

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESES DE DERIVADOS DE 1,2,4-OXADIAZÓIS 3,5-DISSUBSTITUÍDOS
COMO UNIDADE MESOGÊNICA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE "MESTRE EM CIÊNCIAS".

Iêda Maria Beghini

Florianópolis

Santa Catarina - Brasil

Dezembro - 1991

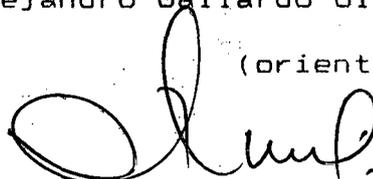
SÍNTESE DE DERIVADOS DE 1,2,4-OXADIAZÓIS 3,5-DISSUBSTITUÍDOS
COMO UNIDADE MESOGÊNICA

IEDA MARIA BEGNINI

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do grau de Mestre em Ciências, especialidade em química orgânica, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo,
(orientador)

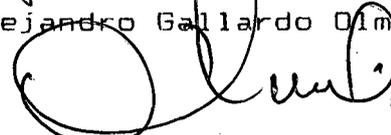


Prof. Dr. César Zucco,
(coordenador)

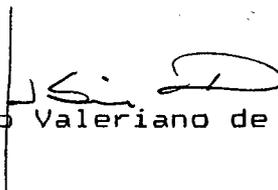
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo



Prof. Dr. César Zucco



Prof. Dr. Ábio Valeriano de Andrades Pinto

Aos meus pais e irmãos
pelo apoio constante.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, orientador deste trabalho, pela ajuda, estímulo e dedicação. Pelo seu exemplo de paciência e empenho, mostrando-se uma pessoa de inestimável valor, um amigo.

Aos professores do grupo de Cristais Líquidos do Departamento de Física, pela ajuda e cooperação, em especial ao Prof. Hédio José Müller, pela colaboração na obtenção das temperaturas e calores de transição através do DSC.

Ao Prof. Ábio V. de Andrades Pinto e ao Prof. César Zucco pelas idéias construtivas e enriquecedoras, e pelo aceite à banca examinadora.

Aos professores e colegas da Pós-Graduação, pela amizade e ensinamentos.

Ao pessoal do laboratório: Ida Eunice Favarin, Veroni Valenti, Aloir Antônio Merlo, Geraldo Elis dos Passos e Dêlcio Hartmann, pelo incentivo, colaboração e amizade. Que fique neles e em mim o gosto bom das pequenas e grandes coisas vividas.

Aos colegas Édson Lobo e Alberto A. Barbosa pela amizade e apoio.

Ao colega Milton Cinelli pela amizade e auxílio na obtenção dos gráficos.

Ao CNPq, CAPES e UFSC pelo suporte financeiro.

A Deus.

RESUMO

Neste trabalho faz-se um estudo das sínteses e propriedades mesomórficas de compostos contendo o grupo 1,2,4-oxadiazol 3,5-dissubstituído como unidade mesogênica.

Este estudo torna-se interessante devido à importância que os cristais líquidos adquiriram nos últimos anos, por suas diversas aplicações, e também, como uma contribuição na elucidação dos fenômenos mesomórficos.

Foram sintetizadas as séries de 3-(4-n-alcoxifenil)-5-(4-y-fenil)-1,2,4-oxadiazol, onde "y" é alcóxi, nitro, ciano e bromo. Estas apresentaram mesofases do tipo esmético A e nemático, com todos os substituintes. Também sintetizou-se alguns homólogos da série 3-[2-(5-n-alquiltienil)-5-(4-y-fenil)-1,2,4-oxadiazol, onde "y" é o mesmo substituinte. Observaram-se mesofases do tipo esmético A enantiotrópico e nemático monotrópico somente com os substituintes nitro e ciano, respectivamente.

As temperaturas e os calores de transição, para cada série homóloga, foram determinados através do DSC, e as temperaturas de transição e texturas observadas por microscópio de luz polarizada.

ABSTRACT

In this work we study the synthesis and mesomorphic properties of compounds with the 1,2,4-oxadiazol-3,5-disubstituted mesogenic unit.

This study is interesting due to the importance that liquid crystals have acquired in the last years, in various applications, and also as a contribution to the elucidation of the mesomorphic phenomenon.

The series 3-(4-n-alkoxyphenyl)-5-(4-y-phenyl)-1,2,4-oxadiazol, where "y" is alcoxy, nitro, cyano and bromo were synthesized. These presented mesogenic properties of the nematic and smectic A type, with all substituents. Also some homologs of the serie 3-[2-(5-n-alkyltyenil)-5-(4-y-phenyl)-1,2,4-oxadiazol, where "y" indicates the same substituents as above, were synthesized. Enantiotropic smectic A mesophases and a monotropic nematic phase were observed with the substituent nitro and cyano, respectively. The temperatures and the heat of transition, for each homologous serie, were determined using a DSC and the transition temperatures and textures observed by polarized light microscopy.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I

1.1 - Introdução.....	01
1.2 - Cristais Líquidos	01
1.3 - Classificação dos Cristais Líquidos	02
1.3.1 - Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL)	03
1.3.2 - Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT)	03
1.4 - Classificação das Mesofases	04
1.4.1 - Cristais Líquidos Nemáticos	04
1.4.2 - Cristais Líquidos Colestéricos	05
1.4.3 - Cristais Líquidos Esméticos	07
1.5 - Aspecto Estrutural dos Compostos Mesogénicos	11
1.6 - Aplicações dos Cristais Líquidos	13
1.7 - Objetivos	15
1.8 - 1,2,4-Oxadiazóis	17
1.8.1 - Sínteses: Métodos Gerais	17
1.8.2 - Propriedades Físicas e Químicas	18

CAPÍTULO II - RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.1 - Métodos de Sínteses Utilizados e Caracterização	20
---	----

2.1.1 - Compostos Precusores de Derivados de 1,2,4-Oxadiazol	20
2.1.2 - Sínteses de Derivados de 1,2,4-Oxadiazol-3,5-Dissubstituídos	22
2.1.3 - Síntese da Série Homóloga 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol	23
2.1.4 - Síntese da Série Homóloga 5-(4-nitrofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11b)	28
2.1.5 - Síntese da Série Homóloga 5-(4-cianofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11c)	30
2.1.6 - Síntese da Série Homóloga 5-(4-bromofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11d)	35
2.1.7 - Síntese da Série Homóloga 3-(4-toluil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11e)	37
2.1.8 - Síntese da Série Homóloga 3-[2-(5-n-alquiltienil)]-5-(4-decilofoxifenil)-1,2,4-oxadiazol ..	41
2.1.9 - Síntese do Composto 3-[2-(5-butiltienil)]-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-oxadiazol (19b)	45
2.1.10 - Síntese do Composto 3-[2-(5-butiltienil)-5-(4-cianofenil)-1,2,4-oxadiazol (19c)	47
2.1.11 - Síntese do Composto 3-[2-(5-butiltienil)-5-	

(4-bromofenil)-1,2,4-oxadiazol (19d)	49
2.2 - Análise e Discussão das Propriedades Mesomórficas ...	49
2.2.1 - Microscopia Óptica	49
2.2.2 - Análise Térmica	50
2.2.3 - Características Estruturais que Afetam a Pro- babilidade de Formação de Mesofases	50
2.2.4 - Propriedades Mesogênicas da Série Homóloga 3- (4-pentiloxifenil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4- oxadiazol (11a)	51
2.2.5 - Propriedades Mesogênicas da Série Homóloga 5- (4-nitrofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxa- diazol (11b)	57
2.2.6 - Propriedades Mesogênicas da Série Homóloga 5- (4-cianofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxa- diazol (11c)	62
2.2.7 - Propriedades Mesogênicas da Série Homóloga 5- (4-bromofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxa- diazol (11d)	66
2.2.8 - Propriedades Mesogênicas da Série Homóloga 3- (p-toluil)-5-(4-n-alcoxifenil)- 1,2,4-oxadia- zol (11e)	69

2.2.9 - Propriedades Mesogênicas da Série 3-[2-(5-n- alquiltienil)]-5-(4-y-fenil)-1,2,4-oxadiazol	70
--	----

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Aparelhagem	72
3.2 - Reagentes	73
3.3 - Síntese da Série 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-n-alcoxi- fenil)-1,2,4-oxadiazol (11a)	73
3.3.1 - Preparação do 4-n-alcoxibenzonitrila (2)	73
3.3.2 - Preparação de Amidoximas (4). Método Geral ..	74
3.3.3 - Preparação de 4-n-alcoxibenzoatos de metila .	75
3.3.4 - Preparação de ácidos 4-n-alcoxibenzóicos (7) .	76
3.3.5 - Síntese do 1,2,4-oxadiazol-3,5-dissubstituído	77
3.3.5.1 - Preparação de Cloreto de Ácido	77
3.3.5.2 - Preparação da Série 5-(4-pentiloxi- fenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-o- xadiazol (11a)	78
3.4 - Síntese da Série 5-(4-nitrofenil)-3-(4-n-alcoxifenil) -1,2,4-oxdiazol (11b)	80
3.5 - Síntese da Série 5-(4-cianofenil)-3-(4-n-alcoxifenil) -1,2,4-oxadiazol (11c)	82

3.5.1 - Preparação do Ácido p-cianobenzóico (9)	82
3.5.2 - Preparação da Série 5-(4-cianofenil)-3-(4-n- alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11c)	82
3.6 - Síntese da Série 5-(4-bromofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)- -1,2,4-oxadiazol (11d)	84
3.7 - Síntese da Série 3-(p-toluil)-5-(4-n-alcoxifenil)- 1,2,4-oxadiazol (11e)	86
3.8 - Síntese de 3-[2-(5-n-alquiltienil)]-5-(4-y-fenil) - 1,2,4-oxadiazol (19)	87
3.8.1 - Preparação do 2-alcanoiltiofeno (13)	87
3.8.2 - Preparação de 2-n-alquiltiofenos (14)	88
3.8.2.1 - Preparação do 2-butiltiofeno	88
3.8.2.2 - Preparação do 2-octiltiofeno	89
3.8.3 - Preparação de 2-n-alquil-5-formiltiofenos ...	90
3.8.4 - Preparação de 2-n-alquil-5-tenaldeído oxima .	91
3.8.5 - Preparação de 2-n-alquil-5-cianotiofeno	92
3.8.6 - Preparação de 2-n-alquil-5-tienilmetanamido- xima (18)	93
3.8.7 - Preparação da Série 3-[2-(5-n-alquiltienil)]- 5-(4-deciloifenil)-1,2,4-oxadiazol (19a) ...	94
3.8.8 - Preparação do 3-[2-(5-butiltienil)]-5-(4-ni-	

trofenil)-1,2,4-oxadiazol (19b)	95
3.8.9 - Preparação do 3-[2-(5-butiltienil)]-5-(4-cia- nofenil)-1,2,4-oxadiazol (19c)	96
3.8.10 - Preparação do 3-[2-(5-butiltienil)]-5-(4- bromofenil)-1,2,4-oxadiazol (19d)	96
BIBLIOGRAFIA	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da ordem molecular nas fases cristalina, nemática e isotrópica	06
Figura 2 - Representação esquemática da mesofase colestérica	06
Figura 3 - Representação esquemática de mesofases esméti- cas	10
Figura 4 - Espectro de I.V. (NaCl) do composto 4-pentiloxi- benzonitrila	24
Figura 5 - Espectro de I.V. (KBr) do composto 4-pentiloxi- benzamidoxima	26
Figura 6 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-(4-pen- tiloxifenil)-5-(4-octiloxofenil)-1,2,4-oxadiazol	29
Figura 7 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-(4-hep-	

tiloxifenil)-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-oxadiazol ..	31
Figura 8 - Espectro de I.V. (KBr) do composto 3-(4-noniloxifenil)-5-(4-cianofenil)-1,2,4-oxadiazol	33
Figura 9 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-(4-noniloxifenil)-5-(4-cianofenil)-1,2,4-oxadiazol ..	34
Figura 10 - Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) do composto 3-(4-noniloxifenil)-5-(4-cianofenil)-1,2,4-oxadiazol ..	36
Figura 11 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-(4-oc-tiloxifenil)-5-(4-bromofenil)-1,2,4-oxadiazol .	38
Figura 12 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-(p-toluil)-5-(4-noniloxifenil)-1,2,4-oxadiazol	40
Figura 13 - Espectro RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-[2-(5-oc-tiltienil)-5-(4-decilo-xifenil)-1,2,4-oxadiazol	46
Figura 14 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-[2-(5-butiltienil)-5-(4-cianofenil)-1,2,4-oxadiazol .	48

- Figura 15 - Gráfico das temperaturas e dos calores de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série homóloga 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol 53
- Figura 16 - Transição isotrópico-nemático do composto 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-heptiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol, na temperatura de 100,3°C. Aumento 40x 56
- Figura 17 - Mesofase nemática "schlieren" do composto 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-heptiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol, na temperatura de 100°C. Aumento 40x .. 56
- Figura 18 - Gráfico das temperaturas e dos calores de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série homóloga 5-(4-nitrofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol 60
- Figura 19 - Arranjo antiparalelo das moléculas do 4-octiloxifenil-4'-cianobifenila em bicamadas interpe-

netradas	58
Figura 20 - Mesofase S_A focal-cônica do composto 5-(4-nitrofenil)-3-(4-heptiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol na temperatura de 153,0°C. Aumento 40x	61
Figura 21 - Gráfico das temperaturas e dos calores de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série homóloga 5-(4-cianofenil)-3-(4-n-alcóxifenil)-1,2,4-oxadiazol	64
Figura 22 - Gráfico das temperaturas e dos calores de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série homóloga 5-(4-bromofenil)-3-(4-n-alcóxifenil)-1,2,4-oxadiazol	68
Figura 23 - Mesofase S_A focal-cônica do composto 3-[2-(5-butiltienil)]-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-oxadiazol, na temperatura de 88,5°C. Aumento 40x	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Temperaturas (°C) e valores de entalpia (cal/g) de transição de fases da série homóloga 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol	52
Tabela 2 - Temperaturas (°C) e valores de entalpia (cal/g) de transição de fases da série homóloga 5-(4-nitrofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol	59
Tabela 3 - Temperaturas (°C) e valores de entalpia (cal/g) de transição de fases da série homóloga 5-(4-cianofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol	63
Tabela 4 - Temperaturas (°C) e valores de entalpia (cal/g) de transição de fases da série homóloga 5-(4-bromofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol	67
Tabela 5 - Pontos de ebulição à pressão reduzida de 4-n-	

alcoixibenzonitrilas com os correspondentes rendimentos	74
Tabela 6 - Pontos de fusão de amidoximas com seus correspondentes rendimentos e solventes de recristalização	75
Tabela 7 - Propriedades mesogênicas de ácidos 4-n-alcoixibenzóicos	77
Tabela 8 - Pontos de ebulição à pressão reduzida de 2-alcanoiltiofenos e seus correspondentes rendimentos	88
Tabela 9 - Pontos de ebulição à pressão reduzida de 2-n-alquil-5-formiltiofenos com os correspondentes rendimentos	91
Tabela 10 - Pontos de fusão de 2-n-alquil-5-tenaldeído oximas e seus correspondentes rendimentos	92

Tabela 11 - Pontos de ebulição à pressão reduzida de 2-n- alquil-5-cianotiofenos com os respectivos ren- dimentos	93
Tabela 12 - Pontos de fusão de 2-n-alquil-5-tienilmetana- midoximas e seus correspondentes rendimentos ..	94

CAPITULO I

1.1 - INTRODUÇÃO

Continuando a linha de pesquisa desenvolvida pelo grupo de Cristais Líquidos da Universidade Federal de Santa Catarina, o presente trabalho envolve a síntese e caracterização de compostos heterocíclicos com propriedades mesomórficas.

Neste capítulo, descrevem-se os cristais líquidos, com ênfase aos cristais líquidos termotrópicos. No capítulo II, apresentam-se os resultados e discussão de todo o processo de síntese e caracterização das mesofases, e finalmente, no capítulo III, descreve-se a parte experimental.

1.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS

Para melhor entendermos os cristais líquidos, é conveniente definir dois estados da matéria, o líquido e o sólido¹.

- Sólido cristalino: possui ordem orientacional e posicional de longo alcance a três dimensões.
- Líquido isotrópico: inexistente qualquer ordem de longo alcance.
- Cristal líquido: apresenta ordem orientacional e ordem posicional a uma ou duas dimensões.

Cristais líquidos são compostos orgânicos que exibem uma ou várias fases intermediárias entre o sólido cristalino e o

líquido isotrópico¹. A estas fases intermediárias Friedel (1922) denominou de "estados mesomórficos", e utilizou o termo mesofase para indicar uma fase deste estado².

Os primeiros compostos líquidos cristalinos foram alguns derivados do colesterol, nos quais Reinitzer e Lehmann detectaram o estado líquido cristalino em 1888³. Reinitzer, trabalhando com ésteres de colesterol observou que o benzoato de colesterila mostrava dois pontos de fusão bem distintos. A 145°C o cristal passa a um líquido turvo (cristal líquido) e a 179°C desaparece o líquido turvo (líquido isotrópico), o processo é reversível. Já nessa época se observou que esses estados "turvos" eram fluídos como nos líquidos, mas também exibiam propriedades anisotrópicas privativas dos sólidos.

Além de ter a fluidez dos líquidos e certa ordem molecular dos sólidos, os cristais líquidos possuem propriedades que não se encontram no estado líquido e nem no sólido, por exemplo, a ordem molecular pode ser modificada por campos elétricos e/ou magnéticos, com pequenas quantidades de energia. Em outros, se produz uma mudança de cor ao variar a temperatura. Estas propriedades são a base de numerosas aplicações práticas.

1.3 - CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Duas classes de cristais líquidos podem ser distinguidas, dependendo da maneira de destruir a ordem do

estado sólido de origem, fases líquidas cristalinas liotrópicas e termotrópicas⁴. Ambas podem exibir polimorfismo, isto é, apresentar mais de uma fase mesomórfica.

1.3.1 - Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL)

Sistemas liotrópicos⁴ são formados pela mistura de dois ou mais componentes. O sistema liotrópico mais simples é composto por um anfifílico e um solvente, comumente água. São exemplos de sistemas liotrópicos binários: sais de ácidos graxos em água e fosfolipídios em água. Contudo, sistemas de multicomponentes frequentemente encontram-se em cristais líquidos liotrópicos.

1.3.2 - Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT)

Nos cristais líquidos termotrópicos, o parâmetro indutor da transição é a temperatura. As transições de fases que ocorrem durante a passagem do estado sólido a líquido isotrópico podem ser¹:

- Enantiotrópica: transição que ocorre reversivelmente no aquecimento e no resfriamento da substância.
- Monotrópica: quando, após a fusão, a transição à mesofase é obtida por resfriamento da substância (termodinamicamente instável com respeito à fase sólida cristalina).

1.4 - CLASSIFICAÇÃO DAS MESOFASES

A existência de uma fase líquida cristalina¹ pode ser estabelecida por inspeção visual do composto enquanto ele é aquecido. A mesofase é distinguida do líquido isotrópico por sua aparência turva, e do sólido cristalino por suas propriedades de fluidez.

Dependendo da sua estrutura⁴, os cristais líquidos termotrópicos podem classificar-se em nemáticos, colestéricos e esméticos.

1.4.1 - Cristais Líquidos Nemáticos

Na fase nemática dos cristais líquidos termotrópicos, as moléculas tendem a serem paralelas a seu eixo maior, existindo ordem orientacional de longo alcance. A direção média é representada por um vetor unitário \vec{n} , que é chamado de diretor. Não existe ordem posicional de longo alcance, isto é, os centros moleculares estão distribuídos ao acaso. Figura 1.

Uma medida do grau de ordem orientacional nos cristais líquidos pode ser razoavelmente expressa por um parâmetro de ordem S,

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

onde θ denota o ângulo médio entre o eixo molecular maior e o eixo de simetria nemático, \vec{n} (diretor).

1.4.2 - Cristais Líquidos Colestéricos

São, historicamente, derivados de ésteres de colesterol, mas podem ser formados por misturas de compostos opticamente ativos com cristais líquidos nemáticos. A estrutura colestérica tem, localmente, a mesma ordem orientacional dos nemáticos, mas difere na textura e arranjo molecular. A orientação do diretor varia, formando uma hélice. O grau de torcimento é caracterizado pelo passo da hélice, que é a distância para uma volta completa de 2π . Figura 2.

Os cristais líquidos colestéricos possuem a propriedade de girarem o plano de polarização da luz e exibem dicroísmo.

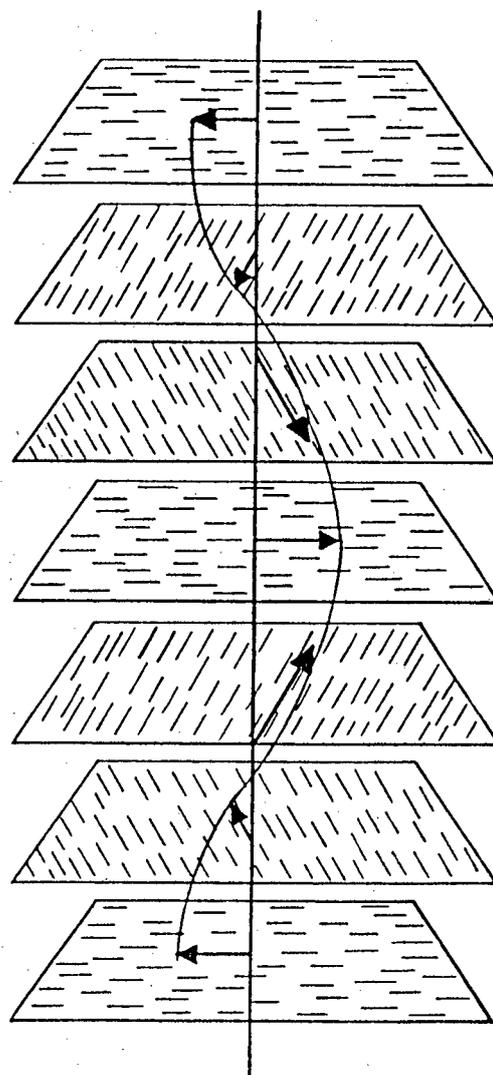
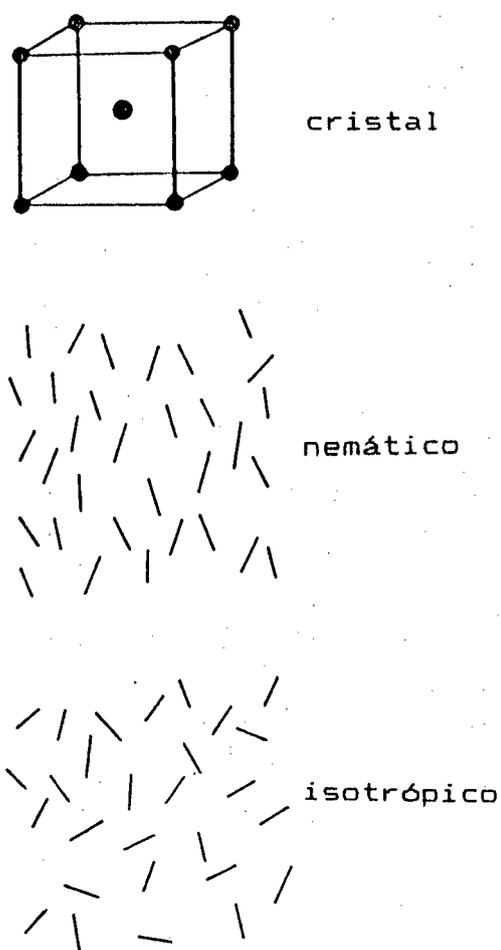


Fig. 1 - Representação esquemática da ordem molecular nas fases cristalina, nemática e isotrópica.

Fig. 2 - Representação esquemática da mesofase colestérica.

1.4.3 - Cristais Líquidos Esméticos

Nas estruturas esméticas, as moléculas estão arranjadas em camadas⁴. Dependendo da ordem molecular dentro da camada, os cristais líquidos esméticos podem ser sub-divididos em esméticos estruturados e não-estruturados.

Os cristais líquidos esméticos estruturados possuem ordem orientacional e posicional de longo alcance no arranjo das moléculas e formam uma rede bidimensional regular. O mais comum deles é o esmético B.

Nos cristais líquidos esméticos não-estruturados, as moléculas nas camadas estão arranjadas ao acaso. Dentre os cristais líquidos esméticos não-estruturados destacam-se o esmético A e o esmético C, por serem os mais comuns.

A espessura de uma camada esmética varia em função do comprimento molecular, dependendo do tipo de mesofase esmética apresentada. As atrações entre camadas são fracas comparadas com as forças laterais entre as moléculas e, conseqüentemente, as camadas são capazes de deslizarem uma sobre a outra facilmente.

Existe um polimorfismo de fases esméticas, denominadas como S_A , S_B , ... S_K . Elas diferem:

- (i) na orientação em relação ao diretor;
- (ii) na organização dos centros de massa das moléculas dentro das camadas.

A) A FASE ESMÉTICA A (S_A)

A fase esmética A^5 , dentro do polimorfismo esmético, é a que possui menor ordem. Em qualquer sequência de fases, a qual inclua a S_A , esta precede todas as outras fases esméticas no resfriamento do líquido isotrópico ou da fase nemática. É um cristal líquido esmético não-estruturado.

Segundo de Vries e co-autores (1979), na fase S_A as moléculas estão estendidas, com interpenetração não apreciável ou "kinking". A direção média dos eixos moleculares maiores é perpendicular aos planos esméticos, mas os eixos maiores das moléculas individuais podem formar ângulos de inclinação com o plano normal; este ângulo é uma simples consequência do alinhamento paralelo imperfeito das moléculas na fase S_A . Existe ordem orientacional média de longo alcance. Os centros de massa estão, em média, formando um plano. Figura 3a.

B) A FASE ESMÉTICA B (S_B)

Estudos microscópicos e de difração de raios-X sobre amostras não alinhadas da fase S_B evidenciaram que as moléculas estão arranjadas em camadas, com os centros moleculares posicionados num empacotamento hexagonal. Os eixos moleculares maiores são ortogonais aos planos das camadas, e uma indicação disto pode ser extraída a partir do fato de que a fase exibe uma tex-

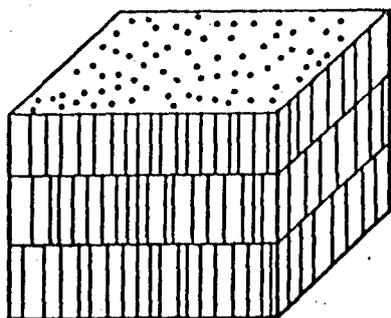
tura homeotrópica. Figura 3b.

A fase S_B é mais viscosa que a fase S_A , mas ainda mostra fluidez.

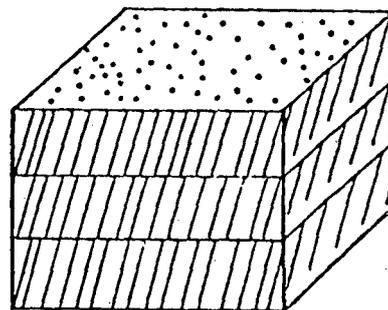
C) A FASE ESMÉTICA C (S_C)

Microscopia e estudos de difração de raios-X indicam que a fase S_C tem suas moléculas constituintes inclinadas num ângulo θ (ângulo de inclinação) à normal às camadas (espaço lamelar $<$ comprimento molecular). Os centros moleculares não guardam correlação alguma dentro da camada.

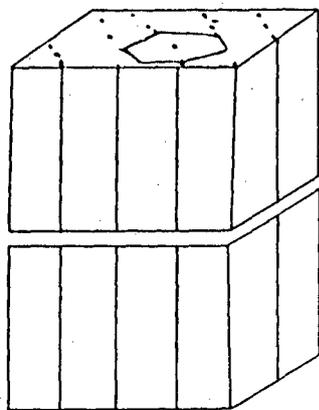
É assumido que as direções de inclinação das moléculas em um domínio uniforme da fase S_C estão alinhadas na mesma direção, isto é, nos planos das camadas individuais, e a correlação da direção de inclinação persiste de camada para camada. Figura 3c.



a) Esmética-A



b) Esmética-C



c) Esmética-B

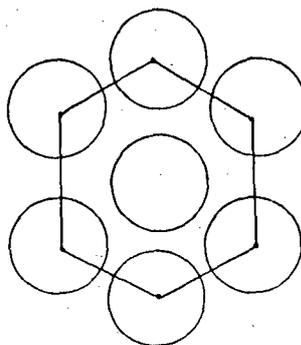


Figura 3 - Representação esquemática de mesofases esmélicas

1.5 - ASPECTO ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS MESOGÊNICOS

A correlação entre constituição química e propriedades líquidas cristalinas^{9,8} é baseada no trabalho de D. Vorländer, C. Weygand, C. Wiegand e G. W. Gray, que descobriram três critérios gerais que indicam a predisposição de uma molécula para formar um cristal líquido:

1. Moléculas com forma de bastão, longas e estreitas, têm a geometria mais apropriada, especialmente em casos onde grupos rígidos estão incluídos.
2. Grupos dipolares permanentes estão presentes em quase todas as moléculas que formam mesofases. O tamanho e direção do momento total e dos momentos de grupos devem ser considerados.
3. Quase todas as moléculas arranjadas mesomorficamente têm alta anisotropia de polarizabilidade.

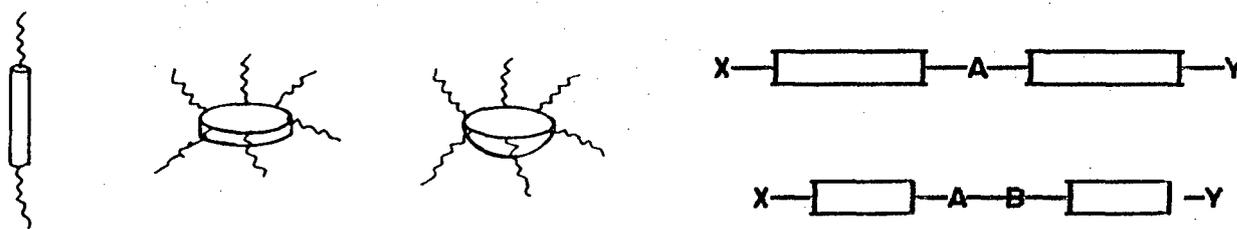
Cristais líquidos de moléculas com forma de bastões foram primeiramente descobertas por Reinitzer em 1888. " Em 1977, mesofases de moléculas como discos foram sintetizadas por Chandrasekhar e colaboradores, as quais foram preditas por cálculos teóricos "°.

Em 1982, cristais líquidos de moléculas "bowl-like" (com cavidades, como tigelas), foram formalmente propostas por Lin[°]. Esse novo tipo de cristal líquido com um núcleo central rígido "bowl-like" envolvido por cadeias laterais flexíveis localizadas simetricamente foi previsto teoricamente, e recentemente

sintetizado e estudado experimentalmente¹⁰.

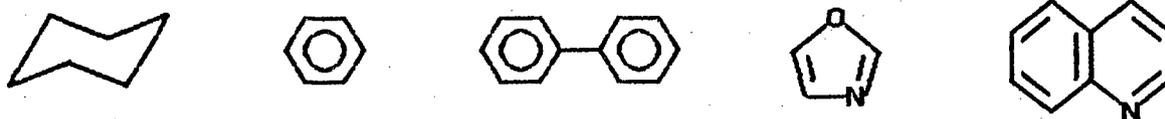
Outras moléculas de formas piramidais também podem ser consideradas. Em 1985, foi informada a existência experimental dessas novas moléculas (chamadas piramídicas ou em forma de cone)⁹.

A grande maioria das substâncias líquidas cristalinas estão baseadas nas seguintes estruturas ^{1, B, D}:

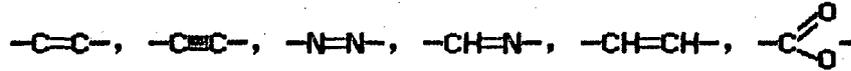


Nestas estruturas distinguem-se várias partes:

(i) Estruturas cíclicas, muitas vezes anéis benzênicos, mas também anéis heteroaromáticos e/ou cicloalifáticos, responsáveis pela polarizabilidade e flexibilidade da molécula. Exemplos são:



(ii) Um ou mais grupos pontes, A, B, conectando os anéis. Parte rígida responsável, em parte, pela polarizabilidade e linearidade da molécula. Alguns exemplos:



(iii) Grupos terminais X, Y, os quais conferem maior ou menor polaridade à molécula, ou flexibilidade, quando o grupo terminal for alquil ou alcóxi. Exemplos:

-OR, -R, -COOR, -CN, -NO₂, -Br, -Cl, -H, e outros.

1.6 - APLICAÇÕES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

O fato de os cristais líquidos serem sistemas que apresentam fluidez e propriedades anisotrópicas¹¹, os colocam numa posição relevante na investigação científica e tecnológica, a qual vem aumentando notavelmente nos últimos anos devido às suas numerosas aplicações industriais.

O desenvolvimento das aplicações dos mostradores "displays" de cristais líquidos (LCDs) iniciou-se na década de 70. Mauguin¹¹ descobriu e descreveu a estrutura nemática torcida, que tornou-se a base para a tecnologia dos displays de cristal líquido (LCDs), atualmente a maior aplicação para esses materiais.

Dentre as mais importantes aplicações dos mostradores destacam-se os relógios de pulso, calculadoras portáteis,

painéis de aeronaves, instrumentos analíticos, indicadores da pressão do sangue, computadores, termômetros digitais, indicadores de bombas de gasolina, canetas, telefones, máquinas de fotocópias, sinais de estradas e outros.

Devido às suas propriedades anisotrópicas, os cristais líquidos são usados como fases estacionárias em cromatografia líquido-gás, tendo em vista a sensível dependência dos coeficientes de atividade sobre a geometria molecular¹².

Na química, uma possível aplicação de cristais líquidos é o seu uso como solvente anisotrópico para estudar a influência da orientação parcial sobre a velocidade das reações químicas.

Na medicina, os cristais líquidos colestéricos podem ser usados no mapeamento térmico da pele humana para estudos básicos e diagnoses de doenças do sistema circulatório, e para detecção de tumores, como por exemplo, diagnoses de doenças vasculares e de câncer, e enxertos de pele (cirurgias plásticas).

Atualmente, vemos LCDs mais sofisticados aparecendo na indústria e produtos de consumo. Essa segunda geração de LCDs produz um alto nível de capacidade de informação, assimilando os dados rapidamente e exibindo-os claramente. Além disso, os LCDs consomem um mínimo de potência elétrica, requerem baixo nível de voltagem de energia e são compactos.

No futuro¹¹, sem dúvida, televisões a cores serão uma das mais importantes aplicações dos LCDs, juntamente com os computadores pessoais. Hoje, isso já é uma realidade nos países de-

envolvidos.

Além dessas novas aplicações, esperamos que continuem sendo usados em todas as já mencionadas. Contudo, os displays terão que satisfazer informações muito maiores, serão disponíveis a cores e, em alguns casos, flexíveis e com tela muito maior. O número e tipo de aplicação parece ser limitado somente pela imaginação.

1.7 - OBJETIVOS

É bem conhecido que derivados de bifenilas e terfenilas apresentam propriedades mesomórficas ^{13,14,15}, sendo que uma das razões para este fato é que estes compostos são constituídos por moléculas que apresentam uma certa linearidade, uma das condições básicas para ser um cristal líquido.

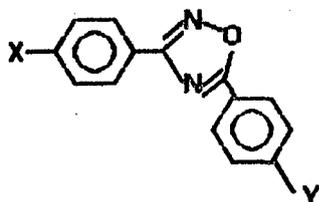
O descobrimento de alquil e alcóxi cianobifenilas é um dos mais promissores desenvolvimentos no campo de cristais líquidos ^{13,16,17}. Forte anisotropia dielétrica positiva, baixa viscosidade e faixas mesomórficas próximas à temperatura ambiente fazem estes compostos muito atrativos como componentes de misturas para a produção de displays.

Estudos anteriores ^{18,19} também demonstraram que anéis heteroaromáticos de cinco membros são geradores de mesofases. Isto depende do tipo de heteroátomo, posição, ângulos de ligação interna e externa.

H. Schubert e co-autores⁸ têm fornecido uma riqueza de dados sobre compostos mesomórficos heteroaromáticos contendo nitrogênio. Também D. Vorländer e seus estudantes e C. Weigand dirigiram atenção a cristais líquidos deste tipo.

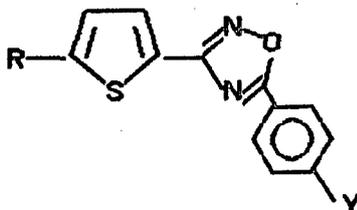
Baseando-se nisso e, com o intuito de obter-se novos cristais líquidos, no presente trabalho estudar-se-á:

1. Sínteses de compostos contendo o grupo 1,2,4-oxadiazol-3,5-dissubstituído como unidade mesogênica, os quais são representados pelas estruturas gerais:



11

Onde: $X = -OC_nH_{11}$ $Y = -OC_nH_{2n+1}$ $n = 5 \text{ a } 10$
 $X = -OC_nH_{2n+1}$ $Y = -CN, -NO_2, -Br$ $n = 5 \text{ a } 9$
 $X = -CH_3$ $Y = -OC_nH_{2n+1}$ $n = 9 \text{ e } 10$



19

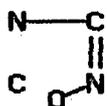
$R = -C_nH_{2n+1}$ $n = 4 \text{ e } 8$
 $Y = -OC_{10}H_{21}, -NO_2, -CN, -Br$

2. Propriedades mesomórficas, através de suas temperaturas de transição e medidas dos calores de transição.
3. Caracterização das mesofases, através de observações microscópicas de suas texturas, comparando-as com a literatura.

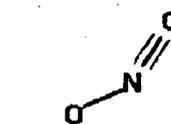
1.8 - 1,2,4-OXADIAZÓIS

1.8.1 - Sínteses: Métodos Gerais

A maioria das rotas sintéticas para a obtenção de 1,2,4-oxadiazóis foram recentemente revisadas por Clapp^{20,21}, que apontou que 95% das preparações práticas desses compostos estão abrangidas em dois métodos gerais: a conversão de amidoximas por meio de derivados de ácidos carboxílicos à estrutura cíclica [mostrada esquematicamente como a combinação de dois fragmentos (I)] e a cicloadição de óxidos de nitrila às nitrilas (II).



(I)



(II)

Subsequentemente, Lin e co-autores²² relataram um novo método geral no qual N'-acil-N,N-dimetilamidinas reagem com hidroxilamina para formar 3,5,-dissubstituídos ou 5-monossubstituídos 1,2,4-oxadiazóis em altos rendimentos.

1.8.2 - Propriedades Físicas e Químicas

Os 1,2,4-oxadiazóis²⁹ mais simples são líquidos voláteis (mas de pontos de ebulição relativamente altos) ou sólidos de baixos pontos de fusão, muito solúveis em uma variedade de solventes orgânicos.

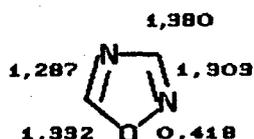
Os derivados alifáticos do oxadiazol tem um odor etéreo, enquanto os aromáticos são como ésteres aromáticos²⁰.

O anel do oxadiazol tem pouco caráter aromático. As distâncias das ligações C-N sugerem caráter de dupla ligação conjugada no único oxadiazol que foi submetido à análise de raios-X até 1984²¹.

Dimensões moleculares:

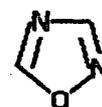
comprimentos de ligação

ângulos de ligação



(CNC) 102,8

(OCN) 119,8



114,2 (NCN)

109,2 (DNC)

106,1 (CON)

Substituições eletrofilicas²⁹ tais como nitração, halogenação ou reações de Friedel-Crafts não são conhecidas ocorrendo nos átomos dos carbonos 3 ou 5 do 1,2,4-oxadiazol monossustituído. Deslocamentos nucleofílicos²⁰ sobre os carbonos sp^2 no C-3 ou C-5, em contraste às reações

eletrofílicas, são abundantes.

Notável estabilidade térmica foi atribuída ao 3,5-difenil-oxadiazol pelos primeiros pesquisadores neste campo, em 1884. Tiemann e Krüger observaram que esses compostos podem ser destilados sem decomposição à pressão normal (PE= 296 °C). Ainsworth modificou essa posição quando encontrou que lenta decomposição ocorria a 250 °C. Em contraste, 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol decompõem-se somente a 500 °C²⁰.

A ordem de ligação- π é muito fraca na ligação N-O²⁹ e, o fato de que ela representa o dipolo da molécula grandemente localizado N(-)-O(+), torna o ponto preferido de ataque para qualquer reagente hidrolítico. Esta ligação é, de fato, quebrada durante a hidrólise ácida ou alcalina do 1,2,4-oxadiazol, e mesmo durante rearranjos espontâneos de alguns derivados monosubstituídos.

CAPITULO II

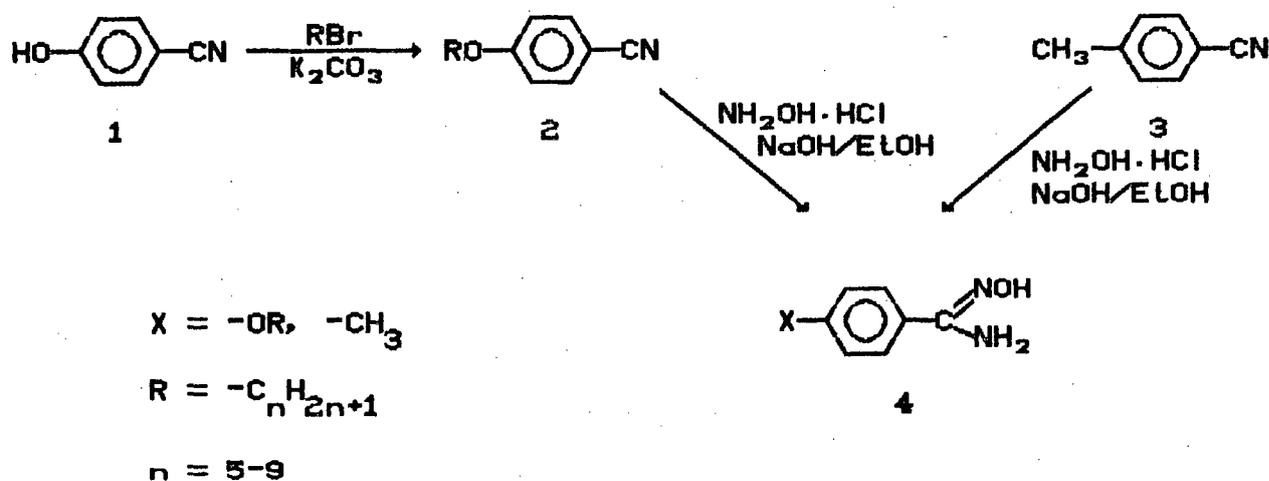
RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.1 - MÉTODOS DE SÍNTESES UTILIZADOS E CARACTERIZAÇÃO

2.1.1 - Compostos precursores de derivados de 1,2,4-oxadiazóis

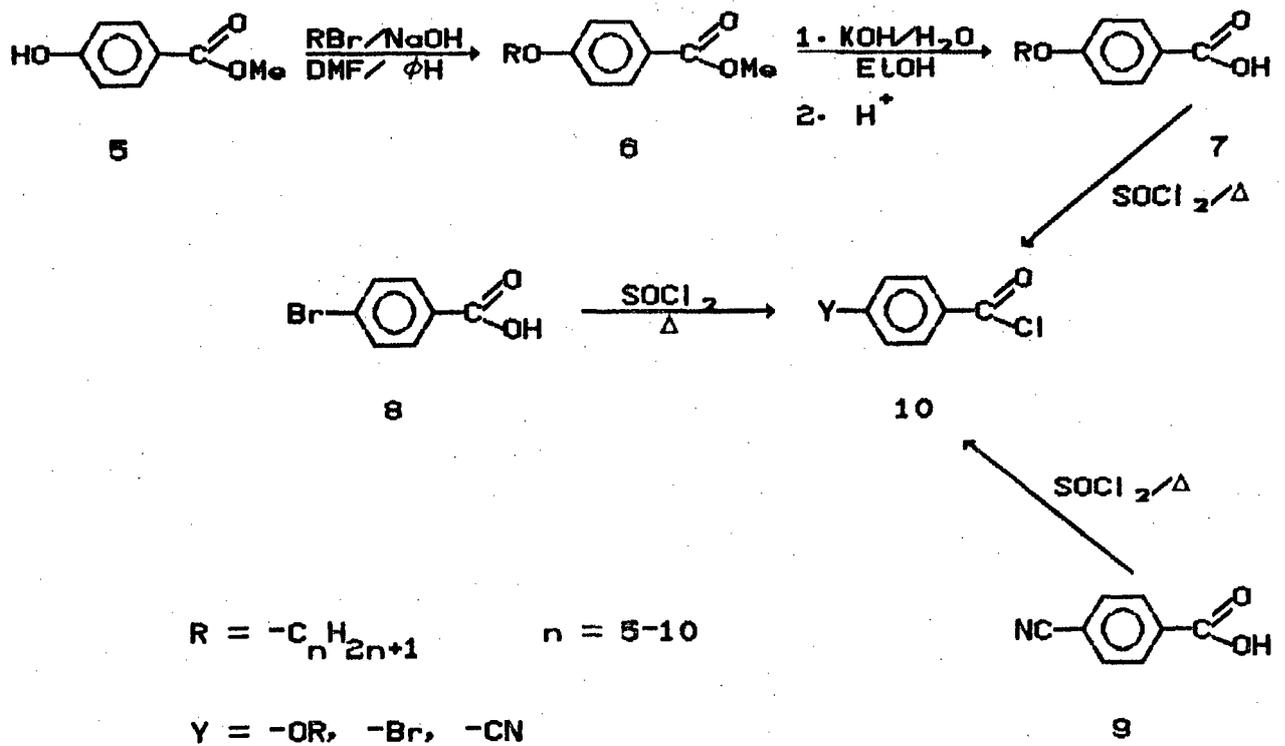
Para a síntese de derivados de 1,2,4-oxadiazóis, faz-se necessário a preparação das amidoximas e dos cloretos de ácidos. As estratégias sintéticas estão representadas nos esquemas I e II.

O esquema I contém as reações de alquilação e formação da amidoxima.



ESQUEMA I

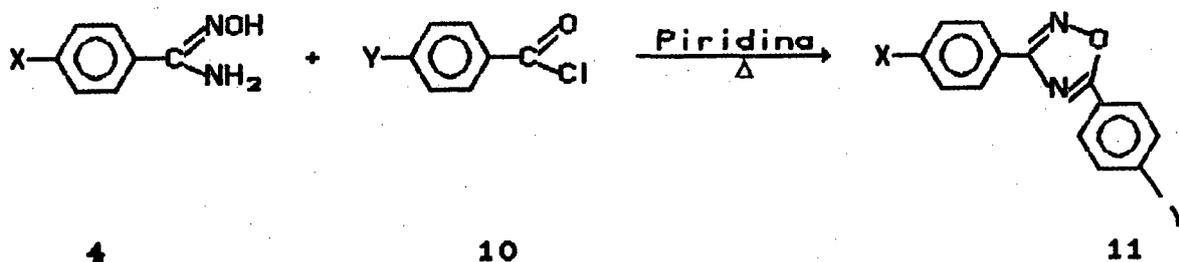
O esquema II mostra a obtenção dos cloretos de ácidos. O mesmo envolve reações de alquilação, hidrólise e cloração.



ESQUEMA II

2.1.2 - Sínteses de derivados de 1,2,4-oxadiazol-3,5-dissubstituídos

A reação de ciclização entre amidoximas e cloretos de ácidos com formação de derivados de 1,2,4-oxadiazol está representada no esquema III.



Série :	11a : X = -OC _n H _{2n+1}	Y = -OC _n H _{2n+1}	n = 5-10
	11b : X = -OC _n H _{2n+1}	Y = -NO ₂	n = 5-9
	11c : X = -OC _n H _{2n+1}	Y = -CN	n = 5-9
	11d : X = -OC _n H _{2n+1}	Y = -Br	n = 5-9
	11e : X = -CH ₃	Y = -OC _n H _{2n+1}	n = 9-10

ESQUEMA III

2.1.3 - Síntese da série homóloga 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11a)

A estratégia sintética utilizada para a obtenção desta série homóloga está representada nos esquemas I a III, variando-se a cadeia alcóxi do cloreto de ácido e mantendo-se fixa a amidoxima.

Os reagentes básicos de partida são o 4-cianofenol (1) e o 4-hidroxibenzoato de metila (5), os quais são disponíveis comercialmente.

Os dois compostos atuam como reagentes nucleofílicos na substituição do íon haleto pelo íon fenóxido (reação de Williamson)^{24,25,26}, formando 4-n-alcoxibenzonitrila (2) e 4-n-alcoxibenzoato de metila (6), respectivamente.

A identificação do produto 4-n-alcoxibenzonitrila (2) foi feita através de dados espectroscópicos de infravermelho, apresentando as seguintes bandas características: em 2940 e 2850 cm^{-1} deformação axial de C-H alifático; em 2210 cm^{-1} deformação axial de $\text{C}\equiv\text{N}$; em 1600 e 1500 cm^{-1} deformação axial de $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático; em 1250 e 1160 cm^{-1} deformação axial assimétrica de C-O-C. (Figura 4).

O produto 4-n-alcoxibenzoato de metila (6) sofre hidrólise com formação de um ácido carboxílico (7), quando aquecido em meio alcalino. Os álcalis promovem a hidrólise dos ésteres por fornecerem um reagente fortemente nucleofílico, o OH^- ²⁵.

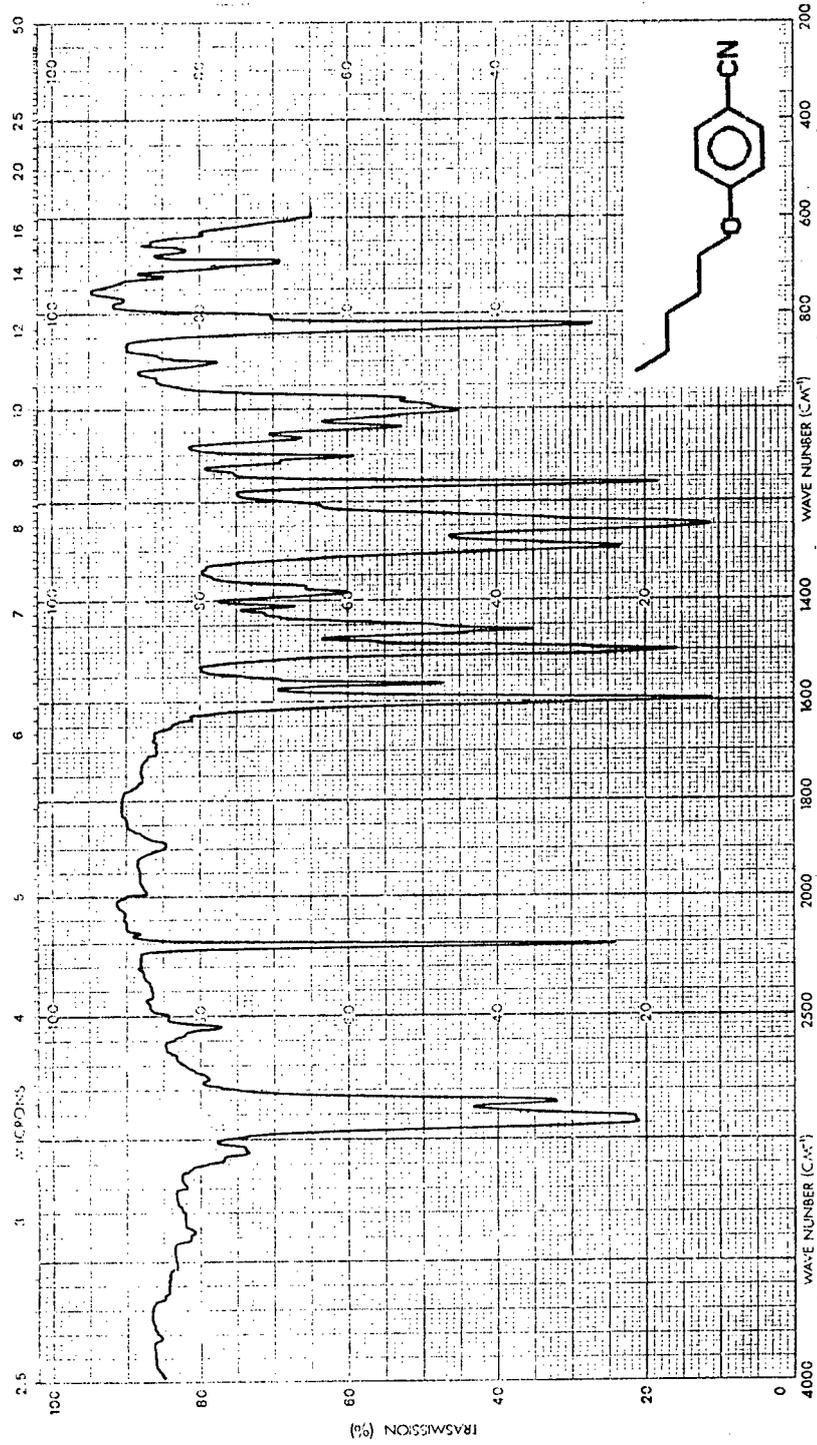


Figura 4 - Espectro de I.V. (NaCl) do composto 4-pentiloxi-
benzonitrila

O espectro de infravermelho de (7) mostra uma banda larga, característica de deformação axial de O-H de ácidos carboxílicos, na região de 3300 a 2500 cm^{-1} .

Após, faz-se a conversão do ácido carboxílico em cloreto de ácido. Três reagentes podem ser utilizados: o cloreto de tionila, SOCl_2 ; o tricloreto de fósforo, PCl_3 e o pentacloreto de fósforo, PCl_5 . O uso do cloreto de tionila é particularmente cômodo, pois os produtos que se formam, além do cloreto de acilo, são gases e, por isso, facilmente separáveis dele; qualquer excesso de cloreto de tionila é facilmente removido por destilação, dado que este reagente tem ponto de ebulição baixo (79°C)²⁵.

Fez-se a preparação da amidoxima (4) pela adição de hidroxilamina à nitrila (2), para reagir com os cloretos de ácidos (10), formando os 1,2,4-oxadiazóis (11)^{27,29}.

O espectro de infravermelho da amidoxima (4) mostra bandas características de deformação axial de N-H em 3430 e 3330 cm^{-1} . Deformação axial de C=N em 1640 cm^{-1} . A banda de deformação axial de O-H é larga e tem seu máximo em 3170 cm^{-1} . Os dados obtidos concordam com os da literatura²⁸. (Figura 5).

A reação de ciclização térmica de derivados de amidoximas para dar 1,2,4-oxadiazóis é uma maneira comum, conhecida desde 1884, e largamente usada, mas o mecanismo da reação não tem sido esclarecido^{20,29}.

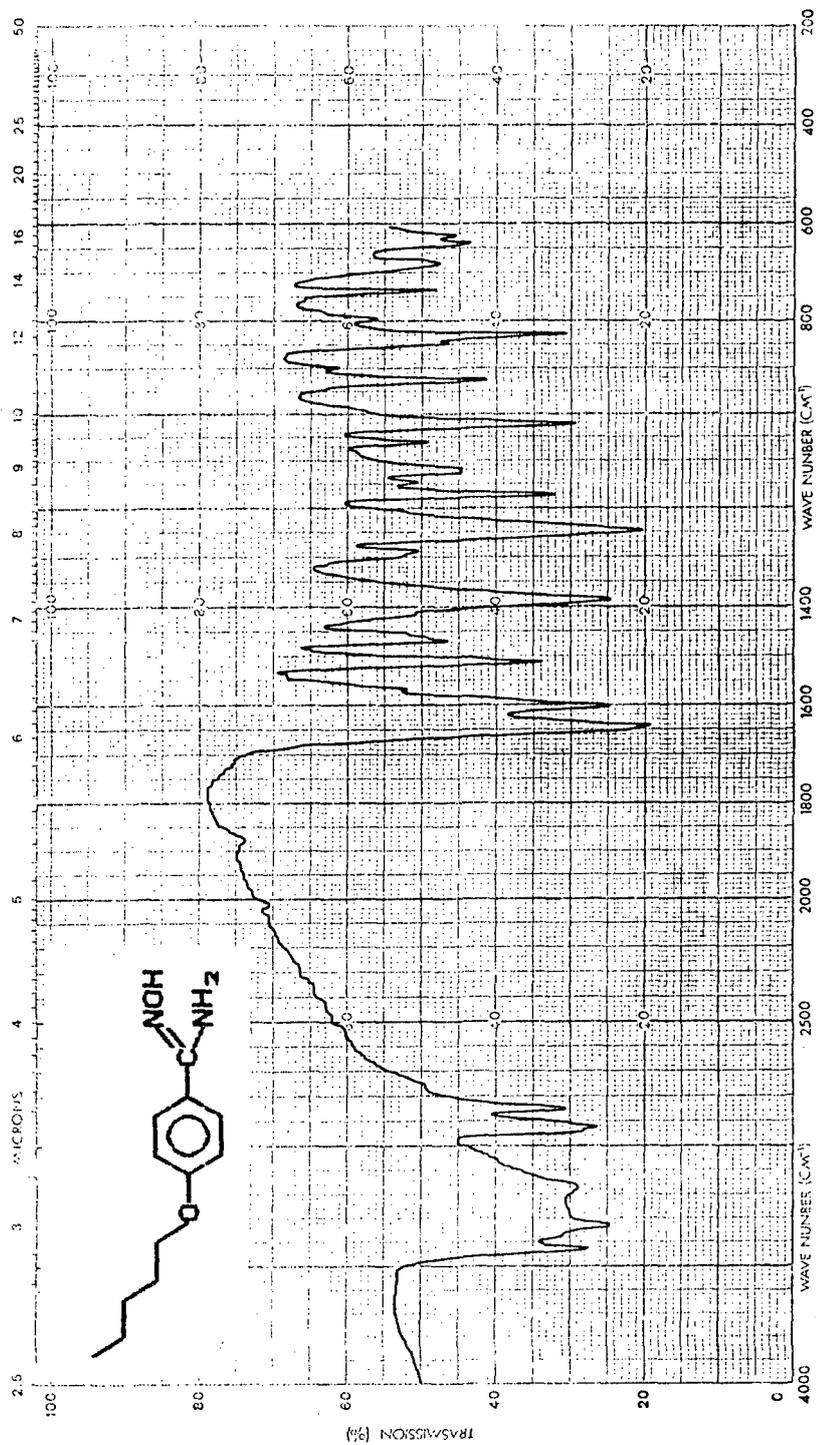
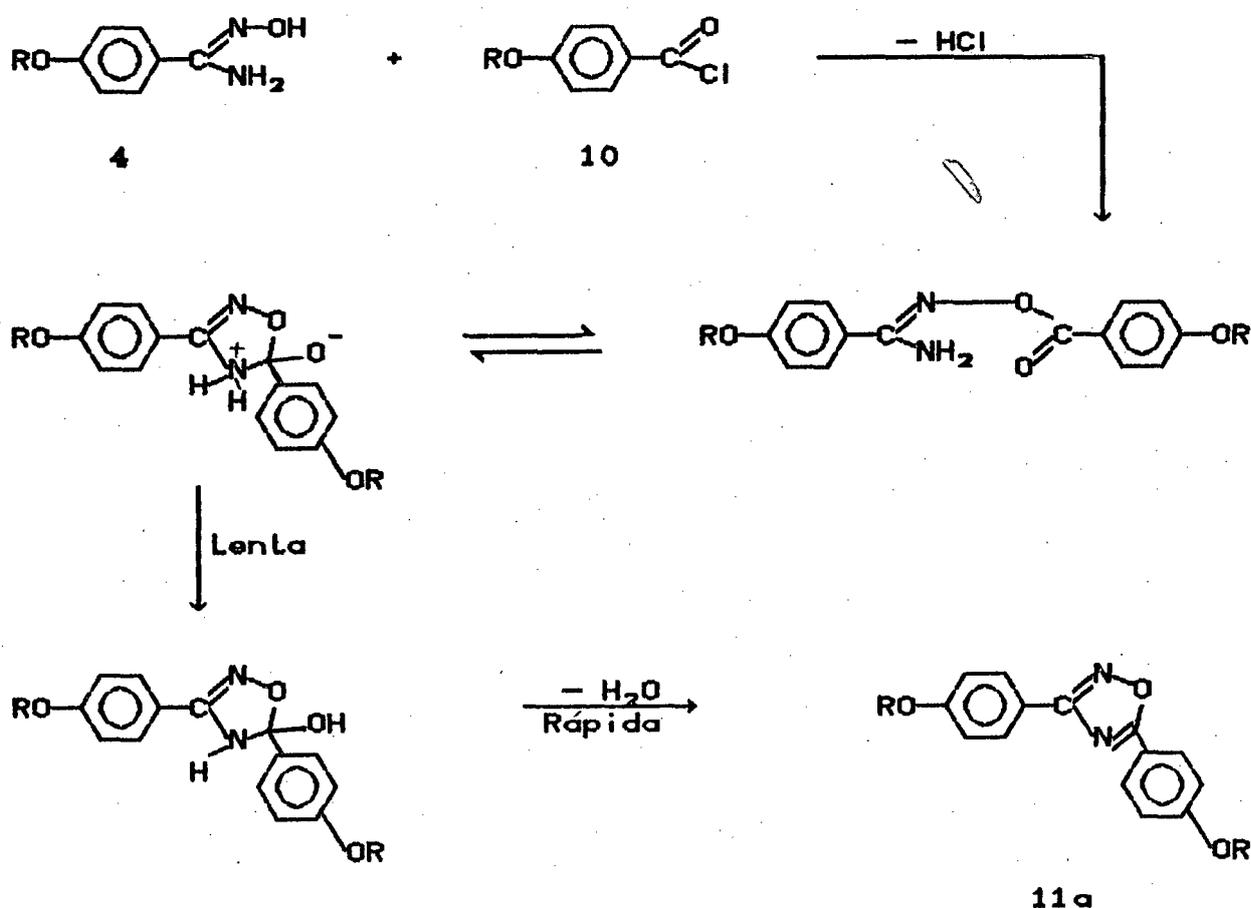


Figura 5 - Espectro de I.V. (KBr) do composto 4-pentiloxi-
benzamidoxima

Ngan Sim Doi e David A. Wilson²⁶, T. E. Young e W. T. Beidler²⁷ foram capazes de sondar o mecanismo desta reação. Os mesmos relataram evidências relativas ao mecanismo de transformação, o qual sugere a formação de O-acilamidoximas, como intermediários, seguida por ciclização, transferência de próton e desidratação (esquema IV).



ESQUEMA IV

A identificação desta série homóloga foi feita através de suas propriedades físicas e espectroscópicas.

A Figura 6 mostra o espectro de RMN ^1H do composto 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol, usando como referência interna tetrametilsilano e como solvente CDCl_3 . O mesmo apresenta em 0,97 ppm (t, 6H, $-\text{CH}_3$); na região de 2,18-1,17 ppm (m, 18H, $-\text{CH}_2-$); em 4,17 ppm (t, 4H, $J=6,2$ Hz, $-\text{OCH}_2$); os sistemas aromáticos são do tipo AA'MM'. Em 7,23 ppm (d, 4H, $J=9,3$ Hz, $\text{H}_{A,A}$); em 8,36 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, H_{MM}); 8,40 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, H_{MM}).

2.1.4 - Síntese da série homóloga 5-(4-nitrofenil)-3-(4-n-alcóxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11b)

Os métodos de sínteses utilizados para esta série homóloga seguem as mesmas reações da série 11a (esquemas I a III), variando-se desta vez a cadeia alcóxi da amidoxima e mantendo-se fixo o cloreto de p-nitrobenzoil, disponível comercialmente.

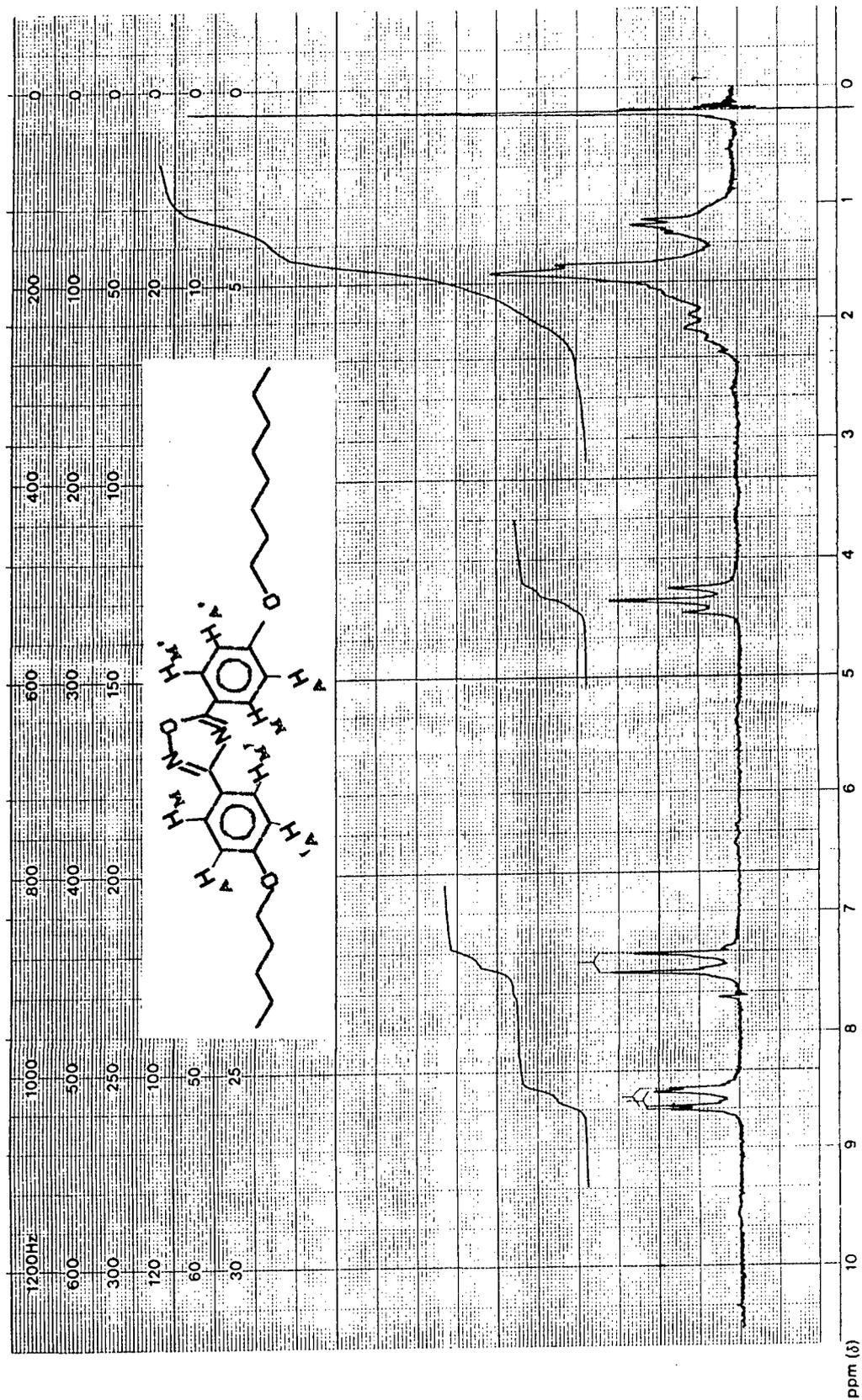


Figura 6 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-octiloxifenil)-1,2,2,4-oxadiazol

O espectro de RMN ^1H do composto 3-(4-heptiloxifenil)-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-oxadiazol, tendo como referência interna o tetrametilsilano (TMS) e como solvente CDCl_3 , está mostrado na Figura 7. Em 0,92 ppm (t, 3H, $-\text{CH}_3$); na região de 2,25-1,10 ppm (m, 10H, $-\text{CH}_2-$); em 4,16 ppm (t, 2H, $J=6,2$ Hz, $-\text{OCH}_2$); em 7,23 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, H_{AA} do sistema aromático AA'MM'); em 8,34 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, H_{MM}); em 8.63 ppm (s, 4H do sistema aromático AA'BB').

Os dados espectroscópicos dos outros homólogos da série estão em concordância com os citados acima.

2.1.5 - Síntese da série homóloga 5-(4-clanofenil)-3-(4-n-alco-xifenil)-1,2,4-oxadiazol (11c)

A obtenção desta série homóloga é idêntica à anterior, 11b, somente usando-se o cloreto de p-cianobenzoil ao invés do cloreto de p-nitrobenzoil. (esquemas I a III).

O ácido p-cianobenzóico foi obtido de acordo com método informado na literatura⁹⁰, e subsequentemente, convertido em cloreto de p-cianobenzoil com cloreto de tionila.

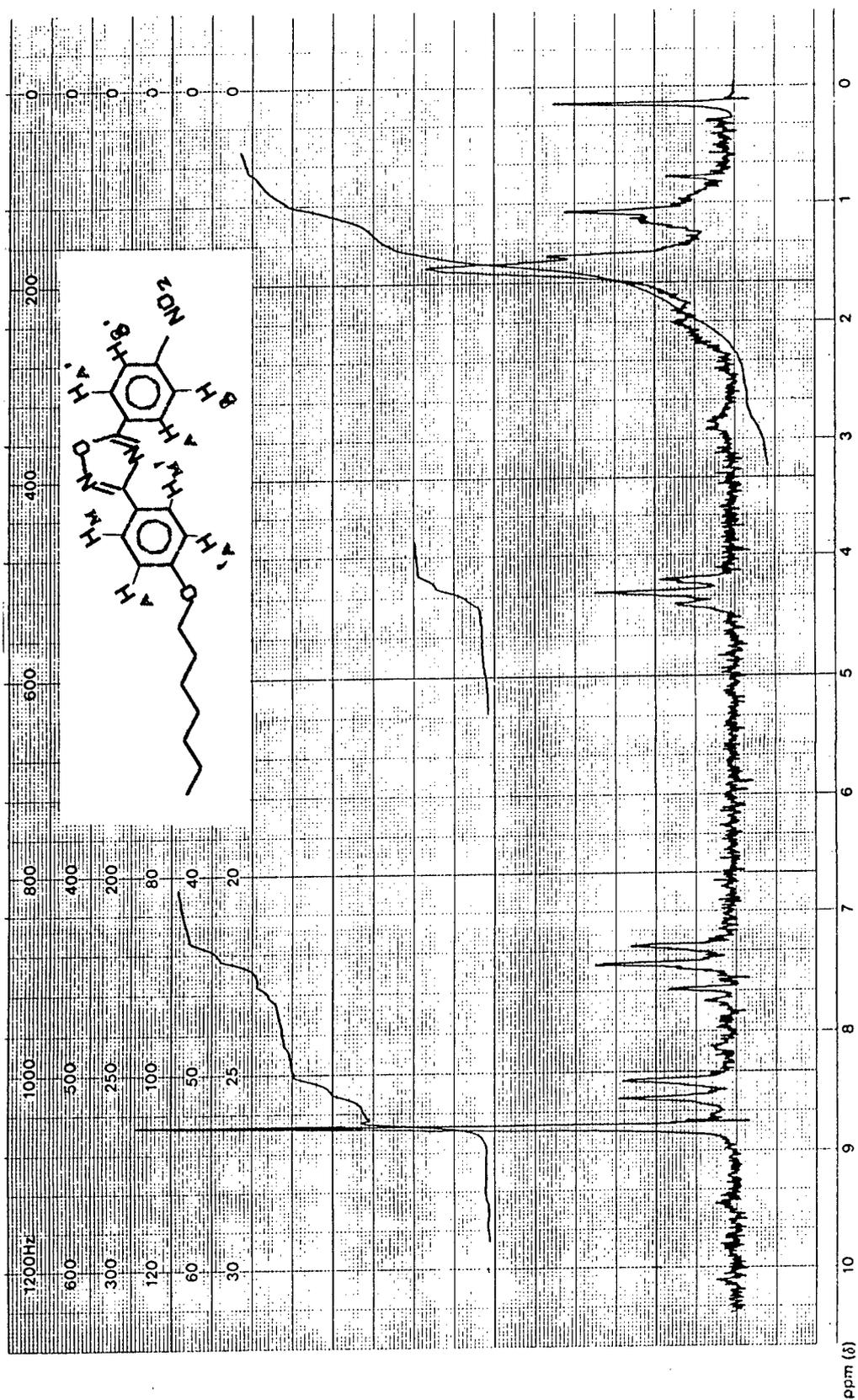


Figura 7 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-(4-heptiloxifenil)-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-oxadiazol

O espectro de infravermelho do composto 3-(4-noniloxifenil)-5-(4-cianofenil)-1,2,4-oxadiazol é mostrado na Figura 8 e apresenta as bandas características de deformação axial de $C\equiv N$ em 2220 cm^{-1} ; deformação axial de $C=N$ em 1545 cm^{-1} ; deformação angular de $N-O$ em 905 cm^{-1} .

Analisando o espectro de RMN 1H em 80 MHz do mesmo composto, com referência interna TMS e $CDCl_3$ como solvente, observa-se: em 0,88 ppm (t, 3H, $-CH_3$); na região de 1,80-1,30 ppm (m, 14H, $-CH_2-$); em 4,0 ppm (t, 2H, $J=6,4\text{ Hz}$, $-OCH_2$); os sistemas aromáticos são do tipo AA'MM'. Em 6,96 ppm (d, 2H, $J=8,8\text{ Hz}$, H_{AA}); 7,79 ppm (d, 2H, $J=8,8\text{ Hz}$, H_{MM}); 8,03 ppm (d, 2H, $J=8,8\text{ Hz}$, H_{MM}); 8,27 ppm (d, 2H, $J=8,8\text{ Hz}$, H_{AA}). (Figura 9).

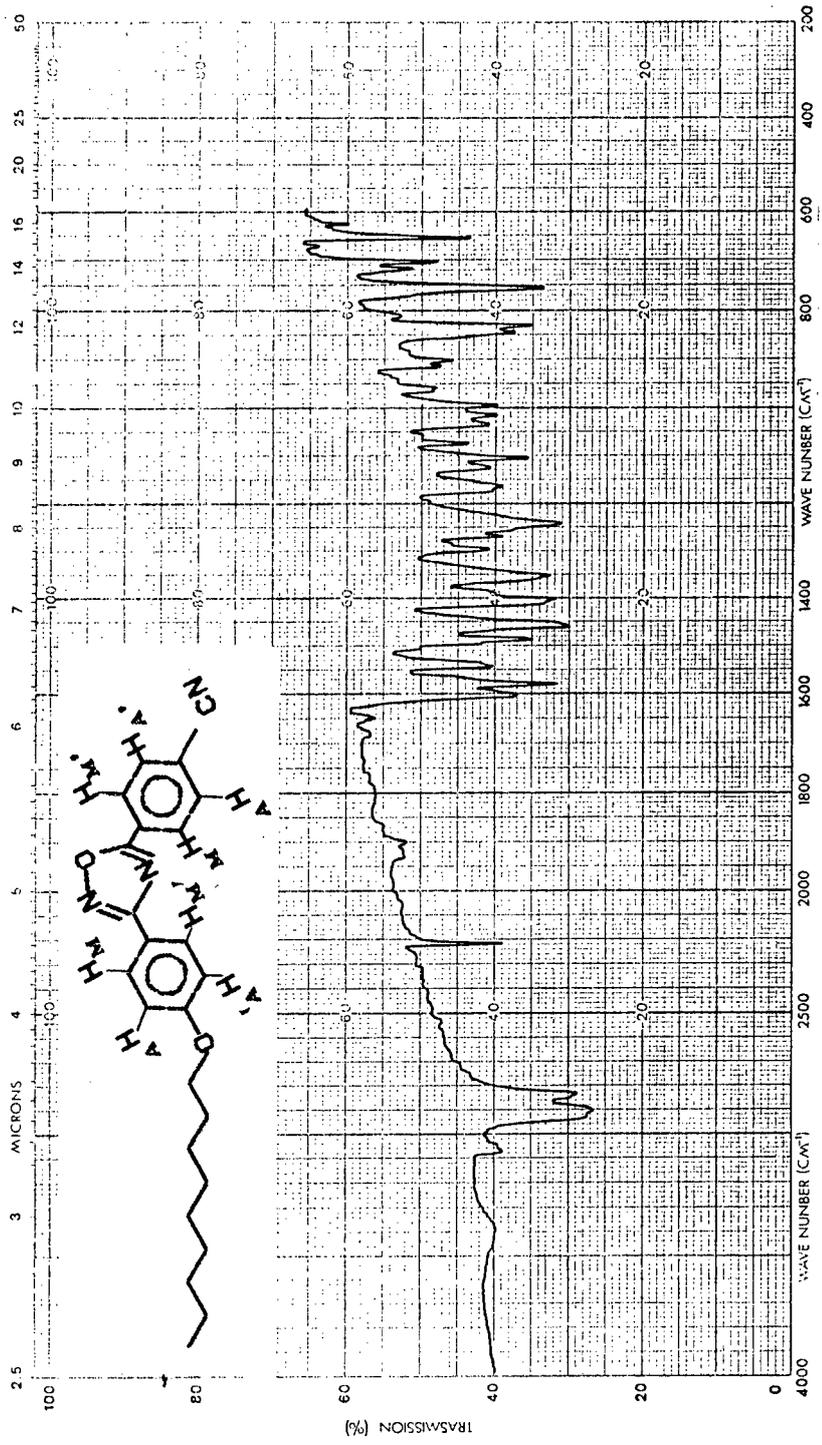


Figura 8 - Espectro de I.V. (KBr) do composto 3-(4-nonylo-
xifenil)-5-(4-cianofenil)-1,2,4-oxadiazol

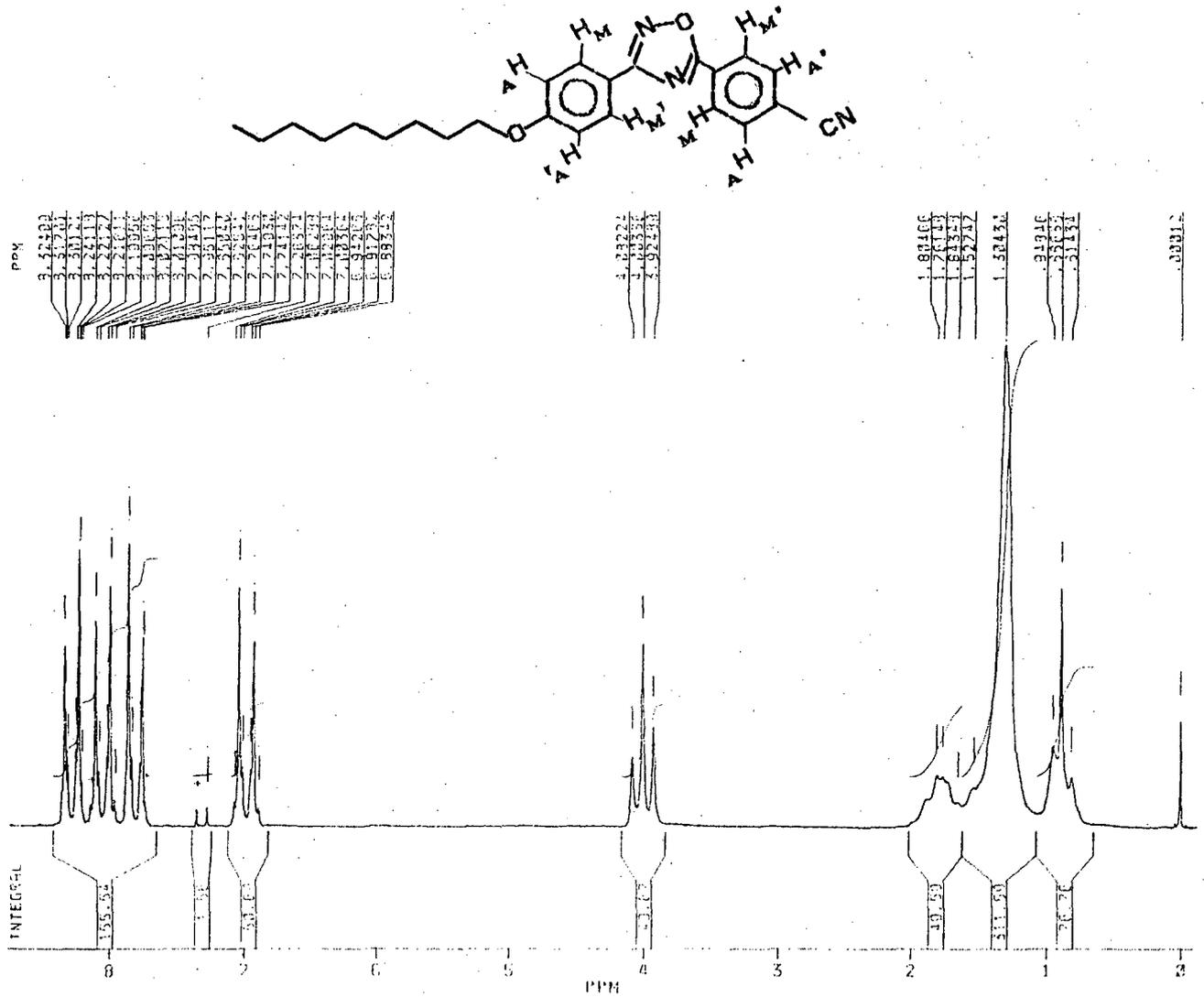


Figura 9 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-(4-nonyloxyfenil)-5-(4-cianofenil)-1,2,4-oxadiazol

O espectro de RMN ^1H do composto 3-(4-octiloxifenil)-5-(4-bromofenil)-1,2,4-oxadiazol, referência interna TMS e solvente CDCl_3 está mostrado na Figura 11 e apresenta os seguintes sinais: Em 0,92 ppm (t, 3H, $-\text{CH}_3$); na região de 1,93-1,14 ppm (m, 12H, $-\text{CH}_2-$); 4,13 ppm (t, 2H, $J=6,2$ Hz, $-\text{OCH}_2$); os sistemas aromáticos são do tipo $\text{AA}'\text{BB}'$ e $\text{AA}'\text{MM}'$. Em 7,20 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, $\text{H}_{\text{A},\text{A}'}$); 7,88 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, $\text{H}_{\text{A},\text{A}'}$); 8,30 ppm (d, 4H, $J=9,3$ Hz, $\text{H}_{\text{M},\text{M}'}$ e $\text{H}_{\text{B},\text{B}'}$).

2.1.7 - Síntese da série homóloga 3-(4-toluil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11e)

Conforme os esquemas de sínteses I a III, obteve-se a série acima, somente com $n=9$ e $n=10$.

Partiu-se do composto p-toluenonitrila, disponível comercialmente. O mesmo reagiu-se com cloridrato de hidroxilamina com um equivalente de hidróxido de sódio para formação da amidoxima (4).

Em seguida, utilizando-se dos cloretos de ácidos já mencionados (série 11a), fez-se a reação dos mesmos com a amidoxima (4) para obter o composto final 1,2,4-oxadiazol (11).

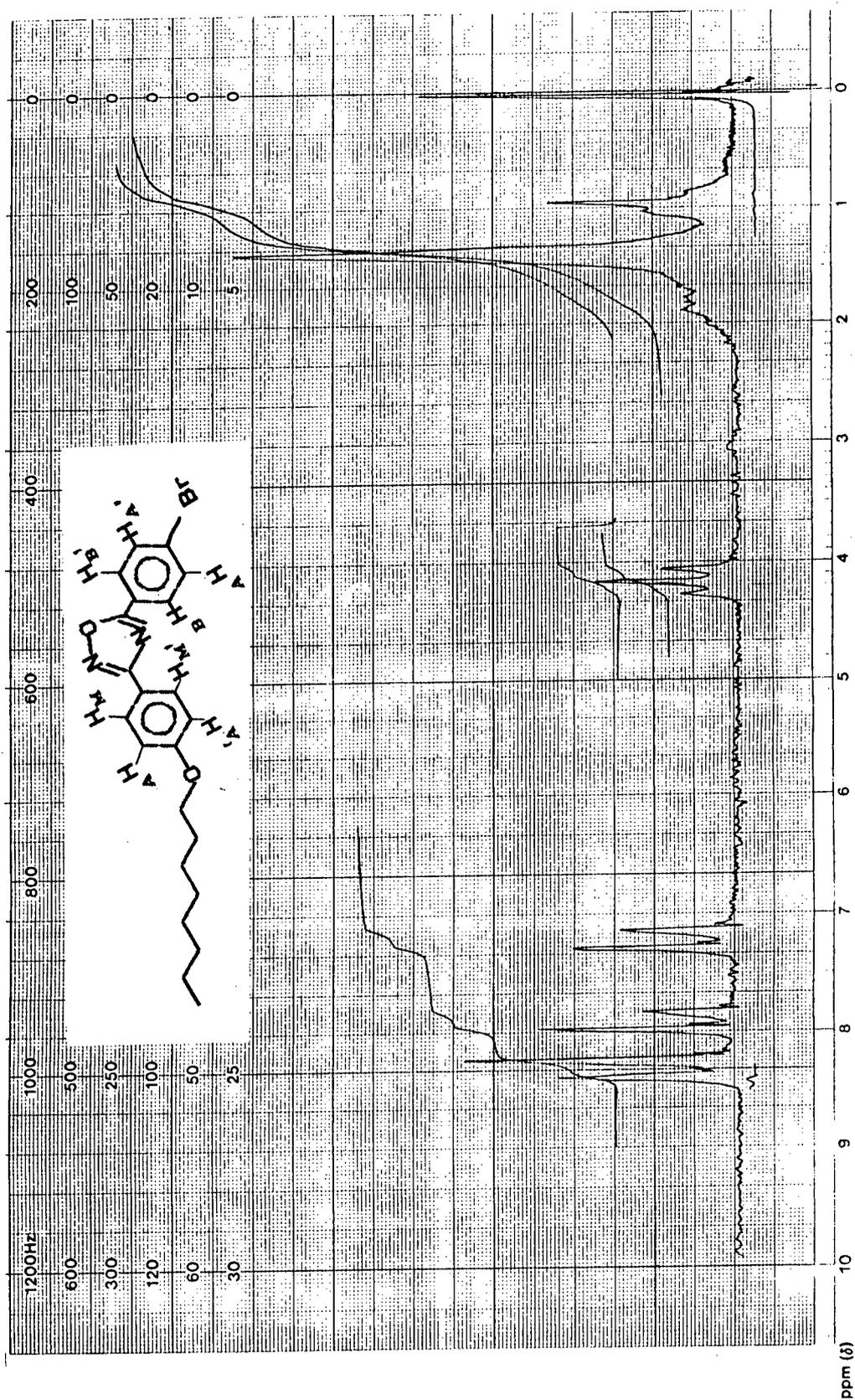


Figura 11 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-(4-oxetiloxifenil)-5-(4-bromofenil)-1,2,4-oxadiazol

O produto foi identificado por espectroscopia de I.V. e RMN ^1H . O espectro de RMN ^1H do composto 3-(p-toluil)-5-(4-noni-
loxifenil)-1,2,4-oxadiazol, referência interna TMS e CDCl_3 como
solvente é mostrado na Figura 12 e apresenta os seguintes
sinais: Em 0,93 ppm (t, 3H, $-\text{CH}_3$ da cadeia alcóxi); na região de
2,0-1,15 ppm (m, 14H, $-\text{CH}_2-$); 2,52 ppm (s, 3H, $-\text{CH}_3$ ligada ao a-
nel aromático); 4,15 ppm (t, 2H, $J=6,2$ Hz, $-\text{OCH}_2$); 7,24 ppm (d,
2H, $J=9,3$ Hz, H_{AA}); 7,54 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, H_{AA}); 8,38 ppm
(d, 2H, $J=9,3$ Hz, H_{MM}); 8,42 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, H_{MM}).

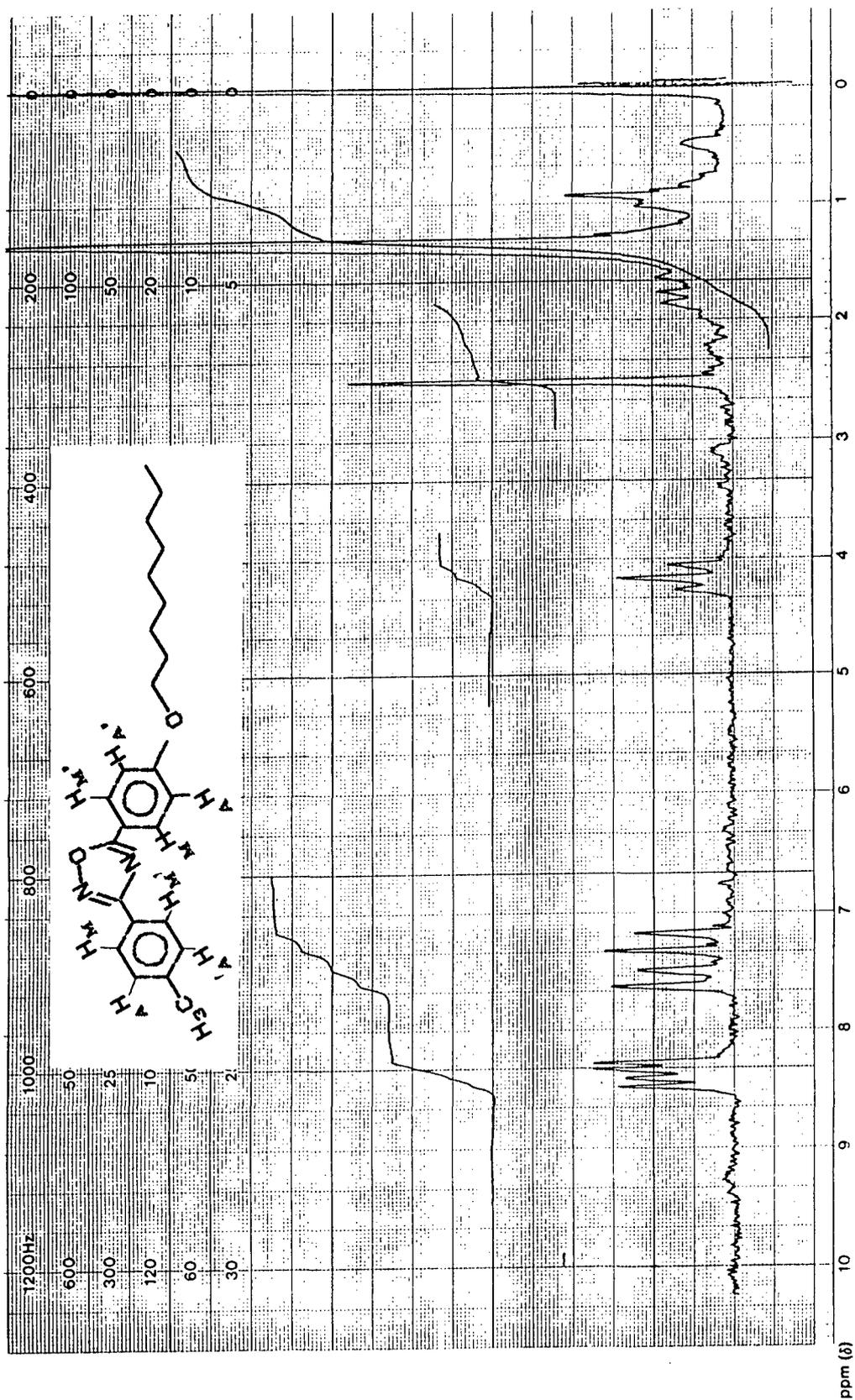
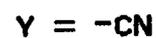
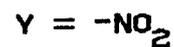
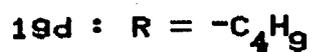
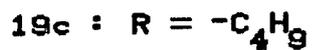
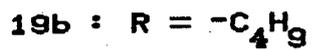
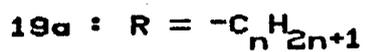
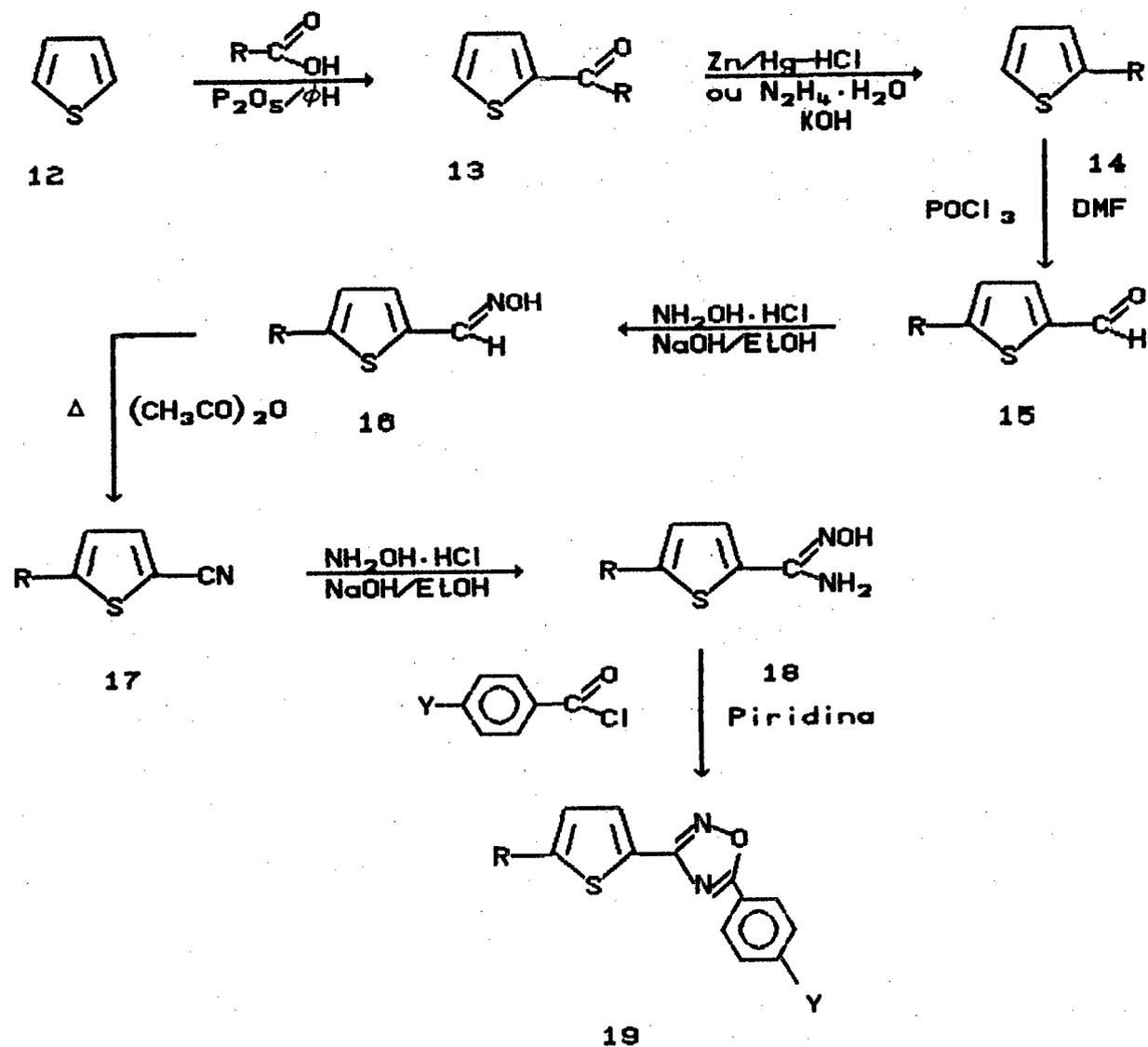


Figura 12 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-(p-to-luil)-5-(4-noniloxifenil)-1,2,4-oxadiazol

2.1.8 - Síntese da série homóloga 3-[2-(5-n-alkiltienil)]-5-(4-deciloifenil)-1,2,4-oxadiazol (19a)

A rota sintética para a obtenção desta série homóloga é demonstrada no esquema V. Esta inicia com uma reação de acilação de Friedel-Crafts, seguida por uma redução de Clemmensen (ou de Wolff-Kishner) e uma formilação de Vilsmeier - Haack. Após, faz-se a síntese da oxima (16), desidratação da mesma e formação da amidoxima (18), a qual reage com cloretos de ácidos apropriados para dar o 1,2,4-oxadiazol (19).



ESQUEMA V

O heterociclo pentagonal tiofeno (12) é o composto de partida. Este apresenta propriedades semelhantes ao benzeno e possui um momento dipolar permanente. Na reação de acilação de Friedel-Crafts²⁵, ele reage com um ácido n-alquílico usando o pentóxido de fósforo como catalisador.

A caracterização do produto acilado (13) foi feita através de dados espectroscópicos de infravermelho, apresentando as bandas características de deformação axial de C=O de cetona em 1640 cm^{-1} ; deformação axial de C=C do heterociclo tiofeno em 1505 e 1400 cm^{-1} .

Existem várias maneiras de redução do grupo carbonila de cetonas e aldeídos. Os dois métodos mais importantes são a redução de Clemmensen e a redução de Wolff-Kishner²⁶. A redução de Clemmensen consiste do aquecimento da cetona (ou aldeído) com amálgama de zinco e HCl aquoso. Na redução de Wolff-Kishner, a cetona (ou aldeído) é aquecida com hidrato de hidrazina e uma base (NaOH ou KOH).

A síntese do composto com $n=4$ foi feita pelo método da redução de Clemmensen, mas quando $n=8$, a redução é feita pelo método da modificação de Huang-Minlon da reação de Wolff-Kishner, na qual a reação é realizada com refluxo em dietilenoglicol, visto que a redução de Clemmensen falha para substratos sensíveis a ácidos e com peso molecular alto.

A identificação através do espectro de infravermelho confirma o desaparecimento da banda de deformação axial de C=O

em 1640 cm^{-1} .

A reação com formamidas dissustituídas e oxicloreto de fósforo é a maneira mais comum para a formilação de anéis aromáticos. Este método é chamado de reação de Vilsmeier-Haack e é aplicável somente a substratos muito mais ativos do que o benzeno²⁶. O composto 2-n-alquiltienil (14) é formilado reagindo-se com N,N-dimetilformamida (DMF) e POCl_3 .

A identificação por espectroscopia de infravermelho apresenta a banda característica de deformação axial de C=O de aldeído em 1660 cm^{-1} .

Oximas podem ser preparadas pela adição de hidroxilamina a aldeídos ou cetonas²⁶. Assim, a adição processa-se por ataque nucleofílico do composto de nitrogênio básico ao átomo de carbono carbonílico do aldeído (15)²⁵.

Analisando o espectro de infravermelho da oxima (16), observa-se a banda de deformação axial de O-H em 3170 cm^{-1} e de deformação axial de C=N em 1625 cm^{-1} .

Aldoximas²⁶ podem ser desidratadas a nitrilas (17) por muitos agentes desidratantes, dos quais o anidrido acético é o mais comum.

O espectro de I.V. confirma as bandas características de deformação axial de $\text{C}\equiv\text{N}$ em 2235 cm^{-1} .

A próxima etapa é a formação da amidoxima (18), a partir da reação de adição nucleofílica da hidroxilamina à nitrila (17). A mesma foi caracterizada por espectroscopia de

infravermelho, mostrando as bandas características de deformação axial de N-H em 3450 e 3340 cm^{-1} ; deformação axial de O-H em 3140 cm^{-1} e deformação axial de C=N em 1660 cm^{-1} .

Por fim, a reação da amidoxima (18) com cloretos de ácidos apropriados, já utilizados no esquema II, para a obtenção do 1,2,4-oxadiazol (19), através de uma reação de ciclização térmica do intermediário O-acilamidoxima formado. (esquema IV).

A caracterização destes compostos foi feita por espectroscopia de I.V. e RMN ^1H . O espectro de RMN ^1H do composto 3-[2-(5-octiltienil)]-5-(4-deciloifenil)-1,2,4-oxadiazol, 60 MHz, referência interna TMS e CDCl_3 como solvente apresenta os seguintes sinais: Em 0,90 ppm (t, 6H, $-\text{CH}_3$); na região de 2,0-1,13 ppm (m, 28H, $-\text{CH}_2-$); 2,95 ppm (t, 2H, $J=6,2$ Hz, $-\text{CH}_2$ ligado ao tiofeno); 4,15 ppm (t, 2H, $J=6,2$ Hz, $-\text{OCH}_2$); 7,08 ppm (d, 1H, $J=4,1$ Hz, H_A); 7,23 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, H_{AA}); 7,95 ppm (d, 1H, $J=4,1$ Hz, H_M); 8,40 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, H_{MM}).
Figura 13.

2.1.9 - Síntese do composto 3-[2-(5-butiltienil)]-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-oxadiazol (19b)

A estratégia sintética utilizada para a obtenção deste composto segue as mesmas reações do esquema V, sendo que na última etapa reagiu-se a amidoxima (18) com o cloreto de p-nitrobenzoil. Somente foi feita com $n=4$.

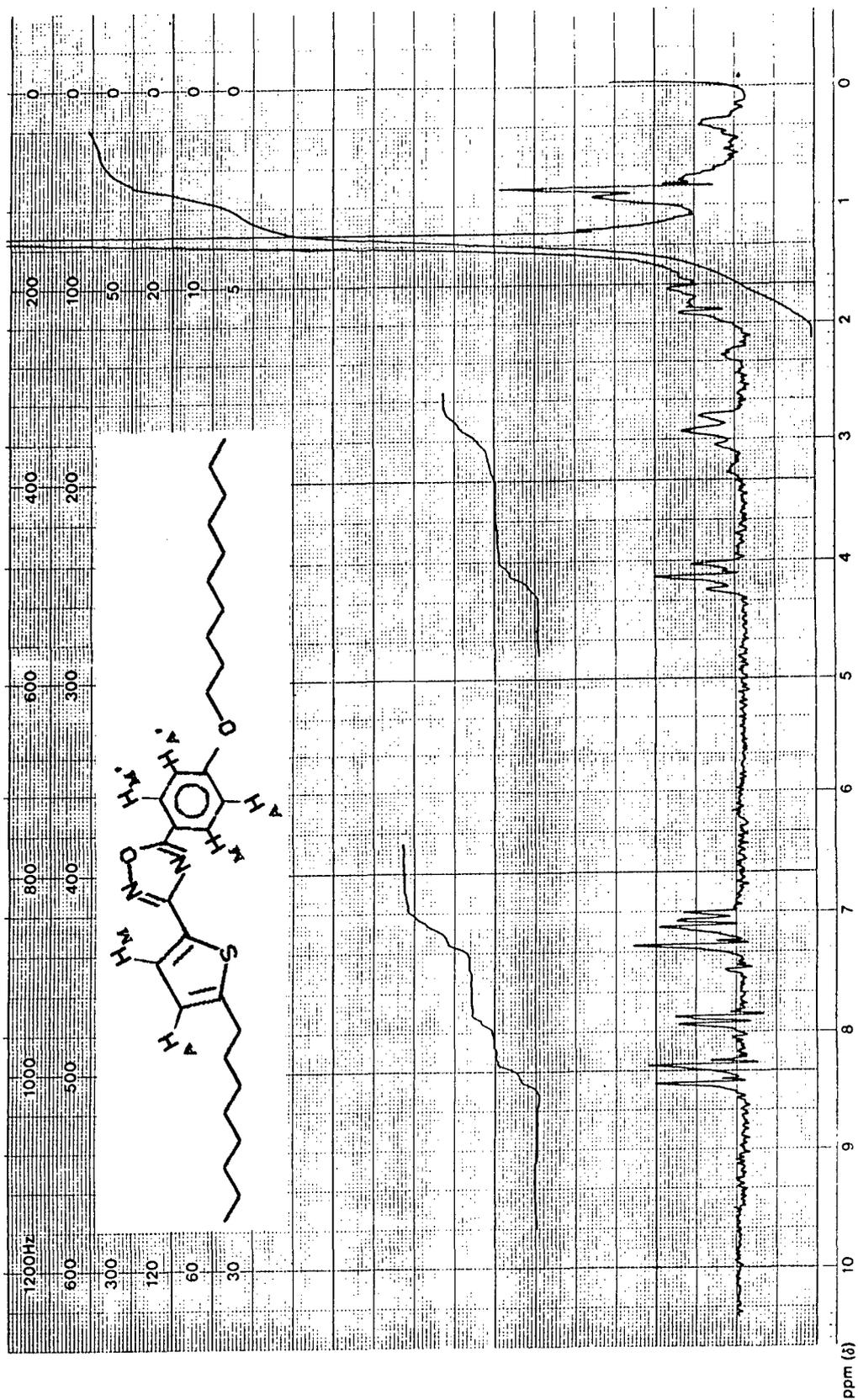


Figura 13 - Espectro RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-[2-(5-oxo-1,2,4-oxadiazol-5-ylthio)fenil]-5-(4-deciloifenil)-1,2,4-oxadiazol

Analisando o espectro de RMN ^1H , 60 MHz, referência interna TMS e CDCl_3 como solvente, observam-se os seguintes sinais: Em 0,97 ppm (t, 3H, $-\text{CH}_3$); na região de 2,0-1,20 ppm (m, 4H, $-\text{CH}_2-$); 2,87 ppm (t, 2H, $J=6,2$ Hz, $-\text{CH}_2$ ligado ao tiofeno); 6,80 ppm (d, 1H, $J=4,1$ Hz, H_A); 7,60 ppm (d, 1H, $J=4,1$ Hz, H_M); 8,28 ppm (s, 4H, $\text{H}_{AA'BB'}$).

2.1.10 - Síntese do composto 3-(2-(5-butiltienil))-5-(4-cianofenil)-1,2,4-oxadiazol (19c)

As reações químicas usadas para a síntese deste composto seguem o esquema V, sendo que apenas o cloreto de p-cianofenil foi usado, e também fez-se somente com $n=4$.

O espectro de RMN ^1H , 60 MHz, usando como referência interna o TMS e como solvente CDCl_3 apresenta os seguintes sinais: Em 0.97 ppm (t, 3H, $-\text{CH}_3$); na região de 2,0-1,30 ppm (m, 4H, $-\text{CH}_2-$); em 3,0 ppm (t, 2H, $J=6,2$ Hz, CH_2 ligado ao tiofeno); 7,07 ppm (d, 1H, $J=4,1$ Hz, H_A); 7,90 ppm (d, 1H, $J=4,1$ Hz, H_M); 8,07 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, $\text{H}_{BB'}$); 8,53 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, $\text{H}_{AA'}$). Figura 14.

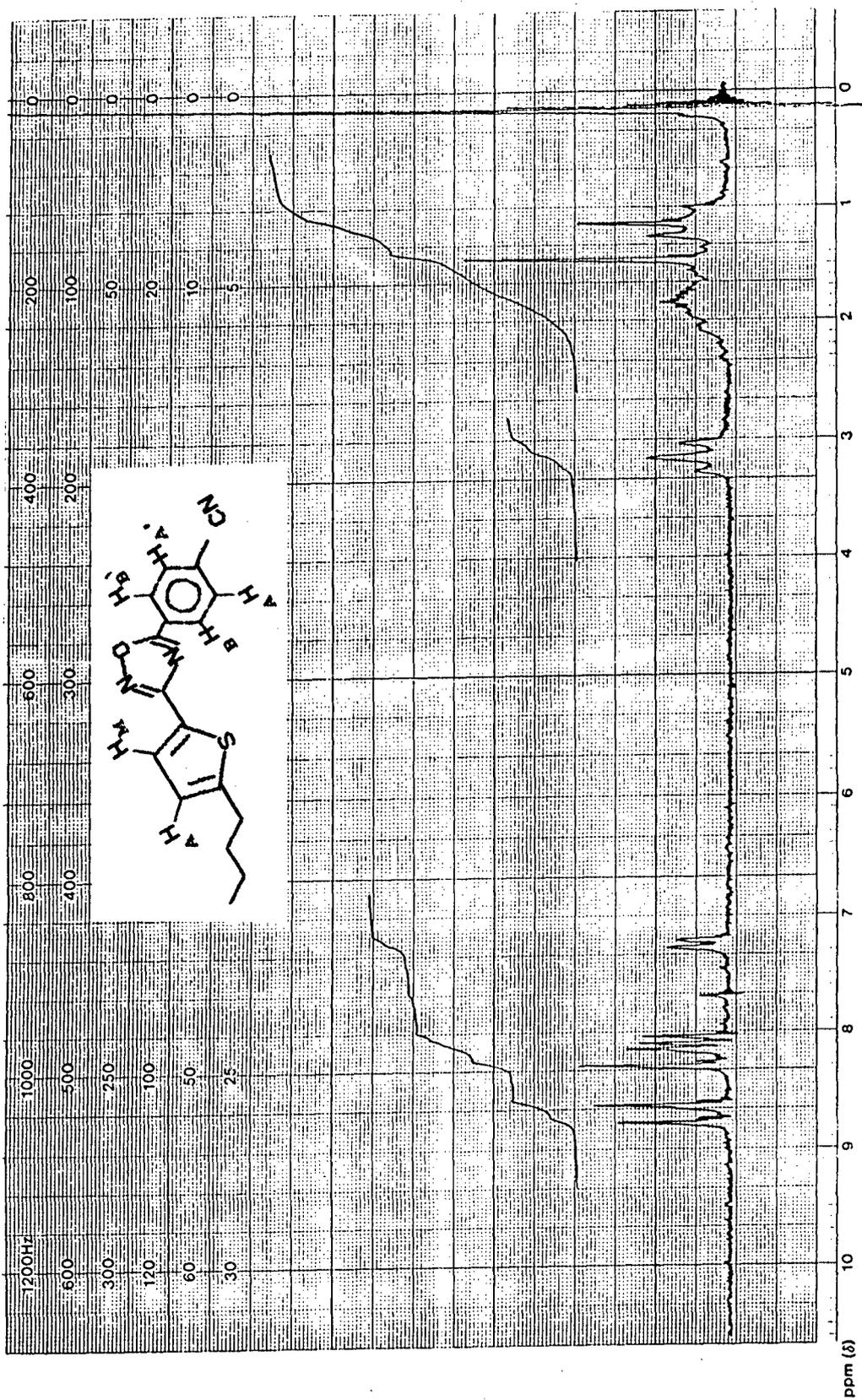


Figura 14 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 3-[2-(5-butiltienil)-5-(4-cianofenil)-1,2,4-oxadiazol

2.1.11 - Síntese do composto 3-(2-(5-butiltienil)1-5-(4-bromofenil)-1,2,4-oxadiazol (19d)

A rota sintética demonstrada no esquema V foi usada para a obtenção deste composto. Desta vez usou-se o cloreto de p-bromobenzoil e reagiu-se com a amidoxima (18) para formação do 1,2,4-oxadiazol (19).

O espectro de RMN ^1H , 60 MHz, referência interna TMS e solvente CDCl_3 apresenta os seguintes sinais: Em 0,96 ppm (t, 3H, $-\text{CH}_3$); na região de 1,90-1,20 ppm (m, 4H, $-\text{CH}_2-$); 2,88 ppm (t, 2H, $-\text{CH}_2$ ligado ao tiofeno); 6,82 ppm (d, 1H, $J=4,1$ Hz, H_A); 7,63 ppm (d, 2H, $J=9,3$ Hz, H_{AA}); 7,65 ppm (d, 1H, $J=4,1$ Hz, H_M); 8,03 (d, 2H, $J=9,3$ Hz, H_{BB}).

2.2 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DAS PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS

2.2.1 - Microscopia Óptica

As temperaturas de transição de fases e as texturas das mesofases foram determinadas através de um microscópio de luz polarizada, ao qual se acopla uma platina de temperatura controlável.

As texturas das mesofases foram analisadas e comparadas com as já existentes na literatura⁵. Para facilitar o processo de comparação visual das texturas, recorreu-se a um dispositivo

auxiliar do microscópio, que possibilitou a documentação das mesofases por microfotografias.

2.2.2 - Análise Térmica

Para a confirmação das temperaturas de transição de fases obtidas através de microscopia de luz polarizada e uma platina de temperatura controlada, foi utilizada a análise térmica diferencial.

Usando-se o DSC (Calorímetro Diferencial de Varredura) determinou-se também as entalpias de transição de fases, através da equação (1)

$$\Delta H = \frac{K \cdot A \cdot R}{m \cdot S} \quad (1)$$

Onde:

K = constante de calibração do aparelho em $1/\text{cm}^2$, obtida na calibração com uma substância padrão (Indio)

A = área do pico em cm^2 , medida com um planímetro de compensação

R = sensibilidade em mcal.cm/s

m = massa da amostra em mg

S = velocidade do papel em cm/s

2.2.3 - Características estruturais que afetam a probabilidade de formação de mesofases⁹²

A formação e estabilidade térmica de mesofases

representam uma complexa e delicada situação, envolvendo a interação e o contrabalanço dos distúrbios térmicos das moléculas em uma dada faixa de temperatura com as forças intermoleculares de Van der Waals, as quais são funções de vários fatores estruturais (eletrônicos e estéricos), e a soma desses fatores estruturais determina o poder das forças de Van der Waals e o comportamento térmico das mesofases.

Fatores Eletrônicos:

- Polaridade - vetor do momento dipolar (módulo e direção)
- Polarizabilidade - anisotropia, número de anéis aromáticos, grau de conjugação
- Orientação - grupo terminal (tamanho e simetria), substituição no anel.

Fatores Estereoquímicos:

- Configuração - linearidade
- Conformação - rigidez
- Anisometria - razão entre comprimento-largura

2.2.4 - Propriedades mesogênicas da série homóloga 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11a)

As temperaturas e calores de transição determinados através do DSC para os compostos desta série homóloga estão na Tabela 1. As Figuras 15a e 15b mostram, respectivamente, a dependência da temperatura e dos calores de transição em função do

número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi.

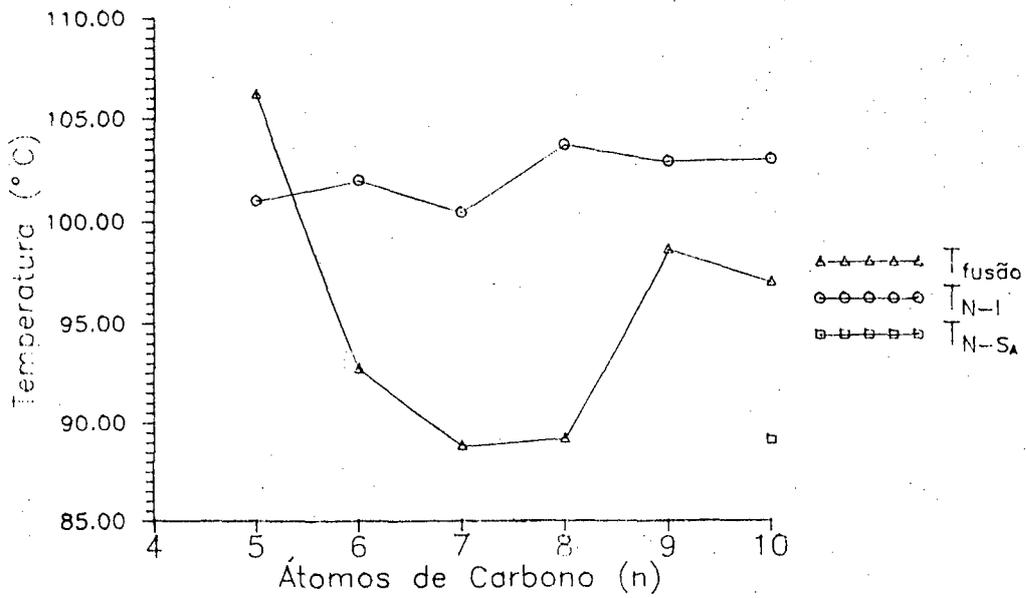
TABELA 1 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) e valores de entalpia (cal/g) de transição de fases da série homóloga 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol

n	K	S_A	N	I
5	. 106,2 31,53	-	. (101,0) 0,33	.
6	. 92,7 27,17	-	. 102,0 0,93	.
7	. 88,8 26,46	-	. 100,4 0,99	.
8	. 89,2 31,64	-	. 103,7 0,92	.
9	. 98,6 25,02	-	. 102,9 0,76	.
10	. 97,0 22,90	. (89,1)	. 103,0 1,41	.

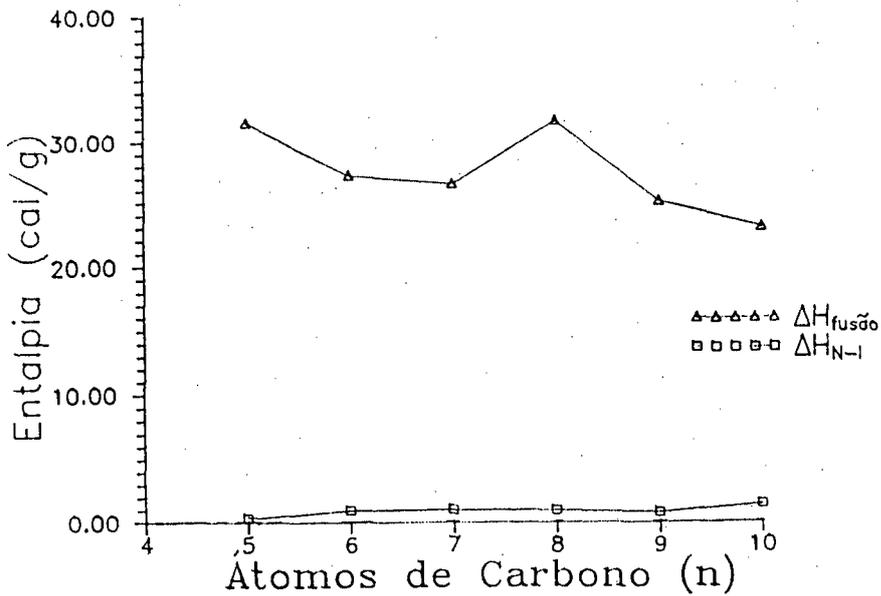
K = Cristal, S_A = Esmético A, N = Nemático, I = Isotrópico

(...) = Temperaturas de transição monotrópicas

|...| = Valores de entalpia



(a)



(b)

Figura 15 - Gráfico (a) das temperaturas e (b) dos calores de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série homóloga 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol.

Os pontos de fusão mostram uma tendência decrescente no início, desde $106,2^{\circ}\text{C}$ para $n=5$, passando por um mínimo em $88,8^{\circ}\text{C}$ para $n=7$, e voltando a aumentar para os homólogos maiores. Esta tendência está de acordo com o comportamento geral de outras séries homólogas já estudadas⁹³, onde os pontos de fusão mais baixos encontram-se entre 5, 6 e 7 átomos de carbono da cadeia alquílica.

Os valores das temperaturas de transição nemático - isotrópico (N-I) mostram um comportamento levemente ascendente, com uma alternância par - ímpar, que pode ser explicada pelas diferentes conformações que a cadeia alifática pode adquirir com respeito ao eixo principal da molécula^{8,94}.

A série apresenta comportamento nematogênico enantiotrópico, com exceção do homólogo $n=5$, que é monotrópico. O homólogo $n=10$ apresenta também uma mesofase S_A monotrópica.

A presença do momento dipolar da cadeia alcóxi favorece a formação de mesofases nemáticas. Interações conjugativas entre as funções O-álquil e o anel aromático fazem com que aumente a anisotropia de polarizabilidade e atrações intermoleculares, resultando temperaturas de transição altas⁹⁴.

A anisotropia geométrica adequada (razão entre comprimento e largura da molécula) destaca-se como uma questão importante. A extensão da molécula de $n=5$ para $n=6$ eleva a temperatura de transição N-I, isto é, aumenta a estabilidade térmica da ordem nemática a partir de uma fase monotrópica,

quando $n=5$, para uma fase enantiotrópica ($n=6$)⁹⁴.

As texturas das mesofases foram observadas através do microscópio de luz polarizada e comparadas com a literatura⁵. A textura da mesofase nemática é do tipo schlieren e mármore, e da mesofase S_A é do tipo focal-cônica. Ambas com forte tendência a formar textura homeotrópica.

As Figuras 16 e 17 representam microfotografias características da transição do isotrópico para a mesofase nemática, com a formação de "drops" (gotas), e a mesofase nemática do composto 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-heptiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol, com textura do tipo schlieren, nas temperaturas de $100,3^\circ\text{C}$ e $100,0^\circ\text{C}$, respectivamente.

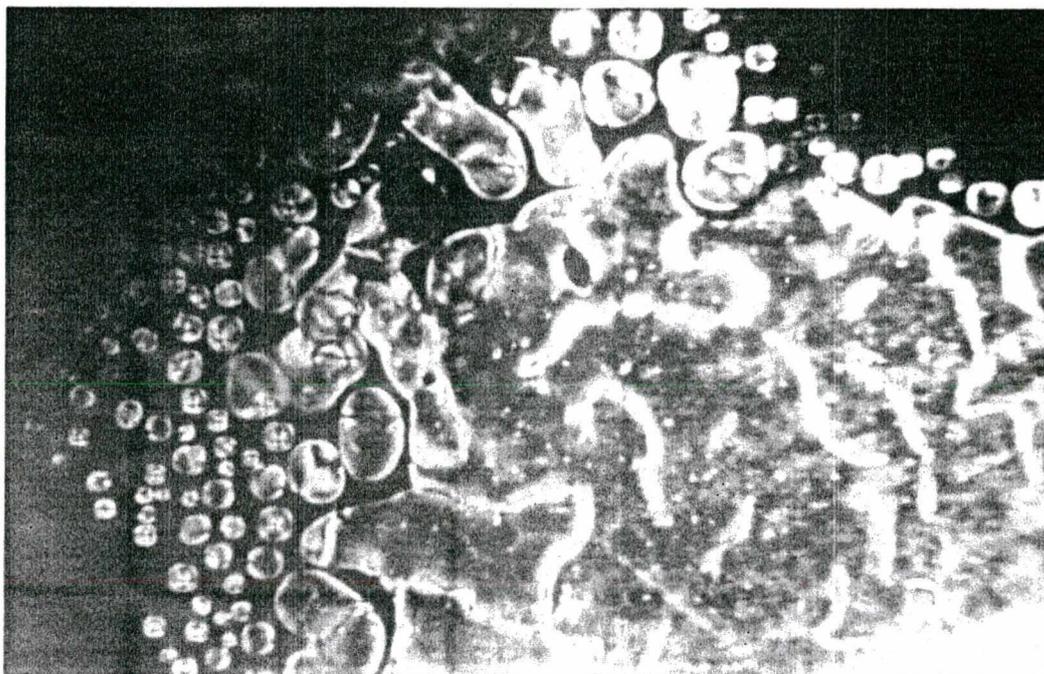


Figura 16 - Transição isotrópico-nemático do composto 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-heptiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol, na temperatura de 100,3°C. Aumento 40x



Figura 17 - Mesofase nemática "schlieren" do composto 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-heptiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol, na temperatura de 100°C. Aumento 40x

2.2.5 - Propriedades mesogênicas da série homóloga 5-(4-nitrofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11b)

A Tabela 2 apresenta as temperaturas e calores de transição referentes a esta série homóloga. As Figuras 18a e 18b mostram, respectivamente, a dependência da temperatura e dos calores de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi.

Os pontos de fusão mostram um comportamento regular. Para as temperaturas de transição S_A -I observa-se um comportamento levemente ascendente.

A série apresenta mesofases esméticas enantiotrópicas, S_A , com "n" variando de 6 a 9 átomos de carbono. O homólogo n=5 apresenta um dimorfismo S_A e N monotrópicos.

A presença do grupo terminal nitro, o qual possui um forte momento dipolar longitudinal favorecerá a formação de mesofases nemáticas e, no entanto, a série apresenta mesofases esméticas. Estudos realizados com compostos que possuem grupos terminais com forte momento de dipolo longitudinal e que são poderosos retiradores de elétrons, como por exemplo $-NO_2$ e $-CN$, mostram um comportamento mesomórfico diferente do tradicional. Nestes casos, a formação de mesofases esméticas com camadas interpenetradas é favorecida⁵. Um exemplo é o 4-n-alquil e 4-n-alcóxi-4'-cianobifenilas³⁴, onde o espaço lamelar para a fase S_A é aproximadamente 1,5 vezes o comprimento molecular, e um arranjo

de bicamadas interpenetradas deve ocorrer. Para esses materiais, o espaço (d) da camada S_A é aproximadamente 1,4 vezes o comprimento molecular (l). A situação para o 4-octilóxi-4'-cianobifenila é mostrada na Figura 19.

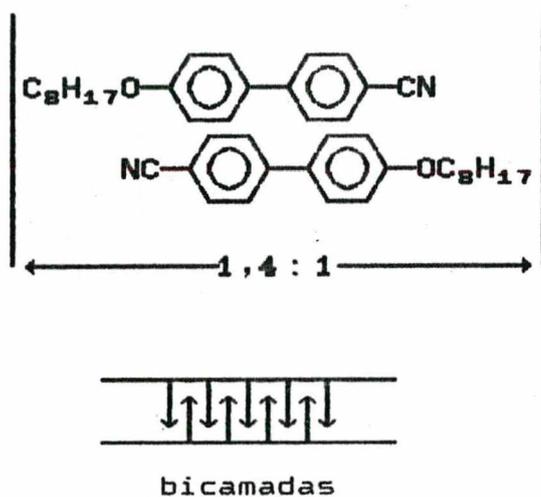


Fig. 19 - Arranjo antiparalelo das moléculas do 4-octilóxi-4'-cianobifenila em camadas interpenetradas.

TABELA 2 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) e valores de entalpia (cal/g) de transição de fases da série homóloga 5-(4-nitrofenil)-3-(4-n-alcóxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11b)

n	K	S_A	N	I
5	. 154,6 61,16	. (148,4)	. (148,9)	.
6	. 116,3 17,82	. 158,0 5,86	-	.
7	. 124,4 48,28	. 154,2 4,75	-	.
8	. 123,8 21,48	. 161,9 5,92	-	.
9	. 121,7 17,87	. 154,8 7,75	-	.

K = Cristal, S_A = Esmético A, N = Nemático, I = Isotrópico

(...) = Temperatura de transição monotrópica

|...| = Valores de entalpia

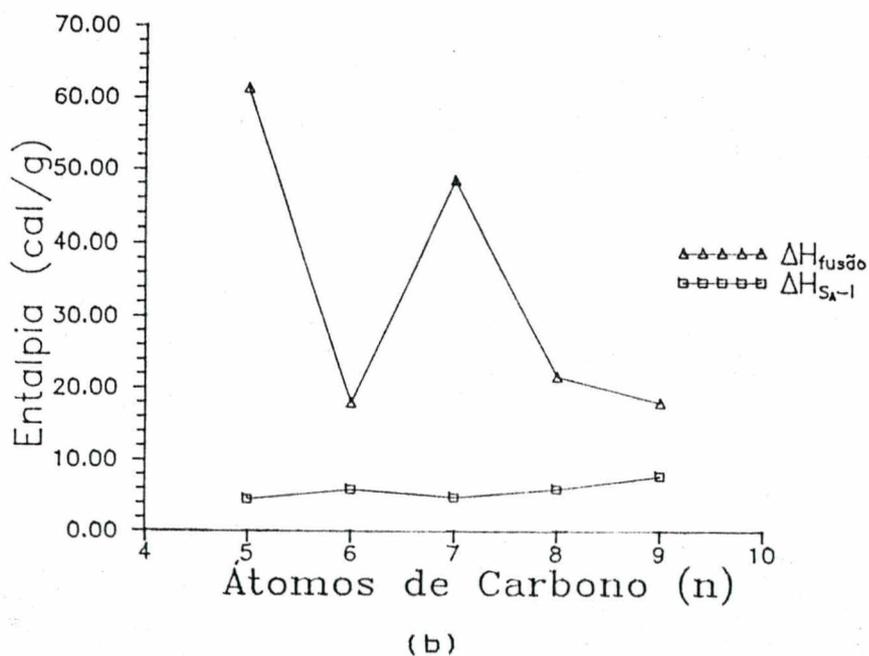
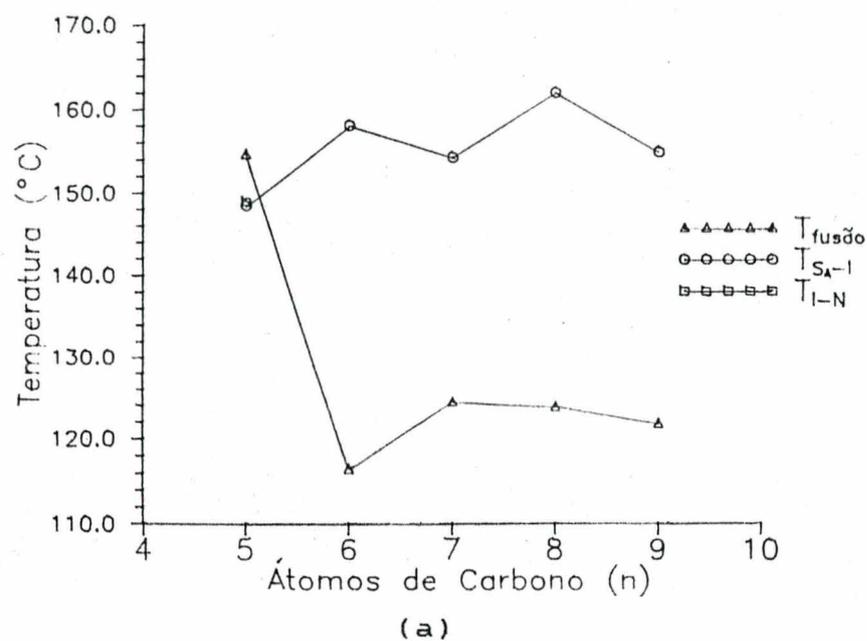


Figura 18 - Gráfico (a) das temperaturas e (b) dos calores de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série homóloga 5-(4-nitrofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol.

Observou-se alta estabilidade térmica das mesofases quando $n=6$ a 9 átomos de carbono. A conjugação do grupo nitro com o anel do oxadiazol faz com que aumente a anisotropia de polarizabilidade e atrações intermoleculares (forças dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido), aumentando a estabilidade térmica das mesofases.

A textura da mesofase S_A observada no microscópio e comparada com a literatura⁵ é do tipo focal-cônica. Figura 20.



Figura 20 - Mesofase S_A focal-cônica do composto 5-(4-nitrofenil)-3-(4-heptiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol na temperatura de $153,0^{\circ}\text{C}$. Aumento 40x.

2.2.6 - Propriedades mesogênicas da série homóloga 5-(4-cianofenil)-3-(4-n-alcoxilfenil)-1,2,4-oxadiazol (11c)

Na Tabela 3 e Figuras 21a e 21b estão as temperaturas e calores de transição para os compostos referentes a esta série homóloga. As entalpias N-I e S_A-N não foram determinadas devido as transições serem pouco intensas.

Os pontos de fusão demonstram uma tendência levemente decrescente com o aumento do número de átomos de carbonos da cadeia alcóxi, diferindo do comportamento normal.

As temperaturas de transição N-I mostram um comportamento regular e descendente.

O substituinte terminal ciano tem um forte momento de dipolo paralelo ao eixo molecular, o que favorece a mesofase nemática. Neste caso, também existe a contribuição do momento dipolar resultante do anel do oxadiazol, que é de 1,2 - 0,3 D, segundo Sheridan e co-autores²⁰, o qual é pequeno comparado com 4,0 D do grupo ciano na benzonitrila¹⁶. Isto significa que a direção do momento dipolar é bem definida e paralela ao eixo molecular.

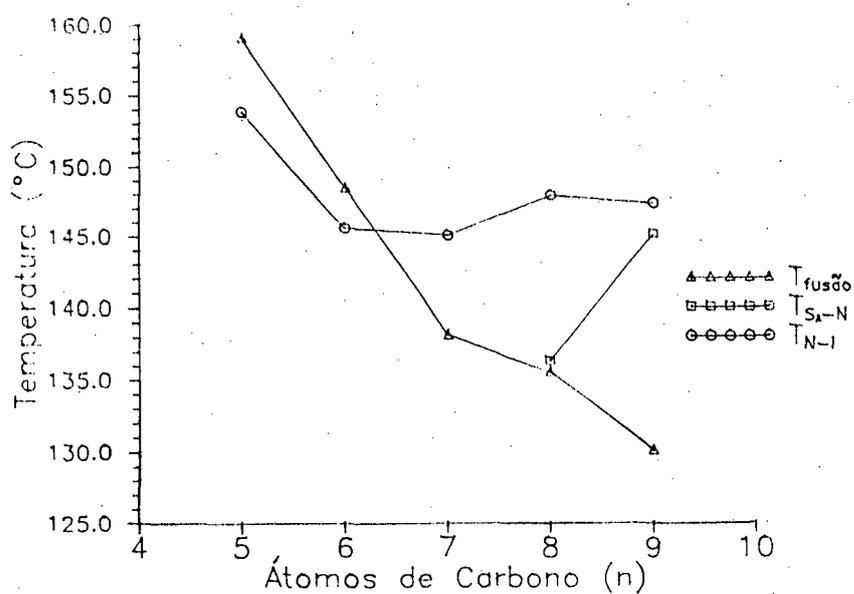
TABELA 3 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) e valores de entalpia (cal/g) de transição de fases da série homóloga 5-(4-cianofenil)-3-(4-n-alfenil)-1,2,4-oxadiazol (11c)

n	K	S_A	N	I
5	. 159,0 35,60	-	. (153,8)	.
6	. 148,4 29,31	-	. (145,5)	.
7	. 138,1 24,65	-	. 145,0	.
8	. 135,5 24,18	. 136,3	. 147,9	.
9	. 130,0 22,37	. 145,1	. 147,3	.

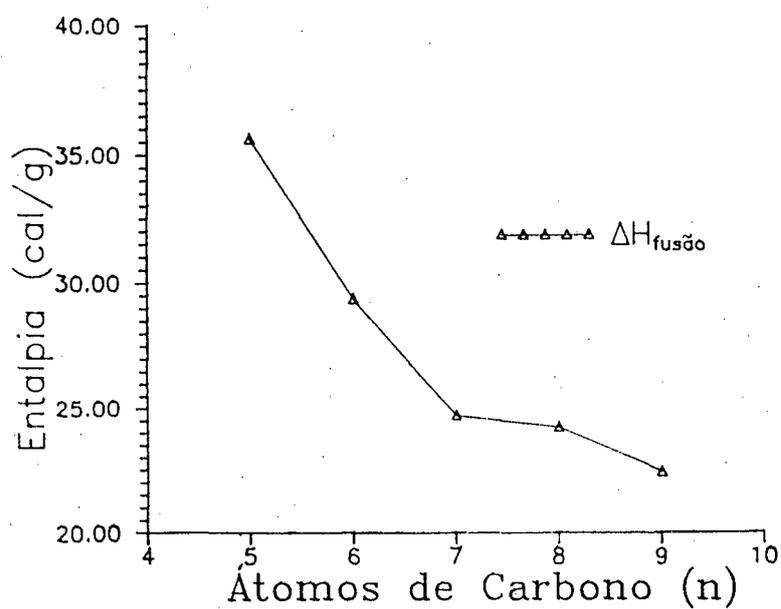
K = Cristal, S_A = Esmético A, N = Nemático, I = Isotrópico

(...) = Temperaturas de transição monotrópicas

|...| = Valores de entalpia de fusão



(a)



(b)

Figura 21 - Gráfico (a) das temperaturas e (b) dos calores de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série homóloga 5-(4-cianofenil)-3-(4- n -alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol.

Os homólogos $n=5$ e 6 apresentam comportamento nematogênico monotrópico, sendo que os demais são enantiotrópicos. Os homólogos $n=8$ e 9 apresentam um dimorfismo S_A e N enantiotrópicos. Grupos terminais mais longos diminuem o momento dipolar terminal e dificultam as moléculas de deslizarem, portanto, favorecem a formação de esméticos em detrimento dos nemáticos⁸. Eventualmente, um estágio é alcançado quando as propriedades são extinguidas e os compostos são puramente esméticos³⁴.

O grau de conjugação entre o anel do oxadiazol e o substituinte terminal ciano faz com que aumente a anisotropia de polarizabilidade e atrações intermoleculares, favorecendo temperaturas de transição elevadas³⁴.

A série apresentou mesofases nemática e S_A com baixa estabilidade térmica e com texturas do tipo homeotrópicas.

A mesofase S_A , provavelmente, deve ser similar àquela do 4-n-alkil e 4-n-alcóxi-4'-cianobifenila, onde o espaço lamelar para a fase S_A é maior que o comprimento molecular, isto é, deve apresentar camadas interpenetradas, como mostrado na Figura 19. Esta afirmação só poderá ser confirmada por estudos de raios-X.

2.2.7 - Propriedades mesogênicas da série homóloga 5-(4-bromofenil)-3-(4-n-alcoxilfenil)-1,2,4-oxadiazol (11d)

As temperaturas e os calores de transição, determinados através do DSC, para os compostos desta série homóloga estão apresentados na Tabela 4 e Figuras 22a e 22b, respectivamente. As entalpias $N-S_A$ e $I-N$ não foram determinadas, devido as transições serem pouco intensas (monotrópicas).

Os pontos de fusão apresentam um comportamento normal, com um mínimo para $n=8$ de $90,0^\circ\text{C}$. As temperaturas de transição $N-I$ mostram uma tendência regular, com alternância par - ímpar.

A série apresenta mesofases nemáticas monotrópicas (metaestáveis) para os homólogos $n=6, 7$ e 9 átomos de carbono, sendo que o homólogo $n=8$ exibe um dimorfismo S_A monotrópico e nemático enantiotrópico.

O homólogo $n=5$ não apresentou propriedades de cristal líquido, devido a alta estabilidade cristalina da molécula. Com o aumento do número de átomos de carbono da cadeia alcóxi, a mesma diminui e aumenta a estabilidade da mesofase.

Verificou-se uma baixa estabilidade térmica das mesofases, devido ao baixo grau de conjugação da molécula.

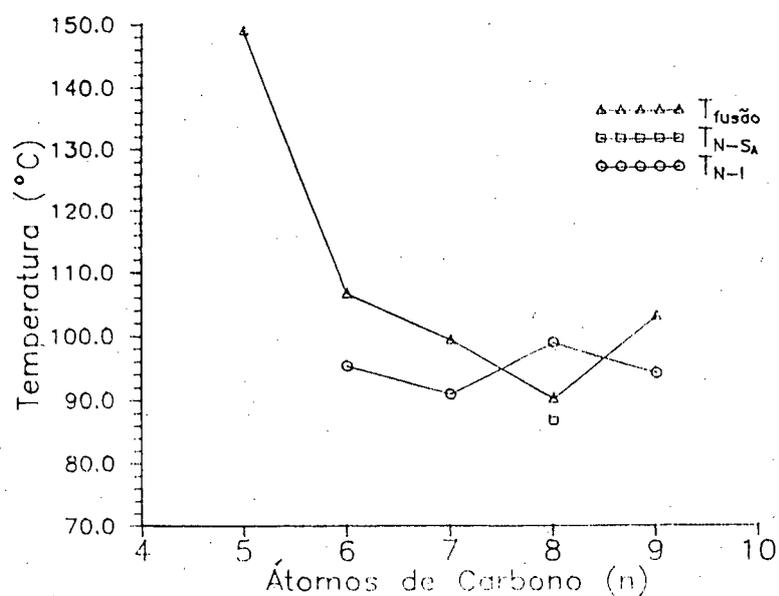
TABELA 4 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) e valores de entalpia (cal/g) de transição de fases da série homóloga 5-(4-bromofenil)-3-(4-n-alcóxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11d)

n	K	S_A	N	I
5	. 148,8	-	-	.
6	. 106,4 19,64	-	. (95,2)	.
7	. 99,2 16,19	-	. (90,8)	.
8	. 90,0 19,66	. (86,6)	. 98,8	.
9	. 102,9 28,79	-	. (94,0)	.

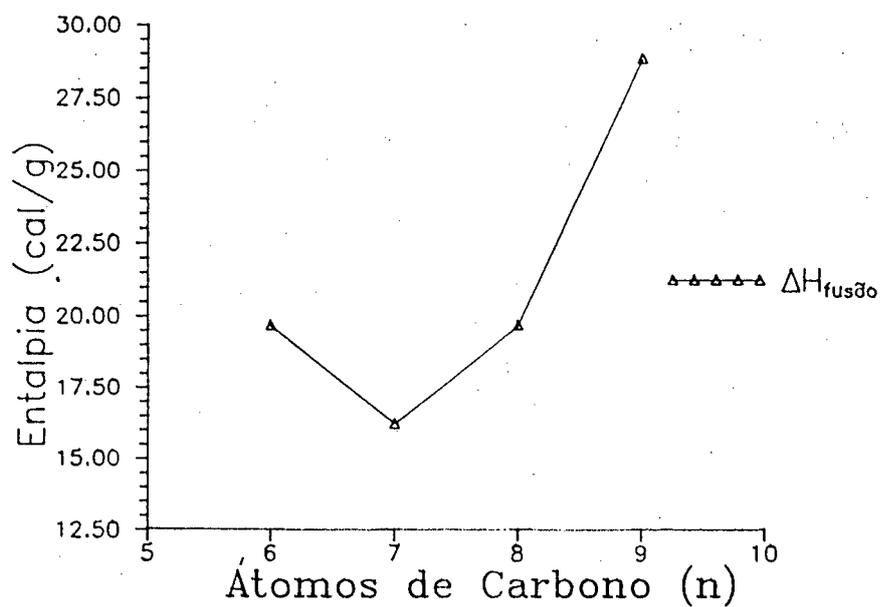
K = Cristal, S_A = Esmético A, N = Nemático, I = Isotrópico

(...) = Temperaturas de transição monotrópicas

|...| = Valores de entalpia de fusão



(a)



(b)

Figura 22 - Gráfico (a) das temperaturas e (b) dos calores de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série homóloga 5-(4-bromofenil)-3-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol.

2.2.8 - Propriedades mesogênicas da série homóloga 3-(p-toluil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11e)

Esta série apresentou mesofases nemática e esmética A monotrópicas (metaestáveis), com $n=9$ e 10 átomos de carbono. A importância do comprimento molecular é acentuada.

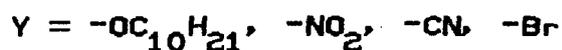
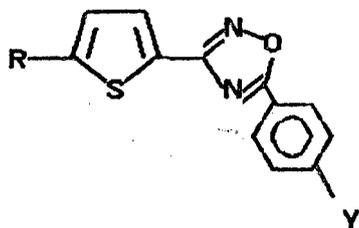
Ao fazermos comparações entre o comportamento das propriedades mesogênicas da série homóloga 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11a), com a referida aqui, observa-se que a primeira apresenta propriedades nematogênicas enantiotrópicas, com exceção do homólogo $n=5$ que é monotrópico, com grande intervalo de temperatura. O mesmo comportamento não foi verificado nesta série, devido a anisotropia geométrica (razão entre comprimento e largura da molécula) não ser adequada para a formação de mesofases estáveis.

A substituição da cadeia alcóxi por uma cadeia alquílica influencia na estabilidade da mesofase, visto que o momento dipolar do grupo alcóxi é mais acentuado. Interações conjugativas entre a função O-álquil e o anel aromático aumenta a anisotropia de polarizabilidade e atrações intermoleculares, resultando em temperaturas de transição maiores⁹⁴.

Propriedades Físicas:

$n=9$	K 102,7 S _A (77,9) N (90,2) I
$n=10$	K 103,7 S _A (83,3) N (91,9) I

2.2.9 - Propriedades mesogênicas da série 3-[2-(5-n-alkiltienil)-5-(4-y-fenil)-1,2,4-oxadiazol (19)]



Fazendo-se uma análise da série 3-[2-(5-n-alkiltienil)-5-(4-deciloxfenil)-1,2,4-oxadiazol (19a), constata-se que esta não apresenta propriedades mesogênicas.

Apesar dos fatores eletrônicos concordarem para a possível formação de mesofases, estudos anteriores¹⁹ demonstram que a presença do heterociclo pentagonal tiofeno causa um desvio da linearidade de aproximadamente 32° em relação ao eixo principal da molécula, diminuindo a sua anisotropia geométrica (razão entre comprimento e largura).

Para o substituinte NO_2 apresentou propriedades esmetogênicas, S_A , enantiotrópicas. A presença do momento dipolar permanente do tiofeno, perpendicular ao eixo molecular, prevalece sobre o momento dipolar longitudinal do NO_2 , favorecendo a formação de mesofase S_A . A textura observada é do tipo focal-cônica. Figura 23.

Propriedades Físicas: K 77,9 S_A 88,9 I

Com o substituinte CN, devido ao seu momento dipolar forte sobrepondo-se ao momento dipolar do tiofeno, ocorre a formação de mesofase nemática. A não estabilidade da mesofase advém da presença do tiofeno, o qual causa um desvio da linearidade da molécula em relação ao seu eixo principal, causando uma diminuição da anisotropia geométrica.

Propriedades Físicas: K 105,7 N (98,9) I

Tendo como substituinte o Br, não apresentou propriedades mesogênicas, devido à sua baixa polaridade.



Figura 23 - Mesofase S_A focal-cônica do composto 3-[2-(5-butiltienil)]-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-oxadiazol, na temperatura de 88,5°C. Aumento 40x.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - APARELHAGEM

Os espectros de infravermelho (I.V.) foram feitos num espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 781.

As análises espectroscópicas de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram feitas nos departamentos de Química das Universidades: UFSC - RS e UFSC - SC, em espectrômetros de 80 e 60 MHz, respectivamente.

Todos os deslocamentos químicos são dados em partes por milhão (ppm.) relativo ao tetrametilsilano (TMS), como padrão interno de referência.

As temperaturas de transição, os pontos de fusão e propriedades mesogênicas dos compostos foram determinadas utilizando-se um microscópio de luz polarizada marca Leitz Ortholux com acessório para fotografia, acoplado a um forno de estágio quente marca Mettler FP-52.

As medidas das temperaturas e os calores de transição dos compostos foram determinados utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura, marca Perkin-Elmer DSC-2 com nitrogênio como gás inerte.

As medidas das áreas dos picos dos termogramas foram determinadas com um planímetro de compensação marca Koisumi.

3.2 - REAGENTES

Foram utilizados reagentes com pureza analítica de procedência MERCK, REAGEN, VETEC, ALDRICH CHEMICAL COMPANY.

3.3 - SÍNTESE DA SÉRIE 3-(4-PENTILOXIFENIL)-5-(4-n-ALCOXIFENIL)-1,2,4-OXADIAZOL (11a)

3.3.1 - Preparação do 4-n-alcoxi benzonitrila (2)²⁴

Em um balão de fundo redondo de 500ml, equipado com um condensador de refluxo e tubo de cloreto de cálcio, misturou-se 0,419 mol de 4-cianofenol e 0,429 mol do haleto de alquila correspondente com 0,419 mol de carbonato de potássio em 50ml de ciclohexanona. Refluxou-se a mistura por 24 horas, esfriou-se e filtrou-se o sólido formado. Após, concentrou-se o solvente no rotavapor e destilou-se à pressão reduzida.

TABELA 5 - Pontos de ebulição à pressão reduzida de 4-n-alcóxi-benzonitrilas com os correspondentes rendimentos

n	P.E. (°C)/P(mmHg)	Rend. (%)
5	132 / 0,6	87
6	138 / 0,5	63
7	140 / 0,3	70
8	156 / 0,3	70
9	164 / 0,3	60

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (NaCl, cm^{-1}): 2930 ($-\text{CH}_3$); 2850 ($-\text{CH}_2-$); 2210 ($-\text{C}\equiv\text{N}$); 1600, 1500 ($\text{C}=\text{C}$, Ar.); 1250, 1160 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 830 (Ar.-1,4 di).

3.3.2 - Preparação de amdoximas (4)^{95,96}. Método Geral

Em um balão de fundo redondo de 250ml, 0,158 mol de 4-n-alcóxi-benzonitrila são dissolvidos em 80ml de etanol. Após, 12,37g (0,178 mol) de cloridrato de hidroxilamina e 7,12g (0,178 mol) de hidróxido de sódio dissolvido em 10ml de água são adicionadas. Refluxa-se por um período de três horas e esfria-se em um banho de água e gelo. Filtra-se o sólido resultante,

lava-se com água e recristaliza-se em solvente apropriado.

TABELA 6 - Pontos de fusão de amidoximas com seus correspondentes rendimentos e solventes de recristalização

n	P.F. (°C)	Rend. (%)	Solvente
5	107-110	70	EtOH/H ₂ O
6	104-108	43	-
7	103-107	33	Etanol
8	110-112	52	EtOH/H ₂ O
9	113-114	75	Etanol

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr, cm^{-1}): 3430, 3330 (-NH₂); 3170 (-OH); 2930 (-CH₃); 2850 (-CH₂-); 1640 (-C=N); 1600, 1510 (C=C, Ar.); 1250 (C-O-C); 830 (Ar - 1,4 di);

3.3.3 - Preparação de 4-n-alcoxibenzoatos de metila (8)⁹⁷

Em um balão de 250ml, de fundo redondo, colocou-se 30g (0,197 mol) de 4-hidroxibenzoato de metila, 0,197 mol de brometo de alquila, 8,1g (0,20 mol) de hidróxido de sódio, 70 ml de dimetilformamida e 60ml de benzeno. A mistura põem-se a reagir em refluxo por um período de 5 horas. Em seguida, concentra-se

50% da solução no rotavapor, filtra-se à sucção e, posteriormente, purifica-se o filtrado solubilizando-o em éter de petróleo em um funil de decantação. Lava-se com solução de NaHCO_3 10% e com água, seca-se com sulfato de sódio anidro. Filtra-se e evapora-se o éter no rotavapor. O produto foi usado na reação subsequente sem outra purificação. Os rendimentos estão em torno de 84%.

3.3.4 - Preparação de ácidos 4-n-alcoxibenzóicos (7)⁹⁷

0,119 mol de 4-n-alcoxibenzoato de metila , 119,5ml de etanol, 35,5g de hidróxido de potássio e 20ml de água foram misturados em um balão de fundo redondo de 250ml, aquecendo-se a refluxo por um período de três horas. Em seguida, acidifica-se a solução com ácido clorídrico concentrado, precipitando um sólido de cor branca. Filtra-se e lava-se com água destilada. O produto foi recristalizado em etanol. Os rendimentos estão em torno de 70%.

TABELA 7 - Propriedades mesogênicas de ácidos 4-n-alcoxibenzóicos

n	K	S _C	N	I
5	. 124 (124)	-	. 150 (151)	.
6	. 105 (105)	-	. 151 (153)	.
7	. 92 (92)	. 97 (98)	. 146 (146)	.
8	. 98 (101)	. 105 (108)	. 144 (147)	.
9	. 94 (94)	. 114 (117)	. 142 (143)	.
10	. 95 (97)	. 121 (122)	. 141 (142)	.

(...) = Dados da literatura¹⁵

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr, cm^{-1}): 3300-2500 (-OH); 2950 (-CH₃); 2870 (CH₂); 1670 (C=O); 1600 (C=C, Ar); 1240 (C-O-C); 835 (Ar-1,4 di).

3.3.5 - Síntese do 1,2,4-oxadiazol-3,5-dissubstituído (11)

3.3.5.1 - Preparação de cloreto de ácido (10)²⁴

Em um balão de fundo redondo de 125ml, colocou-se 0,0135 mol de ácido 4-n-alcoxibenzóico com 10ml de cloreto de tionila (SOCl₂) redestilado. Acoplou-se a este um condensador de refluxo

com tubo de cloreto de cálcio, e refluxou-se por 2 horas. Após, concentrou-se o excesso de SOCl_2 no rotavapor. Este composto foi utilizado sem maior purificação na etapa seguinte.

3.3.5.2 - Preparação da série 5-(4-pentiloxifenil)-3-(4-n-alcoxi-fenil)-1,2,4-oxadiazol (11a)³⁸

Em um balão de fundo redondo de 125ml, de três bocas, equipado com um condensador de refluxo e um funil de adição, 1,0g (0,0045 mol) de amidoxima foi dissolvida em 15ml de piridina. Em seguida, adicionou-se, gota à gota, o cloreto de ácido recém preparado. Refluxou-se por 5 horas, verteu-se em um becker e adicionou-se água destilada, onde precipita um sólido. Filtrou-se e recristalizou-se em etanol.

Todos os 1,2,4-oxadiazóis-3,5-dissubstituídos foram preparados por este método. Os rendimentos variaram entre 70 a 80%. Os dados de temperaturas e calores de transição encontram-se na Tabela 1.

TABELA 1 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) e valores de entalpia (cal/g) de transição de fases da série homóloga 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-n-alcoxifenil)-1,2,4-oxadiazol

n	K	S_A	N	I
5	106,2 31,53	-	(101,0) 0,33	.
6	92,7 27,17	-	102,0 0,93	.
7	88,8 26,46	-	100,4 0,99	.
8	89,2 31,64	-	103,7 0,92	.
9	98,6 25,02	-	102,9 0,76	.
10	97,0 22,90	(89,1)	103,0 1,41	.

K = Cristal, S_A = Esmético A, N = Nemático, I = Isotrópico

(...) = Temperaturas de transição monotrópicas

|...| = Valores de entalpia

Dados espectrais:

- I.V. ν_{max} . (KBr, cm^{-1}): 2920 ($-\text{CH}_3$); 2840 ($-\text{CH}_2-$); 1600, 1500 (C=C, Ar); 1560 (C=N); 1240, 1170 (C-O-C); 905 (N-O); 840 (Ar - 1,4 di).

- RMN ^1H do 3-(4-pentiloxifenil)-5-(4-n-octiloxifenil)-1,2,4-oxadiazol, ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna - TMS: 8,40 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 8,36 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 7,23 (d, $J=9,3$ Hz, 4H); 4,17 (t, $J=6,2$ Hz, 4H, $-\text{OCH}_2$); 2,18-1,17 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$); 0,97 (t, 6H, $-\text{CH}_3$).

3.4 - SÍNTESE DA SÉRIE 5-(4-NITROFENIL)-3-(4-n-ALCOXIFENIL)-1,2,4-OXADIAZOL (11b)

A preparação dos 4-n-alcoxibenzonitrilas (2) e das amidoximas (4) foi feita segundo os métodos da literatura, descritos para a série anterior^{24,35,36}. A síntese da série final está descrita no item 3.3.5.2. Recristalização em etanol/benzeno.

Os dados de temperaturas e calores de transição encontram-se na Tabela 2.

TABELA 2 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) e valores de entalpia (cal/g) de transição de fases da série homóloga 5-(4-nitrofenil)-3-(4-n-alcóxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11b)

n	K	S_A	N	I
5	154,6 61,16	(148,4)	(148,9)	.
6	116,3 17,82	158,0 5,86	-	.
7	124,4 48,28	154,2 4,75	-	.
8	123,8 21,48	161,9 5,92	-	.
9	121,7 17,87	154,8 7,75	-	.

K = Cristal, S_A = Esmético A, N = Nemático, I = Isotrópico

(...) = Temperatura de transição monotrópica

|...| = Valores de entalpia

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr, cm^{-1}): 2910 ($-\text{CH}_3$); 2840 ($-\text{CH}_2-$); 1600 (C=C, Ar); 1580 (C=N); 1525, 740 ($-\text{NO}_2$); 1250 (C-O-C); 920 (N-O); 845 (Ar - 1,4 di).

- RMN ^1H do 3-(4-heptiloxifenil)-5-(4-nitrofenil)-1,2,4-oxadiazol, ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna - TMS: 8,63 (s, 4H); 8,34 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 7,23 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 4,16 (t, $J=6,2$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2$); 2,25-1,10 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$); 0,92 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

3.5 - SÍNTESE DA SÉRIE 5-(4-CIANOFENIL)-3-(4-n-ALCOXIFENIL)-1,2,4-OXADIAZOL (11c)

A obtenção dos 4-n-alcoxibenzonitrilas (2) e das amidoximas (4) seguem os métodos descritos para a série 11a^{24,95,96}.

3.5.1 - Preparação do ácido p-cianobenzóico (9)⁹⁰

P.F._{exp.} = 218-220 °C

P.F._{lit.} = 220-222 °C

Rend. = 57%

3.5.2 - Preparação da série 5-(4-cianofenil)-3-(4-n-alcoxi-fenil)-1,2,4-oxadiazol (11c)

Método descrito no item 3.3.5.2. Os homólogos n=6 e 7 foram recristalizados em etanol e os demais em etanol/benzeno.

Os dados de temperaturas e calores de transição encontram-se na Tabela 3.

TABELA 3 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) e valores de entalpia (cal/g) de transição de fases da série homóloga 5-(4-cianofenil)-3-(4-n-alfifenil)-1,2,4-oxadiazol (11c)

n	K	S_A	N	I
5	159,0 35,60	-	(153,8)	.
6	148,4 29,31	-	(145,5)	.
7	138,1 24,65	-	145,0	.
8	135,5 24,18	136,3	147,9	.
9	130,0 22,37	145,1	147,3	.

K = Cristal, S_A = Esmético A, N = Nemático, I = Isotrópico

(...) = Temperaturas de transição monotrópicas

|...| = Valores de entalpia de fusão

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr, cm^{-1}): 2920 ($-\text{CH}_3$); 2840 ($-\text{CH}_2-$); 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1580, 1460 ($\text{C}=\text{C}$, Ar); 1545 ($\text{C}=\text{N}$); 1240 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 905 ($\text{N}-\text{O}$); 830 (Ar, 1,4 di).

- RMN ^1H do 3-(4-noniloxifenil)-5-(4-cinofenil)-1,2,4-oxadiazol, ppm, solv. CDCl_3 , ref. interna - TMS: 8,27 (d, $J=8,8$ Hz, 2H); 8,03 (d, $J=8,8$ Hz, 2H); 7,79 (d, $J=8,8$ Hz, 2H); 6,96 (d, $J=8,8$ Hz, 2H); 4,0 (t, $J=6,4$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2$); 1,80-1,30 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$); 0,88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

3.6 - SÍNTESE DA SÉRIE 5-(4-BROMOFENIL)-3-(4-n-ALCOXIFENIL)-1,2,4-OXADIAZOL (11d)

Os procedimentos descritos para a série 11a foram usados para a síntese dos 4-n-alcoxibenzonitrilas (2) e das amidoximas (4)^{24,35,36}. A obtenção da série final segue o método descrito no item 3.3.5.2. O homólogo n=5 foi recristalizado em etanol/benzeno e os demais somente em etanol.

Os dados de temperaturas e calores de transição encontram-se na Tabela 4.

TABELA 4 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) e valores de entalpia (cal/g) de transição de fases da série homóloga 5-(4-bromofenil)-3-(4-n-alcóxifenil)-1,2,4-oxadiazol (11d)

n	K	S_A	N	I
5	148,8	-	-	.
6	106,4 19,64	-	(95,2)	.
7	99,2 16,19	-	(90,8)	.
8	90,0 19,66	(86,6)	98,8	.
9	102,9 28,79	-	(94,0)	.

K = Cristal, S_A = Esmético A, N = Nemático, I = Isotrópico

(...) = Temperaturas de transição monotrópicas

|...| = Valores de entalpia de fusão

Dados espectrais:

-I.V. $\nu_{\text{máx}}$ (KBr, cm^{-1}): 2910 ($-\text{CH}_3$), 2840 ($-\text{CH}_2-$); 1600 (C=C,Ar); 1545 (C=N); 1245 (C-O-C); 915 (N-O); 835 (Ar-1,4 di); 650 (C-Br)

-RMN ^1H do 3-(4-octiloxifenil)-5-(4-bromofenil)-1,2,4-oxadiazol, ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna - TMS: 8,30 (d, $J=9,3$ Hz, 4H); 7,88 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 7,20 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 4,13 (t, $J=6,2$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2$); 1,93-1,14 (m, 12H, $-\text{CH}_2$ -); 0,92 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

3.7 - SÍNTESE DA SÉRIE 3-(p-TOLUIL)-5-(4-n-ALCOXIFENIL)-1,2,4-OXADIAZOL (11e)

As amidoximas (4), os 4-n-alcoxibenzoatos de metila (6) e os ácidos 4-n-alcoxibenzóicos (7) foram preparados pelos métodos descritos para a série 11a^{35,36,37}. O método relatado no item 3.3.5.2 foi usado para a síntese da série final.

Os dados de temperaturas de transição encontrados são:

n=9 K 102,7 S_A (77,9) N (90,2) I

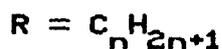
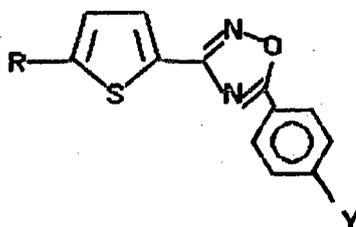
n=10 K 103,7 S_A (83,3) N (91,9) I

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr , cm^{-1}): 2910 ($-\text{CH}_3$); 2820 ($-\text{CH}_2$ -); 1610, 1500 ($\text{C}=\text{C}$, Ar); 1590 ($\text{C}=\text{N}$); 1255 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 915 ($\text{N}-\text{O}$); 840 (Ar - 1,4 di); 720 ($n \geq 5$).

- RMN ^1H 3-(p-toluil)-5-(4-noniloxifenil)-1,2,4-oxadiazol ppm, solv. CDCl_3 , ref. interna - TMS: 8,42 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 8,38 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 7,54 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 7,24 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 4,15 (t, $J=6,2$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2$); 2,52 (s, 3H); 2,0-1,15 (m, 14H, $-\text{CH}_2$ -); 0,93 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

3.8 - SÍNTESE DE 3-[2-(5-n-ALQUILTIOFENIL)1-5-(4-Y-FENIL)-1,2,4-OXADIAZOL (19)



3.8.1 - Preparação do 2-alcanoiltiofeno (13)⁹⁹

142,0g (1,0 mol) de pentóxido de fósforo foi pesado diretamente dentro de um balão de três bocas de 2000ml, contendo 800ml de benzeno e 126,0g (1,5 moles) de tiofeno. Adaptou-se um agitador mecânico, um condensador de refluxo, um dessecador com cloreto de cálcio e um funil de adição. A mistura foi agitada e 1 mol de ácido n-alkil correspondente foi vagarosamente adicionado. A mistura reacional foi refluxada por 6 horas, resfriada, lavada com solução de hidróxido de sódio a 10% e água destilada. Fez-se secagem com sulfato de sódio anidro e retirada do benzeno no rotavapor. O produto foi purificado por destilação à pressão reduzida. Toda a série foi preparada por este método.

TABELA 8 - Pontos de ebulição à pressão reduzida de 2-alcanoiltiofenos e seus correspondentes rendimentos

R	P.E. (°C)/P(mmHg)	Rend. (%)
C ₃ H ₇	88 / 0,5	38
C ₇ H ₁₅	120 / 0,5	34

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (NaCl, cm^{-1}): 3070, 935, 845 (C-H, Het.); 2940 (-CH₃); 2850 (-CH₂-); 1640 (C=O); 1505, 1400 (C=C).

3.8.2 - Preparação de 2-n-alciltiofenos (14)

3.8.2.1 - Preparação do 2-butiltiofeno⁴⁰

Uma mistura de 202,6g (3,1 moles) de zinco em pó, 15,2g de HgCl₂, 10ml de HCl conc. e 250ml de etanol foi agitada por 5 minutos. A solução aquosa foi decantada e o amálgama de zinco foi coberto com 150ml de uma mistura etanol/água (1:1) e 500ml de HCl conc., o qual deve ser adicionado lentamente, pois uma reação muito exotérmica acontece. Adiciona-se 0,38 mol do material a ser reduzido. A mistura foi deixada em agitação por uma semana à temperatura ambiente, sendo adicionado HCl conc.

durante este período. Findo este, a reação foi refluxada por 35 minutos. Depois de resfriada, a mistura reacional foi extraída com éter, secada com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado no rotavapor. Para purificação destila-se à pressão reduzida.

P.E. = 34-36 °C

Rend. = 43%

P(mmHg) = 0,1

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (NaCl, cm^{-1}): 3060, 850, 820 (C-H, Het.); 2920, 2950 ($-\text{CH}_3$); 2850 ($-\text{CH}_2-$); 1460, 1430 (C=C);

3.8.2.2 - Preparação do 2-octiltiofeno⁴¹

Uma mistura de 30g de 2-octiltiofeno, 31,14g de hidróxido de potássio, 140ml de dietilenoglicol e 24ml de hidrato de hidrazina 80% foi refluxada por uma hora, e então, o licor aquoso foi removido por meio de um adaptador até a temperatura do líquido atingir 175-178 °C, quando o refluxo foi continuado por três horas. A mistura reacional e o destilado aquoso foram combinados e extraídos com éter, e a fração orgânica neutra foi destilada à pressão reduzida.

P.E. = 106 °C

Rend. = 58%

P(mmHg) = 0,6

Os dados espectrais de I.V. concordam com os do item 3.8.2.1.

3.8.3 - Preparação de 2-n-alkuil-5-formiltiofenos (15)⁴²

Em um balão de três bocas de 500ml acoplou-se um agitador mecânico, um funil de adição e um condensador de refluxo com um tubo de cloreto de cálcio na parte superior. Adicionou-se 0,16 mol do 2-n-alkuiltiofeno e 0,21 mol de dimetilformamida. Resfriou-se a mistura em um banho de gelo e introduziu-se , vagorosamente, 0,20 mol de oxicloreto de fósforo. Terminada a adição, o balão foi cuidadosamente aquecido em banho-maria até a forte reação exotérmica começar, após a qual, o banho-maria foi substituído por um banho de gelo até a rápida evolução de ácido clorídrico cessar. A mistura foi finalmente aquecida por uma hora com agitação ocasional, e então, resfriada e vertida com agitação em um becker contendo 300g de gelo moído. Após, foi neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio a 30%, extraída com éter e lavada com solução de bicarbonato de sódio a 5%. Secou-se com sulfato de sódio anidro, concentrou-se o solvente no rotavapor e destilou-se a pressão reduzida.

Todos os 2-n-alkuil-5-formiltiofenos foram preparados por este método.

TABELA 9 - Pontos de ebulição à pressão reduzida de 2-n-alkil-5-formiltiofenos com os correspondentes rendimentos

R	P.E. (°C)/P(mmHg)	Rend. (%)
C ₄ H ₉	90 / 0,2	75
C ₈ H ₁₇	118 / 0,2	58

Dados espectrais:

I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (NaCl, cm^{-1}): 2910 (-CH₃); 2820 (-CH₂-); 1660 (C=O); 1460 (C=C).

3.8.4 - Preparação de 2-n-alkil-5-tenaldeído oxima (16)^{95,96}

Método descrito no item 3.3.2. O produto foi usado sem purificação.

TABELA 10 - Pontos de fusão de 2-n-alkil-5-tenaldeído oximas e seus correspondentes rendimentos

R	P.F. (°C)	Rend. (%)
C ₄ H ₉	55-62	65
C ₈ H ₁₇	48-50	70

Dados espectrais:

I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr, cm^{-1}): 3170 (-NOH); 2930 (-CH₃); 2860 (-CH₂-); 1625 (C=N); 1465 (C=C); 930,810 (C-H, Het.).

3.8.5 - Preparação de 2-n-alkil-5-cianotiofeno (17)⁹⁵

Em um balão de fundo redondo de 125ml, equipado com um condensador de refluxo e tubo de cloreto de cálcio, colocou-se 0,1 mol de aldoxima com 50ml de anidrido acético e aqueceu-se cautelosamente, pois uma reação vigorosa acontece. Após a reação ter diminuído, a solução é refluxada suavemente por 8 horas e, então, vertida cuidadosamente, com agitação, em 300g de água gelada. Em seguida, extrai-se com éter, lava-se com água e seca-se com sulfato de sódio anidro. O produto foi purificado por destilação à pressão reduzida.

TABELA 11 - Pontos de ebulição à pressão reduzida de 2-n-alkil-5-cianotiofenos com os respectivos rendimentos

R	P.E. (°C)/P(mmHg)	Rend. (%)
C ₄ H ₉	84 / 0,3	40
C ₈ H ₁₇	118 / 0,3	34

Dados espectrais:

I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (NaCl, cm^{-1}): 2900 (-CH₃); 2820 (-CH₂-); 2235 (C=N); 1455 (C=C).

3.8.6 - Preparação de 2-n-alkil-5-tienilmetanamidoxima (18)³⁶

Método descrito no item 3.3.2

TABELA 12 - Pontos de fusão de 2-n-alkil-5-tienilmetanamidoximas e seus correspondentes rendimentos

R	P.F. (°C)	Rend. (%)
C ₄ H ₉ ^a	78-82	81
C ₈ H ₁₇ ^b	58-62	21

^a: Não foi recristalizado, muito higroscópico

^b: Recristalização em n-hexano

Dados espectrais:

I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr, cm⁻¹): 3450, 3340 (-NH₂); 3140 (OH); 2900 (-CH₃); 2830 (-CH₂-); 1660 (C=N); 1585, 1460 (C=C); 935 (C-H, Het.).

3.8.7 - Preparação da série 3-[2-(5-n-alkiltienil)]-5-(4-deciloifenil)-1,2,4-oxadiazol (19a)

Método descrito no item 3.3.5.2. O homólogo n=4 foi recristalizado em etanol e o homólogo n=8 em etanol/benzeno.

n=4 Ponto de fusão = 102,8-103,8°C

n=8 Ponto de fusão = 103,5-104,5°C

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr, cm^{-1}): 2900 ($-\text{CH}_3$); 2830 ($-\text{CH}_2-$); 1600, 1500 (C=C); 1565 (C=N); 1245 (C-O-C); 905 (N-O).

- RMN ^1H do 3-[2-(5-octiltienil)]-5-(4-deciloifenil)-1,2,4-oxadiazol, ppm., solv CDCl_3 , ref. interna - TMS: 8,40 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 7,95 (d, $J=4,1$ Hz, 1H); 7,23 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 7,08 (d, $J=4,1$ Hz, 1H); 4,15 (t, $J=6,2$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2$); 2,95 (t, $J=6,2$ Hz, 2H); 2,0-1,13 (m, 28H, $-\text{CH}_2-$); 0,90 (t, 6H, $-\text{CH}_3$).

3.8.8 - Preparação do 3-[2-(5-butiltienil)]-5-(4-nitrofenil) - 1,2,4-oxadiazol (19b)

Método descrito no item 3.3.5.2

Propriedades físicas: K 77,9 S_A 88,9 I

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr, cm^{-1}): 2910 ($-\text{CH}_3$); 2825 ($-\text{CH}_2-$); 1610, 1500 (C=C, Ar); 1590 (C=N); 1565, 1520 (C=C, Het.); 1340, 735 ($-\text{NO}_2$); 900 (N-O); 850 (C-H, Het.); 810 (Ar - 1,4 di).

- RMN ^1H , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna - TMS: 8,28 (s, 4H); 7,60 (d, $J=4,1$ Hz, 1H); 6,80 (d, $J=4,1$ Hz, 1H); 2,87 (t, $J=6,2$ Hz, 2H); 2,0-1,20 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$); 0,97 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

3.8.9 - Preparação do 3-[2-(5-butiltienil)]-5-(4-cianofenil) - 1,2,4-oxadiazol (19c)

Método descrito no item 3.3.5.2

Propriedades físicas: K 105,7 N (98,9) I

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr, cm^{-1}): 2960 ($-\text{CH}_3$); 2890 ($-\text{CH}_2-$); 2260 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1585, 1510 ($\text{C}=\text{C}$); 1565 ($\text{C}=\text{N}$).

- RMN ^1H , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna - TMS: 8,53 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 8,07 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 7,90 (d, $J=4,1$ Hz, 1H); 7,07 (d, $J=4,1$ Hz, 1H); 3,0 (t, $J=6,2$ Hz, 2H); 2,0-1,30 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$); 0,97 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

3.8.10 - Preparação do 3-[2-(5-butiltienil)]-5-(4-bromofenil) - 1,2,4-oxadiazol (19d)

Método descrito no item 3.3.5.2

Ponto de fusão = 87-88,5°C

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr, cm^{-1}): 2910 ($-\text{CH}_3$); 2820 ($-\text{CH}_2-$); 1600 (superposição das bandas $\text{C}=\text{C}$, Ar e $\text{C}=\text{N}$); 1570, 1360 ($\text{C}=\text{C}$, Het.); 1500 ($\text{C}=\text{C}$, Ar); 915 (N-O); 840 (C-H, Het.); 800 (Ar - 1,4 di); 750 (C-Br).

- RMN ^1H , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna - TMS: 8,03 (d, $J=9,3$ Hz, 2H); 7,65 (d, $J=4,1$ Hz, 1H); 7,63 (d, $J=9,3$ Hz, 2H);

6,82 (d, J=4,1 Hz, 1H); 2,88 (t, J=6,2 Hz, 2H); 1,90-1,20 (m, 4H, -CH₂-); 0,96 (t, 3H, -CH₃).

BIBLIOGRAFIA

- 01 - VERTOGEN, G., DE JEU, W. H. Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals. Springer - Verlag, Berlin, 1988.
- 02 - MORO, M. J. Síntese e Propriedades Mesomórficas da Série Homóloga 5-n-Pentoxisaliciliden-4-n-alcoxianilina. Diss. (M.Sc.), Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, 1988.
- 03 - DEMUS, D. 100 Years Liquid Crystal Chemistry. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 165, p. 45-84, 1988.
- 04 - BROWN, G. H., WOLKEN, J. J. Liquid Crystals and Biological Structures. New York, Academic Press, 1979.
- 05 - GRAY, G. W., GOODBY, J. W. Smetic Liquid Crystals - Textures and Structures. Heyden and Son, Inc., Philadelphia, 1984.
- 06 - TINH, N. H. Re-entrant nematic and smectic phases in the n-alkoxybenzoyloxy cyanostilbene series. Advances in Liquid Crystal Research and Applications. Pergamon Press, Budapest, 1980.
- 07 - TINH, N. H., DESTRADE, C. Enantiotropic Tetramorphism $NS_A NS_A$ in the series of 4-cyanobenzoyloxy-4'-alkyl (or alkoxy) benzoyloxy-p-phenylene. Nouveau journal de chimie. v. 5, n. 5/6, p. 337-342, 1981.
- 08 - KELKER, H., HATZ, R. Handbook of Liquid Crystals., Verlag Chemie, Florida, 1980.

- 09 - LEI, L. Bowlic Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 146, p. 41-54, 1987.
- 10 - LEUNG, K. M., LEI, L. Phase Transitions of Bowlic Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 146, p. 71-76, 1987
- 11 - CASTELLANO, J. A. Liquid Crystal Display Applications: The First Hundred Years. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 165, p. 389-403, 1988.
- 12 - MEIER, Gerhard. Applications of Liquid Crystals. Springer - Verlag, Berlin, 1975.
- 13 - SCHADT, M. The history of the liquid crystal display and liquid crystal material technology. Liquid Crystals., v. 5, n. 1 p. 57-71, 1989.
- 14 - DEMUS, D. One hundred years of liquid-crystal chemistry: thermotropic liquid crystals with conventional and unconventional molecular structure. Liquid Crystals., v. 5, n. 1, p. 75-110, 1989.
- 15 - DEMUS, Dietrich. Flüssige Kristalle in Tabellen, German Democratic Republic, 1974.
- 16 - BOLLER, A., CEREGHETTI, M. Synthesis and Some Physical Properties of Phenylpyrimidines. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 42, p. 215-231, 1977.
- 17 - Liquid Crystal Materials product information. BDH Chemicals Ltd., Broom Road, Poole BH12 4NN ENGLAND.
- 18 - BROWN, J. W., BYRON, D. J. Some Three-Ring Esters Containing a Five-Membered Heteroaromatic Ring. A Comparison of

- Liquid Crystal Properties. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 173, p. 121-140, 1989.
- 19 - FAVARIN, I. E. Sínteses e Estudos de Propriedades Mesomórficas de Compostos Heterocíclicos: Furano e Tiofeno. Diss. (M. Sc.), Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, 1991.
- 20 - CLAPP, L. B. 1,2,4-Oxadiazoles. Advances in Heterocyclic Chemistry., v. 20, p. 65-116, 1976.
- 21 - CLAPP, L. B. 1,2,3- and 1,2,4-Oxadiazoles . Comprehensive Heterocyclic Chemistry. v. 6, p. 365-391, 1984.
- 22 - LIN, Y., LANG, S. A. Jr. New Synthesis of 1,2,4-Triazoles and 1,2,4-Oxadiazoles. J. Org. Chem., v. 44, n. 23, p. 4160-4164, 1979.
- 23 - PAOLONI, L., CIGNITTI, M. Eletronic Structure and Chemical Properties of 1,2,4-Dxadiazole, Bis-1,2,4-Oxadiazoles and Other Derivatives. Tetrahedron., v. 24, p. 485-489, 1968.
- 24 - VOGEL, A. I. Química Orgânica. R. J., Ao Livro Técnico S.A., 1971.
- 25 - MORRISON, R. T., BOYD, R. N. Química Orgânica. Fundo Educacional Interamericano S.A., 1976.
- 26 - MARCH, J. Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mechanisms, and Structure. New York, Wiley-Interscience, 1985.
- 27 - YOUNG, T. E., BEIDLER, W. T. Direct Synthesis of 5-Methyl-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles from Aryl Aldehydes, Nitroethane, and Ammonium Acetate. J. Org. Chem., v. 50, n. 8, p.

1182-1186, 1985.

- 28 - ELOY, F., LENAERS, R. The Chemistry of Amidoximes and Related Compounds. Chemical Reviews., v. 62, p. 155-183, 1962.
- 29 - OOI, N. S., WILSON, D. A. Formation and Thermal Reaction of O-(N-Acetylbenzimidoyl)benzamidoxime: Comparison with the Formation of 3,5-Disubstituted 1,2,4-Oxadiazoles from O-Acetylarylamidoximes and O-Aroylacetylamidoximes. J. C. S. Perkin Trans. II, v. 9-12, p. 1792-1799, 1980.
- 30 - MILLER, R. H., GISVOLD, O. An Improved Procedure for the Preparation of p-Cyanobenzoic Acids. J. Am. Pharm. Assoc., v. 42, p. 367-369, 1953.
- 31 - SRIVASTAVA, R. M. ^{13}C NMR Spectra of Some Substituted 1,2,4-Oxadiazoles and 4,5-Dihydro-1,2,4-Oxadiazoles. Química Nova., v. 12, n. 3, p. 221-223, 1989.
- 32 - LIU, Chu-Tsin. Molecular Structure and Phase Transition of Thermotropic Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 74, p. 25-37, 1981.
- 33 - COATES, D., GRAY, G. W. Properties of the Liquid Crystals Formed by Some 4'-Substituted 4-(β -p-Substituted Arylethyl)biphenyls. J. C. S. Perkin Trans. II, v. 7, p. 863-868, 1976.
- 34 - LUCKHURST, G. R., GRAY, G. W. The Molecular Physics of Liquid Crystals. Academic Press, New York, 1979.
- 35 - VERATONITRILE. Coll. Org. Synth., v. 2, p. 622-623, 1943.

- 36 - GALLARDO, H. A. Síntesis y Estructuras de Algunos Agentes Extractantes. Tese de Doutoramento em Química, Universidad de Concepción, Chile, 1980.
- 37 - KOERICH, M. P. Síntesis e Estudos Mesomórficos de Estruturas Mesogênicas. Diss. (M. Sc.), Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, 1986.
- 38 - FASCIO, M. L., D'ACCORSO, N. B. Síntesis de Heterociclos Nitrogenados Derivados de D-Manosa. XIX Congreso Latinoamericano de Química., P 3055, Buenos Aires, 1990.
- 39 - HARTOUGH, H. D., KOSAK, A. I. Acylation Studies in the Thiophene and Furan Series. Direct Acylation with Carboxylic Acids and Phosphorus Pentoxide. J. Am. Chem. Soc., v. 69, p. 3098-3099, 1947.
- 40 - HUDLICKY, M. Reduction in Organic Chemistry. Great Britain, Butler & Tanner, 1984.
- 41 - AUGUSTINE, R. L. Reduction., New York, 1968.
- 42 - COMPAIGNE, E., ARCHER, W. L. The use of Dimethylformamide as a Formylation Reagent. J. Am. Chem. Soc., v. 75, p. 989-991, 1953.