência.

Aos colegas do laboratório K-212, especialmente a Adriana Vollmer, Mirele Fernandes, Ursula Vasconcelos que me auxiliaram no início e durante a execução deste trabalho.

A minha mãe e irmãs pelo apoio e incentivo dado durante meu período de estudo.

Aos funcionários do Instituto de Química, "seu" Manoel, Edson, Carlos, Elga, Regis, Humberto, Alexandre, Raul e a Joice pelos serviços prestados.

Aos amigos do K-2 pelo carinho, amizade e trocas de idéias na hora do aperto.

Aos órgãos financiadores CNPq pela bolsa fornecida, CAPES e PADCT pelo suporte financeiro.

## CONGRESSOS

1 RITTER, Olga Maria Schimidt, MERLO, Aloir Antonio. *Síntese de Cristais Líquidos Poliacrilatos Quirais*. 22ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 1999, Poços de Caldas. 1999.

2 RITTER, Olga Maria Schimidt, MERLO, Aloir Antonio, VASCONCELOS, Ursula Bohlke. *Síntese e Caracterização de Cristais Líquidos Propiolatos derivados da L-Isoleucina*. VII ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL - SBQ, 1999, Tubarão(UNISUL). Livro de resumo. 1999.

3 RITTER, Olga Maria Schimidt, MERLO, Aloir Antonio. *Síntese e Caracterização de Poliacrilatos Líquido-Cristalinos Quirais*. In: 23ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2000, Poços de Caldas. Livro de Resumos. 2000.

4 RITTER, Olga Maria Schimidt, MERLO, Aloir Antonio, VASCONCELOS, Ursula Bohlke. *Síntese, Caracterização de Cristais Líquidos Propiolatos derivados da L-Isoleucina*. In: 23ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2000, Poços de Caldas. Livro de resumos. 2000. v.2.

## ARTIGO

1 RITTER, Olga Maria Schimidt, MERLO, Aloir Antonio, VIEIRA, Carolina H., PEREIRA, Fabiano Vargas, SILVEIRA, Nádyá P. da. *Chiral Liquid-crystalline Polyacrylates from (S)-(-)-2-methyl-1-butanol. Synthesis, Mesomorphic Properties and Light Scattering*. Journal of The Brazilian Chemical Society, 2001, 12, 000. **(no prelo)**

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	01
1.1. Histórico sobre cristais líquidos .....	01
1.2. Classificação de cristais líquidos .....	02
1.2.1. Termotrópicos .....	02
1.2.2. Liotrópicos .....	03
1.3. Estrutura Molecular .....	03
1.3.1. Calamíticas .....	03
1.3.2. Discóticas .....	04
1.4. Mesofases Calamíticas .....	04
1.4.1. Mesofase nemática .....	04
1.4.2. Mesofase colestérica .....	04
1.4.3. Mesofase esmétrica .....	05
1.5. Relação entre estrutura e propriedades .....	07
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	10
3. OBJETIVOS .....	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	22
4.1. Síntese do fenol quiral (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenol ( <b>17</b> ) .....	22
4.2. Síntese do fenol quiral derivado do ( <i>S</i> )-(+)-4-[1-(2-metil)butiloxi]fenol ( <b>21</b> ) .....	33
4.3. Síntese dos ácidos utilizando a terminação acrilato .....	35
4.3.1. Síntese do ácido 4-[(4-propenoiloxi)undeciloxi]benzóico ( <b>25</b> ) .....	35
4.3.2. Síntese do ácido 4-[(4-propenoiloxi)butiloxi]benzóico ( <b>29</b> ) .....	37
4.4. Síntese dos monômeros e homopolímeros .....	40
4.4.1 Síntese dos monômeros <b>M<sub>4M</sub></b> , <b>M<sub>11M</sub></b> , <b>M<sub>4Cl</sub></b> , <b>M<sub>11Cl</sub></b> .....	40
4.4.2. Síntese dos homopolímeros <b>P<sub>4M</sub></b> , <b>P<sub>11M</sub></b> , <b>P<sub>4Cl</sub></b> , <b>P<sub>11Cl</sub></b> .....	44
4.4.3. Comportamento Mesomórfico .....	45
5. PARTE EXPERIMENTAL .....	49
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	64
7. ANEXO 1 - Espectros.....	66
8. ANEXO 2 - Fotografias de mesofases.....	92



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> : Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido, líquido isotrópico e estado líquido-cristalino .....	02
<b>Figura 2</b> : Representação esquemática das mesofases esméctica C e A .....	06
<b>Figura 3</b> : Representação genérica de cristais líquidos na forma de bastão .....	08
<b>Figura 4</b> : Mecanismo da reação de formação do ácido (12) com retenção de configuração, através da reação de diazotação.....	23
<b>Figura 5</b> : Espectro de RMN $^1\text{H}$ do ácido (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-2-cloro-3-metilpentanoico (12).....	24
<b>Figura 6</b> : Espectro de RMN $^1\text{H}$ do (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-2-cloro-3-metilpentanol (13).....	25
<b>Figura 7</b> : Mecanismo da reação de Mitsunobu .....	27
<b>Figura 8</b> : Cromatograma e espectro de massa de Alta Resolução (CG-MS) dos compostos (16) e (17) .....	29
<b>Figura 9</b> : Espectro de HMQC do composto (16) .....	30
<b>Figura 10</b> : Espectro de HMQC parcial do composto (16) .....	31
<b>Figura 11</b> : Representação de Newman para o composto (16) .....	31
<b>Figura 12</b> : Estrutura cristalina e esquema de numeração dos átomos do composto (16).....	32
<b>Figura 13</b> : Espectro de Ressonância parcial do composto (21) .....	35
<b>Figura 14</b> : Mecanismo de abertura do anel de THF .....	37
<b>Figura 15</b> : Estado de transição concertado para a abertura do anel de THF .....	38
<b>Figura 16</b> : Espectro RMN $^1\text{H}$ de 200 MHz do $\text{M}_{11\text{Cl}}$ .....	41
<b>Figura 17</b> : Espectro RMN $^1\text{H}$ de 200 MHz do $\text{M}_{4\text{M}}$ .....	43
<b>Figura 18</b> : Espectro RMN $^1\text{H}$ de 200 MHz do $\text{P}_{11\text{Cl}}$ .....	45
<b>Figura 19</b> : Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do $\text{P}_{11\text{M}}$ .....	47
<b>Figura 20</b> : Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do $\text{P}_{11\text{Cl}}$ .....	48

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> : Temperaturas de transição do 4 <sup>l</sup> -(3-metil-2-halopentanoiloxi)-4-hexiloxibifenil.....	15
<b>Tabela 2</b> : Dados de transição de fase de homólogos polisiloxanos quirais.....	16
<b>Tabela 3</b> : Temperaturas de transição para os homopolímeros.....	17
<b>Tabela 4</b> : Dados comparativos das reações de Mitsunobu .....	28
<b>Tabela 5</b> : Dados espectroscópicos do composto <b>25</b> .....	36
<b>Tabela 6</b> : Dados espectroscópicos do composto <b>M<sub>11Cl</sub></b> .....	41
<b>Tabela 7</b> : Dados de rendimentos e rotações específicas para <b>M<sub>11M</sub></b> e <b>M<sub>11Cl</sub></b> .....	42
<b>Tabela 8</b> : Dados de rendimentos e rotações específicas para <b>M<sub>4M</sub></b> e <b>M<sub>4Cl</sub></b> .....	42
<b>Tabela 9</b> : Dados espectroscópicos do composto <b>M<sub>4M</sub></b> .....	43
<b>Tabela 10</b> : Dados comparativos dos homopolímeros.....	44
<b>Tabela 11</b> : Propriedades térmicas para os homopolímeros quirais.....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS

S<sub>C</sub>: Esmética C

S<sub>A</sub>: Esmética A

CLPCP: Cristal Líquido Polimérico de Cadeia Principal

CLPCL: Cristal Líquido Polimérico de Cadeia Lateral

M<sub>4M</sub>: Monômero com espaçador com 4 átomos de carbono e terminação 2-metil-1-butanol

M<sub>11M</sub>: Monômero com espaçador com 11 átomos de carbono e terminação 2-metil-1-butanol

M<sub>4Cl</sub>: Monômero com espaçador com 4 átomos de carbono e terminação 2-cloro-3-metilpentanol

M<sub>11Cl</sub>: Monômero com espaçador com 11 átomos de carbono e terminação 2-cloro-3-metilpentanol

DCC: *N,N*-Diciclohexilcarbodiimida

DMAP: 4-(*N,N*-Dimetilamino)piridina

DEAD: Azodicarboxilato de dietila

P.e.: Ponto de ebulição

P.f.: Ponto de fusão

pTSA: Ácido *p*-toluenosulfônico

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

DSC: Calorimetria de Varredura Diferencial

GPC: Cromatografia de Permeação em Gel

IV: Infravermelho

AIBN: 2,2'-Azobisisobutironitrila

THF: Tetrahidrofurano

P<sub>4Cl</sub>: Homopolímero com espaçador com 4 átomos de carbono e terminação 2-cloro-3-metilpentanol

P<sub>4M</sub>: Homopolímero com espaçador com 4 átomos de carbono e terminação 2-metil-1-butanol

P<sub>11M</sub>: Homopolímero com espaçador com 11 átomos de carbono e terminação 2-metil-1-butanol

P<sub>11Cl</sub>: Homopolímero com espaçador com 11 átomos de carbono e terminação 2-cloro-3-metilpentanol

HMQC: Coerência Quântica Multipla Heteronuclear

Tg: Temperatura de Transição Vítrea

TMS: Trimetil Silano

CG: Cromatografia Gasosa

TLC: Cromatografia de Camada Fina

Fid: Declínio de Indução Livre

CLF: Cristais Líquidos Ferroelétricos

SSFLC: Cristal Líquido Estabilizado por Superfície

## RESUMO

A síntese e o comportamento mesomórfico de quatro poliacrilatos quirais líquido-cristalinos com cadeia lateral derivados do (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metil-1-pentanol e (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol são descritos. Estes novos poliacrilatos quirais mostram dependência das temperaturas de transição de fase com a massa molar e o comprimento do espaçador. Os poliacrilatos contendo quatro unidades metilênicas no espaçador mostram fase nemática quiral, enquanto que os poliacrilatos com espaçador contendo onze unidades metilênicas mostram fase esmética. Além disto, a fase nemática quiral enantiotrópica foi encontrada para massa molar menor do **P<sub>4M</sub>**. Para o **P<sub>4Cl</sub>**, obteve-se massa molecular acima de 100.000 e o comportamento mesomórfico encontrado foi monotrópico. Ambos os polímeros, apresentam temperaturas de transição vítrea. A fase esmética foi encontrada para as amostras **P<sub>11Cl</sub>** e **P<sub>11M</sub>** com massas molares na faixa 25.000. Os polímeros com espaçadores de onze átomos de carbono mostram grau de cristalinidade maiores do que os polímeros com espaçador de quatro átomos de carbono.

## ABSTRACT

The synthesis and mesomorphic behavior of four chiral side chain liquid crystalline polyacrylates derivated (2*S*,3*S*)-2-chloro-3-methyl-1-pentanol and (*S*)-(-)-2-methyl-1-butanol are described. These new polyacrylates show a dependence of the phase transition temperatures on both, molecular weight and spacer length. The polyacrylates with four methylene units in the spacer exhibits a chiral nematic phase whereas the polyacrylates with a spacer containing eleven methylene units presents show a smectic phase. In addition, the chiral nematic phase appears for low molecular (**P<sub>4M</sub>**). **P<sub>4Cl</sub>** has a molecular weight above 100.000 and the mesomorphic behavior was found be monotropic. **P<sub>4M</sub>** and **P<sub>4Cl</sub>** show the glass transition temperature. The smectic phase was found to samples **P<sub>11Cl</sub>** and **P<sub>11M</sub>** with molecular weight close to 25.000 . The polymers with eleven spacer unit are more crystallizable than polymers with four spacer units.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. HISTÓRICO

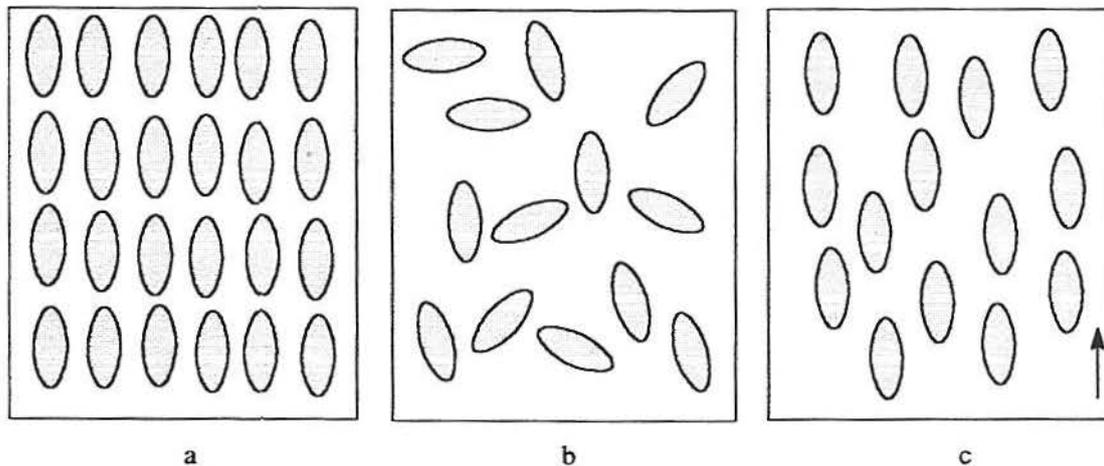
Cristais líquidos são atualmente uma importante fase da matéria condensada sob o ponto de vista científico e tecnológico. Eles são considerados como uma fase estável da matéria, assim como os sólidos, líquidos e gases. Cientificamente, os cristais líquidos são importantes para a investigação acadêmica, isto é, planejamento e síntese de novos materiais e estudo das propriedades mesomórficas. Do ponto de vista tecnológico, têm-se tornado parte de nossa vida diária, primeiramente, sendo usados em relógios de pulso e pequenas calculadoras, e atualmente estão sendo usados em materiais mais complexos, como computadores portáteis, televisores, etc. A vantagem de utilização de cristais líquidos está em seu baixo consumo de energia, durabilidade, definição de imagem e pequeno tamanho.

O estado líquido cristalino foi descoberto a mais de 100 anos quando em 1888, o botânico e químico austríaco Friedrich Reinitzer, ao sintetizar alguns ésteres de colesterol observou o fenômeno de dupla fusão. A uma certa temperatura o composto mudava de uma fase cristalina para um líquido opaco, seguido de transformação em definitivo com aumento de temperatura para um líquido claro. Essas mudanças de fase foram reproduzidas com aumento e diminuição de temperatura em vários compostos. O físico Otto Lehmann<sup>1a</sup> fez vários estudos e criou a designação "Cristal Líquido".

Em 1906 foi detectado o fenômeno de polimorfismo líquido cristalino, no qual um dado composto exibe mais de uma fase líquida cristalina.

Nos cristais líquidos as moléculas são mais ordenadas do que no estado líquido, porém menos ordenada do que em cristais. Por isso, comparando-se com líquidos isotrópicos, os cristais líquidos representam um elevado estado de ordem expressado em termos de parâmetro de ordem comparando com cristais sólidos; os cristais líquidos tem uma elevada mobilidade intramolecular e intermolecular, isto é, eles podem ter vários graus de liberdade de rotação, translação e oscilação molecular. A figura 1 descreve esquematicamente as fases cristalina, líquida e líquida-cristalina.

Os termos fase líquido-cristalina, mesofase ou fase mesomórfica referem-se a fase da matéria condensada que apresenta as propriedades de Cristais Líquidos. Compostos com propriedades mesomórficas podem ser chamados “mesôgenos”.



**Figura 1:** Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido (a), líquido isotrópico (b) e estado líquido-cristalino (c).

## 1.2. CLASSIFICAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos são divididos em duas categorias:

**1.2.1. Termotrópicos:** Sistemas na qual a mesofase líquido-cristalina existe em certos intervalos de temperatura. As mesofases que aparecem tanto no processo de aquecimento quanto no resfriamento são chamadas de enantiotrópicas, e são, termodinamicamente estáveis. Quando a mesofase só aparece no processo de resfriamento é denominada monotrópica e, estas são, termodinamicamente instáveis.

Os cristais líquidos termotrópicos são utilizados em displays ou incorporados a filmes plásticos em termômetros digitais que mudam de coloração com a mudança de temperatura. A temperatura no qual o estado líquido-cristalino é transformado em líquido isotrópico é geralmente designado como temperatura de clareamento.

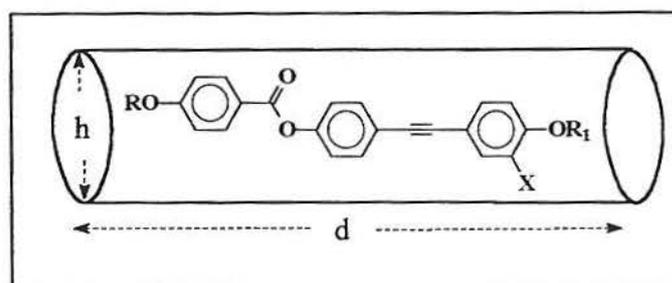
**1.2.2. Liotrópicos:** Existe um outro tipo de cristal líquido no qual este só existe em misturas de substâncias, para estes compostos a concentração da solução é parâmetro mais importante para a determinação da estabilidade da mesofase líquido-cristalina. Os mesôgenos liotrópicos apresentam propriedades anfífilas, ou seja, moléculas que apresentam uma parte hidrofílica (solúvel em água) e uma parte hidrofóbica (solúvel em solventes apolares). Tais moléculas anfífilas formam estruturas ordenadas tanto em solventes polares quanto apolares. Quando estas moléculas são dissolvidas em solventes polares cria-se uma estrutura micelar, onde a parte liofílica fica direcionada para o solvente e a parte liofóbica direcionada para a parte interna da micela. Alguns exemplos destes materiais são os sabões e os fosfolipídeos.

A condição necessária para a existência dos cristais líquidos liotrópicos é a forte interação dos compostos polares com moléculas do solvente.<sup>1b</sup>

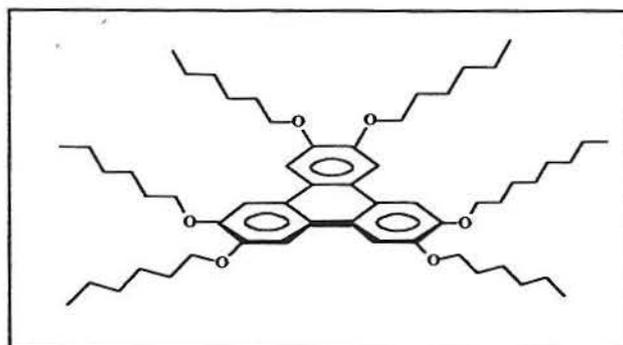
### 1.3. ESTRUTURA MOLECULAR

Dependendo da forma e da constituição química das moléculas de cristais líquidos, as estruturas moleculares podem ser diferenciadas entre:

**1.3.1. Calamíticas:** As estruturas calamíticas são o tipo mais comum de moléculas que formam as fases líquido-cristalinas. Estas estruturas apresentam-se em forma de bastão (um eixo molecular  $d > h$ ). Tais compostos são chamados Cristais Líquidos Calamíticos e muitas diferentes fases são possíveis. É importante que a molécula tenha uma certa rigidez para manter a forma alongada e permitir interações que favoreçam o alinhamento molecular<sup>2</sup>.



**1.3.2. Discóticas:** Os primeiros Cristais Líquidos Discóticos foram descobertos em 1977. Eles apresentam estruturas as quais as moléculas tem a forma de disco (um eixo molecular é muito menor do que os outros dois). Neste caso a rigidez na parte central é requerida para permitir o alinhamento do ponto de vista macroscópico<sup>2</sup>.



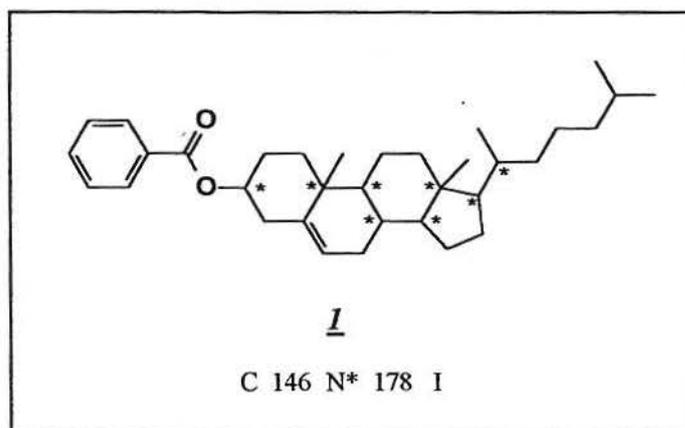
#### 1.4. MESOFASES CALAMÍTICAS

Os Cristais Líquidos Calamíticos Termotrópicos são classificados de acordo com o grau de ordem observado. Desta forma, 3 classificações são propostas:

**1.4.1. Mesofase Nemática:** Nesta fase condensada da matéria, as moléculas apresentam ordem orientacional de longo alcance. Na mesofase nemática, as moléculas têm livre rotação ao redor do seu longo eixo molecular e em muitos compostos, elas apresentam várias possibilidades de mobilidade intramolecular. Devido a esta mobilidade, a fase nemática mostra baixa viscosidade, sendo muito similar aos líquidos isotrópicos.

**1.4.2. Mesofase Colestérica:** É considerado como uma variante da mesofase nemática, e ocorre em compostos quirais. A designação colestérica deve-se ao fato de que esta mesofase foi primeiramente observada em derivados do colesterol, o benzoato de colesterila (1). Este produto natural, assim como outros baseados no colesterol apresentam uma estrutura molecular assimétrica tornando-a quiral e opticamente ativa. Atualmente,

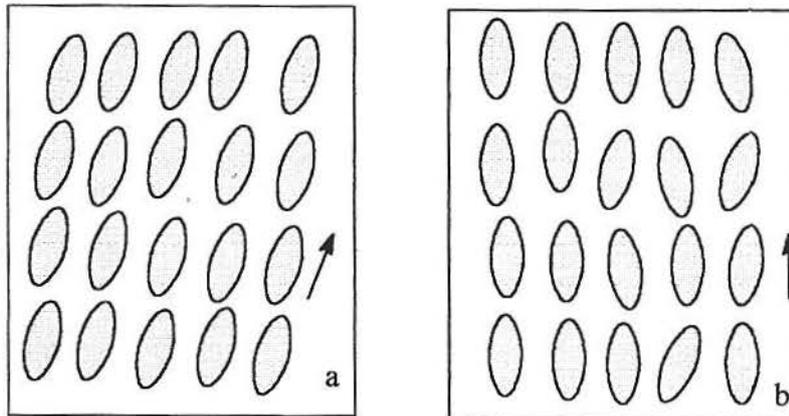
existem outros tipos de materiais que exibem a mesofase nemática quiral  $N^*$  (colestérica) e não são derivados do colesterol.



**1.4.3. Mesofase Esmética:** Na mesofase esmética, as moléculas estão distribuídas em camadas com possibilidades de ordem dentro das camadas e diferentes possibilidades de arranjo mútuo das camadas, mostrando ordem orientacional de longa distância e ordem posicional de curto alcance.<sup>2</sup>

A mesofase esmética possui um ordenamento maior do que a mesofase nemática porém, enquanto só uma fase nemática existe, a fase esmética mostra polimorfismo, ou seja, existem diferentes tipos de mesofases esméticas. Existem aproximadamente doze variações de mesofases esméticas que já foram identificadas, sendo que as mais comuns são as esméticas A e C. Tanto a fase nemática quanto a esmética podem ser identificadas por microscopia de luz polarizada, miscibilidade e raio-x. Em 1917, Grandjean ao estudar uma amostra de cristal líquido esmético descobriu que a fase esmética era de natureza lamelar. Esta natureza lamelar admite várias combinações de correlações moleculares tanto dentro das camadas como entre camadas, isto acarreta diferentes tipos de mesofases esméticas. A fase esmética pode ser subdividida dependendo se as moléculas constituintes são inclinadas ou não com relação aos planos das camadas. As moléculas constituintes da mesofase esmética A ( $S_A$ ) são ortogonais ao plano das camadas e apresentam ordenamento posicional

dentro das camadas. A fase esméctica C ( $S_C$ ) apresenta como característica principal a inclinação das moléculas com respeito ao plano das camadas<sup>2</sup>, como mostra a Figura 2.

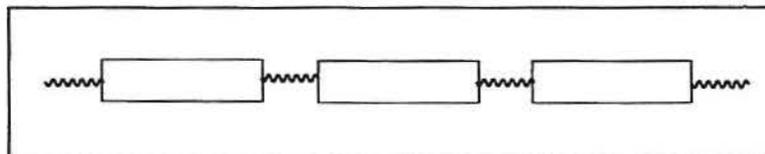


**Figura 2:** Representação esquemática das mesofases:  
a. mesofase esméctica C ( $S_C$ ) ; b. mesofase esméctica A ( $S_A$ )

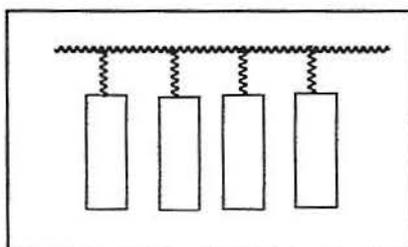
Os cristais líquidos termotrópicos podem ainda serem analisados e estudados do ponto de vista da massa molecular. Nesse aspecto, muito se conhece a respeito do comportamento dinâmico de cristais líquidos de baixa massa molar. Entretanto, dados relacionados com sistemas líquido-cristalinos de massa molar elevada são menos disponíveis. Porém, conceitualmente, cristais líquidos poliméricos são razoavelmente simples e compreendido quando os princípios básicos de polímeros são combinados com conhecimentos básicos de cristais líquidos.

Do ponto de vista de classificação, existem dois tipos de cristais líquidos poliméricos:

**Cristais Líquidos Poliméricos de Cadeia Principal (CLPCP):** Consiste na repetição do monômero ao longo da cadeia polimérica;



**Cristais Líquidos Poliméricos de Cadeia Lateral (CLPCL):** Consiste na repetição do monômero fixado sobre a cadeia polimérica. Neste caso, o grupo mesogênico está ligado lateralmente, via espaçador flexível, a cadeia polimérica principal. Substituintes laterais (com respeito ao eixo molecular longitudinal) baixam consideravelmente a estabilidade do estado líquido cristalino, entretanto substituintes laterais são, em geral, necessários para a existência do estado líquido-cristalino. Além disso, os movimentos do grupo mesogênico são influenciados dependendo de sua ligação a cadeia polimérica.

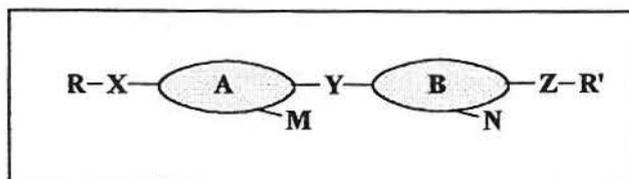


Para a síntese de CLPCL, a espécie ativa de iniciação do crescimento da cadeia polimérica, deve ser cuidadosamente selecionada levando-se em conta a constituição química do grupo mesogênico. A maioria dos polímeros têm sido sintetizados por polimerização radicalar. Os mesôgenos que são esterificados com ácido acrílico, metacrílico ou cloroacrílico no substituinte lateral ou terminal do grupo mesogênico são convertidos sem problemas em produtos, via polimerização radicalar sob condições experimentais usuais.<sup>3</sup>

### 1.5. RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES

A estrutura molecular de materiais líquido-cristalinos, em forma de bastão, podem apresentar suas estruturas adaptadas para gerar mesofases a temperaturas específicas. Um grande número de cristais líquidos têm sido preparados e embora muitos são similares, cada um tem sua própria combinação específica de unidades que lhe conferem uma certa morfologia de fase e valores particulares de ponto de fusão e temperaturas de transição. Além disso, a combinação de unidades estruturais determina as propriedades físicas dos

materiais para aplicações específicas. As fases líquido-cristalinas podem ser exibidas por materiais de estrutura molecular específica como descrita na Figura 3.



**Figura 3** - Representação genérica de cristais líquidos em forma de bastão

As unidades que são usadas nesta estrutura geral e suas combinações determinam o tipo de mesofase líquido-cristalina e as propriedades físicas observadas por um dado composto. A rigidez é requerida para gerar estruturas com anisotropia molecular; estas estruturas são usualmente fornecidas por sistemas de anéis ligados linearmente (A e B) e que são na sua maioria aromáticos (piridina, naftaleno, benzeno), mas podem ser alicíclicos (ciclohexano, ciclohexeno, heterocíclico). Os anéis podem estar diretamente ligados ou eles podem ser ligados por um grupo ligante (Y) que mantém a linearidade e a polarizabilidade anisotrópica do núcleo (-CO<sub>2</sub>, -C≡C-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-).

Somente a rigidez dos núcleos A e B não são suficientes para gerar mesofases líquido-cristalinas. A flexibilidade e a linearidade são fatores importantes que influenciam no comportamento mesomórfico. Decréscimos nas temperaturas de transição de fase, bem como, na estabilização da mesofase estão associados a mobilidade e ordenamento molecular. Essa flexibilidade é fornecida por um substituinte R e R' que são usualmente cadeias lineares de grupos alquil e alcoxi (Z=X=O). Algumas vezes, a cadeia terminal é ramificada e pode ser polar (CN, F, CF<sub>3</sub>) ou não-polar (CH<sub>3</sub>); normalmente este aspecto é usado para introduzir quiralidade na molécula. Os substituintes laterais são necessários para ajustar as propriedades físicas para uma aplicação específica, neste sentido muitos diferentes tipos de substituintes laterais têm sido usados, tais como: F, Cl, CN, CH<sub>3</sub>. O substituinte flúor é o mais proveitoso por causa da sua sutil combinação de pequeno tamanho e elevada eletronegatividade.

Na síntese de cristais líquidos a unidade éster é certamente a mais usada como grupo ligante porque é relativamente estável, sintetizado facilmente e pode fornecer cristais líquidos com baixos pontos de fusão<sup>2</sup>.

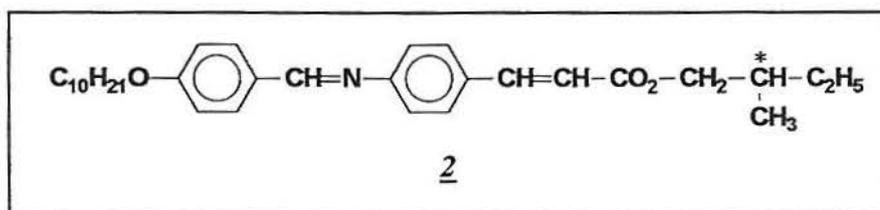
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Materiais que são compostos de moléculas quirais são, sem dúvida, algo muito especial particularmente os materiais que apresentam atividade biológica. Entretanto, moléculas quirais que geram mesofases líquido-cristalinas são também muito especiais e não-usual. As moléculas líquido-cristalinas quirais organizam-se de uma forma assimétrica, de tal modo que formam uma hélice, do ponto de vista macroscópico. Esta forma quiral é um resultado direto da quiralidade molecular e por um desenho apropriado, as características da fase líquido-cristalina quiral podem ser adaptadas para aplicações industriais com finalidades distintas.

A grande maioria dos materiais quirais utilizados em síntese de cristais líquidos incluem unidades quirais que são derivadas de produtos naturais. Tais produtos são usualmente,  $\alpha$ -aminoácidos que são comercialmente baratos, disponíveis na forma *R* e *S* e com elevada pureza óptica. A vantagem é que estes materiais podem ser facilmente convertido em pequenas unidades estruturais e a introdução da quiralidade em cristais líquidos quase sempre é realizado na cadeia terminal. Em muitos casos, a rota sintética é idêntica a dos seus análogos não-quirais.

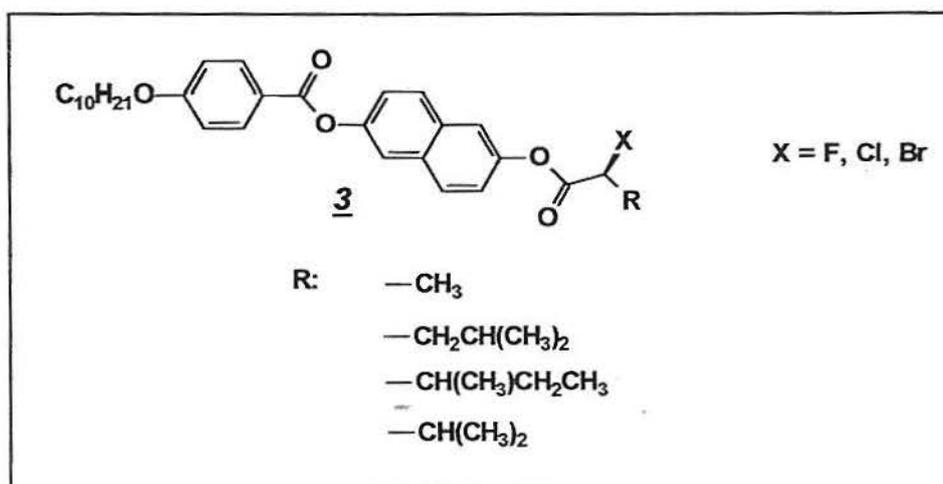
Nos últimos anos a quiralidade tem assumido grande importância dentro da área da pesquisa de cristais líquidos. Materiais quirais são requeridos para fase nemática quiral ( $N^*$ ) e para a fase esmética C quiral ferroelétrica ( $S_C^*$ ) com uma vasta variedade de aplicações.

Desde a descoberta, em 1975 por Meyer e colaboradores<sup>4</sup>, do primeiro cristal líquido ferroelétrico, o DOBAMBC (2), têm-se buscado sintetizar novas moléculas que apresentem mesofase esmética  $C^*$  e que apresentem propriedades ferroelétricas (polarização elétrica espontânea mesmo na ausência de campos elétricos). O estudo da relação entre a estrutura molecular e o fenômeno ferroelétrico têm sido um dos maiores objetos de interesse nos últimos anos na área de síntese de cristais líquidos.



Em 1986, Walba<sup>5</sup> e colaboradores propuseram um modelo matemático denominado de "Boulder Model", para a origem molecular da polarização espontânea. Esse foi aplicado para o desenho e síntese de novos CLF com elevados valores de polarização espontânea. O modelo está baseado no ordenamento macroscópico das moléculas na mesofase  $S_C^*$ .

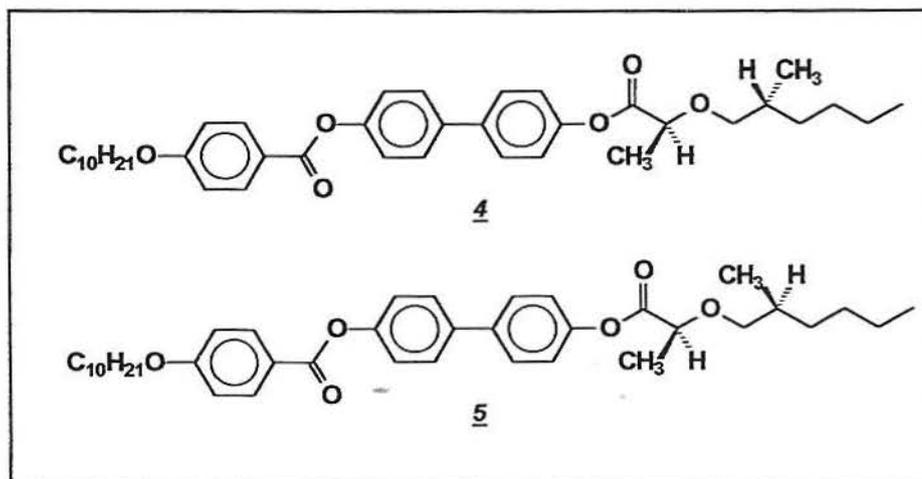
Em 1992, Serrano e colaboradores<sup>6</sup>, sintetizaram 3 novas séries de compostos quirais derivados do anel naftaleno. A cadeia terminal é composta de  $\alpha$ -haloácidos derivados de aminoácido com átomos de F, Cl e Br no centro quiral. Através de cálculos empíricos de mecânica molecular (MM2) foram avaliados o grupo mesogênico e as propriedades ferroelétricas dessa série de compostos 3.



A cadeia terminal quiral foi preparada a partir do correspondente  $\alpha$ -aminoácido. Os  $\alpha$ -haloácidos foram sintetizados por meio de substituição nucleofílica do grupo amino pelo átomo de halogênio correspondente via sal de diazônio.

O núcleo mesogênico foi preparado utilizando-se o reagente comercial 2,6-dihidroxinaftaleno através de reação de esterificação desse material com o ácido 4-deciloxybenzôico. A ligação entre o grupo mesogênico e o cadeia terminal quiral foi feita através da reação de esterificação com os correspondentes cloretos ácidos quirais.

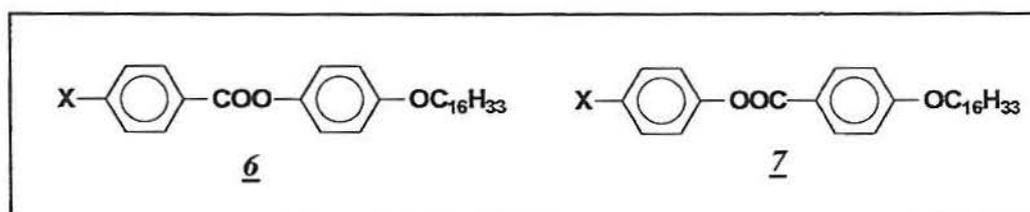
Termocromismo, ferroeletricidade e antiferroeletricidade são propriedades de cristais líquidos quirais que tem atraído atenção da comunidade científica. Por essa razão, a configuração absoluta e relativa das moléculas quirais são importantes no desenho e síntese de novos cristais líquidos quirais. Tsai e colaboradores<sup>7</sup> têm recentemente utilizado moléculas com dois centros quirais, como o ácido 2-(*S*)-[2-(*S*)-metilbutoxi]propiónico para preparar cristais líquidos ferroelétricos. Os compostos **4**, **5** foram sintetizados e o comportamento mesomórfico e polarização espontânea foram estudados e comparados. O composto **5** de configuração *S,S* mostra uma temperatura de transição mais baixa, uma faixa de mesofase esméctica C\* mais ampla e maior valor de polarização espontânea do que o composto **4** de configuração *S,R*.



O centro do grupo mesogênico é, freqüentemente composto de anéis aromáticos ligados por grupos funcionais polares. Um dos grupos muito utilizado na síntese de cristais líquidos com tendência ao polimorfismo esméctico são os ésteres aromáticos, conhecidos por serem termicamente estáveis, além disso, a interação conjugativa entre o grupo éster e o

anel benzênico, tal como fenil benzoatos, conduz para um caráter de dupla ligação e uma estrutura rígida pode ser esperada.<sup>8a</sup>

O 4-alkiloxifenil éster do ácido 4-substituído benzóico (**6**) e seu isômero 4-substituído fenil éster do ácido 4-alkiloxibenzóico (**7**) fornecem sistemas que são usados para investigar a relação entre os grupos terminais e a estabilidade mesomórfica. Foi encontrado que para os derivados do MeO- e -Cl na série do composto **6** não são mesomórficos, enquanto que os correspondentes isômeros **7** são monotrópicos. Os análogos CN- e -NO<sub>2</sub> em ambas séries, são enantiotrópicas. Comprovando assim, que o efeito do substituintes X, isto é, que os momentos dipolares dos compostos **6** e **7** influenciam o comportamento mesomórfico<sup>8b</sup>.

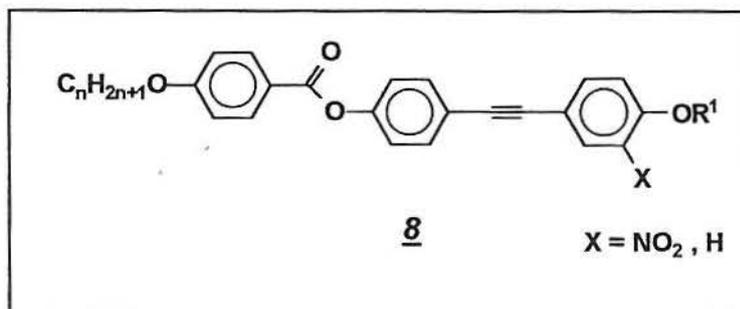


Quando Meyer e colaboradores<sup>4</sup> descobriram, em 1975, o fenômeno da ferroeletricidade em mesofases quirais S<sub>C</sub> e, mais tarde, Clark e Lagerwall<sup>9</sup> encontraram um novo efeito eletro-óptico em cristais líquidos estabilizados por superfície (SSFLC), as pesquisas acadêmicas e tecnológicas em cristais líquidos ferroelétricos têm recebido muito mais atenção devido a suas aplicações práticas em display.

Muitos materiais com mesofase S<sub>C</sub> apresentam grupos benzoatos, benzilidenoanilinas, fenilpiridinas e bifenilcarboxilatos como centro mesogênico. Mais recentemente tolanos (difetilacetilenos) tem recebido atenção por causa da estabilidade, linearidade e comportamento mesomórfico<sup>10</sup>.

A sub-estrutura acetileno aumenta o comprimento das moléculas líquido-cristalinas e, portanto, muda a estabilidade térmica da mesofase. Além disso, a introdução do substituinte nitro com um largo momento dipolar na posição meta com relação a unidade acetilênica, têm um grande efeito na distribuição eletrônica no anel aromático. Baseado nas considerações acima, nosso grupo de pesquisa publicou a síntese e comportamento

mesomórfico de alguns *m*-nitrotolanos e tolanos quirais derivados do (*S*)-2-metil-1-butanol<sup>11</sup>. Os compostos investigados são membros da série 4'-(4-*n*-alquinoxibenzióxi)-4-substituído 3-nitrotolano) Ia-d (**8**).



O polimorfismo mostrado pelos homólogos dessa série é dependente do comprimento da cadeia alquinoxí. A fase esméctica C aparece quando a cadeia alquinoxí tem  $n = 7$  e  $8$  átomos de carbono. Os compostos desta série mostram fases enantiotrópicas. Além disso, os homólogos com o grupo nitro mostram um decréscimo no ponto de fusão e de clareamento quando comparados com os homólogos sem o grupo nitro. Este decréscimo é provavelmente associado com os efeitos estéricos que o grupo nitro exerce no empacotamento molecular na mesofase ou cristal. O volume de van der Waals do substituinte lateral destrói o alinhamento macromolecular das moléculas em forma de bastão. O forte momento dipolar é insuficiente para manter o empacotamento no cristal e na mesofase.

Desde a descoberta da ferroeletricidade na fase inclinada esméctica C quiral do composto 4'-*n*-deciloxibenzióxi-4-amino 2-metilbutilcinamato - DOBAMBC por Meyer e colaboradores,<sup>4</sup> consideráveis esforços têm sido dedicados para sintetizar novos materiais líquido-cristalinos. O foco está em estruturas que possam levar a uma fase estável  $S_C^*$  e com elevada polarização espontânea.

Recentemente, Photinos e Samulski<sup>12</sup> descreveram um modelo que parece ser capaz de apresentar polarização espontânea em estruturas moleculares de cristais líquidos ferroelétricos. A partir disso, para testar tais modelos, foram sintetizados uma série de CLF com diferentes halogênios em suas cadeias quirais<sup>13</sup>. Nessa série, a polarização espontânea seria influenciada por variações mínimas na estrutura molecular, ou seja, mudando-se

apenas o halogênio no centro quiral. Foram sintetizados e comparados as propriedades físicas de uma série de compostos enantiomericamente puros do tipo 4'-(3-metil-2-halopentanoiloxi)-4-hexilobifenil e seus racematos (Tabela 1). Os derivados clorados e bromados mostram fases  $S_A$  e  $S_C$ , entretanto, a faixa de temperatura de existência da mesofase  $S_C^*$  do último mesógeno é muito estreita.

**Tabela 1:** Temperaturas de transição ( $^{\circ}\text{C}$ ) do 4'-(3-metil-2-halopentanoiloxi)-4-hexilobifenil

X= **F** (3M2FPHOB), **Cl** (3M2ClPHOB), **Br** (3M2BrPHOB)

	K	K'	$S_C^*$ , $S_C$		$S_A$	I		
3M2FPHOB	69.4	•	79.4		•	81.9	•	
3M2ClPHOB			49.0	•	53.6	•	63.1	•
3M2BrPHOB			45.9	•	47.3	•	55.1	•

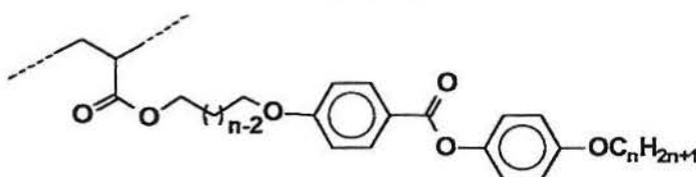
Os compostos com flúor exibem apenas a fase  $S_A$  e cristaliza antes que uma fase  $S_C^*$  estável possa ser formada. Observações indicam que a polarização espontânea nesta série de cristais líquidos ferroelétricas é fortemente dependentes do halogênio presente na terminação quiral. Estudos comprovaram que derivados do flúor e cloro presentes em centros quirais de CLF produzem elevados valores de  $P_s$ .<sup>13</sup>

J. Schacht e colaboradores<sup>14</sup> sintetizaram materiais líquido-cristalinos derivados  $\alpha$ -cloroácidos a partir da forma quiral de aminoácidos naturais. Por exemplo, L-valina, L-leucina e L-isoleucina têm sido utilizados na síntese de ésteres líquido-cristalinos de baixa massa molecular, assim como polímeros de cadeia lateral possuindo grande polarização espontânea.

A primeira série de cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral com mesofase  $S_C^*$  foi preparado por Shibaev e outros em 1984<sup>15</sup>. Desde então, várias modificações estruturais tem sido feitas para obter-se um CLPCL com mesofase  $S_C^*$ .



Tabela 3: Temperaturas de transição (°C) para os homopolímeros

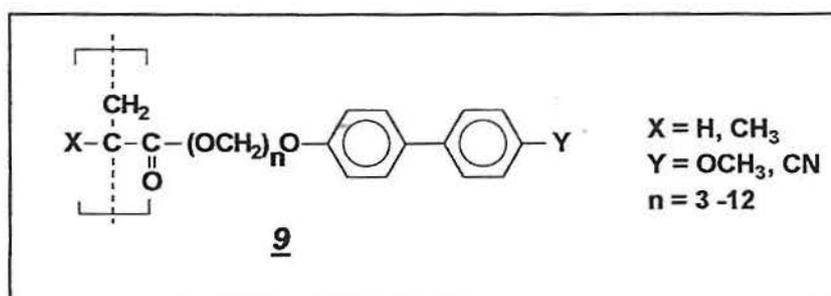


Polímero	Mn*	K	S <sub>C</sub>	S <sub>A</sub>	N	I		
n=8	3200	•	52.0	•	-	•	94	•
n=8	10768	•	46.0	•	127	•	143	•
n=10	10776	•	40.0	•	167	•	-	•

\*Mn : massa molar em g/mol, n= número de átomos de carbono

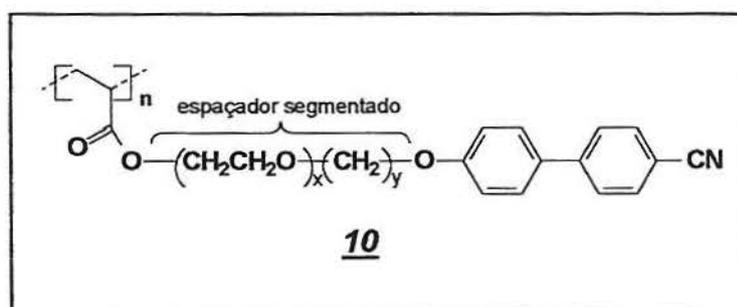
Na Tabela 3 pode-se verificar que as temperaturas de transição de fase e a natureza das mesofases são dependentes da massa molar, assim como, do grupo alquiloxi ligado a cadeia terminal. Assim, para baixos Mn observa-se a mesofase nemática enquanto que para altos Mn observa-se uma mesofase mais organizada. Comparando-se os polímeros com massas moleculares similares, mas com diferentes comprimentos da cadeia de grupos alquiloxi (n = 8 e n = 10) foi observado mudança do ordenamento da fase líquida cristalina.

O efeito da natureza da cadeia polimérica nas propriedades térmicas de polímeros líquido-cristalinos com grupos laterais foi investigado por Imrie e colaboradores<sup>18</sup>. Os compostos investigados seguem a fórmula geral 9.



O comportamento mesomórfico foi dependente da natureza dos substituintes e da flexibilidade da cadeia polimérica. Assim, os derivados metoxi apresentam temperaturas de transição vítrea maior do que os derivados ciano. Mesofases interdigitais foram encontradas para os polímeros 4-cianobifenil, enquanto que para os polímeros 4-metoxibifenil observou-se mesofases não interdigitais.

Com a finalidade de aumentar a mobilidade do grupo mesogênico, Akiyama e colaboradores<sup>19</sup> têm estudado a modificação da estrutura química de parte do espaçador no sentido de desacoplar os movimentos da cadeia polimérica e grupo mesogênico. Para isso eles propuseram e sintetizaram uma nova série de cristais líquidos de cadeia lateral tendo espaçadores segmentados, contendo unidades binárias de um óxido de etileno e um alquilenos **10**. Alguns desses poliácridatos sintetizados exibiam mesofases e mostraram temperatura de transição vítrea extremamente mais baixas quando comparados com cristais líquidos poliácridatos tendo apenas espaçadores alquilenos.



Estes resultados sugerem que a dinâmica da cadeia polimérica é um importante fator para o comportamento mesomórfico dos polímeros nemáticos, onde interações de longo alcance são dominantes, com predominância da ordem orientacional. Por outro lado, polímeros esméticos resultam de forte interação dipolar entre o grupo mesogênico que pode alinhar-se na fase esmética, com isso os movimentos da cadeia polimérica são restritos devido ao plano esmético do grupo mesogênico<sup>17</sup>.

Os progressos tecnológicos estão diretamente ligados com a demanda de materiais destinados a áreas específicas, particularmente, na área de química macromolecular.

Estudos mostram que modificações específicas da estrutura molecular permitem a obtenção de materiais com novas aplicações. Por exemplo, para macromoléculas lineares, o

número de possibilidades, variando-se a estrutura molecular, é quase inesgotável. Pode-se modificar a constituição química da unidade monomérica do homopolímero e copolímero ou introduzir grupos com características químicas específicas, fotoquímicas e/ou farmacológicas.

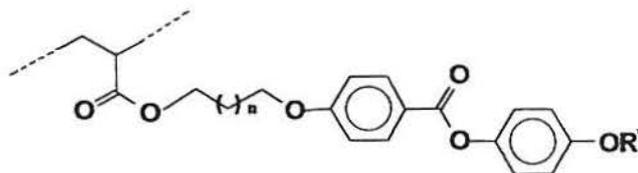
O comportamento polimérico não é somente determinado pela arquitetura molecular, mas também, pelo estado físico no qual o composto macromolecular existe. Por esta razão, o grau de cristalinidade, fusão isotrópica e vítrea e o estado amorfo tem sido estudado intensamente nas últimas décadas nos sistemas de alta massa molecular.

A combinação de características específicas de polímeros com características anisotrópicas e físicas do estado líquido-cristalino indicam não só novos materiais, mas também, abrem novas teorias multi-facetadas, do ponto de vista tecnológico e experimental.

Com o conhecimento dos princípios estruturais de cristais líquidos de baixa massa molar, vários tipos de polímeros com potencialidade de apresentar mesofase líquido-cristalina pode ser sintetizada <sup>3</sup>.

### 3. OBJETIVOS

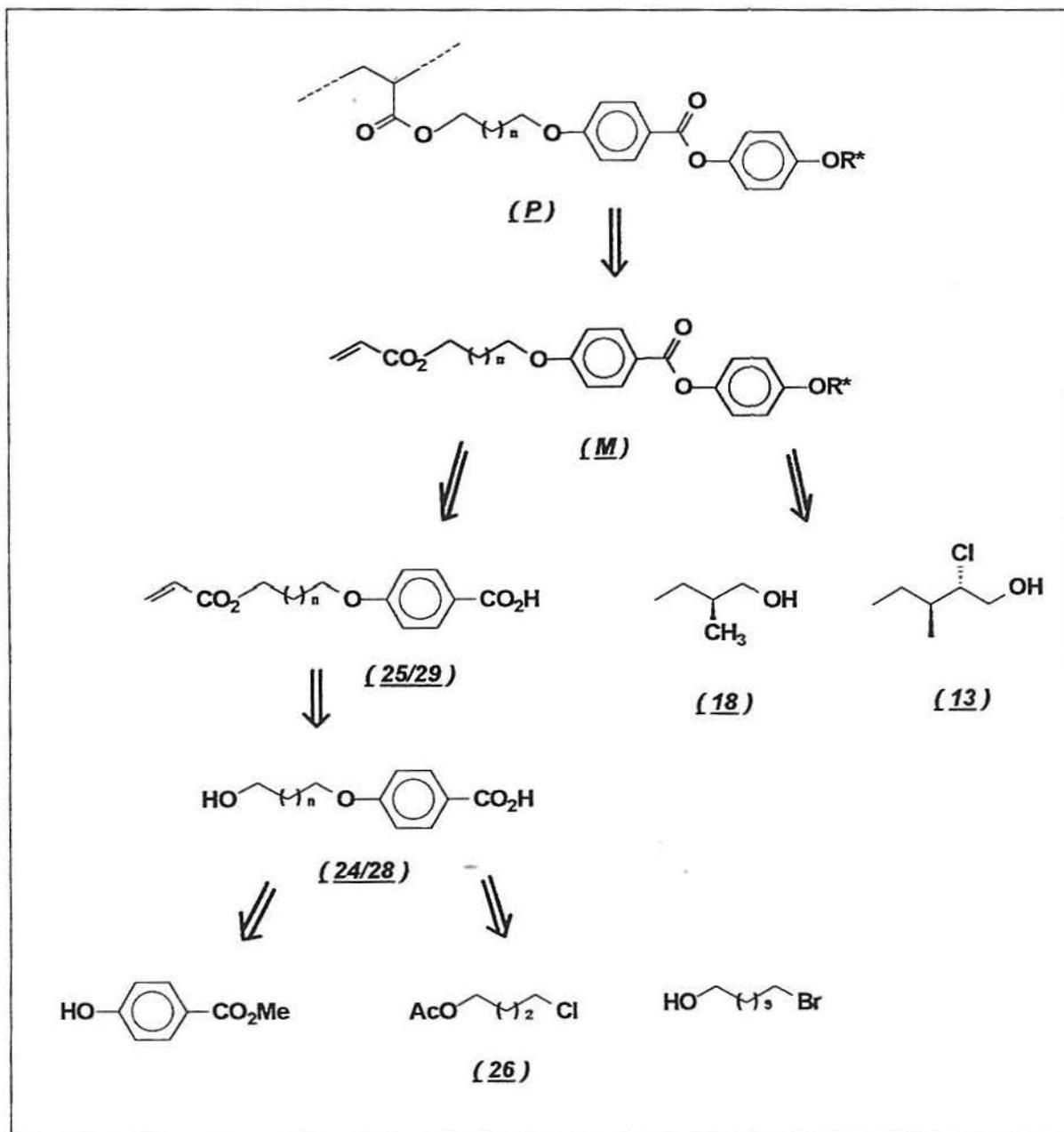
- ↳ Síntese de novos materiais líquido-cristalinos derivados do (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol e do (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metil-1-pentanol;
- ↳ Sintetizar cristais líquidos poliméricos, de acordo com a estrutura química descrita a seguir:



<b>P<sub>4M</sub></b>	n = 2 e R* = ( <i>S</i> )-2-metilbutila
<b>P<sub>11M</sub></b>	n = 9 e R* = ( <i>S</i> )-2-metilbutila
<b>P<sub>4Cl</sub></b>	n = 2 e R* = (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-2-cloro-3-metilpentila
<b>P<sub>11Cl</sub></b>	n = 9 e R* = (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-2-cloro-3-metilpentila

- ↳ Desenvolver novos processos sintéticos a fim de construir-se novas moléculas orgânicas que apresentam características tais como: baixa viscosidade e baixas temperaturas de transição vítrea, mesofase enantiotrópicas;
- ↳ Avaliar a influência da ramificação quiral, distribuição da massa molecular e do grupo espaçador sobre o comportamento mesomórfico e polimérico dos materiais.

## Esquema Retrossintético



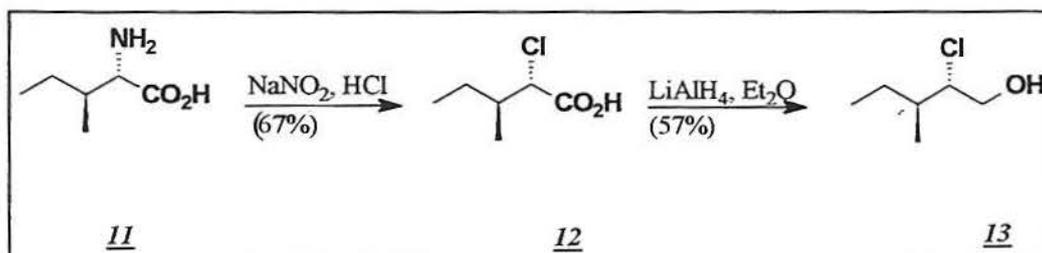
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A sequência de síntese para a obtenção de novos homopolímeros foi realizada de acordo com a estratégia mostrada abaixo. Esta foi dividida em 4 etapas:

- 4.1. Síntese do (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenol(**17**);
- 4.2. Síntese do (*S*)-(+)-4-[1-(2-metil)butiloxi]fenol(**21**);
- 4.3. Síntese dos ácidos utilizando a terminação acrilato:
  - 4.3.1. 4-[(4-propenoiloxi)undeciloxi]benzóico(**25**);
  - 4.3.2. 4-[(4-propenoiloxi)butiloxi]benzóico(**29**);
- 4.4. Síntese dos monômeros  $M_{4M}$ ,  $M_{11M}$ ,  $M_{4Cl}$ ,  $M_{11Cl}$ , e dos seus respectivos homopolímeros  $P_{4M}$ ,  $P_{11M}$ ,  $P_{4Cl}$ ,  $P_{11Cl}$ .

##### 4.1. Síntese do fenol quiral (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenol (**17**).

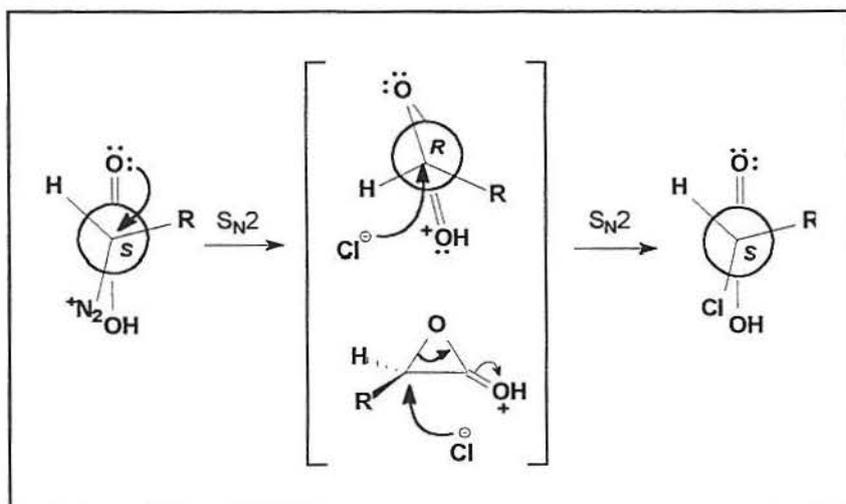
Para obter-se o fenol quiral **17**, utilizou-se como reagente inicial o aminoácido L-Isoleucina, (2*S*,3*S*)-2-amino-3-metilpentanóico (**11**). Sob condições de diazotação<sup>6,20,21</sup> utilizando-se NaNO<sub>2</sub> e HCl obteve-se o ácido (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metilpentanóico (**12**) (Esquema I) com rendimento de 67% e  $[\alpha]_D^{20} = -0.155$  (puro). A reação de diazotação da amina alifática primária com nitrito de sódio produz *in situ* o respectivo sal de diazônio instável, mas que não se decompõe, em solução quando a mistura reacional permanece abaixo de 5 °C. Após um período de 5 h nessa temperatura, a mistura reacional é levada a temperatura ambiente e agitada por 12 h. Durante este período todos os componentes voláteis produzidos são eliminados. O produto **12** foi obtido pela ação nucleofílica do tipo S<sub>N</sub>2 do íon cloreto presente na solução como contra-íon sobre o sal de diazônio.



Esquema I

O 2-cloroácido **12** foi reduzido<sup>21,22</sup> ao correspondente álcool quiral **13**, utilizando-se como redutor,  $\text{LiAlH}_4$  em  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro, sob atmosfera de argônio, com rendimento de 57% e  $[\alpha]_D^{20} = -0.590$  (puro). Os produtos obtidos **12** e **13** foram purificados por destilação a pressão reduzida.

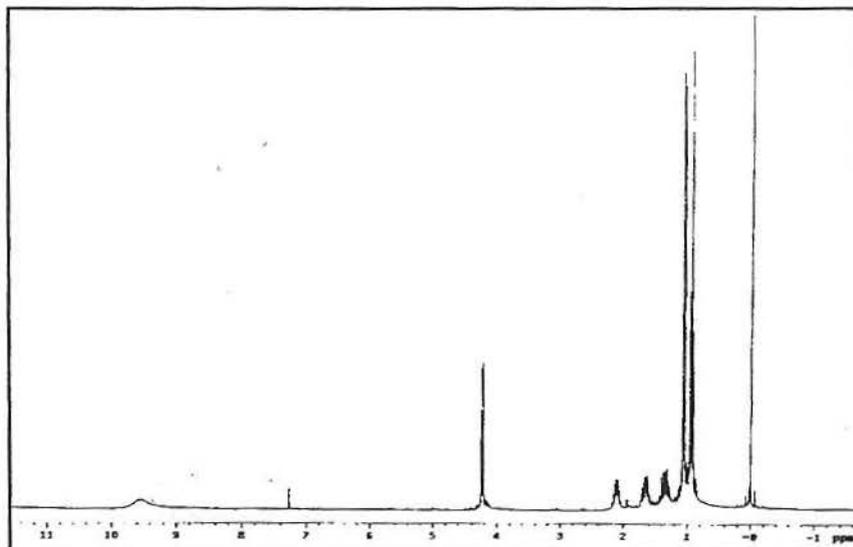
A retenção da configuração do produto **12** pode ser visualizada na Figura 4. Na primeira etapa, há a formação do intermediário instável  $\alpha$ -lactona, na qual, a saída do grupo abandonador é favorecido pela assistência do grupo vizinho, invertendo a configuração. Então, uma segunda reação do tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$  ocorre, invertendo novamente o centro quiral, e como resultado final observa-se a retenção total da configuração do centro quiral. Nessa reação, não se observou-se epimerização do centro  $\alpha$ -carbonila através da análise espectroscópica de RMN  $^1\text{H}$  (de > 95%).



**Figura 4:** Mecanismo de reação de formação do ácido (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metilpentanóico (**12**), com retenção de configuração, através da reação de diazotação

No espectro de RMN  $^1\text{H}$ , em 4,26 ppm observamos um único duplete referente ao hidrogênio ligado ao  $\text{C}_\alpha$  carbonila. A ausência de um segundo sinal na forma de um duplete é uma evidência de que, apenas um único produto diastereoisomérico foi obtido. Os demais sinais de RMN  $^1\text{H}$  foram assim atribuídos: 0,93 ppm um tripeto com  $J = 7,4$  Hz referente aos hidrogênios metílicos em 1,06 ppm um duplete com  $J = 6,8$  Hz que se refere a outra metila, em 1,25 e 1,62 ppm dois multipletos dos hidrogênios metilênicos,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , em 2,15

ppm um multipletto  $\text{CHCH}_3$ , em 4,24 ppm tem-se um dupletto do hidrogênio metílico  $\text{CHCl}$  com  $J = 6,34$  Hz e em 9,60 ppm um sinal largo referente ao hidrogênio do grupo carboxílico ( Figura 5).



**Figura 5:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 300 MHz do ácido (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metilpentanóico (12)

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz), os sinais em 10,85 ppm e 15,86 ppm referem-se ao carbono metínico, em 24,81 ppm ao carbono metilênico ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), em 38,77 ppm ao carbono metínico ligado ao  $\text{CH}_3$  e 62,70 ppm ao carbono metínico ligado ao cloro, em 175,24 ppm ao carbono da carbonila.

A Figura 6 mostra o espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 300 MHz para o composto 13, no qual destacamos os sinais dos prótons metilênicos diastereotópicos e do prótons  $\text{CHCl}$ . Observa-se em 2,30 ppm como um multipletto do H ligado ao grupo OH, em 3,66 ppm, um duplo dupletto referente a um próton  $\text{CHHOH}$  com  $^2J = 12,04$  Hz,  $^3J_{\text{trans}} = 7,74$  Hz, em 3,77 ppm, um duplo dupletto referente a um próton  $\text{CHHOH}$  com  $^2J = 12,04$  Hz,  $^3J_{\text{cis}} = 3,64$  Hz e em 3,91 ppm, um triplo dupletto atribuído ao próton  $\text{CHCl}$ , com  $^3J_{\text{trans}} = 7,70$  Hz,  $^3J_{\text{trans}} = 5,62$ ,  $^3J_{\text{cis}} = 3,60$  Hz, respectivamente.

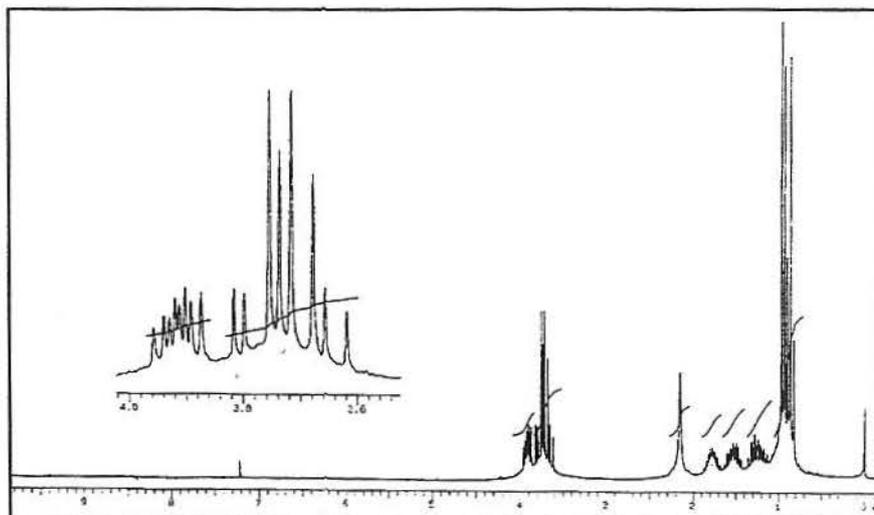
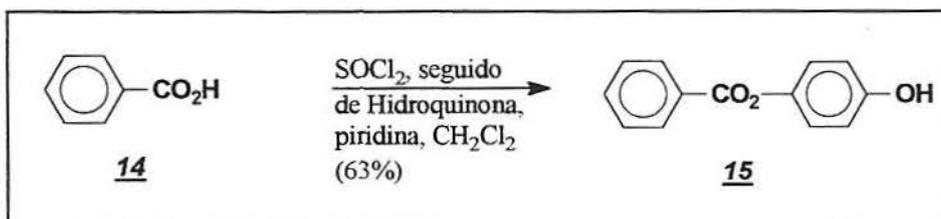


Figura 6: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 300 MHz do (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metilpentanol (**13**).

A sequência do plano de síntese consiste na preparação da hidroquinona monoprotetida **15** na forma de éster<sup>23</sup> (Esquema II). Utilizando-se  $\text{SOCl}_2$ , obteve-se o cloreto de benzoila que misturado com piridina e hidroquinona, produziu o monoéster **15** com rendimento de 63%. Na reação de preparação da hidroquinona monoprotetida, também obteve-se o diéster correspondente como sub-produto com rendimento de 16%.



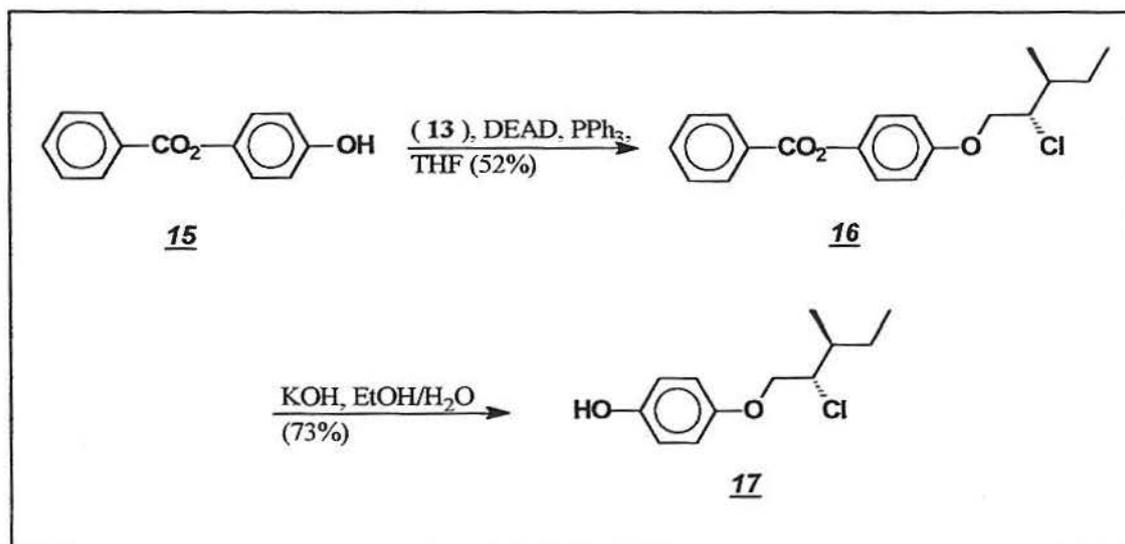
Esquema II

Optou-se pelo uso do éster benzoato de *p*-hidroxifenila ao invés do 4-benziloxifenol, pois ao utilizar-se o álcool **13** não se poderia fazer a reação posterior de desbenzilação em *t*-BuOH/Na<sup>24</sup>. Nesta condição, compostos halogenados são reduzidos para hidrocarbonetos na presença de metais alcalinos (Na, Li)<sup>25</sup>.

No Esquema III, descreve-se a estratégia de síntese final do composto **17**. Utilizando-se o éster **15**, realizou-se a reação de alquilação de acordo com o método de

Mitsunobu<sup>23,26,27</sup> (DEAD e PPh<sub>3</sub>) e o álcool quiral **13**. O composto benzoato de (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenila (**16**) foi obtido com um rendimento 56% e  $[\alpha]_D^{20} = +13.0$  (1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Esta reação é amplamente utilizada em síntese orgânica. Nesse caso, a reação de alquilação entre fenol e álcoois permite a formação de alquil aril éteres, sendo esse, um método alternativo à síntese de Williamson. Após a reação de alquilação, o composto **16** foi hidrolizado em meio básico para fornecer o composto alvo **17**, o qual foi purificado por coluna cromatográfica com rendimento de 73% e  $[\alpha]_D^{20} = +16.0$  (1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



*Esquema III*

Do ponto de vista mecanístico, a reação de Mitsunobu pode ser assim analisada (Figura 7):

- Reação do DEAD e PPh<sub>3</sub> para formar um sal de fosfônio quartenário;
- Protonação do sal de fosfônio pelo componente ácido adicionado (fenol);
- Formação de um sal alquiloxifosfônio, pelo ataque do componente nucleofílico ao aduto formado na etapa b;

d. Reação de deslocamento nucleofílico do sal alquiloxfosfônio para formar o produto desejado.

A reação que envolve o DEAD e  $\text{PPh}_3$  é uma reação de oxi-redução, na qual a trifenilfosfina é oxidada para o óxido de trifenilfosfina e o azodicarboxilato de dietila é reduzido para hidrazinadicarboxilato de dietila<sup>28</sup>.

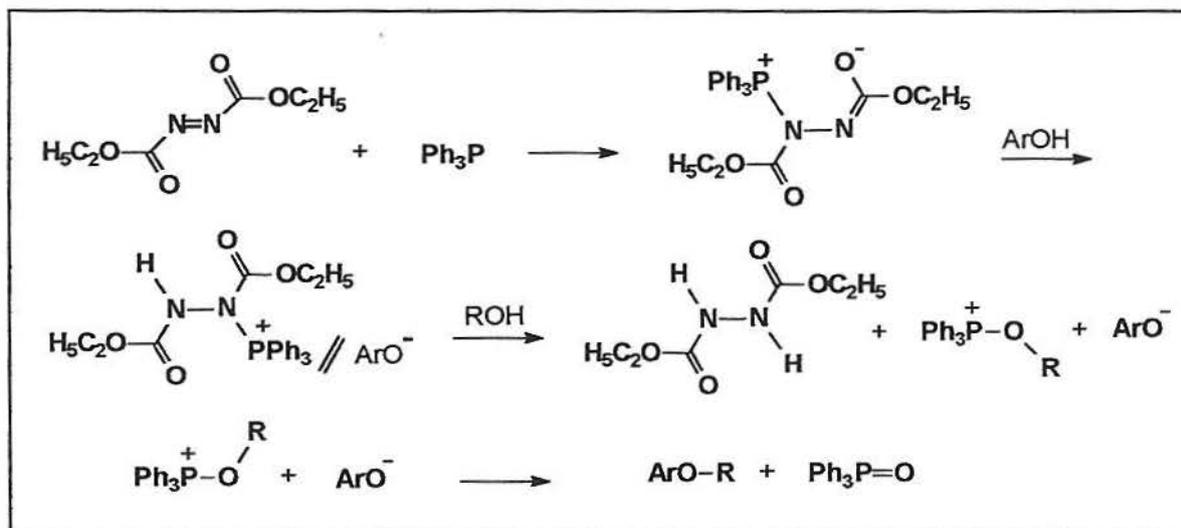


Figura 7: Mecanismo da reação de Mitsunobu

Com o objetivo de otimizar nossos resultados, várias tentativas foram realizadas e alguns dos dados obtidos foram reunidos na Tabela 4. Na condição 3, feita em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (diclorometano) foi obtido o maior rendimento, porém ao se repetir o procedimento os rendimentos foram muito baixos. Observou-se que o éster **15** não solubilizava completamente em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , então, optou-se por trocar o solvente por tetrahydrofurano (THF). A solubilização foi total e os resultados podem ser vistos na reação 7. Das condições listadas na Tabela 4, encontrou-se melhores resultados quando adicionou-se uma solução diluída de DEAD e álcool. No entanto, a adição deve ser feita vagarosamente e com controle da temperatura interna ( $0^\circ\text{C}$ ) para todas as condições. Nas reações 5 e 6, obteve-se outro produto que pode ser um outro éter ou um intermediário formado durante a

reação. O composto desconhecido foi isolado e hidrolisado. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do produto obtido da hidrólise, revelaram que o composto era o 4-etoxifenol.

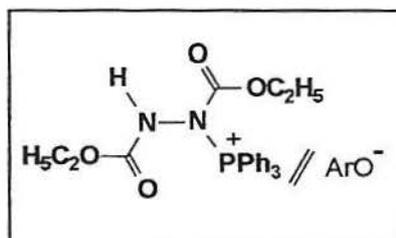
Tabela 4: Dados comparativos das reações de Mitsunobu

	Relações Mmolares Hidroquinona:álcool:PPh <sub>3</sub> :DEAD	Tempo Reacional	Rend. %	Solvente
1 <sup>a</sup>	1.0: 1.0: 1.5: 1.5	72h	22	THF
2 <sup>b</sup>	1.0: 1.0: 1.5: 1.5	48h	15	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
3 <sup>c</sup>	1.0: 1.0: 1.5: 1.5	24h	56	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
4 <sup>c</sup>	1.0: 1.0: 1.5: 1.5	48h	20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
5 <sup>c</sup>	1.0: 1.0: 1.5: 1.5	6h	-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
6 <sup>d</sup>	1.0: 1.0: 1.5: 1.5	48h	-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
7 <sup>d</sup>	1.0: 1.0: 1.5: 1.5	48h	52	THF

a. DEAD adicionado puro; b. DEAD adicionado diluído seguido do álcool;

c. DEAD adicionado diluído; d. Solução diluída de DEAD e álcool 13.

O mecanismo de formação do composto 4-etoxifenol pode ser postulado a partir do ataque nucleofílico do grupo fenolato ao aduto inicial [DEAD:Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>].



Os compostos 16 e 17 foram analisados por cromatografia gasosa acoplado com detector de massas-CG-MS e verificou-se que os picos dos íons moleculares  $\text{M}^+$  e  $\text{M} + 2$  referem-se a presença do cloro  $^{35}\text{Cl}$  e do  $^{37}\text{Cl}$ , com intensidades relativas 3:1 e com os seguintes picos de razão  $m/e$  332:334 e 228:230, respectivamente. No cromatograma gasoso, observa-se a presença de um pico referente a presença de apenas um dos diastereoisômero como é mostrado na Figura 8, com tempos de retenção de 20.75 e 11.83 minutos, respectivamente.

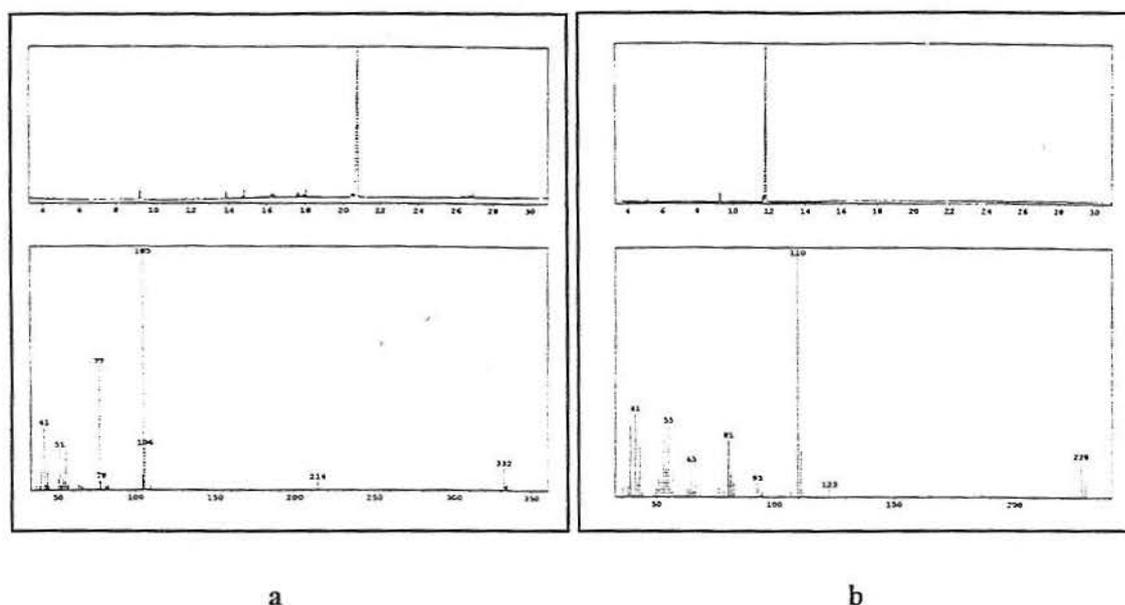
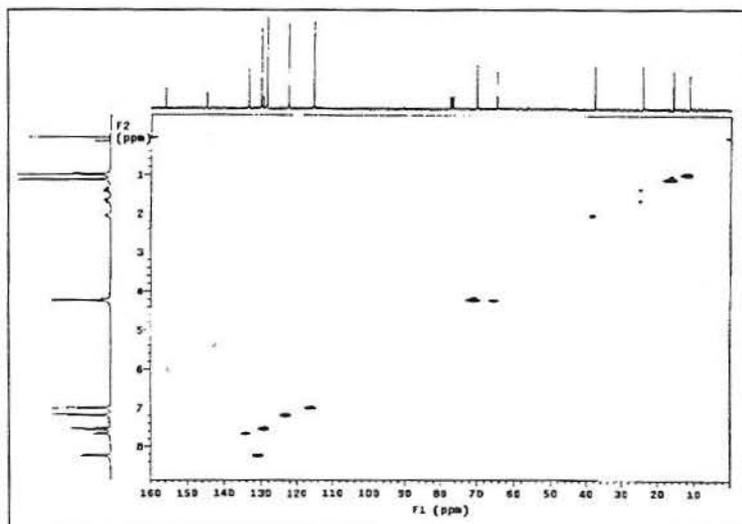


Figura 8: Cromatograma e espectro de Massa de Alta Resolução (CG-MS) a. composto 16;  
b. composto 17

A síntese do composto 17 pode ser feita a partir do intermediário quiral tosilato derivado do álcool 13. Entretanto, em nenhuma oportunidade, obtivemos o produto desejado. Resultados similares foram publicados por Walba e colaboradores<sup>29</sup>.

A fim de verificar-se as correlações existentes no composto 16 obteve-se o espectro de duas dimensões HMQC (Coerência Quântica Múltipla Heteronuclear), a qual mostra os hidrogênios que estão ligados especificamente a cada  $^{13}\text{C}$ . Este experimento detecta as correlações  $^1J$  heteronucleares por transferência de coerência múltiplo-quantum, usando detecção indireta do núcleo mais abundante e mais sensível ( $^1\text{H}$ ) e onde o núcleo a ser irradiado é o núcleo de  $^{13}\text{C}$ .

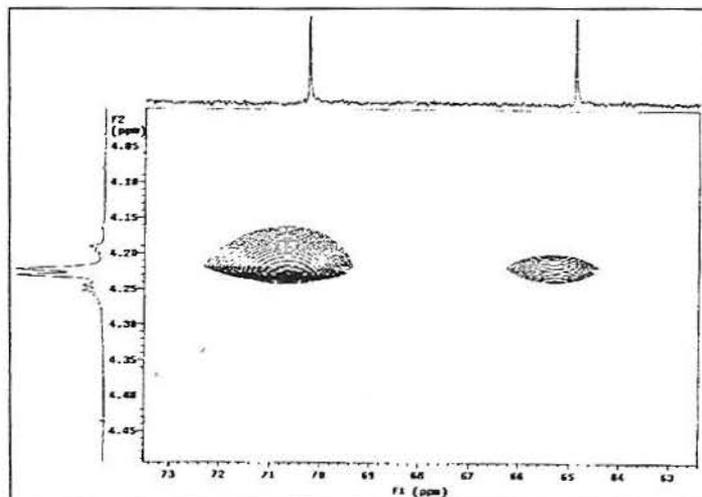
Analisando o espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 300 MHz (HMQC) do composto 16 observamos que na região de 4,12 ppm aparece um multipletto referente a 3H ligados aos carbonos metilênicos e metínico  $\text{CHHO}$  e  $\text{CHCl}$ , respectivamente. Em 6,90 ppm um dupletto de 2H aromático, em 7,10 ppm um dupletto de 2H aromático, em 7,50 ppm um multipletto 3H aromático, em 8,15 ppm um dupletto 2H aromático.



**Figura 9:** Espectro HMQC do benzoato de (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenila (**16**), em CDCl<sub>3</sub> em 300 MHz para <sup>1</sup>H e 75 MHz para <sup>13</sup>C.

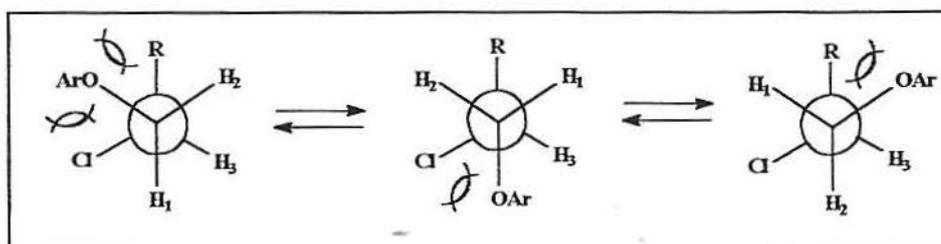
No espectro de HMQC (Figura 9), pode-se verificar que os núcleos C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> referem-se aos hidrogênios metínicos, o núcleo C<sub>3</sub> ao carbono metilênico e os núcleos C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> estão associados aos carbonos metínicos, sendo que, o núcleo C<sub>5</sub> por estar mais desblindado refere-se ao carbono ligado ao cloro. O C<sub>6</sub> refere-se ao carbono ligado ao OAr. Os sinais dos núcleos C<sub>7</sub> a C<sub>11</sub> estão na região dos carbonos aromáticos. Tem-se ainda 3 carbonos quaternários no espectro, os quais não mostram correlações com os átomos de hidrogênio. O sinal do carbono do grupo carbonila não aparece porque a janela não está completa. O espectro completo de <sup>13</sup>C para o composto **16** pode ser visualizado no material em anexo.

Analisando o espectro de HMQC parcial do composto benzoato de (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenila (**16**) observamos que na região de 4,2 ppm aparece um único multipletos referente a 3H. Foi realizada uma ampliação desta região e pode-se verificar que o núcleo C<sub>6</sub> refere-se ao carbono com dois átomos de hidrogênio e o núcleo C<sub>5</sub> a um átomo de hidrogênio, isto pode-se ser verificado pela proporção de tamanho do sinal como mostra a Figura 10. Constata-se que, para o núcleo C<sub>5</sub>, o sinal é simétrico, já no caso do núcleo C<sub>6</sub> o sinal é não-simétrico indicando que a proporção de átomos de hidrogênio entre os dois carbonos são diferentes.



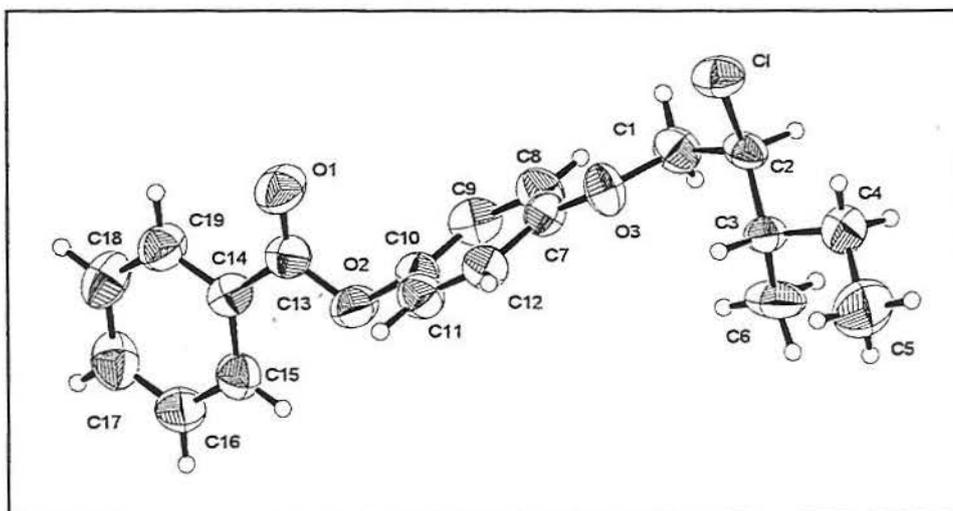
**Figura 10:** Espectro de HMQC parcial do composto benzoato de (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenila (16), em  $\text{CDCl}_3$ .

A origem do multipletto observado nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e HMQC pode ser atribuído as diferentes conformações que o composto **16** apresenta em solução. Entretanto, será necessário investigar com mais profundidade a casualidade da equivalência química dos prótons metilênicos ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) e metínico ( $\text{CHCl}$ ). Na Figura 11 apresentamos as representações das conformações mais estáveis do composto **16**.



**Figura 11:** Representação de Newman para o composto (16).

Para o composto **16** um sólido branco cristalino foi obtido e a estrutura foi confirmada por difração de raio-X. A Figura 12 mostra a estrutura cristalina e esquema de numeração dos átomos. A estereoquímica dos centros quirais foi confirmada inequivocamente, como sendo 2*S*,3*S*. Também, nota-se que o átomo de cloro e o grupo  $\text{ArO}$  posicionam-se espacialmente na conformação do tipo gauche.

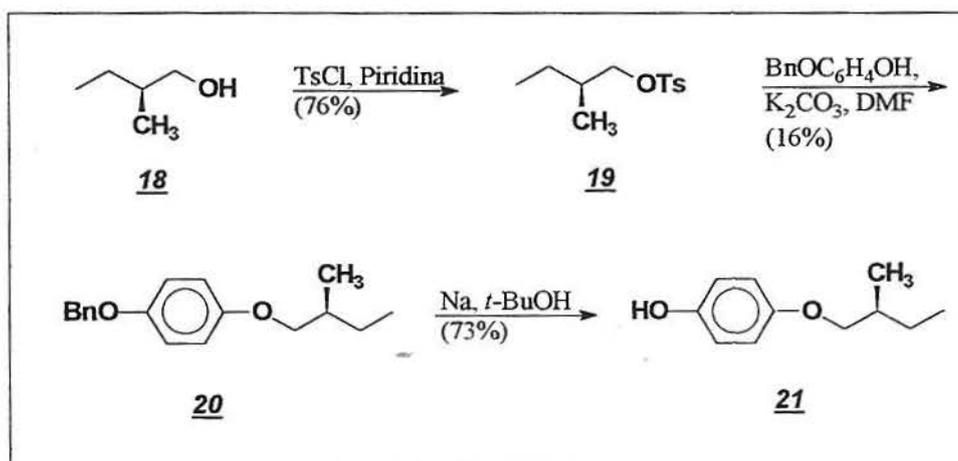


**Figura 12:** Estrutura Cristalina e Esquema de numeração dos átomos do benzoato de (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenila (16).

#### 4.2. Síntese do fenol quiral (*S*)-(-)-2-metilbutanol

O fenol **21** foi obtido por duas rotas alternativas a partir do álcool quiral (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol **18**. A primeira rota é feita em 3 etapas: na primeira etapa, com o álcool **18** fez-se uma reação de tosilização<sup>24a,b,29</sup> com cloreto de tosilato em piridina, com rendimento de 76%, obtendo-se o intermediário **19**. Na segunda etapa, utilizando-se o agente alquilante **19** e o benziloxifenol (obtido comercialmente) na presença de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/KI, realizou-se a reação de alquilação.

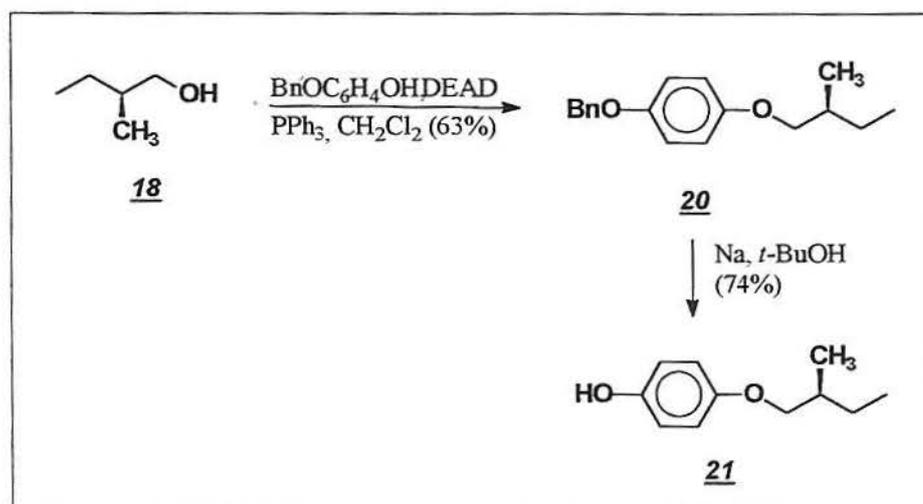
O produto **20** foi obtido com rendimento de 16% e  $[\alpha]_D^{20} = + 7.0$  (1, CHCl<sub>3</sub>). A terceira etapa foi a reação de desbenzilação em Na/*t*-BuOH para fornecer o fenol **21** com um rendimento de 73% e  $[\alpha]_D^{20} = + 11.0$  (1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Os produtos **20** e **21** foram purificados por coluna cromatográfica em sílica gel e como eluente acetato de etila e hexano (1:9). Ao término da reação de desbenzilação deve-se ter cuidado, pois adiciona-se uma solução de HCl e gelo para eliminar excesso de sódio e regenerar o álcool *t*-butílico.



Esquema IV

A segunda rota sintética se fez necessária, conforme Esquema V, pois além de obter-se o fenol **21** com baixos rendimentos, não foi possível reproduzir a reação de obtenção do fenol via reação com tosilato.

Fez-se várias tentativas que foram infrutíferas, utilizando-se as seguintes condições: a.  $K_2CO_3$ , DMF; b. KOH, DMF e c.  $K_2CO_3$ , Butanona, utilizando sempre como catalisador o iodeto de potássio (KI). O material isolado nessas tentativas foi sempre o reagente de partida.



*Esquema V*

Devido aos resultados negativos via tosilato optou-se pela utilização da reação de Mitsunobu<sup>26</sup>. As condições de reação foram iguais aquelas descritas para o composto 16 (DEAD,  $PPh_3$ , álcool e fenol). O produto obtido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando-se como eluente hexano e acetato etila (97:3), com rendimento de 62% e  $[\alpha]_D^{20} = +9.0$  (1,  $CH_2Cl_2$ ).

O segundo passo é a reação de desbenzilação em Na/*t*-BuOH como já descrita anteriormente. O produto 21 obtido pela rota alternativa foi isolado após purificação por cromatografia em coluna em 74% de rendimento.

A Figura 13, mostra o espectro parcial de RMN  $^1H$  entre 3.5 e 3.8 ppm para o composto 21 próximo a 4.0 ppm. Os sinais são atribuídos para os grupos metilênicos  $H_S$  e  $H_R$ , os quais pertencem ao padrão ABX. Os hidrogênios metilênicos diastereotópicos  $O-\underline{CH}_2-\underline{CH}$  mostram deslocamento químico não equivalente.

No espectro, pode-se observar que o modelo de separação dos sinais para os hidrogênios pró-*S* e pró-*R* consistem de dois duplos dupletos. Os deslocamento químicos relativos do hidrogênios pró-quirais são completamente diferentes. Os sinais com menor deslocamento químico são atribuídas<sup>30</sup> ao núcleo pró-*R*, e aqueles com maiores ao núcleo pró-*S*. A diferença do deslocamento químico dos dois conjuntos de sinais é 0,11 ppm e as constantes de acoplamento  $^2J_{gem}$ ,  $^3J_{trans}$ ,  $^3J_{cis}$  são 9,1Hz, 6,9Hz e 6,1Hz respectivamente.

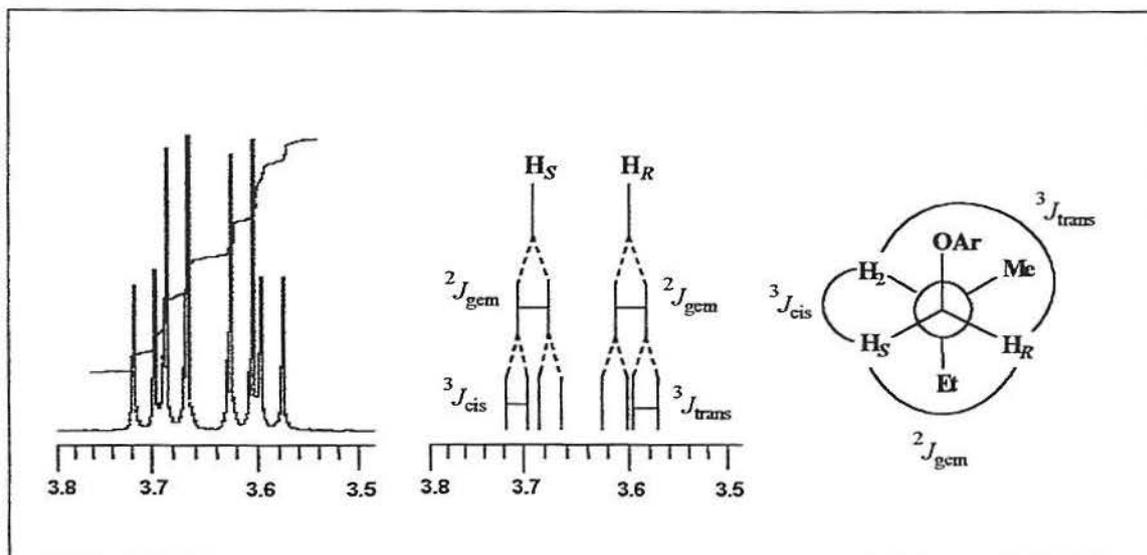


Figura 13: Espectro de Ressonância parcial do composto (21) representando um sistema ABX e representação da Newman

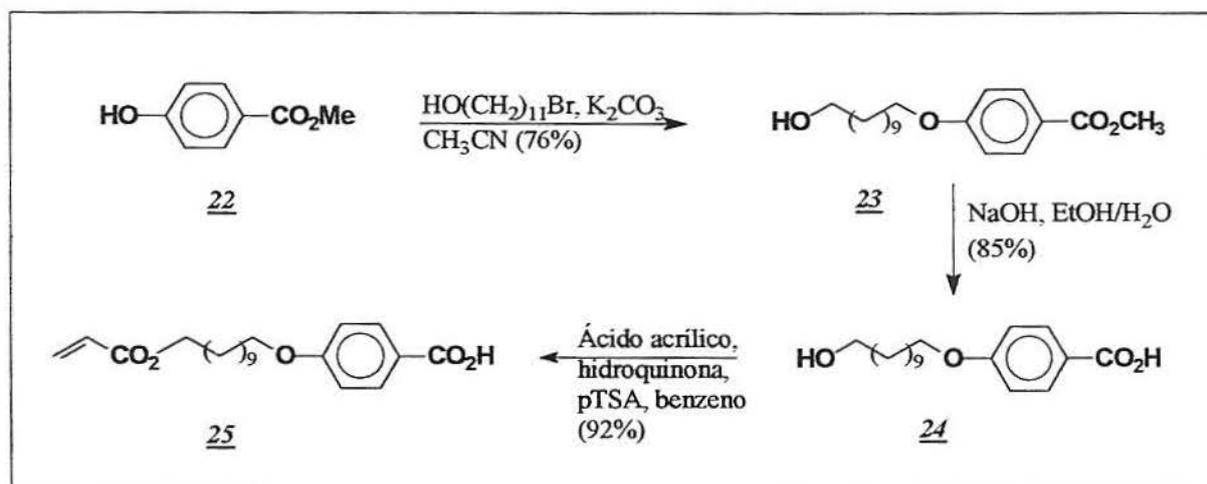
#### 4.3. Síntese dos ácidos (25) e (29) contendo a terminação acrilato com espaçadores de 4 e 11 átomos de carbono.

##### 4.3.1. Síntese do ácido 4-[(4-propenoiloxi)undeciloxi]benzóico (25)

O Esquema VI, descreve a estratégia utilizada para a síntese do composto título. A síntese do ácido 4-[(4-propenoiloxi)undeciloxi]benzóico (25) foi feita utilizando-se primeiramente a reação de alquilação<sup>31</sup> com *p*-hidroxibenzoato de metila e 11-bromoundecanol. O produto (23) foi obtido em 76% de rendimento após recristalização em

acetonitrila. Em uma segunda etapa, foi feita a hidrólise deste éster em NaOH, H<sub>2</sub>O/EtOH, produzindo o ácido (**24**) com 85% de rendimento.

A terceira e última etapa foi a reação de esterificação<sup>32</sup> com ácido acrílico em excesso (*ca* 10), hidroquinona como inibidora de reações de polimerização e como catalisador, utilizou-se o ácido *p*-toluenossulfônico. O ácido (**25**), foi obtido com rendimento de 60%.



### Esquema VI

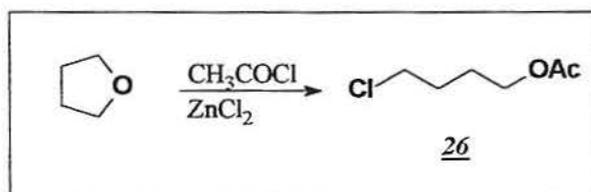
Do espectro de RMN <sup>1</sup>H de 200 MHz, selecionou-se os sinais mais relevantes e estão tabulados na Tabela 5.

Tabela 5: Dados espectroscópicos de RMN <sup>1</sup>H para o composto (**25**).

Sistema	$\delta$ (ppm)	Multiplicidade	Constantes de Acoplamento (Hz)	Núcleo
	5.80	dd	$^3J_{cis} = 10.25; ^2J = 1.71$	H <sub>M</sub>
	6.15	dd	$^3J_{cis} = 10,2 \quad ^3J_{trans} = 17.3$	H <sub>A</sub>
	6.40	dd	$^3J_{trans} = 17.3; ^2J = 1.71$	H <sub>X</sub>

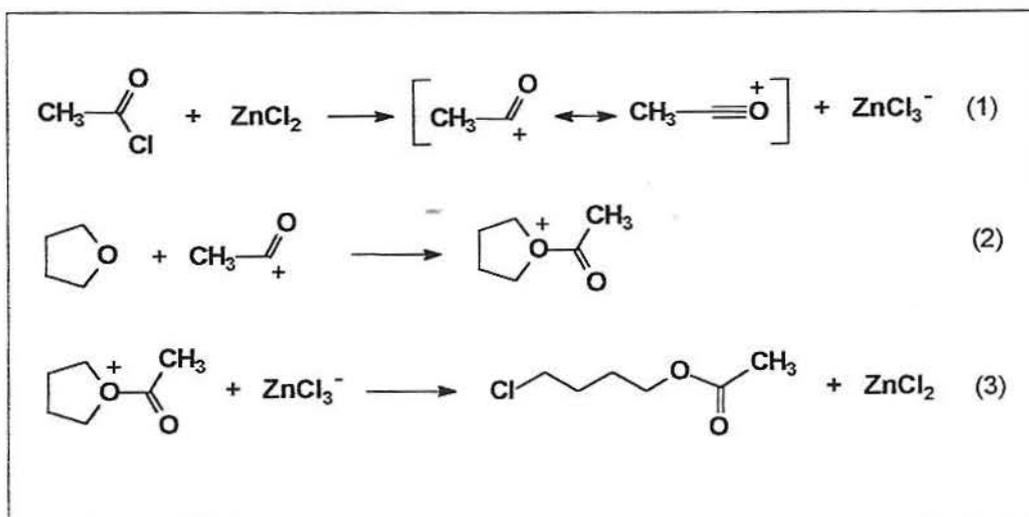
### 4.3.2. Síntese do ácido 4-[(4-propenoiloxi)butiloxi]benzóico (29)

A síntese do ácido 4-[(4-propenoiloxi)butiloxi]benzóico (29) foi realizada de acordo com o esquema VIII. Primeiramente, preparou-se o acetato de 4-clorobutila (26), utilizando-se cloreto de acetila, THF, cloreto de zinco. O tetrahidrofurano (THF) foi transformado para o composto (26) catalisada com cloreto de zinco e cloreto de acetila, com rendimento quantitativo (Esquema VII).



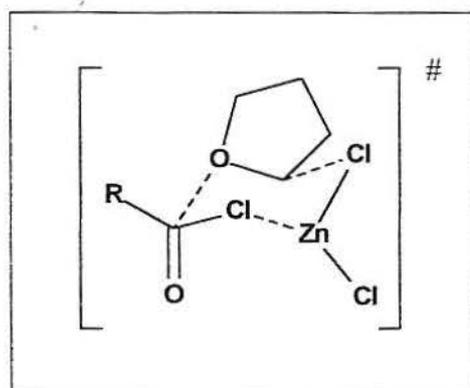
*Esquema VII*

O mecanismo da reação de abertura do anel THF catalisada por ácidos de Lewis, como  $\text{ZnCl}_2$ , é mostrado na Figura 14. O íon acila (eq. 1) gerado a partir da complexação do cloreto de acetila com o ácido de Lewis ( $\text{ZnCl}_2$ ), reage com o THF produzindo *in situ* o correspondente íon oxônio-aciloxônio (eq. 2). A abertura do anel THF (eq. 3), ocorre pelo ataque nucleofílico ao anel ativado do íon cloreto presente no meio reacional<sup>33a,b</sup>.



**Figura 14:** Mecanismo de abertura do anel de tetrahidrofurano (THF), catalisada por ácidos de Lewis

O mecanismo também pode ser postulado como descrito na Figura 15. Segundo Mislow e colaboradores<sup>33c</sup>, o mecanismo de abertura de éteres cíclicos na presença de ácidos de Lewis pode ser concertado e o estado de transição tipo cadeira pode ser proposto. Essa proposição mecanística é muito útil para explicar a estereosseletividade das reações de éteres não-simétricos e quirais.



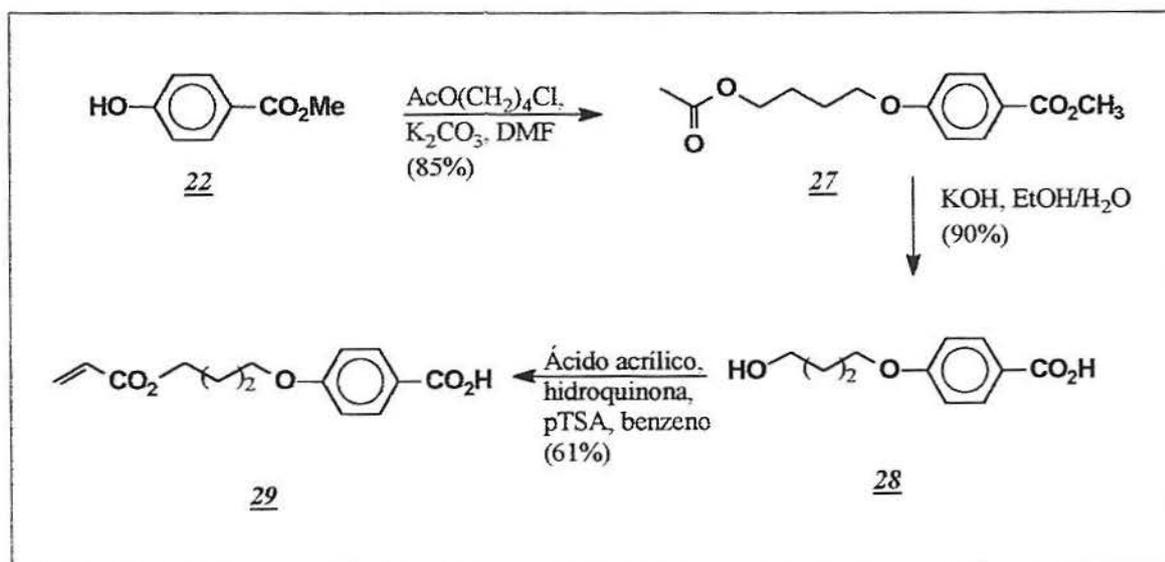
**Figura 15:** Estado de transição concertado para abertura do anel de THF, de acordo com Mislow e colaboradores

A síntese do ácido intermediário (**29**) com grupo espaçador de 4 átomos de carbono foi completada em 4 etapas. A estratégia de síntese do intermediário (**29**) inicia a partir da reação de abertura nucleofílica do anel tetrahydrofuran, catalisada com cloreto de zinco para fornecer o intermediário cloroacetato (**26**) quantitativo.

A síntese de homólogos do composto (**29**) com diferentes espaçadores é relativamente direta e com rendimentos químicos elevados. Em geral, a etapa inicial de síntese, consiste na reação de Williamson entre o éster 4-hidroxibenzoato de metila (**22**) com os correspondentes  $\omega$ -haloálcoois sob condições básicas. No entanto, na síntese de homólogos com espaçador de 4 átomos de carbono em meio básico, prefere-se utilizar como reagente alquilante, o intermediário (**26**), ao invés do 4-clorobutanol.

Sob condições básicas, na etapa de alquilação, a reação de ciclização do tipo *5-Exo-Tet*<sup>34</sup> do reagente 4-clorobutanol é um processo termodinamicamente favorecido e competitivo com a reação de Williamson. Uma alternativa que evita a reação lateral de

ciclização é a estratégia de proteção do grupo funcional na forma de acetato e posterior hidrólise do grupo funcional. Esta alternativa, foi utilizada para a reação de alquilação do *p*-hidroxibenzoato de metila (**22**). Do ponto de vista de rendimento químico, a presença de um grupo protetor não significou em aumento nas etapas de síntese, pois o intermediário (**28**) deve conter a funcionalidade ácido obtida a partir da hidrólise simultânea dos grupos ésteres benzoato e acetato do composto (**27**). Assim, sob condições básicas (*ca* 2 eq), obteve-se o ácido 4-(4-hidroxibutiloxi)benzóico (**28**), com rendimento químico de 90%.



Esquema VIII

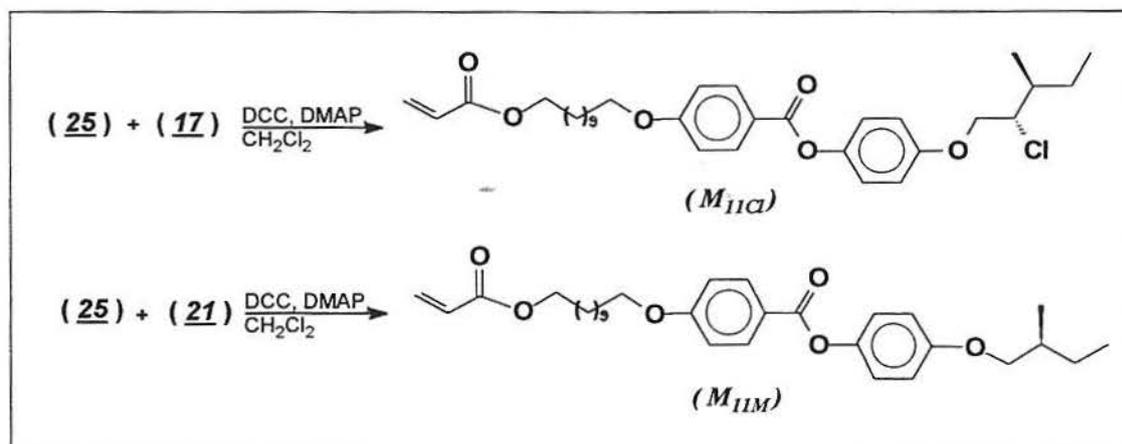
A unidade polimerizável acrilato no composto (**29**) foi introduzida a partir da reação de esterificação<sup>32</sup> utilizando excesso de ácido acrílico (*ca* 10 eq) na presença de ácido *p*-toluenosulfônico e hidroquinona, com remoção azeotrópica de água em 61% de rendimento.

#### 4.4. Síntese dos monômeros e homopolímeros

##### 4.4.1. Síntese dos monômeros quirais

A síntese convergente dos monômeros ( $M_{11M}$  e  $M_{11Cl}$ ), conforme Esquema IX, foi feita através da reação de esterificação na presença do reagente 1,3-*N,N*-Diciclohexilcarbodiimida (DCC), esse é um dos reagentes mais utilizados nas reações de esterificações. Deste modo, ácidos carboxílicos são transformados *in situ* nos correspondentes acilisoureas. Sob estas condições, a reatividade do grupo acila aumenta significativamente em virtude da conversão de ligações mais fracas em ligações mais fortes, isto é, conversão de ligações duplas carbono-nitrogênio para carbono-oxigênio<sup>35</sup>. Optou-se pelo uso da diciclohexilcarbodiimida pois esta promove a formação das amidas pela reação com o grupo carboxila de um ácido, ativando-o para substituição nucleofílica, sendo um agente desidratante. Esta reação ocorre a temperatura ambiente, sendo um dos métodos mais utilizando na síntese de ésteres orgânicos e com rendimentos elevados. O DMAP atua como catalisador nesta reação.

O Esquema IX, descreve a síntese dos monômeros com espaçador de 11 átomos de carbono.



Esquema IX

Os monômeros ( $M_{11M}$  e  $M_{11Cl}$ ) foram obtidos através da reação de esterificação entre o fenol (**17**) e/ou (**21**) e o ácido (**25**) utilizando-se DCC, DMAP e  $CH_2Cl_2$ <sup>36</sup>. Os monômeros foram purificados através de coluna cromatográfica, como eluente mistura de acetato de etila/hexano (1:9).

O espectro representativo de RMN  $^1H$  do composto ( $M_{11Cl}$ ) é mostrado na Figura 16, e os dados estão listados na Tabela 6.

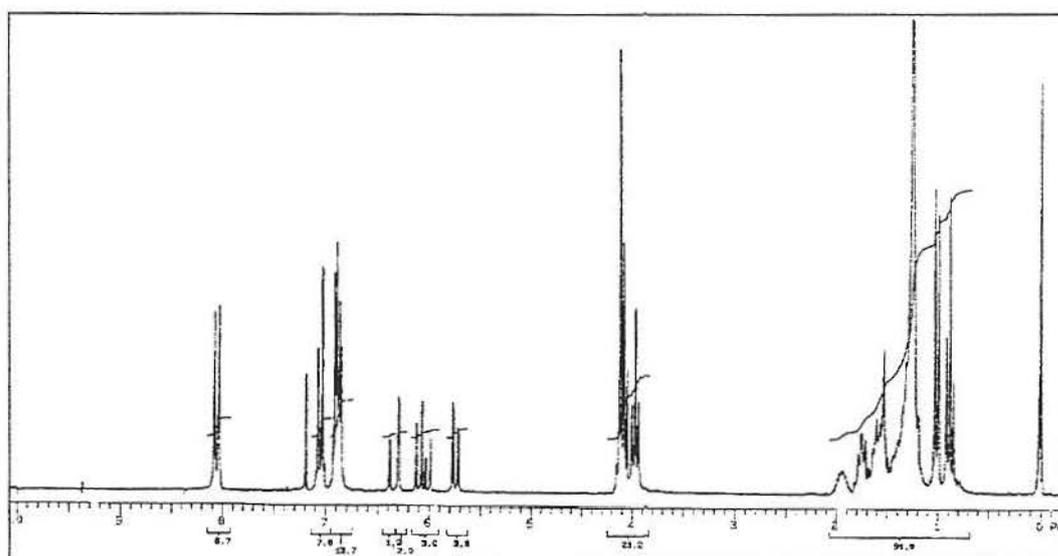


Figura 16: Espectro de RMN  $^1H$  de 200 MHz do  $M_{11Cl}$

Tabela 6: Dados espectroscópicos do 4-[1-propenoiloxi]undeciloxi]benzoato de (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenila ( $M_{11Cl}$ )

RMN $^1H$ ( $CDCl_3$ , 200 MHz)	$\delta$ (ppm): 0,92 (t, 3H, $CH_3$ , $J = 7,4$ Hz); 1,21 (d, 3H, $CH_3$ ); 1,50 (m, 20H, $(CH_2)_9$ , $CH_2CH_3$ ); 1,95 (m, 1H, $CHCH_3$ ); 4,05 (m, 7H, $(CH_2O)_3$ , $CHCl$ ); 5,75 (dd, 1H, $CH=CH_2$ , $J_{gem} = 1,6$ , $J_{cis} = 10,2$ Hz); 6,05 (dd, 1H, $CH=CH_2$ , $J_{cis} = 10,2$ , $J_{trans} = 17,1$ Hz); 6,33 (dd, 1H, $CH=CH_2$ , $J_{gem} = 1,8$ , $J_{trans} = 17,2$ Hz); 6,9 (m, 4H, Ar); 7,05 (d, 2H, Ar, $J = 8,8$ Hz); 8,05 (d, 2H, Ar, $J = 8,6$ Hz).
RMN $^{13}C$ ( $CDCl_3$ , 50MHz)	$\delta$ (ppm): 11,49; 16,03; 24,47; 25,87; 28,58; 29,06; 29,18; 29,29; 29,42; 29,66; 38,04; 64,61; 64,84; 68,25; 70,26; 114,21; 115,35; 121,54; 122,59; 128,60; 130,27; 132,13; 144,97; 155,87; 163,41; 165,10; 166,19.

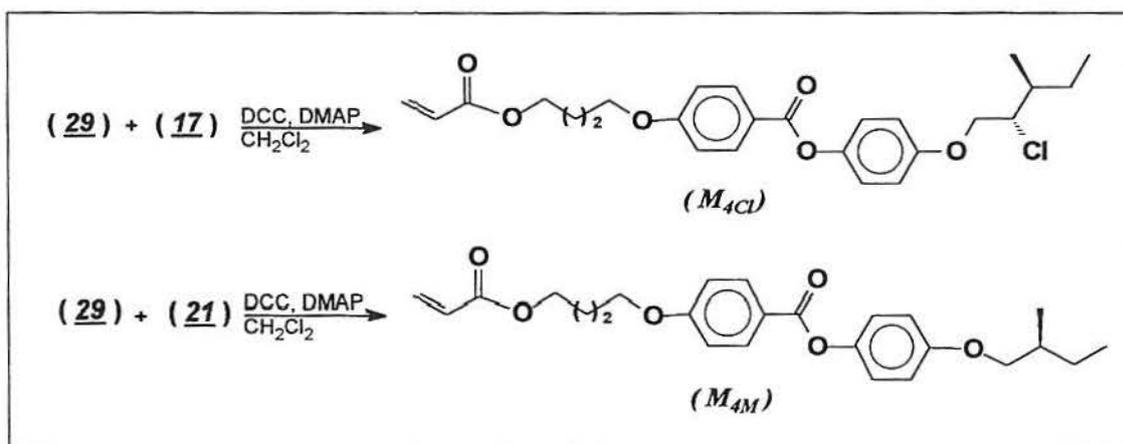
Os rendimentos das reações e as respectivas rotações específicas estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados de rendimento e rotações específicas

Monômero	Rend (%)	$[\alpha]_D^{20}$
$M_{11M}$	92	+ 4.0
$M_{11Cl}$	57	+7.0

$[\alpha]$ : 1.0 g em 100 mL  $CH_2Cl_2$

Os monômeros com 4 átomos de carbono ( $M_{4M}$  e  $M_{4Cl}$ ) foram sintetizados através da reação de esterificação entre o fenol (**17**) e/ou (**21**) e o ácido (**29**) utilizando-se DCC, DMAP e  $CH_2Cl_2$ .



Esquema X

A purificação dos monômeros foi feita por coluna cromatográfica em sílica gel utilizando acetato de etila e hexano como eluentes (1:9). Os dados obtidos estão listados na Tabela 8.

Tabela 8: Dados de rendimento e rotações específicas

Monômero	Rend (%)	$[\alpha]_D^{20}$
$M_{4M}$	32	+ 4.0
$M_{4Cl}$	74	+ 10.0

$[\alpha]$ : 1.0 g em 100 mL  $CH_2Cl_2$

O espectro representativo de RMN  $^1\text{H}$  do composto ( $\text{M}_{4\text{M}}$ ) é mostrado na Figura 17, e os dados estão listados na Tabela 9.

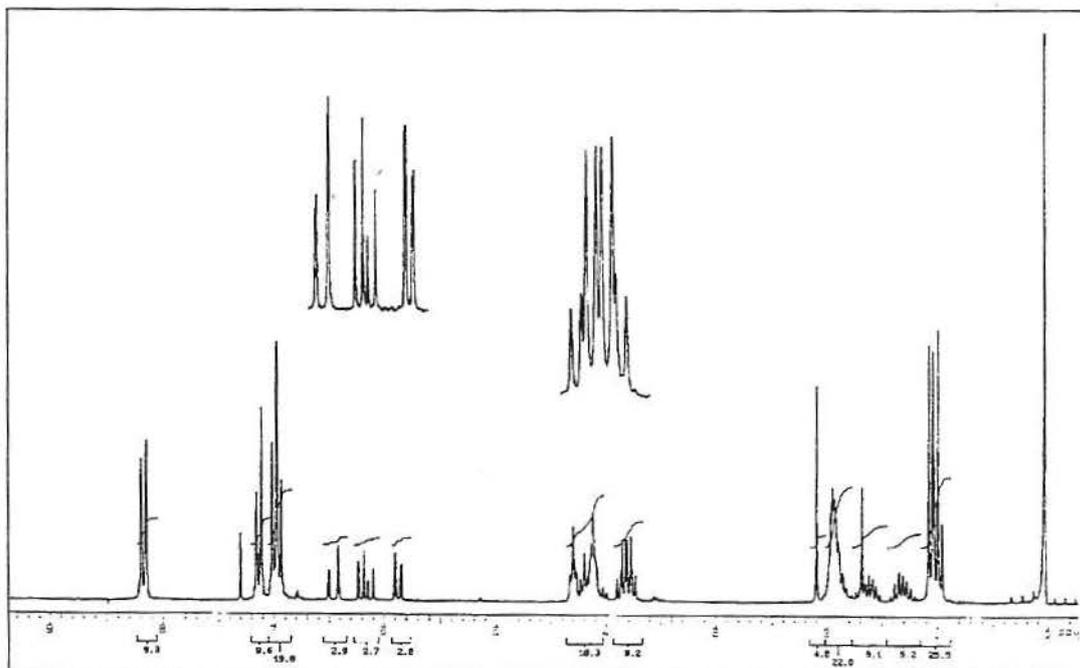


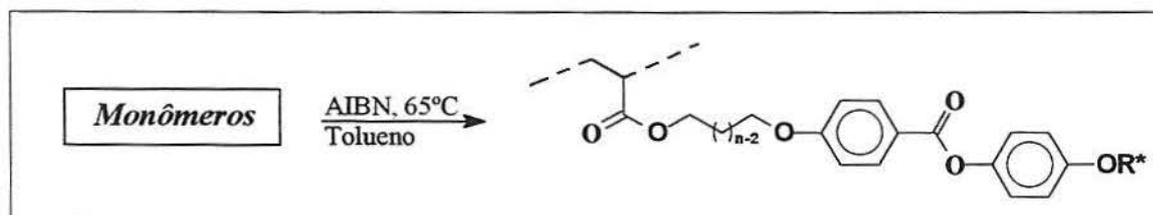
Figura 17: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 200 MHz do  $\text{M}_{4\text{M}}$

Tabela 9: Dados espectroscópicos do 4-[1-(propenoiloxi)butiloxi]benzoato de (*S*)-(+)-4-[1-(2-metil)butiloxi]fenila ( $\text{M}_{4\text{M}}$ )

RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)	$\delta$ (ppm): 0,98 (t, 3H, $\text{CH}_3$ , $J = 7,6$ Hz); 1,05 (d, 3H, $\text{CH}_3$ , $J = 6,6$ Hz); 1,30 (m, 1H, $\text{CHHCH}_3$ ); 1,6 (m, 1H, $\text{CHHCH}_3$ ); 1,9 (m, 5H, $\text{CH}_3\text{CH}$ , $(\text{CH}_2)_2$ ); 3,76 (dd, 1H, $\text{CHHO}$ , $J_{\text{gem}} = 9,0$ Hz, $J_{\text{trans}} = 6,6$ Hz); 3,85 (dd, 1H, $\text{CHHO}$ , $J_{\text{gem}} = 9,0$ Hz, $J_{\text{cis}} = 6,1$ Hz); 4,2 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{O}$ ); 5,86 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ , $J_{\text{cis}} = 10,28$ Hz, $J_{\text{gem}} = 1,65$ Hz); 6,15 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ , $J_{\text{trans}} = 17,3$ Hz, $J_{\text{cis}} = 10,28$ Hz); 6,45 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ , $J_{\text{trans}} = 17,2$ Hz, $J_{\text{gem}} = 1,67$ Hz); 6,90 (m, 4H, Ar); 7,13 (d, 2H, Ar, $J = 8,8$ Hz); 8,15 (d, 2H, Ar, $J = 8,8$ Hz);
RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50MHz)	$\delta$ (ppm): 11,29; 16,50; 25,33; 25,73; 26,10; 34,69; 63,95; 67,50; 73,23; 114,15; 115,01; 121,89; 122,36; 128,36; 130,69; 132,16; 144,24; 156,90; 163,07; 165,20; 166,14.

#### 4.4.2. Síntese dos Homopolímeros

Os homopolímeros foram sintetizados através da reação radicalar utilizando-se AIBN como iniciador à temperatura de 65 °C e 72 h de reação (Esquema XI). Os homopolímeros foram precipitados em metanol e quando necessários redissolvidos em tolueno e reprecipitados em metanol frio<sup>37</sup>. Para o P<sub>4Cl</sub>, o processo de precipitação foi em éter etílico.



Esquema XI

Os homopolímeros foram caracterizados por análises de DSC e GPC (Tabela 10).

Tabela 10 – Dados comparativos dos homopolímeros (P).

Polímero	Mn	Mw/Mn	Rend %	$[\alpha]_D^{20}$
P <sub>11M</sub>	25.779	3,33	92	+ 4,0
P <sub>4M</sub>	10.569	1,79	55	+ 3,0
P <sub>11Cl</sub>	21.162	1,62	57	+7,0
P <sub>4Cl</sub>	113251	1,46	25*	+9,0

Mn: massa mola em g/mol,  $[\alpha]$ : 1.0 g em 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

\*valor devido a sucessivas purificações

O espectro de RMN <sup>1</sup>H do homopolímero P<sub>11Cl</sub> é caracterizado pela presença de alargamentos de sinais e pelo desaparecimento dos picos da terminação acrilato na região de 5,7 a 6,3 ppm, conforme Figura 18.



Baseados nos dados de microscopia óptica foram observadas mesofases nemáticas monotrópicas para os monômeros com espaçador de 4 átomos de carbono e mesofases monotrópicas esméticas para os monômeros com espaçador de 11 átomos de carbono.

Os resultados obtidos das propriedades térmicas (observação microscópica de luz polarizada e por DSC) dos homopolímeros quirais foram reunidos na Tabela 11.

Tabela 11: Propriedades Térmicas <sup>a</sup> / °C dos homopolímeros quirais.

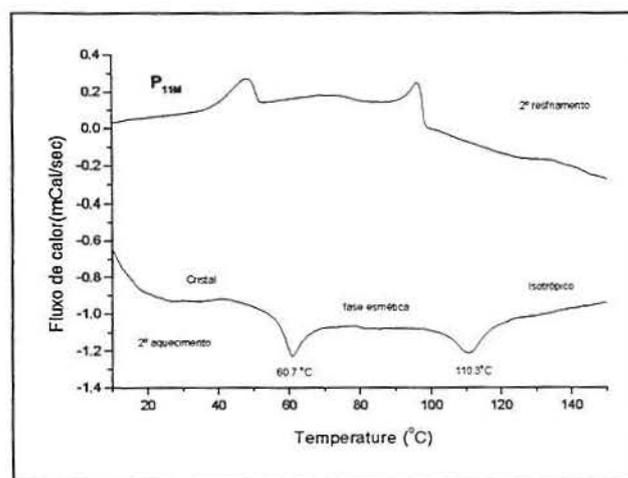
Polímero	Mn	K	S	N*	I	ΔH <sup>b</sup>
P <sub>11M</sub>	25.779	• 60.7	• 110.3		•	0,51
P <sub>4M</sub>	10.569	• 43.8 <sup>c</sup>		• 81.2	•	0.14
P <sub>11Cl</sub>	21.162	• 37.3	• 68.2		•	0.19
P <sub>4Cl</sub>	113.251	• 63.1 <sup>c</sup>			•	-

<sup>a</sup> Transição de fase: K fase cristal, S fase esmética, N\* fase nemática quiral. <sup>b</sup> Entalpia (kcal/mru) na transição de fase do estado líquido para o estado líquido cristalino; mru=unidade repetitiva da massa molar, <sup>c</sup> Transição Vítea;

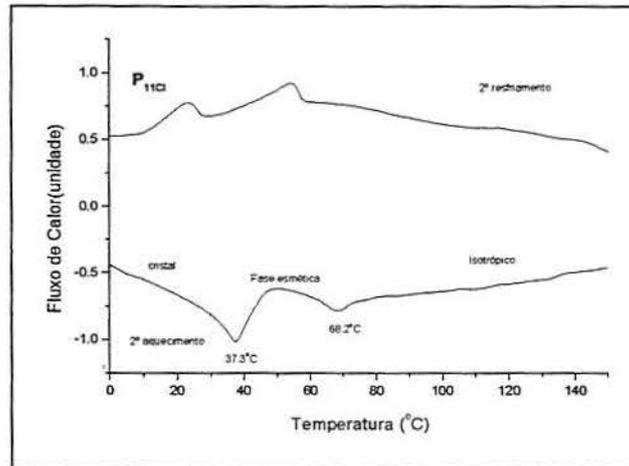
As texturas de mesofases presentes no homopolímero P<sub>11M</sub> é esmética e a mesofase nemática quiral aparece no P<sub>4M</sub>. As observações feitas no microscópio óptico para o P<sub>11M</sub> sugerem que seja uma mesofase esmética A, entretanto existem pequenos domínios onde a textura é similar a uma esmética C. O polímero P<sub>4M</sub> apresenta a aparência de um plástico e é muito viscoso sob aquecimento e mostra elevada birefringência. Entretanto, o P<sub>11M</sub> tem mais fluidez provavelmente devido ao aumento do comprimento do grupo espaçador. A natureza da mesofase é dependente tanto do peso molecular quanto do grupo espaçador. Isto é, a estabilidade térmica da mesofase é maior para aquele que apresenta o grupo espaçador com onze átomos de carbono do que para o que tem quatro átomos de carbono. A presença da fase esmética revela que o esqueleto polimérico e os grupos mesogênicos mostram pouca interação. Esta interação é desfavorável para espaçadores longos. Quando o grupo espaçador está próximo do esqueleto polimérico as interações de longa distância são dominantes com predominância da ordem orientacional. Com isso, o movimento da cadeia polimérica está mexendo com os grupos ligados lateralmente, dificultando o alinhamento destes grupos.

Analisando os dados obtidos por DSC nas Figuras 19 e 20, observa-se que o homopolímero  $P_{11M}$  apresenta um ponto de fusão a  $60.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e a partir desta temperatura, o material entra na mesofase e a  $110.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  vai a líquido isotrópico. A faixa de existência da mesofase é de  $\Delta T = 49.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O homopolímero  $P_{11Cl}$  apresenta um ponto de fusão a  $37.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A mesofase aparece num intervalo de temperatura de  $\Delta T = 30.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e finalmente, passa para o estado líquido na temperatura de  $68.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O comportamento mesomórfico dos homopolímeros,  $P_{11M}$  e  $P_{11Cl}$  são similares. Entretanto, a existência da mesofase em um intervalo de temperatura maior, revela que o homopolímero  $P_{11M}$  apresenta uma mesofase mais estável. Do mesmo modo, a análise das temperaturas de transição do estado sólido para o estado líquido-cristalino, bem como, do estado líquido-cristalino para o estado líquido isotrópico, confere uma maior estabilidade química e térmica para o  $P_{11M}$ .



**Figura 19:** Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do  $P_{11M}$  em função da temperatura do segundo aquecimento e segundo resfriamento em intervalos de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 20:** Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Termograma do P<sub>11Cl</sub> em função da temperatura do segundo aquecimento e segundo resfriamento em intervalos de 10°C/min.

A amostra P<sub>4Cl</sub> apresentou massa molecular bem maior quando comparado com os outros polímeros sintetizados. No estado vítreo as moléculas aparentam estarem congeladas, e o sistema conserva as características anisotrópicas. Acima da temperatura de transição vítrea o material apresenta-se mais borracha, maleável e flexível perdendo brilho. Visto ao microscópio óptico, o P<sub>4Cl</sub> torna-se completamente líquido entre as temperaturas de 135-140°C.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental desta dissertação foi desenvolvida no laboratório K-212 do Instituto de Química - UFRGS e sob a orientação do professor Doutor Aloir Antonio Merlo.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em espectrômetros Varian modelos VxR-200 (4,70T) e YH-300 (7,05T). As amostras foram preparadas em tubos de 5mm de diâmetro em clorofórmio deuterado como solvente e como padrão interno TMS (tetrametilsilano). Todas as amostras foram efetuadas a temperatura ambiente. Os deslocamentos químicos são dados em ppm. Espectros de IV foram feitos em Nujol utilizando-se os espectrômetros 3000 Galaxy Series. Análise elementar foi medida no analisador Perkin-Elmer 2400 CHN. As rotações ópticas foram registradas em um polarímetro Perkin-Elmer 341 utilizando-se a lâmpada de sódio.

As transições térmicas e as texturas das mesofases foram determinadas usando-se um microscópio de luz polarizada Leitz Ortholux acoplado a uma placa de aquecimento controlado Mettler Toledo FP-52 e também utilizando-se um calorímetro de varredura diferencial (DSC-Perkin Elmer DSC4), em intervalos de aquecimento e resfriamento de  $10^\circ\text{C}$ . Os polímeros foram caracterizados por Cromatografia de permeação em gel (GPC-Waters 150C refractometer). As massas molares obtidas são relativas ao padrão poliestireno.

As reações foram acompanhadas por análise cromatográfica de camada fina (TLC).

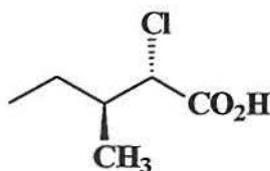
As purificações foram feitas por recristalização ou coluna cromatográfica sílica gel 60 Merck 70-230 mesh. Os reagentes utilizados foram: (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol (~95%), *p*-hidroxibenzoato de metila, 4-benziloxifenol, 4-(*N,N*-dimetilamina)piridina (DMAP), cloreto de *p*-toluenosulfonila, 1,3-diciclohexilcarbodiimida (DCC), 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN), azodicarboxilato de dietila (DEAD), trifetilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), L-isoleucina e foram adquiridos da empresa Aldrich Chemical.

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

As análises cromatográficas gasosa (CG) foram feitas no cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-171, equipado com detector de ionização de chama (FID), com coluna megabore DD-1 (15mx0.53mmx1.5 $\mu\text{m}$ ). Os dados de espectrometria de massas foram

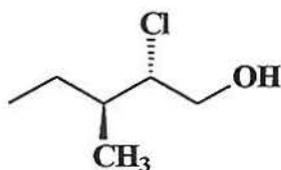
feitas em um cromatógrafo acoplado a um detector de massas modelo GCMS-QP-5050, com coluna DB-5 (30mx0,25mmx0,25mm) e impacto eletrônico de 70 eV.

## Síntese e Preparação

Ácido (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metilpentanóico ( 12 )

Em um balão de 250mL de 3 bocas equipado com termômetro, condensador e funil de adição adicionou-se L-isoleucina (7,0 g, 0,053 mol) dissolvida em 97,2 mL de ácido clorídrico 5 M. A mistura foi levada a 0 °C utilizando-se banho de gelo. Uma solução de 5,6 g (0,081 mol) de NaNO<sub>2</sub> em 20 mL de água foi adicionada gota a gota de modo que a temperatura da reação permanecesse próximo de 5 °C. Após 5 h, o banho de gelo é removido e a reação ficou sob agitação durante uma noite. A reação apresenta-se incolor. Ao término, deste tempo, foi adicionado K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5,88 g, 0,0425 mol). O composto foi extraído com éter etílico (4x100 mL), e lavou-se com uma solução de HCl 1N (3x100 mL). Secou-se sob à ação de CaCl<sub>2</sub> e concentrou-se a solução no rotavapor. O composto foi destilado a pressão reduzida para obter-se um óleo de coloração incolor com rendimento de 67%.  $[\alpha]_D^{20} = -1.44$  (puro). p.f. 75 °C/1mmHg.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ 0,93 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7.42 Hz); 1,06(d, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 6,81 Hz); 1,25 (m, 1H, CHHCH<sub>3</sub>); 1,62 (m, 1H, CHHCH<sub>3</sub>); 2,15 (m, 1H, CHCH<sub>3</sub>); 4,24 (d,1H, CHCl, *J* = 6,34 Hz); 9,60 (largo, 1H, CO<sub>2</sub>H); **RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz) δ 10,85; 15,86; 24,81; 38,77; 62,70; 175,24

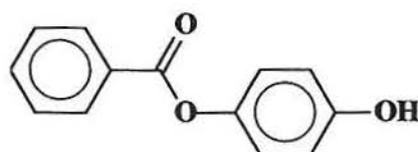
(2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metil-1-pentanol ( 13 )

Em um balão de 2 L, com três bocas equipado com agitador mecânico, funil de adição e condensador com tubo secante (CaCl<sub>2</sub>) contendo 110 mL de éter etílico, foi adicionado cuidadosamente hidreto de lítio e alumínio (2,43 g, 0,064 mol). A solução ficou em banho de gelo por 5 minutos e após adicionou-se gota a gota o ácido (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metilpentanóico 12 ( 8,0 g, 0,053 mol) dissolvido em 40 mL de éter etílico. O cloro ácido

foi adicionado por 10 min sob agitação vigorosa. Após um total de 15 min de reação adicionou-se lentamente água (10 mL). O precipitado é dissolvido em ácido sulfúrico (29 mL) com 200 g de gelo picado. As fases são separadas e a solução aquosa é extraída com éter etílico (3x 100 mL). O combinado etéreo foi lavado com água (1x100 mL), solução de carbonato de sódio (1x100 mL) e solução de bicarbonato de sódio (1x100 mL) e cada solução aquosa é re-extraída com de éter etílico (2x100 mL). As soluções etéreas são misturadas e colocadas em um erlenmeyer com sulfato de sódio. Concentrou-se. O material oleoso é destilado a pressão reduzida obtendo o produto de coloração incolor e rendimento de 57%;  $[\alpha]_D^{17} = -6.7$  (puro). p.e. 85 °C/22 mm Hg.

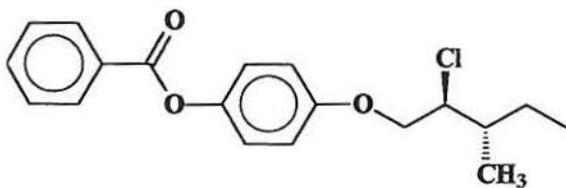
**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  0,92 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7,42$  Hz); 1,01 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6,82$  Hz); 1,25 (m, 1H,  $\text{CHHCH}_3$ ); 1,50 (m, 1H,  $\text{CHHCH}_3$ ); 1,80 (m, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ); 2,20 (m, OH, largo); 3,66 (dd, 1H,  $\text{CHHOH}$ ,  $^2J = 12,04$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 7,74$  Hz); 3,77 (dd,  $\text{CHHOH}$ ,  $^2J = 12,04$ ,  $^3J_{\text{cis}} = 3,64$  Hz); 3,91 (ddd, 1H,  $\text{CHCl}$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 7,70$  Hz,  $^3J_{\text{trans}} = 5,62$ ,  $^3J_{\text{cis}} = 3,60$  Hz);  
**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 50MHz)  $\delta$  10,95; 15,59; 24,77; 37,80; 64,40; 69,85; **I.V.**  $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$  3373; 2966; 2878; 1460; 1381; 1075; 1032; 814; 773 (nujol)

### Benzoato de 4-hidroxifenila (15)



Utilizou-se uma mistura de hidroquinona (49,50 g, 0,45 mol) e piridina (35,55 g, 0,45 mol) em 120 mL de diclorometano anidro sob agitação. Foi utilizado atmosfera inerte e adicionou-se gota a gota o cloreto de benzoíla (40,65 g, 0,3 mol). Após 4h de agitação à temperatura ambiente, a reação foi encerrada. O solvente foi evaporado e o sólido foi lavado com água para remover a hidroquinona que não foi consumida. O sólido resultante foi dissolvido em éter etílico. O diéster formado é insolúvel em água e éter etílico. Fez-se uma filtração, e a fase orgânica foi concentrada. O produto foi recristalizado em etanol e algumas gotas de água. Rendimento: 40,40 g (63%) p.f. 172 °C.

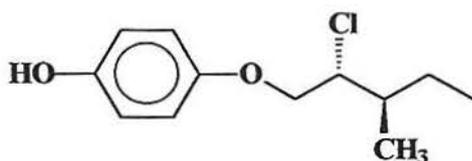
**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$ , 200MHz)  $\delta$  6,90 (dd, 4H, Ar); 7,52 (m, 3H, Ar); 8,10 (d, 2H, Ar); **I.V.**  $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ : 3368; 2928; 1515; 1463; 1377; 1242; 1105; 770; 722

**Benzoato de (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenila ( 16 )**

Colocou-se em um balão de 100 mL adaptado com condensador e funil de adição, THF (45 mL), benzoato de 4-hidroxifenila (15) (2,14 g, 10 mmol) e trifenilfosfina (3,93 g, 15 mmol),

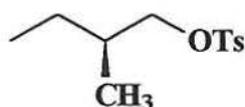
sob atmosfera inerte e a 0 °C. Após 10 minutos adicionou-se gota a gota uma solução de (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metil-1-pentanol (1,36 g, 10 mmol), DEAD (2,61 g, 15 mmol) e 5 mL de THF. Após 1h de reação nessa condição, o banho de gelo é removido e a reação permanece sob agitação e atmosfera de argônio à temperatura ambiente por 48h. Após esse tempo, a solução é concentrada e o material oleoso foi dissolvido em acetato de etila e adicionado quatro vezes o volume de éter de petróleo para precipitar o óxido de trifenilfosfina. O sólido foi filtrado e a fase orgânica foi evaporada. O produto foi impregnado em sílica gel e purificado por coluna cromatográfica em sílica gel utilizando como solvente hexano e acetato de etila (95:5). O produto foi obtido com um rendimento de 56%.  $[\alpha]_D^{20} = + 13,0$  (1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ 0,88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7,40 Hz); 1,01 (d, 3H, CH<sub>3</sub> *J* = 6,82 Hz); 2,25 (m, 1H, CHHCH<sub>3</sub>); 2,55 (m, 1H, CHHCH<sub>3</sub>); 1,95 (m, 1H, CHCH<sub>3</sub>); 4,15 (m, 3H, CH<sub>2</sub>O, CHCl); 6,94 (d, 2H, Ar, *J* = 9,13Hz); 7,12 (d, 2H, Ar, *J* = 8,96Hz); 7,50 (m, 2H, Ar); 7,60 ( m, 1H, Ar); 8,20 (d, 2H, Ar); **RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz) δ 11,53; 16,07; 24,51; 38,08; 64,88; 70,29; 115,44; 122,55; 128,51; 129,56; 130,10; 133,49; 144,86; 156,03; 165,42; **Massas (m/z)**: 332-334 (M<sup>+</sup>, 9%), 214 (3), 106 (17), 105 (100), 77 (51), 51 (17), 41 (16)

**(2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenol ( 17 )**

Em um balão de 250 mL, adicionou-se benzoato de (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil-1-pentiloxi)fenila (1,34 g, 0,004 mol), hidróxido de potássio (0,26 g, 0,0048 mol) juntamente com uma mistura de etanol/água (30 mL). A reação foi deixada sob refluxo por 6 h. O etanol foi evaporado e o composto extraído com éter etílico (3x50 mL) e lavado com água (2x50 mL). Secou-se sob Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O produto foi purificado por coluna cromatográfica em acetato de etila e hexano (1:9) e o rendimento foi de 73%.  $[\alpha]_D^{20} = +16,0$  (1.0; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) p.f. 60 °C.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 0,87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7,40 Hz); 0,99 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 6,82 Hz); 4,02 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CHCl); 5,10 (largo, 1H, OH); 6,70 (m, 4H, Ar); **RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz) δ 11,53; 16,08; 24,54; 38,10; 65,18; 70,87; 116,04; 116,16; 150,00; 152,49; **I.V.**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  3363; 2965; 2877; 1604; 1455; 1511; 1229 (nujol); **Massas (m/z)**: 228-230 (M<sup>+</sup>, 15%), 123 (3), 110 (100), 93 (5), 81 (22), 65 (13), 55 (29), 41 (33).

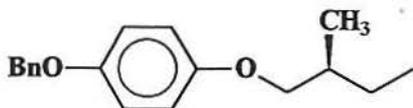
***p*-Toluenosulfonato de (*S*)-(+)-2-metilbutila ( 19 )**

Cloreto de *p*-toluenosulfonila (62,91 g, 0,33 mol) foi adicionado em pequenas porções a uma solução de (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol (26,10 g, 0,30 mol) em piridina anidra (45 mL) a 0 °C. A mistura reacional ficou sob agitação por 12h a 0 °C e 12h a 22 °C. O sólido formado foi filtrado e lavado com CHCl<sub>3</sub> (50 mL). O filtrado foi adicionado em uma mistura [ 800 g gelo e HCl concentrado (50 mL)] e separado através de um funil de separação. A solução orgânica foi lavada com H<sub>2</sub>O (2x100 mL), HCl (2x100 mL) 1 N gelado, H<sub>2</sub>O (1x100 mL). Após a extração, a fase orgânica foi seca sob Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Concentrou-se a fase orgânica obtendo-se um óleo viscoso amarelado com rendimento de 85%.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 0,74 (t, 3H, *J* = 7,82 Hz, CH<sub>3</sub>), 0,75 (d, 3H, *J* = 7,50 Hz, CH<sub>3</sub>), 1,15 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 1,40 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 1,62 (m, 1H, CH), 2,31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 7,25 (d, 2H, *J* = 8,00 Hz, Ar), 7,65 (d, 2H, *J* = 8,00 Hz, Ar); **I.V.**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$

2965.68; 1568.63; 1463.60; 1360.81; 1177.56; 1097.79; 964.74; 844.41; 758.72; 666.50 (nujol).

#### 4-[(*S*)-2-metil-1-butoxi]fenil benzil éter (**20**)



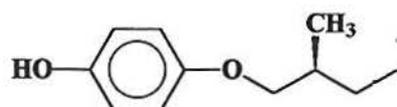
**Método A:** Colocou-se em um balão de 250 mL, o *p*-benziloxifenol (14,01 g, 0,070 mol),  $K_2CO_3$  (15,21 g, 0,11 mol) e 60 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF). A solução foi aquecida a uma temperatura de 60°C. A solução do composto **19** (16,94 g, 0,070 mol) diluída em DMF (13 mL) foi adicionada gota a gota. Após o término da adição, refluxou-se por 24h. Ao término da reação, foi feita a extração com éter etílico (3x100 mL) e lavou-se a fase etérea com  $H_2O$  (2x100 mL). Utilizou-se  $Na_2SO_4$  como agente secante. O composto foi purificado por coluna cromatográfica em acetato de etila e hexano (1:9) com rendimento de 25% e  $[\alpha]_D^{20} = +7,0$  (1.0;  $CHCl_3$ ).

**Método B:** O composto **20** também foi sintetizado de acordo com a descrição experimental de Mitsunobu e Eguchi. Em um balão de Schlenk de 100 mL, foi colocado o 4-benziloxifenol (2,00 g, 10 mmol), trifetilfosfina (3,93 g, 15 mmol) e  $CH_2Cl_2$  (25 mL). Deixou-se sob agitação por 5-10 minutos em atmosfera de argônio e banho de gelo, seguida de adição gota a gota por 1 h de uma solução de dietilazodicarboxilato (DEAD, 2,16 g, 15 mmol), (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol (0,88 g, 10 mmol) e 3 mL de  $CH_2Cl_2$ . A mistura ficou sob agitação a temperatura ambiente por 72h. Após este período, o solvente foi evaporado e o óleo resultante foi dissolvido em acetato de etila e adicionado 4 vezes mais de éter de petróleo. O óxido de trifetilfosfina precipitado foi filtrado e a solução foi evaporada, obtendo-se um material oleoso amarelado. O material obtido foi purificado por coluna cromatográfica em sílica gel com hexano e acetato de etila como eluente. Rendimento: 63%;  $[\alpha]_D^{20} = +9,0$  (1.0;  $CHCl_3$ ).

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 200 MHz)  $\delta$  0,86 (t, 3H,  $CH_3$ ,  $J = 7,00$  Hz); 0,91 (d, 3H,  $CH_3$ ,  $J = 6,62$  Hz); 1,20 (m, 1H,  $CH_2CH_3$ ); 1,45 (m, 1H,  $CH_2CH_3$ ); 1,75 (m, 1H,  $CHCH_3$ ); 3,60 (dd, 1H,

$\text{CHHO}$ ,  $^2J = 9,10 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 6,92 \text{ Hz}$ ); 3,69 (dd, 1H,  $^2J = 9,10 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{cis}} = 6,12 \text{ Hz}$ ); 5,0 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 6,72 (m, 4H, Ar); 7,29 (m, 5H, Ar). Análise elementar calculada para  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$  ( $270 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 80%; H 8.15% ; encontrado: C 79,55%; H 8.17%.

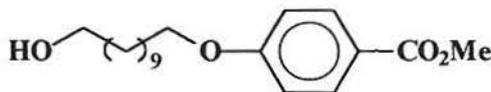
**(S)-(+)-4-[1-(2-Metil)butiloxi]fenol ( 21 )**



Sódio (4,0 g, 0,174 mol) foi adicionado rapidamente em pequenos pedaços a uma solução pré-aquecida a  $60^\circ\text{C}$  de 4-[(S)-2-metil-1-butiloxi]fenil benzil éter (20) (4,69 g, 0,0174 mol) em *t*-BuOH (35 mL) anidro e destilado. A solução ficou sob refluxo por 8h. Ao final uma pequena quantidade de água gelada foi adicionada vagarosamente para destruir o sódio não consumido. Após, foi adicionado uma solução gelada e diluída de HCl. O solvente *t*-BuOH foi removido no rotavapor, e o resíduo foi extraído com éter etílico. A solução etérea foi lavada com água e depois seca utilizando-se como secante  $\text{MgSO}_4$ . Concentrou-se a fase etérea e o material oleoso obtido foi purificado por coluna cromatográfica em sílica gel de hexano e acetato de etila como eluente (1:9). Rendimento: 73%; p.f.  $40^\circ\text{C}$   $[\alpha]_D^{20} = +11,0$  (1.0;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  0,86 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 0,92 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,19 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1,30 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1,75 (m, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ); 3,60 (dd, 1H,  $\text{CHHO}$ ,  $^2J = 9,10 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{trans}} = 6,92 \text{ Hz}$ ); 3,70 (dd, 1H,  $^2J = 9,10 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{cis}} = 6,12 \text{ Hz}$ ); 5,0 (largo, 1H, OH); 6,69 (m, 4H, Ar); **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 50MHz)  $\delta$  11,29; 16,52; 26,14; 34,75; 73,79; 115,6; 115,9; 149,2; 153,4; **I.V.**  $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$  3375; 3025; 2970; 2928; 2854; 1602; 1510; 1457; 1376; 1230; 1100; 1042; 826 (nujol).

**4-(11-hidroxiundeciloxi)benzoato de metila ( 23 )**

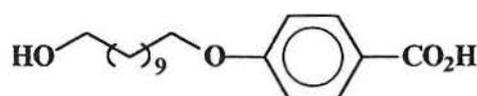


Colocou-se em um balão, *p*-hidroxibenzoato de metila (1,52 g, 10 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2,1 g, 15 mmol) e 10 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$  sob agitação e refluxo a uma temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . Após 15 minutos, adicionou-se gota a gota o 11-bromo-1-undecanol (2,76 g, 11 mmol). A reação foi acompanhada por TLC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), e após 72h observou-se o consumo do reagente.

Concentrou-se. A extração foi feita com éter etílico (3x50 mL), lavou-se com água (2x50 mL). Concentrou-se e o sólido branco formado foi recristalizado em CH<sub>3</sub>CN. Rendimento: 3.22 g (76%). p.f. 83 °C.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 1,45 (m, 16H, CH<sub>2</sub>); 1,80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O); 3,64 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O); 3,80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 4,00 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O, *J* = 6,62 Hz); 6,9 (d, 2H, CH-Ar, *J* = 8,80 Hz); 7,8 (d, 2H, CH-Ar, *J* = 8,80 Hz); **L.V.**  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$  3303.05; 2936.0; 2852.23; 1725.37; 1609.41; 1510.91; 851.16; 766.98 (nujol)

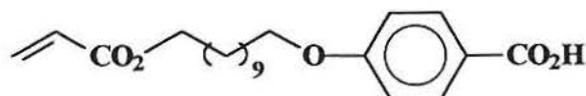
#### Ácido 4-(11-hidroxiundeciloxi)benzóico (24)



Em um balão de 250 mL, foi adicionado o 4-(11-hidroxiundeciloxi) benzoato de metila (2,45 g, 0,0076 mol), NaOH (0,4 g, 0,0095 mol) dissolvidos em 50mL de H<sub>2</sub>O/EtOH em refluxo por 5h. Após o refluxo, transferiu-se o material para um béquer com gelo e acrescentou-se aos poucos HCl concentrado. Filtrou-se o sólido e recristalizou-se em CH<sub>3</sub>CN. p.f.108 °C  
Rendimento: 13 g (85%).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 1,45 (m, 16H, CH<sub>2</sub>); 1,80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O); 3,55 (t, 2H, CH<sub>2</sub>OH); 4,10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OAr); 4,10 (m, OH, largo); 6,90 (d, 2H, Ar); 7,96 (d, 2H, Ar); **L.V.**  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$  3386.75; 2936.0; 2852.23; 1673.06; 1608.14; 1464.91; 1377.25; 1251.28; 1167.84.

#### Ácido 4-[(4-propenoiloxi)undeciloxi]benzóico (25)



Em um balão aclopado a um aparelho de Dean-Stark colocou-se o ácido 4-(11-hidroxiundeciloxi)benzóico (2,24 g, 7,22 mmol), ácido acrílico (4,55 g, 63 mmol), benzeno (70 mL), pTSA (3,75 g, 35 mmol) e hidroquinona (3,81 g, 19 mmol). A mistura foi refluxada até o término da reação, a qual foi acompanhada pelo volume de água recolhida. Após, a solução foi filtrada ainda quente com papel pregueado e concentrou-se o material no rotavapor. O sólido foi dissolvido em 150 mL de éter etílico e lavou-se com H<sub>2</sub>O (3x100

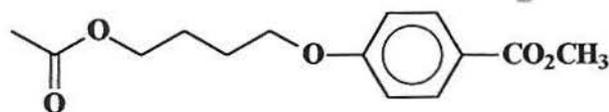
mL), NaHCO<sub>3</sub> 5% (1x100 mL) e H<sub>2</sub>O (2x100 mL). Colocou-se sal secante Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e novamente concentrou-se. O produto foi recristalizado em isopropanol com rendimento de 92 %. p.f. 94 °C.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 1,34 (m, 14H, CH<sub>2</sub>); 1,72 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 4,10 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O); 5,80 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 6,15 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 6,40 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 6,90 (d, 2H, *J* = 9,10 Hz, Ar); 8,03 (d, 2H, *J* = 8,80 Hz, Ar); **I.V.**  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$  3080-2700; 2929; 2853; 1718; 1685; 1605; 1464; 1250; 1177; 1037; 854; 772 (nujol).

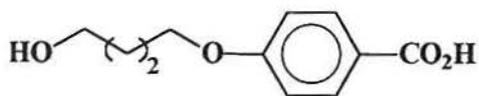
#### Acetato de 4-clorobutila ( 26 )

 Colocou-se em um balão de 250 mL o THF (50 mL) e ZnCl<sub>2</sub> (0,034g, 0,25 mmol) e adicionou-se gota a gota o cloreto de acetila (39,25 g, 0,50 mol) sob agitação constante e banho de gelo. Após a adição, retirou-se o banho de gelo e deixou-se a solução sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente, seguido de refluxo por 4 horas. Ao término do refluxo deixou-se esfriar, diluiu-se em éter etílico (100 mL) e lavou-se com uma solução de NaHCO<sub>3</sub> 5% (100 mL), H<sub>2</sub>O (100 mL) e NaCl saturado (100 mL). Utilizou-se Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como sal secante. O material foi concentrado e após purificado por destilação. Rendimento quantitativo. p.f. 85 °C/24 mmHg (p.f. 92 °C/22 mmHg) Handbook of Aldrich Chemical Co (1997).

#### 4-(4-Acetiloxibutiloxi)benzoato de metila ( 27 )

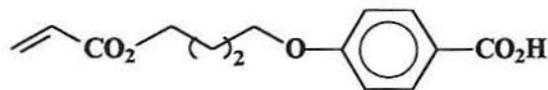


Para uma suspensão de DMF (200mL) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (80,04 g, 0,58 mol) adicionou-se o *p*-hidroxi-benzoato de metila ( 71,20 g, 0,468 mol) e o acetato de 4-clorobutila ( 77,41 g, 0,514 mol sob agitação constante. Deixou-se em refluxo por 4h, após este período, o sólido branco (composto inorgânico) formado foi filtrado e a solução foi concentrada obtendo-se uma pasta branca. O sólido branco e a mistura pastosa foram dissolvidos em éter etílico e água (3x100 mL). O produto formado foi utilizado sem prévia purificação. O rendimento bruto foi de 85%.

**Ácido 4-(4-hidroxibutiloxi)benzóico ( 28 )**

Em um balão de 250 mL colocou-se o 4-(4-acetiloxibutiloxi) benzoato de metila (116 g, 0,438 mol), KOH (56,0 g, 1 mol), 80 mL de H<sub>2</sub>O e 80 mL de EtOH. Deixou-se sob agitação e refluxo por 7h. Após o refluxo, retirou-se a solução ainda quente e colocou-se em um béquer com gelo. A seguir, adicionou-se aos poucos HCl concentrado (~100mL). Filtrou-se e o sólido obtido em etanol e água. O produto obtido foi um sólido branco com rendimento de 90%. p.f. 134 °C.

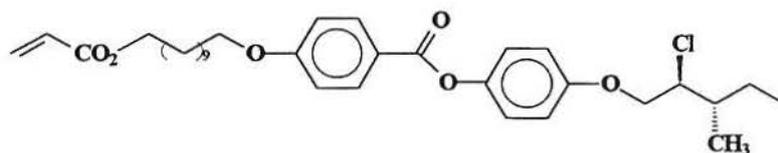
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 1,82 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,65 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O); 4,10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OAr); 4.20 (m, 1H, OH); 6.91 (d, 2H, Ar); 8.00 (d, 2H, Ar).

**Ácido 4-[(4-propenoiloxi)butiloxi]benzóico ( 29 )**

Colocou-se em um balão acoplado a um aparelho de Dean-Stark o ácido 4-(4-hidroxibutiloxi)benzóico (20,00 g, 95 mmol), ácido acrílico (60,00 g, 840 mmol), benzeno (70 mL), pTSA (3,75 g, 19 mmol) e hidroquinona (3,81 g, 35 mmol). A mistura foi refluxada até o término da reação, que foi verificada pelo volume de água recolhido. Após, a solução foi filtrada ainda quente com papel pregueado e concentrou-se o produto no rotavapor. Ao sólido bege resultante foi adicionado água e gelo e filtrou-se. O produto foi recristalizado em etanol e água 4 vezes. Rendimento: 15.29 g (61%) p.f. 122 °C.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ 1,78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 4,11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O); 4,21 (s, 2H, CH<sub>2</sub>O); 5,75 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 6,05 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 6,35 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 6,85 (d, 2H, J = 8,00 Hz, Ar); 8,0 (d, 2H, J = 8,00 Hz, Ar); I.V. v<sub>máx.</sub>/cm<sup>-1</sup> : 3100-2700; 2928; 2853; 1743; 1670; 1607; 1463; 1377; 1294; 1254; 1172; 960; 851; 722 (nujol).

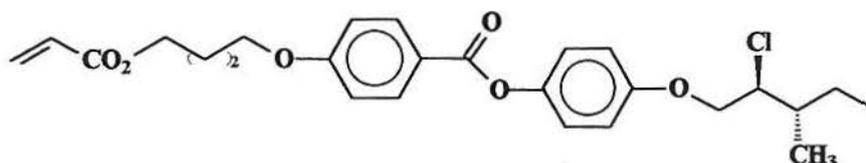
**4-[1-propenoiloxi]undeciloxi]benzoato de (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenila (M<sub>11Cl</sub>)**



Colocou-se em um balão de 100 mL o ácido **25** (1,012 g, 0,0038 mol), o fenol **17** (0,88 g, 0,0038 mol) e DMAP (0,047 g, 0,00039 mol) em 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro e destilado e, por último, adicionou-se *N,N*-diciclohexilcarbodiimida (0,80 g, 0,0039 mol). Deixou-se a mistura reacional sob agitação a temperatura ambiente por 24 h. Filtrou-se a vácuo a parte sólida (uréia) e a fase orgânica foi concentrada. O produto foi purificado por coluna cromatográfica em sílica gel e hexano-éter etílico como eluente (1:9). O produto obtido foi um sólido branco com um rendimento de 57%. K (37.3) S<sub>A</sub> 68.2°C I [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = + 7,0 (1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**RMN** <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 0,92 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7,40 Hz); 1,21 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 6,80 Hz); 1,50 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,95 (m, 1H, CHCH<sub>3</sub>); 4,05 (m, 7H, (CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, CHCl); 5,75 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, *J*<sub>gem</sub> = 1,60, *J*<sub>cis</sub> = 10,20 Hz); 6,05 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, *J*<sub>cis</sub> = 10,20, *J*<sub>trans</sub> = 17,1 Hz); 6,33 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, *J*<sub>gem</sub> = 1,81, *J*<sub>trans</sub> = 17,20 Hz); 6,90 (m, 4H, Ar); 7,05 (d, 2H, Ar, *J* = 8,80 Hz); 8,05 (d, 2H, Ar, *J* = 8,60 Hz); **RMN** <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz) δ 11,49; 16,03; 24,47; 25,87; 28,58; 29,06; 29,18; 29,29; 29,42; 29,66; 38,04; 64,61; 64,84; 68,25; 70,26; 114,21; 115,35; 121,54; 122,59; 128,60; 130,27; 132,13; 144,97; 155,87; 163,41; 165,10; 166,19; **I.V.** v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> 2923; 2859; 1729; 1607; 1511; 1462; 1377; 1259; 1192; 1165; 1057; 795; 716 (nujol).

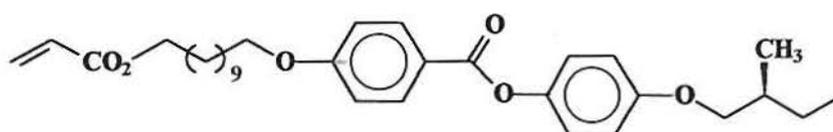
**4-[1-propenoiloxi]butiloxi]benzoato de (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenila (M<sub>4Cl</sub>)**



O procedimento para a síntese foi o mesmo utilizado para o M<sub>11Cl</sub>. Rendimento: 0.5609 g (74%) K (63.1) S<sub>A</sub> 130.9 °C I  $[\alpha]_D^{20} = +10,0$  (1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) p.f. 40 °C.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 0,94 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7,42 Hz); 1,07 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 6,81 Hz); 1,25 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,65 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,01(m, 5H, CHCH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 4,20 (m, 7H, (CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, CHCl); 5,83 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, *J*<sub>gem</sub> = 1,46, *J*<sub>cis</sub> = 10,30 Hz); 6,12 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, *J*<sub>cis</sub> = 10,25, *J*<sub>trans</sub> = 17,34 Hz); 6,41 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, *J*<sub>gem</sub> = 1,46, *J*<sub>trans</sub> = 17,34 Hz); 7,02 (dd, 4H, Ar); 7,12 (d, 2H, Ar, *J* = 9,20 Hz); 8,14 (d, 2H, Ar, *J* = 9,03 Hz); **RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) δ 11,46; 15,99; 24,42; 25,29; 25,68; 37,98; 63,97; 64,84; 67,47; 70,18; 114,14; 115,30; 121,69; 122,55; 128,31; 130,65; 132,13; 144,86; 155,84; 163,10; 163,10; 165,05; 166,08; **I.V.** v<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> 2923; 2854; 1725; 1605; 1511; 1462; 1377; 1279; 1195; 1070; 963 (nujol).

**4-[1-(propenoiloxi)undeciloxi]benzoato de (S)-(+)-4-[1-(2-Metil)butiloxi]fenila (M<sub>11M</sub>).**

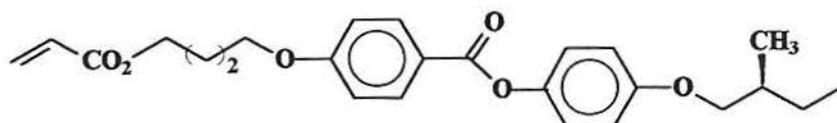


O procedimento de síntese para o M<sub>11M</sub> foi igual ao utilizado para o M<sub>11Cl</sub>. O produto obtido foi um sólido branco com um rendimento de 49%. K (42) S<sub>A</sub> 45°C I  $[\alpha]_D^{20} = + 4,0$  (1.0; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 0,88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7,50 Hz); 0,95 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, *J* = 6,68 Hz); 1,45 (m, 21H, (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>, CH); 3,60 (dd, 1H, CHHO, *J*<sub>gem</sub> = 9,10 Hz, *J*<sub>trans</sub> = 6,94 Hz);

3,70 (dd, 1H,  $\text{CHHO}$ ,  $J_{\text{gem}} = 9,10$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 6,18$  Hz); 4,0 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 5,73 (dd, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{cis}} = 10,25$  Hz,  $J_{\text{gem}} = 1,71$  Hz); 6,05 (dd, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{cis}} = 10,20$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 17,30$  Hz); 6,33 (dd, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{trans}} = 17,30$  Hz,  $J_{\text{gem}} = 1,71$  Hz); 6,90 (m, 4H, Ar); 7,02 (d, 2H, Ar,  $J = 9,00$  Hz); 8,05 (d, 2H, Ar,  $J = 9,00$  Hz); I.V.  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$  2955; 2864; 1722; 1463; 1377; 1192; 1166; 1067; 797; 758 (nujol); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta$  11,29; 16,51; 25,89; 25,95; 26,11; 28,36; 28,59; 28,91; 29,08; 29,20; 29,31; 29,47; 34,70; 64,64; 66,24; 73,26; 114,18; 115,03; 121,67; 122,37; 128,60; 130,34; 132,13; 144,29; 156,90; 163,36; 163,54; 165,25. Análise Elementar (CHN)  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_6$  (524  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): calculado: C 73,28%; H 8,39% encontrado: C 73,08%; H 8,47% .

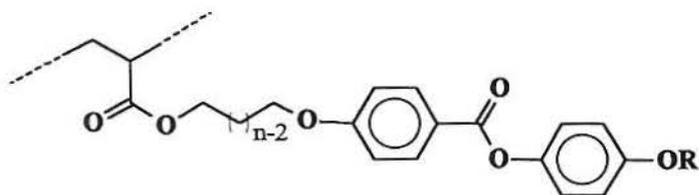
#### 4-[1-(propenoiloxi)butiloxi]benzoato de (S)-(+)-4-[1-(2-Metil)butiloxi]fenila ( $\text{M}_{4\text{M}}$ )



O procedimento de síntese para o  $\text{M}_{4\text{M}}$  foi igual ao utilizado para o  $\text{M}_{11\text{M}}$ . O rendimento foi de 32 %.  $[\alpha]_D^{20} = +4,0$  (1,0;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). K (43) N\* 51°C I.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta$  0,98 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7,60$  Hz); 1,05 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6,68$  Hz); 1,30 (m, 1H,  $\text{CHHCH}_3$ ); 1,60 (m, 1H,  $\text{CHHCH}_3$ ); 1,90 (m, 5H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ,  $(\text{CH}_2)_2$ ); 3,76 (dd, 1H,  $\text{CHHO}$ ,  $J_{\text{gem}} = 9,00$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 6,60$  Hz); 3,85 (dd, 1H,  $\text{CHHO}$ ,  $J_{\text{gem}} = 9,00$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 6,10$  Hz); 4,2 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 5,86 (dd, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{cis}} = 10,28$  Hz,  $J_{\text{gem}} = 1,65$  Hz); 6,15 (dd, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{trans}} = 17,3$  Hz,  $J_{\text{cis}} = 10,28$  Hz); 6,45 (dd, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{trans}} = 17,2$  Hz,  $J_{\text{gem}} = 1,67$  Hz); 6,90 (m, 4H, Ar); 7,13 (d, 2H, Ar,  $J = 8,80$  Hz); 8,15 (d, 2H, Ar,  $J = 8,80$  Hz); I.V.  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ : 2953; 2859; 1725; 1606; 1510; 1463; 1377; 1194; 1075; 964; 872; 843; 762; RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta$  11,29; 16,50; 25,33; 25,73; 26,10; 34,69; 63,95; 67,50; 73,23; 114,15; 115,01; 121,89; 122,36; 128,36; 130,69; 132,16; 144,24; 156,90; 163,07; 165,20; 166,14. Análise elementar (CHN) para o ( $\text{M}_{4\text{M}}$ )  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (426  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): calculada C 70,42%; H 7,04%; Encontrada: C 70,23%; H 7,05% .

## Síntese dos Homopolímeros



n = 4, 11  
 R = (S)-2-metil-1-butanol  
 (2S, 3S)-2-cloro-3-metil-1-pentanol

Os homopolímeros **P<sub>4M</sub>**, **P<sub>11M</sub>**, **P<sub>11Cl</sub>**, **P<sub>4Cl</sub>** foram obtidos através de reações de homopolimerizações, as quais foram realizadas em tolueno a 65°C, usando como iniciador 2,2'-azobisisobutiro-nitrila AIBN (5%).

As conversões foram de 60 a 90%. Todas as reações foram refluxadas por 72h e após resfriadas, foram precipitadas em metanol gelado. Os homopolímeros foram re-precipitados em metanol gelado e secos a vácuo. A purificação dos homopolímeros foi acompanhada por <sup>1</sup>H RMN, onde pode-se visualizar a ausência de prótons olefínicos da terminação acrilato e o alargamento dos sinais. Os homopolímeros foram caracterizados por análises de DSC e GPC. Os dados estão tabulados na tabela

Tabela 10 – Dados comparativos dos homopolímeros (P).

Polímero	Mn	Mw/Mn	Rend %	$[\alpha]_D^{20}$
<b>P<sub>11M</sub></b>	25.779	3,33	92	+ 4.0
<b>P<sub>4M</sub></b>	10.569	1,79	55	+ 3.0
<b>P<sub>11Cl</sub></b>	21.162	1,62	57	+7.0
<b>P<sub>4Cl</sub></b>	113251	1,46	25	+9.0

Mn: g/mol,  $[\alpha]$ : 1.0 g em 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foram sintetizados quatro novos monômeros acrilatos com espaçadores contendo quatro e onze átomos de carbono, e seus respectivos homopolímeros de cadeia lateral, também denominados de CLPCL ou Comb-Shape (forma de pente) derivados do reagentes quirais (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metil-1-pentanol e (*S*)-2-metil-1-butanol.

As principais reações envolvidas no presente trabalho, foram as reações de diazotação, redução, Mitsunobu, alquilação e esterificação.

Para a síntese dos monômeros com dois centros de quiralidade, utilizou-se como material de partida, o aminoácido, L-Isoleucina, e para os monômeros com um centro o reagente (*S*)-2-metil-1-butanol. Ambos os reagentes são comercialmente disponíveis, de fácil acesso e com pureza óptica elevada.

Os métodos de síntese foram adaptados e em muitos casos, os rendimentos foram iguais ou superiores à aqueles informados na literatura.

Na síntese dos intermediários derivados do (2*S*,3*S*)-2-cloro-3-metil-1-pentanol, obtivemos a resolução cristalina de um importante intermediário quiral Benzoato de (2*S*,3*S*)-(+)-4-[1-(2-cloro-3-metil)pentiloxi]fenila (**16**). A estereoquímica dos centros foi estabelecida de modo inequívoco.

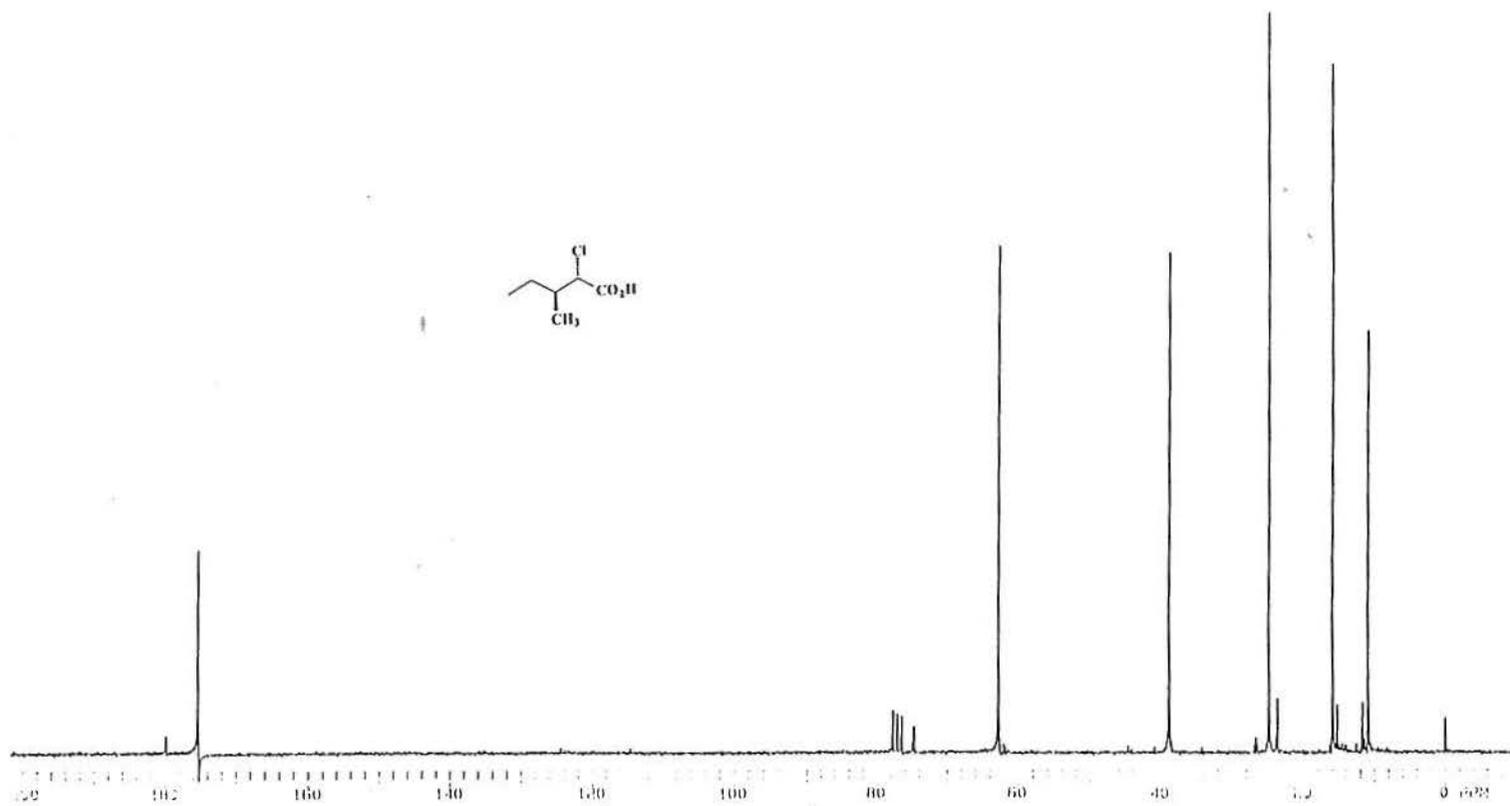
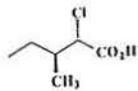
Os monômeros foram obtidos na última etapa a partir da reação de esterificação entre os intermediários fenóis e ácidos aromáticos conforme esquemas de síntese mostrados.

Todos os compostos foram caracterizados pelas técnicas disponíveis e o comportamento mesomórfico foi avaliado através de microscopia de luz polarizada e DSC. Assim, encontrou-se que o comportamento mesomórfico dos monômeros com espaçador de quatro átomos de carbono foi monotrópico e com textura nemática. Para os monômeros com espaçador com onze átomos de carbono, a mesofase foi esméctica monotrópica.

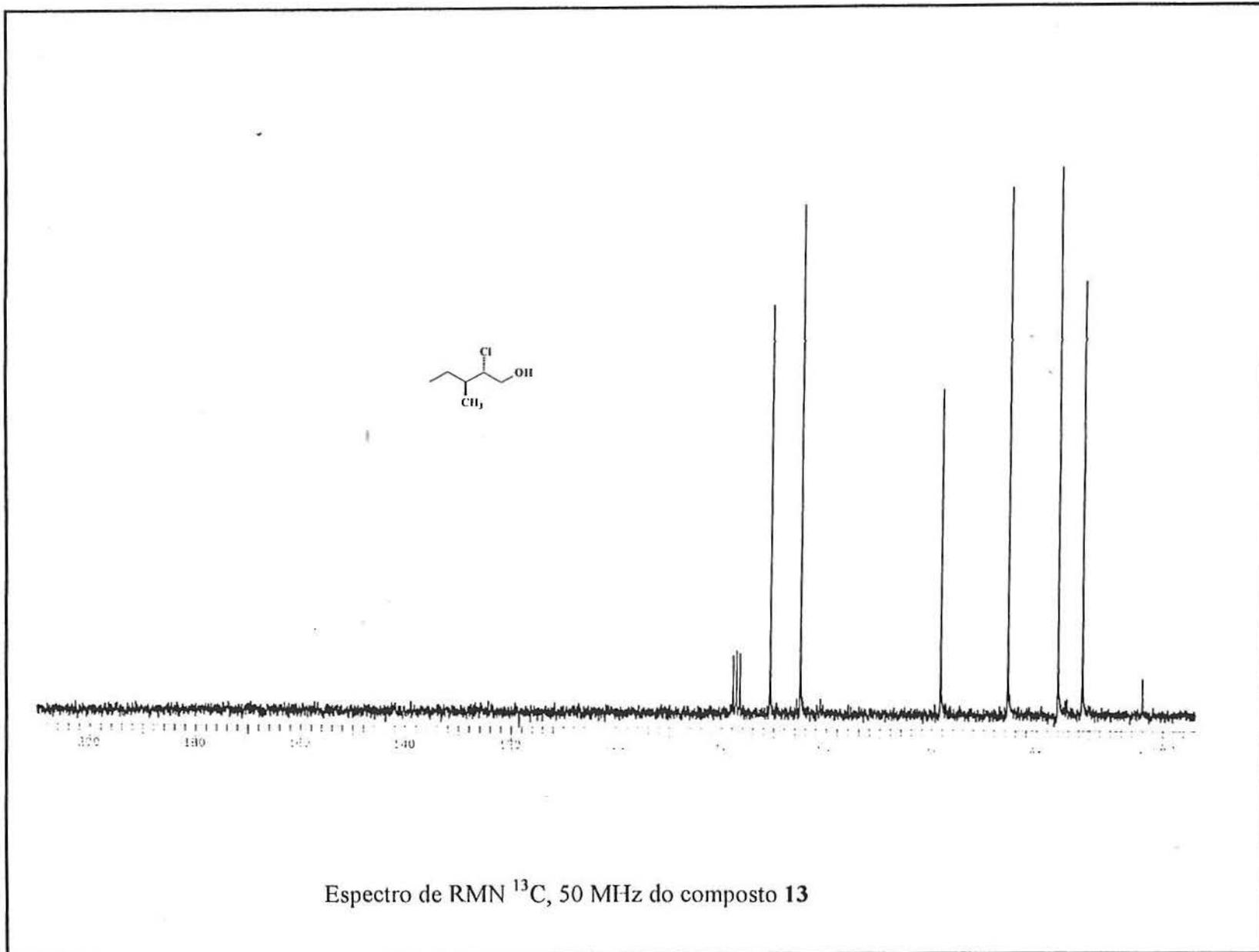
A síntese dos homopolímeros foi feita sob condição radicalar (AIBN). Os poliácrlatos obtidos foram purificados por sucessivas re-precipitações quando necessário, e finalmente, filtrados com sistema Millipor e secados à vácuo em dessecador. As análises térmicas e de cromatografia de permeação em Gel forneceram as temperaturas de transição e as massas moleculares.

Os poliacrilatos com espaçador menor mostraram comportamento mesomórfico semelhante.  $P_{4M}$  e  $P_{4Cl}$  apresentam aparência de plástico e com temperaturas de transição vítrea. Entretanto, o  $P_{4Cl}$  após a passagem pela  $T_g$ , mostra aparência de borracha e aproximadamente à 130-140 °C, torna-se mais fluido. Abaixo da  $T_g$ , esse homopolímero apresentou textura nemática. O  $P_{4M}$  mostrou comportamento nemático enantiotrópico. Através de estudos de análises térmicas (DSC), comprovou-se que as amostras não se decompõem com o passar do tempo, mostrando boa estabilidade química e térmica. Os poliacrilatos  $P_{11M}$  e  $P_{11Cl}$  mostraram fase esmética enantiotrópica quiral. Os dados obtidos por análises térmicas revelaram que o comportamento mesomórfico depende tanto da massa molecular, do comprimento do espaçador e da ramificação quiral.

Como perspectivas, estamos avaliando a possibilidade de sintetizar outros monômeros com uma arquitetura molecular diferente. As variações na arquitetura molecular podem ser feitas no grupo polimerizável, no espaçador, nos anéis centrais e na terminação quiral.



Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , 50 MHz do composto 12



Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , 50 MHz do composto 13

STANDARD 16.DIR

Pulse Sequence: zgpg30

Solvent: CDCl3

Ambient Temperature

1H NMR - J00 "Inova.100"

PROBHD: zgpg30

Pulse 45.0 degrees

Acq. time 3.735 sec

Width 2024.1 Hz

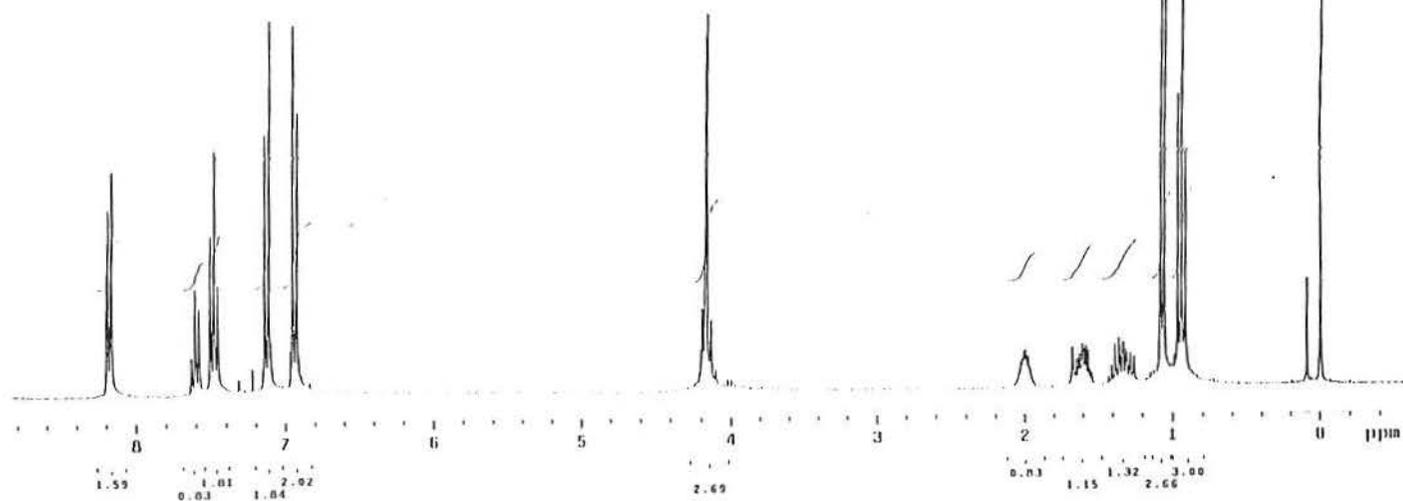
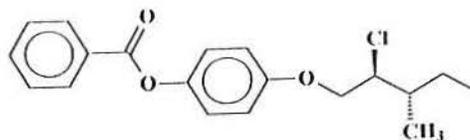
16 repetitions

DATE\_ TIME\_ 04\_25\_2009 09:29

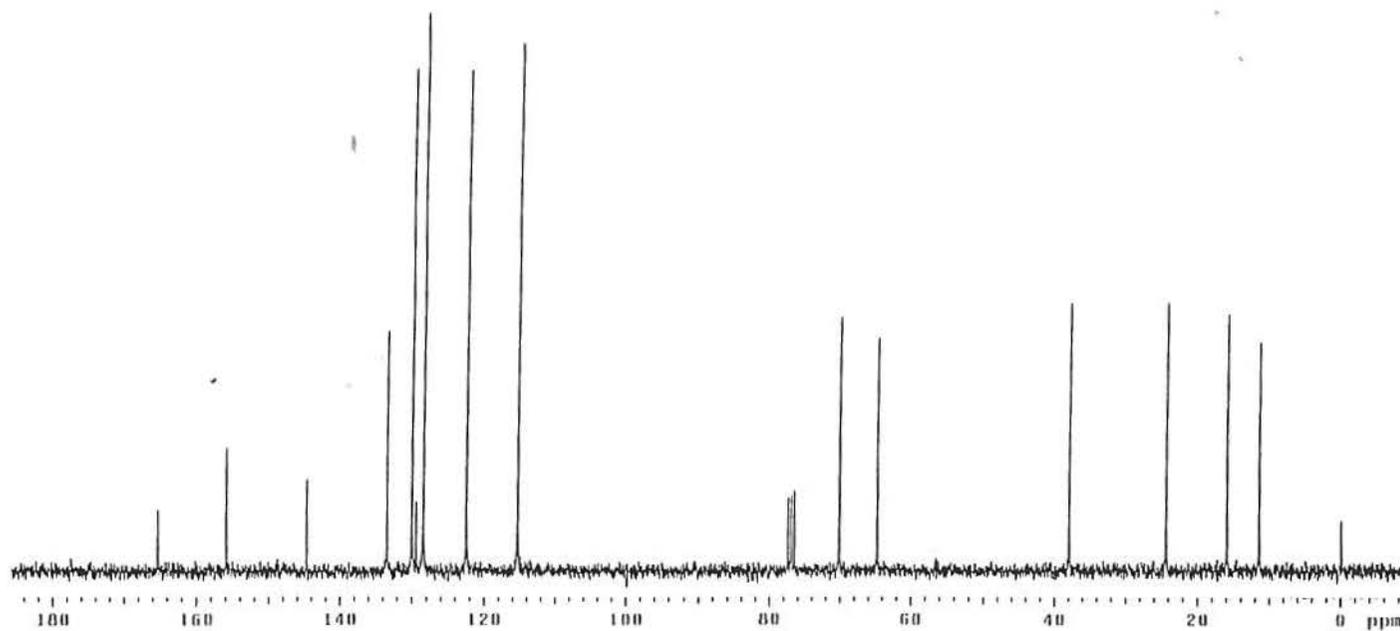
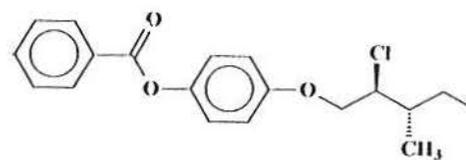
DATA PROCESSING

F1 size 32768

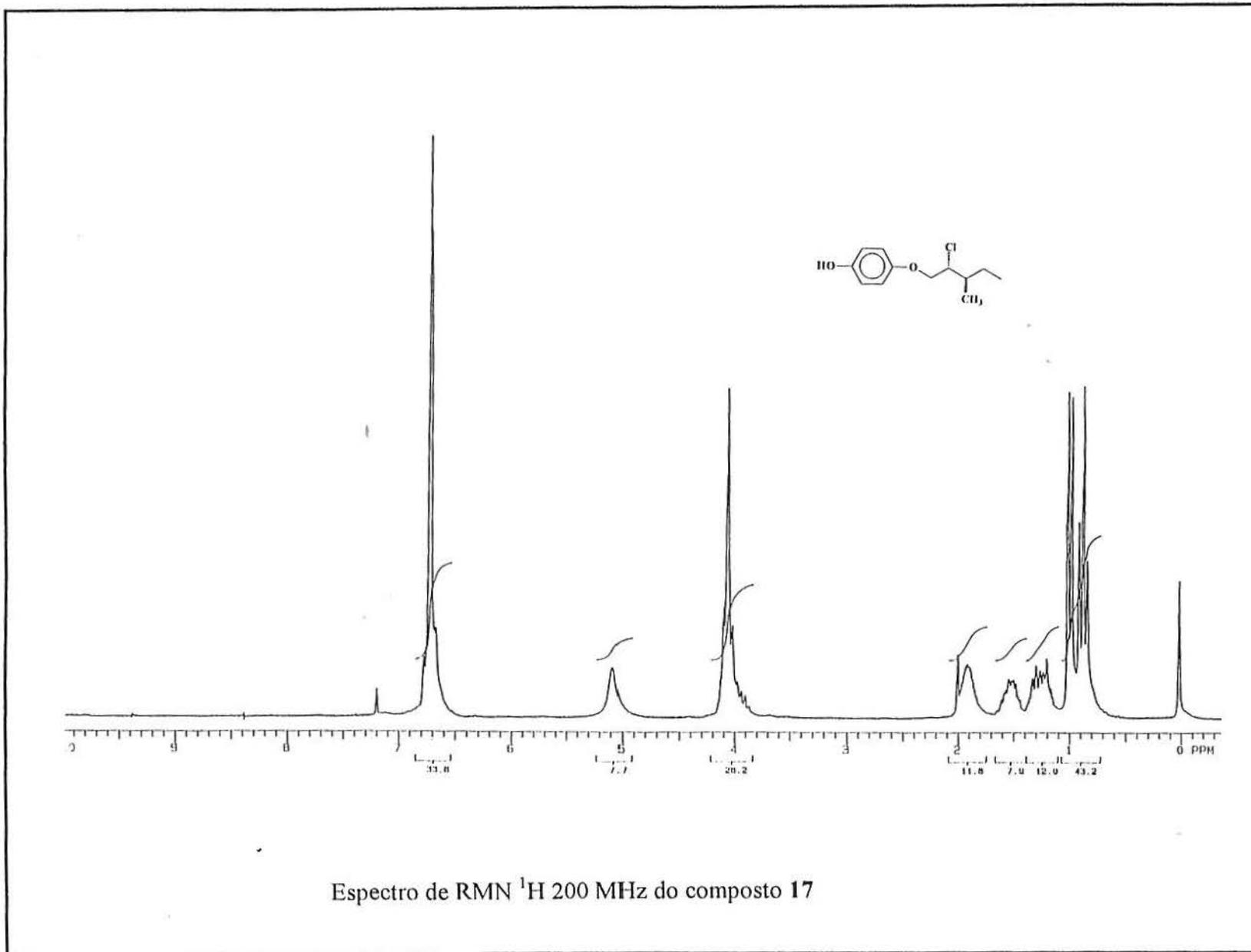
Total time 0 min, 59 sec

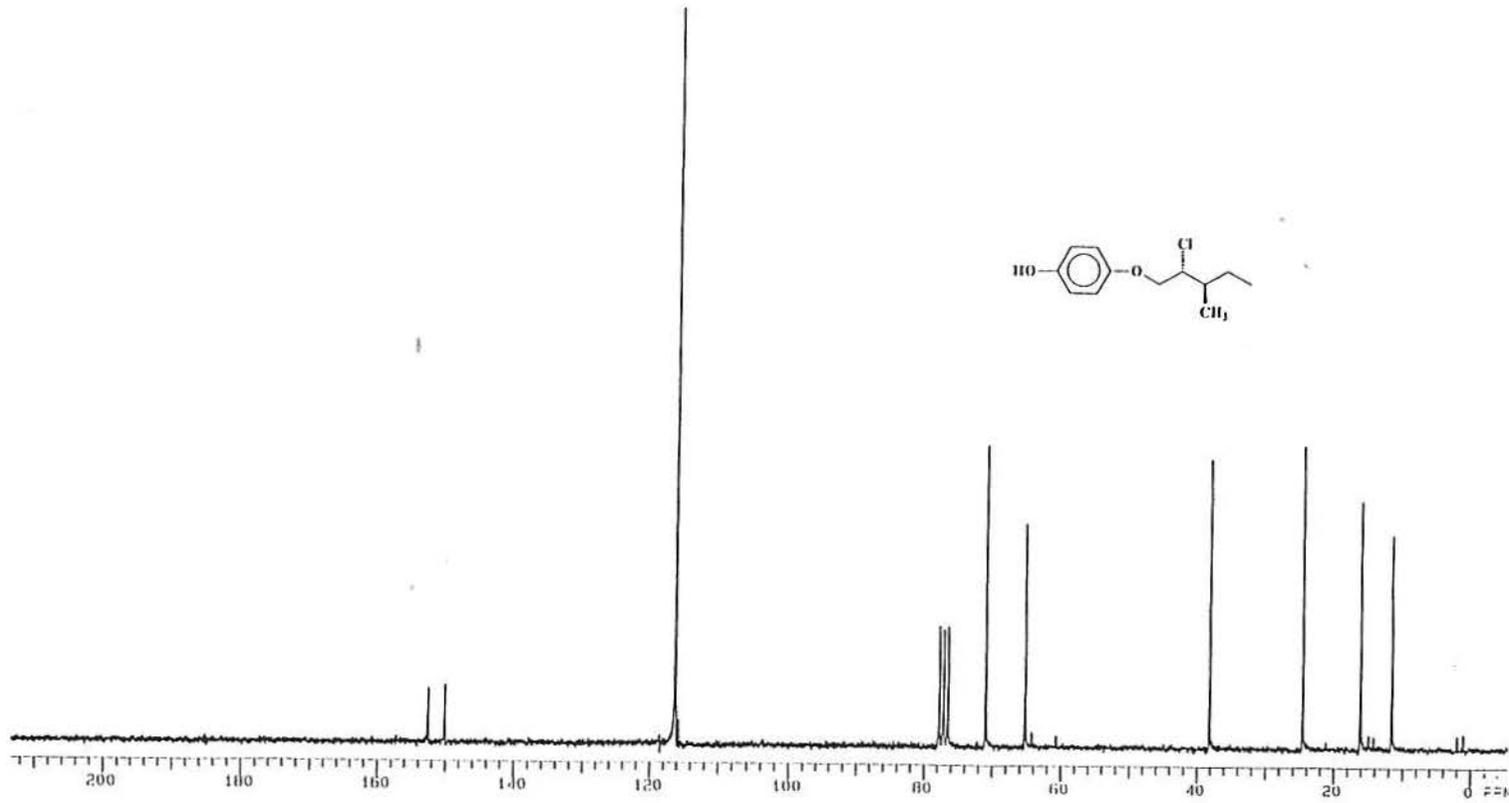
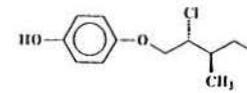


Espectro de RMN <sup>1</sup>H, 300 MHz do composto 16



Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , 75 MHz do composto 16



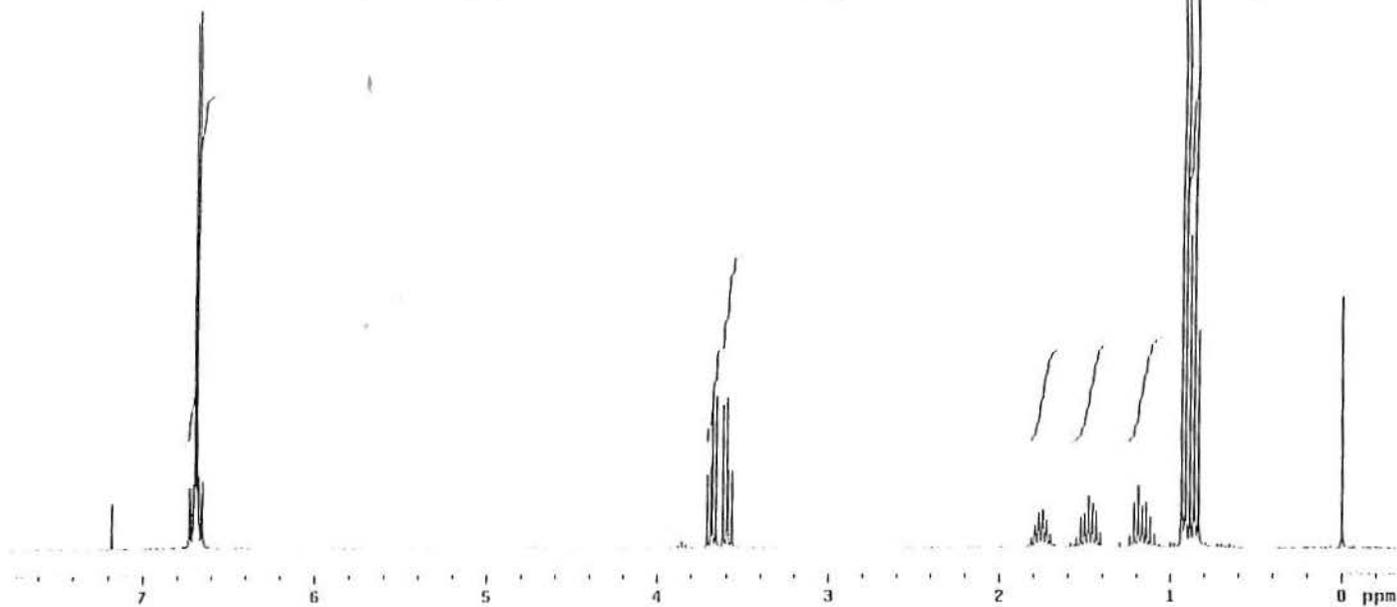
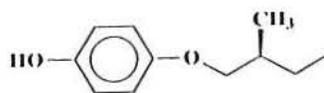


Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  50 MHz do composto 17

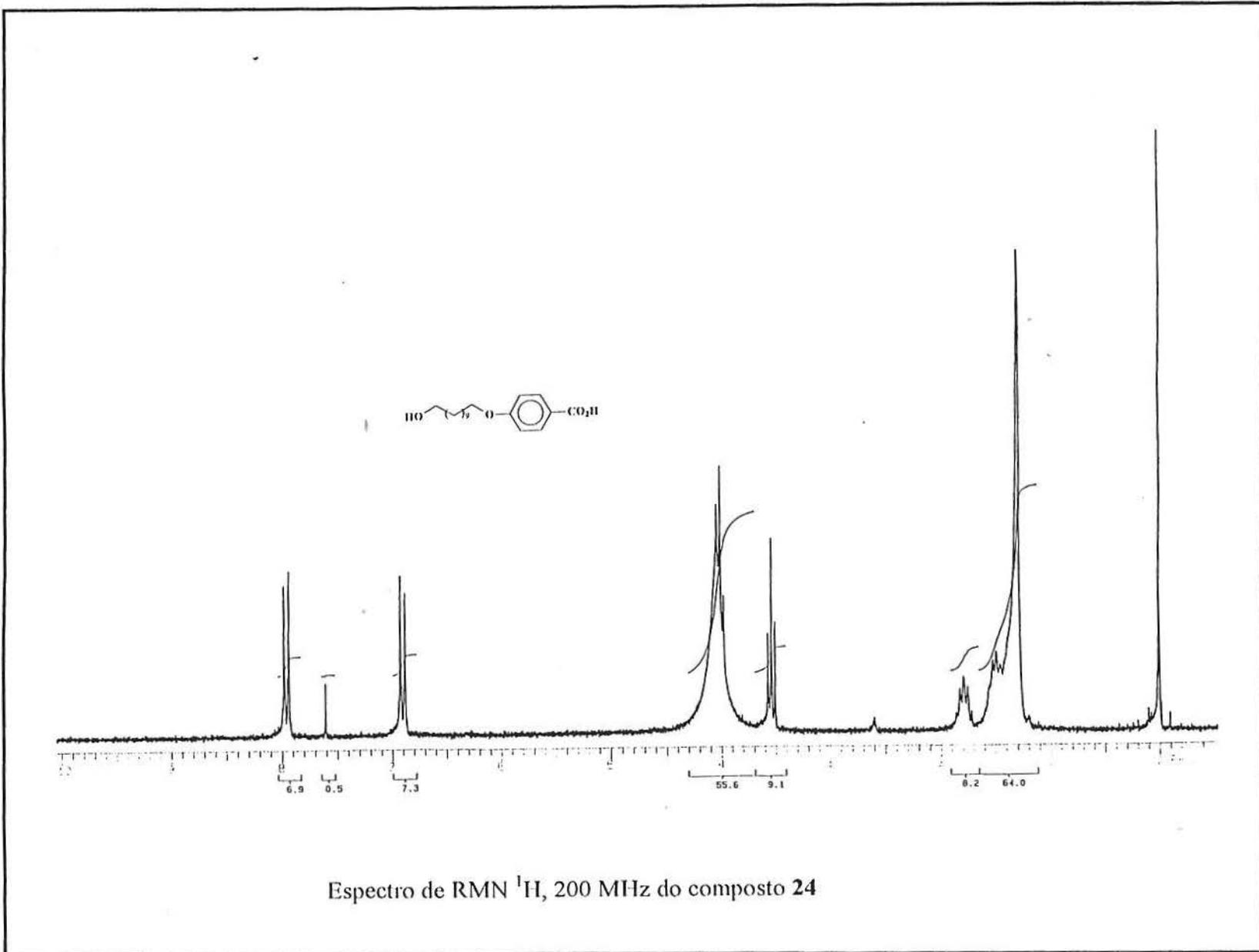
STANDARD 1H OBSERVE

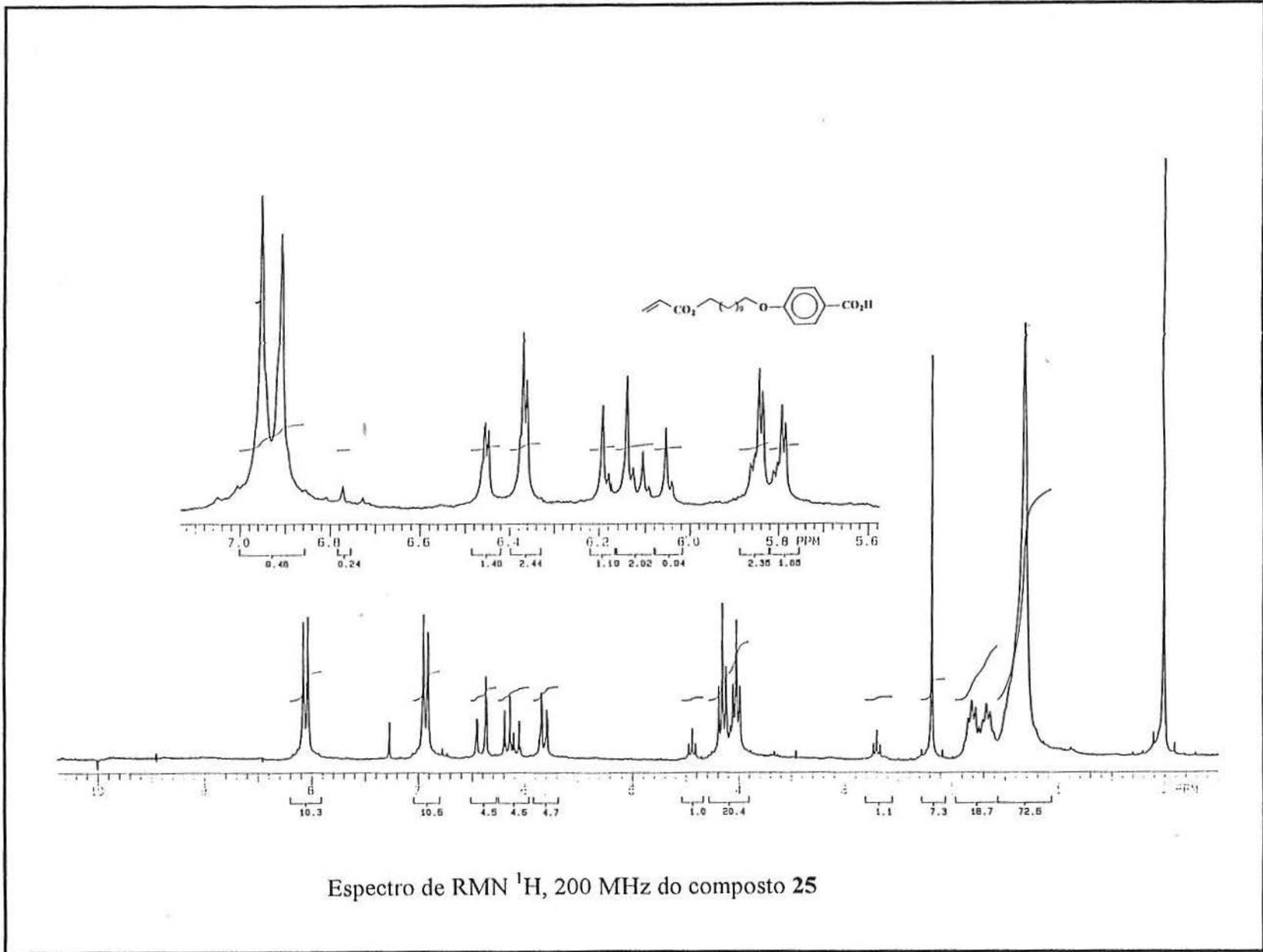
Pulse Sequence: zgpg30  
Solvent: CHCl3  
Ambient Temperature  
INNOVA-100 "Innova100"  
Pulse program  
Pulse 44.1 degrees  
Acq. time 3.744 sec  
Width 4000.0 Hz  
48 repetitions  
OBSERVE H1, 299.9567173 MHz  
DATA PROCESSING  
FT size 32768  
Total time 0 min, 0 sec

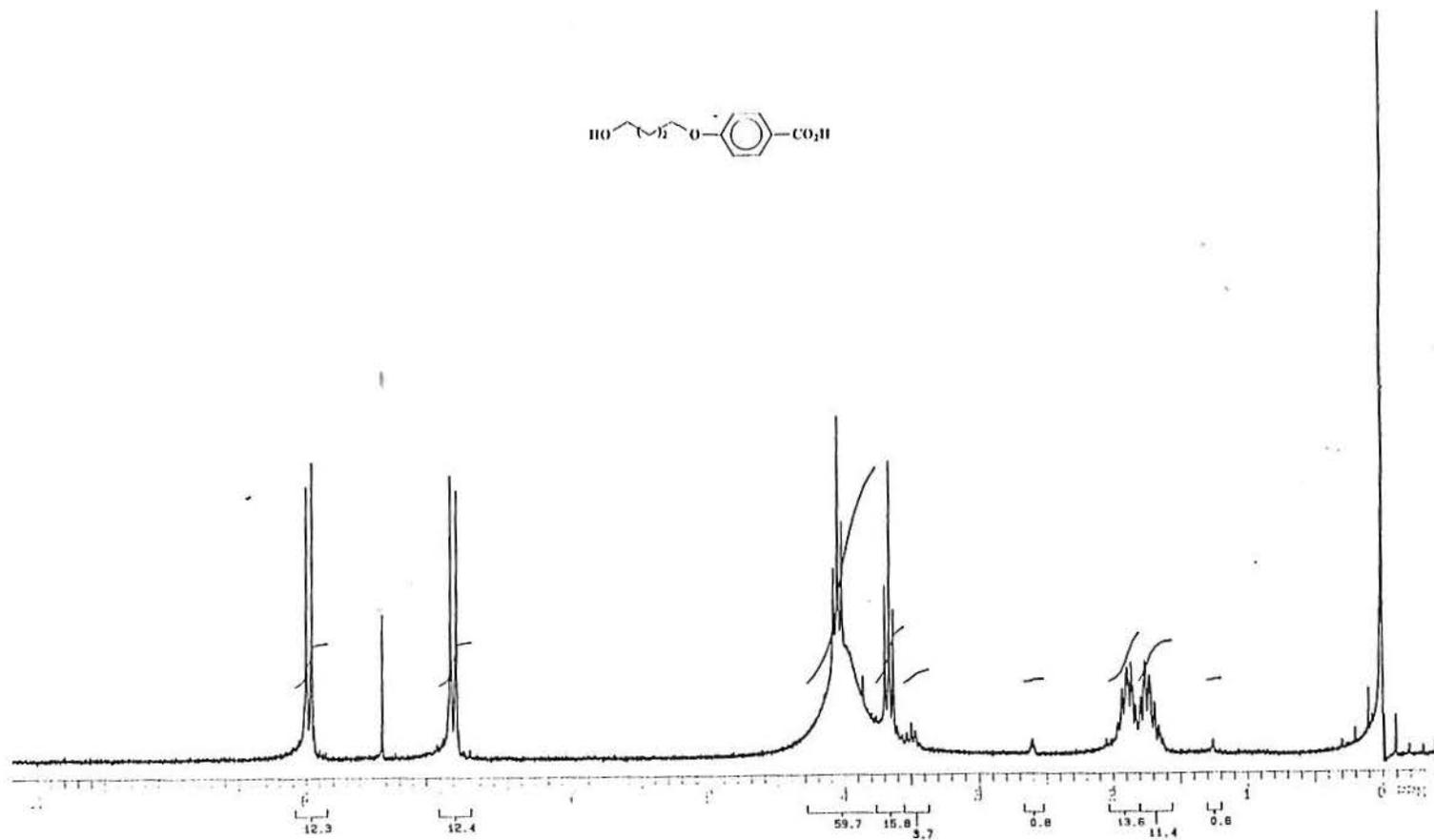
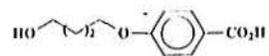
INDEX	FREQUENCY	PPM	INTEGR
1	2009.644	6.700	38.3
2	2007.447	6.692	19.0
3	2005.249	6.685	100.4
4	2002.319	6.675	11.2
5	1111.320	3.715	11.1
6	1100.222	3.695	15.0
7	1105.292	3.685	27.6
8	1099.180	3.664	20.0
9	1066.736	3.623	27.1
10	1079.900	3.600	20.4
11	1077.702	3.593	15.2
12	1070.066	3.570	15.1
13	200.291	0.934	152.0
14	273.690	0.912	146.0
15	266.130	0.887	50.9
16	250.561	0.862	131.0
17	251.216	0.840	41.0
18	0.000	0.000	47.2



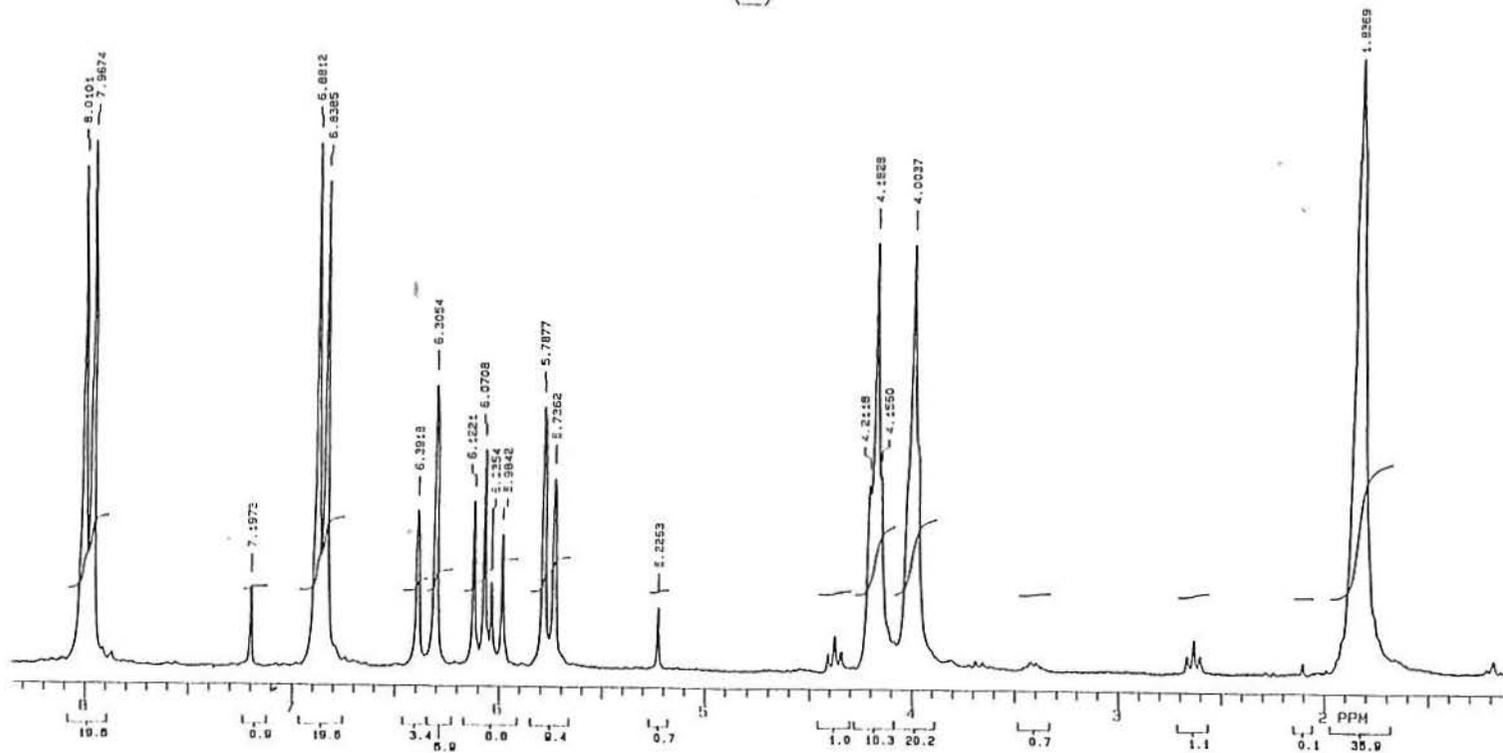
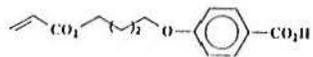
Espectro de RMN <sup>1</sup>H 300 MHz do composto 21



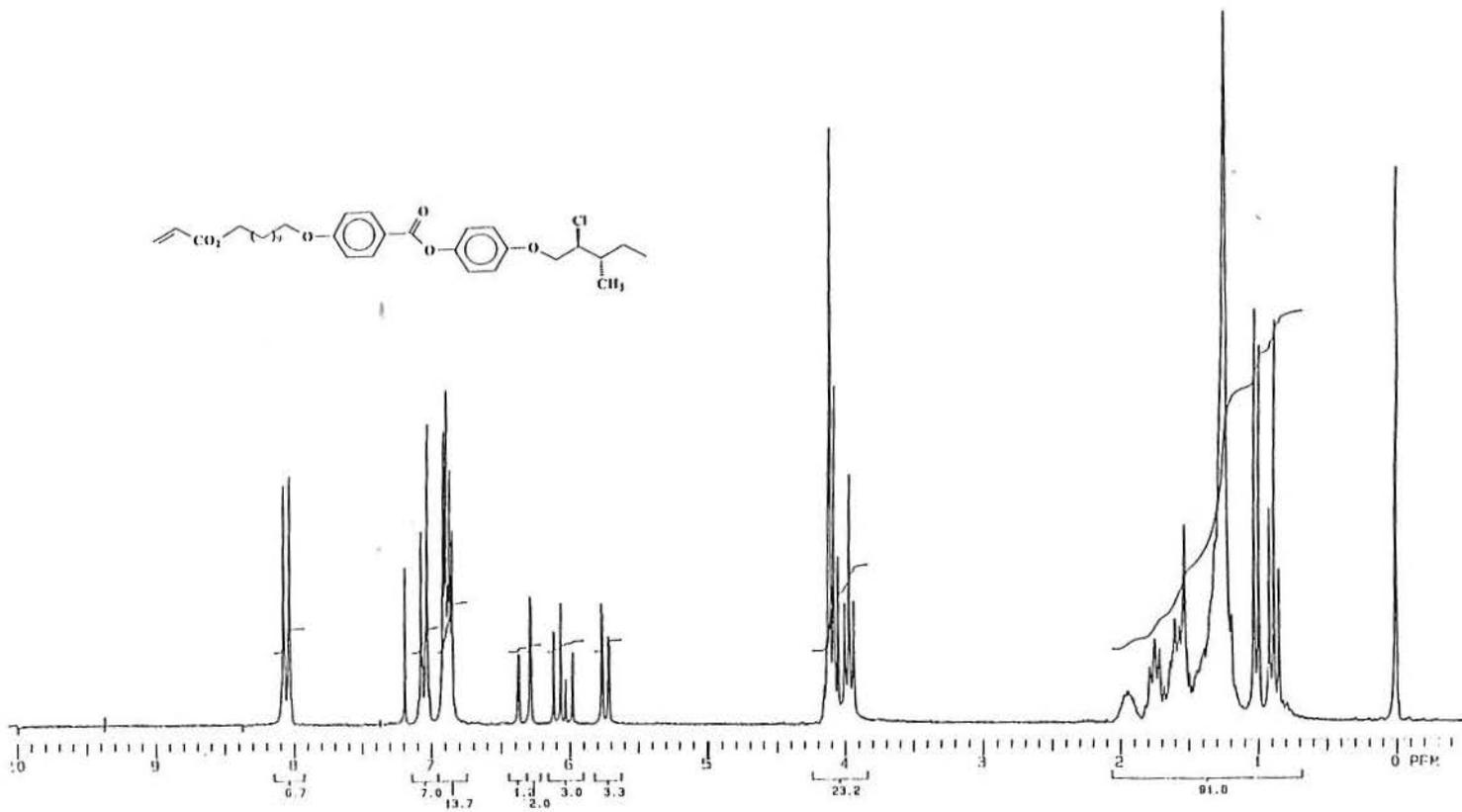




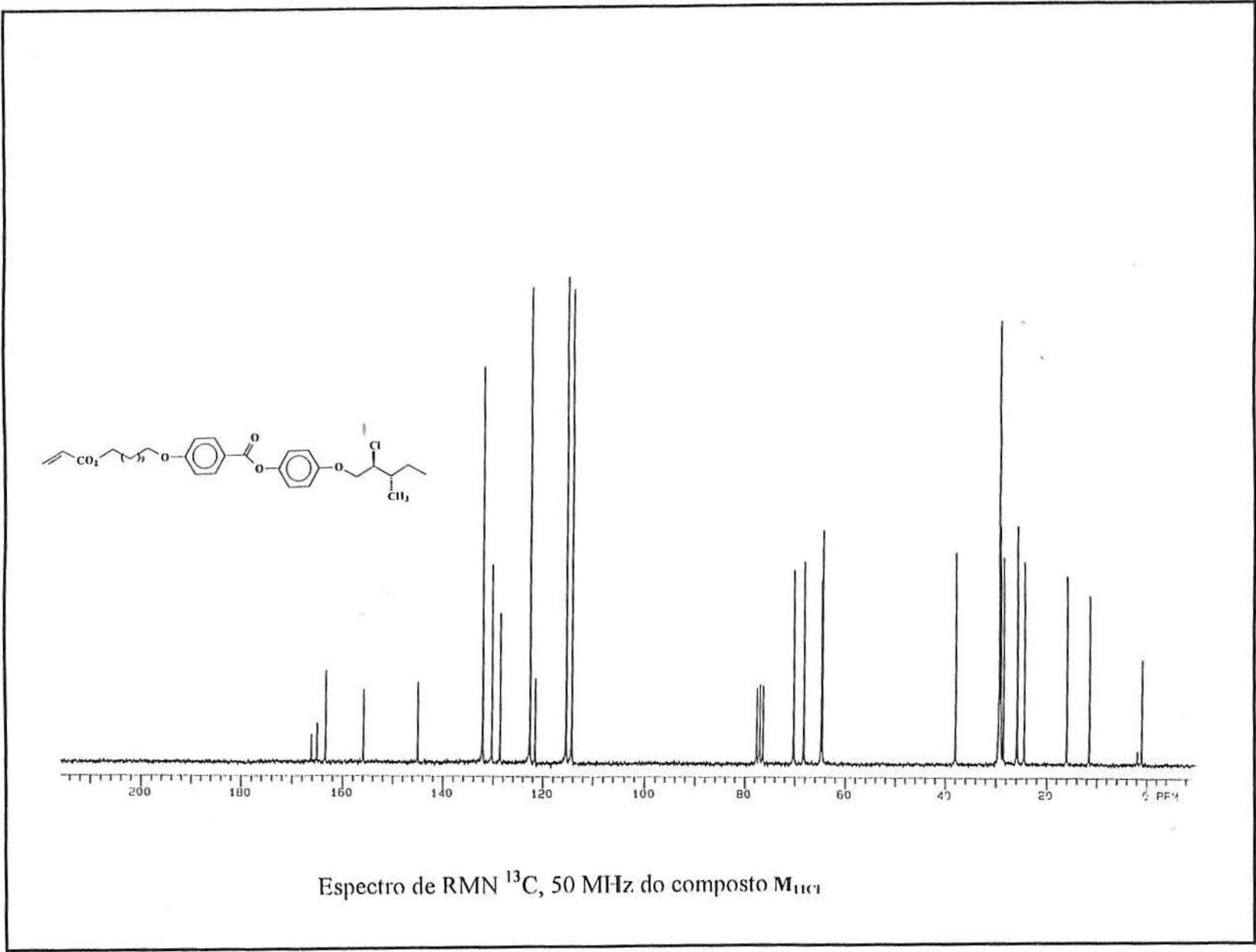
Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , 200 MHz do composto 28



Espectro de RMN <sup>1</sup>H, 200 MHz do composto 29

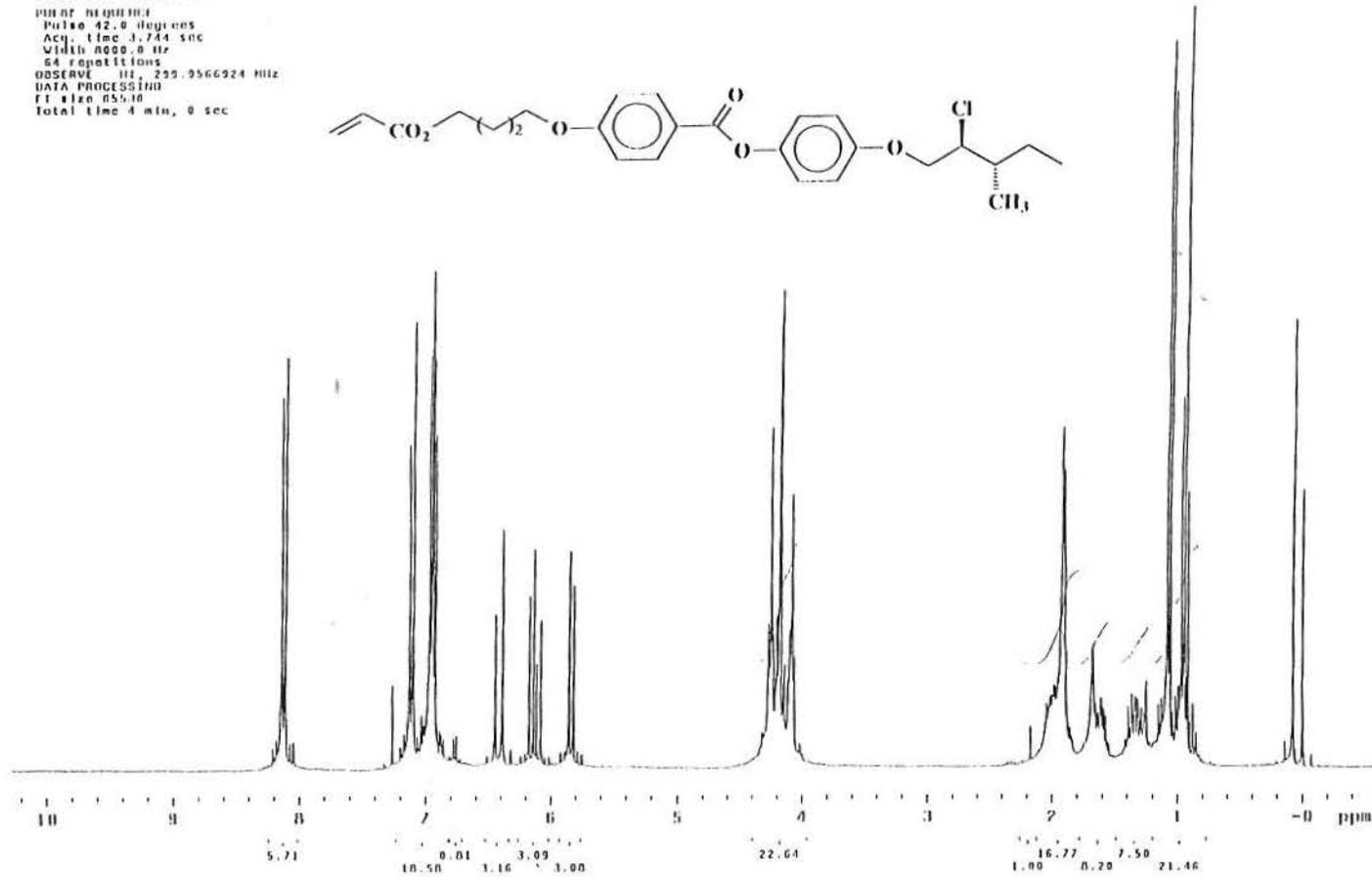
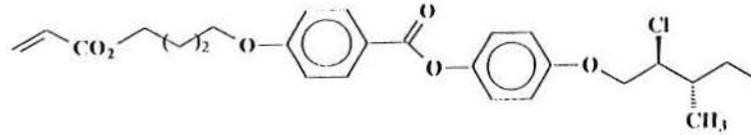


Espectro de RMN <sup>1</sup>H, 200 MHz do composto M<sub>11</sub>Cl

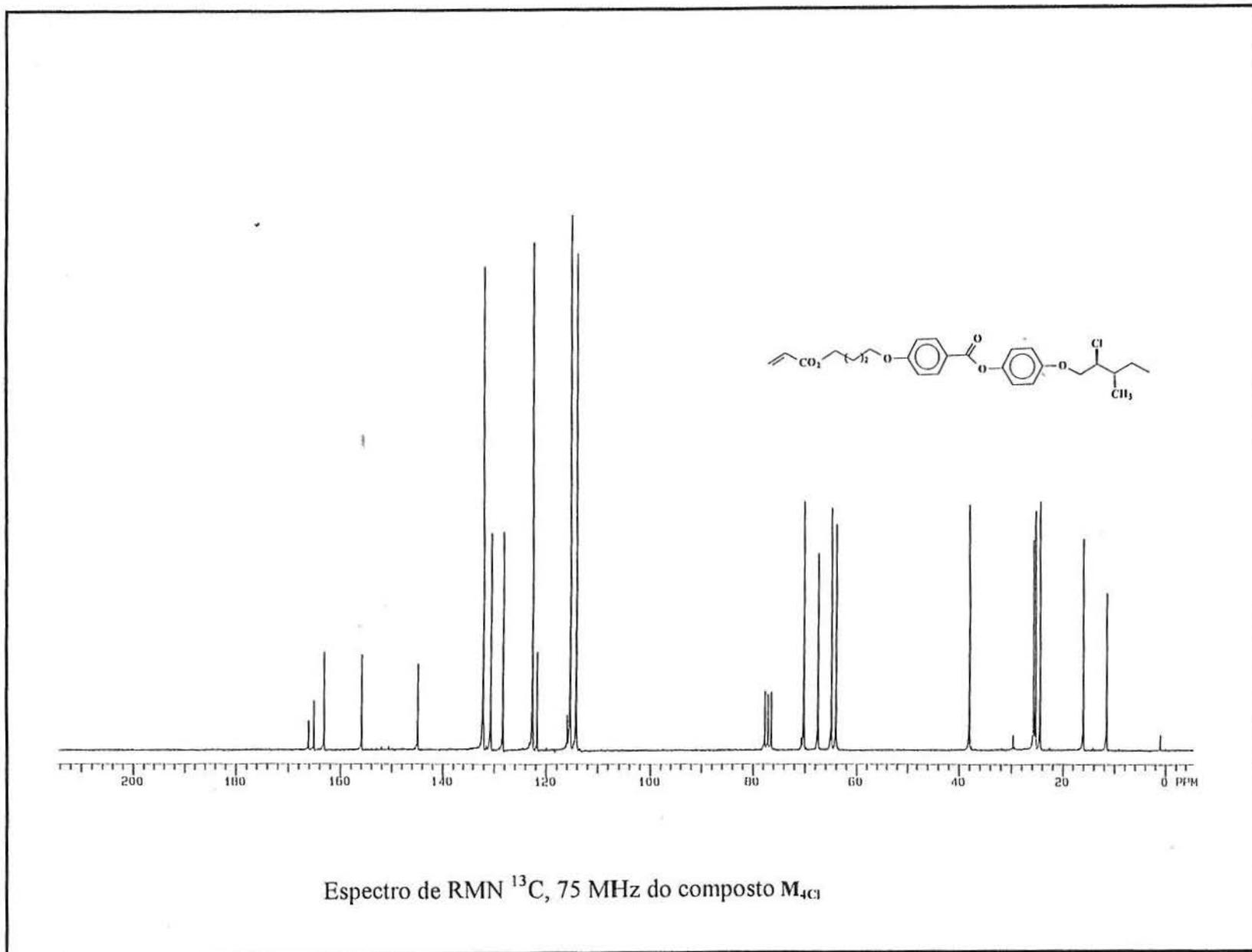


STANDARD 1H OBSERVE

Pulse Sequence: s2pul  
Solvent: CDCl3  
Ambient Temperature  
INOVA-300 "Innova.100"  
Pulse Program  
Pulse 42.0 degrees  
Acq. time 3.744 sec  
Width 8000.0 Hz  
64 repetitions  
OBSERVE H1, 299.9566924 MHz  
DATA PROCESSING  
F1 size 855.00  
Total time 4 min, 0 sec

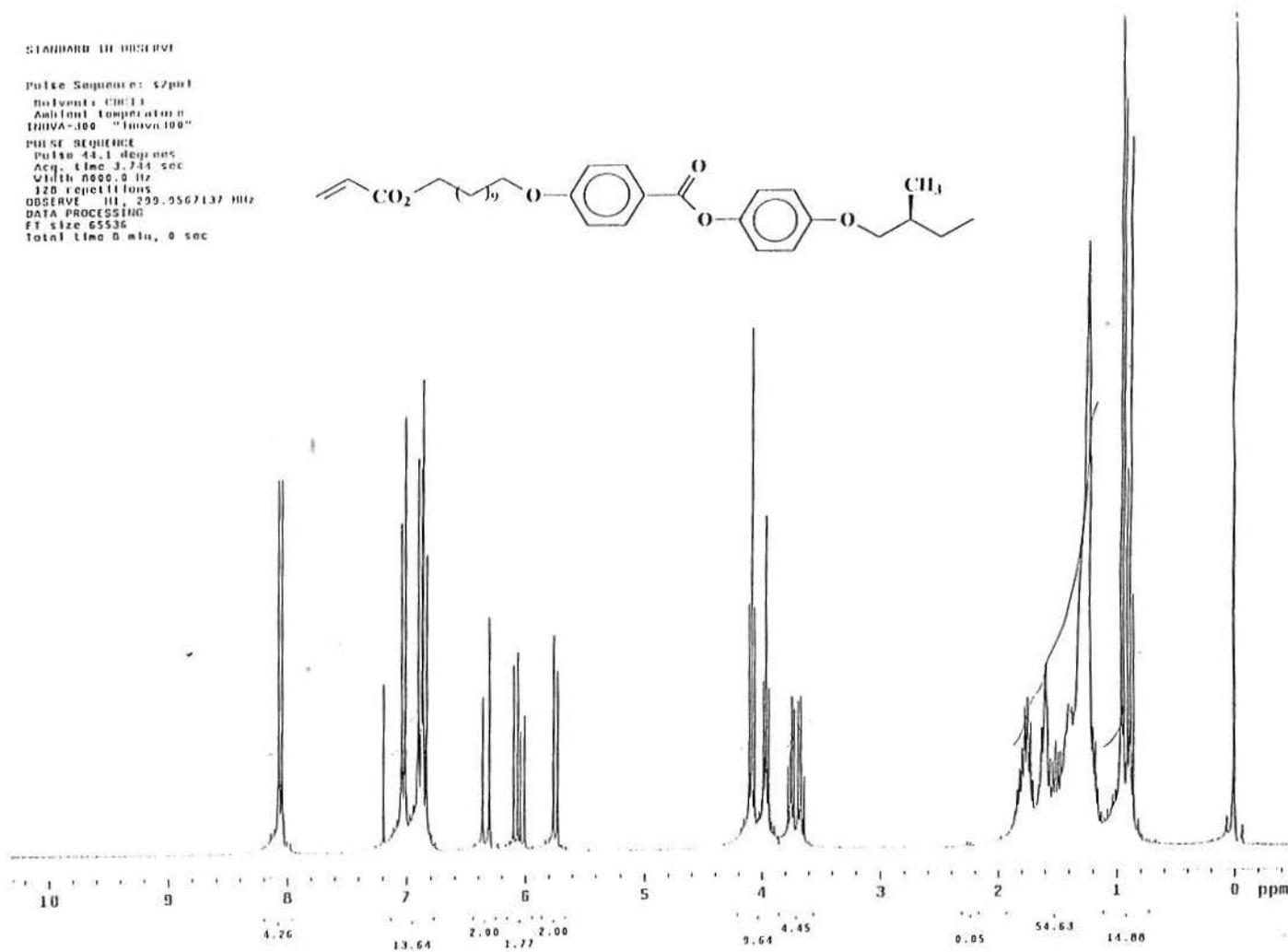
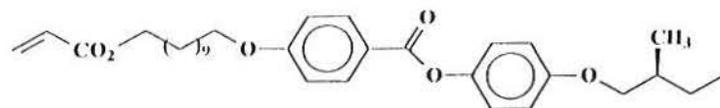


Espectro de RMN <sup>1</sup>H, 300 MHz do composto M<sub>4</sub>Cl

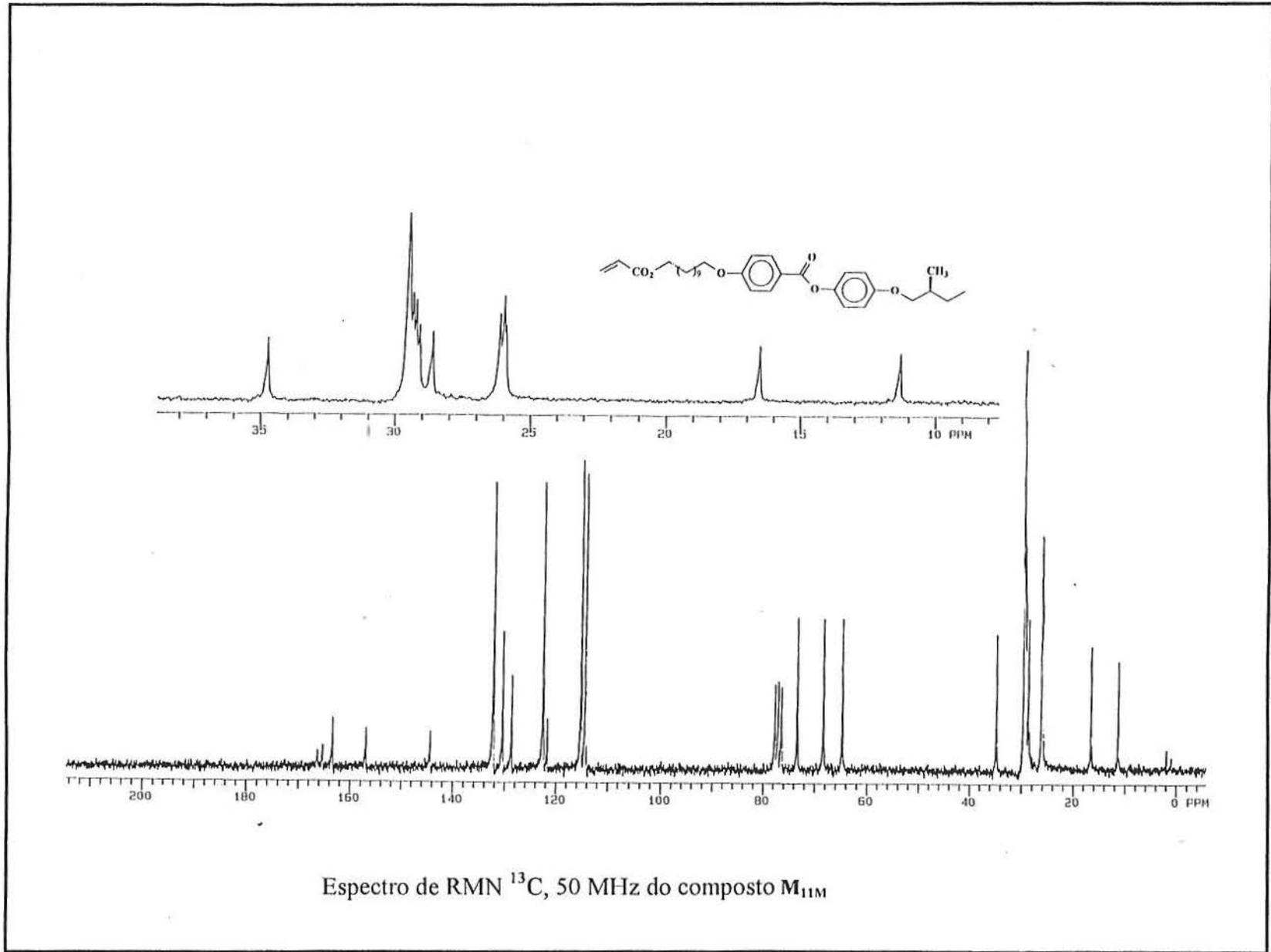


STANDARD 1H OBSERVE

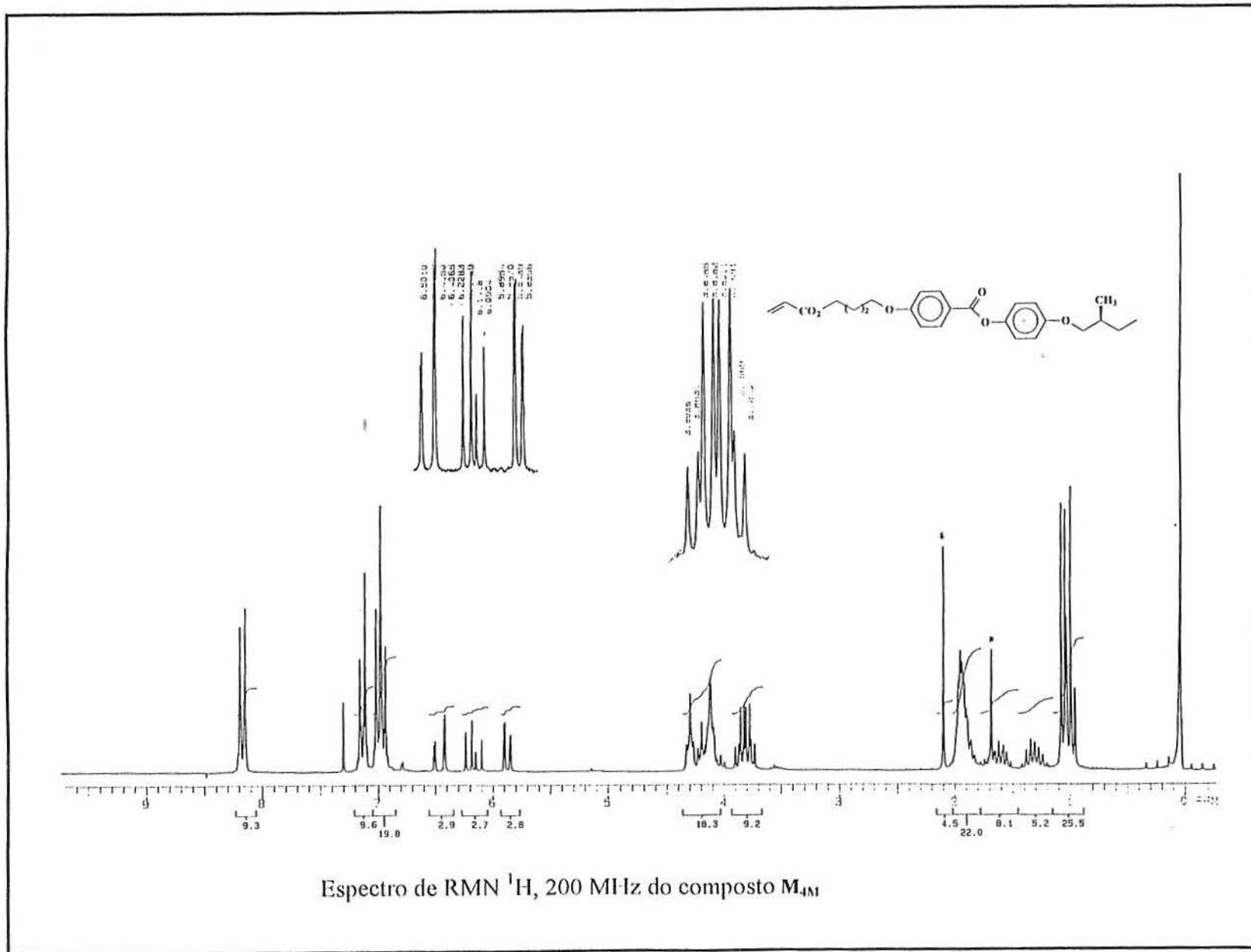
Pulse Sequence: s2psf  
Solvent: CDCl3  
Acquisition Temperature: INOVA-100 "INOVA100"  
PULSE SEQUENCE  
Pulse 44.1 Megahertz  
Acq. time 3.744 sec  
Width 8000.0 Hz  
120 repetitions  
OBSERVE III, 299.9567137 MHz  
DATA PROCESSING  
F1 size 65536  
Total time 0 min, 0 sec



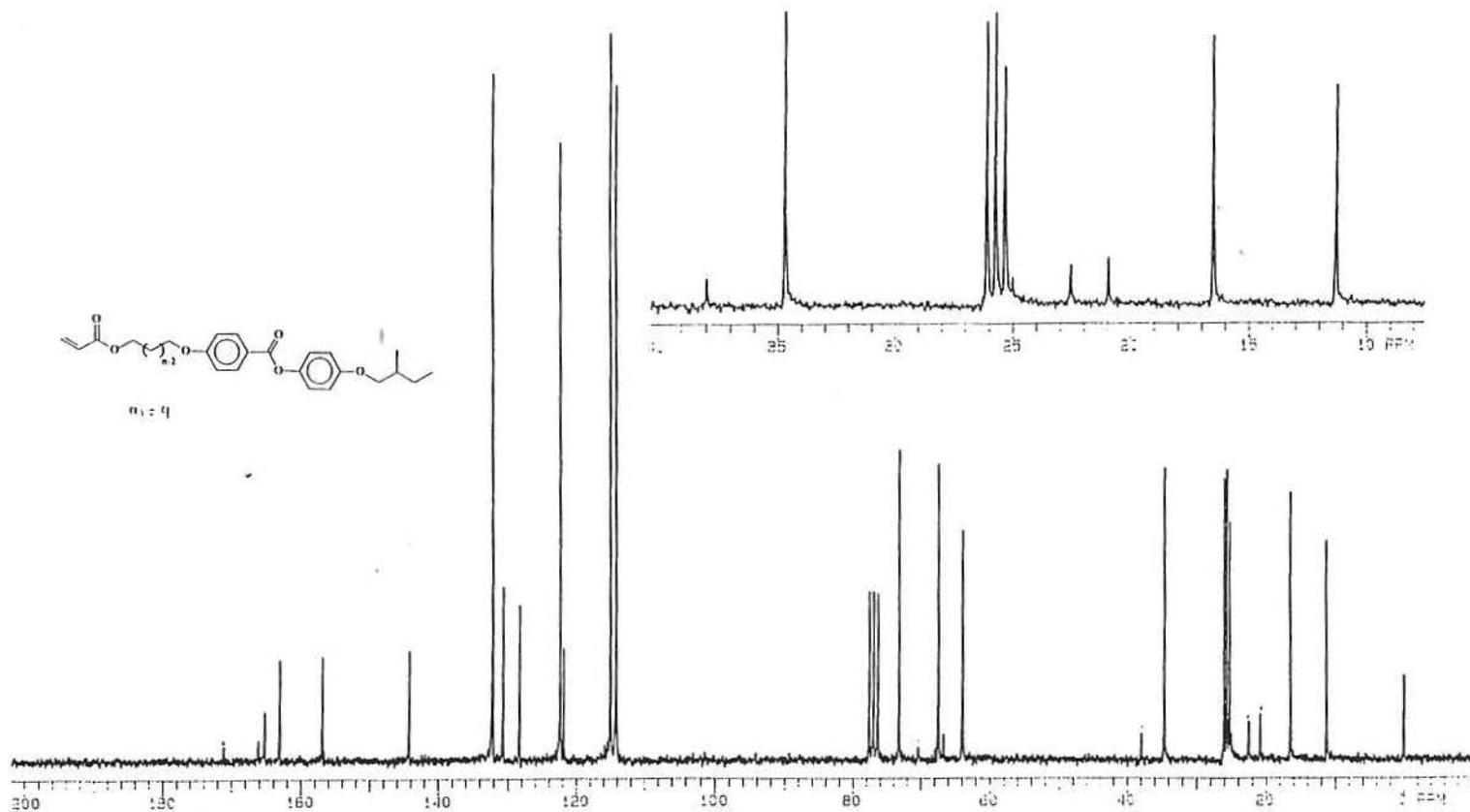
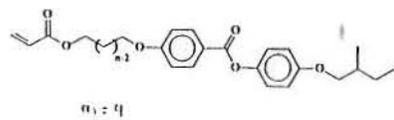
Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , 300 MHz do composto  $M_{11M}$



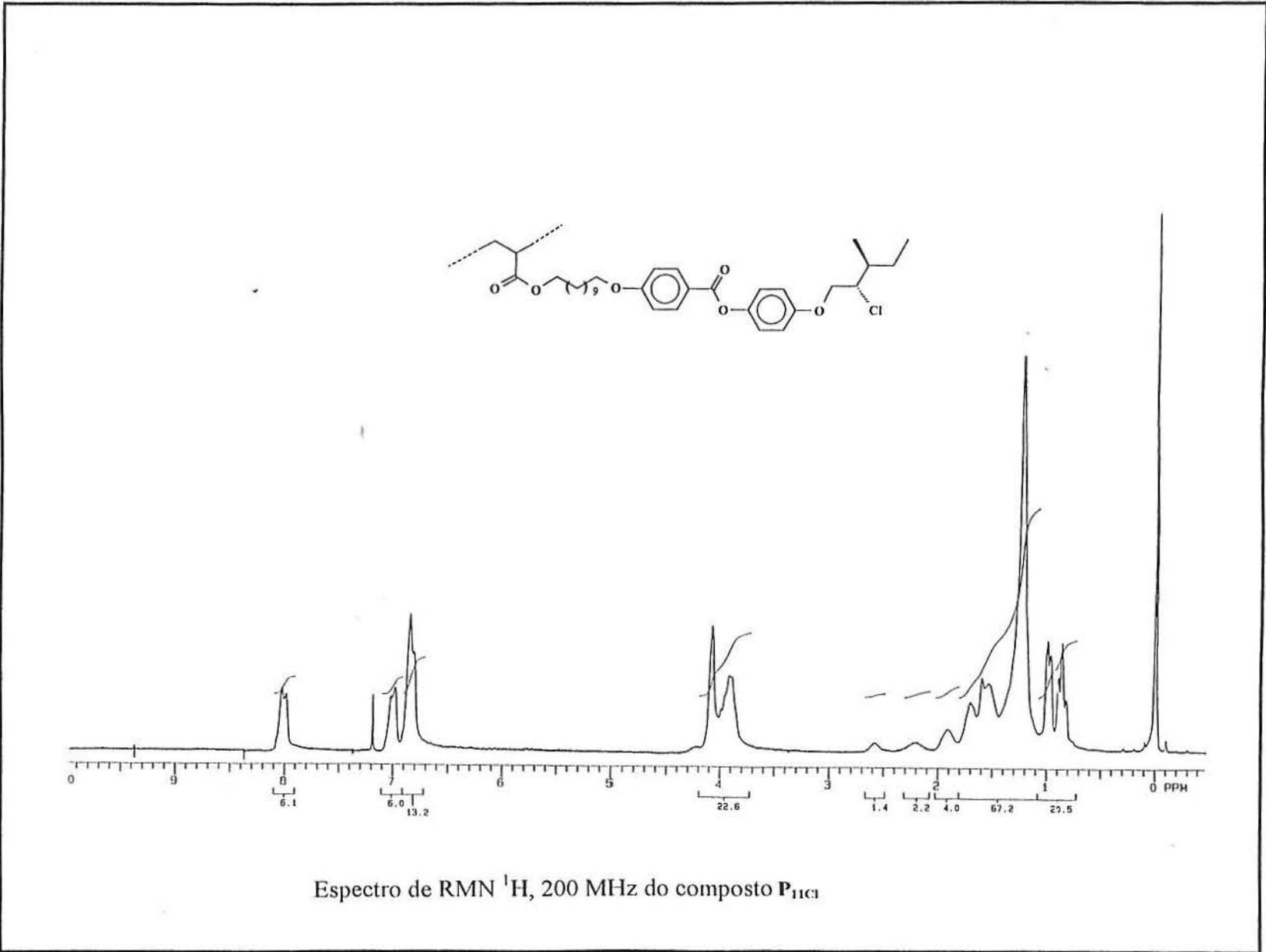
Espectro de RMN <sup>13</sup>C, 50 MHz do composto M<sub>11M</sub>

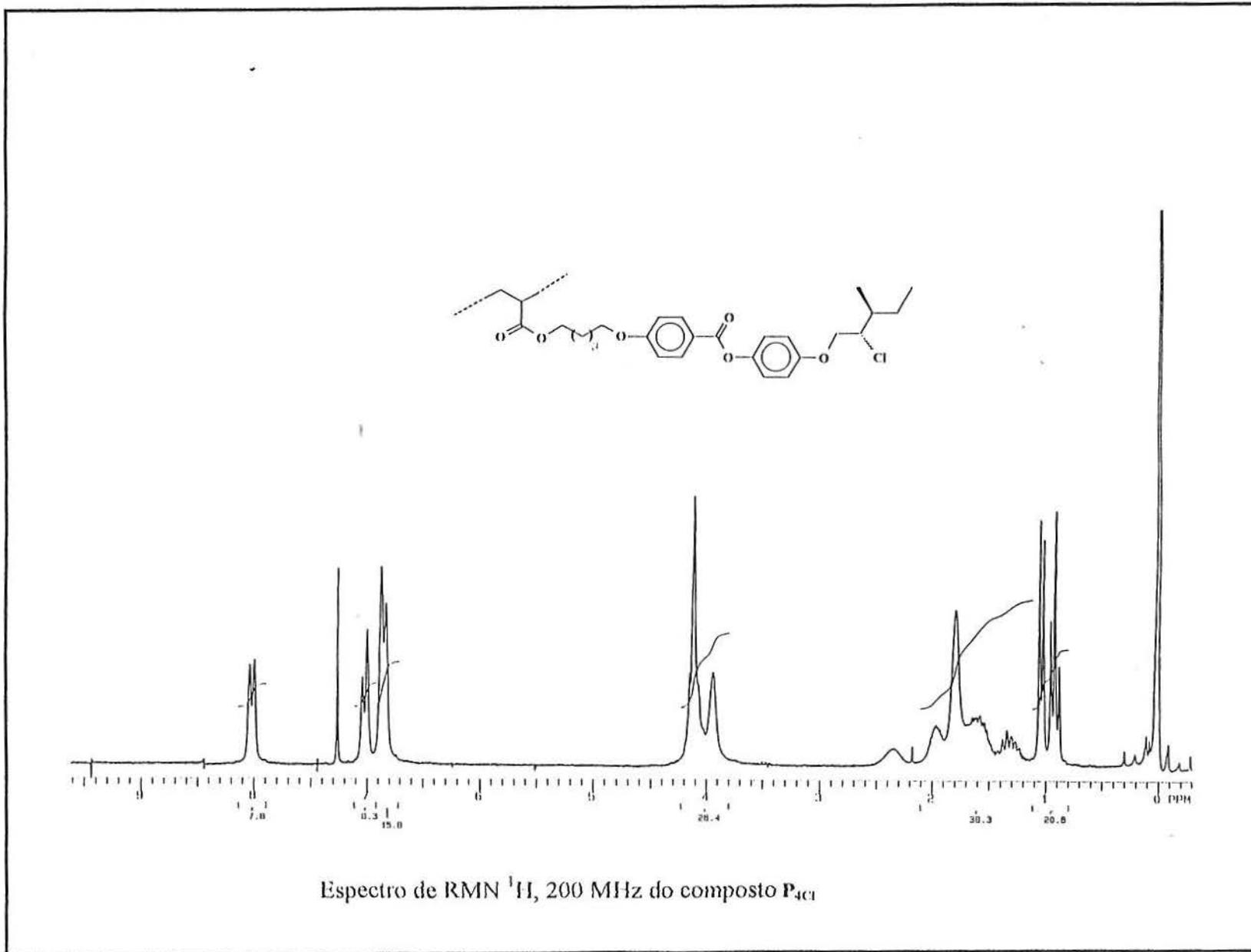


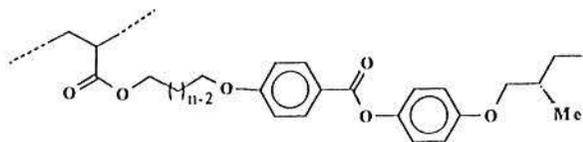
Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , 200 MHz do composto  $M_{4M}$



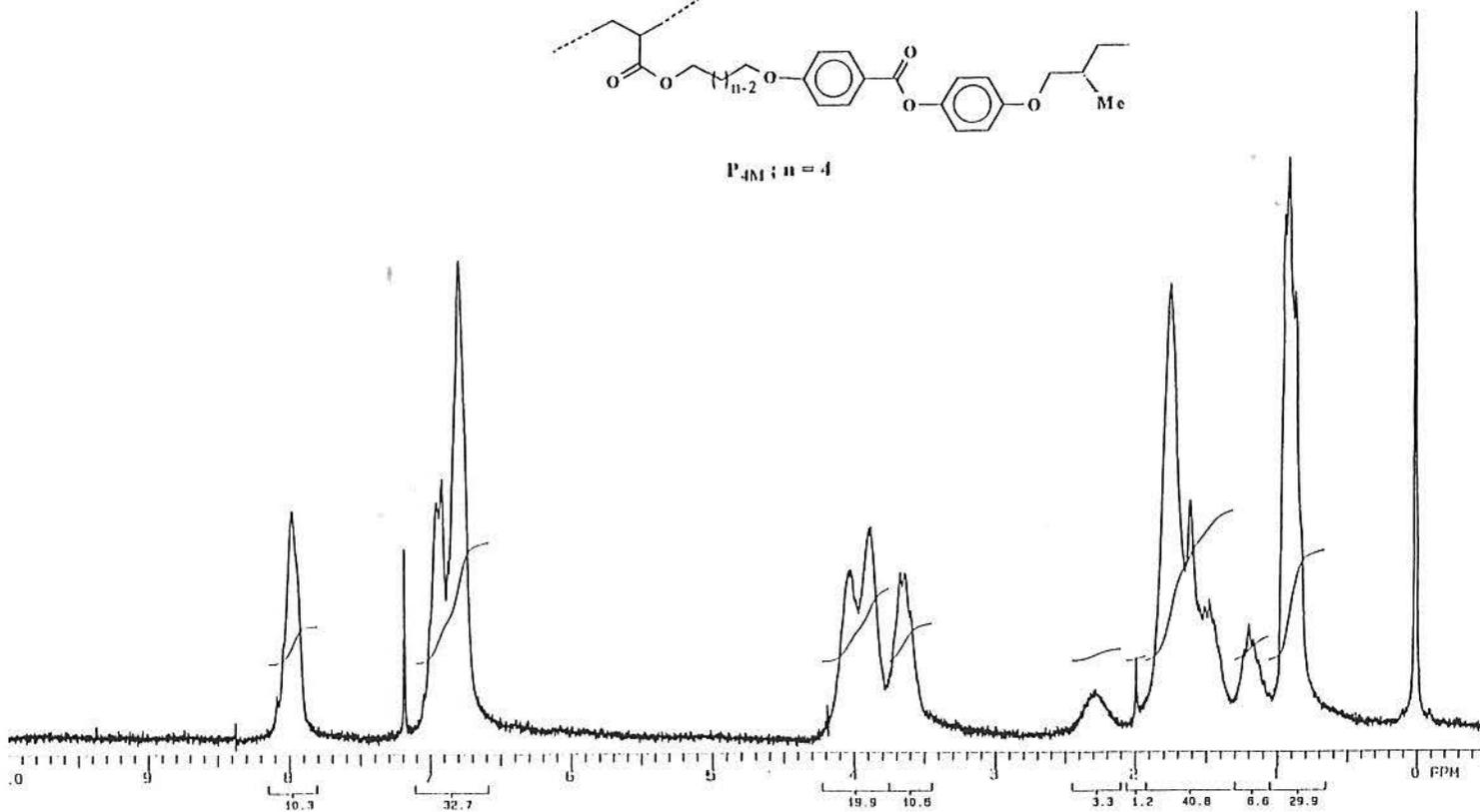
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , 50 MHz do composto  $\text{M}_{4\text{M}}$







$P_{4M}; n=4$

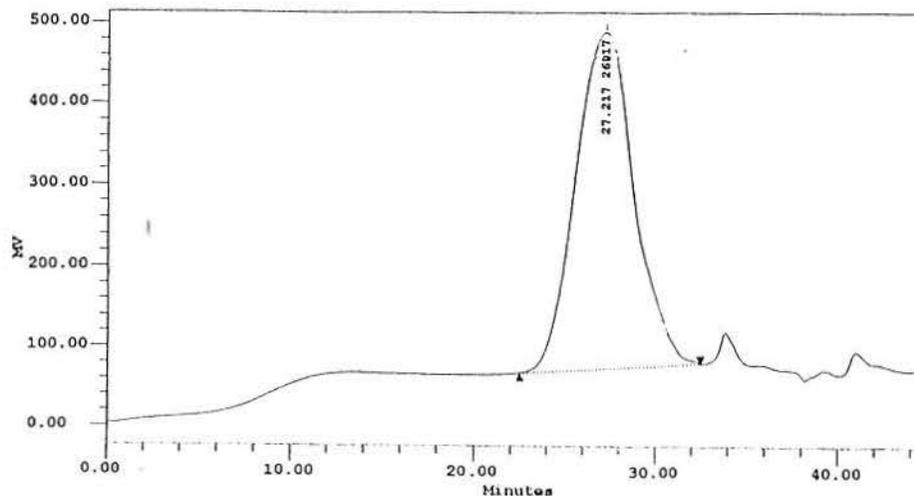


Espectro de RMN  $^1H$ , 200 MHz do composto  $P_{4M}$

Millennium Sample Information

Project Name: GPC\_LOW  
 Sample Name: om67  
 Vial: 2  
 Injection: 1  
 Channel: 410  
 Date Acquired: 11/03/90 14:36:47  
 Sample Weight: 1.00000  
 Acq Meth Set: GPC\_LOW\_MS  
 Processing Method: PS99

Sample Type: Broad Unknown  
 Volume: 200.00  
 Run Time: 45.0 min  
 Date Processed: 11/03/90 15:29:18  
 Dilution: 1.00000



Peak Results

#	Name	Ret Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	MP (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1		27.217	100.00	21162	26917	34470	51622	82095

Peak Results

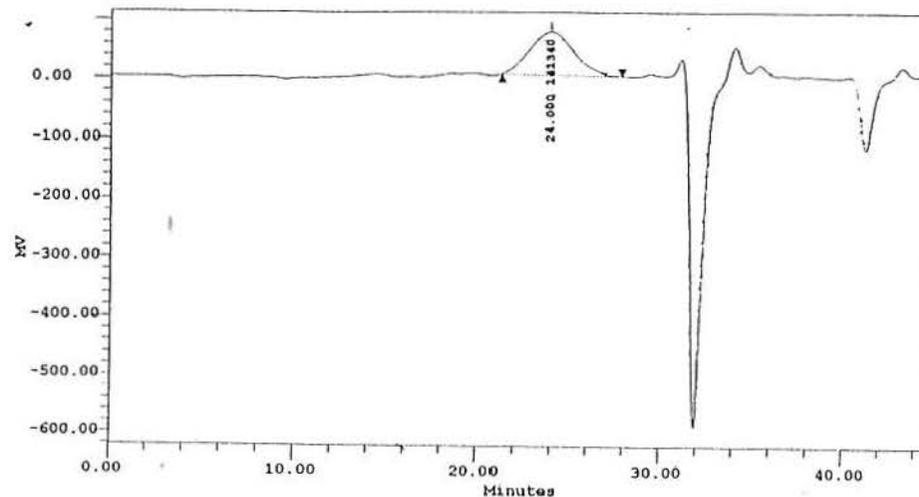
#	Mz+1/Mw	Mz/Mw	Polydispersity
1	2.301677	1.584658	1.628878

Cromatograma (GPC) do composto P<sub>11C1</sub>

Millennium Sample Information

Project Name: GPC\_LOW  
 Sample Name: om88  
 Vial: 2  
 Injection: 1  
 Channel: 410  
 Date Acquired: 07/11/90 15:27:14  
 SampleWeight: 1.00000  
 Acq Meth Set: GPC\_LOW\_MS  
 Processing Method: PS99

Sample Type: Broad Unknown  
 Volume: 200.00  
 Run Time: 45.0 min  
 Date Processed: 07/11/90 16:15:03  
 Dilution: 1.00000



Peak Results

#	Name	Ret Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	MP (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1		24.000	100.00	113251	141340	165545	227097	319103

Peak Results

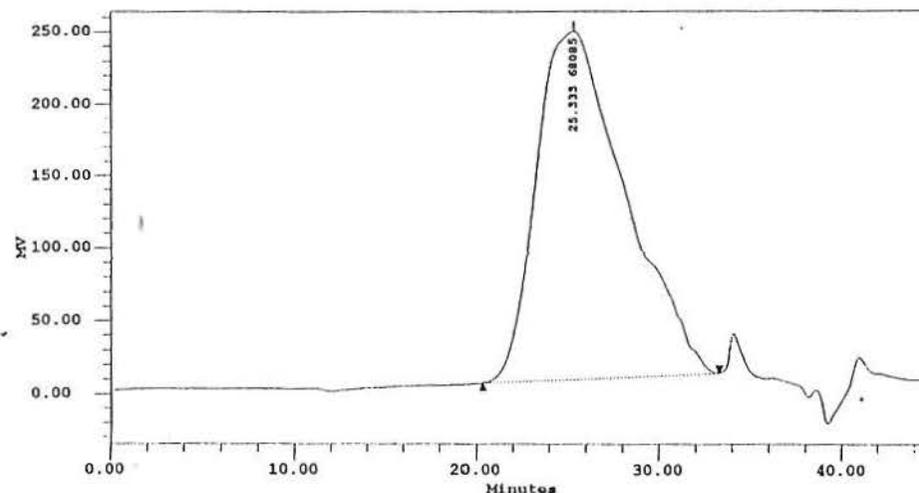
#	Mz+1/Mz	Mz/Mw	Polydispersity
1	1.928077	1.432221	1.461752

Cromatograma (GPC) do composto P<sub>4C1</sub>

Millennium Sample Information

Project Name: GPC\_LOW  
 Sample Name: om14-CHG2  
 Vial: 1  
 Injection: 2  
 Channel: 410  
 Date Acquired: 11/03/90 15:33:21  
 SampleWeight: 1.00000  
 Acq Meth Set: GPC\_LOW\_MS  
 Processing Method: PS99

Sample Type: Broad Unknown  
 Volume: 200.00  
 Run Time: 45.0 min  
 Date Processed: 11/03/90 16:38:40  
 Dilution: 1.00000



Peak Results

#	Name	Ret Time (min)	% Area	Mn (Daltons)	MW (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1		25.333	100.00	23779	48005	65993	204071

Peak Results

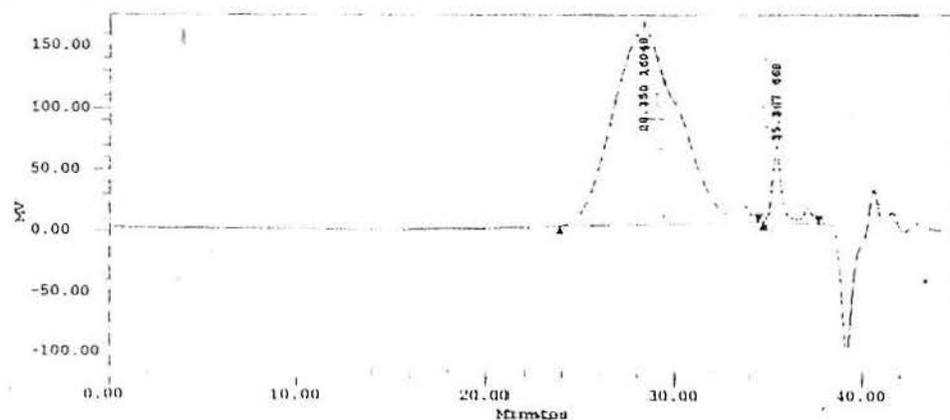
#	Mz+1/Mz	Mz/Mn	Polydispersity
1	4.00041	2.86227	1.15760

Cromatograma (GPC) do composto P<sub>11M</sub>

Millennium Results Report	December 22, 1989	Page: 1 of 1
Report Method: Default	Version: 2.10	
For Sample: CM 53	Vial: 9	Injection: 1
Proc Chan: 410		Channel: 410
Channel Descr: AI		Processed: 22/12/89 17:11:03

Millennium Sample Information

Project Name:	GPC_LOW	Sample Type:	Broad Unknown
Sample Name:	CM 53	Volume:	200.00
Vial:	9	Run Time:	45.7 min
Injection:	1	Date Acquired:	22/12/89 16:24:38
Channel:	410	Date Processed:	22/12/89 17:11:03
Sample Weight:	1.00000	Dilution:	1.00000
Acq Meth Set:	GPC_LOW_MS		
Processing Method:	ES90		

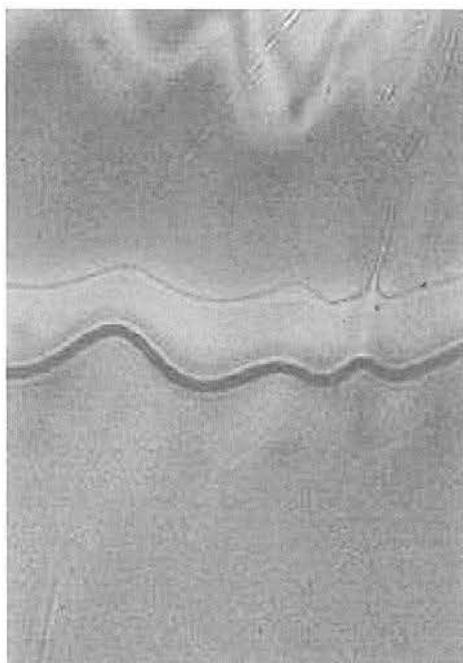


Peak Results

#	Name	Ret Time (min)	Area (uV*sec)	Height (uV)	Amount	Int Type
1		29.350	9296.094	142.61		MS
2		35.387	497.197	122.13		MS

Cromatograma (GPC) do composto P<sub>4M</sub>

INSTITUTO DE QUÍMICA  
 UNICAMP



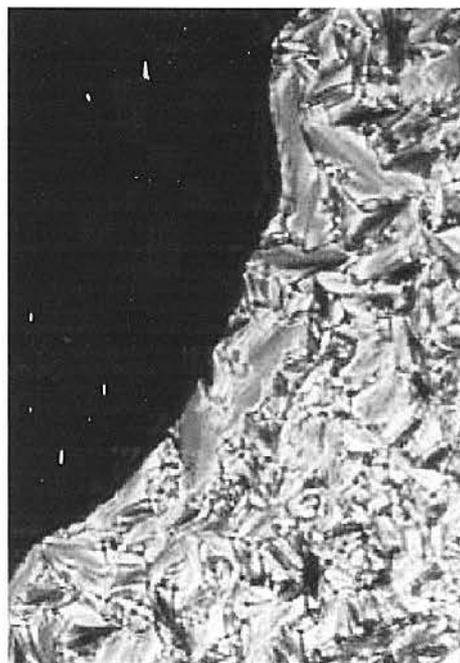
**Foto 1:** Textura da fase nemática quiral do  $P_{4M}$  no resfriamento a 30 °C (66x; 5 °Cmin<sup>-1</sup>).



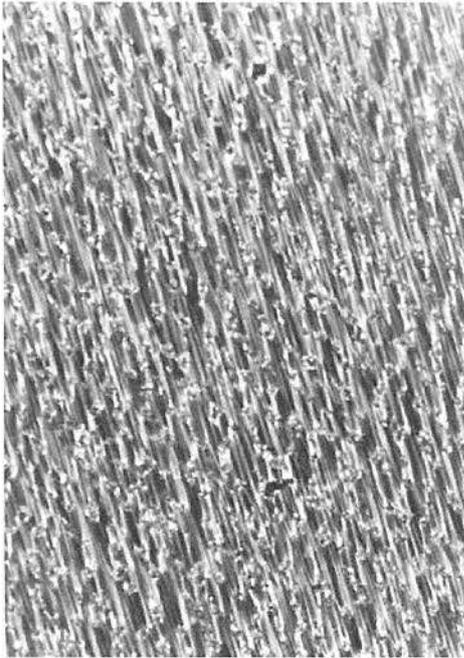
**Foto 2:** Textura focal cônica da fase esmética A do  $P_{11M}$  no resfriamento a 30 °C (125x; 5 °Cmin<sup>-1</sup>).



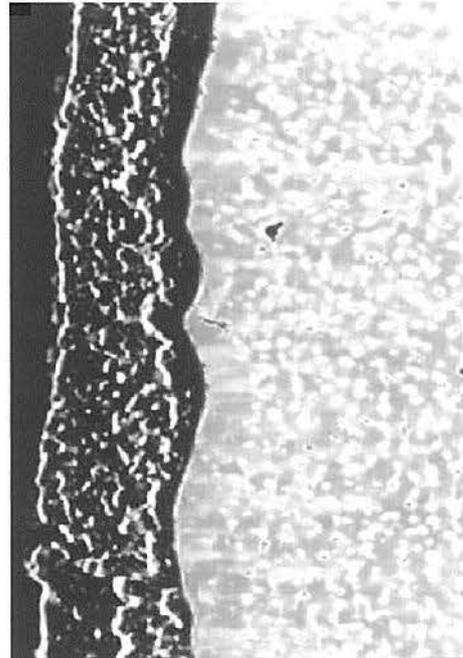
**Foto 3:** Textura focal cônica da fase esmética A do  $P_{11M}$  no resfriamento a 98 °C (66x; 5 °Cmin<sup>-1</sup>).



**Foto 4:** Textura focal cônica da fase esmética A do  $P_{11M}$  no resfriamento a 98 °C (66x; 5 °Cmin<sup>-1</sup>).



**Foto 5:** Textura da fase esmética C alinhada do  $P_{11Cl1}$  a 54°C no resfriamento (66x)



**Foto 6:** Textura schlieren da fase esmética C do  $P_{11}$  a 54 °C (66x). Região orientada à direita



**Foto 7:** Textura da amostra  $P_{4Cl1}$  a 120°C no aquecimento (13.2x)



**Foto 8:** Textura nemática da amostra  $P_{4Cl1}$  a 54 °C no resfriamento (66x).

**9. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

1. a. Lehmann, O.; Zeitsch. F. Phys. Chemie, **1889**, 4. b. Stegemeyer, H.; Editor G.; *Liquid Crystal*; Springer: Nova Yorque, **1994**.
2. Collings, J. P.; Hird, M.; *Introduction to Liquid Crystals*; Taylor & Francis: **1997**.
3. Finkelmann, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1987**, 26, 816.
4. Meyer, R. B.; Liebert, L.; Strzelecki, L.; Keller, P.; *J. Physique (lett.)*, **1975**, 36, L-69.
5. Walba, D. M.; Slater, S. C.; Thurmes, W. N.; Clark, N. A.; Handshy, M. A.; Supon, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5210.
6. Serrano, J. L.; Sierra, T.; Ros, M. B.; Ezcurra, A.; Zubia, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7645.
7. Tsai, W. L.; Lu, T. C.; Liu, H. W.; Tsai, M. Y.; *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 1389.
8. a. Naoum, M. M.; Mansour, A. A.; Bayoumy, A. A.; *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 243;  
b. Naoum, M. M.; Saad, G. R.; Nessim, R. I.; *Liq. Cryst.*, **1997**, 23, 789.
9. Clark, N. A.; Lagerwall, S. T.; *Appl. Phys. Lett.*, **1980**, 36, 899.
10. Xu, Y.; Wang, W.; Chien, Q.; Wen, J.; *Liq. Cryst.*, **1996**, 21, 65.
11. Merlo, A. A.; Braun, J. E.; Vasconcelos, U.; Gallardo, H.; Ely, F.; *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 657.
12. Photinos, D. J.; Samulski, E. T.; *Science*, **1995**, 270, 783.
13. Samulski, E. T.; Poon C.-D.; Dingemans, T. J.; *Liq. Cryst.*, **1998**, 24, 247.
14. Schacht, J.; Zugenmaier, P.; Horii, F.; *Liq. Cryst.*, **1999**, 26, 525.
15. Shibaev, V. P.; Kozlovsky, M. V.; Beresnev, L. A.; Blinov, L. M.; Plate, N. A.; *Polym. Bull.*, **1984**, 12, 299.
16. Hsu, C.-S.; Hsiue, G.-H.; *Pure and Appl. Chem.*, **1995**, 67, 2005.
17. Merlo, A. A.; Magnago, R. F.; Vollmer, A. F.; Mauler, R. S.; *Polym. Bull.*, **1999**, 42, 551.
18. Imrie, C. T.; Craig, A. A.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 6215.
19. Akiyama, E.; Nagase, Y.; Koide N.; Araki, K.; *Liq. Cryst.*, **1999**, 26, 1029.
20. Koppenhoefer, B.; Schurig, V.; *J. Org. Synth.*, **1987**, 66, 151.
21. Hsiue, G.-H.; Hwang, C.-P.; Chen J.-H.; Chan, R.-C.; *Liq. Cryst.*, **1996**, 20, 45.

22. Koppenhoefer, B.; Schurig, V.; *J. Org. Synth.*, **1987**, *66*, 160.
23. Svensson, M.; Helgee, B.; Skarp, K.; Andersson G.; *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 353.
24. a. Hsu, C.-S.; Lin, J.-H.; Chou, L.-R.; Hsiue, G.-H.; *Macromolecules*, **1992**, *25*, 7126; b. Johnson, C. R.; Herand, R. W.; Wieland, D. M.; *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*, 4263.
25. Carey, F. A., Sundberg, R. J., *Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis*, Plenum Press, **1993**, pp 257.
26. Mitsunobu, O.; *Synthesis*, **1981**, *1*, 1.
27. Kasthuraiah, N.; Sadashiva, B.K.; Krishnaprasad, S.; Nair, G. G.; *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 1619.
28. Hughes, D. L.; *Organic Reactions*, **1992**, *42*, 335.
29. Walba, D. M.; Vohra, R. T.; Clark, N. A.; Handschy, M. A.; Xue, J.; Parmar, D. S.; Langerwall, S. T.; Skarp, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7424.
30. Andrade, F. A. C.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **1998**, *9*, 85.
31. Hsiue, G. H.; Chen, J. H.; *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4366.
32. Whitcombe, M. J.; Davis, F. J.; Gilbert, A.; Mitchell, G. R.; *Polymer Comm.*, **1991**, *32*, 380.
33. a. Goldsmith, D.; Kennedy, E.; Campbeu, R.G.; *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 3571; b. Yadav, K. V.; Fallis, A. G.; *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 3372; c. Mislow, K.J.; Brenner, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 2318.
34. Swain, C. G.; Kuhn, D. A.; Schowen, R. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1553.
35. Carey, F. A., Sundberg, R. J., *Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis*, Plenum Press, **1993**, pp 121.
36. a. Neises, B.; Steglich, W.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; **1978**, *17*, 522. b. Neubert, M. E.; Laskos, S. J.; Maurer, L. J.; Carlino, L.T.; Ferrato, J. P.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; **1978**, *44*, 197.
37. a. Portugall, M.; Ringsdorf, H.; Zentel, R.; *Makromol Chem.*; **1982**, *183*, 2311; b. Yadav, K. V.; Fallis, A. G.; *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 3372.