

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS DE CADEIA LATERAL DERIVADOS DE ACRILATOS DE 4,5-DI-HIDROISOXAZOL E DO (-)-MENTOL

Joel A. Passo e Aloir A. Merlo*#

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brasil

Juliana Eccher e Ivan H. Bechtold

Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário Trindade, 88040-900 Florianópolis – SC, Brasil

Stephen M. Kelly

Department of Chemistry, University of Hull, U67RX, Hull, UK

Recebido em 28/10/11; aceito em 30/3/12; publicado na web em 10/7/12

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPOLYMERS 4,5-DIHYDROISOXAZOLE AND (-)-MENTHYL ACRYLATES. Five monomers 5-[4-(5-cyano-4,5-dihydroisoxazol-3-yl)phenoxy]undecyl acrylate (**7a**); *n*-alkyl 3-{4-[5-(acryloyloxyundecyl)oxyphenyl]}-4,5-dihydroisoxazole-5-carboxylate (**7b,c** for *n*-butyl and *n*-hexyl, respectively); 3-{4-[5-(acryloyloxyundecyl)oxyphenyl]}-4,5-dihydroisoxazole-5-carboxylic acid (**7d**) and (1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl acrylate (**9**) and the corresponding copolymers **10a-d**, **11** and homopolymers **12** from **7a** and **13** from **9** were designed and synthesized. Except for acrylate **9** which is derived from (-)-menthol, all of the monomers belong to the series containing the isoxazoline ring linked to the acrylate unit by a flexible spacer chain of eleven methylene units. They presented low glass temperature and despite birefringence behavior, these copolymers showed no mesomorphic properties.

Keywords: 3,5-disubstituted isoxazolines; copolymers; menthyl acrylate.

INTRODUÇÃO

Copolímeros são macromoléculas compostas por duas ou mais unidades estruturais diferentes, que podem se distribuir estatisticamente entre si ou de forma a gerar segmentos ou blocos.¹ Podem ser classificados quanto à forma, tendo como base a organização das unidades ao longo da cadeia polimérica, em alternados, periódicos, estatísticos, aleatórios ou em blocos. Também são classificados em lineares ou ramificados, dependendo do arranjo da cadeia polimérica.²

A reação de copolimerização é uma técnica importante que possibilita modular o polímero, através de modificações sistemáticas, agregando propriedades específicas, tornando-o comercial e tecnologicamente mais interessante e vantajoso.³ Como exemplo, pode-se citar a quitina⁴ e seu derivado, a quitosana. Esses são poliaminossacarídeos que têm uma vasta aplicação no campo biomédico. No entanto, esses polímeros naturais mostram algumas desvantagens no uso comercial, por serem insolúveis nos principais solventes utilizados cotidianamente. A fim de superar esse problema pode-se copolimerizar o poliaminossacarídeo com monômeros vinílicos produzindo copolímeros multifuncionais, alterando desta forma as propriedades físico-químicas do polímero natural. Os copolímeros são utilizados de forma bastante diversificada em pervaporação orgânica,⁵ formulações para recuperação de óleos terciários, projetos hidráulicos,⁶ microgéis inteligentes com aplicação em diversas áreas, tais como transportadores de medicamentos, sensores, separadores químicos e imobilizadores de enzimas.⁷

Na área de cristais líquidos, a copolimerização é uma ferramenta importante para preparação de novos materiais que apresentam as propriedades mesogênicas combinadas com as dos materiais poliméricos relacionadas com elasticidade, processabilidade, formação de filmes,

confinamento, entre outras.⁸ Neste contexto, estamos interessados na síntese e caracterização de novos materiais líquido-cristalinos contendo anéis heterocíclicos, em particular, os anéis “primos” isoxazolina e isoxazol⁹ apresentando diferentes substituintes nas posições 3 e 5, respectivamente. Essa característica estrutural confere à molécula uma forma geométrica dobrada em V, com a proporção comprimento:largura (l/d) entre o eixo molecular longitudinal (l) e o eixo transversal (d) apropriada para mostrar comportamento anisotrópico. Esse fator não é o único que se deve considerar na área de cristais líquidos, mas é fundamental que seja obedecida a relação $l > d$. Em trabalhos anteriores, verificamos que mesofases enantiotrópicas com ampla faixa de temperatura surgiram apenas no polímero de cadeia lateral final a partir de monômeros acrilatos 3,5-diarilisoaxazolínicos.⁹ Para os monômeros precursores, apenas em alguns casos se observaram mesofases monotrópicas. Comportamento similar também foi observado num conjunto de três séries homólogas não poliméricas publicadas recentemente.¹⁰ O resultado encontrado está de acordo com os trabalhos pioneiros desenvolvidos por Finkelmann e colaboradores na área de cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral (CLPCL).¹¹ Compostos mesogênicos poliméricos e não poliméricos também têm sido estudados em decorrência das potencialidades aplicativas em dispositivos que refletem seletivamente a luz, termocrômicos etc..^{12,13}

Neste trabalho, descreve-se a síntese e caracterização de novos materiais poliméricos de cadeia lateral obtidos da combinação de monômeros acrilatos derivados de isoxazolinas com um segundo monômero acrilato quiral derivado do mentol. No entanto, os monômeros isoxazolínicos sintetizados neste trabalho apresentam forma geométrica reduzida, ou seja, a proporção comprimento:largura (l/d) é menor quando são comparados a monômeros sintetizados em trabalhos anteriores.⁹ Para este trabalho, empregou-se o substituinte na posição 5 do anel isoxazolínico e um grupo carboxílico, carboxilato e ciano, sendo não aromático e de tamanho reduzido. O propósito é testar a capacidade de indução do comportamento mesomórfico durante o evento da polimerização, a partir dos monômeros isoxazolínicos

*e-mail: aloir@iq.ufrgs.br

#Endereço atual: Departamento de Química, Universidade de Hull, Inglaterra, HU67RX

com uma dimensão molecular reduzida (l/d) e na presença de um segundo monômero acrilato quirais. A redução de l é devida à ausência do substituinte arila na posição 5 do anel isoxazolinico. Se afirmativo, verificar se as possíveis mesofases formadas apresentam alguma torção helicoidal, devido à presença de segmentos quirais dispersos lateralmente na cadeia polimérica, bem como avaliar a natureza das mesofases formadas.¹⁴ A utilização de monômeros quirais derivados do colesterol seria uma alternativa interessante para avaliar o efeito da quiralidade.¹⁵ No entanto, os ésteres colestéricos são naturalmente cristais líquidos, o que mascararia a capacidade indutora de formação de mesofases do anel isoxazolinico.

A Figura 1 descreve genericamente os copolímeros preparados. Os grupos laterais dispersos ao longo da cadeia polimérica representam os grupos derivados do anel isoxazolinico separados por um espaçador flexível e da mentila ligada diretamente ao grupo acrilato. A razão geométrica l/d responsável pela anisotropia de forma também é mostrada.

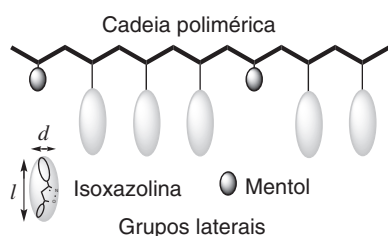
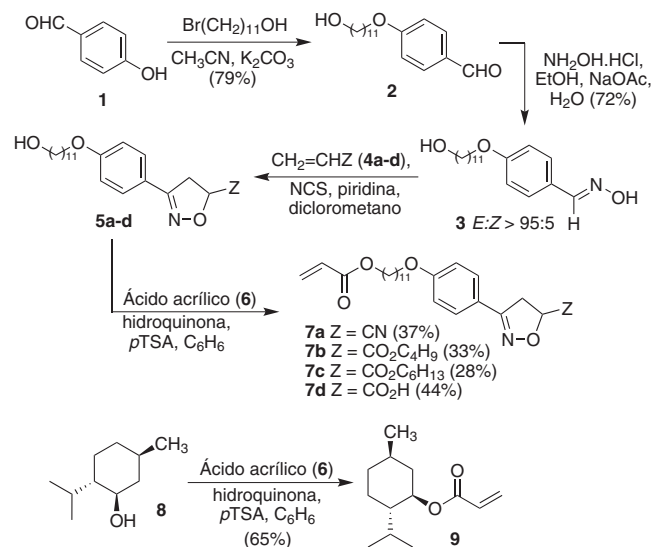


Figura 1. Estrutura genérica do copolímero acrilato contendo cadeias laterais derivadas de isoxazolina e mentol. A anisotropia geométrica indicada pela razão l/d é mostrada

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os Esquemas de síntese 1 e 2 descrevem as estratégias de preparação dos monômeros **7a-d** e **9**, dos copolímeros **10a-d** e **11** e dos homopolímeros **12** e **13**.

A obtenção dos monômeros 3-arisoxazolina **7a-d** é descrita no Esquema 1. A reação chave é a cicloadição [3+2] 1,3-dipolar de óxidos de nitrilas e dipolarófilos com grupos aceptores de elétrons Z. A síntese foi iniciada com a reação de alquilação do aldeído **1** com o reagente 11-bromo-1-undecanol, com 79% de rendimento de **2**. Na sequência foi sintetizada a oxima **3**, a partir da reação do aldeído **2** com cloridrato de hidroxilamina (AcONa; EtOH/H₂O) com 72% de



Esquema 1. Síntese dos monômeros **7a-d** e **9**

rendimento. As oximas foram obtidas na forma de mistura de isômeros *E:Z*. A proporção dos isômeros *E:Z* foi de >95:5 a favor do isômero *E*, de acordo com a atribuição feita a partir do sinal observado no espectro de RMN ¹H do hidrogênio imínico H-C=N-OH relacionado com os isômeros *E*- e *Z*-, respectivamente.¹⁶

A síntese das isoxazolininas **5a-d** foi feita a partir da cicloadição [3+2] 1,3-dipolar¹⁷ do óxido de nitrila gerado *in situ* da respectiva oxima **3** e os dipolarófilos **4a-d**, com rendimentos na faixa de 40-70%. Finalmente, através da reação de esterificação dos intermediários **5a-d** com excesso de ácido acrílico (**6**), na presença de ácido *p*-tolueno sulfônico e de hidroquinona, produziram-se os monômeros **7a-d** com rendimentos de médios para baixos.

A análise dos espectros de RMN ¹H e ¹³C dos intermediários **7a-d** confirmou a formação do regioisômero 3,5 em detrimento do regioisômero 3,4 na reação de cicloadição. No espectro de hidrogênio observou-se o sinal do hidrogênio ligado ao C₃ em 5,1 ppm e os sinais dos hidrogênios ligados aos carbonos 4 e 5 em 3,6 ppm, confirmando a regioquímica do anel isoxazolinico 3,5-dissubstituído. No espectro de RMN ¹³C da isoxazolina **5b** foram observados os sinais referentes ao anel isoxazolinico 3,5-substituído em 39,0 ppm relativo ao C₄ do anel, 77,7 ppm relativo ao C₅ e em 155,5 ppm relativo ao C₃.¹⁸

Análises dos espectros de RMN ¹H, ¹³C e IV confirmaram a inserção do grupo polimerizável acrilato na estrutura final. Na Figura 2 podem-se observar, na parte em destaque do espectro expandido de RMN ¹H do composto **7b**, os sinais do grupo acrilato na região espectral entre 5,5 a 6,5 ppm. A multiplicidade observada é atribuída aos hidrogênios olefínicos H₁, H₂ e H₃ pertencentes ao sistema AMX, localizados em 5,8; 6,1 e 6,4 ppm com ³J_{trans}, ³J_{cis} e ²J_{gem} da ordem de 17,3; 10,4 e 1,6 Hz, respectivamente. No espectro de carbono C-13, podem-se observar os sinais dos carbonos da ligação dupla do grupo acrilato em 128,5 e 130,4 ppm. Também se observa o sinal do carbono carbonílico em 166,5 ppm, junto com os demais sinais referentes ao intermediário **7b**, confirmando a inserção do grupo acrilato.

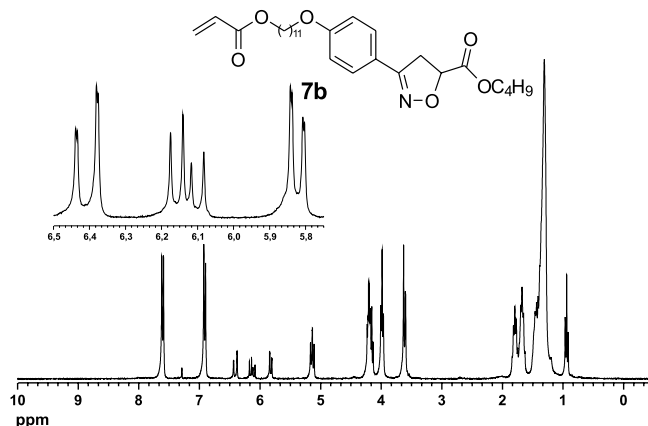
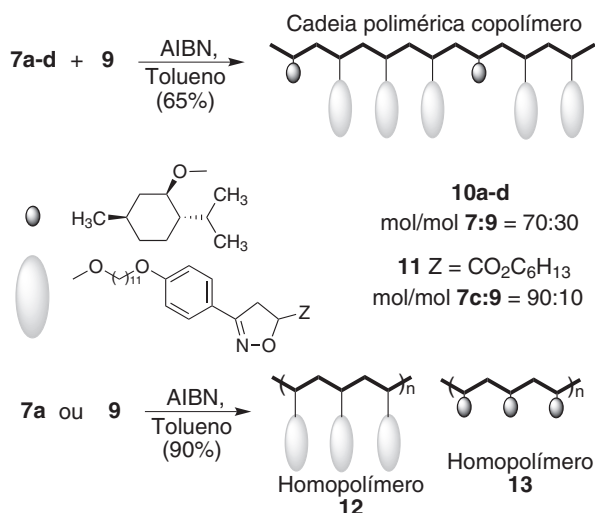


Figura 2. Espectro RMN de ¹H do monômero **7b**

O monômero quiral **9** foi produzido com rendimento de 65% a partir do (-)-mentol (**8**) seguindo o mesmo protocolo reacional dos monômeros descrito no Esquema 1.

Os copolímeros **10a-d** e **11** (Esquema 2) foram produzidos via polimerização radicalar com AIBN em tolueno a 65 °C nas proporções em mol de 70:30 e 90:10, respectivamente, de acordo com a Tabela 1. A purificação dos copolímeros foi feita pela extração contínua do monômero residual que não reagiu, através de um extrator de Soxhlet. De tempos em tempos, uma alíquota era removida e devidamente analisada via ressonância de RMN ¹H, acompanhando o desaparecimento dos sinais dos hidrogênios olefínicos do grupo acrilato. As proporções entre os monômeros nos copolímeros foram confirmadas

por análise de RMN ^1H , comparando as áreas relativas de picos na faixa de 5,4 e 4,6 ppm da parte isoxazolínica e da parte do grupo mentila, respectivamente.



Esquema 2. Síntese dos copolímeros **10a-d** e **11** e dos homopolímeros **12** e **13**

Tabela 1. Dados dos copolímeros **10a-d** e **11**

Copolímeros ^a	-Z	7a-d:9	Rend (%)
10a	-CN	71:29	40
10b	$-\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	51:49	54
10c	$-\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	71:29	57
10d	$-\text{CO}_2\text{H}$	85:15	30
11	$-\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	86:14	64

^a Proporção em mol:mol obtido via espectros de RMN ^1H .

Para efeito comparativo foram preparados os homopolímeros poliacrilato **12**, contendo o grupo terminal nitrila, e poliacrilato de mentila **13**, a partir da reação de polimerização radicalar dos respectivos monômeros **7a** e **9**.

Nas Tabelas 1 e 2 estão apresentados os dados de rendimentos químicos, massas molares, polidispersão e as temperaturas de transição para os copolímeros **10a-d**, **11** e dos homopolímeros **12** e **13**. Os rendimentos dos copolímeros (Tabela 1) obtidos da reação de copolimerização do monômero isoxazolínico e do mentila foram de moderado a baixo. Os menores rendimentos estão relacionados com os monômeros contendo os grupos polares nitrila e carboxila presentes em **10a** e **10d**, respectivamente. O maior rendimento foi

observado no copolímero **11**, no qual foi utilizada maior proporção do comonômero **7c**.

As proporções molares dos comonômeros nos copolímeros **10a** e **10c** ficaram em 71:29, próximas da proporção dos monômeros adicionados no início da polimerização. No entanto, para o copolímero **10b** a proporção molar verificada foi 51:49, indicando maior presença de **9** no copolímero resultante. Para o copolímero **10d** a proporção de 85:15 indica um incremento do monômero **7d** no material final. Proporção similar foi também encontrada no copolímero **11**.

Os dados das análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) e da calorimetria de varredura diferencial (DSC) dos copolímeros **10a-d**, **11** e dos homopolímeros **12** e **13** estão descritos na Tabela 2. Os copolímeros apresentaram massa molar média entre 6430 e 13240 g/mol e com polidispersão na faixa de 1,2 e 1,8. A distribuição dos pesos molares foi menos homogênea para os copolímeros **10b** e **10d** (PD = 1,8). Os copolímeros **10b**, **10c** e **10d** apresentaram maiores inserções monoméricas na cadeia, enquanto **10a** e **11** apresentaram os menores graus de polimerização, considerando-se o grau de polimerização descrito na Tabela 2. Com relação aos homopolímeros **12** e **13**, o grau de polimerização encontra-se na faixa observada para os copolímeros.

Nas análises de DSC pode-se observar que o único copolímero amorfo é o **10b**, com um percentual do comonômero de maior anisotropia de 51%. Nos outros copolímeros, nas análises de microscopia óptica de luz polarizada das amostras, as quais estavam confinadas em duas lâminas de vidro, não foi constatada a presença de texturas típicas relacionadas com mesofases líquido-cristalinas. No entanto, foi observado que alguns domínios das amostras apresentaram uma fraca birrefringência óptica. Apesar da ausência de texturas típicas líquido-cristalinas, a magnitude das entalpias encontradas na transição para o líquido isotrópico, nos valores de 10,0 a 18,0 J/g, nos possibilita inferir que os copolímeros **10a**, **10c** e **10d** possuem alguma organização estrutural responsável pela birrefringência observada.^{19,20} O copolímero **11** apresentou uma entalpia na transição para o estado isotrópico de 4,0 J/g, indicando um caráter amorfo mais acentuado, sem a respectiva correlação com mesofases nemáticas.²¹

O comportamento observado neste trabalho difere dos resultados de poliacrilatos isoxazolínicos diarilssubstituídos publicados por Passo e colaboradores,¹⁷ os quais apresentaram comportamento líquido-cristalino estável do tipo SmA. Notadamente, a indução de mesofases no material polimérico depende da presença de um segundo substituinte aromático na posição 5 do anel heterocíclico, mesmo que para **10a** e **10d** o substituinte terminal ligado ao átomo de carbono 5 do anel seja um grupo ciano e carboxílico, respectivamente. Além da reduzida anisotropia de forma do componente em maior quantidade, é possível verificar que a presença do comonômero **9** não favorece a formação de estruturas líquido-cristalinas para os copolímeros **10a-d**,

Tabela 2. Dados da análise de GPC e DSC dos copolímeros **10a-d** e **11** e dos homopolímeros **12** e **13**

Copolímeros	Mn	Mw	PD	GP	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH (J/g)
10a	6430	8150	1,3	18	-6,0	36,2	18,0
10b	10150	18370	1,8	29	4,5	a	-
10c	12800	18510	1,5	30	5,6	47,0	16,0
10d	13240	24200	1,8	33	31,0	63,0	10,0
11	8840	10500	1,2	20	-7,0	19,0	4,0
Homopolímeros							
12	7010	8670	1,2	17	6,2	a	-
13	5960	7990	1,3	29	63,0	a	-

Mn – Massa molar média em g/mol; Mw – Massa molar média por peso em g/mol; PD – Polidispersão e GP – Grau de polimerização. ^a material amorfo. Tg – Temperatura de transição vítrea; Tm – Temperatura de fusão; ΔH – variação da entalpia em J/g.

obtidos na proporção de 70:30. O incremento do monômero **7c** na preparação do copolímero **11** (obtido da mistura mol:mol de **7c:9** em 90:10) não foi suficiente para provocar o surgimento de mesofases líquido-cristalinas. Dos resultados obtidos pode-se concluir que a anisotropia geométrica, obtida da razão comprimento:largura (l/d) dos monômeros **7a-d**, não é suficiente para manter a ordem orientacional ou posicional necessária para o surgimento das mesofases líquido-cristalinas. O eixo longitudinal l nessa série de poliácridatos não é suficientemente longo e, assim, a auto-organização molecular é desfavorecida. Adicionalmente, o comonômero **9** tem efeito estérico muito forte nas vizinhas da cadeia polimérica, contribuindo negativamente no empacotamento molecular do grupo rígido de maior anisotropia.

Da mesma forma que os copolímeros **10a-d** e **11**, os homopolímeros contendo o grupo nitrila terminal **12** e o poliácridato derivado da mentila **13** não apresentaram comportamento mesomórfico. A presença do grupo polar ciano ligado ao carbono C_5 do anel isoxazolina em **12** não foi suficiente para induzir algum comportamento mesomórfico, apesar do momento dipolar do grupo ciano estar localizado no eixo molecular longitudinal.²²

A ausência de mesofases nos copolímeros sintetizados preclui uma análise da influência da quiralidade do comonômero **9**, através das análises das texturas das mesofases quirais. Através dos valores da rotação óptica na faixa de -7 a -17° dos copolímeros pode-se afirmar que ocorreu uma diluição deste monômero quiral ao longo da cadeia polimérica dos copolímeros finais.

Em relação à transição vítrea (T_g), observou-se que os pares de copolímeros **10a-11** e **10b-c** apresentaram transições vítreas semelhantes, enquanto que o copolímero **10d** apresentou um aumento na T_g .

No copolímero **11**, onde a proporção molar foi de 86:14 entre os monômeros **7c** e **9**, observou-se que a transição vítrea diminuiu $12,6^\circ\text{C}$ em relação ao copolímero **10c**, que possui os mesmos grupos laterais, porém na proporção 71:29. Esse resultado nos possibilita concluir que a presença do monômero **9** no copolímero determina uma maior restrição conformacional do material amorfo aumentando, assim, a temperatura de transição vítrea.

Os homopolímeros **12** e **13** são materiais amorfos com temperatura de transição vítrea $6,2$ e 63°C , respectivamente. As diferenças das temperaturas de transição vítrea desses dois homopolímeros estão correlacionadas com a mobilidade da cadeia poliácridica, a qual, por sua vez, depende da natureza dos grupos ligados lateralmente.¹⁰ O argumento do efeito estérico do grupo mentila também se manifesta através da temperatura de transição vítrea maior do homopolímero **13** sobre o homopolímero **12**. De outro modo, pode-se dizer que os movimentos rotacionais que ocorrem em segmentos, em partes da cadeia carbônica, localizados no interior ou na periferia da cadeia polimérica, mas não na sua totalidade, são inibidos quando na presença de substituintes mais volumosos, que demandam um volume excluído maior. O incremento encontrado da T_g para o homopolímero **13**, de alguma forma, se relacionada com os resultados publicados, nos quais polímeros derivados de ésteres metacrílicos apresentam em geral T_g maiores do que os correspondentes poliácridatos.²³

Foi feita análise de difração de raio-X em pó para o composto **10c**, com o objetivo de investigar a organização molecular do copolímero quando submetido a ciclos de aquecimento e resfriamento (Figura 3). Foram obtidos três difratogramas de raio-X em 30, 45 e 80°C , que correspondem às temperaturas das fases vítrea, parcialmente cristalina e isotrópica. Os espectros obtidos nessas três temperaturas mostram apenas um sinal largo e difuso na região de alto ângulo, enquanto que na região de baixo ângulo, 2θ , não foram observados picos intensos e na proporção de números inteiros, que estariam relacionados com as reflexões internas da radiação de raio-X relacionados com ordem esmécticas. Do mesmo modo, não foi observado pico difuso que

se associaria à ordem orientacional de mesofase nemática. A 80°C , na região de alto ângulo, observa-se um pico difuso em $2\theta = 19,5^\circ$ com espaçamento da ordem de $4,5 \text{ \AA}$, o qual é característico de fases líquidas isotrópicas e representa a ordem do estado líquido isotrópico – corresponde aproximadamente à distância média entre uma molécula e outra na fase isotrópica. O difratograma obtido a 45°C apresenta um pico adicional na região de $2\theta = 20,9^\circ$. Esse pico persiste em temperaturas menores (30°C). Através dos difratogramas do copolímero **10c** pode-se observar que ocorre um sinal intenso em $2\theta = 21,0^\circ$, com o copolímero aquecido acima de sua T_g ($5,6^\circ\text{C}$) demonstrando certo nível organizacional na estrutura. Ao aquecer a amostra à temperatura de 45°C (Figura 3, curva b) ocorre um alargamento do sinal, indicando perda de organização na estrutura, tendo em vista que o copolímero se encontra a uma temperatura próxima da temperatura de fusão ($47,4^\circ\text{C}$). Acima da T_m , a 80°C (Figura 3, curva c), o sinal se torna bastante difuso, indicando perda total da organização estrutural, devido ao meio isotrópico estabelecido. Os dados assim obtidos de raio-X combinados com as informações da microscopia óptica permitem concluir que a birrefringência observada para esses copolímeros é resultado de algum grau de cristalinidade da amostra, que tem origem no alinhamento parcial dos núcleos duros do monômero **7c** embebido na cadeia do copolímero. O pico de intensidade média observado em $2\theta = 21,0^\circ$ e o ombro difuso do lado esquerdo em $2\theta = 20,9^\circ$ na Figura 3, curva b, associado com a ausência de sinal na região de baixo ângulo permite concluir que esta amostra e, por consequência, os demais copolímeros não apresentam comportamento mesomórfico.

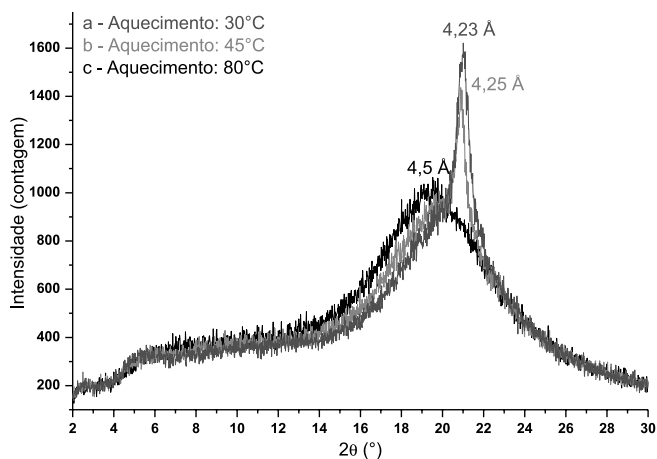


Figura 3. Raio-X do copolímero **10c** a 30, 45 e 80°C

PARTE EXPERIMENTAL

Os espectros de RMN ^1H e de ^{13}C foram obtidos no espectrômetro modelo Varian VNMRS – 300 MHz (7,05 T). As amostras foram preparadas em tubos de 5 mm de diâmetro em clorofórmio deuterado como solvente e como padrão interno TMS (tetrametilsilano); quando necessário foram adicionadas gotas de dimetilsulfóxido deuterado. Todas as amostras foram analisadas à temperatura ambiente. Os deslocamentos químicos foram dados em ppm. Os espectros de IV foram obtidos após dissolução do produto em THF ou DCM e a sua deposição sobre pastilha de KBr, formando, assim, uma fina camada sobre a superfície da pastilha, utilizando os espectrômetros 300 Galaxy Series. As transições térmicas foram determinadas usando-se um microscópio de luz polarizada Olympus BX-43 acoplado a uma placa de aquecimento FPHT82, controlador Mettler Toledo FP-90 e calorímetro de varredura diferencial (DSC Q-020–TA Instruments), em intervalos de aquecimento e resfriamento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Os

copolímeros foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel (GPC–Waters 150C refractometer). As massas molares obtidas são relativas ao padrão poliestireno.

As reações foram acompanhadas por análise cromatográfica de camada delgada (CCD) com indicador UV e a revelação feita em uma câmara com luz ultravioleta. As purificações foram feitas por lavagem com hexano e recristalização por cromatografia em coluna usando sílica gel 60 Merck 70-230 mesh. Os reagentes utilizados foram *p*-hidroxibenzaldeído, cloreto de hidroxilamina, acetato de sódio, carbonato de potássio, *N*-clorosuccinimida (NCS), 11-bromo-1-undecanol, ácido acrílico, ácido *p*-toluenossulfônico (*p*TSA), hidroquinona, piridina e 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) adquiridos das empresas Sigma-Aldrich Inc., Acrós Organics, Merck e grupo Química Industrial Ltda. Os solventes foram tratados de acordo com os métodos tradicionais descritos na literatura.

Seguem abaixo os métodos de preparação e os dados espectrométricos de ¹H, ¹³C e infravermelho dos compostos sintetizados.

Síntese e dados do 4-(11-hidroxiundeciloxi)benzaldeído (2)

Colocou-se em um balão de 150 mL 4-hidroxibenzaldeído (1) (70 mmol), carbonato de potássio (105 mmol) e 252 mL de acetonitrila sob agitação. Após 15 min adicionou-se gota-a-gota o 11-bromo-1-undecanol (77 mmol) dissolvido em acetonitrila (20 mL) e deixou-se a reação em refluxo por 72 h. Após o término da reação, filtrou-se a mistura a quente e removeu-se o solvente no rotaevaporador. O sólido obtido foi recristalizado em etanol. Rendimento: 79%; sólido branco amarelado; P.F. 62 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,5 (m, 16H, (CH₂)₈); 1,8 (m, 2H, CH₂CH₂O); 3,7 (t, 2H, CH₂OH); 4,1 (t, 2H, CH₂OAr); 7,0 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 7,8 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 9,9 (s, 1H, HCO). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 25,7; 25,9; 29,0; 29,3; 29,4; 32,7; 63,0; 68,3; 114,7; 129,6; 132,0; 164,2; 190,8. IV $v_{\text{máx.}}$ /cm⁻¹: 3510; 2924; 2849; 1677; 1608; 1465; 1260; 1163; 1110; 839; 508.

Síntese e dados do 4-(11-hidroxiundeciloxi)benzaldeído oxima (3)

Para a síntese da oxima 3 utilizou-se um balão monotubular de 500 mL e adicionou-se o aldeído 2 (55,4 mmol), cloridrato de hidroxilamina (155,1 mmol), 216 mL de etanol e, logo após, acetato de sódio (221,6 mmol) saturado em água. A mistura foi aquecida por 40 min em refluxo; logo após o término da reação, deixou-se a mistura por 24 h em repouso, sendo filtrada e seca no vácuo, obtendo-se a oxima 3 sem necessidade de purificação. Rendimento: 95%; sólido branco; P.F. 93 °C. RMN ¹H (CDCl₃/DMSO_{d6}, 300 MHz): δ 1,5 (m, 16H, (CH₂)₈); 1,8 (m, 2H, CH₂CH₂O); 3,6 (t, 2H, CH₂OH); 4,0 (t, 2H, CH₂OAr); 6,9 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 7,5 (d, 2H, Ar, *J* = 8,7 Hz); 8,1 (s, 1H, NOH). RMN ¹³C (CDCl₃/DMSO_{d6}, 75 MHz): δ 25,5; 25,7; 28,8; 29,0; 29,2; 29,3; 32,5; 62,2; 67,7; 114,3; 125,0; 127,9; 148,5; 159,8. IV $v_{\text{máx.}}$ /cm⁻¹: 3473; 3274; 2925; 2854; 1609; 1509; 1467; 1305; 1255; 1174; 1042; 951.

Síntese e dados do 3-[4-(11-hidroxiundeciloxi)fenil]-4,5-di-hidroisoxazol-5-carbonitrila (5a)

Procedimento de síntese representativo para os monômeros 5a-d

Utilizou-se um balão de Schlenk de 250 mL em atmosfera inerte, sob banho de gelo; colocaram-se 35 mL de DCM destilado e seco, ácido acrílico (10 mmol), NCS (15 mmol) e piridina destilada (15 mmol). Dissolveu-se a oxima 3 em 15 mL de DCM, que foi adicionada gota-a-gota, lentamente no balão; logo após a adição total, retirou-se o banho de gelo e aqueceu-se até a temperatura ambiente por 4 h. Foi removido o solvente no rotavapor e adicionados 50 mL

de éter etílico. Logo após, lavou-se a mistura com as soluções de HCl 1 M (3 x 20 mL), NaHCO₃ saturada (1 x 15 mL), água destilada (1 x 15 mL) e, finalmente, NaCl saturado (1 x 20 mL). À solução orgânica adicionou-se Na₂SO₄ anidro para a retirada de água do meio. A mistura foi filtrada, removido o solvente no rotavapor e o intermediário 5a foi purificado por recristalização em etanol/água. Rendimento: 58%; sólido amarelo; P.F. 92 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,4 (m, 16H, (CH₂)₈); 1,8 (m, 2H, CH₂CH₂O); 3,6 (t, 2H, CH₂OH); 3,7 (m, 2H, CHHCH); 4,0 (t, 2H, CH₂OAr); 5,3 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} = 6,5 Hz, ³J_{cis} = 10,2 Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 25,6; 25,8; 28,9; 29,2; 29,3; 29,4; 32,6; 41,2; 62,7; 66,2; 68,1; 114,8; 117,2; 119,3; 128,6; 155,9; 161,3. IV $v_{\text{máx.}}$ /cm⁻¹: 3361; 2914; 2846; 1611; 1520; 1469; 1257; 1065; 832.

3-[4-(11-hidroxiundeciloxi)fenil]-4,5-di-hidroisoxazol-5-carboxilato de butila (5b)

Rendimento: 61%; sólido bege; P.F. 70-72 °C. RMN ¹H (CDCl₃/DMSO_{d6}, 300 MHz): δ 0,9 (t, 3H, CH₃); 1,6 (m, 22H, (CH₂)₁₁); 3,6 (m, 4H, CHHCH, CH₂OH); 4,0 (t, 2H, CH₂OAr); 4,2 (t, 2H, CH₂OCO); 5,1 (md, 1H, CHHCH); 6,9 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 13,6; 18,9; 25,6; 25,9; 29,0; 29,2; 29,3; 29,4; 29,5; 30,4; 32,6; 39,0; 62,8; 65,7; 68,0; 114,6; 120,7; 128,4; 155,5; 160,8; 177,4. IV $v_{\text{máx.}}$ /cm⁻¹: 3421; 3353; 2913; 2846; 1743; 1614; 1518; 1467; 1355; 1254; 1203; 1061; 889; 829.

3-[4-(11-hidroxiundeciloxi)fenil]-4,5-di-hidroisoxazol-5-carboxilato de hexila (5c)

Rendimento: 68%; sólido bege; P.F. 71-73 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,9 (t, 3H, CH₃); 1,5 (m, 28H, (CH₂)₁₄); 3,6 (m, 4H, CHHCH, CH₂OH); 4,0 (t, 2H, CH₂OAr); 4,2 (t, 2H, CH₂OCO); 5,1 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} = 8,4 Hz, ³J_{cis} = 9,8 Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 13,9; 22,4; 25,3; 25,7; 25,9; 28,3; 29,0; 29,3; 29,4; 29,5; 31,3; 32,7; 39,1; 62,9; 66,0; 68,0; 77,7; 114,6; 120,7; 128,3; 155,5; 160,8; 170,4. IV $v_{\text{máx.}}$ /cm⁻¹: 3447; 2917; 2846; 1749; 1607; 1515; 1466; 1352; 1259; 1213; 1174; 1064; 890; 834.

Ácido 3-[4-(11-hidroxiundeciloxi)fenil]-4,5-di-hidroisoxazol-5-carboxílico (5d)

Rendimento: 68%; sólido amarelo; P.F. 111-113 °C. RMN ¹H (CDCl₃/DMSO_{d6}, 300 MHz): δ 1,2 (m, 16H, (CH₂)₈); 1,6 (m, 2H, CH₂CH₂O); 3,4 (m, 4H, CHHCH, CH₂OH); 3,8 (t, 2H, CH₂O); 4,9 (m, 1H, CHHCH); 6,7 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz); 7,4 (d, 2H, Ar, *J* = 8,8 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃/DMSO_{d6}, 75 MHz): δ 25,4; 25,5; 28,7; 28,9; 29,0; 29,1; 32,4; 38,8; 62,0; 67,7; 77,2; 114,2; 120,5; 128,0; 155,2; 160,4; 172,0. IV $v_{\text{máx.}}$ /cm⁻¹: 3283; 2914; 2846; 1726; 1611; 1515; 1466; 1253; 1278; 1168; 894; 830; 534.

Síntese e dados do acrilato de 11-[4-(5-ciano-4,5-di-hidroisoxazol-3-il)fenil] undecila (7a)

Procedimento de síntese representativo para os monômeros 7a-d e 9

O monômero 7a foi produzido colocando-se em um balão, acoplado a um sistema Dean-Stark, o intermediário 5a (5,4 mmol), ácido acrílico (40 mmol) em 50 mL de benzeno, adicionou-se ácido *p*-toluenossulfônico (1 mmol) e hidroquinona (5,4 mmol). O sistema foi colocado em refluxo por 4 h. Após esse tempo, a solução foi filtrada a quente e o filtrado concentrado no rotavapor. O monômero 7a foi purificado por recristalização em isopropanol. Rendimento: 42%; sólido bege; P.F. 74-77 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,3 (m,

14H, (CH₂)₇); 1,7 (q, 2H, CH₂CH₂O); 1,8 (q, 2H, CH₂CH₂OCO); 3,7 (m, 2H, CHHCH); 4,0 (t, 2H, CH₂O); 4,1 (t, 2H, CH₂OCO); 5,3 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} = 6,7 Hz, ³J_{cis} = 10,1 Hz); 5,8 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem} = 1,6 Hz, ³J_{cis} = 10,4 Hz); 6,1 (dd, 1H, CH=CH₂, ³J_{cis} = 10,4 Hz, ³J_{trans} = 17,3 Hz); 6,4 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem} = 1,6 Hz, ³J_{trans} = 17,3 Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, J = 8,9 Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, J = 8,9 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 25,9; 28,5; 29,0; 29,1; 29,2; 29,4; 41,3; 64,6; 66,2; 68,1; 114,8; 117,2; 119,4; 128,6; 130,4; 155,8; 161,4; 166,3. IV v_{máx.}/cm⁻¹: 2916; 2850; 2360; 1724; 1608; 1517; 1477; 1409; 1359; 1301; 1255; 1201; 1141; 995; 833; 648; 547; 418.

3-[4-(11-Aciloiloxi)undeciloxi]fenil]-4,5-di-hidroisoxazol-5-carboxilato de butila (7b)

Rendimento: 33%; sólido amarelo; P.F. 111-112 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,9 (t, 3H, CH₃); 1,3 (m, 18H, (CH₂)₉); 1,7 (m, 4H, (CH₂)₂); 3,6 (m, 2H, CHHCH); 4,0 (t, 2H, CH₂O); 4,2 (m, 4H, CH₂O, CH₂OCO); 5,1 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} = 8,4 Hz, ³J_{cis} = 9,7 Hz); 5,8 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem} = 1,6 Hz, ³J_{cis} = 10,4 Hz); 6,1 (dd, 1H, CH=CH₂, ³J_{cis} = 10,4 Hz, ³J_{trans} = 17,3 Hz); 6,4 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem} = 1,6 Hz, ³J_{trans} = 17,3 Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, J = 8,8 Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, J = 8,8 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 13,6; 18,9; 25,6; 25,8; 25,9; 28,3; 28,5; 29,0; 29,1; 29,2; 29,3; 29,4; 30,4; 39,0; 64,6; 65,7; 65,9; 68,0; 77,7; 114,6; 120,7; 128,3; 128,5; 130,4; 155,5; 160,8; 166,2; 170,4. IV v_{máx.}/cm⁻¹: 2918; 2852; 2360; 1716; 1608; 1516; 1469; 1408; 1357; 1255; 1995; 1160; 983; 896; 833; 736; 646; 545.

3-[4-(11-Aciloiloxiundecil)oxifenil]-4,5-di-hidroisoxazol-5-carboxilato de hexila (7c)

Rendimento: 28%; sólido amarelo; P.F. 71 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,0 (t, 3H, CH₃); 1,3 (m, 20H, (CH₂)₁₀); 1,7 (m, 6H, (CH₂)₃); 3,6 (m, 2H, CHHCH); 4,0 (t, 2H, CH₂O); 4,2 (m, 4H, CH₂O, CH₂OCO); 5,1 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} = 8,5 Hz, ³J_{cis} = 10,0 Hz); 5,8 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem} = 1,6 Hz, ³J_{cis} = 10,4 Hz); 6,1 (dd, 1H, CH=CH₂, ³J_{cis} = 10,4 Hz, ³J_{trans} = 17,3 Hz); 6,4 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem} = 1,6 Hz, ³J_{trans} = 17,3 Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, J = 8,8 Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, J = 8,8 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ 13,9; 22,4; 25,8; 25,9; 28,3; 28,4; 28,5; 29,1; 29,2; 29,3; 29,4; 31,3; 39,1; 64,7; 66,0; 68,2; 77,9; 114,6; 120,7; 128,4; 128,5; 155,5; 160,9; 164,7; 170,4. IV v_{máx.}/cm⁻¹: 2924; 2852; 2360; 1739; 1608; 1516; 1467; 1355; 1255; 1997; 833.

Ácido 3-[4-(11-aciloiloxi)undeciloxi]fenil-4,5-di-hidroisoxazol-5-carboxílico (7d)

Rendimento: 44%; sólido bege escuro; P.F. 103-104 °C. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,3 (m, 14H, (CH₂)₇); 1,7 (m, 4H, CH₂CH₂O, CH₂CH₂OCO); 3,6 (m, 2H, CHHCH); 4,0 (t, 2H, CH₂O); 4,2 (m, 4H, CH₂O, CH₂OCO); 5,1 (dd, 1H, CHHCH, ³J_{trans} = 8,1 Hz, ³J_{cis} = 10,1 Hz); 5,8 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem} = 1,6 Hz, ³J_{cis} = 10,4 Hz); 6,1 (dd, 1H, CH=CH₂, ³J_{cis} = 10,4 Hz, ³J_{trans} = 17,3 Hz); 6,4 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem} = 1,6 Hz, ³J_{trans} = 17,3 Hz); 6,9 (d, 2H, Ar, J = 8,8 Hz); 7,6 (d, 2H, Ar, J = 8,8 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃/DMSO-d₆, 75 MHz): δ 25,6; 25,9; 28,3; 29,0; 29,1; 29,2; 29,3; 29,4; 39,0; 66,0; 68,0; 77,8; 114,6; 120,7; 128,4; 128,5; 155,5; 160,8; 164,6; 170,4. IV v_{máx.}/cm⁻¹: 2922; 2852; 1732; 1608; 1516; 1471; 1355; 1257; 1201; 1041; 891; 831; 736; 545.

Acrilato de (1R,2R,5R)-2-isopropil-5-metilciclo-hexila (9)

Dados espectroscópicos de acordo com a ref. 24. Rendimento: 65%; líquido incolor; [α]_D²⁰ = -77° (10, CH₂Cl₂). RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,7 (m, 4H); 0,9 (m, 8H); 1,4 (m, 2H); 1,7 (m, 2H); 1,8 (m, 1H); 2,0 (m, 1H); 4,8 (dt, 1H, CHOCO, J = 4,4 Hz, J = 10,9 Hz); 5,8 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem} = 1,6 Hz, ³J_{cis} = 10,4 Hz); 6,1 (dd, 1H,

CH=CH₂, ³J_{cis} = 10,4 Hz, ³J_{trans} = 17,3 Hz); 6,4 (dd, 1H, CH=CH₂, ²J_{gem} = 1,6 Hz, ³J_{trans} = 17,3 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 16,3; 20,7; 22,0; 23,5; 26,3; 31,3; 34,2; 40,8; 47,0; 74,2; 129,0; 130,1; 165,7. IV v_{máx.}/cm⁻¹: 2953; 2868; 1722; 1456; 1406; 1294; 1269; 1197; 1047; 983; 808.

Síntese e dados do poli(acrilato de 11-[4-(5-ciano-4,5-di-hidroisoxazol-3-il)fenoxi]undecila-coacrilato de (1R,2R,5R)-2-isopropil-5-metilciclo-hexila (10a)

Procedimento de síntese representativo para os copolímeros **10a-d** na proporção molar 70:30: num balão de Schlenk com tampa, adicionaram-se os monômeros **7a** (0,82 mmol, 0,4 g) e **9** (0,35 mmol, 0,073 g) com 5 mL de tolueno, destilado e seco, em atmosfera inerte; agitou-se o sistema durante 30 min. Logo após, foi adicionado 5% em massa de AIBN e o balão foi lacrado. Aqueceu-se à temperatura de 65 °C por 72 h. Após as 72 h, vaporizou-se o tolueno e o resíduo sólido foi lavado com hexano num extrator de Soxhlet, com o acompanhamento do desaparecimento do sinal dos hidrogênios olefínicos do grupo acrilato por RMN ¹H, a fim de remover o monômero não polimerizado. Rendimento: 40%; líquido viscoso amarelo; [α]_D²⁰ = -7° (10, DCM); Tg = -6,0 °C; Tm = 36,2 °C.

Poli{3-[4-(11-aciloiloxiundecil)oxifenil]-4,5-di-hidroisoxazol-5-carboxilato de butila coacrilato de (1R,2R,5R)-2-isopropil-5-metilciclo-hexila (10b)}

Rendimento: 54%; líquido viscoso amarelo; [α]_D²⁰ = -9° (10, CH₂Cl₂); Tg = 4,5 °C.

Poli{3-[4-(11-aciloiloxiundecil)oxifenil]-4,5-di-hidroisoxazol-5-carboxilato de hexila-coacrilato de (1R,2R,5R)-2-isopropil-5-metilciclo-hexila (10c)}

Rendimento: 57%. Sólido amarelo; [α]_D²⁰ = -10° (10, CH₂Cl₂); Tg = 5,6 °C; Tm = 47,0 °C.

Poli{ácido 3-[4-(11-aciloiloxiundecil)oxifenil]-4,5-di-hidroisoxazol-5-carboxílico-coacrilato de (1R,2R,5R)-2-isopropil-5-metilciclo-hexila (10d)}

Rendimento: 29%. Sólido amarelo; [α]_D²⁰ = -17° (10, THF); Tg = 31,0 °C; Tm = 63,0 °C.

Síntese e dados do poli{3-[4-(11-aciloiloxiundecil)oxifenil]-4,5-di-hidroisoxazol-5-carboxilato de hexila-coacrilato de (1R,2R,5R)-2-isopropil-5-metilciclo-hexila (11)}

Procedimento semelhante ao realizado para os copolímeros **10a-d** com proporção molar de 90:10. Rendimento: 64%; líquido viscoso amarelo; [α]_D²⁰ = -7° (10, CH₂Cl₂); Tg = -7,0 °C; Tm = 19,0 °C.

CONCLUSÃO

Foram produzidos quatro novos copolímeros **10a-d** em proporções molares de 70:30 dos respectivos monômeros e o copolímero **11** em proporção molar de 90:10, os quais apresentaram birrefringência óptica, porém com ausência de mesofases líquido-cristalinas. Do mesmo modo, foram sintetizados homopolímeros contendo grupos terminais nitrila **12** e mentila **13**, que não apresentaram comportamento mesomórfico. Nos copolímeros sintetizados **10a-d** e **11** não se observou indução quiral de mesofases, em virtude da ausência de mesofases nesses compostos finais. Constatou-se que a substituição por grupos menores na posição 5 do anel isoxazolinico altera a relação *l/d* associada com a anisotropia de forma, inibindo desta maneira o aparecimento de mesofases.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq através do Edital MCT/CNPq 14/2008 - Universal 2008, Faixa A e do edital PQ 10/2009-Produtividade em Pesquisa. À CAPES via edital PROCAD/CAPES e ao INCT-Catálise pelo apoio financeiro. Ao Instituto de Química - UFRGS pela infraestrutura disponível. A. A. Merlo agradece ao CNPq pela bolsa de pós-doutoramento/2012.

REFERÊNCIAS

1. Coelho, M. R. G.; Gomes, A. S.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 636.
2. Kishi, H.; Kunimitsu, Y.; Imade, J.; Oshita, S.; Morishita, Y.; Asada, M.; *Polymer* **2011**, *52*, 760; Yu, H.; Kobayashi, T.; *Molecules* **2010**, *15*, 570.
3. Kumar, G.; Nisha, N.; Mageswari, S.; Subramanian, K.; *J. Polym. Res.* **2011**, *18*, 241.
4. Jenkins, D. W.; Hudson, S. M.; *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3245; Yuan, W.; Li, X.; Gu, S.; Cao, A.; Ren, J.; *Polymer* **2011**, *52*, 658.
5. Jiang, X.; Gu, J.; Shen, Y.; Wang, S.; Tian, X.; *Desalination* **2011**, *265*, 74.
6. Kihara, H.; Kishia, R.; Miuraa, T.; Katob, T.; Ichijo, H.; *Polym. Res.* **2011**, *18*, 171.
7. Echeverria, C.; Lopez, D.; Mijang, C.; *Macromolecules* **2009**, *42*, 9118.
8. Kawatsuki, N.; Uchida, E.; Yamamoto, T.; *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 584; Zhou, Y.; Ahn, S.; Lakhman, R. K.; Gopinadhan, M.; Osuji, C. O.; Kasi, R. M.; *Macromolecules* **2011**, *44*, 3924; Barmatov, E. B.; Pebalk, D. A.; Barmatova, M. V.; Shibaev, V. P.; *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 447; Barmatov, E. B.; Barmatova, M. V.; Shibaev, V. P.; *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 662.
9. Vilela, G. D.; Rosa, R. R.; Schneider, P. H.; Bechtold, I. H.; Eccher, J.; Merlo, A. A.; *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6569; Ritter, O. M. S.; Giacomelli, F. C.; Passo, J. A.; Silveira, N. P.; Merlo, A. A.; *Polym. Bull.* **2006**, *56*, 549.
10. Tavares, A.; Livotto, P. R.; Gonçalves, P. F. B.; Merlo, A. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1742.
11. Finkelmann, H.; Ringsdorf, H.; Wendorff, J. H.; *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 273.
12. Palfy-Muhoray, P.; *Nature* **1998**, *391*, 745; Hu, J.-S.; Liu, C.; Zhang, X.; Meng, Q.-B.; *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3292.
13. Merlo, A. A.; Ritter, O. M. S.; Pereira, F. V.; Vieira, C. H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 184; Merlo, A. A.; Gallardo, H.; Taylor, T. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 354.
14. Ely, F.; Hamanaka, M. H. O.; Mammana, A. P.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1776; Shibaev, V. P.; Deussen, H. J.; Bobrovsky, A. Y.; Shibaev, V. P.; Boiko, N. I.; Borornholm, T.; Schaumburg, K.; Bechgaard, K.; *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 6945; Craig, A. A.; Imrie, C. T.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 421; Cowie, J. M. G.; Hunter, H. W.; *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1811.
15. Donaldson, T.; Staesche, H.; Lu, Z. B.; Henderson, P. A.; Achard, M. F.; Imrie, C. T.; *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 1097.
16. Tavares, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A.; *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 889; Gordon, M. S.; Sojka, S. A.; Krause, J. G.; *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2326; Owston, N. A.; Parker, A. J.; Williams, J. M. J.; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3599.
17. Passo, J. A.; Vilela, G. D.; Schneider, P. H.; Ritter, O. M. S.; Merlo, A. A.; *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 833.
18. Tavares, A.; Ritter, O. M. S.; Vasconcelos, U. B.; Arruda, B. C.; Schraeder, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A.; *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 159; Kamal, A.; Bharathi, E. V.; Reddy, J. S.; Ramaiah, M. J.; Dastagiri, D.; Reddy, M. K.; Viswanath, A.; Reddy, T. L.; Shaik, T. B.; Pushpavalli, S. N. C. V. L.; Bhadra, M. P.; *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 691; Hansen, E. C.; Levent, M.; Connolly, T. J.; *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 574.
19. Colling, P. J.; Hird, M.; *Introduction to Liquid Crystals. Chemistry and Physics*, Taylor e Francis: Londres, 1997.
20. Silong, S.; Lutfur, M. R.; Rahman, M. Z. A.; Yunus, W. M. Z. W.; Haron, M. J.; Ahmad, M. B.; Yusoff, W. M. D. W.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2653; Imrie, C. T.; Attard, G. S.; Karasz, F. E.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 1031.
21. Xu, X. Y.; Zhang, B. Y.; Wang, L. X.; Gu, W. M.; *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 1365; Hu, J.; Wei, K.; Zhang, B.; Yang, L.; *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 925; Severing, K.; Stibal-Fischer, E.; Hasenhindl, A.; Finkelmann, H.; Saalwächter, K.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15680; Komiyat, Z.; Schrock, R. R.; *Macromolecules* **1993**, *26*, 1387; Chen, J.; Wang, X.; Zhang, H.; Wang, X.; *Polym. Bull.* **2005**, *53*, 223; Xie, M.; Zhang, C.; *Liq. Cryst.* **2007**, *34*, 1275.
22. Hird, M.; Goodby, J. W.; Gough, N.; Toyne, K. J.; *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 2732; Kang, S. K.; Samulski, E. T.; Kang, P.; Choo, J.; *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 377.
23. Portugall, M.; Ringsdorf, H.; Zentel, R.; *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 2311; Craig, A. A.; Imrie, T. C.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 6215.
24. Lee-Ruff, E.; Xi, F.; Qie, J. H.; *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1547; Hedin-Dahlström, J.; Shoravi, S.; Wikman, S.; Nicholls, I. A.; *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2431; Bobrovsky, A. Y.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P.; Wolff, D.; Springer, J.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 5800; Hu, J.; Zhang, B.; Pan, W.; Zhou, A.; *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 441.