

Fernando Ely

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS QUIRAIS  
CONTENDO A UNIDADE TOLANO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo  
UFSC

Co-Orientador: Prof. Dr. Aloir A. Merlo  
UFRGS

Florianópolis

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da UFSC

Curso de Pós-Graduação em Química

2000

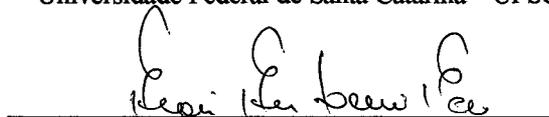
**“SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS QUIRAIS  
CONTENDO A UNIDADE TOLANO”**

**Fernando Ely**

Essa dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelos orientadores e demais membros da banca examinadora.



Prof Dr Hugo Alejandro Gallardo Olmedo  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

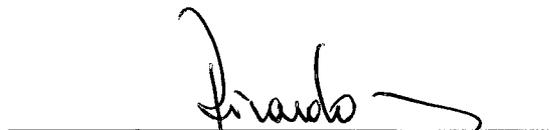


Prof Dr Aloir Antonio Merlo  
Co-orientador  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

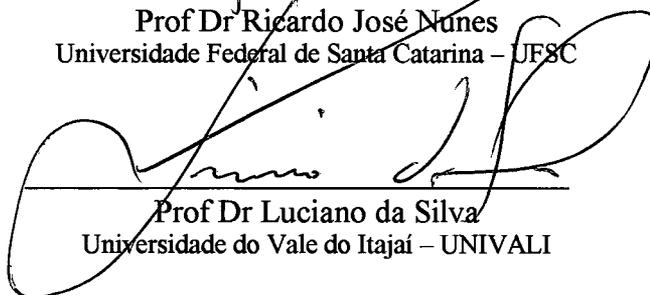
Banca examinadora:



Prof Dr César Zucco  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC



Prof Dr Ricardo José Nunes  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC



Prof Dr Luciano da Silva  
Universidade do Vale do Itajaí – UNIVALI

Ao meu pai Flavio Arnaldo Ely (*in  
memorium*).

*“Se pude enxergar mais longe, foi porque  
me apoiei nos ombros de gigantes”.*

Issac Newton  
(1642-1727)

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar os mais sinceros agradecimentos àquelas pessoas que através de seu desprendimento ajudaram na realização desse trabalho.

- Aos professores Hugo Gallardo e Aloir Merlo pela confiança, orientação, ensinamentos e grande amizade demonstrada; que tornaram nosso convívio tão agradável e proveitoso.
- A Rachel Magnago que me convenceu a vir para Florianópolis e me deu todo apoio desde a minha chegada. Sua grande amizade, boa vontade e alegria foram imprescindíveis.
- Aos alunos e amigos José Éverton Braun (Nenê), Ursula Vasconcelos e Fernando Molin que participaram ativamente na execução desse trabalho.
- Aos professores Denis Russowski e Eduardo Rolin pelas valiosas sugestões e discussões.
- Ao amigo Luciano da Silva pela paciência em me ouvir e pelas sugestões e colocações sempre muito inteligentes.
- Aos colegas do laboratório K-212: Mirele, Carlota, Sônia, Cristiano, Prof. Raquel Mauler, Adriana ... desculpa se esqueci de alguém.
- Aos companheiros do laboratório de cristais líquidos: Julio Stiirmer, Lediani Alberton, Luciane Martini e Leila Maurmann pelo convívio agradável e alegre.
- Aos amigos do laboratório de Bioinorgânica: Marciela, Maurício, Liane (Lili), Alessandra e Adolfo, pelos reagentes emprestados, mas principalmente pela recepção calorosa e amizade demonstrada nesse curto período de convívio.
- Aos órgãos governamentais: CAPES, CNPq, FAPERGS e aos programas PRONEX e PADCT-II.
- E finalmente um agradecimento especial aos meus camaradas: Luciano Raddatz (Franklin Cascaes), Luis Machado (Pitoco) e Nilton Pereira (Nico) pelo companheirismo, amizade, churrascos, cevejadas, praias, festas, ... vocês vão ter que me engolir mais uns tempos, valeu!

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	12
1.1	Sobre cristais líquidos .....	12
1.2	Classificação dos cristais líquidos.....	14
1.2.1	Cristais líquidos termotrópicos .....	14
1.3	A ferroeletricidade em cristais líquidos.....	19
1.4	Considerações moleculares: Como desenhar um cristal líquido .....	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3	OBJETIVOS .....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
4.1	Tolanobenzoatos e <i>m</i> -nitro tolanobenzoatos derivados do ( <i>S</i> )-(-)-2-Metilbutanol.....	35
4.1.1	Síntese.....	35
4.1.2	Comportamento de fase dos compostos das séries I e II .....	41
4.1.3	Análise dos cristais líquidos por microscopia óptica de luz polarizada .....	44
4.2	Tolano quiral derivado da (-)-mentona .....	51
4.2.1	Síntese.....	51
5	CONCLUSÕES .....	62
6	SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	64
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

## LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

Figura 1: Ilustração do grau de ordem existente nas fases sólido, líquido e cristal líquido como função da temperatura.....	13
Figura 2: Parâmetro de ordem ( $S$ ) como função do ângulo de inclinação ( $\theta$ ).....	13
Figura 3: Classificação dos cristais líquidos termotrópicos quanto a forma molecular.....	14
Figura 4: Representação esquemática das mesofases $N$ , $SmA$ , $SmB$ e $SmC$ .....	16
Figura 5: Representação da mudança de direção do diretor ( $\mathbf{n}$ ) no volume da amostra descrevendo uma hélice de passo ( $P$ ).....	17
Figura 6: Representação da inclinação do eixo diretor ( $\mathbf{n}$ ) e do vetor polarização na mesofase $SmC^*$ no estado fundamental e relaxado.....	20
Figura 7: Representação da aplicação da operação de simetria $C_2$ em uma camada da mesofase $SmC^*$ .....	21
Figura 8: Estrutura genérica dos compostos sintetizados por Verbit e Tuggey.....	27
Figura 9: Cianotolanos sintetizados por Gray e Mosley.....	27
Figura 10: Feniltolanos sintetizados por Gray e Mosley.....	27
Figura 11: Os primeiros tolanos quirais sintetizados por Seto e colaboradores.....	28
Figura 12: Tolanos e tolanobenzoatos sintetizados por Seto e colaboradores.....	29
Figura 13: Tolanobenzoatos lateralmente substituídos preparados por Nguyen e <i>col</i> .....	30
Figura 14: Representação genérica dos compostos sintetizados por Hird, Toyne e Gray..	30
Figura 15: Tolanos sintetizados por Hsiue e Hsieh.....	31
Figura 16: Feniltolanos sintetizados por Hsiue e colaboradores.....	32
Figura 17: Tolanobenzoatos preparados por Nguyen e colaboradores.....	32
Figura 18: Reprodução do ciclo catalítico proposto para o acoplamento de Sonogashira..	38
Figura 19: Possível arranjo da camadas na textura em mosaico da fase $SmB$ .....	49
Figura 20: (a) Domínio <i>focal cônico</i> e seções através do domínio para o caso de uma elipse e uma hipérbole e (b) domínio com cones fortemente reduzidos.....	50

Figura 21: Mecanismo da reação de Baeyer-Villiger, para o caso de uma cetona acíclica .....	53
Figura 22: Espectro de RMN- <sup>1</sup> H da lactona do ácido (-)-6-hidróxi-3,5-dimetiloctanóico .....	54
Figura 23: Espectro de RMN-HETCOR da lactona do ácido (-)-6-hidróxi-3,5-dimetiloctanóico .....	55
Figura 24: Espectro de RMN- <sup>13</sup> C-DEPT da lactona do ácido (-)-6-hidróxi-3,5-dimetiloctanóico .....	56
Figura 25: Representação ORTEP da lactona do ácido (-)-6-hidróxi-3,5-dimetiloctanóico .....	57
Esquema 1: Representação simplificada de alguns fatores moleculares necessários para a formação de um cristal líquido termotrópico calamítico .....	23
Esquema 2: Representação esquemática da relações entre propriedades físicas e estrutura molecular em cristais líquidos quirais .....	24
Esquema 3: Rota sintética adotada para os fragmentos A-I e A-II .....	36
Esquema 4: Rota sintética adotada para o fragmento (B) e os compostos finais I <sub>a-d</sub> e II <sub>a-c</sub> .....	40
Esquema 5: Rota sintética adotada para o fragmento (C) da série III .....	52
Esquema 6: Rota sintética adotada para o fragmento (D) da série III .....	60
Fotomicrografia 1: Textura <i>Schlierem</i> da mesofase N do composto II <sub>b</sub> .....	45
Fotomicrografia 2: Textura <i>Schlierem natural</i> da mesofase SmC do composto II <sub>b</sub> .....	45
Fotomicrografia 3: Textura em mosaico da fase SmB do composto II <sub>b</sub> .....	46
Fotomicrografia 4: Textura em <i>gotículas</i> da mesofase N do composto I <sub>b</sub> .....	46
Fotomicrografia 5: Textura <i>Schlierem borrada</i> da fase SmC do composto I <sub>b</sub> .....	47
Fotomicrografia 6: Textura <i>Schlierem</i> da fase N* do composto I <sub>c</sub> .....	47
Fotomicrografia 7: Texturas <i>bastonetes</i> e <i>focal cônica em leque</i> da fase SmA do composto I <sub>d</sub> .....	48
Fotomicrografia 8: Mudança da textura <i>focal cônica em leque</i> para <i>homeotrópica</i> da fase SmA do composto I <sub>d</sub> .....	48

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Temperaturas de transição dos compostos sintetizados por Seto e *col* ..... 28
- Tabela 2: Temperaturas de transição de fase (°C) e variação de entalpia na passagem para o isotrópico ( $\Delta H_{iso}$ ), em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para os compostos da série I ..... 41
- Tabela 3: Temperaturas de transição de fase (°C) e variação de entalpia na passagem para o isotrópico ( $\Delta H_{iso}$ ), em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para os compostos da série II ..... 42
- Tabela 4: Resultados do rearranjo de Baeyer-Villiger da (-)-mentona ..... 53

## LISTA DE ABREVIATURAS

CLT – Cristais líquidos termotrópicos

DCC – *N,N*-diciclo-hexilcarbodiimida

DEPT – Distortionless Enhancement Proton Transfer - Incremento sem distorção por transferência de polarização

DHP – Di-hidropirano

DMAP – *N,N*-dimetilaminopiridina

DMF – *N,N*-dimetilformamida

DOBAMBC – *p*-[(deciloxibenzilideno)amino]-1-metilbutil-cinamato

DSC – Differential Scanning Calorimeter - Calorimetria diferencial de varredura

HETCOR – Heteronuclear Correlation - Correlação heteronuclear de deslocamento químico

K – Cristal

I – Líquido isotrópico

I.V. – Infravermelho

MCPBA – Ácido *m*-cloroperoxibenzóico

MMPP – Monoperoxifalato de magnésio

NLO – Non-Linear Optical - Óptica não-linear

p.e. – Ponto de ebulição

p.f. – Ponto de fusão

PTSA – Ácido *p*-toluenosulfônico

RMN – Ressonância magnética nuclear

UV – Ultra-violeta

TBDMSCl – Cloreto de *t*-butildimetilsilano

THP – Tetra-hidropirano

TLC – Thin Layer Chromatograph - Cromatografia planar

TMS – Tetrametilsilano

## RESUMO

A síntese e as propriedades mesomórficas de duas séries homólogas, [4'-(4''-*n*-alcoxibenzoiloxi)]-4-substituídos-3-nitrotolanos, (**I**<sub>a-d</sub>) e [4'-(4''-*n*-alcoxibenzoiloxi)]-4-substituídos tolanos, (**II**<sub>a-c</sub>), com substituintes (*S*)-2-metil-1-butil e *n*-alquil são descritas. A estabilidade térmica da série **II** é maior que da série **I**. A série **I** exibe pontos de fusão e clareamento inferiores aos da série **II**. Nenhum dos *m*-nitrotolanobenzoatos e tolanobenzoatos quirais apresentou mesofases inclinadas. Os compostos com cadeia *n*-alquil apresentaram polimorfismo esmétrico e nemático. As mesofases e as correspondentes temperaturas de transição foram identificadas por microscopia óptica de luz polarizada e por medidas de DSC.

Manipulações sintéticas foram realizadas na (-)-mentona, e o composto (3*R*, 6*S*)-4'-nitro-4-(6-hidróxi-3,7-dimetiloctanoiloxi)tolano foi sintetizado. O composto não apresentou formação de fase líquido-cristalina. Fatores anisométricos podem ser utilizados para explicar a ausência de mesofases.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Sobre cristais líquidos

Passados mais de 100 anos desde a sua descoberta, os cristais líquidos desempenham, hoje, relevante papel principalmente no que concerne aplicações tecnológicas.

O cientista alemão Otto Lehmann foi muito feliz ao sugerir, no final do século passado, o termo cristal líquido<sup>a</sup> visto este revelar o comportamento dualístico desses fantásticos materiais orgânicos. Da mesma forma que a luz manifesta-se ora como partícula, ora como onda eletromagnética dependendo da propriedade que estamos medindo, os cristais líquidos tem propriedades físicas tanto de sólidos cristalinos (anisotropia óptica e magnética) como de líquidos isotrópicos (fluidez e tensão superficial). Esse comportamento pode ser melhor analisado sob um ponto de vista termodinâmico. As moléculas no estado sólido estão restritas a ocupar certas posições (*ordem posicional*). Ainda, as moléculas nessas posições específicas estão também restritas na maneira que uma se orienta com respeito a outra (*ordem orientacional*). Quando o sólido funde para o estado líquido ambos os tipos de ordem são perdidos completamente; as moléculas movem-se e chocam-se aleatoriamente. No entanto, se o sólido funde para a fase cristal líquido a ordem posicional pode ser perdida. Entretanto, alguma ordem orientacional permanece. As moléculas na fase cristal líquido são livres para moverem-se, em muito, do mesmo modo como um líquido; mas elas tendem a apontar ao longo de uma mesma direção um pouco mais de tempo do que em alguma

---

<sup>a</sup> O termo *Mesofase*, atualmente, é usado como sinônimo de cristal líquido. Fazer-se-á tal uso.

outra. Figurativamente esse comportamento molecular nas diferentes fases condensadas pode ser visualizado na FIG. 1.

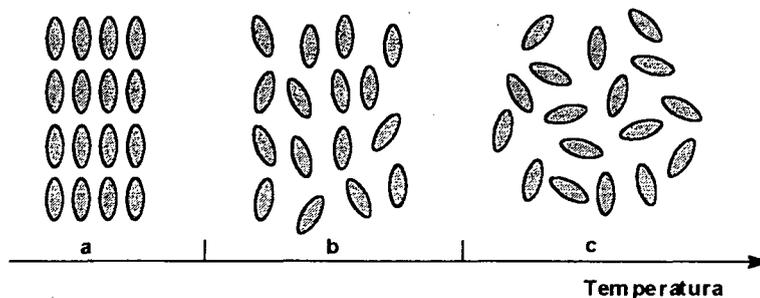


Figura 1. Ilustração do grau de ordem existente nas fases Sólido (a), Cristal Líquido (b) e Líquido (c) como função da temperatura. Os bastões representam moléculas.

Quantitativamente a ordem orientacional presente no cristal líquido pode ser descrita como o ângulo médio formado por cada molécula com a direção preferencial. Esta direção preferencial é representada por um vetor denominado *diretor* ( $\hat{n}$ ). Nenhum erro há nesse procedimento, no entanto por várias razões um método diferente é mais usual. Nesse procedimento o ângulo que a molécula faz com o diretor não é a média, mas sim a função, mostrada abaixo (FIG. 2), é a média.

$$S = (1/2) \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$$

Figura 2. Parâmetro de ordem ( $S$ ) como função do ângulo de inclinação ( $\theta$ ).

Essa função é denominada parâmetro de ordem ( $S$ ) do cristal líquido. Teta ( $\theta$ ) é o ângulo formado entre o diretor e o longo eixo de cada molécula. Os colchetes denotam uma média sobre todas as moléculas na amostra. Típicos valores para o parâmetro de

ordem de um cristal líquido ficam entre 0,3 e 0,9, com o valor exato sendo função da temperatura, como resultado do movimento cinético molecular <sup>1</sup>.

## 1.2. Classificação dos cristais líquidos

Os cristais líquidos são classificados em Termotrópicos e Liotrópicos. Em ambos o principal parâmetro indutor de mesofase é a temperatura. Eles, no entanto, diferenciam-se pelo fato de que os liotrópicos necessitam a adição de um solvente sobre compostos anfífilos e/ou surfactantes. A faixa de temperatura onde existe esse mesomorfismo é determinada pela concentração. Nesse tipo de mesofase as unidades estruturais são micelas (aglomerados de moléculas). Tais cristais líquidos exercem significativo papel biológico em seres vivos <sup>2</sup>. O presente trabalho restringi-se a aspectos relevantes a cristais líquidos termotrópicos.

### 1.2.1. Cristais líquidos termotrópicos (CLT)

Cristais líquidos termotrópicos são classificados em função da forma geométrica de suas moléculas conforme mostrado na FIG. 3.

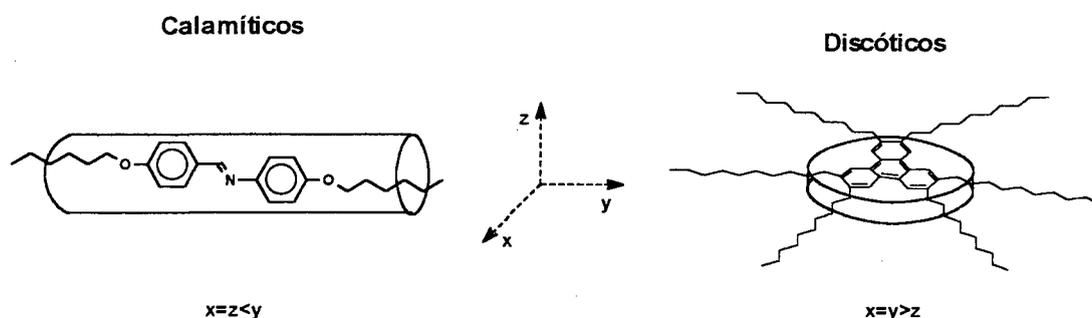


Figura 3: Classificação dos cristais líquidos termotrópicos quanto a forma molecular,  $x$ ,  $y$  e  $z$  referencem às coordenadas cartesianas.

Cristais líquidos termotrópicos cujas moléculas possuem forma alongada similar a um bastão são ditos *Calamíticos*. Da mesma forma aqueles constituídos por moléculas

em forma de disco ou moeda denominam-se *Discóticos*. Note que em ambos os casos existe significativa *anisotropia geométrica* ou de forma ( $x$ ,  $y$  e  $z$  são diferentes). Como veremos a seguir esse é um dos requisitos básicos para a geração de mesomorfismo.

Até o presente é usual dividir os CLTs calamíticos em três grupos: *Nemático*, *Colestérico* e *Esmético*. Contudo, a mesofase colestérica pode ser considerada como uma forma modificada da nemática, na medida que elas tem empacotamento molecular similar. Há uma tendência geral de classificar como esméticas todas as mesofases que não sejam nemáticas ou colestéricas, em particular aquelas que não tem explicação estrutural definitiva. Os tipos de mesofase podem ser corretamente identificados por testes de miscibilidade. Esse método consiste em misturar o composto a ser identificado com um cristal líquido de mesofase conhecida. Baseado no equilíbrio entre fases, se os compostos tiverem a mesma mesofase eles serão miscíveis. Outro método utilizado é a difração de raios-X, no entanto, a identificação é mais freqüentemente feita por observação das texturas em um microscópio de luz polarizada. A FIG. 4 fornece uma representação esquemática do empacotamento das moléculas nas mesofases mais comuns<sup>3</sup>.

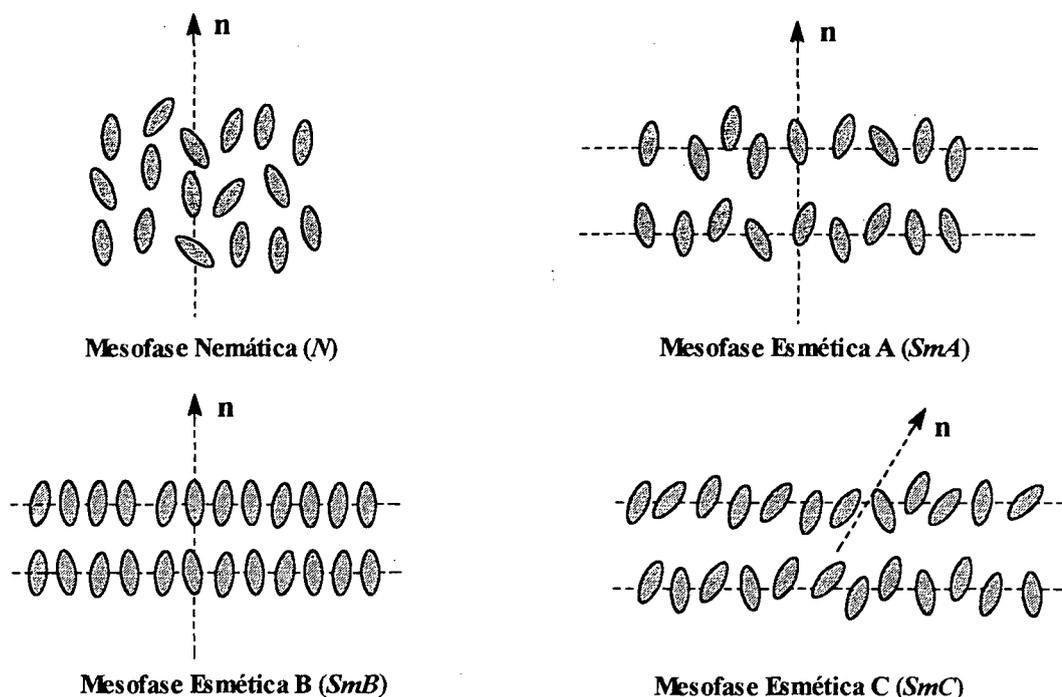


Figura 4. Representação esquemática das mesofases *N*, *SmA*, *SmB* e *SmC*. Nota-se que nas mesofases *N*, *SmA* e *B* o eixo diretor (**n**) é perpendicular ao plano que contém as moléculas. Observa-se, também, que as esmétricas tendem a formar camadas (estratificadas). Na mesofase *SmC* o diretor faz um ângulo diferente de 0 e 90° com a normal da camada.

### *Cristais líquidos nemáticos (N)*

Cristais líquidos *Nemáticos*<sup>a</sup> são caracterizados por ordem orientacional de longo alcance e disposição aleatória dos centros de gravidade nas moléculas individuais. As moléculas constituintes rotam (livre ou impedidamente) ao redor de ambos os seus curto e longo eixos. Geralmente, moléculas nemáticas são centrosimétricas; suas propriedades físicas são as mesmas nas direções opticamente uniaxiais  $+n$  e  $-n$ . Em outras palavras, se moléculas individuais mantêm um dipolo elétrico permanente, elas estarão agrupadas de tal forma que o módulo do momento de dipolo será perdido<sup>3,4</sup>. As misturas de tais

<sup>a</sup> O termo nemático advém da palavra grega para fio ou linha e tem haver com uma textura em especial observada no microscópio de luz polarizada.

cristais líquidos com essa mesofase constituem-se, até hoje, os mais largamente utilizados em tecnologia de mostradores, via utilização do efeito nemático torcido (TN)<sup>5</sup>.

### *Cristais líquidos nemáticos quirais ( $N^*$ ) ou colestéricos*

Cristais líquidos nemáticos quirais são formados por moléculas opticamente ativas, e são caracterizados pelo fato que a direção do longo eixo molecular sofre uma torção contínua ao longo da amostra. Dessa forma, uma hélice é formada cujo passo ( $P$ ) é dependente da natureza das moléculas e de forças externas. Com relação ao passo da hélice, o eixo de orientação das moléculas (o diretor  $\mathbf{n}$ ) rota através de um ângulo  $2\pi$  conforme mostrado na FIG. 5.

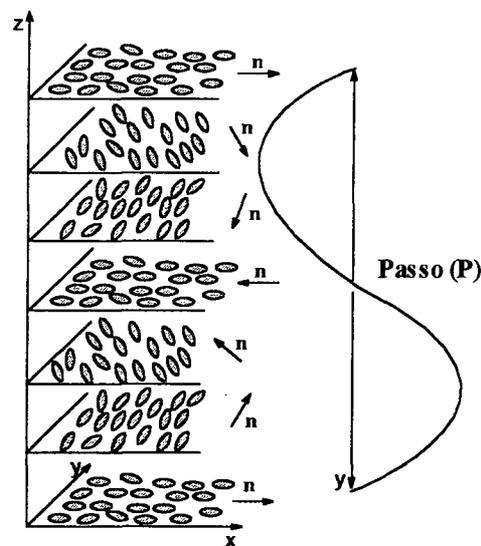


Figura 5. Representação pictórica da mudança de direção do diretor ( $\mathbf{n}$ ) no volume da amostra descrevendo, assim, uma hélice de passo ( $P$ ). A representação em camadas foi utilizada como artifício para uma melhor visualização do fenômeno, no entanto as fases  $N^*$  e  $N$  não são estratificadas.

A torção presente na fase  $N^*$  produz algumas propriedades ópticas espetaculares<sup>3,4</sup>.

Tais propriedades baseiam-se no fato de que a estrutura helicoidal é capaz de refletir seletivamente a luz de comprimento de onda igual ao passo ( $P$ ). O efeito se baseia na

dependência da temperatura da torção do diretor nas sucessivas camadas. Isso modifica o passo ( $P$ ) resultando em uma alteração do comprimento de onda da luz refletida de acordo com a temperatura. Dessa forma, é possível construir um termômetro de cristal líquido que mostra a temperatura do seu ambiente pela cor refletida. Misturas desses cristais líquidos são usadas para criar sensores para detectar falhas em circuitos impressos, condição de baterias, presença de radiação.

### *Cristais líquidos esméticos (Sm)*

Cristais líquidos esméticos <sup>a</sup>, diferente de nemáticos, possuem ordem posicional; isto é, a posição das moléculas está correlacionada com algum parâmetro de ordem. Diversas sub-fases esméticas tem sido descobertas, de acordo com o arranjo ou ordenamento das moléculas e suas propriedades de simetria. Uma característica importante dessas mesofases é que elas são estratificadas (formam camadas). A designação das fases esméticas por letras é mais histórica do que física. Uma recente lista de fases esméticas incluem letras de A até K. As versões quirais são designadas por um (\*); por exemplo  $SmA^*$ ,  $SmC^{*1,3,4}$ . Seram discutidos três casos representativos:  $SmA$ ,  $SmB$  e  $SmC$ .

Na mesofase  $SmA$  as moléculas possuem um arranjo posicional randômico dentro da camada. No entanto elas estão orientacionalmente ordenadas com o seu longo eixo molecular normal ao plano da camada. Similarmente aos nemáticos, cristais líquidos  $SmA$  são opticamente uniaxiais; isto é, há simetria rotacional ao redor do eixo diretor <sup>4</sup>.

Por introdução de alguma simetria dentro das camadas há a formação de mesofases mais ordenadas. Esse é o caso da mesofase  $SmB$ . Normalmente considera-se

---

<sup>a</sup> O termo esmético deriva da palavra grega para sabão.

que as moléculas nas camadas da mesofase *SmB* formam um empacotamento hexagonal permanecendo com o eixo diretor ortogonal ao plano da camada <sup>3</sup>.

A Mesofase *SmC* é similar a *SmA*, a única diferença é que o diretor faz um ângulo diferente de 90° com o plano da camada. As moléculas estão empacotadas em paralelo dentro das diferentes camadas. Isto produz uma simetria óptica biaxial que é experimentalmente observável.

### 1.3. A ferroeletricidade em cristais líquidos

É geralmente conhecido, na física do estado sólido, que alguns dielétricos exibem a propriedade de polarização elétrica diferente de zero e permanente, conhecido como *polarização espontânea*. Esta existe na ausência de um campo aplicado ou estresse. Tais dielétricos são denominados de materiais polares. Se além disso a direção da polarização espontânea pode ser alterada por aplicação de um campo elétrico, o nome *ferroelétrico* é usado para denotar essa sub-classe de materiais polares. O termo ferroelétrico é derivado da analogia com materiais ferromagnéticos, ambos tipos de materiais possuem domínios, exibem curvas de histerese e mostram comportamento Curie-Wiess próximo da temperatura de transição de fase <sup>5</sup>.

Ferroeletricidade em cristais líquidos foi primeiro demonstrada em 1975 em um artigo do físico B. Meyer junto com os químicos L. Liébert, L. Strazelechi e P. Keller <sup>6</sup>. Eles habilmente mostraram a presença de polarização espontânea, e consequente comportamento ferroelétrico, em um material por eles sintetizado. Esse material é conhecido, hoje, pelas siglas DOBAMBC e tornou-se clássico no campo de cristais líquidos ferroelétricos.

Existem dez classes de cristais líquidos que exibem uma simetria que permite uma polarização espontânea. Um exame dos grupos pontuais das mesofases esmétricas

inclinadas quirais revela que  $C^*$ ,  $I^*$ ,  $F^*$ ,  $G^*$ ,  $H^*$ ,  $J^*$  e  $K^*$ , todas pertencentes ao grupo pontual  $C_2$ , têm as propriedades necessárias para permitir uma polarização espontânea.

Em cristais líquidos  $SmC^*$ , como mostrado na FIG. 6a, o eixo diretor ( $\mathbf{n}$ ) está inclinado para fora da normal ( $z$ ) da camada e precessiona ao redor do mesmo nas camadas sucessivas<sup>4,5</sup>.

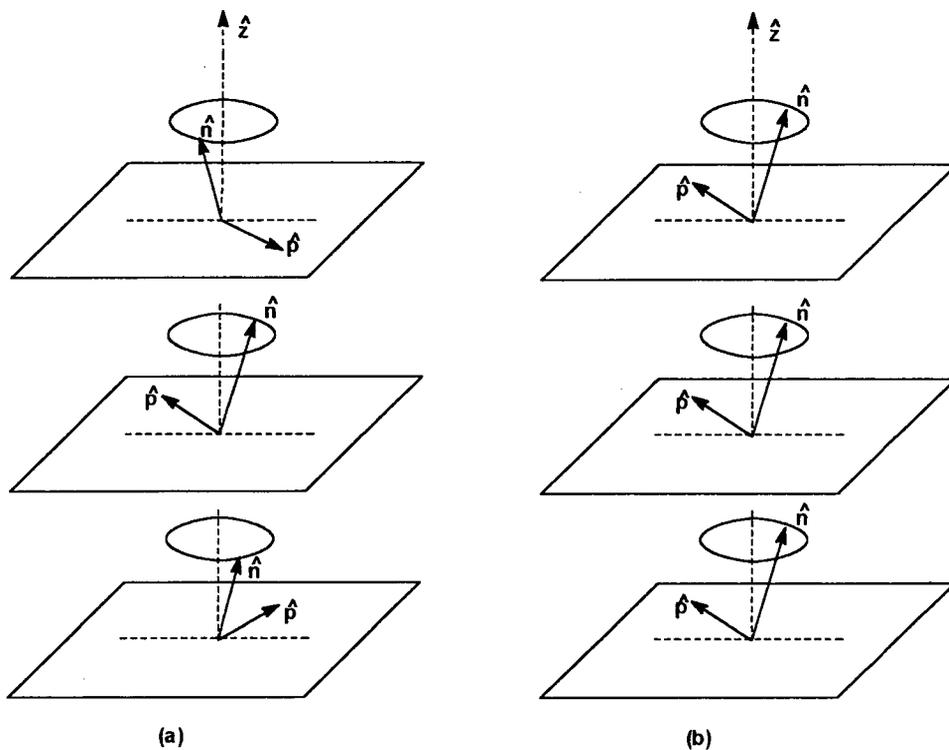


Figura 6. Representação da inclinação do eixo diretor ( $\mathbf{n}$ ) e do vetor polarização espontânea ( $\mathbf{p}$ ) na (a) Mesofase  $SmC^*$  no estado fundamental e (b) Mesofase  $SmC^*$  relaxada.

A polarização espontânea ( $\mathbf{p}$ ) representa justamente a quebra de simetria, isto é, há uma preferência direcional. Se as propriedades do cristal líquido são independentes da direção do eixo diretor ( $\mathbf{n}$ ),  $+\mathbf{n}$  é igual a  $-\mathbf{n}$ , ( $\mathbf{p}$ ) se existe deve estar localmente perpendicular ao diretor. No caso da  $SmA$ , que possui simetria rotacional ao redor de ( $\mathbf{n}$ ), ( $\mathbf{P}$ ) deve, portanto, ser zero. No caso da  $SmC$ , há uma simetria de reflexão sobre o plano definido pelos eixos ( $\mathbf{n}$ ) e ( $z$ ) assim, ( $\mathbf{p}$ ) também vale zero. Esta simetria de

reflexão é quebrada se um centro quiral é introduzido na molécula, resultando em um sistema  $SmC^*$ . A FIG. 6a mostra que se  $(\mathbf{n})$  precessiona ao redor de  $(z)$ ,  $(\mathbf{p})$  também o faz ao redor de  $(z)$ . Se, por algum campo externo a estrutura helicoidal é relaxada e  $(\mathbf{n})$  aponta em uma direção fixa, como na FIG. 6b, então  $(\mathbf{p})$  irá apontar em uma única direção também. Nessa situação é possível medir a magnitude da polarização espontânea do material bem como o ângulo  $(\theta)$  de inclinação das moléculas em relação à normal da camada.

Para se estabelecer a direção relativa da polarização espontânea é necessário aplicar a operação de simetria  $C_2$  ao meio, veja FIG. 7.

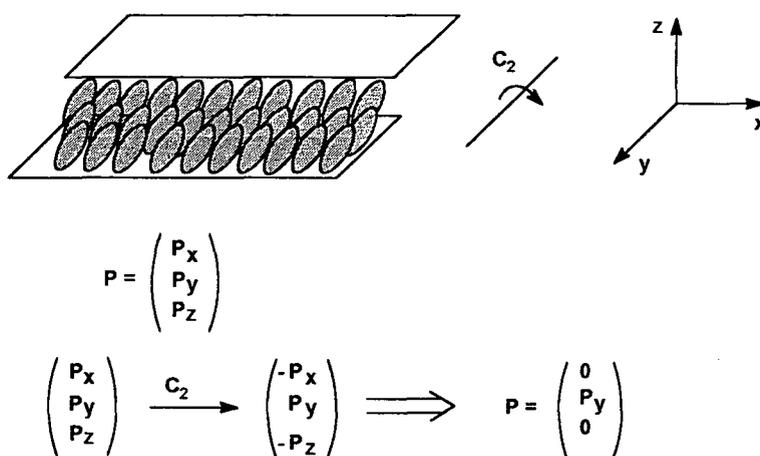


Figura 7. Representação da aplicação da operação de simetria  $C_2$  em uma camada da mesofase  $SmC^*$ . A figura demonstra que uma das componentes do vetor  $(\mathbf{p})$  não é perdida.

Nota-se que uma das componentes do vetor polarização espontânea  $(\mathbf{p})$  não é perdida, e esta aponta na direção do eixo  $C_2$ . Dessa discussão pode-se concluir que contribuições aditivas à  $(\mathbf{p})$  correspondem a componentes de dipolo direcionadas ao longo do eixo  $C_2$ <sup>5</sup>.

A gama de aplicações e a pesquisa em cristais líquidos ferroelétricos têm crescido enormemente desde 1980. A aplicação mais difundida é a construção de

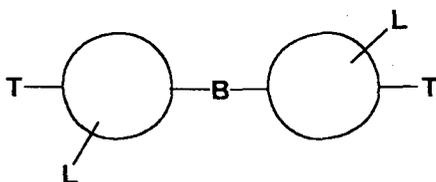
mostradores de alta resolução baseada no princípio SSFLC (*Cristais Líquidos Ferroelétricos Estabilizados por Superfície*) desenvolvido por Clark e Lagerwall <sup>8</sup>. Esses mostradores constituem, hoje, as televisões de alta definição (HDTV) e os dispositivos miniaturizados utilizados em realidade virtual, que permitem adicionalmente, interatividade pois a imagem muda a medida que o usuário se mexe. No entanto, tais materiais podem ser utilizados, ainda, como detectores termoeletrônicos e moduladores de luz <sup>4</sup>.

#### **1.4. Considerações moleculares: Como desenhar um cristal líquido**

É impossível prever, com certeza, se um dado composto terá comportamento mesomórfico; da mesma forma que é impossível ter certeza se uma droga sintetizada terá a ação biológica desejada. Mais difícil, ainda, é prever que mesofase o composto terá e seu comportamento térmico. Talvez, a modelagem molecular venha a desempenhar um papel importante em um futuro próximo. No entanto, os melhores resultados obtidos, até o momento, são fruto do trabalho laborioso de químicos orgânicos sintéticos. Em virtude do conhecimento acumulado através de décadas de relatos científicos, hoje, é possível desenhar uma molécula com grande probabilidade de que ela seja mesomórfica. Esse desenho é feito com base em considerações empíricas gerais que, a partir de agora, serão exploradas resumidamente.

Cristais líquidos termotrópicos são mantidos unidos por forças dipolo-dipolo e por forças de dispersão fracas. Sua magnitude é crítica. Quando elas são muito fracas ou muito fortes, o caráter líquido-cristalino é perdido. Portanto, fatores moleculares que otimizem o comportamento termotrópico são muito importantes. O fator crucial é a anisotropia estrutural das moléculas. Moléculas em forma de bastão possuem essa anisotropia geométrica necessária. Assim, a arquitetura molecular de um cristal líquido

calamítico termotrópico pode ser racionalizada através do ESQ.1 abaixo.



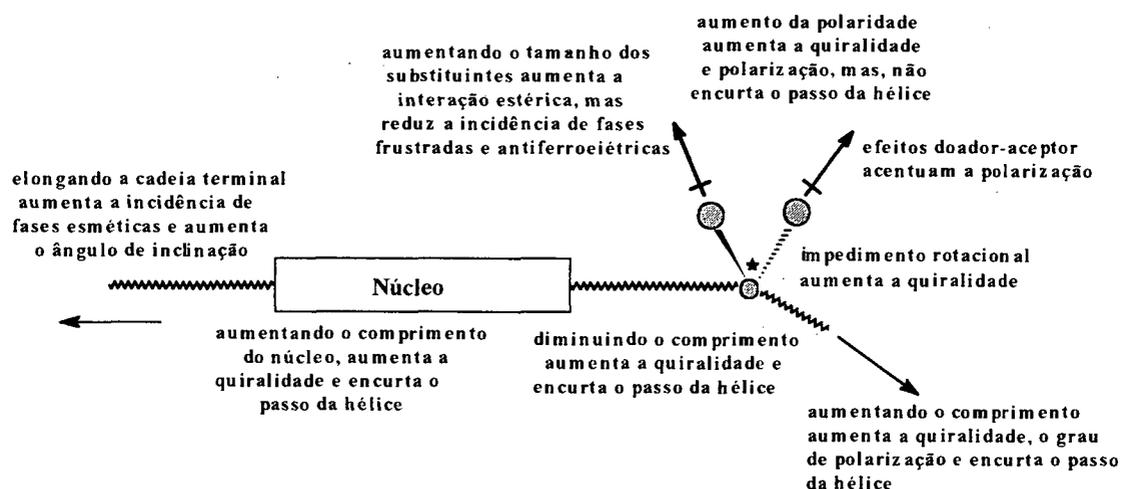
**B = Grupo ponte**  
**T = Grupo Terminal**  
**L = Substituinte Lateral**

Esquema 1. Representação simplificada de alguns fatores moleculares necessários para a formação de um cristal líquido termotrópico calamítico (CLT).

Os círculos no ESQ. 1 representam anéis saturados ou insaturados tais como: ciclo-hexano, ciclo-hexeno, heteroaromáticos ou anéis benzênicos (esses últimos são os mais comuns). Esses anéis correspondem a parte rígida da molécula e são conhecidos como **núcleos** ou centros do mesógeno. O grupo ponte (**B**) pode ter várias formas (ligações  $\sigma$ ,  $-N=N-$ ,  $-CO_2-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-CH_2CH_2-$ , etc). Grupos ponte quase sempre preservam a linearidade total da molécula e, onde grupos aromáticos estão envolvidos, a conjugação é freqüentemente mantida. Também são eles que, normalmente, determinam a estabilidade química do cristal líquido. Longas caudas, tais como *n*-alquil e *n*-alcóxi constituem os **grupos terminais (T)**. Não são incomuns, também, a combinação de um grupo terminal longo e um grupo polar compacto. A importância dos terminais flexíveis é mais sutil. Aparentemente eles permitem que a molécula se posicione mais facilmente entre as outras que se movem caoticamente. Grupos laterais (**L**) podem ou não estar presentes e a sua função é introduzir um momento de dipolo transversal ao longo eixo molecular. Dessa forma, esses grupos acentuam a polaridade do composto. O volume do substituinte lateral pode, ainda,

determinar uma redução no ponto de fusão e uma significativa alteração no comportamento térmico das mesofase do composto. Grupos laterais comumente utilizados são: *ciano, trifluormetil, metóxi, metil, nitro* ou *átomos de halogênio*<sup>4,5,9,10</sup>.

Quando desenha-se *cristais líquidos ferroelétricos* muitas outras variáveis devem ser agregadas ao planejamento da molécula alvo. Goodby e col<sup>11</sup>, através de seus estudos com derivados fenil propiolatos, foram muito hábeis em fornecer uma breve visão das relações entre estrutura molecular, quiralidade molecular e comportamento de fase. Essas relações são sumarizadas no ESQ. 2.



Esquema 2. Representação esquemática das relações entre propriedades físicas e estrutura molecular em *cristais líquidos quirais*.

Segundo Keller<sup>12</sup> e Sakurai<sup>13</sup> um cristal líquido ferroelétrico "ideal" deve possuir as seguintes propriedades:

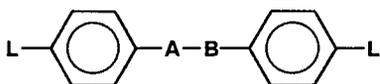
- (1) Grande estabilidade química e longo tempo de vida útil;
- (2) Elevada polarização ferroelétrica espontânea;
- (3) Baixas temperaturas de transição com ampla faixa;
- (4) Baixa viscosidade.

Ponderar todas as variáveis consideradas no ESQ. 2 de maneira a obter um cristal líquido ferroelétrico “ideal”, como descrito por Keller e Sakurai, é, sem dúvida, o maior desafio, até hoje, para os químicos orgânicos ligados à essa área do conhecimento.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Tolanos como cristais líquidos calamíticos

A grande maioria dos materiais líquido-cristalinos de baixa massa molar contém unidades aromáticas e têm a estrutura geral



onde A-B é  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{CO}_2-$ . A contribuição desse tipo de estrutura para a estabilidade térmica da mesofase está baseada na sua rigidez, linearidade e densidade eletrônica  $\pi$ -polarizável<sup>14</sup>. Assim, sistemas  $p$ - $p'$ -difetilacetilenos dissustituídos (*Tolanos*) são particularmente favoráveis.

Embora Vorländer<sup>15</sup>, em 1907, tenha registrado o primeiro derivado tolane mesogênico, nenhum estudo detalhado foi realizado. Só nos anos 70, com o advento das aplicações em mostradores de cristal líquido, os cientistas retomaram a pesquisa nessa área. Destacam-se, então, os trabalhos de Verbit e Tuggey<sup>16</sup> e de Gray e Mosley<sup>17</sup>. Os dois primeiros preparam, em 1972, uma série de  $p$ -alcoxifenilacetileno carboxilatos (FIG. 8), que permitiram uma comparação direta entre a ligação tripla e o anel  $p$ -fenileno como grupos centrais. Os derivados acetilenos tiveram algumas transições de fase entre 60 e 100°C abaixo dos correspondentes compostos  $p$ -fenilenos; contudo, eles também exibiram muito mais baixa estabilidade térmica nemática. Visto que ambos os grupos centrais são rígidos e lineares com respeito aos substituintes, efeitos tanto eletrônicos quanto da estrutura geométrica da ligação tripla são discutidos para explicar a instabilidade da mesofase.

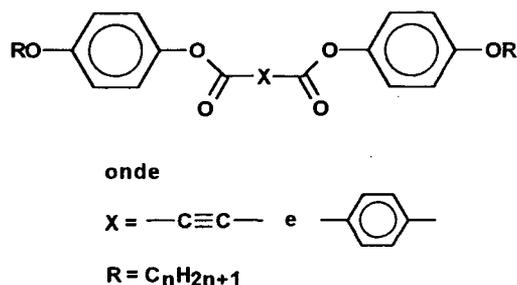


Figura 8. Estrutura genérica dos compostos sintetizados por Verbit e Tuggey.

No trabalho de Gray e Mosley é relatada a síntese de cianotolanos com a seguinte estrutura genérica (FIG. 9)

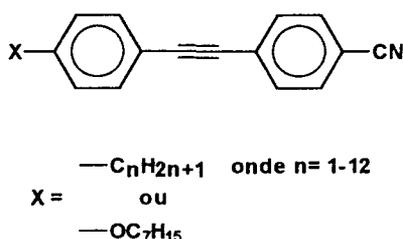


Figura 9. Cianotolanos sintetizados por Gray e Mosley.

Os homólogos  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_9$  e  $C_{11}$  produziram fases nemáticas enantiotrópicas. Todos os outros homólogos produziram fases monotrópicas. Propriedades esmétricas não foram observadas até o homólogo  $C_{10}$ . Eles prepararam, ainda, feniltolanos (FIG.10).

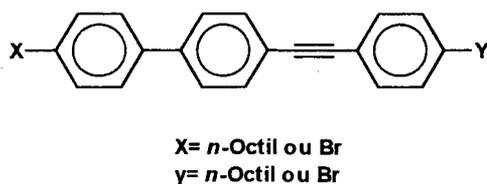


Figura 10. Feniltolanos sintetizados por Gray e Mosley.

Os compostos 4-ciano-4'-(4''-octilfenil)tolano e 4-(4''-cianofenil)-4'-octiltolano exibiram fase  $N$  e  $S_A$ , enquanto que os precursores bromo-substituídos desses compostos exibiram fases esmétricas  $E$ ,  $B$ , e  $A$ .

Somente em 1990 foi informada a síntese dos primeiros *tolanos quirais ferroelétricos*<sup>18</sup>. Nessa breve comunicação, Seto e colaboradores relatam a síntese de tolanos contendo um grupo alquil quiral. As reações de formação da ligação tripla foram conduzidas via acoplamento catalizado por paládio obtendo, assim, uma nova série de materiais liquido-cristalinos apresentando mesofase  $S_C^*$  *ferroelétrica*. A estrutura geral dos compostos, por eles, sintetizados é mostrada (FIG.11).

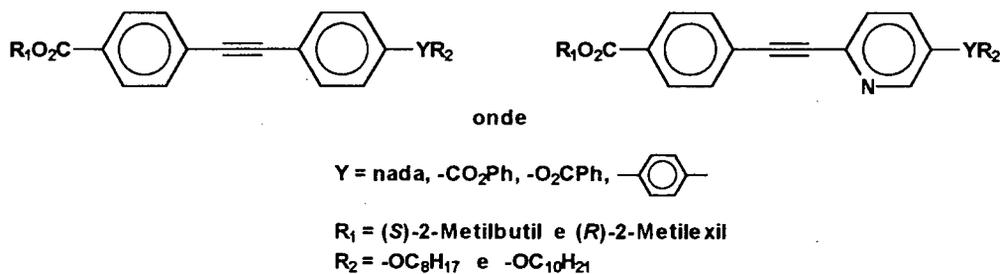


Figura 11. Os primeiros tolanos quirais, sintetizados por Seto *e col.*

O comportamento mesomórfico dos compostos de Seto estão reproduzidos na TAB. 1.

Tabela 1. Temperaturas de transição ( $T/^\circ\text{C}$ ) dos compostos sintetizados por Seto *e col.*

$R_1$ <sup>a)</sup>	Y	$R_2$	P.F	$S_1$ <sup>c)</sup>	$S_C^*$	$S_A$	Ch	I
2MB		$-\text{O-}n\text{-Oct}$	51		• (33) <sup>b)</sup>	•		57 •
2MB		$-\text{O-}n\text{-dec}$	54		• (41)	•		60 •
2MB	$\text{CO}_2\text{Ph-}$	$-\text{O-}n\text{-dec}$	91		• 122	• 158	•	168 •
2MB	$\text{O}_2\text{CPh-}$	$-\text{O-}n\text{-dec}$	90		• (74)	• 157	•	172 •
2MB	$-\text{Ph-}$	$-\text{O-}n\text{-dec}$	87	• 123	• 168	•		193 •
1MH	$\text{CO}_2\text{Ph-}$	$-\text{O-}n\text{-Oct}$	84		• 90	•		117 •
1MH	$\text{CO}_2\text{Ph-}$	$-\text{O-}n\text{-dec}$	87		• 102	•		112 •
2MB	$\text{CO}_2\text{Ph-}$	$-\text{O-}n\text{-dec}$	105		• 139	• 156	•	165 •
1MH	$\text{CO}_2\text{Ph-}$	$-\text{O-}n\text{-dec}$	80		• 109			•

a) 2MB= (S)-2-Metilbutil; 1MH= (R)-1-Metil-hexil

b) Transição monotrópica

c) A fase  $S_1$  não foi identificada.

No mesmo ano, 1990, os autores estudaram o efeito da mudança da posição da ponte carboxilato bem como o afastamento do centro quiral do núcleo mesogênico, nos sistemas tolanobenzoatos já informados<sup>19</sup> (FIG.12).

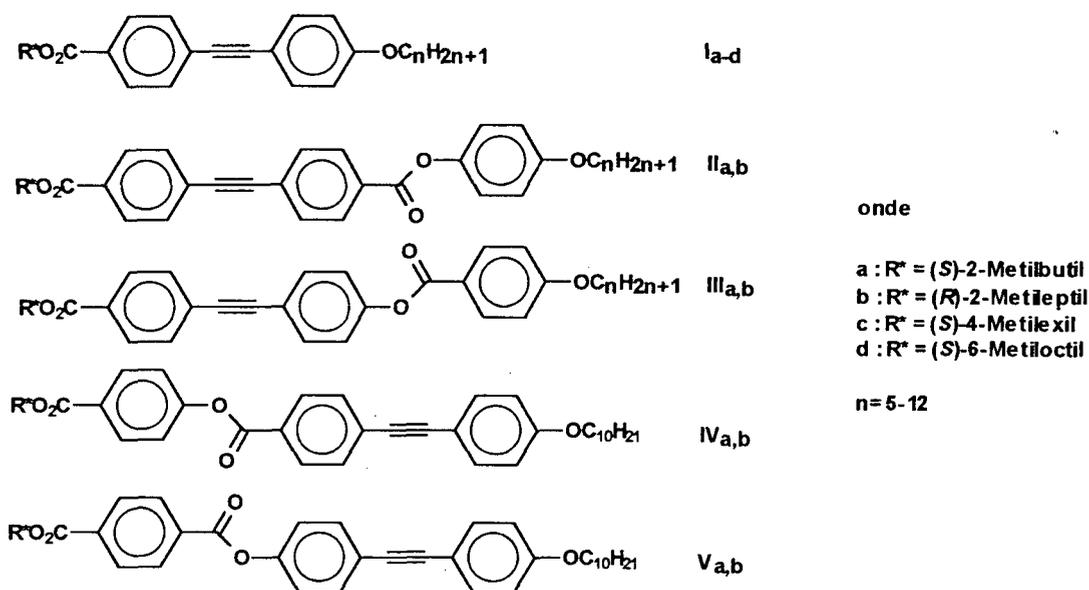


Figura 12. Tolanos e Tolanobenzoatos sintetizados por Seto *e col.*

O efeito da posição do centro quiral, quanto ao surgimento da fase  $S_C^*$ , foi avaliado nas séries Ia-d. Para a série Ia foi obtida mesofase  $S_C^*$  somente monotrópica no intervalo de n=7 a n=10 carbonos. Em Ib o volume do grupo metil vizinho ao núcleo mesogênico impediu a formação de mesofases. Nas séries Ic e Id, com longas cadeias terminais, mesofase  $S_C^*$  não foi observada. Utilizando as séries IIa-Va e IIb-Vb foi avaliado o efeito da ponte carboxilato nas temperaturas de fases. A série IV apresenta maior temperatura de transição  $S_C^*-S_A$  ou  $N^*$  revelando, assim, o forte efeito exercido pela posição e direção do grupo polar no núcleo mesogênico.

Baseados na descoberta da fase helicoidal  $S_A^*$  ou TGBA (*Twist Grain Boundary A*) por Goodby<sup>20</sup>, Nguyen *e colaboradores*<sup>21</sup> (1991) sintetizaram tolanobenzoatos quirais contendo 1 ou 2 átomos de flúor como substituinte lateral (FIG. 13).

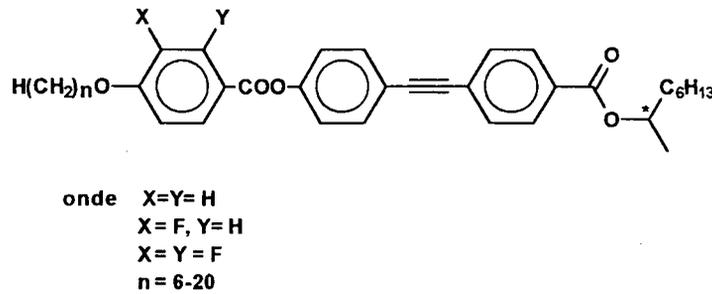


Figura 13. Tolanobenzoatos lateralmente substituídos preparados por Nguyen *e col.*

Todos os compostos foram mesogênicos. A partir de  $n=12$  os compostos possuíram fase  $S_C^*$  e a partir de  $n=16$  fase  $S_A^*$  (TGBA).

Em 1992, Walba, Clark e Shao<sup>22</sup>, informaram seus estudos em cristais líquidos ferroelétricos desenhados para aplicações em óptica não linear (NLO). Nesse trabalho, os autores apresentam a estrutura e as propriedades de uma série de cristais líquidos ferroelétricos (FLCs) que possuem uma unidade tolane no núcleo mesogênico. Os dados mostram que em hospedeiros  $S_C$  racêmicos, a unidade nitroalcoxitolano pode ser orientada ao longo do eixo polar em filmes FLC delgados, produzindo novos e interessantes materiais para aplicações em NLO.

Hird, Toyne e Gray<sup>23</sup> (1993), prepararam vários derivados 2,6-disubstituídos do naftaleno, que sabidamente possuem comportamento nematogênico. Eles utilizaram grupos acetilenos entre duas estruturas aromáticas, bem como, no final do núcleo rígido entre a unidade aromática e a cadeia terminal (FIG. 14).



Figura 14. Representação genérica dos compostos sintetizados por Hird, Toyne e Gray.

O efeito da presença de heteroátomos no núcleo rígido também foi avaliado através da síntese de compostos 2,5-piridínicos e 2,5-pirimidínicos. Todos os compostos apresentaram somente mesofase nemática com temperaturas de transição acima de 120°C.

Hsiue e Hsieh<sup>14</sup> relataram, em 1994, a síntese de cristais líquidos tolanos contendo grupos terminais polares, CF<sub>3</sub>, CN e NO<sub>2</sub> e cadeias alqueniloxi de diferentes comprimentos (FIG. 15).

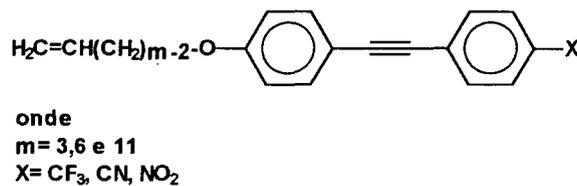


Figura 15. Tolanos sintetizados por Hsiue e Hsieh.

O comportamento da mesofase dos materiais foi significativamente influenciado pela polaridade do grupo terminal. Os trifluormetiltolanos exibiram uma fase  $S_E$  monotrópica e os cianotolanos exibiram fase  $N$ . O mais polar dos 3 tipos de materiais, os nitrotolanos, não apresentaram qualquer fase liquido-cristalina, exceto o homólogo contendo 11 unidades metileno que possuiu fase  $N$  com curta faixa de temperatura. Em conexão a esse estudo Hsiue e *col*<sup>24</sup> buscaram estender suas aplicações para a área de óptica não linear. Compostos orgânicos como materiais NLO têm atraído a atenção devido a sua grande não linearidade óptica e baixa constante dielétrica, energia de troca e absorção característica. Uma espécie orgânica NLO de 2ª ordem consiste de grupos elétron-doadores e retiradores separados por uma estrutura  $\pi$  deslocalizada. Baseados nessas considerações os autores sintetizaram cromóforos não simétricos NLO ativos exibindo fases liquido-cristalinas (FIG. 16).

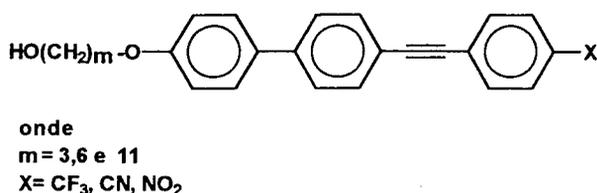


Figura 16. Feniltolanos sintetizados por Hsiue *et al.*

Foi estudado por eles o comportamento de fase, o efeito da temperatura nas fases esmétricas, a sua estabilidade térmica e os espectros UV-Visível. Os compostos apresentaram fases  $S_A$ ,  $S_B$  e  $N$  com pontos de clareamento superiores a  $200^\circ\text{C}$ .

Dando continuidade a seus trabalhos na área de cristais líquidos quirais contendo a unidade tolano, Nguyen construiu uma série de tolanobenzoatos contendo cadeias alifáticas longas<sup>25</sup> (FIG. 17).

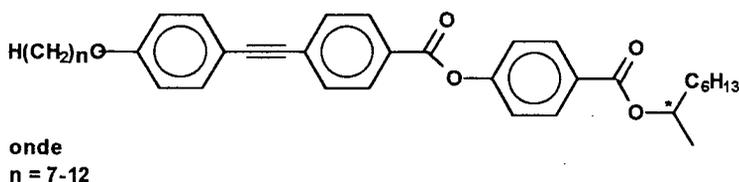


Figura 17. Tolanobenzoatos preparados por Nguyen .

Os compostos apresentaram um rico polimorfismo  $S_C^*$ ,  $S_A^*$ ,  $S_I^*$  e  $S_J^*$  que foi determinado por testes de miscibilidade.

Na área de polímeros líquido-cristalinos, baseados na unidade tolano, existem poucos exemplos na literatura<sup>26-29</sup>.

De maneira geral, nota-se que comparado a outras estruturas mesogênicas (bifenilas, benzoatos, bases de Schiff), tolanos não têm sido tão explorados. Se, ainda, restringir-se à área de *cristais líquidos ferroelétricos* os exemplos são mais escassos. Também não se observa pesquisas na busca de materiais quirais, como grupos

terminais, que possam conferir maior polarização espontânea ferroelétrica e acentuadas propriedades NLO. Geralmente, têm-se utilizado os álcoois quirais comerciais contendo 5 à 8 átomos de carbono na cadeia principal, como o (*R*) ou (*S*)-2-metiloctanol, o que restringe muito a possibilidade de novos mesógenos ferroelétricos.

### 3. OBJETIVOS

Sistemas moleculares contendo a unidade *tolano* (difenilacetileno) são potenciais candidatos à geração de mesomorfismo, principalmente por fatores anisotrópicos de polarizabilidade e de forma. Além disso, os compostos formados podem ainda, se adequadamente planejados, apresentar interessantes propriedades ópticas não lineares (NLO). Essas expectativas, considerando-se o fato de não haver muitos relatos nessa área, incentivam viabilizar um estudo detalhado quanto a síntese e caracterização mesomórfica de cristais líquidos calamíticos contendo a unidade *tolano*. Busca-se, nesse trabalho, sintetizar materiais que possuam comportamento mesomórfico estável, em especial contendo a mesofase  $S_C^*$  *ferroelétrica*.

Numa primeira aproximação pretende-se sintetizar tolanobenzoatos e *m*-nitrotolanobenzoatos quirais derivados do (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol. Dessa forma o efeito produzido na distribuição eletrônica do núcleo mesogênico, causado por um substituinte com grande momento de dipolo, como o nitro, poderá ser avaliado.

O segundo grande objetivo do presente trabalho é oportunizar, através de manipulações sintéticas adequadas, a utilização da (-)-mentona como unidade quiral na obtenção de cristais líquidos opticamente ativos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para efeitos de simplificação dividiu-se a presente seção em duas partes:

4.1. Tolanobenzoatos e *m*-nitro tolanobenzoatos derivados do (*S*)-(-)-2-Metilbutanol

4.2. Tolano derivado da (-)-mentona

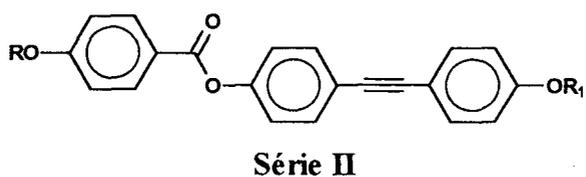
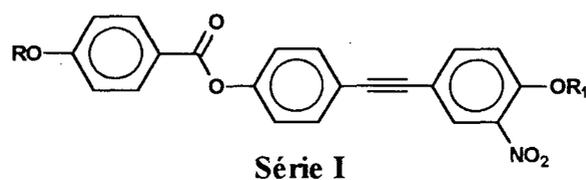
Essa divisão é arbitrária e não implica perda de conexão entre as partes.

### 4.1 Tolanobenzoatos e *m*-nitro tolanobenzoatos derivados do (*S*)-(-)-2-metilbutanol

A subestrutura *acetileno* aumenta o comprimento da molécula de cristal líquido e, portanto, muda a estabilidade térmica das mesofases. Por outro, lado a introdução de um substituinte *nitro*, com seu grande momento de dipolo e poder elétron-atraente, na posição meta à unidade acetileno oferece uma maneira de mudar drasticamente a distribuição eletrônica no centro aromático.

#### 4.1.1 Síntese

Baseados nas considerações acima registra-se o desenho, síntese e comportamento mesomórfico de alguns *m*-nitrotolanobenzoatos e tolanobenzoatos quirais derivados do (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol. Os compostos investigados são membros das séries [4'-(4''-*n*-alcoxibeoiloxi)]-4-substituídos-3-nitrotolanos (**I<sub>a-d</sub>**) e [4'-(4''-*n*-alcoxibeoiloxi)]-4-substituídos-tolanos (**II<sub>a-c</sub>**), com os seguintes substituintes : (*S*)-2-metil-1-butil e *n*-alquil. A estrutura geral de cada série é mostrada abaixo:

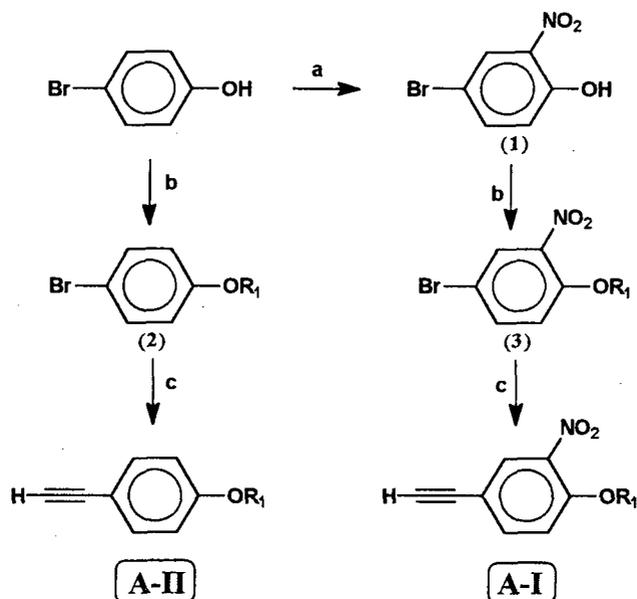


onde

$R_1 = (S)$ -2-Metil-1-butil,  $n$ -Alquil

$R = n$ -Alquil

A síntese dos compostos alvo foi executada de acordo com métodos padrões e está delineada nos esquemas sintéticos 3 e 4.



a.  $\text{HNO}_3/\text{HOAc}$ , t.a.; b.  $\text{RBr}$  ou  $\text{R}^*\text{OTs}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , butanona;  
c. i. 2-metil-3-butin-2-ol,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ; ii.  $\text{NaOH}$ , tolueno

Esquema 3: Rota sintética adotada para os fragmentos A-I e A-II.

A síntese iniciou com o *p*-bromofenol, que foi nitrado com HNO<sub>3</sub>/HOAc à temperatura ambiente (~20°C) para fornecer o correspondente 4-bromo-2-nitrofenol (**1**). Porém, quando a temperatura foi alterada, levando a solução a refluxo suave (~70°C), o único produto isolado foi 4-bromo-2,6-dinitrofenol. A reação de nitração com *p*-bromo-*n*-alcóxibenzeno levou ao regioisômero desejado, mas em baixo rendimento.

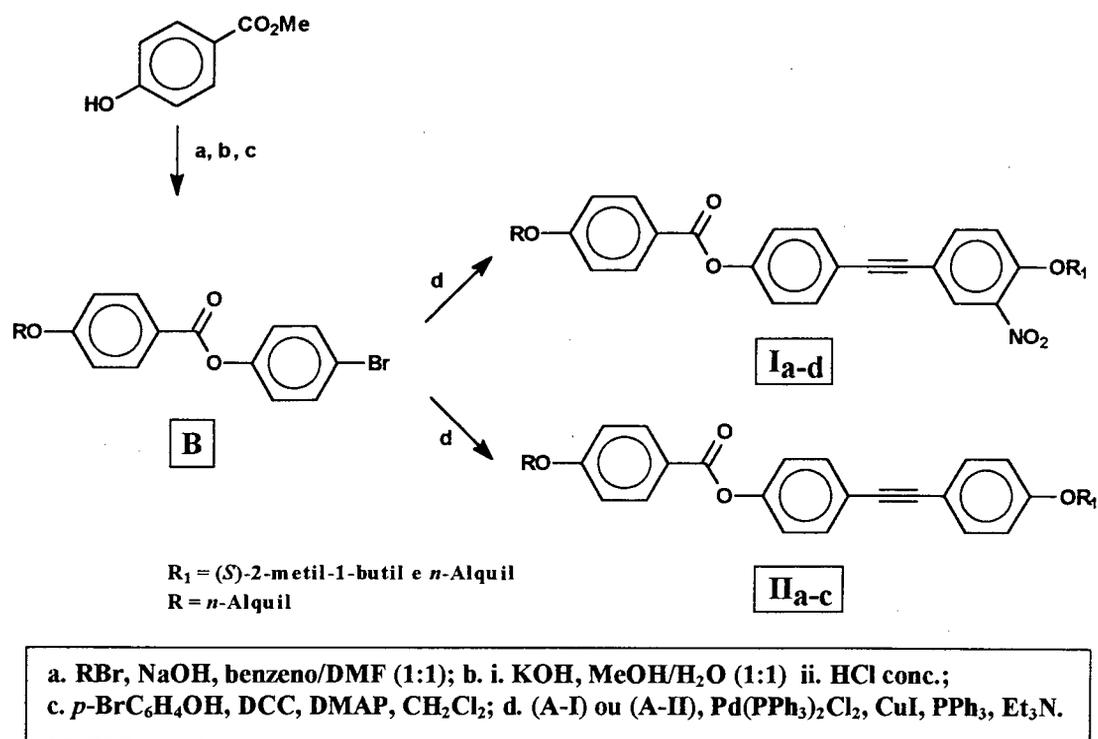
O composto quiral, (*S*)-(-)-2-metil-1-butiltosilato, foi preparado por interconversão de grupo funcional do (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol no derivado tosilado em 89% e pureza óptica  $[\alpha]_D^{20} = -3,59$  (puro) Lit.<sup>54</sup>: +3,47 (puro). A reação de alquilação foi conduzida com os alquilantes quirais e não-quirais usando butanona/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fornecendo os compostos isolados (**2**) e (**3**) em 90-95% de rendimento. Os intermediários chaves (**A-I**) e (**A-II**) foram sintetizados via acoplamento cruzado catalizado por paládio (acoplamento de Sonogashira)<sup>29,30</sup> entre o 2-metil-3-butin-2-ol e os quirais/não quirais 4-substituídos-1-bromo-3-nitrobenzeno ou 4-substituído-1-bromobenzeno; seguido por desproteção do alquinoxil aromático produzindo, assim, 4-etinil-2-nitro-*n*-alcoxibenzeno (**A-I**) e 4-etinil-*n*-alcoxibenzeno (**A-II**) em 40-75% de rendimento.

Os detalhes mecanísticos do acoplamento de Sonogashira são um tanto obscuros. O mecanismo mais aceito para o processo é o apresentado na revisão de Rusanov, Khotina e Begretov<sup>31</sup>. Esse processo foi estudado em maiores detalhes usando a formação de diarilacetilenos como exemplo, e é mostrado na FIG. 18.



utilizados continham o grupo nitro a reação de acoplamento processou-se mais rapidamente (~5-6h) do que com substratos similares sem o grupo nitro (~29h). O isolamento desses compostos é um tanto tedioso pois, como registrado na literatura<sup>23,31</sup>, o acoplamento de Sonogashira leva à formação de diversos produtos laterais em pequena proporção, que varia com as condições de reação utilizadas. Os rendimentos dessa reação não são bem reprodutíveis como informado<sup>18,33</sup>, mesmo quando utilizou-se as condições descritas por Thorand e colaboradores<sup>34</sup>, onde THF é o solvente da reação. Existem outros métodos alternativos para a etinilação de haletos de arila. Destacam-se a desbromação de  $\beta,\beta$ -dibromoestirenos, descrita por Corey e Fuchs<sup>35</sup>, e a utilização de técnicas de metalação para preparar cloretos de alquinilzinco<sup>23</sup>. A indisponibilidade de alguns reagentes associado ao custo elevado e longo prazo de entrega inviabilizou o emprego de tais técnicas nas sínteses.

Com as moléculas (A-I) e (A-II) em mãos, iniciou-se a síntese da estrutura química (B), ESQ. 4.



Esquema 4. Rota sintética adotada para os fragmentos (B) e os compostos finais I<sub>a-d</sub> e II<sub>a-c</sub>.

Alquilação com brometos de alquila do *p*-hidroxibenzoato de metila seguida de hidrólise forneceu os ácidos *p*-*n*-alcoxibenzóicos (65-80%)<sup>36a</sup>. Esterificação usando dicicloexilcarbodiimida (DCC) como agente desidratante, *N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalisador e *p*-bromofenol forneceu as moléculas desejadas, 4'-bromofenil-4-*n*-alcoxibenzoatos (B) em 70-95% de rendimento<sup>36b</sup>. Essa síntese convergente terminou com um segundo acoplamento cruzado catalisado por paládio entre (A) e (B) produzindo, assim, os compostos desejados, [4'-(4''-alcoxibenzoiloxi)]-4-substituído-3-nitrotolanos (I) e [4'-(4''-alcoxibenzoiloxi)]-4-substituído tolanos (II), em 40-60% de rendimento.

### 4.1.2 Comportamento de fase dos compostos das séries I e II

As propriedades mesomórficas foram estudadas por microscopia óptica de luz polarizada e medidas de DSC.

A seqüência de fases e as correspondentes temperaturas de transição para os compostos das séries I e II são mostradas nas tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2: Temperaturas de transição de fase<sup>a</sup> (°C) e variação de entalpia na passagem para o isotrópico ( $\Delta H_{iso}$ )<sup>b</sup>, em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para os compostos da série I.

Entrada	R	R <sub>1</sub>	K	S <sub>A</sub>	S <sub>B</sub>	S <sub>C</sub>	N	I
Ia	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	•	67,0		• 112,0	• 161,0	•
							[0,28]	
Ib	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	•	66,0		• 87,0	• 137,0	•
Ic	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sup>*</sup> <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	•	71,0	• 98,5		• 127,0	•
Id	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sup>*</sup> <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	•	48,0	• 133,5			•
					[0,34]			

a) K=cristal, S<sub>A</sub>, S<sub>B</sub> e S<sub>C</sub>= fases esmétricas A, B e C respectivamente, N=fase nemática, I=líquido isotrópico

b) Valores escritos entre colchetes. Obtidos por medidas de DSC.

As temperaturas de transição entre os homólogos da série I (TAB. 2) é dependente do comprimento da cadeia alquílica. A fase S<sub>C</sub> aparece quando R<sub>1</sub> tem n=7 (entrada I<sub>a</sub>) e n=8 carbonos (entrada I<sub>b</sub>). Ainda em relação aos compostos I<sub>a</sub> e I<sub>b</sub>, foi observado, também, uma redução na faixa da mesofase S<sub>C</sub> quando a cadeia alquílica R<sub>1</sub> foi alongada, de n=7 para n=8 átomos de carbono. Porém, a faixa nemática permaneceu praticamente inalterada, apesar da redução na estabilidade térmica<sup>a</sup> da mesma. Os

<sup>a</sup> Entede-se por estabilidade térmica como a mais alta temperatura alcançada na mesofase.

mesógenos ( $I_{c-d}$ ) com cadeia alquílica quiral não exibiram mesofase  $S_C^*$ , porém apresentaram mesofase  $S_A^*$ . A fase nemática ( $N/N^*$ ) apareceu para os compostos  $I_{a-c}$  e não esteve presente no composto  $I_d$ . Uma comparação entre  $I_c$  e  $I_d$  é válida. Desta comparação nota-se que um aumento na cadeia alquílica  $R$  ( $n=7$  para  $n=10$  carbonos) provocou um sensível aumento na faixa da mesofase  $S_A$  em detrimento à fase  $N^*$ . Esse comportamento está de acordo com o esperado, visto que cadeias alquil ou alcóxi longas favorecem o comportamento esmetogênico.

A TAB. 3 mostra as transições térmicas da série  $II$ . Em ambos os compostos  $II_a$  e  $II_b$ , fases esméticas C e A enantiotrópicas foram observadas com faixa de temperatura e estabilidade térmica praticamente as mesmas. Ainda, observou-se para ambos uma mesofase  $S_B$  monotrópica (observável somente no resfriamento do líquido isotrópico). O composto  $II_c$  não apresentou mesofase ferroelétrica  $S_C^*$  e sim somente  $S_A^*$ .

Tabela 3: Temperaturas de transição de fase<sup>a,b</sup> (°C) e variação de entalpia na passagem para o isotrópico ( $\Delta H_{iso}$ )<sup>c</sup>, em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para os compostos da série  $II$ .

Entrada	R	R <sub>1</sub>	K	S <sub>A</sub>	S <sub>B</sub>	S <sub>C</sub>	N	I
II <sub>a</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	• 88,5		• (79,5)	• 112	• 199,0	•
II <sub>b</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	• 85,5		• (81,0)	• 114	• 199,5 [0,55]	•
II <sub>c</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> *	• 104,0				• 180,0 [0,79]	•

- a) K=cristal, S<sub>A</sub>, S<sub>B</sub> e S<sub>C</sub>= fases esméticas A, B e C respectivamente, N=fase nemática, I=líquido isotrópico.  
 b) Valores entre parênteses indicam transições observadas somente no resfriamento do líquido isotrópico (transição monotrópica).  
 c) Valores escritos entre colchetes. Obtidos por medidas de DSC.

Das tabelas 2 e 3, pode-se notar que os compostos da série I mostraram fases enantiotrópicas e os da série II tanto fases monotrópicas como enantiotrópicas. Além disso, os homólogos com grupo nitro mostraram sensível decréscimo nos pontos de fusão e clareamento quando comparados com os homólogos sem o grupo nitro. A faixa de temperatura das mesofases aumentou para a série homóloga sem o grupo nitro. Por exemplo,  $\Delta T_{N-Sc}$  é 49°C para **I<sub>a</sub>** enquanto que  $\Delta T_{N-Sc}$  é de 87,5°C para **II<sub>a</sub>**. Os pontos de clareamento (pc= transição *N*\*/*N*-isotrópico) dos compostos da série I foram entre 38-46°C inferiores quando comparados com seus homólogos da série II. Dessa forma, ficou evidenciado que as transições térmicas são drasticamente modificadas quando um grupo nitro está conectado lateralmente ao anel aromático.

A inexistência de mesofase  $S_C^*$ , nos compostos quirais, parece estar ligada ao terminal flexível muito curto conferido pelo (*S*)-2-metilbutanol, visto que todos os demais compostos com cadeia alquílica linear apresentaram mesofase  $S_C$ .

A presença do grupo nitro na posição *meta* à unidade acetileno mudou significativamente a fase líquido-cristalina e suas temperaturas. De acordo com Osman<sup>39</sup>, o volume de van der Waals de um substituinte conectado lateralmente ao núcleo rígido é, usualmente, um fator mais importante para o comportamento líquido-cristalino que interações dipolares. O decréscimo nas temperaturas de fusão e de clareamento na série I estão, provavelmente, associados com o efeito estérico que o grupo nitro enxerta no empacotamento da mesofase ou do cristal. O volume de van der Waals do substituinte lateral quebra o alinhamento molecular macroscópico das moléculas em forma de bastão. O forte momento de dipolo conferido à molécula não é suficiente para manter o empacotamento no cristal ou na mesofase.

#### 4.1.3 Análise dos cristais líquidos por microscopia óptica de luz polarizada

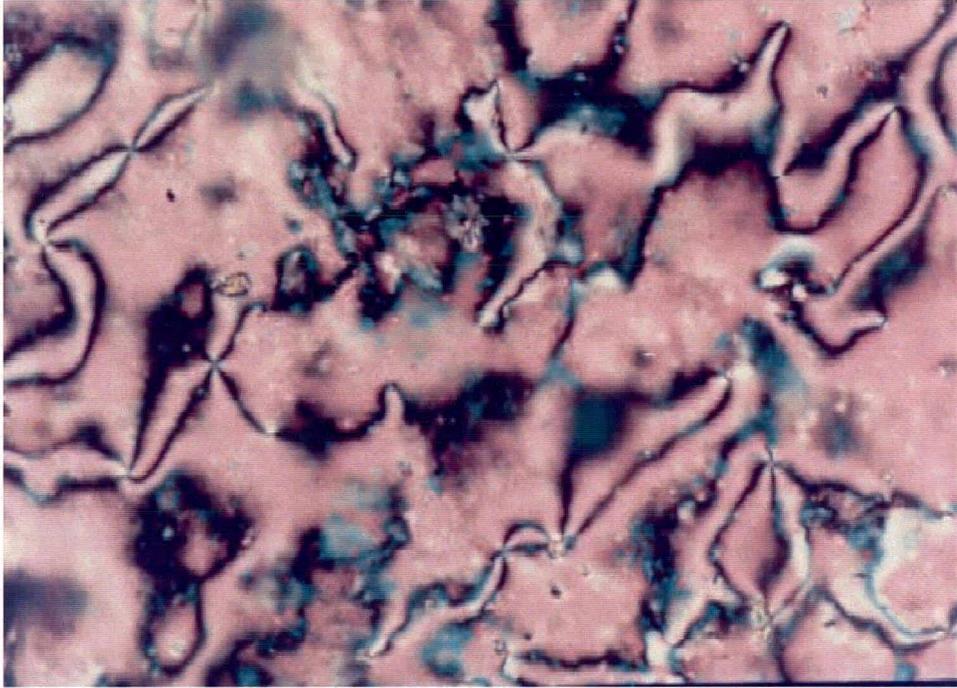
Quando um material é colocado entre polarizadores cruzados duas situações distintas podem ocorrer:

- a) se o material for isotrópico, como um líquido, a luz emergente do primeiro polarizador atravessará o material e terá seu percurso óptico modificado uniformemente (um único índice de refração). Dessa forma, a luz será extinta pelo analisador e o campo observado aparecerá escuro ao microscópio.
- b) se o material for anisotrópico, como um sólido, a luz emergente do primeiro polarizador será refratada com mais de um índice (birefringência). Assim, nem toda a luz será extinta no analisador, e o campo aparecerá colorido ao microscópio.

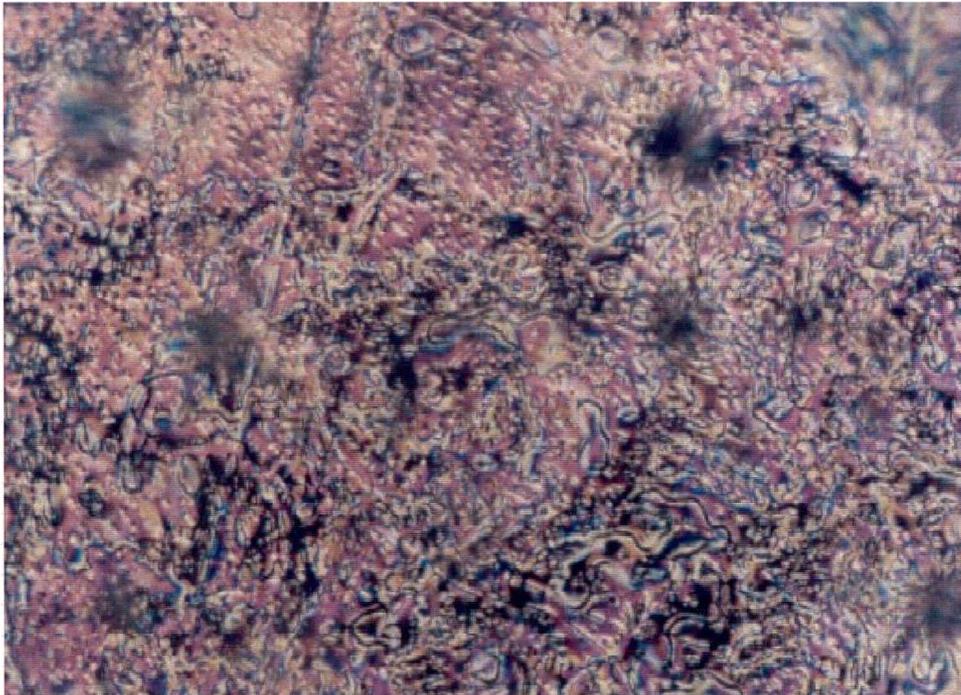
Talvez a birefringência seja a característica mais marcante dos cristais líquidos e com certeza comprova a natureza anisotrópica desses materiais.

A análise e identificação das mesofases via microscopia óptica de luz polarizada é de longe o método mais utilizado. Essa caracterização é feita por comparação das texturas observadas com as descritas na literatura. Essas texturas são produto direto da organização das moléculas no cristal líquido que por sua vez está relacionada com a orientação do diretor ( $\mathbf{n}$ ) e com as condições de contorno. Se uma análise com varredura de temperatura for realizada, várias texturas diferentes podem ser observadas, referentes a uma ou mais mesofases. Isso se deve ao fato da orientação do diretor estar ligada ao parâmetro de ordem ( $S$ ) do cristal líquido, que varia com a temperatura.

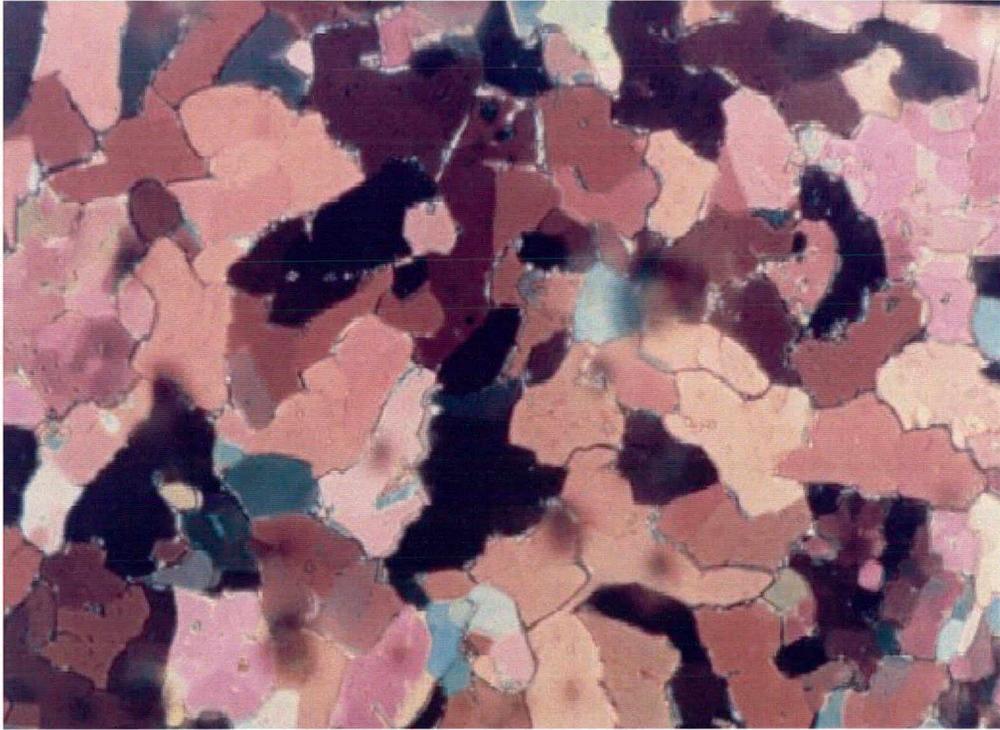
Nas fotomicrografias abaixo estão representadas as texturas das mesofases de alguns dos compostos finais, constituintes das séries I e II, obtidas via microscopia óptica de luz polarizada com varredura de temperatura. Logo a seguir, algumas texturas características são analisadas mais detalhadamente.



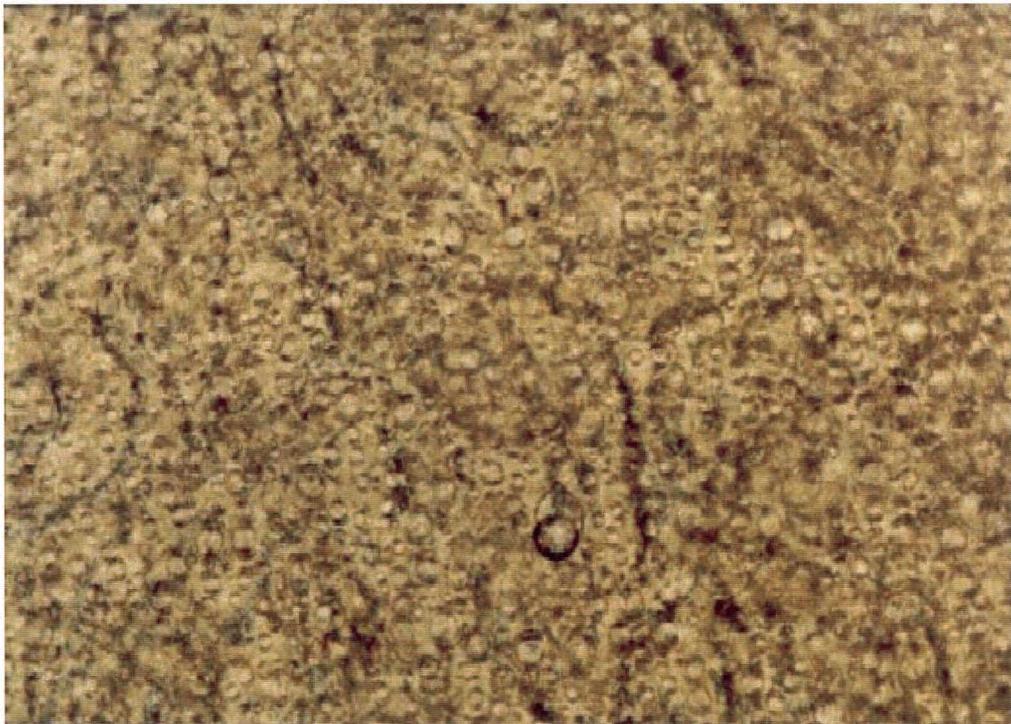
Fotomicrografia 1: Textura *Schlierem* da mesofase *N* do composto **II<sub>b</sub>**. T= 190°C (66x).



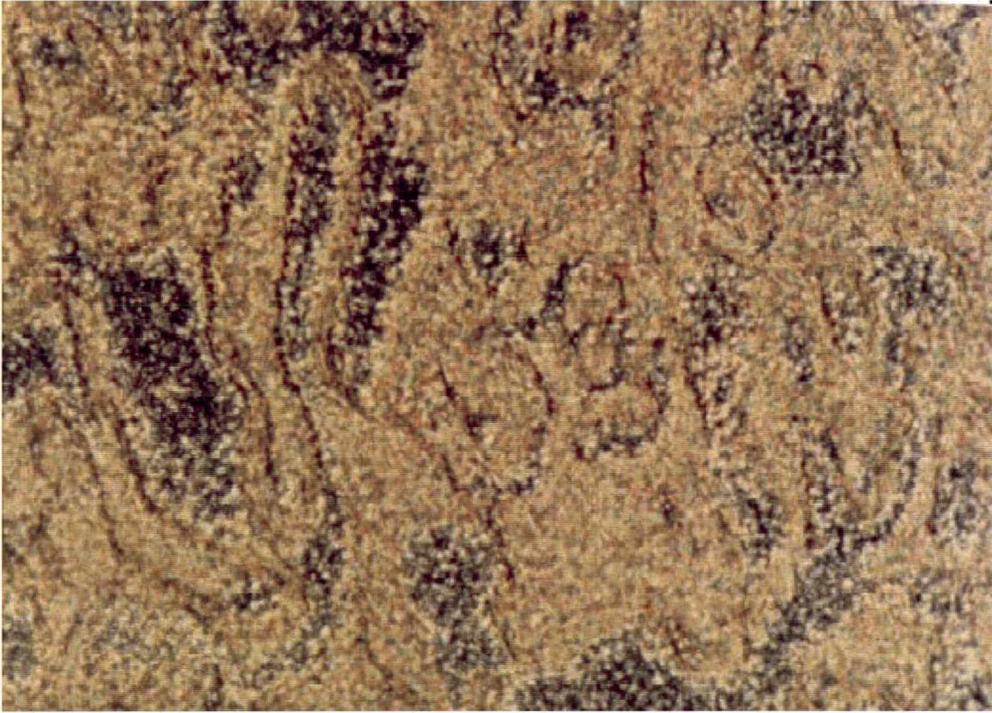
Fotomicrografia 2: Textura *Schlierem natural* da mesofase *S<sub>C</sub>* formada no resfriamento da fase *N* do composto **II<sub>b</sub>**. T= 112°C (66x).



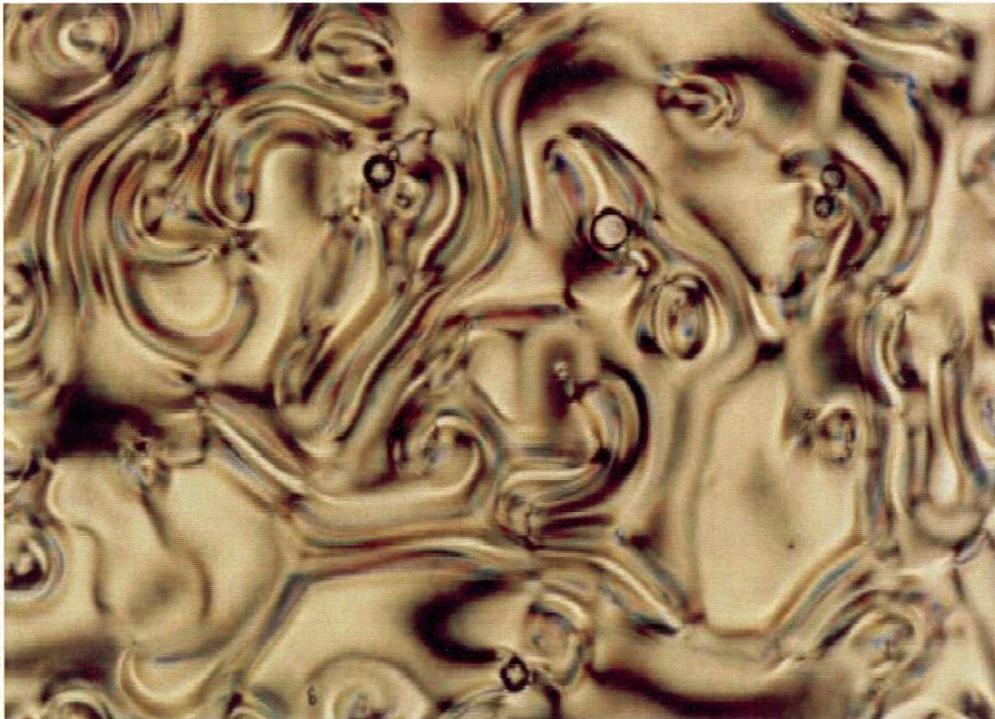
Fotomicrografia 3: Textura em *mosaico* da fase  $S_B$  do composto  $\text{II}_b$ .  $T = 79,5^\circ\text{C}$  (66x).



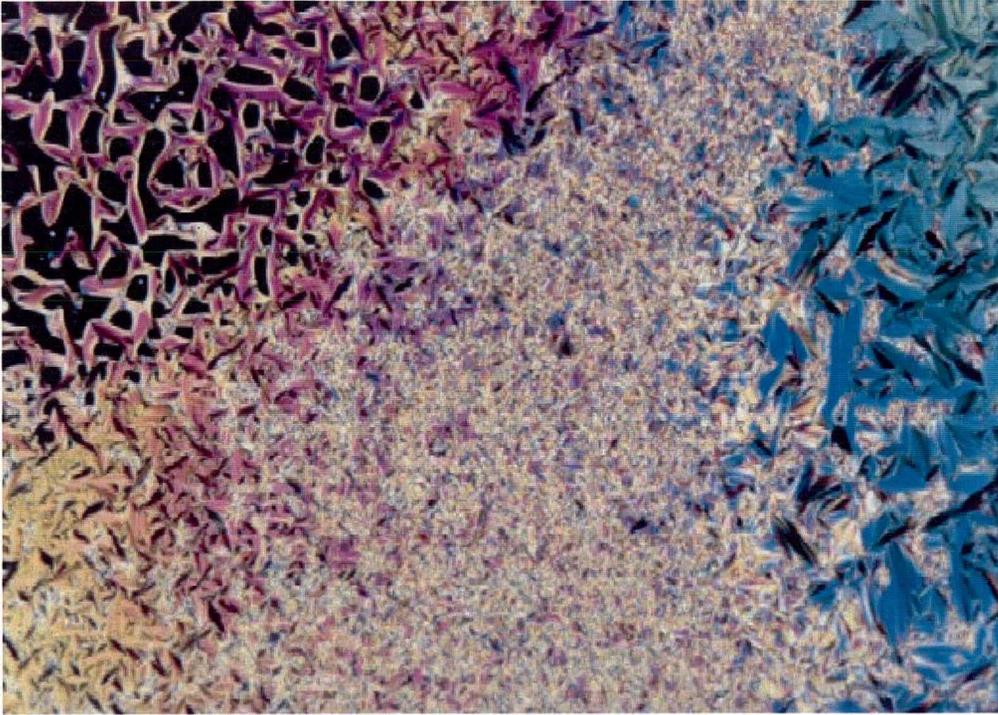
Fotomicrografia 4: Textura em *gotículas* da mesofase  $N$  do composto  $\text{I}_b$ .  $T = 137^\circ\text{C}$  (66x).



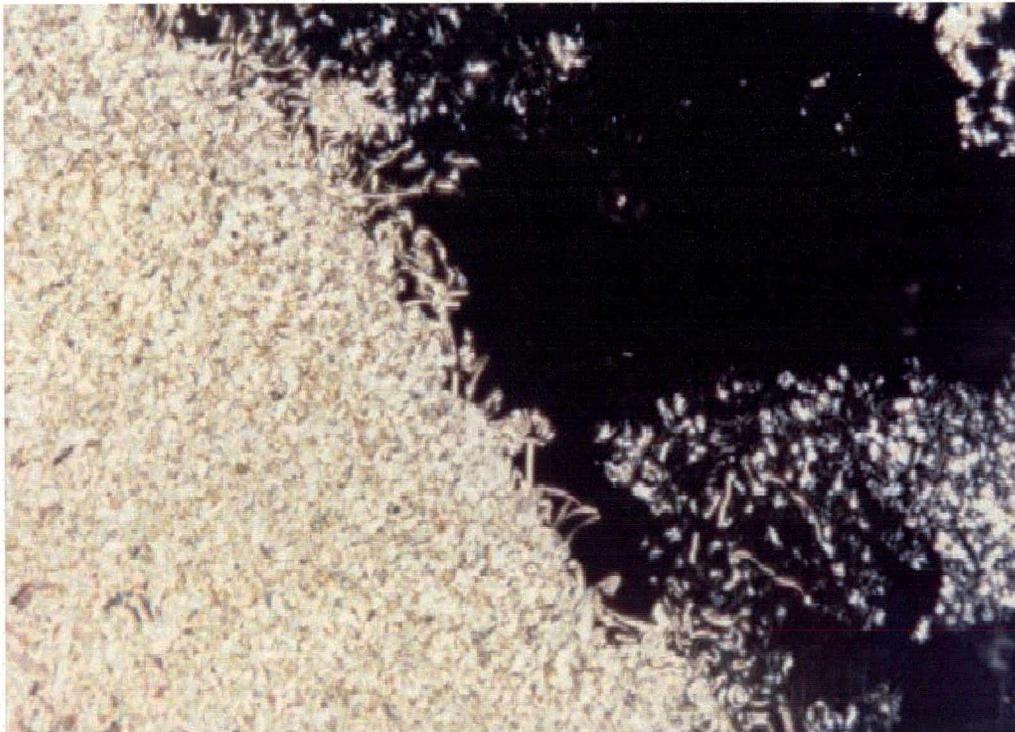
Fotomicrografia 5: Textura *Schlierem borrada* da fase S<sub>C</sub> do composto I<sub>b</sub>. T= 87°C (66x).



Fotomicrografia 6: Textura *Schlierem* da fase N\* do composto I<sub>c</sub>. T= 127°C (66x).



Fotomicrografia 7: Na região superior esquerda a fase  $S_A^*$  do composto **Id** separa-se do líquido isotrópico (região escura) na forma de *bastonêtes*. Do centro para a direita os *bastonêtes* coalescem formando a textura *focal cônica em leque* com os cones fortemente reduzidos.  $T = 127,7^\circ\text{C}$  (33x).



Fotomicrografia 8: Mudança da textura da fase  $S_A^*$  de *focal cônica em leque* para a textura homeotrópica (pseudoisotrópica), região escura; composto **Id**.  $T = 109,7^\circ\text{C}$  (33x).

Na fotomicrografia 1 é apresentada uma textura *Schlierem*. A característica mais marcante nessa textura são as regiões escuras contrastando com o fundo colorido. Essas regiões representam defeitos na ordem do cristal líquido e são determinadas por uma mudança abrupta na orientação do eixo diretor ( $\mathbf{n}$ ). Na textura *Schlierem* mostrada existem dois tipos de defeitos: *ponto de singularidade* e *linhas de desclinação*<sup>a</sup>. Observa-se, na foto, que as regiões escuras originam-se de um ponto comum. Esse ponto é um ponto de singularidade e as regiões escuras são as linhas de desclinação. Esses defeitos aparecem escuros pois justamente nessas regiões o eixo diretor é normal à superfície que contém a amostra.

Uma textura em forma de *mosaico*, para a fase  $S_B$ , é mostrada na fotomicrografia 3. Uma possibilidade, sugerida por Demus<sup>37</sup>, para o surgimento de tal textura é que os planos das camadas não estão paralelos à superfície, tal que a textura observada é birefringente. Observe a FIG. 19.

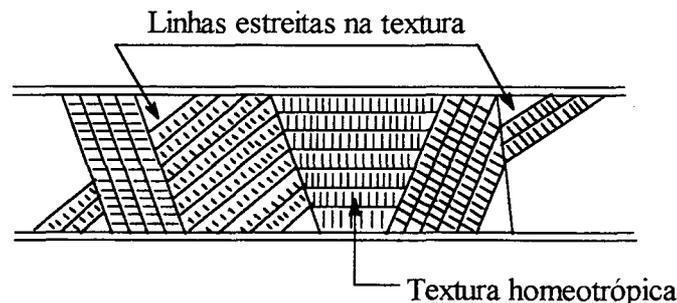


Figura 19: Possível arranjo para a textura em mosaico da fase  $SmB$ .

Nessa figura, exceto na área homeotrópica, os planos das camadas ou os planos e o diretor de cada camada estão inclinados em algum ângulo arbitrário em relação à superfície. Através desse modelo as estreitas linhas escuras que formam o mosaico seriam originadas da junção entre as camadas de diferentes inclinações<sup>38</sup>.

<sup>a</sup> Esse nome deriva do fato que a linha representa uma descontinuidade na inclinação do diretor ( $\mathbf{n}$ ).

Outra ilustração que merece ser ressaltada corresponde à fotomicrografia 7. Durante o resfriamento do líquido isotrópico formaram-se *bastonêtes*. Estes por sua vez coalesceram construindo, assim, uma textura muito característica denominada *focal cônica em leque*. Essa textura contém descontinuidades ópticas visíveis e que aparecem como linhas escuras na forma de elipses e hipérbolas. Cada elipse está associada com uma hipérbole e o par de linhas está relacionado com um par focal-cônico. Tais pares de linhas focal-cônicas são uma consequência direta do arranjo particular concêntrico de camadas equidistantes<sup>37</sup>.

Os cones apresentados na fotomicrografia 7 não são iguais aos ideais, FIG. 20(a), e sim fortemente reduzidos como na FIG. 20(b). Cones perfeitos são raramente observados de forma que a deformação *focal cônica* observada é bastante comum.

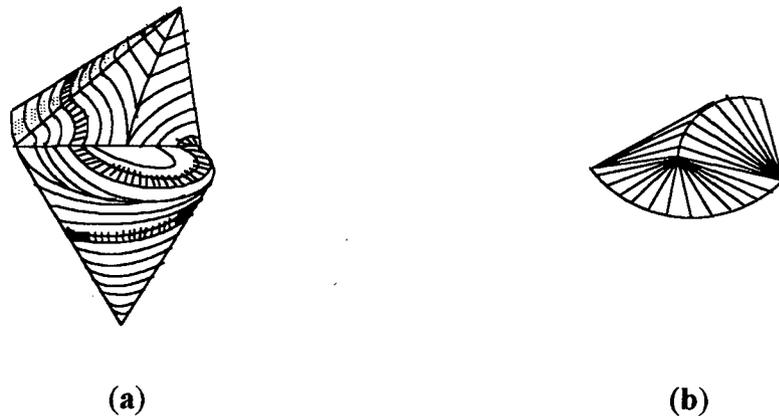


Figura 20: (a) Domínio *focal cônico* e seções através do domínio para o caso de uma elipse e uma hipérbole. (b) Domínio com cones fortemente reduzidos, um dos quatro tipo de deformações *focal cônicas*.

## 4.2. Tolano quiral derivado da (-)-mentona

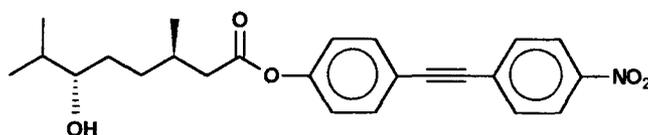
Um dos requisitos básicos para a obtenção de mesofases ferroelétricas é a presença de quiralidade. Essa pode ser obtida, basicamente, de duas formas: via síntese de um mesógeno quiral ou induzindo a quiralidade através da adição de um dopante quiral a um ou mais cristais líquidos que contenham mesofases inclinadas adequadas. O interesse dessa pesquisa é a construção de mesógenos quirais. Principalmente porque a síntese, via de regra, leva a intermediários opticamente ativos que abrem a possibilidade de aplicações em outras áreas, como fármacos, feromônios, agroquímicos.

Com relação à síntese de cristais líquidos ferroelétricos, há uma tendência geral de modificar a estrutura do núcleo mesogênico e agregar a ela, via ligação química, moléculas com quiralidade definida. Porém, os compostos quirais utilizados tem se restringido, nos últimos anos, a álcoois, como o (*S*)-(-)-2-metilbutanol e (*S*)-(-)-2-metiloctanol ou ésteres como (*S*)-(-)-lactato de etila. Assim, é proposto o emprego da (-)-mentona como fonte de quiralidade na preparação de cristais líquidos ferroelétricos contendo a unidade tolano.

A (-)-mentona foi escolhida por diversas razões: disponibilidade, baixo custo, pureza óptica adequada, dois centros de quiralidade definida e cadeia hidrocarbônica extensa.

### 4.2.1. Síntese

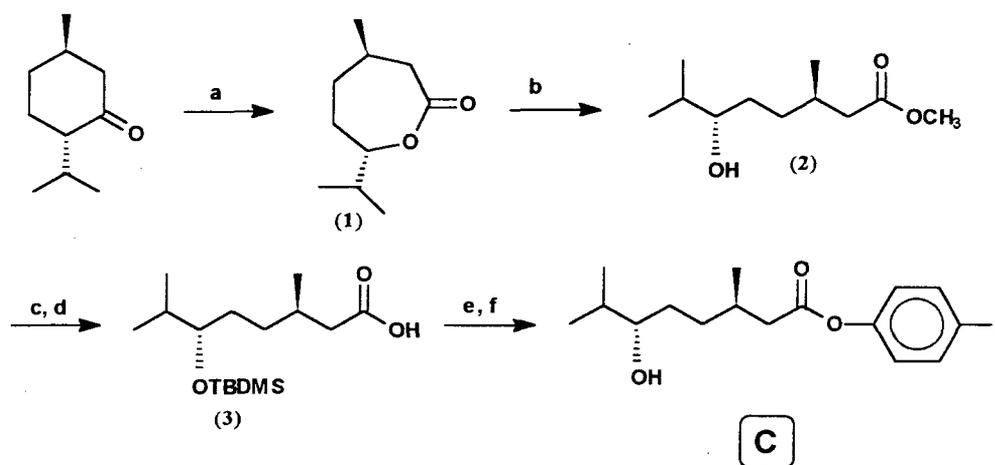
Baseados nas considerações acima planejou-se o seguinte tolano quiral derivado da (-)-mentona:



A-III

Esse composto foi estrategicamente desenhado não só para apresentar comportamento líquido-cristalino mas também possui os requisitos básicos, citados anteriormente (pag. 31), de um cromóforo **NLO** ativo.

As rotas adotadas para a síntese do composto alvo são descritas nos esquemas sintéticos 5 e 6.



a. Baeyer-Villiger (veja tabela 4); b. MeOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.; c. TBDMSCl, imidazol, DMF; d. KOH, MeOH/H<sub>2</sub>O; e. DCC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *p*-iodofenol; f. HF/CH<sub>3</sub>CN.

Esquema 5: Rota sintética adotada para o fragmento C do composto alvo **A-III**.

A síntese iniciou com a expansão do anel da (-)-mentona por inserção de oxigênio através da reação de Baeyer-Villiger. Rotineiramente essa reação é relatada apresentando bons a ótimos rendimentos<sup>40-45</sup>. Porém, na quase totalidade dos casos a escala de reação é micro ou semi-micro. Pela rota proposta, em particular, a escala de síntese deveria ser preparativa, pois tratava-se do primeiro intermediário. Dessa forma, somado à pouca disponibilidade de perácidos orgânicos, fez-se necessário uma otimização das condições da reação de Baeyer-Villiger para a oxidação da (-)-mentona.

Os resultados obtidos, nessa otimização, estão sumarizados na TAB.4

Tabela 4: Resultados do rearranjo de Baeyer-Villiger da (-)-Mentona.

Perácido	Tempo (h)	Temp (°C)	Conversão <sup>a</sup>	Rend (%)	Mat partida recup (%)
MCPBA <sup>b</sup>	66,5	25	Incompleta	32	41
MMPP <sup>c</sup>	96,0	25	Incompleta	70	13
MCPBA/CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	7,5	25	Completa	90	-

a) Reação acompanhada por TLC eluindo com hexanos/acetato de etila (7:3).

b) MCPBA = ácido *m*-cloroperbenzóico.

c) MMPP = monoperoxifalato de magnésio hexa-hidratado.

Dos oxidantes utilizados o menos eficiente foi o MCPBA, apesar do prolongado tempo de reação (66,5h) a conversão foi bastante baixa. Um resultado bem melhor foi obtido utilizando MMPP, um perácido relativamente novo, e que tem sido utilizado como alternativa ao MCPBA. Suas maiores vantagens residem no seu preço e segurança na manipulação e transporte. O emprego do MMPP, como agente oxidante, é relativamente recente mas, uma revisão já foi publicada<sup>46</sup> e rearranjos de Baeyer-Villiger têm sido feitos<sup>46-49</sup>. Conversão completa só foi verificada quando a combinação MCPBA/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H foi empregada. Essas condições modificadas de Baeyer-Villiger foram desenvolvidas por Chamberlin e Koch<sup>50</sup>.

Alguns aspectos mecanísticos da reação de Baeyer-Villiger merecem ser ressaltados. O mecanismo aceito consiste em dois passos e é generalizado na FIG.21, para o caso de uma cetona acíclica.

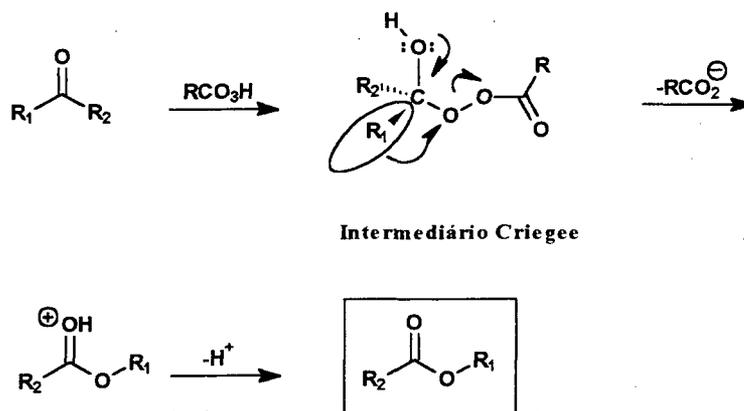


Figura 21: Mecanismo da reação de Baeyer-Villiger, para o caso de uma cetona acíclica.

A amplitude ou facilidade migratória dos grupos segue a ordem *t*-alquil>*s*-alquil>*n*-alquil>metil. Com cetonas cíclicas, os grupos mas altamente substituídos migram mais facilmente. Como em todos rearranjos intramoleculares, se o grupo migrante é quiral, como na (-)-mentona, a configuração é retida. A reação é, portanto, *regiosseletiva e estereoespecífica*<sup>51</sup>.

Estudos de RMN foram importantes na elucidação da estrutura da lactona da (-)-mentona e também para a confirmação da regiosseletividade da reação.

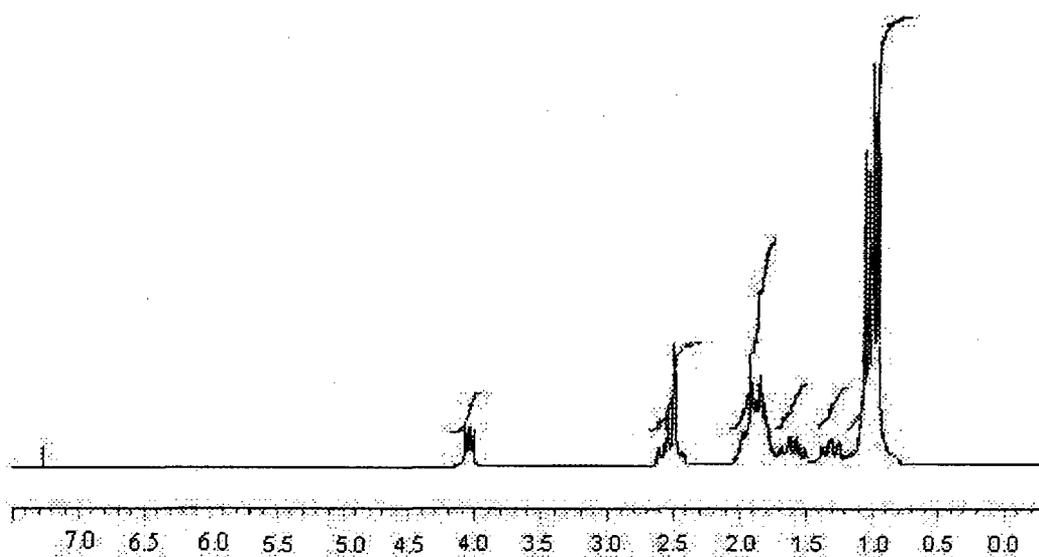
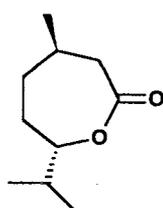
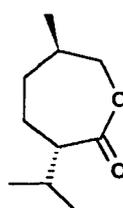


Figura 22: Espectro de RMN de hidrogênio (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) da lactona do ácido (-)-6-hidroxi-3,5-dimetiloctanóico.

O espectro de RMN de hidrogênio (FIG.22) mostrou-se bastante complexo, comum em sistemas sesquiterpênicos. No entanto dados importantes puderam ser extraídos. A princípio, poderiasse ter dois regioisômeros **LAC-1**, por migração do carbono metínico, e **LAC-2**, por migração do carbono metilênico.



LAC-1



LAC-2

Em caso de mistura de regioisômeros dois multipletos na região de 3,5-4,5ppm seriam esperados, correspondentes ao hidrogênio ou hidrogênios ligados ao carbono- $\alpha$  ao oxigênio. No entanto, inspeção do espectro, FIG.22, demonstra a existência de somente um multiplo referente a um único hidrogênio. Esse dado é suficiente para confirmar a regioespecificidade da reação, demonstrando que somente a LAC-1 foi formada. Outros sinais claros no espectro de RMN de hidrogênio são os três dubletos à 1,0ppm, referentes aos hidrogênios das três metilas, e o multiplo a 2,5ppm referente aos hidrogênios metilênicos  $\alpha$ -carbonila. Os demais hidrogênios foram melhor atribuídos pela técnica HETCOR (Heteronuclear Chemical Shift Correlation) associado com o espectro de RMN de carbono-DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), FIGs.23 e 24 respectivamente.

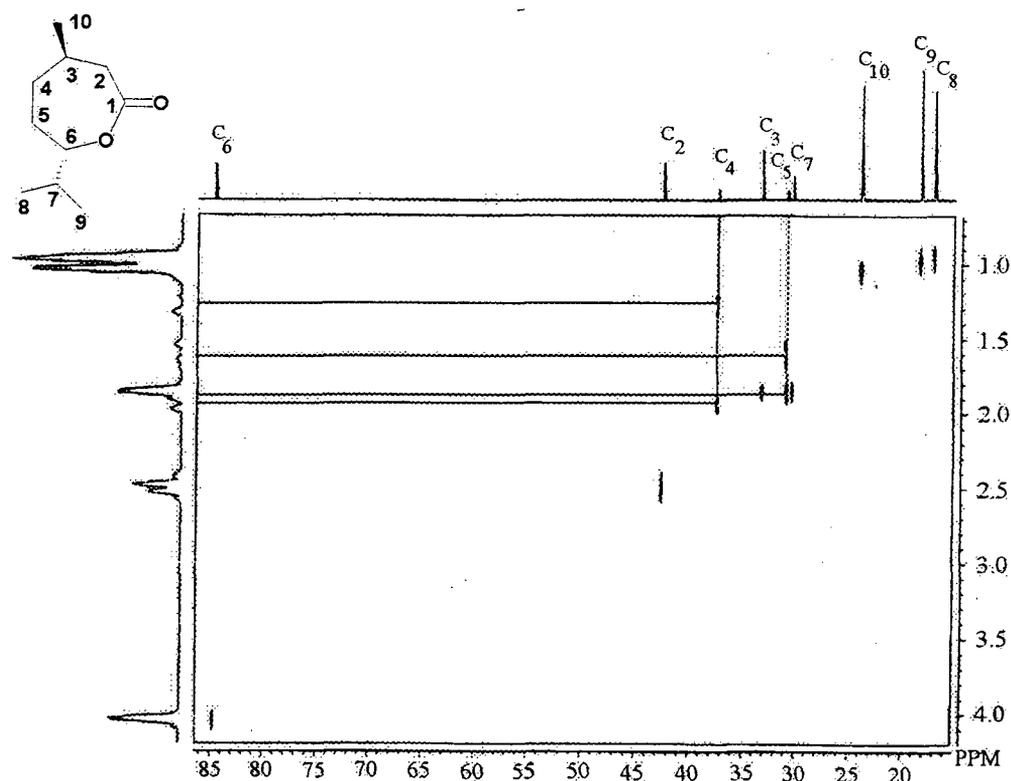


Figura 23: Espectro de RMN-HETCOR ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz) da lactona do ácido (-)-6-hidróxi-3,5-dimetiloctanóico.

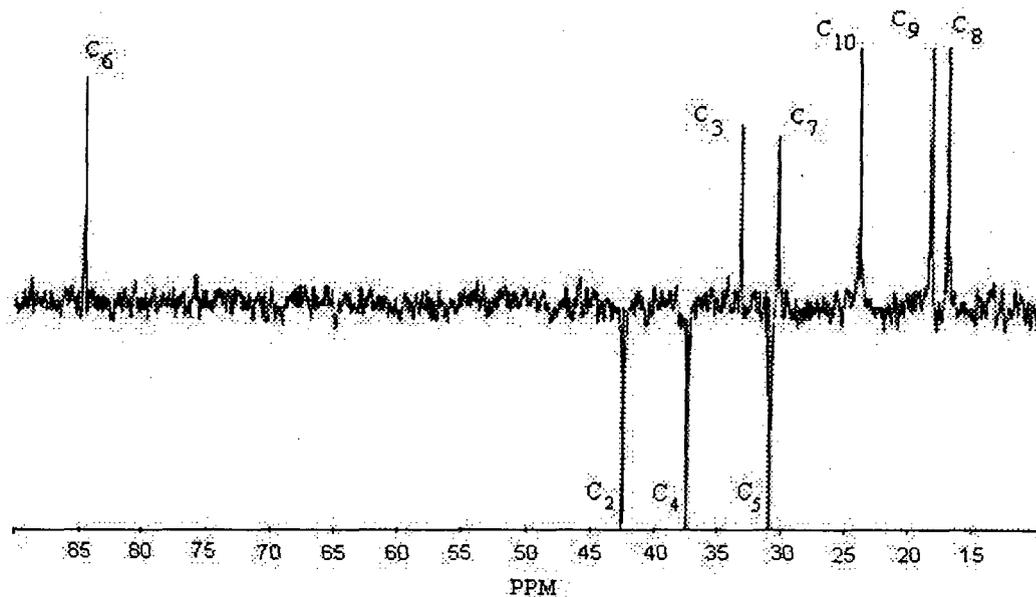


Figura 24: Espectro de RMN de carbono-DEPT ( $\text{CDCl}_3$ , 50MHz) da lactona do ácido (-)-6-hidróxi-3,5-dimetiloctanóico.

A disastereotopicidade dos hidrogênios ligados aos carbonos 4 e 5 foi bastante acentuada. Observando o espectro de HETCOR foi possível constatar que um dos hidrogênios do carbono 4 aparece como um multipletto a 1,3ppm enquanto que o outro figura em um deslocamento químico de 1,9ppm. Da mesma forma os hidrogênios do carbono 5 foram observados, como multipletos, a 1,6 e 1,9ppm respectivamente. Os demais hidrogênios metínicos dos carbonos 7 e 3 estão sobrepostos a 1,9ppm.

Adicionalmente foi possível resolver a estrutura por difração de raios-X. Uma representação ORTEP da estrutura é mostrada na FIG.25.

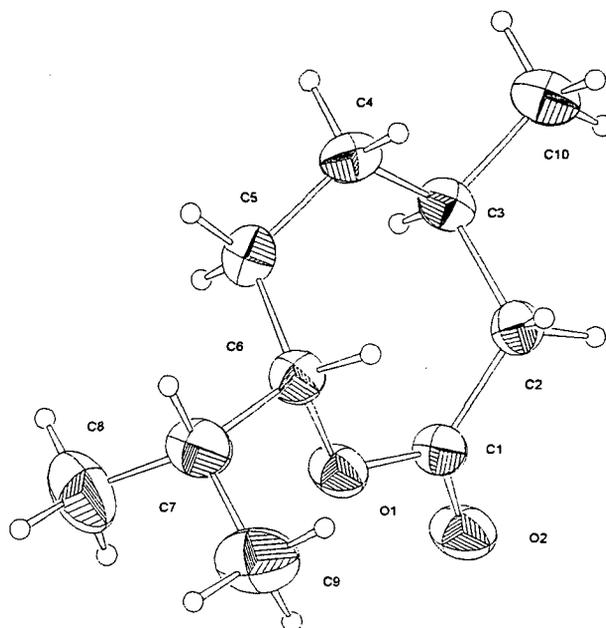


Figura 25: Representação ORTEP da lactona do ácido (-)-6-hidróxi-3,5-dimetiloctanóico.

#### Dados Cristalográficos:

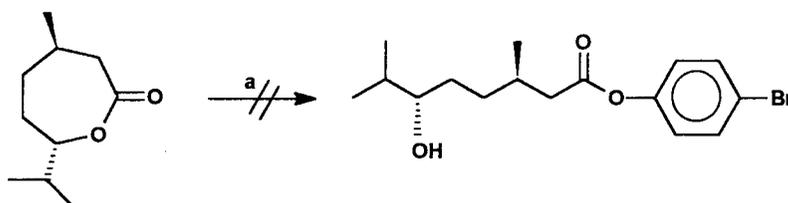
$C_{10}H_{18}O_2$ ,  $M = 170.14$ , ortorrômbico, grupo espacial  $P2(1)2(1)2(1)$  (no. 19),  $A = 9.632(2)$ ,  $b = 10.273(2)$ ,  $c = 10.527(2)$  Å,  $V = 1041.6(7)$  Å<sup>3</sup>, 1251 reflexões medidas, 1074 únicas, 888 com  $I \geq 2\sigma(I)$ , 110 parâmetros refinados. A estrutura foi refinada anisotropicamente com o programa SHELXL97 alcançando no refinamento final  $R1 = 4.1\%$  e  $wR2 = 10.06\%$ .

Apesar de tratar-se de uma molécula relativamente simples e conhecida, de acordo com as informações disponíveis, essa é a primeira vez que a lactona do ácido (-)-6-hidróxi-3,7-dimetiloctanóico tem a sua estrutura elucidada por difratometria de raios-X.

A rota sintética (ESQ.5) prosseguiu com a abertura da lactona (1) da (-)-mentona em MeOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para fornecer o correspondente ω-hidroximetil éster (2) em 83%. A hidroxila foi protegida com cloreto de *t*-butildimetilsilano de acordo com o procedimento de E.J.Corey<sup>52</sup> fornecendo o TBDMS-éter em 88% de rendimento.

Posterior hidrólise em KOH 2,9M e MeOH liberou o composto na forma do ácido protegido (3) (72%). Esterificação utilizando DCC/DMAP com *p*-iodofenol (73%), seguida por remoção do grupo protetor com HF/CH<sub>3</sub>CN<sup>53</sup> forneceu quantitativamente o fragmento C.

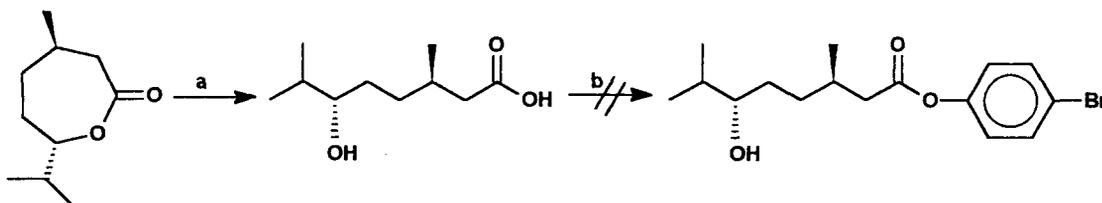
Algumas ponderações devem ser feitas quanto a síntese do fragmento C. Antes de ser adotada a rota sintética mostrada no ESQ. 5, outras alternativas foram testadas, no sentido de reduzir o número de etapas. A primeira delas foi a abertura da lactona da (-)-mentona diretamente com *p*-bromofenol.



a. *p*-bromofenol, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaH ou ainda PTSA ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Quando o *p*-bromo fenolato foi gerado por ação de NaH ou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, invariavelmente, os reagentes de partida foram recuperados. Elevação da temperatura da reação (60°C) provocou forte decomposição da lactona levando à formação de compostos voláteis não identificados. Abertura em meio ácido (PTSA ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) também não foi bem sucedida.

Outra alternativa testada é mostrada abaixo:

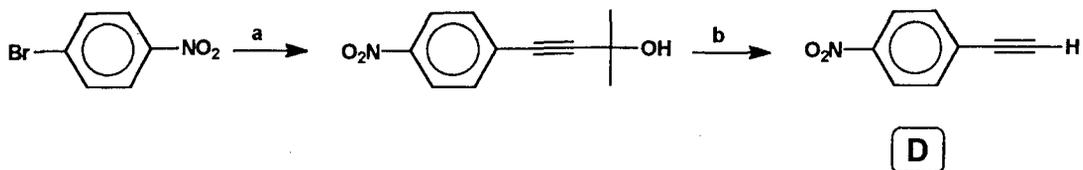


a. KOH, MeOH/H<sub>2</sub>O; b. DCC/DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *p*-bromofenol ou PTSA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *p*-bromofenol.

A abertura da lactona em meio básico ocorreu sem maiores problemas fornecendo o ω-hidroxiácido em **90%** de rendimento. Porém, todas as tentativas de esterificação foram frustradas. Inevitavelmente o ω-hidroxiácido ciclizou formando a lactona novamente. Isso demonstrou que o processo intramolecular é energeticamente favorecido. Dessa forma ficou clara a necessidade de proteger a hidroxila alcóolica *a priori*.

O primeiro grupo protetor utilizado foi o di-hidropirano (DHP). Infelizmente esse não foi o melhor pois o isolamento do ácido THP-protetido, via destilação, não foi possível. Durante o aquecimento o composto se comportou de duas formas: ou ciclizou novamente para a lactona eliminando o grupo THP ou térmolise do THP ocorreu, regenerando o ω-hidroxiácido.

A síntese do segundo fragmento do alvo sintético está descrita no esquema sintético 6.



a.  $\text{HC}\equiv\text{CCOH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ; b.  $\text{NaH}$ , Tolueno.

Esquema 6: Rota sintética adotada para o fragmento **D**.

Acomplamento de Sonogashira entre o 2-Metil-3-butin-2-ol e o *p*-nitrobromobenzeno, seguido por eliminação de acetona forneceu o correspondente arilacetileno *p*-substituído (**D**) em 49% de rendimento.

O composto alvo **A-III**, 4'-nitro-4-(6-hidróxi-3,7-dimetiloctanoiloxi)tolano, foi sintetizado via um segundo acoplamento de Sonogashira.

Infelizmente o composto obtido não apresentou comportamento mesomórfico. Algumas especulações podem ser feitas para explicar esse fato. Fatores anisotrópicos são, na maioria dos casos, os determinantes. A estrutura extremamente conjugada do sistema difenilacetilênico, grandemente acentuada pelo grupo nitro confere uma grande anisotropia de polarizabilidade, tornando a molécula adequada com respeito a formação do estado líquido-cristalino. Dessa maneira o fator que parece prevalecer é a reduzida anisotropia de forma (ou geométrica), esta determinada pela razão comprimento/largura da molécula. A ligação tripla ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), como grupo ponte, aumenta o comprimento do núcleo mesogênico. No entanto, isso não foi suficiente para atenuar o efeito do alargamento molecular produzido pelos dois grupos metila e o grupo hidroxila, do fragmento derivado da mentona. O núcleo mesogênico curto e as ramificações do

terminal flexível parecem atuar aditivamente reduzindo a anisotropia molecular e, conseqüentemente, inibindo a formação de mesofases.

O fato do composto alvo sintetizado não ter apresentado comportamento mesomórfico não inviabiliza a utilização da (-)-mentona como gerador de mesofases quirais. Acreditamos que núcleos rígidos mais extensos, tal como o tolanobenzoato das séries I e II, deva fornecer compostos com o comportamento esperado.

## 5. CONCLUSÕES

Duas séries homólogas de cristais líquidos quirais *m*-nitrotolanobenzoatos (Série I) e tolabenzoatos (Série II) foram sintetizadas via acoplamento cruzado catalizado por paládio (acoplamento de Sonogashira). Os compostos da série I apresentaram pontos de fusão e clareamento inferiores aos da série II. Porém, isso não alterou significativamente a faixa de temperatura esméctica. Disso conclui-se que um substituinte conectado lateralmente diminui as forças de atração no estado sólido diminuindo o ponto de fusão, mesmo assim as interações dipolares responsáveis pelo mesomorfismo ainda atuam satisfatoriamente devido ao grande momento de dipolo do grupo nitro. Nenhum dos compostos quirais apresentaram mesofases inclinadas. Supõem-se que o comprimento do grupo terminal quiral, (*S*)-2-metilbutil, não é suficiente para atenuar o efeito estérico enxertado pelo grupo metil do centro quiral. O acoplamento entre os momentos de dipolo dos grupos alcóxi e nitro, que favorecem as interações dipolares, não foi suficiente para compensar o efeito estérico que diminui a anisotropia molecular.

O composto (3*R*, 6*S*)-4'-nitro-4-(6-hidróxi-3,7-dimetiloctanoilxi)tolano derivado da (-)-mentona foi sintetizado. Porém, infelizmente esse composto não apresentou comportamento mesomórfico. Acreditamos que a estrutura do núcleo mesogênico escolhido não foi adequada. O núcleo tolano parece não ser suficientemente longo para compensar o alargamento molecular conferido pelos centros quirais do terminal flexível derivado da (-)-mentona. Esse resultado, porém não inviabiliza a utilização da (-)-mentona como precursor para cristais líquidos quirais. Acreditamos que núcleos mesogênicos mais longos, como tolanobenzoatos ou feniltolanos, devam produzir compostos com o comportamento líquido-cristalino esperado. Esforços nesse sentido

são válidos, visto que uma metodologia eficiente de manipulação e introdução do fragmento da (-)-mentona em núcleos mesogênicos foi desenvolvida.

## 6. SEÇÃO EXPERIMENTAL

Espectros de RMN foram obtidos com espectrômetros Varian-200 ( $^1\text{H}$ : 200MHz e  $^{13}\text{C}$ : 50MHz) ou Varian-300 ( $^1\text{H}$ : 300MHz e  $^{13}\text{C}$ : 75MHz) do IQ-UFRGS e Brücker AC 200 ( $^1\text{H}$ : 200MHz e  $^{13}\text{C}$ : 50MHz) do DQ-UFSC. Os deslocamentos químicos são dados em ppm (partes por milhão), usando como padrão interno o TMS (tetrametilsilano). Espectros de IV foram registrados em discos de KBr ou filmes utilizando-se os espectrômetros 3000 Galaxy Series (IQ-UFRGS) ou Perkin-Elmer 781 (DQ-UFSC). Análise elementar foi feita no analisador Perkin-Elmer 2400CHN (IQ-UFRGS). Rotações ópticas foram registradas em um polarímetro Perkin-Elmer 341 (IQ-UFRGS), utilizando a linha D do sódio.

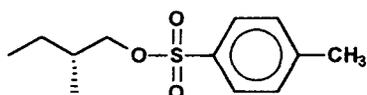
As transições térmicas e texturas mesomórficas foram determinadas utilizando-se um microscópio de luz polarizada Leitz Ortholux acoplado a uma placa de aquecimento controlado Mettler Toledo FP-82 e, também, utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura PL DSC (IQ-UFRGS). As fotomicrografias das texturas foram registradas em um microscópio óptico de luz polarizada Olympus BX50 acoplado a um sistema de aquecimento digital Mettler Toledo FP82HF e uma câmara fotográfica Olympus PM30 com espesímetro digital.

Dados de raios-X foram adquiridos em um difratômetro Nonius CAD-4.

Purificações por coluna cromatográfica foram feitas utilizando-se sílica gel 60 Merck 70-230 mesh. (*S*)-(-)-2-metil-1-butanol (~95%), (-)-mentona (~90%), 2-metil-3-butin-2-ol, *N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP), *p*-bromofenol, 4-bromo-1-nitrobenzeno, cloreto de paládio (II), iodeto de cobre (I), *N,N*-dícicloexilcarbodiimida (DCC), *p*-hidroxibenzoato de metila e trifetilfosfina foram adquiridos da empresa Aldrich Chemical e utilizados da forma que foram recebidos ou como especificado. Os

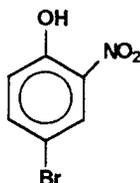
solventes foram tratados de acordo com os métodos tradicionais constantes na literatura especializada. Análises de cromatografia planar foram executadas em placas de alumínio Merck 60F-254 com 0,2mm de sílica gel.

### (S)-(-)-2-Metil-1-butiltoluenosulfonato



Cloreto de *p*-toluenosulfonila (0,20mol, 38g) foi adicionado em pequenas porções a uma solução de piridina seca (60ml) e (S)-(-)-2-metil-1-butanol (0,20mol, 17,6g) a 0°C. A solução foi agitada por 12h a 0°C. A mistura foi derramada sobre gelo-água (100g) e extraída com éter etílico (3x100mL). As fases orgânicas combinadas foram lavadas com HCl diluído (2x100mL) e água (100mL). A fase etérea foi seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Após filtração, o solvente foi evaporado em rotavapor e em bomba de alto vácuo por 3h (0,3mmHg) para produzir 43g (89%) de um óleo amarelo muito viscoso, suficientemente puro para posteriores reações.  $[\alpha]_D^{20} = -3,59$  (puro) Lit.<sup>54</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = +3,47$  (puro).

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,70 (t, 3H,  $J=7,8$ Hz, CH<sub>3</sub>); 0,75 (d, 3H,  $J=7,5$ Hz, CH<sub>3</sub>); 1,15 (m, 1H, CH<sub>a</sub>H); 1,40 (m, 1H, CH<sub>b</sub>H); 1,60 (m, 1H, CH); 2,30 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>); 3,75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 7,25 (d, 2H,  $J=8$ Hz, Ar); 7,65 (d, 2H,  $J=8$ Hz, Ar).

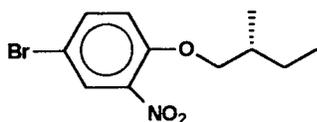
**4-Bromo-2-nitrofenol (1) – Procedimento representativo para a série I**

Para uma solução de *p*-bromofenol (10mmol, 1,73g) em ácido acético (25mL) foi adicionado ácido nítrico concentrado (2,75mL) gota-a-gota. A temperatura externa da reação foi mantida abaixo de 22°C com um banho de água. Após 50 minutos a mistura foi derramada em água (100mL). A suspensão foi mantida á temperatura ambiente por uma noite. O sólido amarelo formado foi filtrado e seco sob vácuo para produzir 1,7g (77%) do composto desejado. p.f. : 88-89°C Lit.<sup>55</sup>: 90-94°C.

IV (KBr):  $\nu_{\text{máx}}$  3500, 1580, 1530, 1350, 1050, 850, 780, 740  $\text{cm}^{-1}$

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7,10 (d, 1H,  $J=8,9\text{Hz}$ , Ar); 7,70 (dd, 1H,  $J=8,9\text{Hz}$  e  $2,5\text{Hz}$ , Ar); 8,30 (d, 1H,  $J=2,5\text{Hz}$ , Ar); 10,5 (s, 1H, OH).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  114,5; 124,5; 129,5; 130,0; 143,0; 145,6.

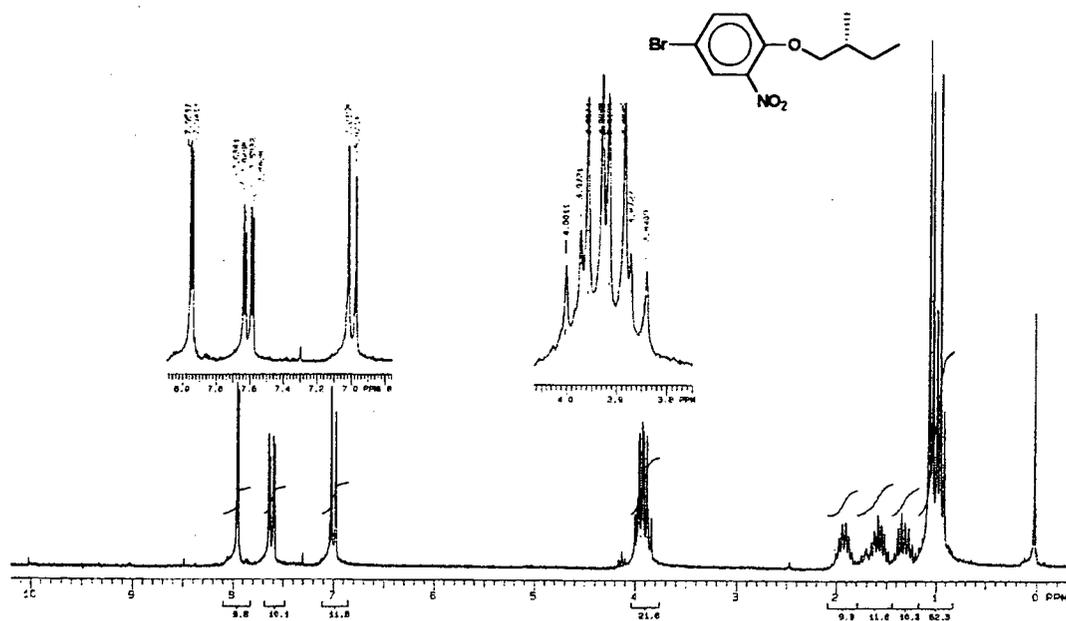
**(S)-(+)-4-(2-Metil-1-butiloxi)-1-bromo-3-nitrobenzeno (3)**

Uma mistura de 4-bromo-2-nitrofenol (78mmol, 16,35g), carbonato de potássio pulverizado (148mmol, 16,30g) e 50mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) foram agitados a 60°C durante 30min. Uma solução de (*S*)-(-)-2-metil-1-butiloxitoluenossulfonato (80mmol, 19,37g) em DMF (20mL) foi adicionada gota-a-gota. A solução resultante foi agitada por 8h à 65°C. O precipitado branco foi separado por filtração e lavado com éter dietílico (200mL). Após adição de 250mL de água as fases foram separadas e a solução aquosa extraída com éter dietílico (2x100mL). As fases orgânicas combinadas foram secas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Filtração, evaporação do éter e destilação do residuo produziram 20,44g (95%) de um óleo levemente amarelo.

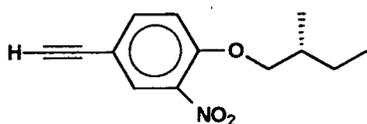
p.e.: 125-130°C (0,3mmHg).  $[\alpha]_D^{20} = +12$  (c=1, CHCl<sub>3</sub>).

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 1,00 (t, 3H, *J*=7,5Hz, CH<sub>3</sub>); 1,10 (d, 3H, *J*=6,7Hz, CH<sub>3</sub>); 1,35 (m, 1H, CH<sub>a</sub>H); 1,60 (m, 1H, CHH<sub>b</sub>); 1,95 (m, 1H, CH); 3,87 (dd, 1H, *J*=8,8Hz e 6,6Hz, CH<sub>a</sub>HOAr); 3,97 (dd, 1H, *J*=8,8Hz e 5,8Hz, CHH<sub>b</sub>OAr); 7,00 (d, 1H, *J*=8,9Hz, Ar); 7,65 (dd, 1H, *J*=8,9Hz e 2,5Hz, Ar); 7,95 (d, 1H, *J*=2,5Hz, Ar).

**RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ 11,3; 16,4; 25,8; 34,6; 74,5; 111,3; 116,0; 128,1; 136,7; 140,0; 151,8.



Espectro de hidrogênio do composto (S)-(+)-4-(2-Metil-1-butiloxi)-1-bromo-3-nitrobenzeno.

**(S)-(+)-Etilil-4-(2-metil-1-butiloxi)-2-nitrobenzeno (A-I)**

Em um balão de três bocas, sob fluxo de argônio e constante agitação magnética, colocou-se  $\text{Et}_3\text{N}$  (31,6mL), (S)-(+)-4-(2-metil-1-butiloxi)-1-bromo-3-nitrobenzeno (37mmol, 10,84g),  $\text{CuI}$  (I) (25,3mg), trifenilfosfina (158mg) e  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (82,23mg). Gota-a-gota, via funil de adição, adicionou-se 2-metil-3-butin-2-ol (55mmol, 4,68g). A mistura foi aquecida, sob agitação, a  $90^\circ\text{C}$  durante 6h. Após resfriamento o sólido foi filtrado e lavado com éter dietílico (50mL). O filtrado foi evaporado para produzir um óleo amarelo-escuro viscoso que foi dissolvido em éter dietílico (150mL) e lavado com  $\text{HCl}$  diluído (4x25mL). A solução final foi filtrada sobre celite e o solvente evaporado para produzir um óleo amarelo pálido. O nitroalquinol quiral obtido (9,5g, 34,04mmol) foi dissolvido em tolueno anidro, previamente degaseificado com argônio, (100mL). Hidróxido de potássio (1,9g) foi adicionado e a solução lentamente aquecida ( $100^\circ\text{C}$ ) por 3h e a acetona destilada. Após resfriamento, a solução foi filtrada. O filtrado foi concentrado, dissolvido em éter dietílico (100mL) e lavado com água (4x100mL). Secou-se com sulfato de sódio. A fase etérea foi filtrada e evaporada. O produto foi purificado por coluna cromatográfica em sílica gel eluindo com éter dietílico/hexanos (1:9) para fornecer 3,4g (46%) de **A-I** como um óleo amarelo.

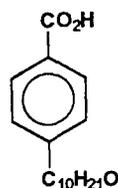
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +5$  ( $c=1,04$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**IV** (filme):  $\nu_{\text{máx}}$  3300, 2110, 1600, 1530, 1400, 1080, 780, 720 $\text{cm}^{-1}$ ;

**RMN- $^1\text{H}$** : ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,95 (m, 3H,  $J=7,5\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,05 (d, 3H,  $J=6,7\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,35 (m, 1H,  $\text{CH}_a\text{H}$ ); 1,6 (m, 1H,  $\text{CHH}_b$ ); 1,95 (m, 1H, CH); 3,10 (s, 1H, CH); 3,90 (dd, 1H,

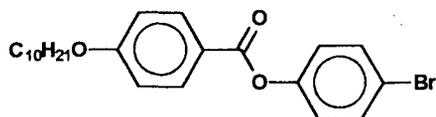
$J=8,8$  e  $6,4\text{Hz}$ ,  $\text{CHHO}$ );  $3,95$  (dd,  $1\text{H}$ ,  $J=8,7$  e  $5,8\text{Hz}$ ,  $\text{CHHO}$ );  $7,00$  (d,  $1\text{H}$ ,  $J=8,8\text{Hz}$ , Ar);  $7,60$  (dd,  $1\text{H}$ ,  $J=8,8\text{Hz}$  e  $2,0\text{Hz}$ , Ar);  $7,95$  (d,  $1\text{H}$ ,  $J=2,0\text{Hz}$ , Ar).

### Ácido 4-*n*-deciloxibenzóico – Procedimento geral



*p*-Hidroxibenzoato de metila ( $0,1\text{mol}$ ,  $15,2\text{g}$ ), DMF/Benzeno 1:1 ( $100\text{mL}$ ), hidróxido de potássio ( $0,11\text{mol}$ ,  $6,17\text{g}$ ) foram transferidos para um balão de fundo redondo de  $500\text{mL}$ . A mistura foi aquecida durante  $20\text{min}$  a  $50^\circ\text{C}$ . Brometo de *n*-decila ( $0,1\text{mol}$ ,  $22,10\text{g}$ ) foi adicionado gota-a-gota. Após completa adição a mistura reacional foi refluxada por  $6\text{h}$ . O sólido foi filtrado e o filtrado concentrado. O resíduo foi dissolvido em éter dietílico ( $200\text{mL}$ ) e lavado com solução de bicarbonato de sódio  $10\%$  ( $2\times 100\text{mL}$ ) e água ( $100\text{mL}$ ). Secou-se sobre sulfato de sódio. Após filtração o solvente foi evaporado. Ao sólido obtido foram transferidos metanol ( $70\text{mL}$ ), água ( $70\text{mL}$ ) e KOH ( $0,15\text{mol}$ ,  $8,4\text{g}$ ). Adaptou-se um condensador e refluxou-se a mistura por  $5\text{h}$ . A solução fria foi derramada em gelo-água e cuidadosamente acidificada com HCl concentrado. O sólido foi filtrado e recristalizado em etanol para fornecer  $20,6\text{g}$  ( $74\%$ ) do ácido *p-n*-deciloxibenzóico. K  $103,5$  SmC  $110,9$  N  $148,0$ . Quando os brometos utilizados continham 7 e 8 átomos de carbono os rendimentos obtidos foram de **78** e **65%** respectivamente.

**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$   $0,89$  (m,  $3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ );  $1,18$  (m,  $14\text{H}$ ,  $7\times\text{CH}_2$ );  $1,74$  (m,  $2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2$ );  $3,00$  (sl,  $1\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ );  $3,95$  (t,  $2\text{H}$ ,  $J=6,5\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ );  $6,85$  (d,  $2\text{H}$ ,  $J=8,8\text{Hz}$ , Ar);  $7,97$  (d,  $2\text{H}$ ,  $J=8,8\text{Hz}$ , Ar).

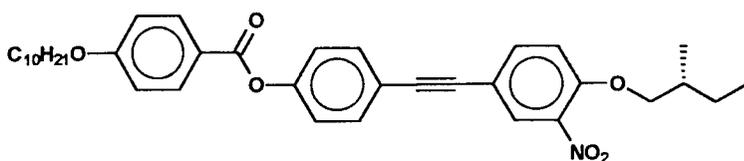
**4'-Bromofenil-4-*n*-deciloxibenzoato (B) - Procedimento geral**

Para uma solução de *p*-bromofenol (20mmol, 3,46g) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40mL), sob atmosfera inerte, foi adicionado diciclohexilcarbodiimida (DCC) (22mmol, 4,54g), *N,N*-dimetilaminopiridina (2mmol, 216mg) e, finalmente, o ácido 4-*n*-deciloxibenzóico (20mmol, 5,56g). A mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente (~20°C) por uma noite. O precipitado foi filtrado sobre celite e lavado com diclorometano. Evaporação do solvente em rotavapor forneceu um sólido que foi recristalizado em etanol para fornecer 6,25g (70%) do composto desejado como. K 81,0 SmA 86,0 I. Para *n*-heptil: **80%** (p.f.: 85°C) e *n*-octil: **93%** (p.f.: 85,5°C).

IV (KBr):  $\nu_{\text{máx}}$  2930, 1720, 1604, 1510, 1460, 1370, 1160, 710 cm<sup>-1</sup>.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,95 (t, 3H,  $J=7,8\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>); 1,40 (m, 14H, 7xCH<sub>2</sub>); 1,85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 4,05 (t, 2H,  $J=6,6\text{Hz}$ , CH<sub>2</sub>O); 6,90 (d, 2H,  $J=8,9\text{Hz}$ , Ar); 7,10 (d, 2H,  $J=8,9\text{Hz}$ , Ar); 7,50 (d, 2H,  $J=8,6\text{Hz}$ , Ar); 8,10 (d, 2H,  $J=8,6\text{Hz}$ , Ar).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  14,1; 22,6; 25,9; 29,7; 29,0; 29,2; 29,3; 29,8; 31,8; 68,3; 114,3; 118,7; 121,0; 123,6; 132,2; 132,4; 150,0; 163,6; 164,6.

**(S)-(+)-[4'-(4''-*n*-Deciloxibenzoiloxi)]-4-(2-metilbutiloxi)-3-nitrotolano (Id)**

Em um balão de três bocas, sob fluxo de argônio, colocou-se Et<sub>3</sub>N (12mL), (S)-(+)-1-Etínil-4-(2-metil-1-butiloxi)-2-nitrobenzeno (3,6mmol, 0,85g) e 4'-bromofenil-4-*n*-deciloxibenzoato (36mmol, 1,5g). Adicionou-se, seguidamente, CuI (I) (2,4mg), trifenilfosfina (15mg) e PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7,8mg). Adaptou-se um condensador e a mistura foi aquecida, sob agitação, a 90°C durante 6h. Após resfriamento o sólido foi filtrado e lavado com éter dietílico (50mL). O filtrado foi evaporado para produzir um óleo amarelo-escuro viscoso que foi dissolvido em éter dietílico (150mL) e lavado com HCl diluído (4x100mL). A solução final foi filtrada sobre celite e o solvente evaporado para produzir um sólido amarelo pálido. O sólido foi cromatografado em sílica gel usando hexano/éter dietílico como eluente (95:5). Recristalização em acetonitrila ou hexano forneceu 0,82g (40%) do composto (Id) na forma de cristais amarelos pálidos.  $[\alpha]_D^{20} = +2,5$  (c=1,16, CHCl<sub>3</sub>).

IV (KBr):  $\nu_{\text{máx}}$ . 2954, 2924, 2853, 1725, 1609, 1463, 1377, 1050, 780, 722cm<sup>-1</sup>.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,85 (t, 3H,  $J=6,0$ Hz, CH<sub>3</sub>); 0,95 (t, 3H,  $J=7,4$ Hz, CH<sub>3</sub>); 1,05 (d, 3H,  $J=6,7$ Hz, CH<sub>3</sub>); 1,40 (m, 16H, 8xCH<sub>2</sub>); 1,85 (m, 3H, CH<sub>3</sub>); 4,00 (m, 4H, C<sup>\*</sup>HCH<sub>2</sub>OAr e CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr); 7,00 (d, 2H,  $J=8,9$ Hz, Ar); 7,06 (d, 1H,  $J=8,9$ Hz, Ar); 7,24 (d, 2H,  $J=8,6$ Hz, Ar); 7,60 (d, 2H,  $J=8,6$ Hz, Ar); 7,65 (dd, 1H,  $J=8,4$  e 2,0Hz, Ar); 8,00 (d, 1H,  $J=2,0$ Hz, Ar); 8,15 (d, 2H,  $J=8,4$ Hz, Ar).

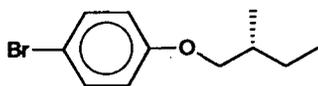
**RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  11,3; 14,1; 16,3; 22,6; 25,8; 25,9; 29,0; 29,3; 29,4; 29,5; 31,8; 34,5; 68,3; 74,3; 86,9; 89,2; 114,3; 115,2; 120,0; 121,0; 122,0; 128,5; 132,2; 132,7; 136,8; 139,4; 151,1; 152,3; 163,6; 164,5.

**Análise Elementar (CHN):** Calculado para C<sub>36</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>6</sub> (585g.mol<sup>-1</sup>): C 73,85; H 7,35; N 2,4 %; Encontrado: C 73,88; H 7,09; N 2,9 %



Os compostos da série II foram preparados por procedimento similar ao descrito para a série I. A caracterização dos compostos é dada a seguir

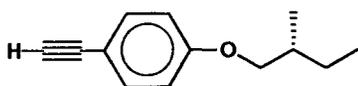
**(S)-(+)-1-Bromo-4-(2-metil-1-butiloxi)benzeno (2)**



Óleo amarelo; p.e.: 70-72°C (0,5mmHg).  $[\alpha]_D^{20} = +7$  (c=1, CHCl<sub>3</sub>)

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,90 (t, 3H,  $J=7,5$ Hz, CH<sub>3</sub>); 1,00(d, 3H,  $J=6,7$ Hz, CH<sub>3</sub>); 1,25 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,80 (m, 1H, CH); 3,60 (dd, 1H,  $J=8,8$  e 6,4Hz, CH<sub>a</sub>HOAr); 3,70 (dd, 1H,  $J=8,7$  e 5,8Hz, CH<sub>b</sub>HOAr); 6,75 (d, 2H,  $J=9$ Hz, Ar); 7,30 (d, 2H,  $J=9$ Hz, Ar).

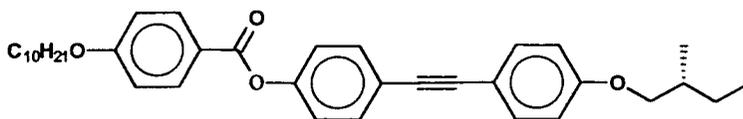
**(S)-(+)-Etil-1-(2-metilbutiloxi)benzeno (A-II)**



óleo amarelo,  $[\alpha]_D^{20} = +4,4$  (c=1, CHCl<sub>3</sub>)

**IR** (filme):  $\nu_{\text{máx}}$  3290, 2108, 1600, 1530, 1430, 1350 e 720cm<sup>-1</sup>.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,95 (t, 3H,  $J=7,5$ Hz, CH<sub>3</sub>); 3,10 (s, 1H, CH); 3,9 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OAr); 7,00 (d, 2H,  $J=9$ Hz, Ar); 7,60 (2H,  $J=9$ Hz, Ar).

**(S)-(+)-[4'-(4''-*n*-Deciloxibenzoiloxi)]-4-(2-metilbutiloxi)tolano (IIc)**

Cristais brancos,  $[\alpha]_D^{20} = +2,4$  ( $c=1,16$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

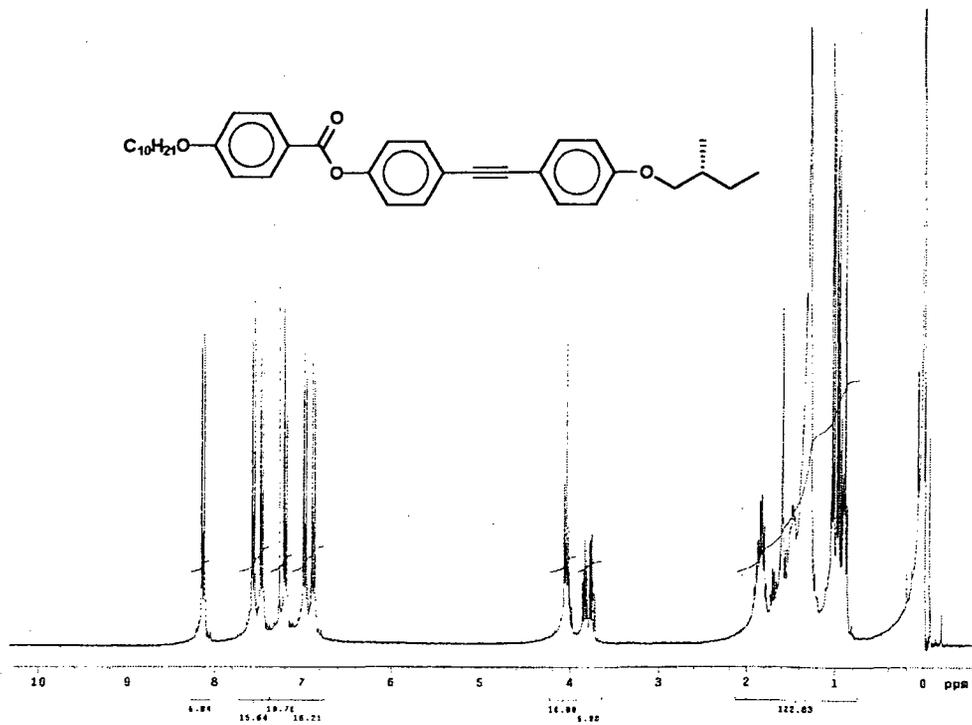
IV (KBr):  $\nu_{\text{máx.}} 2925, 2853, 1730, 1606, 1463, 1377, 722\text{cm}^{-1}$ .

**RMN-<sup>1</sup>H:** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,94 (t, 3H,  $J=7,8\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 0,96 (t, 3H,  $J=7,4\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,05 (d, 3H,  $J=6,7\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,40 (m, 16H,  $8 \times \text{CH}_2$ ); 1,95 (m, 3H,  $\text{ArOCH}_2\text{C}^*\text{HCH}_2\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ); 3,60 (dd, 1H,  $J=8,8$  e  $6,4\text{Hz}$ ,  $-\text{C}^*\text{HCH}_a\text{HOAr}$ ); 3,70 (dd, 1H,  $J=8,7$  e  $5,8\text{Hz}$ ,  $-\text{C}^*\text{HCH}_b\text{OAr}$ ); 4,05 (t, 2H,  $J=6,6\text{Hz}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OAr}$ ); 6,95 (d, 2H,  $J=8,9\text{Hz}$ , Ar); 7,00 (d, 2H,  $J=9\text{Hz}$ , Ar); 7,20 (d, 2H,  $J=8,9\text{Hz}$ , Ar); 7,55 (d, 2H,  $J=8,6\text{Hz}$ , Ar); 7,60 (d, 2H,  $J=8,8\text{Hz}$ , Ar); 8,20 (d, 2H,  $J=8,6\text{Hz}$ ).

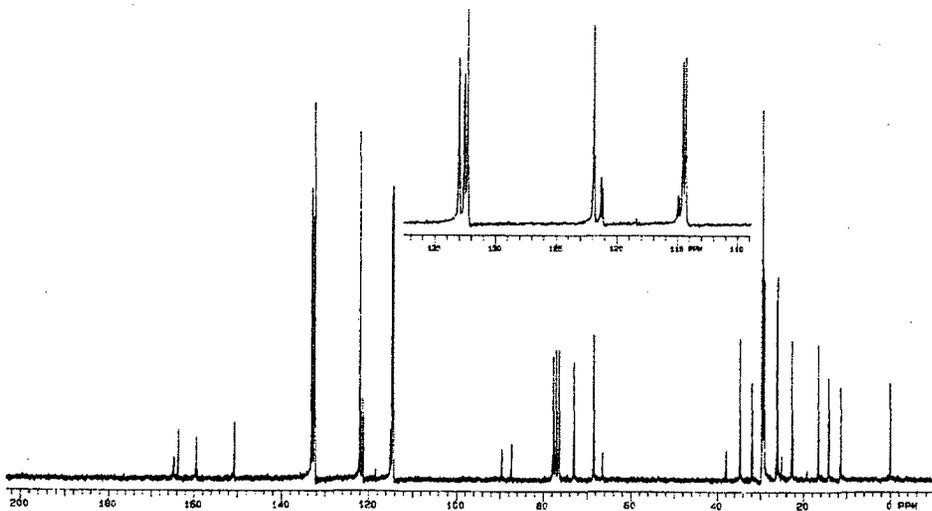
**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11,3; 14,1; 16,5; 22,6; 22,7; 25,0; 26,0; 26,1; 29,1; 29,3; 29,5; 31,9; 34,7; 66,4; 68,3; 87,3; 89,5; 114,3; 114,5; 114,9; 121,1; 121,2; 121,8; 132,2; 132,5; 132,9; 150,6; 159,4; 163,6; 164,6.

**Análise Elementar (CHN):** Calculado para (Id)  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_4$  ( $540\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

C 80,0; H 8,15 %; Encontrado: C 80,23; H 8,01%.



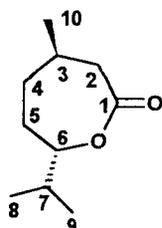
Espectro de hidrogênio do composto (*S*)-(+)-[4'-(4''-*n*-Deciloxibenzoiloxi)]-4-(2-metilbutiloxtolano (IIc)



Espectro de carbono do composto (*S*)-(+)-[4'-(4''-*n*-Deciloxibenzoiloxi)]-4-(2-metilbutiloxtolano (IIc).

Procedimentos experimentais adotados na obtenção do composto alvo derivado da (-)-Mentona.

### Lactona do ácido (3*R*,6*S*)-(-)-6-hidróxi-3,7-dimetiloctanóico (1)



#### MÉTODO A – Utilização de MCPBA

Para um balão de fundo redondo de 250mL foram transferidos a (-)-mentona 90% (47,47mmol, 7,31g) e 150mL de diclorometano. O sistema foi resfriado em banho de gelo-água. MCPBA 68% (58,39mmol, 10,10g) foi então adicionado em pequenas porções sob constante agitação magnética. Após completa adição, o banho foi retirado e a mistura foi agitada por 66,5h. Análise por TLC eluindo com hexanos/acetato de etila (1:1) revelou presença do material de partida (mancha azul clara quando revelada com solução alcólica ácida de vanilina). O sistema foi resfriado em banho de gelo-água e uma solução saturada de bissulfito de sódio foi lentamente adicionada. As fases foram separadas e a fase aquosa extraída com diclorometano (2x50mL). As fases orgânicas combinadas foram exaustivamente lavadas com solução saturada de bicarbonato de sódio, até que a turbidez desaparecesse. Após lavagem com solução saturada de NaCl (50ml) e água (50mL), secou-se sobre sulfato de sódio. Filtração, evaporação do solvente e destilação forneceram 2,98g (41%) da cetona de partida (p.e.: 48-53°C a 0,05mmHg) e 2,66g (32%) da lactona desejada (p.e.: 60-63°C a 0,05mmHg).

*MÉTODO B* – Utilização de MMPP

Transferiu-se (32,41mmol, 5g) de (-)-Mentona 90% e 50mL de DMF para um balão de fundo redondo de 125mL. Resfriou-se em banho de gelo-água. Adicionou-se, em pequenas porções, MMPP 80% (44,56mmol, 22,04g). O banho foi retirado e agitou-se por 48h a temperatura ambiente (~20°C). Resfriou-se a mistura em banho de gelo-água e adicionou-se uma solução saturada de bissulfito de sódio. Após 30minutos de agitação a solução foi transferida para um funil de separação e extraída com éter dietílico (4x100mL). As fases orgânicas combinadas foram lavadas com soluções saturadas de bicarbonato de sódio (3x100mL) e NaCl (100mL), água (100mL) e secas sobre sulfato de sódio. Filtração, evaporação do solvente e coluna cromatográfica em sílica gel, eluindo com hexanos/acetato de etila (95:5), produziram 0,64g (13%) da cetona de partida e 3,86g (70%) da lactona desejada como um óleo incolor viscoso. O óleo com o passar do tempo solidificou produzindo cristais incolores.

p.f.: 34-35,2°C.

*MÉTODO C*- Utilização de MCPBA/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H

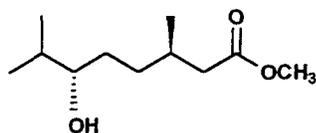
Para um balão de três bocas de 250mL, sob fluxo de N<sub>2</sub>, transferiu-se 130mL de diclorometano, MCPBA 68% (168,56mmol, 29,09g) e (-)-Mentona 90% (64,83mmol, 10g). Resfriou-se a mistura em banho de gelo-água e via funil de adição gotejou-se ácido trifluoracético previamente destilado (5mL). Terminada a adição o banho de gelo foi retirado. O balão foi protegido da luz com papel alumínio e a mistura reacional agitada a temperatura ambiente (~25°C). Após 7,5h análise por TLC (hexanos/acetato de etila 1:1) indicou completo consumo da cetona de partida. O sólido branco foi filtrado e lavado com diclorometano (130mL). O filtrado foi tratado com solução saturada gelada de bissulfito de sódio (100ml). As fases foram separadas. A fase aquosa

foi extraída com diclorometano (2x50mL). Combinadas, as fases orgânicas foram lavadas com soluções saturadas de  $K_2CO_3$  (3x100mL) e NaCl saturada (100mL), água (100mL) e secas sobre sulfato de sódio. Simples evaporação do solvente em rotavapor e bomba de vácuo 1h (0,5mmHg) forneceram 9,93g (90%) da lactona desejada, essencialmente pura. O óleo incolor viscoso cristalizou com o passar do tempo fornecendo cristais incolores. p.f.: 34-35,2°C.  $[\alpha]_D^{20} = -26,0$  (c=4,  $CHCl_3$ )

I.V.(KBr):  $\nu_{\max}$  2964, 2938, 1718, 1304, 1278, 1232, 1164, 1020, 1004, 628 $cm^{-1}$ .

RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0,96 (d, 3H,  $J=6,9Hz$ ,  $CH_3$ ); 0,97 (d, 3H,  $J=6,7Hz$ ,  $CH_3$ ); 1,00 (d, 3H,  $J=6,6Hz$ ,  $CH_3$ ); 1,30 (m, 1H, C(4)HH); 1,60 (m, 1H, C(5)HH); 1,90 (m, 4H, C(4)HH, C(5)HH, C(3)H e C(7)H); 2,50 (m, 2H, C(2)H<sub>2</sub>); 4,00 (m, 1H, C(6)H).

RMN- $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  17,7; 19,0; 24,6; 31,1; 31,6; 34,0; 38,1; 43,2; 85,4; 175,6.

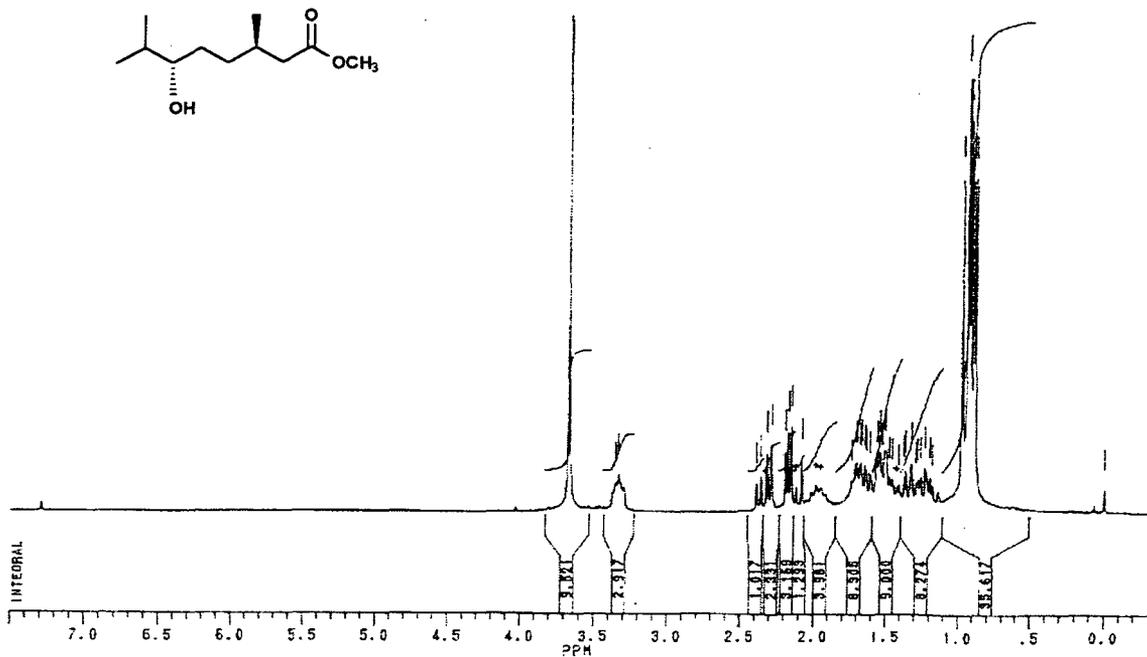
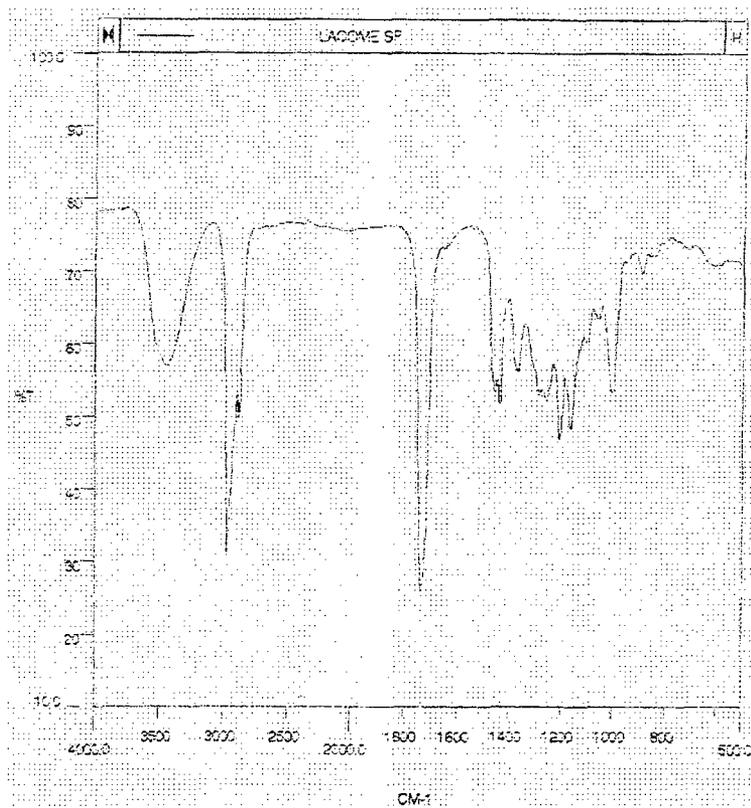
**(3*R*,6*S*)-6-hidróxi-3,7-dimetiloctanoato de metila (2)**

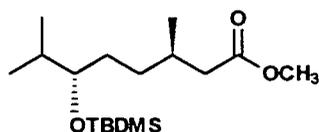
Em um balão de 150mL transferiu-se 100mL de metanol e a (-)-lactona (51,47mmol, 9,75g). Ácido sulfúrico concentrado (2mL) foram adicionados e a solução foi agitada durante uma noite (18h) a temperatura ambiente (~20°C). Análise por TLC (hexanos/acetato de etila 9:1) não indicou material de partida. O metanol foi evaporado e o resíduo diluído com acetato de etila (150mL). Lavou-se a fase orgânica com água (50mL), solução de NaHCO<sub>3</sub> saturada (2x50mL) e NaCl saturada (50mL). Secou-se sobre sulfato de sódio. Filtração, evaporação do solvente e destilação forneceram 8,55g (82,2%) do composto como um líquido incolor. p.e.: 97-103°C (0,5mmHg).

I.V.(filme):  $\nu_{\text{máx}}$  3434, 2958, 2874, 1736, 1460, 1438, 1260, 1206, 1164, 1006cm<sup>-1</sup>.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,90 (d, 3H,  $J=6,7\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>); 0,92 (d, 3H,  $J=7,0\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>); 0,96 (d, 3H,  $J=6,7\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>); 1,25 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,70 (m, 1H, CH); 1,90 (m, 1H, CH); 2,10 (dd, 1H,  $J_{\text{ab}}=15\text{Hz}$  e  $J_{\text{ax}}=7,8\text{Hz}$ , C<sup>\*</sup>HCH<sub>a</sub>HCOOCH<sub>3</sub>, parte A do sist AB); 2,30 (dd, 1H,  $J_{\text{ab}}=15\text{Hz}$  e  $J_{\text{bx}}=6,0\text{Hz}$ , parte B do sist ABX); 3,30 (m, 1H, C<sup>\*</sup>H<sub>OH</sub>); 3,7 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  16,9; 18,8; 19,8; 30,4; 31,3; 32,9; 33,3; 41,3; 51,3; 76,7; 173,6.

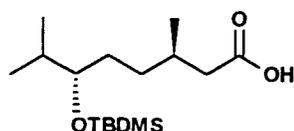
Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do (3*R*,6*S*)-6-hidr3xi-3,7-dimetiloctanoato de metila.Espectro de Infravermelho do (3*R*,6*S*)-6-hidr3xi-3,7-dimetiloctanoato de metila.

**(3*R*,6*S*)-6-*t*-Butildimetilsililoxi-3,7-dimetiloctanoato de metila**

Em um balão de 25mL adicionou-se o metiléster (24,75mmol, 5,05g), imidazol (61,85mmol, 4,21g), DMF (10mL) e finalmente TBSCl (29,70mmol, 4,48g). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 23h. Derramou-se a solução em gelo-água (100mL) e extraiu-se com éter dietílico (4x50mL). Combinou-se as fases orgânicas e lavou-se com salmoura (50mL) e água (50mL). Secou-se sobre sulfato de magnésio. Filtração, evaporação do solvente e destilação forneceram 6,84g (87,4%) do composto na forma de um líquido incolor. p.e.: 120-124°C (1mmHg).

I.V.(filme):  $\nu_{\text{máx}}$  2956, 2858, 1742, 1466, 1438, 1382, 1364, 1254, 1210, 1166, 1056, 1008, 838, 776 $\text{cm}^{-1}$ .

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,01 (s, 6H, 2xCH<sub>3</sub>), 0,81 (d, 3H,  $J=6,8\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>), 0,82 (d, 3H,  $J=6,6\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>), 1,64 (m, 1H, CH), 1,90 (m, 1H, CH), 2,08 (dd, 1H,  $J_{\text{ab}}=14,5\text{Hz}$  e  $J_{\text{ax}}=7,9\text{Hz}$ , parte A do sist ABX, -CH<sub>a</sub>HCOOCH<sub>3</sub>), 2,29 (dd, 1H,  $J_{\text{ab}}=14,5\text{Hz}$  e  $J_{\text{bx}}=6,0\text{Hz}$ , parte B do sist ABX, -CH<sub>b</sub>HCOOCH<sub>3</sub>), 3,35 (m, 1H, -CHOTBMS), 3,68(s, 3H, -COOCH<sub>3</sub>).

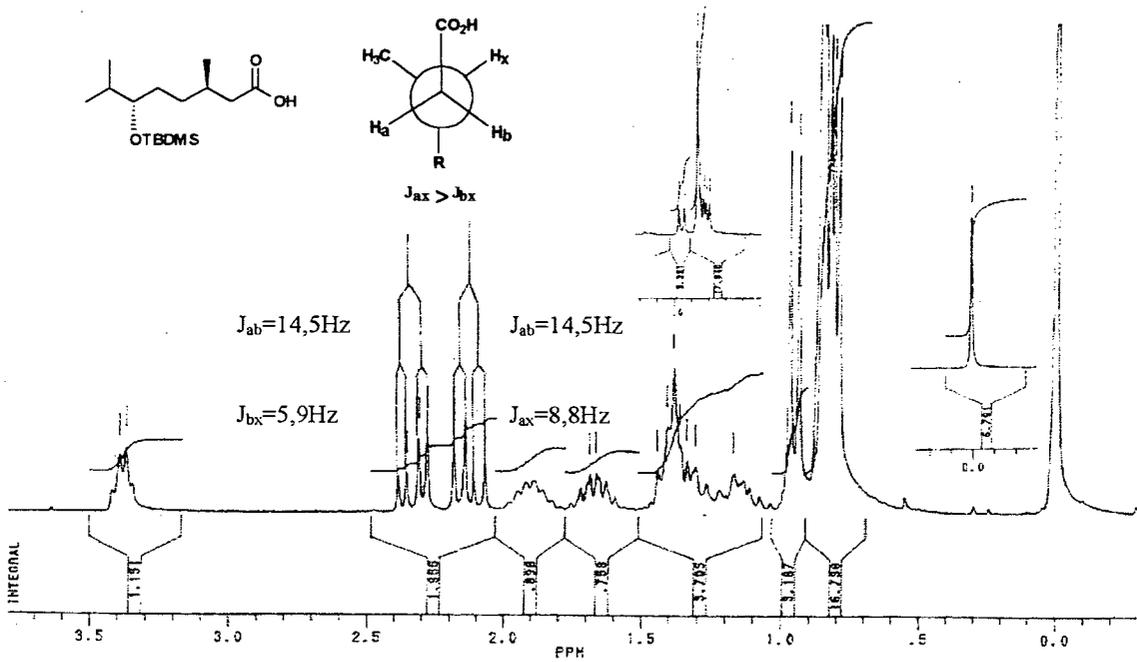
**Ácido-(3*R*,6*S*)-6-*t*-butildimetilsililoxi-3,7-dimetiloctanóico (3)**

À um balão de três bocas de 125mL adaptou-se um funil de adição e um condensador de refluxo. Transferiu-se o TBDMS-éster (19,45mmol, 6,15g) e diluiu-se com 10mL de metanol. Adicionou-se gota-a-gota, sob agitação magnética, uma solução 2,9M de KOH. A mistura foi refluxada durante 3h. A mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e derramada sobre gelo-água (75mL). O pH foi ajustado com HCl concentrado (pH=3). Extraíu-se com éter dietílico (4x50mL). As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com salmoura (30mL) e, então secas sobre sulfato de sódio. Filtração do secante, evaporação do solvente e destilação à pressão reduzida forneceram 4,25g (72,3%) do composto como um óleo incolor. p.e.: 133-135°C (0,5mmHg).

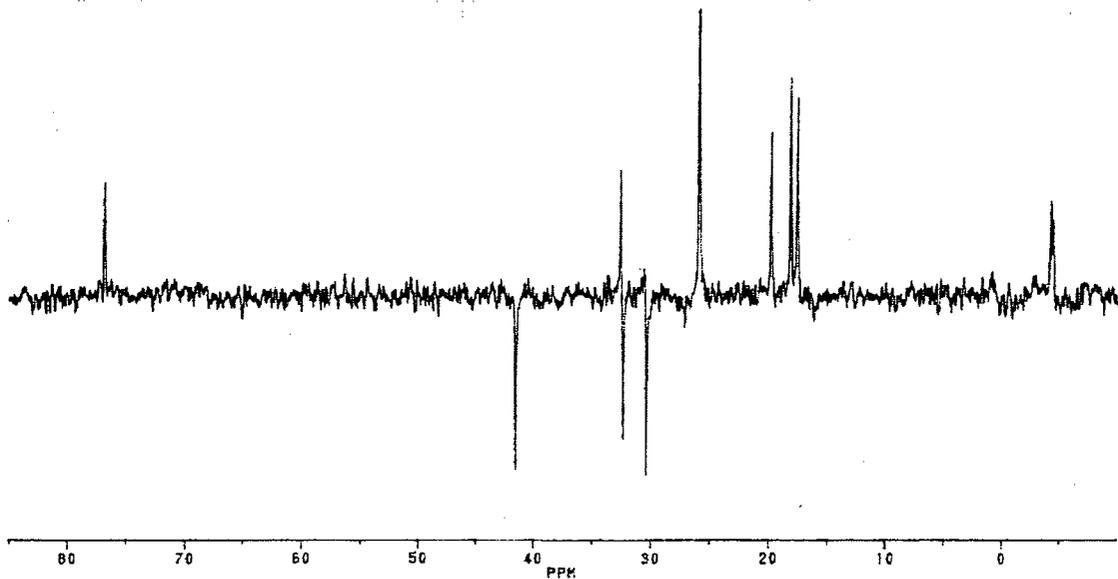
I.V.(filme):  $\nu_{\text{máx}}$  2958, 2858, 1710, 1466, 1254, 1056, 838, 774 $\text{cm}^{-1}$ .

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,07 (s, 6H, 2xCH<sub>3</sub>); 0,81 (d, 3H,  $J=6,7\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>); 0,83 (d, 3H,  $J=7,0\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>); 0,86 (s, 9H, 3xCH<sub>3</sub>); 0,96 (d, 3H,  $J=6,7\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>); 1,20 (m, 1H, CH); 1,40 (m, 3H, CH<sub>2</sub> e CH); 1,60 (m, 1H, CH); 1,90 (m, 1H, CH); 2,10 (dd, 1H,  $J_{\text{ab}}=14,5\text{Hz}$  e  $J_{\text{ax}}=8,8\text{Hz}$ , parte A do sist ABX, C<sup>\*</sup>HCH<sub>a</sub>HCOOH); 2,30 (dd, 1H,  $J_{\text{ab}}=14,5\text{Hz}$  e  $J_{\text{bx}}=5,9\text{Hz}$ , parte B do sist ABX, C<sup>\*</sup>HCHH<sub>b</sub>COOH); 3,30 (m, 1H, C<sup>\*</sup>HOTBDMS).

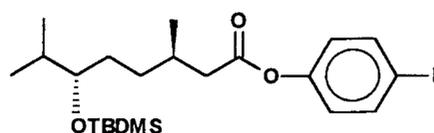
RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -4,4; -4,3; 17,6; 18,1; 19,8; 25,9; 30,5; 32,4; 32,6; 41,5; 76,8; 179,4.



Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do ácido-(3*R*,6*S*)-6-*t*-butildimetilsililoxi-3,7-dimetiloctanóico.



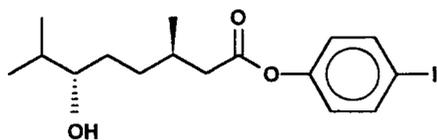
Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ -DEPT do ácido-(3*R*,6*S*)-6-*t*-Butildimetilsililoxi-3,7-dimetiloctanóico.

**(3*R*,6*S*)-6-*t*-butildimetilsililoxi-3,7-dimetiloctanoato de *p*-iodofenila**

Para um balão de 25mL adicionou-se o TBMDs-ácido (**4**) (3,61mmol, 1,09g) e *p*-iodofenol (3,61mmol, 0,79g). Diluiu-se com 15mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O sistema foi resfriado com banho de gelo-água sob constante agitação magnética. DCC (3,97mmol, 0,819g) e DMAP (0,36mmol, 0,039g) foram adicionados. Adaptou-se um tubo secante contendo CaCl<sub>2</sub>. A agitação foi continuada por 4h, mantendo a temperatura a 0°C. Filtrou-se o sólido formado lavando-o com diclorometano (25mL). O filtrado foi lavado com HCl 5% (25mL), solução de NaHCO<sub>3</sub> saturada (25mL) e salmoura (25mL). Secou-se sobre sulfato de sódio anidro. Após filtração e evaporação do solvente o resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica gel eluindo com CHCl<sub>3</sub> para produzir 1,32g (72,5%) do éster desejado como um óleo incolor.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 0,00 (s, 6H, 2xCH<sub>3</sub>); 0,80 (d, 3H, *J*=6,7Hz, CH<sub>3</sub>); 0,82 (d, 3H, *J*=6,9Hz, CH<sub>3</sub>); 0,86 (s, 9H, 3xCH<sub>3</sub>); 1,00 (d, 3H, *J*=6,7Hz, CH<sub>3</sub>); 1,30 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>); 1,60 (m, 1H, CH); 2,00 (m, 1H, CH); 2,30 (dd, 1H, *J*<sub>ab</sub>=14,8Hz e *J*<sub>ax</sub>= 8,0Hz C<sup>\*</sup>HCH<sub>a</sub>HCOOAr, parte A do sist ABX); 2,50 (dd, 1H, *J*<sub>ab</sub>=14,8Hz e *J*<sub>bx</sub>= 6,0Hz C<sup>\*</sup>HCH<sub>b</sub>HCOOAr, parte B do sist ABX); 3,30 (m, 1H, C<sup>\*</sup>HOTBDMS); 6,80 (d, 2H, *J*=8,6Hz, parte A do sist AB, Ar); 7,60 (d, 2H, *J*=8,6Hz, parte B do sist AB, Ar).

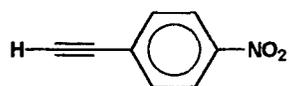
**RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ -4,5; -4,2; 17,6; 18,1; 19,8; 25,9; 30,4; 30,7; 32,3; 32,5; 41,7; 76,8; 89,7; 123,8; 138,4; 150,5; 171,3.

**(3*R*,6*S*)-6-hidróxi-3,7-dimetiloctanoato de *p*-iodofenila (C)**

Em um balão de 15mL diluiu-se o *p*-iodoéster protegido (2,48mmol, 1,25g) com 5mL de acetonitrila. Adicionou-se, então, 0,25mL de uma solução aquosa 40% de HF. A agitação foi continuada por 15 minutos. Clorofórmio (25mL) e água (25mL) foram adicionados e as fases separadas. A fase aquosa foi extraída com clorofórmio (2x25mL). Os extratos orgânicos combinados foram lavados com soluções de NaHCO<sub>3</sub> saturada (2x25mL) e NaCl saturada (25mL) e secos sobre sulfato de sódio. Filtração e evaporação do solvente forneceram o composto essencialmente puro. p.f.: 59,6-60,1°C.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 0,91 (d, 3H, *J*=6,7Hz, CH<sub>3</sub>); 0,92 (d, 3H, *J*=6,7Hz, CH<sub>3</sub>); 1,07 (d, 3H, *J*=6,5Hz, CH<sub>3</sub>); 1,30 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,62 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>); 2,10 (m, 1H, CH); 2,38 (dd, 1H, *J*<sub>ab</sub>=14,8Hz e *J*<sub>ax</sub>=8,0Hz, C<sup>\*</sup>HCH<sub>a</sub>HCOOAr, parte A sist ABX); 2,51 (dd, 1H, *J*<sub>ab</sub>=14,8Hz e *J*<sub>bx</sub>= 6,0Hz, C<sup>\*</sup>HCH<sub>b</sub>HCOOAr, parte B sist ABX); 3,40 (m, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC<sup>\*</sup>HOHHR); 6,84 (d, 2H, *J*=8,0Hz, Ar); 7,67 (d, 2H, *J*=8,0Hz, Ar).

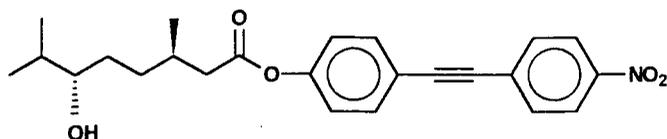


**4-Etinilnitrobenzeno (D)**

Para um balão tritubulado de 125mL adaptado com condensador de refluxo e um funil de adição, trietilamina (20mL), 4-Bromonitrozenzeno (4,95mmol, 1,018g), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10mg), CuI (5mg) e trifenilfosfina (150mg) foram adicionados sob fluxo de nitrogênio. O sistema foi levado a refluxo durante 15min. Adicionou-se, então, gota-a-gota (7,42mmol, 0,72mL) de 2-metil-3-butin-2-ol. O refluxo foi continuado por 5h. A mistura foi filtrada sobre celite lavando-se com éter etílico (50mL). O filtrado foi lavado com HCl 10% (5x20mL), NaHCO<sub>3</sub> (3x20mL) e NaCl saturada (40mL) e seco sobre sulfato de sódio. Filtrou-se o secante e evaporou-se o solvente para fornecer um sólido castanho. O sólido foi dissolvido em tolueno (30mL), previamente degaseificado com N<sub>2</sub>. À solução agitante transferiu-se NaOH pulverizado (50mg). Adaptou-se um sistema de microdestilação. A mistura foi lentamente aquecida, e acetona e tolueno (10mL) foram destilados. Filtrou-se a solução em funil de vidro sinterizado contendo celite e lavou-se com hexanos (50mL). Concentrou-se em rotavapor. O produto foi purificado por coluna cromatográfica em sílica gel eluindo com hexanos para fornecer 245mg (49%) do composto. p.f.:142,6-145,6°C.

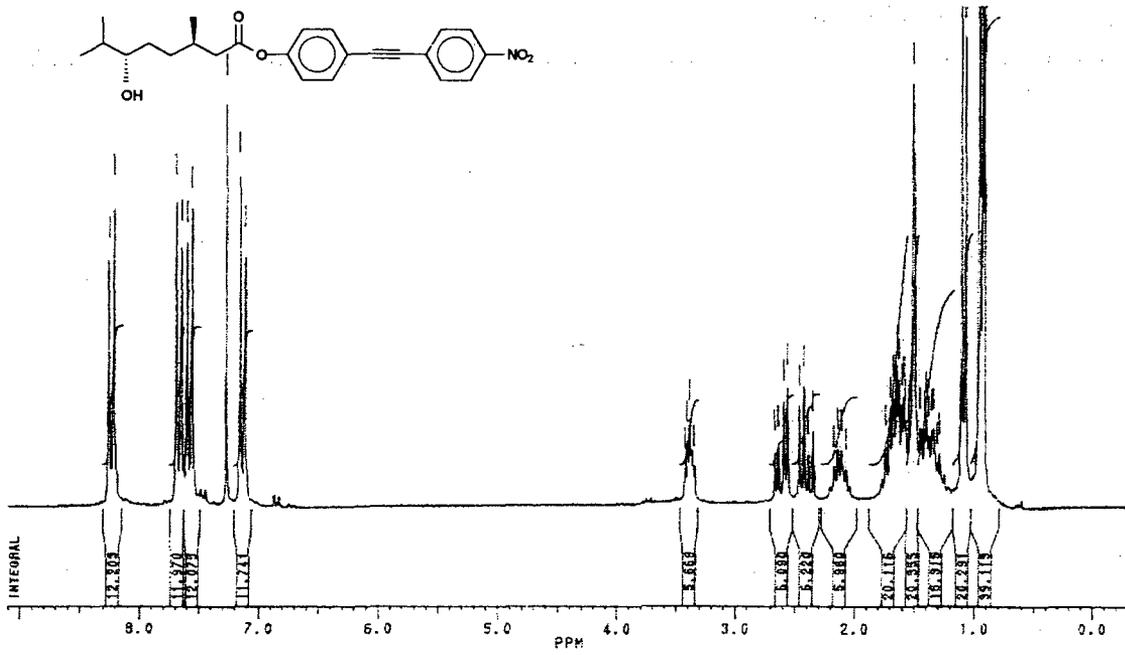
I.V. (nujol):  $\nu_{\text{máx}}$  3252, 1594, 1512, 1344, 1312, 1288, 1104, 854, 750, 678cm<sup>-1</sup>.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3,3 (s, 1H, CCH); 7,6 (d, 2H,  $J_{\text{ab}}=8,8\text{Hz}$ , parte A sist AB, Ar); 8,2 (d, 2H,  $J_{\text{ab}}=8,8\text{Hz}$ , parte B sist AB, Ar).

**(3*R*,6*S*)-4'-nitro-4-(6-hidróxi-3,7-dimetiloctanoiloxi)tolano (A-III)**

Transferiu-se trietilamina (15mL) para um balão de 25mL e borbulhou-se  $N_2$  durante 15 minutos. Transferiu-se, então, 4-etinilbenzeno (1,36mmol, 0,200g), (3*R*,6*S*)-6-hidróxi-3,7-dimetiloctanoato de *p*-iodofenila (1,04mmol, 0,408g),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (0,02mmol, 14mg), CuI (0,01mmol, 1,9mg) e trifenilfosfina (0,02mmol, 5,2mg). A mistura foi agitada a temperatura ambiente durante 18h e adicionalmente a refluxo por 4h. Diluiu-se com éter (70mL) e filtrou-se sobre celite. O filtrado foi lavado com HCl 10% (3x25mL),  $NaHCO_3$  saturada (3x25mL),  $H_2O$  (3x25mL) e seco sobre sulfato de sódio. Filtrou-se e evaporou-se o solvente. O sólido resultante foi cromatografado em sílica gel usando hexanos/acetato de etila (1:1) e recristalizado em etanol aquoso (duas vezes) para fornecer cristais amarelos. p.f.: 75,8-77,1°C.

**RMN- $^1H$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0,93 (d, 3H,  $J=6,7Hz$ ,  $CH_3$ ); 0,95 (d, 3H,  $J=6,8Hz$ ,  $CH_3$ ); 1,10 (d, 3H,  $J=6,5Hz$ ,  $CH_3$ ); 1,40 (m, 3H, CH e  $CH_2$ ); 1,60 (m, 4H,  $2 \times CH_2$ ); 2,10 (m, 1H, CH); 2,30 (dd, 1H,  $J_{ab}=14,9Hz$  e  $J_{ax}=7,9Hz$ , parte a sist ABX,  $C^*HCH_aHCOOAr$ ); 2,60 (dd, 1H,  $J_{ab}=14,9Hz$  e  $J_{bx}=5,9Hz$ , parte B sist ABX,  $C^*HCH_bHCOOAr$ ); 3,40 (m, 1H,  $CHOH$ ); 7,10 (d, 2H,  $J=8,6Hz$ , parte A sist AB, Ar); 7,50 (d, 2H,  $J=8,6Hz$ , parte B sist AB, Ar); 7,60 (d, 2H,  $J=8,6Hz$ , parte A sist AB, Ar); 8,20 (d, 2H,  $J=8,6Hz$ , parte B sist AB, Ar).



Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do (3*R*,6*S*)-4'-nitro-4-(6-hidróxi-3,7-dimetiloctanoiloxi)tolano

## ABSTRACT

The synthesis and mesomorphic properties of two homologous series, [4'-(4'-*n*-alkoxybenzoyloxy)]-4-substituted-3-nitrotolanes, (**I<sub>a-d</sub>**) and [4'-(4'-*n*-alkoxybenzoyloxy)]-4-substituted tolanes (**II<sub>a-c</sub>**), with substituents (*S*)-2-methyl-1-butyl and *n*-alkyl were described. The thermal stability of the serie **II** is higher than serie **I**. The serie **I** exhibits melting and clearing points below serie **II**. None of the chiral *m*-nitrotolanebenzoates and tolanebenzoates showed tilted mesophases. The compounds with *n*-alkyl chains showed smectic and nematic polymorphism. The mesophases and correspondent transition temperatures were identified by optical polarizing microscopy and measures of DSC.

Synthetic manipulations were carried out on (-)-mentone, and the compound (3*R*,6*S*)-4'-nitro-4-(6-hidroxy-3,7-dimethyloctanoyloxy)tolane was synthetized. The compound didn't show liquid-crystalline phase. Anisometric factors can be used to explain the absence of mesophases.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COLLINGS, Peter J. Natures's Delicate Phase of Matter. New Jersey: Princeton University Press, 1990.
2. GOODBY, J.W. Liquid crystals and life. Liq.Cryst., v.24, n.1, p.25-38, 1998.
3. BLINOV, L.M. Electro-optical and magneto-optical properties of liquid crystals. Belfast: The Universities Press Ltd, 1983, p.4-23.
4. KHOO, Iam-Choon. Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena. New York: John Wiley & Sons Inc, 1995, p.1-11.
5. DEMUS, D. 100 Years liquid crystal chemistry. Mol.Cryst. Liq. Cryst., v.165, p.45-84, 1988.
6. MEYER, R.B., LIÉBERT, L., STZELECKI, L., KELLER, P. Ferroelectric Liquid Crystals, Journal of Physique-Lett., v. L-69, p.36, 1975.
7. Material capturado na internet em novembro/1999 no endereço <http://abalone.cwru.edu/tutorial/enhaced/main.htm>.
8. CLARK, N.A., LAGERWALL, S.T. Submicro second bistable electro-optic switching in Liquid Crystals. Appl. Phys. Lett., v.36, 899, 1980.
9. BRUCE, D.W. The Synthesis and Properties of Metal-Containing Liquid-Crystal systems: What can the Metal do for you? J. Chem. Soc. Dalton Trans., p.2983-????, 1983.
10. GIROUD-GODQUIN, Anne-Marie., MAITLIS, P.M. Metallomesogens: Metal Complexes in Organized Fluid Phases. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., v.30, p.375-402, 1991.
11. GOODBY, J.W. NISHIYAMA, I. SLANEY, A.J., *et al.* Chirality in liquid crystals – The remarkable phenylpropiolates. Liq. Cryst., v.14, n.1, p.37-66, 1993.
12. KELLER, P., Synthesis of Stable an Low Melting Ferroelectric Liquid Crystals of the Ester family. Ferroelectrics, v.58, p.3, 1984.
13. SAKURAI, T., *et al.* Synthesis and Ferroelectric Properties of New Series of Ferroelectric Liquid Crystals, Ferroelectrics, v.58, p.21, 1984.
14. GRAY, G.W., MOSLEY, A. Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals. New York: Academic Press, 1962, cap.8.

15. VORLÄNDER, D. *apud* HSIUE, Ging-Ho, HSIEH, Chang-Jyh, Synthesis and thermotropic behaviour of liquid crystals containing tolane-based mesogenic units. Liquid Crystals, v.16, n.3, p.469-477, **1994**.
16. VERBIT, L., TUGGEY, Robert L. Synthesis and Liquid Crystal Properties of Some Acetilene Derivatives. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.22, p. 49-54, **1972**.
17. GRAY, G.W., MOSLEY, A. Mesomorphic Transition Temperatures for the Homologous Series of 4-*n*-Alkyl-4'-cyanotolanes and Other Related Compounds. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.37, p.213-231, **1976**.
18. SETO, K., SHIMOJITOSHO, H., IMAZAKI, H. *et al.* Chiral Tolans: A new Family of Ferroelectric Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters, v.7, n.1, p.1-5, **1990**.
19. SETO, K., SHIMOJITOSHO, H., IMAZAKI, H. *et al.* Chiral Tolans: A new Family of Ferroelectric Liquid Crystals. Synthesis and Mesomorphic Properties. Bull. Chem. Soc. Jpn. v.63, p.1020-1025, **1990**.
20. GOODBY, J.W., WAUGH, M.A., STEIN, S.M. *et al.* A new Molecular Ordering in Helical Liquid Crystals. J. Am. Chem. Soc., n.111, p.8119-8125, **1989**.
21. NGUYEN, H.T., TWIEG, R.J., NABOR, M.F. *et al.* Helical Smectic A\* phase (TGB<sub>A</sub> phase) in Some Tolans Series. Ferroelectrics, v.121, p.187-204, **1991**.
22. WALBA, D.M., CLARK, J.A., SHAO, N.A. Macromolecular Host-Guest Complexes: Optical and Optoelectronic Properties and Applications. Pittsburgh: Jeneke S.A., **1992**. 277V: p.205-216.
23. HIRD, M., TOYNE, K.J., GRAY, G.W. Palladium-catalysed cross-coupling reactions in the synthesis of some high polarizability materials. Liq. Cryst., v. 14, n.3, p.741-761, **1993**.
24. HSIUE, Ging-Ho, WU, L.H., HSIEH, Chang-Jyh, JENG, R.J. Synthesis and thermotropic behaviour of liquid crystals containing tolane-based mesogenic units. Liq. Cryst., v.7, n.3, p.469-477, **1994**.
25. CLUZEAU, P., NGUYEN, H.T., DESTRADE, C. *et al.* New Chiral Tolanes series with Antiferroelectric Properties. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.260, p.69-91, **1995**.
26. AL-DUJAILI, A.H., JENKINS, A.D., DUALTON, D.R.M. Liquid-Crystal Polymers with Tolans units. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.164, p.25-43, **1988**.
27. RODEHOUSE, R., PERCEC, V. Liquid Crystal Polymers containing macroheterocyclic ligands. Polymer Bull., n.25, p.47-54, **1991**.
28. SHI, H., CHEN, S.H. New Thermotropic Liquid Crystal Polymer containing the High Birefringence Cyanotolan Moiety. Macromolecules, n.26, p.5840-5843, **1993**.

29. SONOGASHIRA, K., TOHDA, Y., HAGIHARA, N. A convenient synthesis of Acetylenes: Catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. Tet. Lett., n.50, p.4467-4470, **1975**.
30. TAKAHASHI, S. KUROYAMA, Y., SONOGASHIRA, K., HAGIHARA, N. Synthesis, p.627, **1980**.
31. RUSANOV, A.L., KHOTINA, I.A., BEGRETOV, M.M. The use of palladium-catalysed cross-coupling for the synthesis of polymers incorporating vinylene and ethylene groups. Russ. Chem. Rev., v. 66, n.12, p. 1053-1068, **1997**.
32. BUMAGIN, N.A., SUKHOMLINOVA, L.I., LUZIKOVA, E., TOLSTAYA, T.P., BELETSKAYA, I.P. Catalytic Coupling of Terminal Acetylenes with iodoarenes and diaryliodonium salts in water. Tet. Lett., v. 37, n. 6, p. 897-900, **1996**.
33. SABOURIN, E.T., ONOPCHENKO, A. A convenient synthesis of 4-Ethynylphthalic anhydride via 2-methyl-3-butyn-2-ol. J.Org. Chem., v.48, p.5135-5137, **1983**.
34. THORAND, S. e KRAUSE, N. Improved procedures for the Palladium-catalyzed coupling of terminal alkynes with aryl bromides (Sonogashira Coupling). J. Org. Chem., v.63 p. 8551-8553, **1998**.
35. COREY, E.J. e FUCHS, P.L. A synthetic method for formyl→ethynyl conversion ( $RCHO \rightarrow RC \equiv CH$  or  $RC \equiv CR'$ ). Tet. Lett., p.3769-3772, **1972**.
36. a. NEUBERT, M.E., LASKOS, S.J., MAURER, L.J., CARLINO, L.T., FERRATO, J.P. Preparation of liquid crystal intermediates 4-subst alkoxybenzenes. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.44, p.197-210, **1978**. b. NEISES, B. e STEGLICH, W. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., v.17, p.522, **1978**.
37. DEMUS, D. e RICHTER, L. Textures of Liquid Crystals. New York: Verlag Chemie, **1978**, p.86-89.
38. GRAY, G. W. e GOODBY, J.W.G. Smectic Liquid Crystals – Textures and Structures. Great Britain: Leonard Hill, **1984**, p.1-40.
39. OSMAN, M.A., Molecular structure and mesomorphic properties of thermotropic liquid crystals. III. Lateral substituents. Mol Cryst. Liq. Cryst., v.128, p.45-63, **1985**.
40. MAGNUSSON, G. Preparation of pine sawfly (*hymenoptera: dipriodae*) sex attractants and analogues with possible biological activity. Tetrahedron, v.34, p.1385-88, **1977**.
41. MEHTA, G. e MOHAL, N. Baeyer-Villiger oxidation of norbornan-7-ones: long-range substituent effects on regioselectivity. J. Chem. Soc., Perkin Trans., v.1, p.505-507, **1998**.

42. OLAH, G., WANG, QI, TRIVEDI, N.J., PRAKASH, G.K.S. Baeyer-Villiger Oxidation of Ketones to esters with sodium percarbonate/trifluoroacetic acid. Synthesis, p.739-40, 1991.
43. TODA, F., YAGI, M. e KIYOSHIGE, K. Baeyer-Villiger reaction in the solid state. J. Chem. Soc., Chem. Commun., p.958-59, 1988.
44. HRYCKO, S., MORAND, P., LEE, F.L. e GABE, E.J. Baeyer-Villiger oxidation of 19-substituted steroidal ketones. Structure of rearranged products involving participation of the 19-substituent. J. Chem. Soc., Perkin Trans I, p.1311-1317, 1989.
45. ENDERS, D. PLANT, A., DRECHSEL, K. e PROKOPENKO, O.F. A convenient enantioselective synthesis of (R)-(-)-Phoracantholide I, a component of the defensive secretion of the Eucalypt Langicorn Phoracantha synonyma. Liebigs Ann., p.1127-1128, 1995.
46. BROUGHAN, P., COOPER, M.S., CUMMERSON, D.A., HEANEY, H., THOMPSON, N. Oxidation reactions using Magnesium Monoperphthalate: A comparison with *m*-chloroperoxybenzoic acid. Synthesis, p.1015-1017, 1987.
47. HEANEY, H. Oxidation reactions using Magnesium Monoperphthalate and Urea hydrogen peroxide. Aldrichimica Acta, v.26, n.2, p.35-45, 1993.
48. HIRANO, M., UENO, Y. e MORIMOTO, T. Some observations on Baeyer-Villiger oxidation of alicyclic ketones with Magnesium Monoperoxyphthalate in aprotic solvent in the presence of Bentonita Clay. Synth. Comm., v.25, n.23, p.3765-3775, 1995.
49. MINO, T., MASUDA, S., NISHIO, M. e YAMASHITA, M. Synthesis of lactones by Baeyer-Villiger oxidation with Magnesium Monoperphthalate hexahydrate. J. Org. Chem., v.62, p.2633-35, 1997.
50. KOCH, S.S.C. e CHAMBERLIN, R. Modified conditions for efficient Baeyer-Villiger oxidation with MCPBA. Synth. Comm., v.19, n.5&6, p.829-833, 1989.
51. FURNISS, B.S., HANNAFORD, A.J., SMITH, P.W.G., TATCHELL, A.R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. Essex, UK: Longman Scientific & Technical, 1989, p.874.
52. COREY, E.J. e VENKATESWARLY, A. Protection of hydroxyl groups as *tert*-Butyldimethylsilyl Derivates. J. Am. Chem. Soc., v.97, n.17, p.6190-6191, 1972.
53. NEWTON, R.F. e REYNOLDS, D.P. An excellent reagent for the removal of *t*-butyldimethylsilyl protecting group. Tet. Lett., n.41, p.3981-82, 1979.
54. Referência do valor de alfa do tosilato

55. WEAST, R.C. e ASTLE, M.J. CRC Handbook of Data on Organic Compounds. North Carolina, USA: CRC Press, 1985, p.56.