

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

SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DE CRISTAIS LÍQUIDOS QUE APRESENTAM OS
HETEROCICLOS: FURANO E TIOFENO

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

DELCIO HARTMANN

FLORIANÓPOLIS

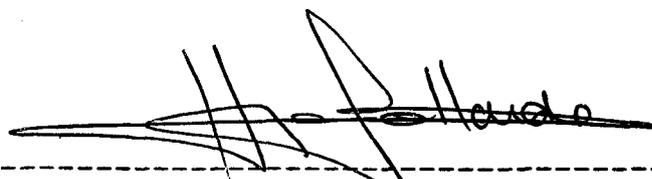
SANTA CATARINA - BRASIL

FEVEREIRO - 1993

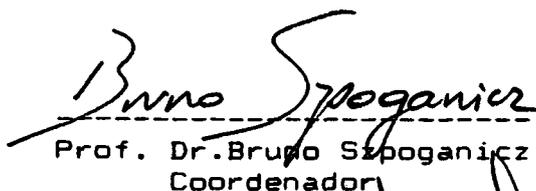
SINTESES E CARACTERIZAÇÕES DE CRISTAIS LIQUIDOS QUE APRESENTAM OS
HETEROCICLOS: FURANO E TIOFENO

DELCIO HARTMANN

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Orientador



Prof. Dr. Bruno Szpoganicz
Coordenador

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo



Prof. Dr. Bruno Szpoganicz



Prof. Dra. Maria da Graça Nascimento

À minha família

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar minha gratidão a todos que colaboraram para a realização deste trabalho, em especial:

Ao Prof. Hugo Gallardo Olmedo, orientador desta tese, pelas sugestões, estímulo e ajuda, bem como a amizade desenvolvida ao longo deste trabalho.

Aos professores do grupo de cristais líquidos do Departamento de Física, pela amizade e colaboração, em especial ao Prof. Hédio José Müller, pela ajuda na obtenção dos dados de DSC.

Ao professor Dr. Bruno Szpoganicz e professora Dra. Maria da Graça Nascimento pelas idéias e pelo aceite à banca examinadora.

Aos colegas: Ieda, Aloir, Geraldo, Ida, Veroni, Mauro e Azzolini pelo incentivo, colaboração e amizade.

Aos professores da Universidade do Sul de Santa Catarina: Ismael, Carminati, Mauro, Salomão, Adalberto e Possamai pelo incentivo e amizade.

Aos colegas Lobo e Alberto, pela amizade e ajuda prestada.

Ao CNPQ e CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

Sistemas mesogênicos que contém uma unidade heterocíclica não tem sido estudados de forma sistemática, o interesse nestas estruturas está crescendo constantemente. A introdução de um heteroátomo na unidade mesogênica pode causar grandes mudanças em suas propriedades, tais como: polaridade, polarizabilidade, geometria molecular. Estas propriedades são responsáveis, em parte, pelo comportamento mesomórfico, tipo de mesofase, temperatura de transição, propriedades dielétricas e outras.

Neste trabalho se apresentam a síntese, o estudo e a caracterização do comportamento mesomórfico em sistemas que contém as unidades estruturais do tiofeno e furano, ambos heterocíclcos são isoeletrônicos, mas de geometria e polarizabilidade diferentes.

Todos os derivados do tiofeno sintetizados apresentaram propriedades mesogênicas. No entanto, compostos que contém o anel furano não apresentaram propriedades mesogênicas. Essa grande diferença encontra-se na geometria dos anéis tiofeno e furano, que diferem principalmente nos ângulos das ligações, C-S-C e C-O-C, o que leva a uma menor linearidade das 2,5-dissubstituições na molécula do furano.

ABSTRACT

Mesogenic systems which have a heterocyclic unit have not been studied in a systematic way. The interest in these structures has increased constantly. The introduction of a mesogenic heteroatom unit can cause drastic changes in properties, such as: polarity, polarizability and molecular geometry. These properties are partially responsible, for the mesomorphic behavior, the mesophase transition temperature, dielectric properties, etc.

This paper presents the synthesis, study and characterization of the mesomorphic behavior in systems which contain the thiophene and furan structural units where ~~the heterocyclic rings~~ are isoelectronic but with different geometry and polarizability.

All of the synthesized thiophene derivatives presented mesogenic properties while, on the other hand, were not presented by compounds containing the furan ring. This great difference occurs, because of the geometry of the thiophene and furan rings which differ mainly in the angle of the linkages C-S-C and C-O-C, this leads to a decreased linearity of the 2-5-disubstituted furan molecule.

INDICE GERAL

CAPITULO I

1.1 - Objetivos.....	1
1.2 - Cristais Líquidos.....	3
1.2.1 - Cristais Líquidos Termotrópicos.....	4
1.2.2 - Polimorfismo em Cristais Líquidos Termotrópicos....	8
1.3 - Aspectos estruturais de substâncias Líquido Cristalinas.....	9
1.4 - Reações Químicas.....	10
1.4.1 - Reação de Arilação de Meerwein.....	10
1.5 - <u>Propriedades Físicas e Estruturais dos Heterociclos</u> Furano e Tiofeno.....	14

CAPITULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Instrumentação.....	16
2.2 - Reagentes.....	17
2.3 - Síntese.....	17
2.3.1 - 2-tienaldeido.....	17
2.3.2 - Preparação do 2-formil-5-(p-nitrofenil)furano.....	17
2.3.3 - Preparação do 2-formil-5-(p-nitrofenil)tiofeno.....	18
2.3.4 - Preparação do 2-formil-5-(p-etoxifenil)furano.....	19

2.3.5 - Preparação do 2-formil-5-(p-etoxifenil)tiofeno.....	20
2.3.6 - Preparação da n-p-alcoxianilina.....	20
2.3.7 - Síntese de Bases de Schiff.....	21
2.3.7.1 - Síntese do 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina.....	21
2.3.7.2 - Síntese do 5-(p-nitrofenil)-2-furilideno-p-alcoxianilina.....	25
2.3.7.3 - Síntese do 5-(p-etoxifenil)-2-furilideno-p-etoxi anilina.....	28
2.3.7.4 - Síntese do 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina.....	31
2.4 - Preparação do 5-(p-aminofenil)-2-furilideno-p-alcoxianilina.....	35
2.5 - Preparação de Iminas.....	35
2.5.1 - Preparação da série 2-(4-n-heptoxibenzilideno)-4'-aminofenileno)-5-furilideno-4''-n-alcoxianilina.	35

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 1 - Sínteses e Caracterização.....	39
3.1.1 - 5-(p-Y-fenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina.....	39
3.1.2 - 5-(p-Y-fenil)-2-furilideno-p-alcoxianilina.....	44
3.1.3 - 2-(4-n-heptoxibenzilideno)-4'-aminofenileno)-5-furilideno-4''-n-alcoxianilina.....	45

3.2 - Propriedades mesogênicas.....	49
3.2.1 - Fatores estruturais que afetam a probabilidade de formação de mesofase.....	50
3.2.2 - Propriedades mesogênicas dos Derivados do Fenil- Tiofeno.....	51
3.2.3 - Propriedades mesogênicas do Fenil-Furano.....	62
3.2.4 - Propriedades mesogênicas do Benzilideno-Benzeno..	63
4 - Conclusão.....	71
5 - Bibliografia.....	72

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da ordem molecular nas fases cristalinas, nemático e isotrópico..	5
Figura 2 - Representação esquemática da mesofase colesterica.....	6
Figura 3 - Representação esquemática da mesofase esméti- ca A, (S _A)	7
Figura 4 - Representação esquemática da mesofase esméti- ca C, (S _C).....	8
Figura 5 - Espectro de I.V. do composto 5-(p-nitrofenil)- -2-tienilideno-p-heptoxianilina, em KBr.....	23
Figura 6 - Espectro de RMN ¹ H, 80 MHz, solv, DCl ₃ , do com- posto 5-(p-nitrofenil)-2- tienilideno-p-nono- xianilina.....	24
Figura 7 - Espectro de I.V. do composto 5-(p-nitrofenil)- -2-furilideno-p-etoxianilina, em KBr.....	26
Figura 8 - Espectro de RMN ¹ H, 80 MHz, solv. DCl ₃ , do com- posto 5-(p-nitrofenil)-2-furilideno-p-nonoxi- anilina.....	27
Figura 9 - Espectro de I.V. do composto 5-(p-etoxianili- na)-2-furilideno-p-etoxianilina, em KBr.....	29
Figura 10 - Espectro de RMN ¹ H, 80 MHz, solv. DCl ₃ , do com- posto 5-(p-etoxianilina)-2-furilideno-p-etoxi	

anilina.....	30
Figura 11 - Espectro de I.V. do composto 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-octoxianilina, em KBr.....	33
Figura 12 - Espectro de RMN ¹ H, 80 MHz, solv. DCl ₃ , do composto 5-(p-etoxianilina)-2-tienilideno-p-nonoxianilina.....	34
Figura 13 - Espectro de I.V. do composto p-(n-heptoxibenzilideno)-4-heptoxianilina, em KBr.....	37
Figura 14 - Espectro de RMN ¹ H, 60 MHz, solv. DCl ₃ , do composto p-(n-heptoxibenzilideno)-4-heptoxianilina.....	38
Figura 15 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcoxi da séries 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno p-alcoxianilina e 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina.....	53
Figura 16 - Gráfico das entalpias de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcoxi das séries 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina e 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina.....	55
Figura 17 - Mesofase nemática " Schlirem " do composto 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-nonoxianilina.....	
Aumentado 40X.....	56

- Figura 18 - Mesofase esmética A com textura do tipo " poligonal " do composto 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-nonoanilina. Aumentado 40X..... 58
- Figura 19 - Mesofase nemática com textura do tipo " mármore " do composto 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-nonoanilina Aumentado 40X..... 61
- Figura 20 - Representação esquemática do desvio da linearidade em relação ao eixo dos grupos: fenil-furano, fenil-tiofeno, e bifenilo..... 63
- Figura 21 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcoxi da série p-(n-heptoxibenzilideno)-4-alcoxi anilina.....~~66~~
- Figura 22- Gráfico das entalpias de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcoxi da série 5-(n-heptoxibenzilideno)-4-alcoxianilinas 68
- Figura 23 - Mesofase nemática com textura do tipo " Schli-rem " do composto (n-heptoxibenzilideno)-n-octoxianilina Aumentado 40X..... 69
- Figura 24 - Mesofase esmético C com textura do tipo " Schli-rem " do composto p-(n-heptoxibenzilideno)-n-octoxianilina. Aumentado 40X..... 70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperaturas de ebulição (°C) à pressão reduzida (mm de Hg) das n-alcoxianilinas.....	20
Tabela 2 - Temperaturas de fusão (°C) da série 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilinas.....	22
Tabela 3 - Temperaturas de fusão (°C) da série 5-(p-etoxifenil)-5-tienilideno-p-alcoxianilina.....	31
Tabela 4 - Temperaturas de fusão (°C) da série p-(n-heptoxibenzilideno)-n-alcoxianilina.....	36
Tabela 5 - Temperaturas de fusão (°C) série p-(n-heptoxibenzilideno)-n-alcoxianilinas.....	49
Tabela 6 - Temperaturas de transição de fase (°C) da série 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilinas.....	52
Tabela 7 - Temperaturas de transição de fase (°C) da série 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilinas.....	54
Tabela 8 - Temperaturas de transição de fase (°C) da série p-(n-heptoxibenzilideno)-4-n-alcoxianilinas	59
Tabela 9 - Entalpia de transição de fase (cal/g) da série 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina.....	60

Tabela 10 - Entalpia de transição de fase (cal/g) da série 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-alcoxi-anilina.....	65
Tabela 11 - Entalpia de transição de fase cal/g) da série p-(n-heptoxibenzilideno)-4-n-alcoxi-anilinas...	67

CAPÍTULO I

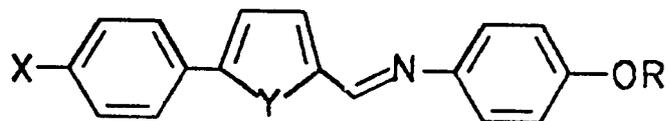
1.1 - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é dar continuidade à linha de pesquisa sobre síntese de cristais líquidos termotrópicos, do grupo de cristais líquidos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Sistemas com anéis heterocíclicos pentagonais tem sido recentemente estudados^{1,2,3,4}. A presença de um heteroátomo pode causar mudanças drásticas no comportamento mesomórfico, quer seja pela diferença da eletronegatividade que apresentam os heteroátomos com respeito ao carbono, quer seja pela mudança da geometria na molécula.

Serão estudadas e sintetizadas novas séries de cristais líquidos termotrópicos que tem como unidade mesogênica os heterociclos furano e tiofeno. Será analisada a relação de sua estrutura molecular com o comportamento mesomórfico, e será feita a caracterização das propriedades termodinâmicas das mesofases.

Os compostos a serem sintetizados podem ser representados pelas seguintes estruturas gerais:



Composto	X	Y	R
1 a - f	NO ₂	S	C _n H _{2n+1} n = 2, 5, 6, 7, 8, 9
2 a - b	NO ₂	O	C _n H _{2n+1} n = 2, 9
3 a - f	EtO ⁻	S	C _n H _{2n+1} n = 2, 5, 6, 7, 8, 9
4 a	EtO ⁻	O	C _n H _{2n+1} n = 2



Composto	R
5 a - e	C _n H _{2n+1} n = 4, 5, 6, 7, 8

Estas moléculas serão obtidas através de reações clássicas, e caracterizadas por métodos espectroscópicos de Infra Vermelho e Ressonância Magnética Nuclear de Próton. Seu comportamento mesogênico será determinado através de análises das texturas com o auxílio do microscópio de luz polarizada, e análise térmica de varredura diferencial, DSC.

Antes de apresentar a rota sintética dos compostos estudados, é necessário fazer uma breve descrição sobre cristais líquidos para uma melhor compreensão do tema.

1.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS

Existem compostos orgânicos que ao passarem do estado sólido cristalino para o estado líquido isotrópico, podem apresentar uma ou mais fases intermediárias. Estas fases intermediárias são conhecidas como "mesofases".

No século passado, as primeiras observações do comportamento mesomórfico de algumas moléculas foram feitas por Reinitzer e Lehmann. Reinitzer observou que o benzoato de colesterila apresentava dois pontos de fusão bem distintos. A 145 °C, o cristal passa a um líquido turvo (cristal líquido) e a 178,5°C tornava-se transparente (líquido isotrópico); e que este processo era reversível. Lehmann também observou este fenômeno com outros compostos orgânicos e descobriu que muitos apresentavam propriedades semelhantes ao benzoato de colesterila. Com estas informações, Otto Lehmann sugeriu o nome de "Cristal Líquido" para compostos que apresentavam este comportamento.⁵

Os cristais líquidos são divididos em dois grandes grupos: cristais líquidos termotrópicos (C.L.T.) e cristais líquidos liotrópicos (C.L.L.).⁶ Cristais líquidos termotrópicos tem como parâmetro principal de transformação a temperatura, enquanto os cristais líquidos liotrópicos tem como parâmetro de transformação a concentração, e são obtidos pela mistura de anfifílicos ou surfactantes com um solvente, geralmente água.

1.2.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Conforme estudos de Friedel, os cristais líquidos termotrópicos podem ser classificados em três tipos? nemático, colestérico e esmétrico. Este último, por sua vez, é dividido em nove sub-tipos.

Fase Nemática: a fase nemática é a mesofase de temperatura mais elevada em cristais líquidos termotrópicos. As moléculas tem uma ordem orientacional de longo alcance, elas tendem a se alinhar paralelamente em uma única direção, caracterizada por um vetor diretor " \vec{n} ".

Não existe ordem a longo alcance na posição do centro de massa das moléculas, e por isso, os nemáticos fluem como os líquidos. (Figura 1).

Fase Colestérica: esta mesofase foi assim denominada devido ao fato de ser observada nos derivados colestéricos (ésteres de colesterila). É considerada uma mesofase nemática especial, e suas moléculas são opticamente ativas. As moléculas estão alinhadas de forma paralela sem ordem translacional, o alinhamento das moléculas é local e a direção de orientação varia de um plano a

outro, com respeito a um eixo perpendicular, podendo ser representado por uma estrutura helicoidal. (Figura 2).

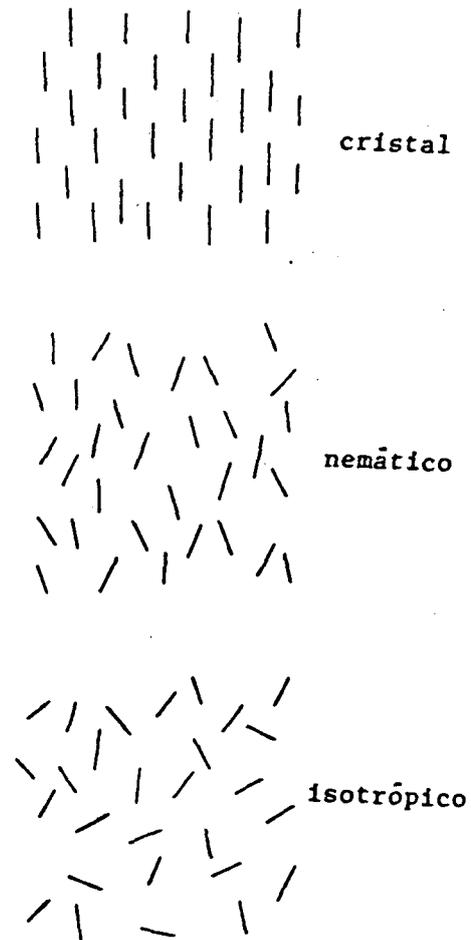


Figura 1 - Representação esquemática da ordem molecular nas fases cristalina, nemática e isotrópica.

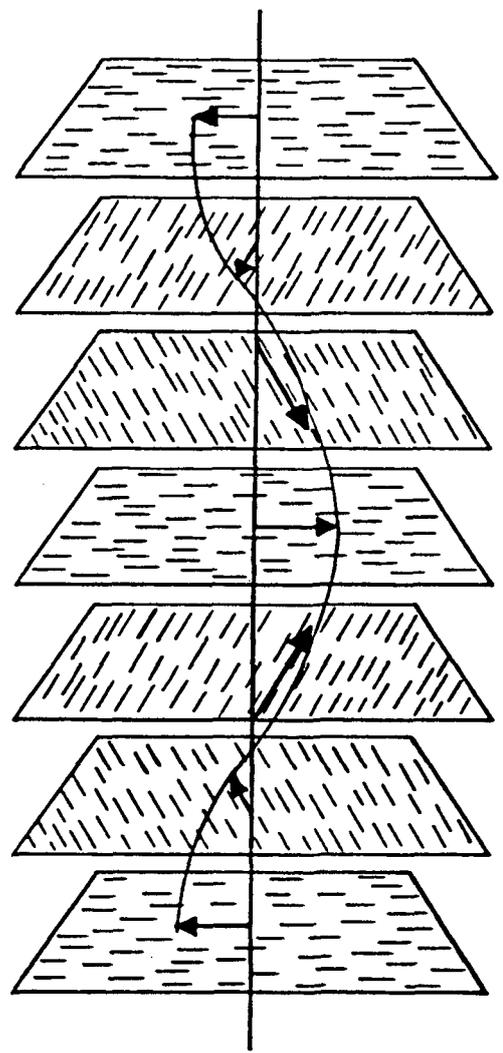


Figura 2 - Representação esquemática da mesofase colestérica.

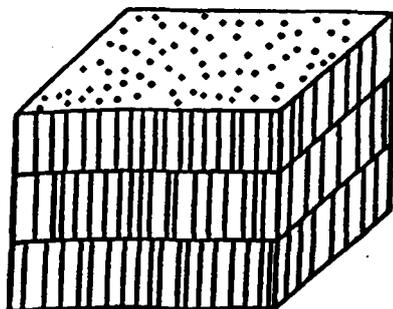
Fase Esmética: nesta fase existe um certo grau de ordem translacional do centro de gravidade das moléculas, resultando em uma estrutura de camadas⁸ com um espaçamento bem definido, entre sua espessura e da ordem do comprimento das moléculas, quando estas estão alinhadas perpendicularmente ao plano das camadas.

As camadas de um esmétrico estão fracamente ligadas entre si, o que possibilita um deslocamento relativamente fácil de uma sobre outra, e que fornece a esta mesofase uma característica de fluidez.

Dentro de cada camada as moléculas podem estar arranjadas de várias maneiras, dando origem a um polimorfismo esmétrico e que são classificadas como fases: S_A , S_B , S_C , S_D , S_E , S_F , S_G , S_H e S_i , de acordo com a sua cronologia de aparecimento.

Entre todos os tipos de esmétricos, vamos destacar o S_A e o S_C , que foram encontrados neste trabalho.

Na fase esmétrica A (S_A),⁹ as moléculas estão paralelas entre si e perpendiculares em relação à camada. Mas dentro da camada a ordem posicional é irrelevante (Figura 3).

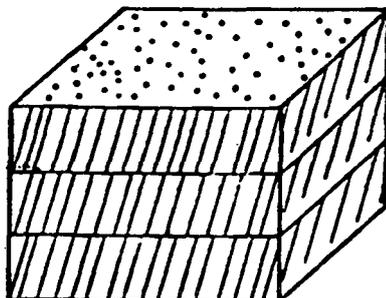


a) Esmética - A

Figura 3 - Representação esquemática da mesofase esmétrica "A"

(S_A)

Na fase esmética C (S_C), as moléculas estão inclinadas formando um ângulo em relação à camada, e não apresentam correlação posicional entre os centros de massa das moléculas. (figura 4).



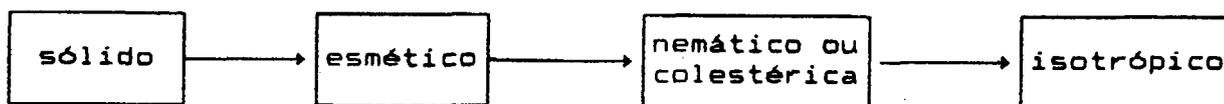
b) Esmético - C

Figura 4 - Representação esquemática da mesofase esmética C (S_C)

1.2.2 - POLIMORFISMO EM CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

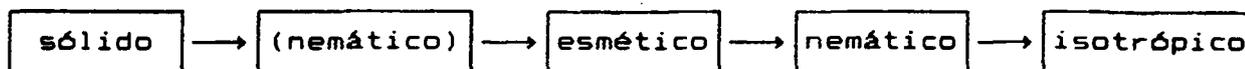
Muitos cristais líquidos termotrópicos, apresentam¹⁰ mais de uma mesofase entre a fase sólida e a fase líquida isotrópica. Este fenômeno é chamado de "Polimorfismo".

Quando se aumenta a temperatura de um cristal líquido termotrópico, ocorre a destruição progressiva da ordem molecular. A ordem de estabilidade com o aumento da temperatura é dada pela sequência abaixo, para os compostos que apresentam a fase esmética e/ou nemática.



Existe um comportamento, que é pouco comum nos cristais

líquidos termotrópicos, onde a fase nemática precede a fase esmética. Este comportamento é chamado de mesofase nemática reentrante.¹⁴



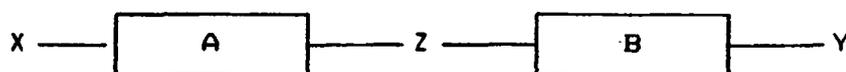
As transições de fase podem ser do tipo:

— Monotrópico → é aquela transição que é observada durante o resfriamento, abaixo do ponto de fusão.

— Enantiotrópica → é a transição que ocorre reversivelmente no aquecimento e no resfriamento da substância.

1.3 - ASPECTOS ESTRUTURAIS DE SUBSTÂNCIAS LÍQUIDO CRISTALINAS

A geometria das moléculas nos cristais líquidos termotrópicos foi estudada por vários pesquisadores^{12,13,14}, sendo representada da seguinte forma:



Onde:

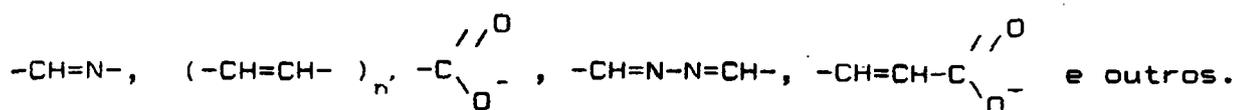
a) "X" e "Y" são grupos terminais característicos, dando maior ou menor polaridade à molécula, quer seja alcóxi-alcóxi, alcóxi-alquil, alquil-alquil, ou qualquer combinação de um grupo alcoxi ou alquil com grupos -CN, -Br, -NO₂, etc.

b) "A" e "B" são frequentemente anéis aromáticos conectados

diretamente ou por unidades ligantes, e os grupos mais representativos são:



c) "Z" é a parte central rígida, unidade ligante entre os compostos aromáticos e é responsável pela polarizabilidade e linearidade da molécula, exemplos mais comuns são: $-C\equiv C-$,



Destes aspectos estruturais, dois fatores essenciais são requisitos para a molécula apresentar comportamento mesomórfico. Estes fatores são:

- As moléculas devem ser alongadas.
- As moléculas devem ser rígidas.

1.4 - REAÇÕES QUÍMICAS

Para a obtenção dos cristais líquidos propostos, foi planejada uma rota sintética, que envolve reações em várias etapas. A que mereceu destaque foi a reação de MEERWEIN¹⁵, e as demais serão analisadas e comentadas no capítulo referente a discussões e resultados (capítulo III).

~~1.4.1 - Reação de Arilação de Meerwein~~

A arilação de compostos olefínicos com sais de diazônio

aromáticos e catalisada com sal de cobre, foi descoberta por Hans Meerwein.¹⁵ Estes compostos olefínicos podem ser: olefinas, acetilenos, quinonas, oximas e heterociclos como o furano e tiofeno.

Esta reação é melhor sucedida quando a dupla ligação se encontra ativada por grupos retiradores de elétrons, como o grupo carbonila, ciano e arila. O resultado desta reação é a união do grupo arila, proveniente do sal de diazônio, com o carbono β em relação ao grupo ativante, pela substituição de um átomo de hidrogênio β , ou por adição do anel aromático e cloro na ligação dupla (Equação 1).



A reação é um instrumento sintético de grande valor, apesar de seus rendimentos serem baixos (20 - 40%). Ela é compensada por ser uma reação em uma etapa, pela disponibilidade e os baixos custos de várias aminas aromáticas e compostos aromáticos, e também pela facilidade e simplicidade de executar a reação.

O mecanismo da reação de arilação de Meerwein ainda não é bem conhecido, entretanto, algumas características já foram estabelecidas.

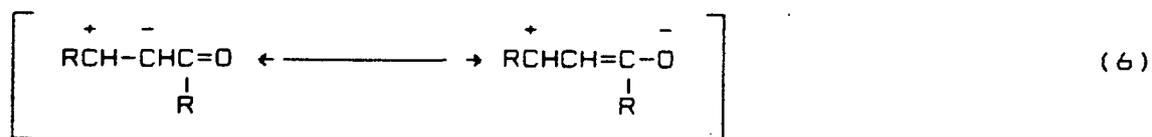
O mecanismo deve explicar as seguintes observações:

1) A ligação dupla olefínica deve ser ativada por grupos retiradores de elétrons.

2) O grupo arila entra na posição β com relação ao grupo ativante.

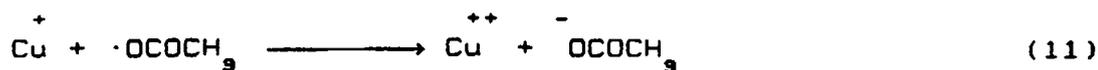
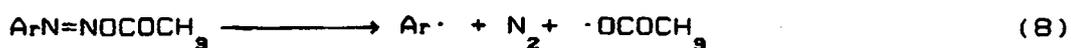
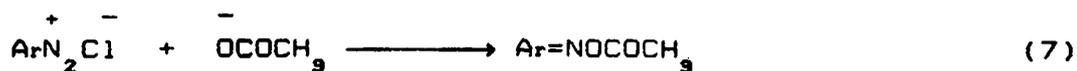
3) Os sais de diazônio com substituintes retiradores de

compostos são os menos reativos numa adição eletrofílica típica. A polarização iônica normal da olefina torna o carbono β positivo (Equação 6).



b) Mecanismo de Radical Livre

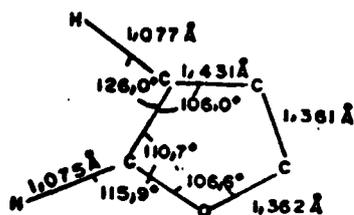
Este mecanismo foi proposto por Koelsch-Boekelheide¹⁶ e Müller. Em pH 3-5, o sal de diazônio está em equilíbrio com o acetato covalente diazo ou cloreto diazo, que se decompõem em um radical arila, e adiciona-se à dupla. O radical alquila é oxidado pelo íon cúprico para formar o cátion, o qual então reage com o íon cloreto ou perde um próton para dar o produto. O íon cuproso é oxidado novamente pelo radical acetato (ou cloreto) para formar o íon cúprico (Equação 7 - 11).



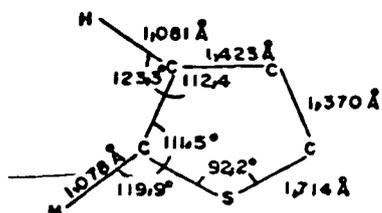
Nenhum dos mecanismos permite explicar satisfatoriamente a reação.

1.5 - PROPRIEDADES FÍSICAS E ESTRUTURAIS DOS HETEROCICLOS FURANO E TIOFENO^{18,19}

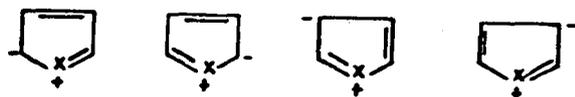
O furano (1) é um líquido incolor e passa a amarelado com o passar do tempo, seu ponto de ebulição é 31,4 °C, é insolúvel em água, mas solúvel em muitos solventes orgânicos como o álcool e éter. É uma molécula plana, apresentando os seguintes parâmetros moleculares.



O tiofeno (2) é um líquido incolor, com ponto de ebulição de 84 °C, é imiscível com água, mas miscível com a maioria dos solventes orgânicos, como o éter e álcool. É uma molécula plana e apresenta as seguintes dimensões:



As formas de ressonância de ambas podem ser representadas pelas estruturas 3 - 6.



Os dois primeiros híbridos são os mais importantes para várias reações. Suas estruturas estão completamente conjugadas, sendo, com isto, as mais estáveis.

O ataque eletrofílico ocorre fácil e predominantemente nas posições 2 e 5.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - INSTRUMENTAÇÃO

Os espectros de Infra Vermelho (I. V.) foram obtidos num espectrofotômetro Perkin Elmer 781 no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN^1H) foram registrados num aparelho Bruckel AW - 80, usando o tetrametilsilano (TMS) como referência interna, no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, RS.

As temperaturas de transição e os pontos de fusão foram determinados em um microscópio de luz polarizada, marca Leitz Ortolux, com acessório para fotografia, acoplado a um forno, marca Metteer FP - 52, de estágio quente.

As medidas das temperaturas de transição dos compostos foram determinadas utilizando-se um calorímetro de varredura diferencial, marca Perkin Elmer DSC - 2, utilizando como gás inerte o nitrogênio.

As medidas das áreas dos picos calorimétricos foram feitas com um planímetro de compensação, marca Koisumi.

As reduções catalíticas foram realizadas no Aparelho de Hidrogenação PARR, no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

2.2 - REAGENTES

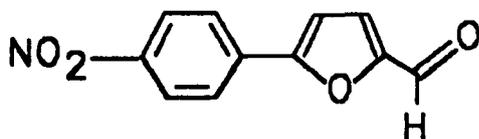
Foram utilizados reagentes com pureza analítica de procedência MERCK, REAGEN, VETEC e ALDRICH.

2.3 - SÍNTESES

2.3.1 - 2-TIENALDEIDO²⁰ (7)

Em um balão de 3 bocas, com agitação mecânica e um condensador de refluxo, foram colocados 0,5 mol (42 g) de tiofeno e 0,62 mol (46 g) de N,N-dimetilformamida. Esta mistura foi resfriada num banho de gelo e água, e depois adicionou-se lentamente com auxílio de um funil de adição, 0,59 mol (96 g) de oxiclreto de fósforo, com agitação constante. Depois de ter adicionado todo o POCl_3 , a solução foi aquecida e refluxada por uma hora sob agitação ocasional. Uma vez terminada a reação, o produto foi transferido para um banho de gelo, e neutralizado com bicarbonato de sódio. Em seguida, extraiu-se a fase orgânica com éter, secou-se com cloreto de cálcio, e evaporou-se solvente. O produto destilou a uma temperatura de 102°C sob pressão de 12 mm/Hg, formando 0,375 mol (42 g) de produto, com rendimento de 78,1 %.

2.3.2 - PREPARAÇÃO DO 2-FORMIL-5-(p-NITROFENIL)-FURANO¹⁵



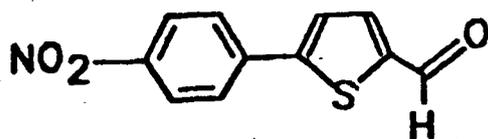
Em um bequer de 500 ml, com agitação magnética, misturou-se 0,1 mol (13,5 g) de paranitroanilina, 75 ml de HCl:H₂O, 1:1 e 45 g de gelo picado por 10 minutos, em seguida esta mistura foi colocada num banho de gelo e sal. Quando a mistura reacional atingiu - 5 °C, adicionou-se uma solução de 21 ml de NaNO₂ a 30 %, o que resultou na formação do sal de diazônio. Em seguida, a solução que continha o reagente foi filtrada e adicionou-se 75 ml de acetona, 0,125 mol (12 g) de furfural e 0,03 mol (5,1 g) de CuCl₂.2H₂O. Deixou-se esta mistura agitando por 4 horas, em temperatura ambiente, até a formação do produto. O mesmo foi separado por decantação, precipitado em etanol, filtrado a sucção e recristalizado com uma mistura de etanol e ácido acético.

Ponto de fusão experimental: 204 - 206 °C

I. ν^{22} v máx. cm⁻¹ (KBr): 3100 (Ar-H); 2810 (C-H, aldeído); 1675 (C=O); 1590 (C=C, Ar); 1510, 1325, 740 (N=O, NO₂); 845 (C-N, NO₂); 820 (Ar-1,4 di-subst.).

2.3.3 - PREPARAÇÃO DO 2-FORMIL-5-(p-NITROFENIL)-TIOFENO.¹⁵

(10a)

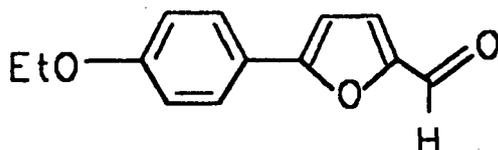


Método descrito no item 2.3.2

Ponto de fusão experimental: 142 - 143 °C

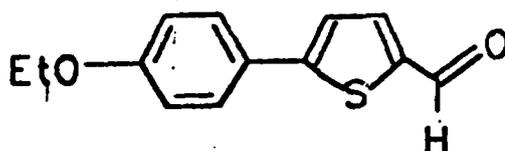
I. V. ν máx. cm^{-1} (KBr): 3100 (Ar-H); 2810 (C-H, aldeído); 1650 (C=O); 1595 (C=C, Ar); 1510, 1345, 745 (N=O, NO_2); 845 (C-N, NO_2); 810 (Ar, 1-4 di-subst.).

2.3.4 - PREPARAÇÃO DO 2-FORMIL-5-(p-ETOXIFENIL)-FURANO.¹⁵



Em um bequer de 500 ml, colocou-se 0,09 mol (13,5 g) de p-etoxianilina, 75 ml de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$, 1:1 e 45 g de gelo, a mistura foi agitada por 10 minutos. Esta mistura foi transferida para um banho de gelo e sal, e no momento em que a temperatura da solução atingiu - 5 °C, adicionou-se 21 ml de uma solução a 30% de NaNO_2 . A solução foi imediatamente filtrada e esta foi misturada com 75 ml de acetona, 0,1 mol (12 g) de furfural e 5,1 g de CuCl_2 di-hidratado. A temperatura foi elevada até 60 °C e deixou-se em agitação por 4 horas até a formação do produto. Este foi extraído com éter e o solvente foi evaporado.

O composto obtido foi utilizado sem maiores purificações.

2.3.5 - PREPARAÇÃO DO 2-FORMIL-5-(ETOXIFENIL)-TIOFENO.¹⁵ (10b)

Método descrito no item 2.3.4.

2.3.6 - SÍNTESE DA p-n-ALCOXIANILINA. (11a-f)

Técnica da preparação segundo as referências 21 e 22

Tabela 1: Temperaturas de Ebulição à Pressão Reduzida das p-n-Alcoxianilinas. (11a-f).

$C_{2n}H_{2n+1}$	Temp. Ebulição da Lit. ^a	Temp. Ebulição ^b
n = 4	120-0 / 4 mm Hg	99-100 / 4 mm Hg
n = 5	130-2 / 4 mm Hg	125-2 / 4 mm Hg
n = 6	167-9 / 5 mm Hg	160-2 / 4 mm Hg
n = 7	142-9 / 5 mm Hg	135-7 / 5 mm Hg
n = 8	180-1 / 5 mm Hg	151-2 / 1 mm Hg
n = 9	151-2 / 1 mm Hg	151-2 / 1 mm Hg

Onde: ^a Temperaturas de Ebulição da Literatura ^{21,22}

^b Temperaturas de Ebulição determinadas neste trabalho

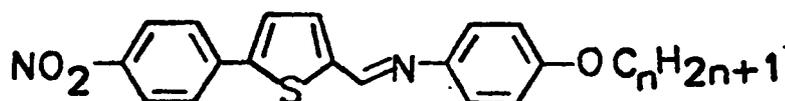
Dados espectrais:

-- I. V. ν máx. (NaCl, cm^{-1}) para o composto p-n-pentoxi-

anilina: 3420, 3360, duas absorções (def. axial sim. e assim. de N-H); 2925, 2850 (def. axial assim. e sim. C-H, CH₃, CH₂). 1380 (def. angular sim. de C-H, -CH₃); 1480 (def. angular assim. C-H, do -CH₂); 1615, 1510 (C=C, Ar), 1230 (Ar-H); 820 (Ar, 1-4 di-subst.).

2.3.7 - SÍNTESES DE BASES DE SCHIFF

2.3.7.1 - SÍNTESE DO 5-(p-NITROFENIL)-2-TIENILIDENO-p-ALCOXIANILINA (1a-f).^{21,23}



Adicionou-se, em um bequer, quantidades equimolares 0,004 mol (1 g) de 2-formil-5-(p-nitrofenil)-tiofeno, 0,004 mol de 4-n-alcoxianilinas, e uma mistura de ácido acético e etanol 1:20. A mistura foi refluxada, por 20 minutos, com agitação constante. Posteriormente, a reação foi esfriada à temperatura ambiente e formou-se um composto sólido. Os cristais foram filtrados a vácuo e recristalizados várias vezes em etanol na presença de carvão ativo.

Por este processo foram sintetizados todos os compostos da série 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina, (1a-f) onde n = 2, 5, 6, 7, 8, 9.

Propriedades Físicas:

Tabela 2: Temperaturas de fusão da série 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilinas (1a-f).

$C_n H_{2n+1}$	T (°C)
n = 2	152,2
n = 5	102,7
n = 6	91,6
n = 7	89,6
n = 8	89,8
n = 9	88,5

Dados espectrais;

-- I.V.²⁴ v máx. (KBr, cm⁻¹) da série (1a-f): 3050 (Ar-H); 2920 (def. axial sim. C-H, -CH₃); 1340 (def. angular sim C-H, -CH₃); 2850 (def. axial assim. C-H, -CH₂); 1450, 1470 (def. angular assim. C-H, -CH₂); 1610 (C=N); 1590, 1500 (C=C); 1515, 1320, 745 (N=O, NO₂); 850 (C-N, NO₂); 1230, 1270 (Ar-O-C); 835 (Ar - 1,4 di), (Figura 5).

-- RMN¹H²⁴ do composto 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-nonoxi anilina (1f) em solvente CDCl₃ e TMS como referência interna, 80 MHz : 0,9 ppm (t, 3H, J = 4,60 Hz, -CH₃); 1,29 - 1,59 ppm (m, 14H, 7CH₂-); 3,89 ppm (t, 2H, J = 6,29 Hz, -OCH₂-); 6,90 ppm (d, 2H, J = 8,98 Hz, H_{AA} do sistema aromático AA'BB' do alcóxi-benzeno; 7,25 ppm (d, 2H, J = 8,98 Hz, BB'); 7,43 ppm (s, 2H do heterociclo tiofeno); 7,76 ppm (d, 2H J= 8,99 Hz, H_{AA} do sistema aromático AA'BB' do nitrobenzeno; 8,26 ppm (d, 2H J =

8,77 Hz, H_{BB}) 8,56 ppm (s, 1H do grupo imino), (Figura 6).

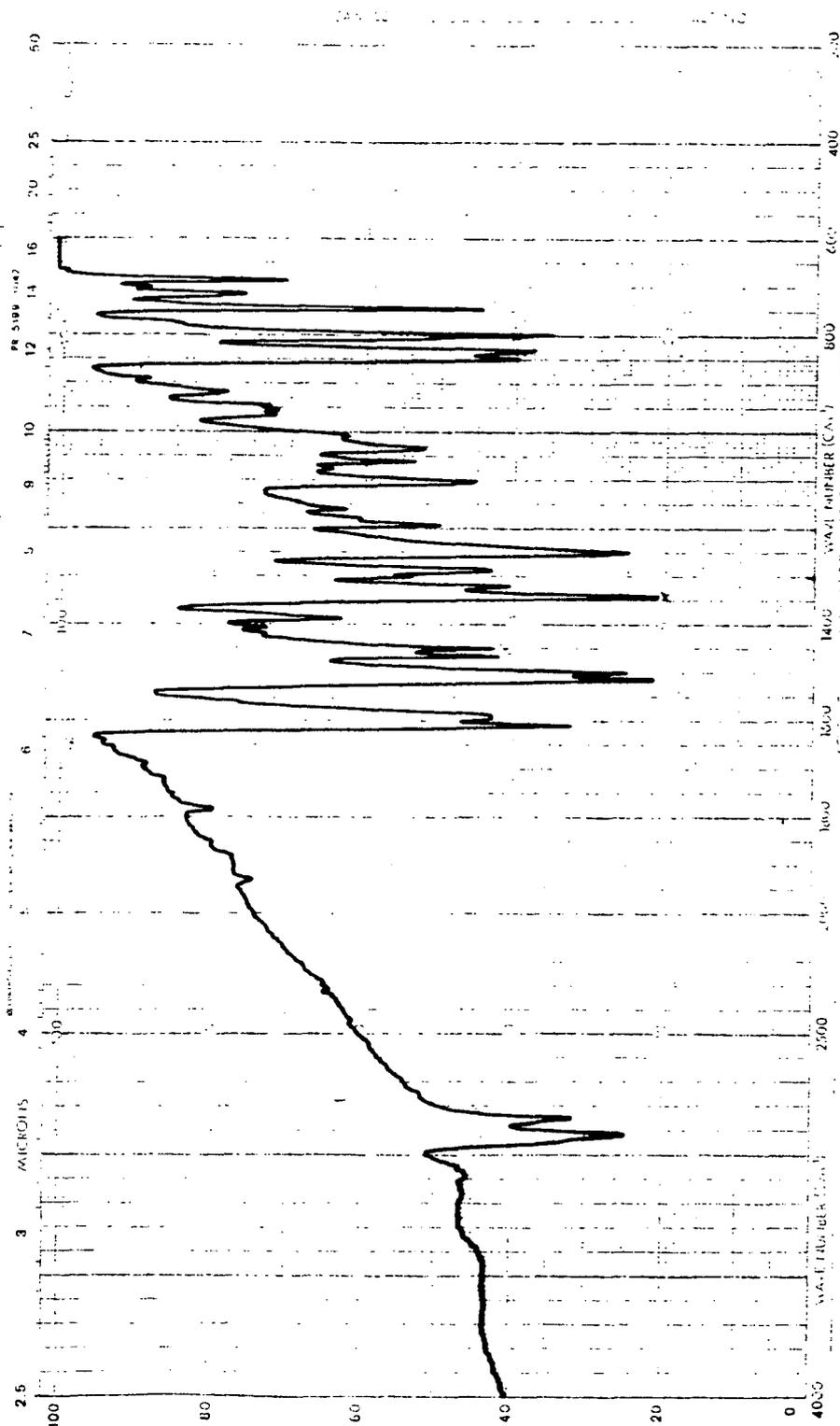


Figura 5 - Espectro de I.V. do composto 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-heptoxianilina, em KBr.

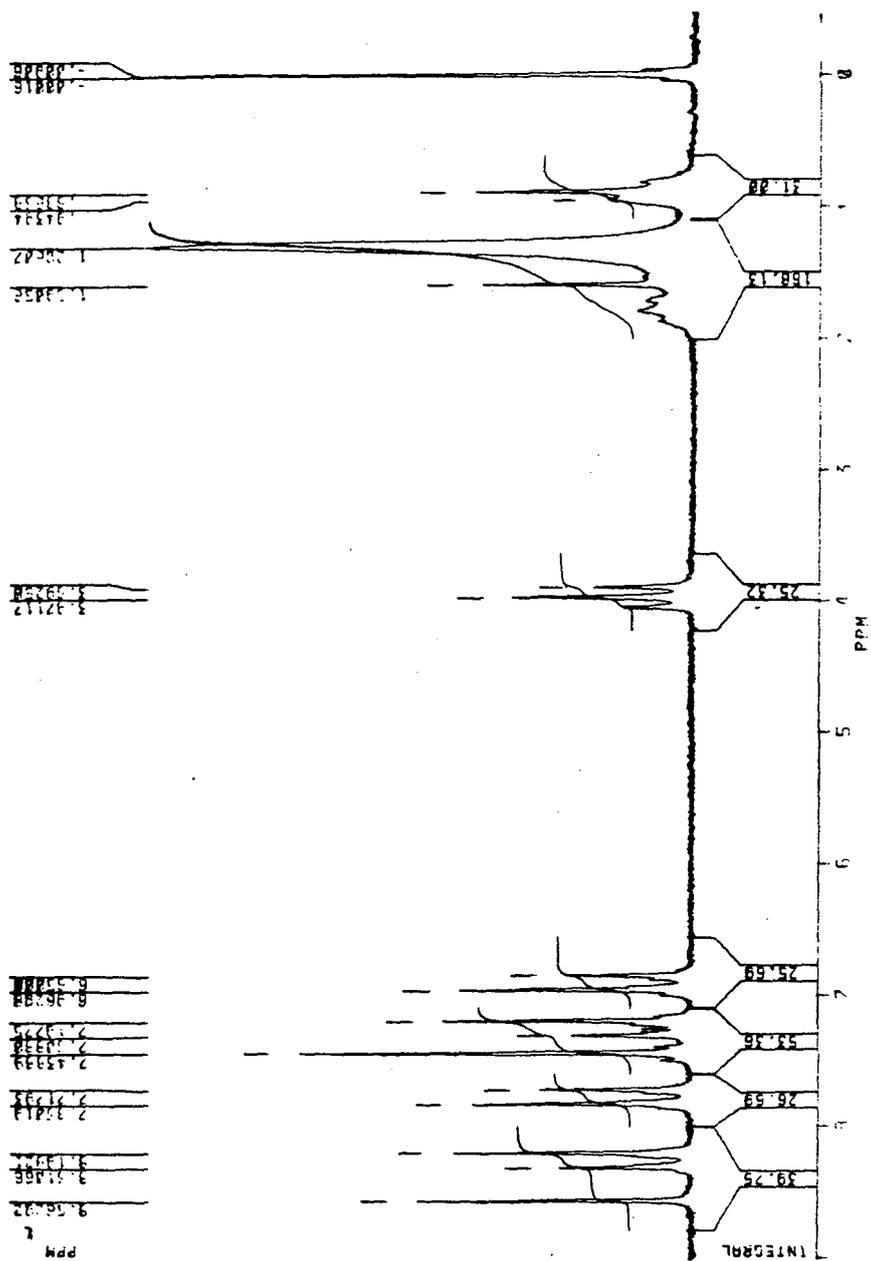
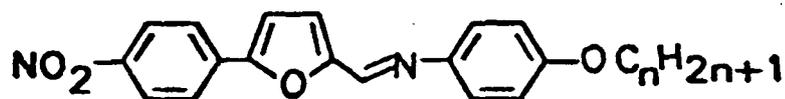


Figura 6 - Espectro de RMN¹H, 80 MHz, solv. DCl₃, do composto 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-nonoxianilina.

2.3.7.2 - SÍNTESIS DO 5-(p-NITROFENIL)-2-FURILIDENO-p-ALCOXI-ANILINA (2a-b).^{21, 23}



Método descrito no item 2.3.7.1

Propriedades Físicas:

Ponto de fusão experimental: 138,6 °C

Dados espectrais:

-- I.V. ν máx. (KBr, cm^{-1}) para o composto (2a): 3100 (Ar-H); 2945 (def. axial sim. C-H, CH_3); 1375 (def. angular sim. C-H, $-\text{CH}_3$); 2850 (def. axial assim. de C-H, $-\text{CH}_2$); 1430, 1470 (def. angulares assim. de C-H, $-\text{CH}_2$); 1610 (C=N); 1585 (C=C); 1490, 1320, 745 (N=O, NO_2); 840 (C-N, NO_2); 1230, 1270 (Ar-O-C); 810 (Ar-1,4 di), (Figura 7).

-- RMN¹H do composto 5-(p-nitrofenil)-2-furilideno-p-nonoxianilina (2b) em CDCl_3 e TMS. como referência interna, 80 MHz: 0,9 ppm (t, 3H, $J = 6,13$ Hz, $-\text{CH}_3$); 1,31 - 1,81 ppm (m, 14H, 7CH_2) 3,99 ppm (t, 2H, $J = 6,20$ Hz, $-\text{CH}_2\text{O}$); 6,88 - 7,35 ppm (m, 6H, sendo 2H do heterocíclico furano e 4H do alcoxibenzeno); 7,97 ppm (d, 2H, $J = 6,88$ Hz, H_{AA} do sistema aromático AA'BB' do nitro-benzeno); 8,26 ppm (d, 2H, $J = 6,88$ Hz, H_{BB}); 9,38 ppm (s, 1H do grupo imino). (Figura 8).

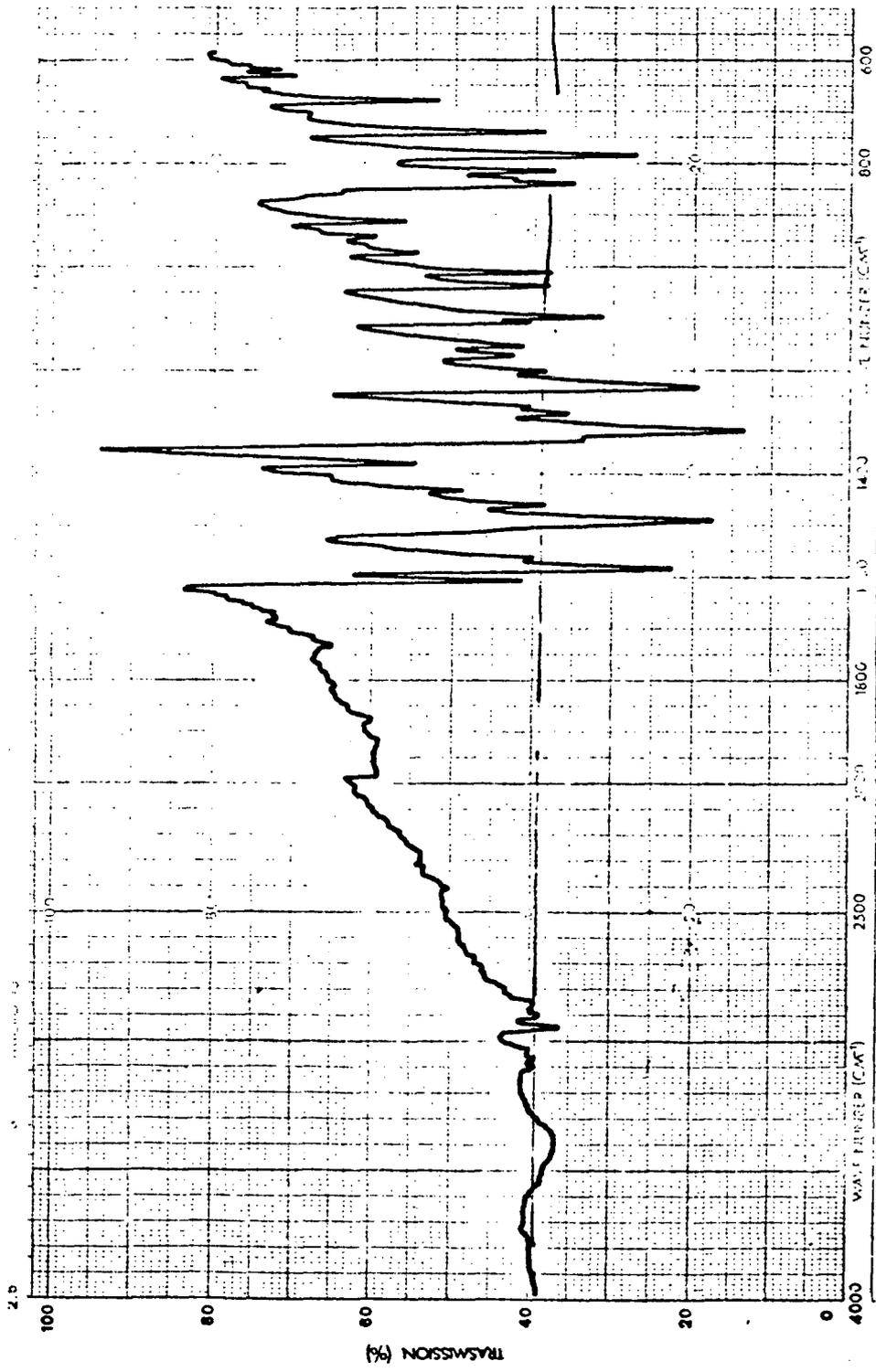
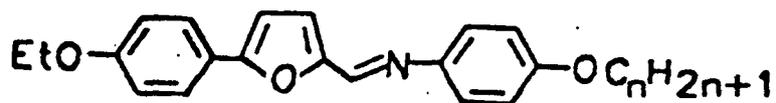


Figura 7 - Espectro de I.V. do composto 5-(p-nitrofenil)-2-furilideno-p-etoxianilina, em KBr.

2.3.7.3 - PREPARAÇÃO DO 5-(p-ETOXIFENIL)-2-FURILIDENO-p-ETO-
XIANILINA^{21,23} (4a)



Método descrito no item 2.3.7.1.

Propriedades Físicas

Ponto de fusão experimental: 135 °C

Dados espectrais:

-- I.V. ν máx. (KBr, cm^{-1}) do composto (4a): 3100 (Ar-H); 2960 (def. axial sim. de C-H do $-\text{CH}_3$); 1390 (def. angular sim. de C-H, do $-\text{CH}_3$); 2880 (def axial assim. C-H, do $-\text{CH}_2$); 1450, 1470 (def. angular assim. C-H, do $-\text{CH}_2$); 1610 (C=N); 1590, 1500, (C=C); 1250, 1270 (Ar-O-C); 840 (Ar-1,4 di); (Figura 9).

-- RMN¹H do composto 5-(p-etoxifenil)-2-furilideno-p- etoxi-
anilina (4a) em CDCl_3 e TMS como referência interna, 80 MHz : 1,3
ppm (t, 6H, 2CH_3); 4,2 ppm (q, 4H, 2CH_2); 6,90 - 7,60 ppm (m, 10H, sendo 4H de cada sistema aromático e 2H do heterociclo furano); 8,40 ppm (s, 1H do grupo imino). (Figura 10).

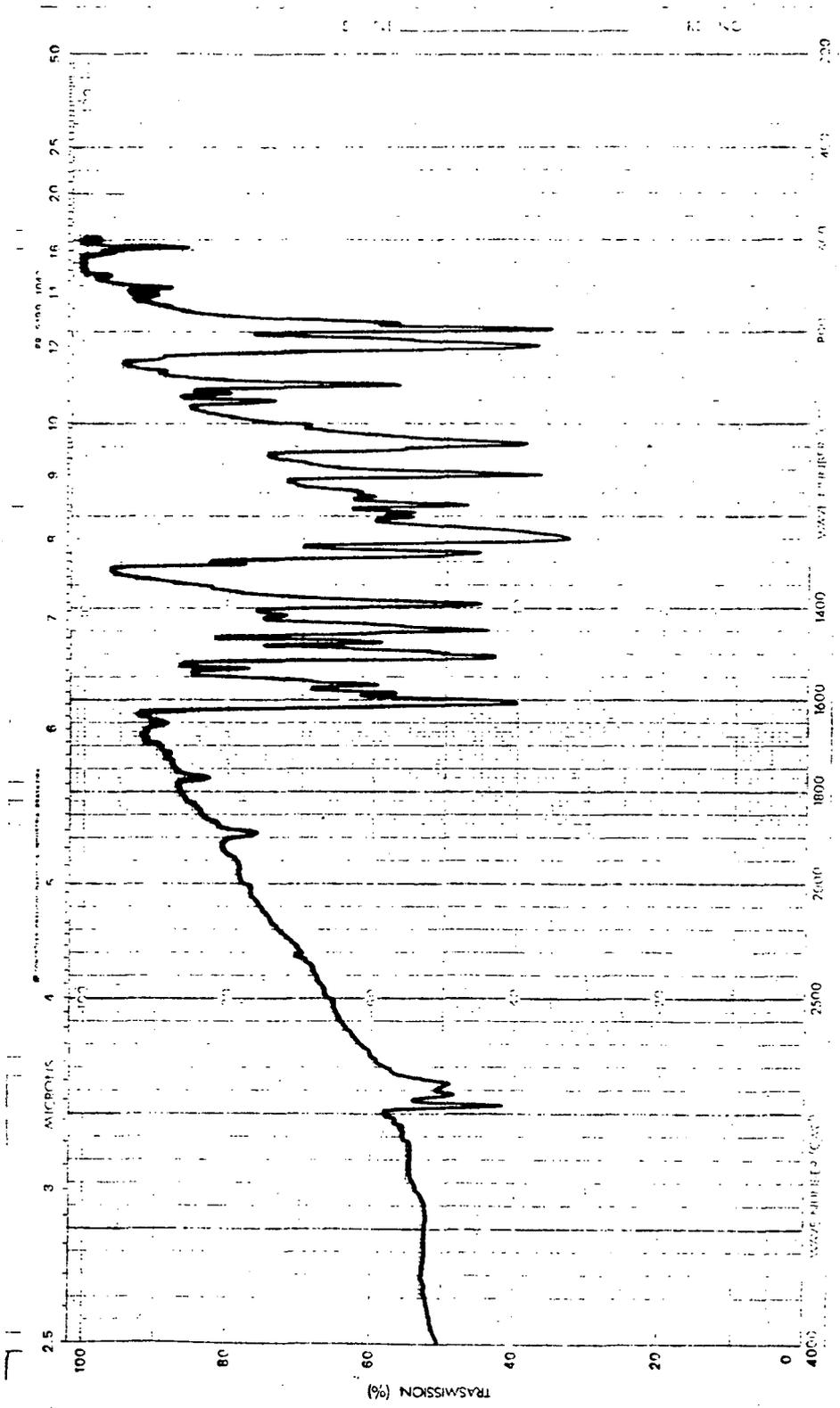


Figura 9 - Espectro de I.V. do composto 5-(p-nitrofenil)-2-furilideno-p-etoxianilin, em KBr.

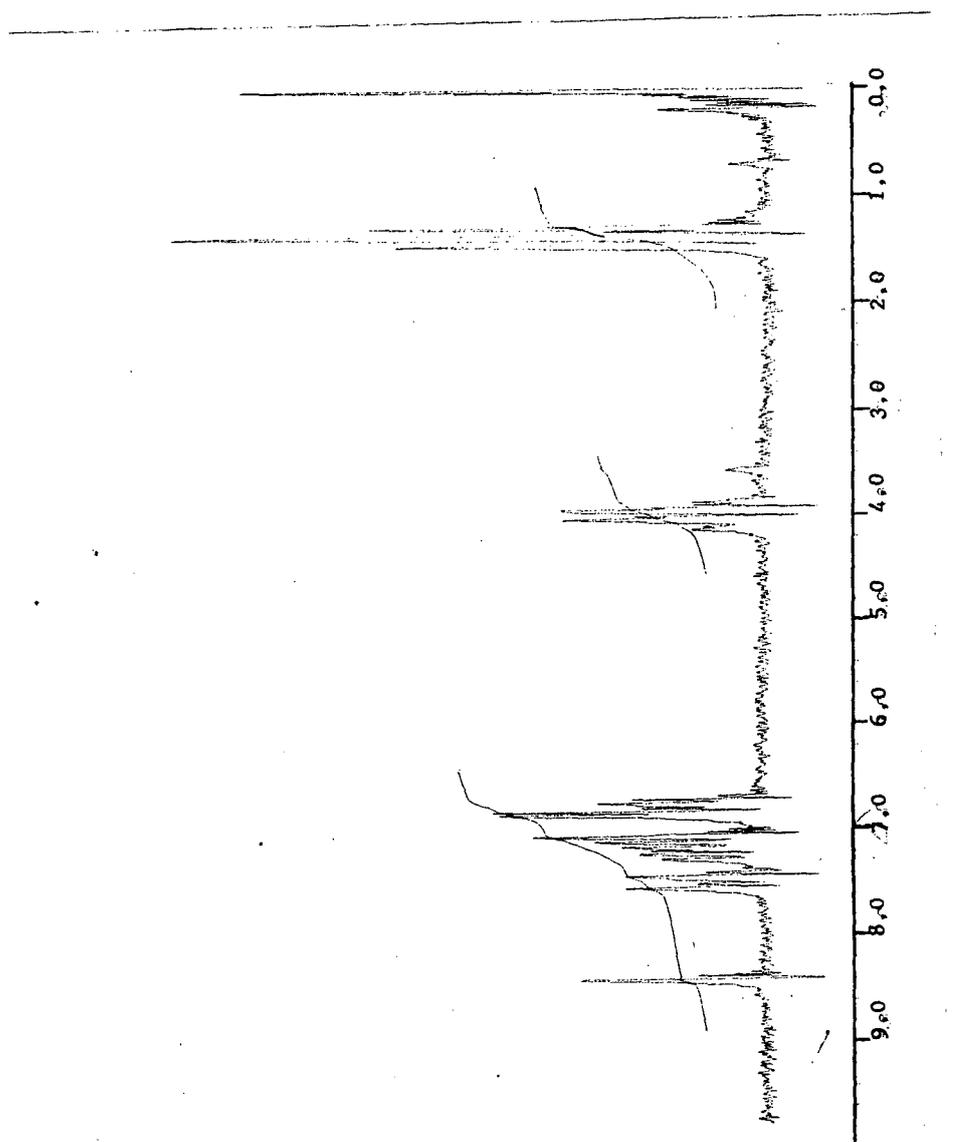
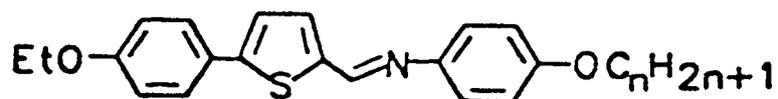


Figura 10 - Espectro de RMN^1H , 80 MHz, solv. DCl_3 , do composto
5-(p-etoxyfenil)-2-furilideno-p-etoxyanilina.

2.3.7.4 - PREPARAÇÃO DO 5-(p-ETOXIFENIL)-2-TIENILIDENO-p-ALCOXIANILINA^{21,23} (3a-f).



Método descrito no item 2.3.7.1

Propriedades Físicas:

Tabela 3: Temperaturas de fusão da série 5-(p-etoxifenil)-5-tienilideno-p-alcoxianilina (3a-f).

$C_n H_{2n+1}$	T (°C)
n = 4	148,3
n = 5	135,5
n = 6	137,7
n = 7	134,0
n = 8	130,5
n = 9	134,0

Dados espectrais:

-- I.V. ν máx (KBr, cm^{-1}) do composto 5-(p-etoxifenil)2-tienilideno-p-octoxianilina (3e): 3100 (Ar-H); 2910 (def. axial sim. C-H, $-CH_3$); 1380 (def. angular sim. C-H, do $-CH_3$); 2850 (def axial assim. C-H, do $-CH_2$); 1450 (

def. angular assim. C-H, do CH_2); 1610 (C=N); 1500, 1510 (C=C); 1250, 1270 (Ar-O-C); 830 (Ar-1,4 di); 720 ($n \geq 4$). (Figura 11).

-- RMN¹H do composto 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-nonoxianilina (3f) em CDCl_3 e TMS. como referência interna, 80 MHz : 0,98 ppm (t, 6H, 2CH_3); 1,30 - 1,77 ppm (m, 14H, 7CH_2); 3,94 ppm (q, 4H, 2OCH_2); 6,64 - 7,65 ppm (m, 10H, sendo 8H dos dois sistemas aromáticos e 2H do heterocíclico tiofeno); 8,50 (s, 1H do grupo imino).(Figura 12).

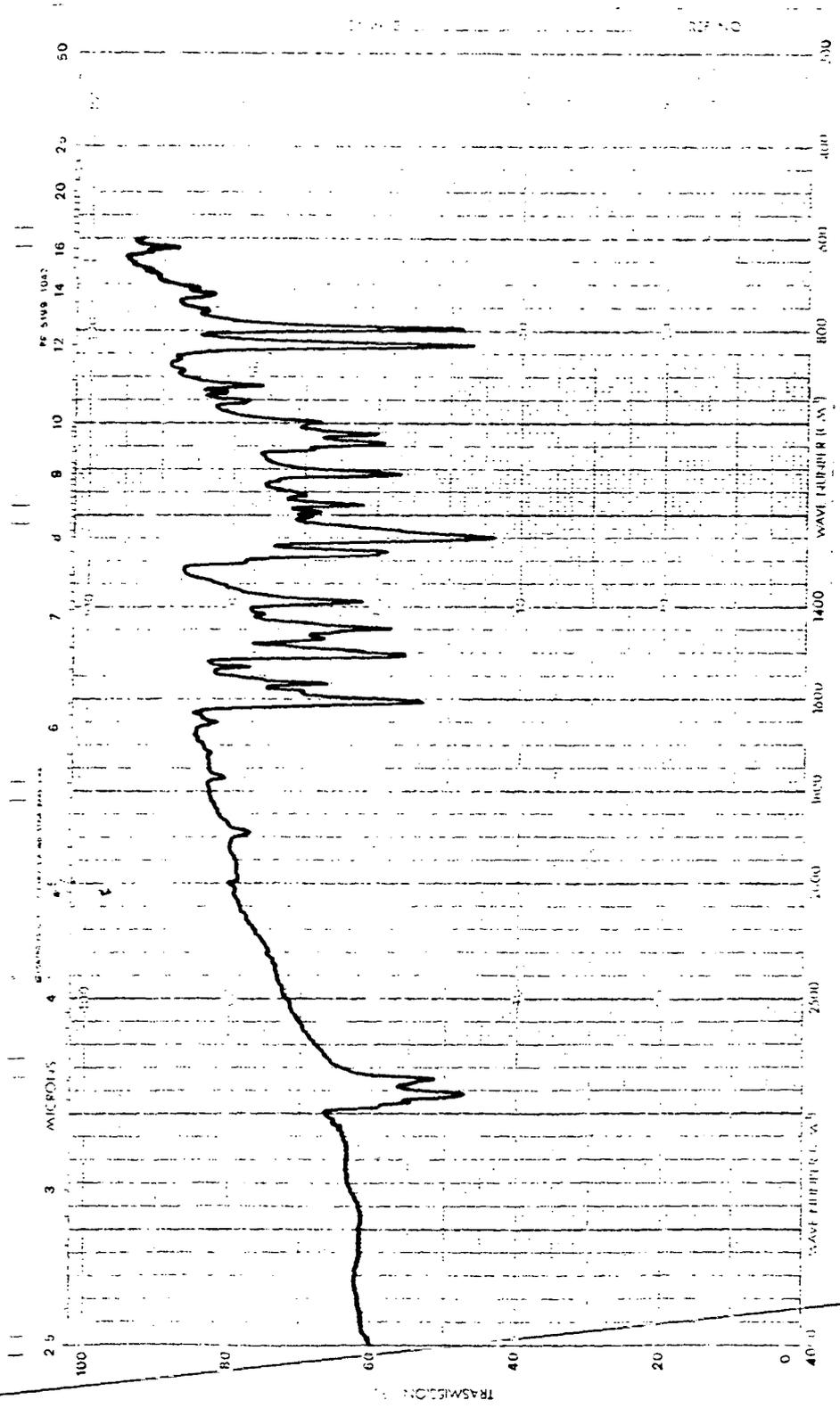


Figura 11 - Espectro de I.V. do composto 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-nonoxianilina, em KBr.

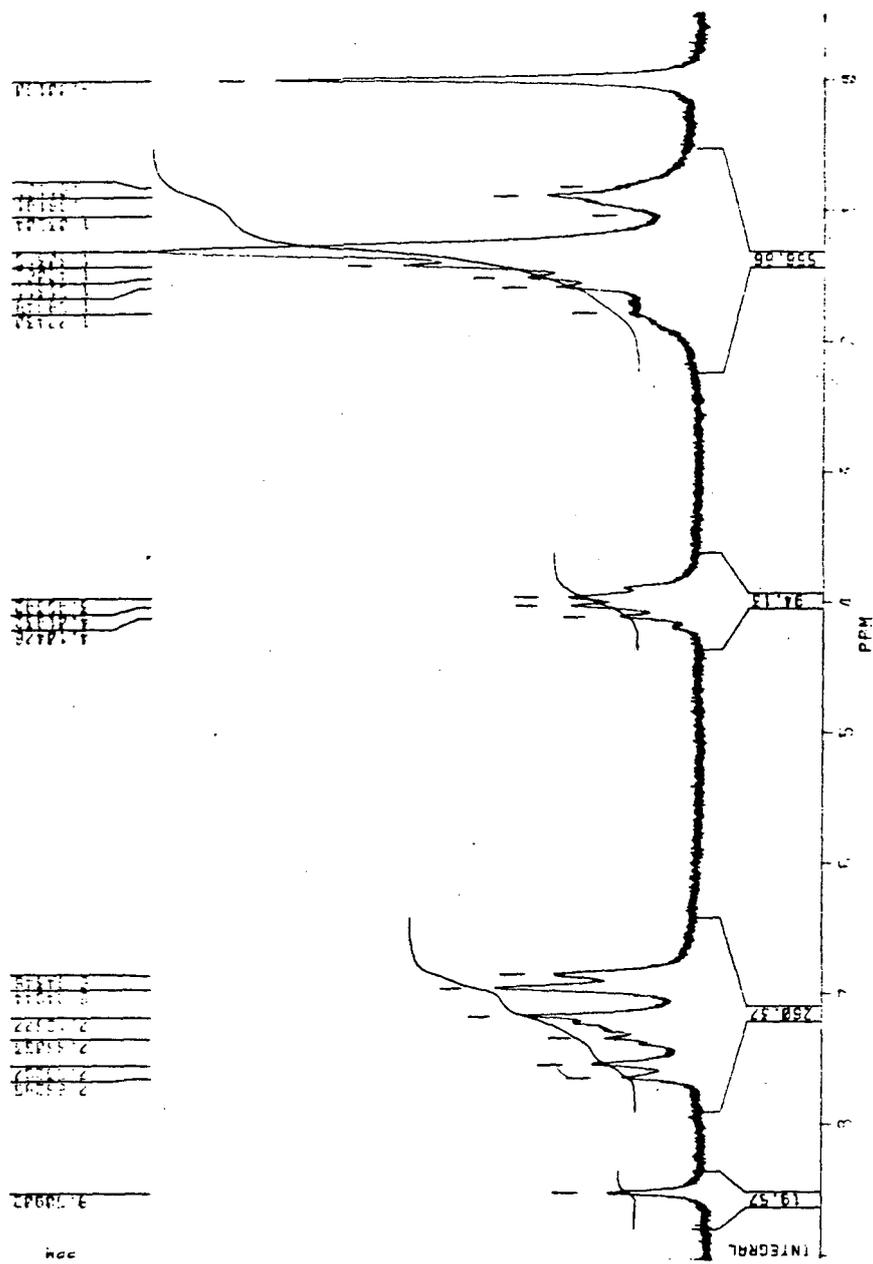
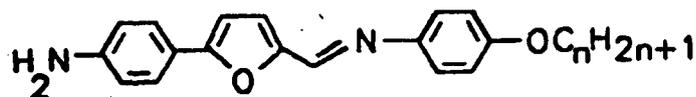


Figura 12 - Espectro de ^1H RMN, 80 MHz, solv. DCl_3 , do composto 5-(p-eto-xianilina)-2-tienilideno-p-nnoxianilina.

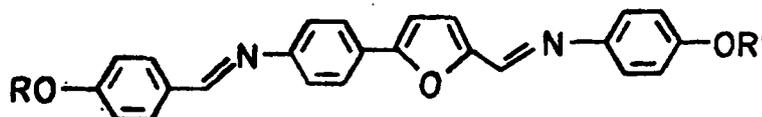
2.4 - PREPARAÇÃO DO 5-(p-AMINOFENIL)-2-FURILIDENO-p-ALCOXI-ANILINA (METODO GERAL).²⁵ (14a-e).



No aparelho de Hidrogenação PARR, foram colocados 1 g (0,0025 moles) de. 5-(p-nitrofenil)-2-furilideno-p-alcoxianilina, (preparadas na seção 2.3.7.2), 0,5 g de Pd/C a 10%, e uma mistura de 100 ml de etanol e ácido acético 1:1 e hidrogênio. Deixou-se agitando por uma hora (até não haver mais consumo de hidrogênio). O produto bruto obtido foi usado posteriormente em solução, sem maiores purificações.

2.5 - PREPARAÇÃO DE IMINAS.

2.5.1 - PREPARAÇÃO DA SÉRIE 2-(4-n-HEPTOXBENZILIDENO-4'-AMINOFENILENO)-5-FURILIDENO-4''-n-ALCOXIANILINA^{21,23} (5a-e).



Esta série de iminas foi preparada pelo método descrito no item 2.3.7.1. Os produtos isolados foram as p-(n-heptoxibenzilideno)-4-n-alcoxianilinas. (16a-e)

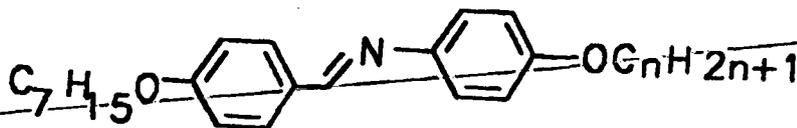


Tabela 4: Temperaturas de fusão da série p-(n-heptoxibenzilideno)-n-alcoxianilina:

$C_n H_{2n+1}$	T (°C)	T (°C) Lit. ²⁶
n = 4	100,2	100,5
n = 5	94,0	94,0
n = 6	100,5	--
n = 7	102,8	--
n = 8	95,2	--

Dados espectrais:

-- I.V. ν máx. (KBr, cm^{-1}) da série (5 a-f): 3100 (Ar-H); 2910 (def. axial. sim. C-H, $-CH_3$); 1390 (def. angular sim. C-H, $-CH_3$); 2850 (def. axial assim. C-H, CH_2); 1470 (def. angular assim. C-H, CH_2); 1615 (C=N); 1600. 1500 (C=C); 840 (Ar-1,4) 720 ($n \geq 4$); 1250, 1285 (Ar-O-C): (Figura 13)

-- RMN¹H do composto p-(n-heptoxibenzilideno)-4-n-heptoxianilina (5d). em $CDCl_3$ e TMS como referência interna, 60 MHz: 0,65 - 1,3 ppm (m, 26H. $5CH_2-$, $2CH_3$); 4,0 ppm (t, 4H, $2CH_2O-$), 7,12 ppm (d, 2H, J = 8,70 Hz, H_{AA} do sistema aromático AA'MM') 7,2 ppm (d, 2H, J = 8,70 Hz, H_{MM}); 7,45 ppm (d, 2H, J = 8.70 Hz, H_{AA} do sistema aromático AA'MM'); 7,95 ppm (d, 2H, J = 8,80 H_{MM}); 8,6 ppm (s, 1H do do grupo imino). (Figura 14).

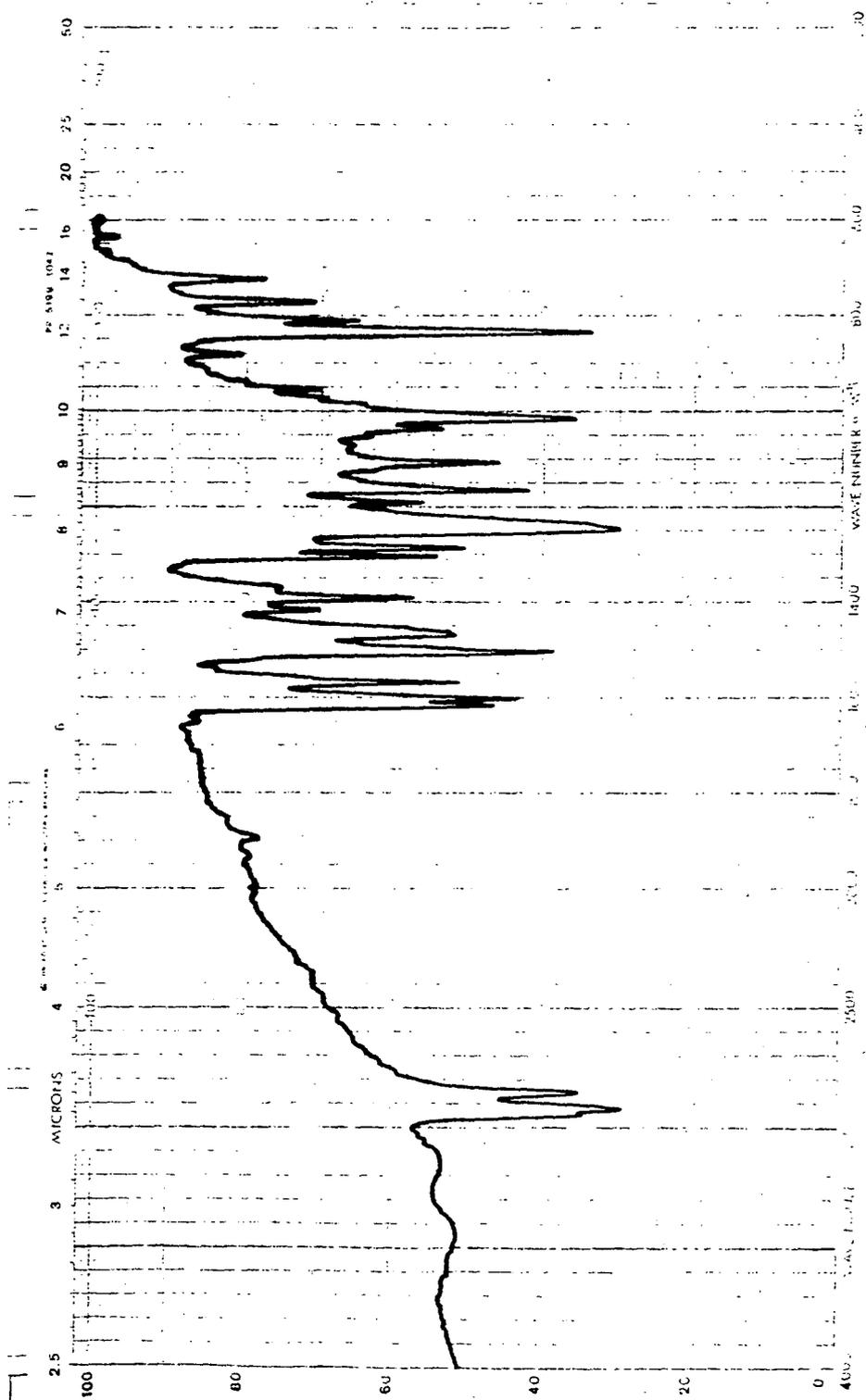


Figura 13 - Espectro de I.V. do composto p-(n-heptoxibenzilideno)
-4-heptoxianilina, em KBr.

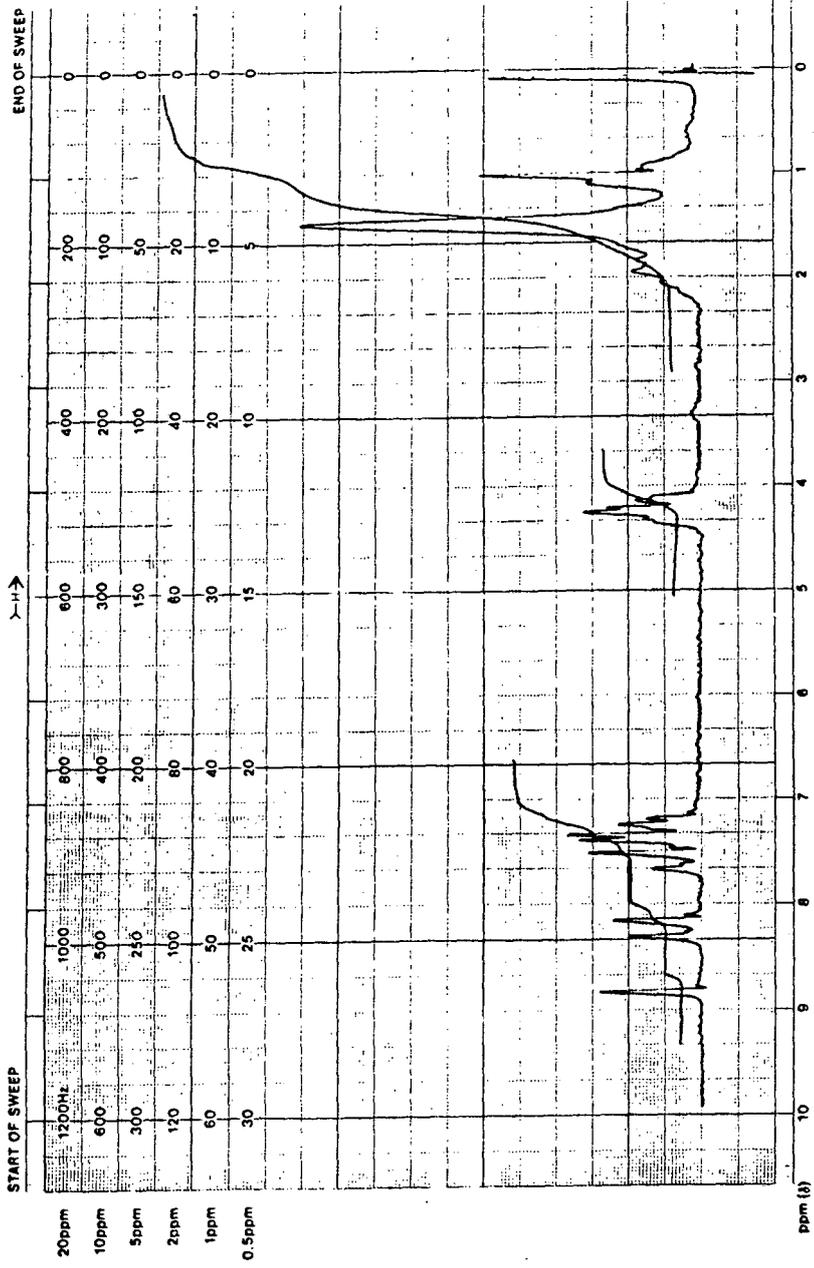


Figura 14 - Espectro de RMN¹H, 60 MHz, solv. DCI₃, do composto p-(n-heptoxibenzilideno)-4-heptoxianilina.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES

3.1.1 - 5-(p-Y-FENIL)-2-TIENILIDENO-p-ALCOXIANILINA

Onde: Y = NO₂ ou ETO⁻

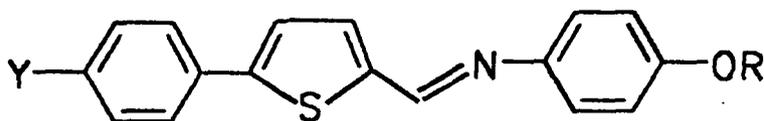
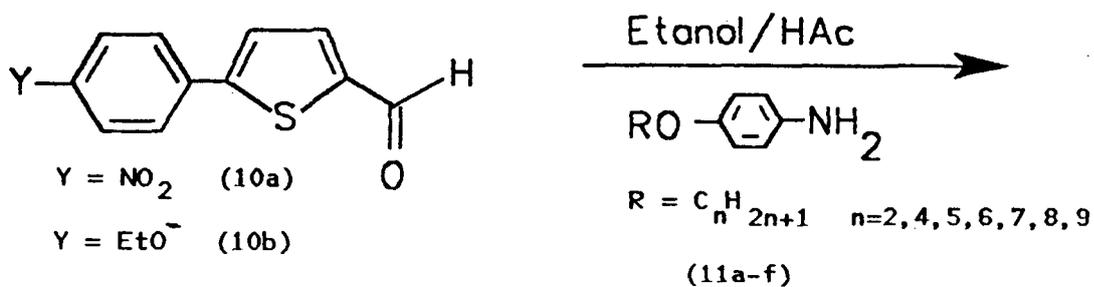
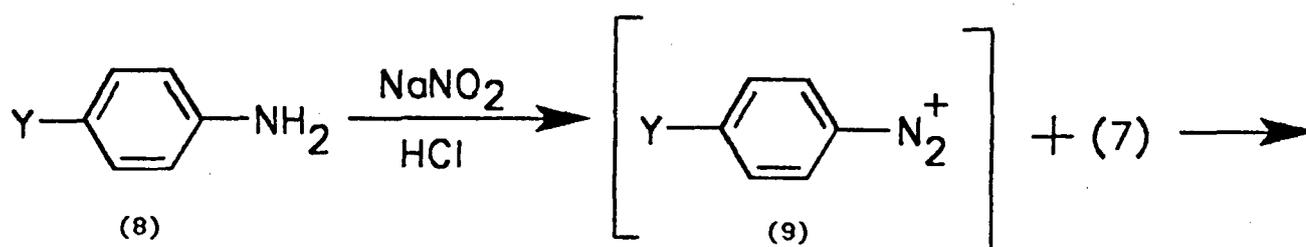
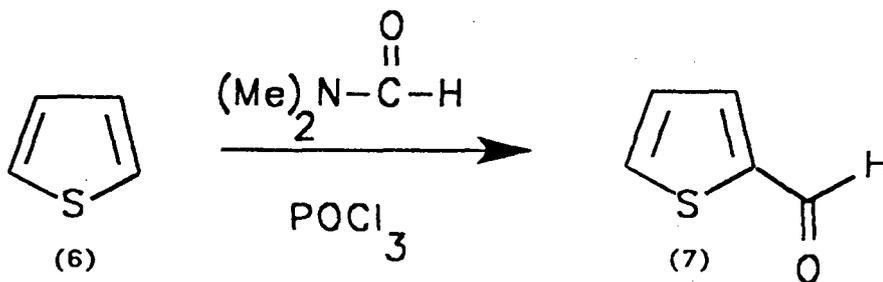
O esquema I representa a rota sintética utilizada para a obtenção desta série homóloga.

O primeiro reagente básico utilizado é o tiofeno, um heterocíclico pentagonal, viscoso e com propriedades muito parecidas com as do benzeno, diferenciando apenas na presença de um momento dipolar permanente e uma menor linearidade. O tiofeno atua como uma fonte de elétrons, uma base, e reage com compostos deficientes de elétrons.

O tiofeno (6) é formilado de maneira semelhante aos compostos aromáticos, e consiste em introduzir um grupo formaldeído, -CHO. Existe uma variedade de métodos disponíveis: Reação de Duff²⁷, Gatterman n,²⁸ Reimer-Tiemann²⁹ e Vilsmeier-Haack³⁰ e ainda as formilações indiretas.

A reação com formamida dissubstituída e oxiclreto de fósforo (Reação de Vilsmeier-Haack³⁰) é um método adequado para a formilação de anéis aromáticos, e também heterocíclicos, desde que sejam mais reativos que o anel benzênico.

O 2-tienaldeido (7) (Esquema I), foi sintetizado mediante esta reação, fazendo uso do oxiclureto de fósforo e dimetilforma-



Composto

Y

R

1 a - f

NO₂C_nH_{2n+1}, onde n = 2,5,6,7,8,9.

3 a - f

EtO⁻C_nH_{2n+1}, onde n = 2,5,6,7,8,9.

(Esquema I)

mida. É recomendável que seja feita a adição do oxiclreto de fósforo de maneira lenta, mantendo-se a mistura reacional bem resfriada, (banho de gelo).

O 2-tienaldeido (7) foi caracterizado por dados espectroscópicos de I.V.

O espectro de I.V. apresenta bandas características do grupo carbonila do aldeido em 1665 cm^{-1} ; e em 2825 cm^{-1} ; 2760 cm^{-1} banda de deformação axial de C-H do grupo aldeido, dublete devido à ressonância de Fermi com a primeira harmônica da vibração de deformação angular do C-H de aldeido que aparece em 1390 cm^{-1} .

O etapa seguinte envolve as reações de arilação entre os sais de diazônio aromáticos e um heterocíclico (Reação de arilação de Meerwein¹⁵).

As aminas primárias aromáticas³¹ reagem com ácido nitroso, (preparado in situ), fornecendo os sais de diazônio arílicos. Estes são mais estáveis do que os sais de diazônio alifáticos e não se decompõem a uma velocidade apreciável, quando a temperatura da reação é mantida abaixo de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As reações de diazotação das aminas primárias aromáticas são de importância sintética considerável, porque o grupo diazônio, $-\text{N}\equiv\text{N}^+$, pode ser substituído por uma variedade de outros grupos funcionais. A maior parte dos sais de aril diazônio são instáveis à temperaturas acima de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, e muitos explodem a seco. As soluções obtidas são usadas imediatamente sem isolar os sais.

Nesta síntese foram utilizadas as seguintes aminas: p-nitroanilina e p-etoxianilina.

Estas reações são de fácil execução, e o pH das soluções não foi controlado. Após a preparação dos sais de arildiazônio, as

soluções foram usadas imediatamente. Estas foram adicionadas em uma solução de 2-tienaldeído (7) em acetona, usando-se o cloreto de cobre II dihidratado como catalisador.

Os produtos destas reações foram: 2-formil-5-(p-nitrofenil)-tiofeno (10a) e 2-formil-5-(p-etoxifenil)tiofeno (10b). Os rendimentos foram baixos, em torno de 20%, mas como o passo seguinte é uma reação praticamente quantitativa, este método tornou-se conveniente na obtenção das séries homólogas de cristais líquidos.

A confirmação estrutural dos compostos da série 2-formil-5-(p-nitrofenil)-tiofeno (10a) e 2-formil-5-(p-etoxifenil)-tiofeno (10b) foi feita através de dados espectroscópicos de I.V.

--O espectro de I.V. do composto 2-formil-5-(p-nitrofenil)-tiofeno (10a) apresenta bandas características de carbonila em 1650 cm^{-1} ; anel aromático em 1595 cm^{-1} ; C-N ($-\text{NO}_2$) em 845 cm^{-1} ; N-O (NO_2) em 1505, 1325. As bandas de baixa frequência são de pouca importância na identificação do modo de substituição do anel, porque há acoplamento forte entre as frequências de deformação angular fora do plano dos grupos NO_2 e C-H aromático, dificultando sua interpretação.

--O espectro de I.V. do composto 2-formil-5-(p-etoxifenil)-tiofeno (10b) apresenta bandas características de cadeia alifática em 2900 e 2840 cm^{-1} ; carbonila em 1640 cm^{-1} ; anel aromático em 1600 cm^{-1} ; éter fenólico em 1260 e 1020 cm^{-1} e de anel aromático p - substituído em 830 cm^{-1} .

O esquema I também mostra a rota sintética de iminas.^{31,32} Um método bastante comum de preparar iminas é através da reação de aldeídos e cetonas com aminas. A condensação

de amins primárias com aldeidos e cetonas foi primeiramente apresentada por Schiff, e os produtos de condensação são sempre referidos como Bases de Schiff.³³ As condições experimentais dependem da natureza da amina e, especialmente, do composto carbonila. A reação é catalisada por ácido e, geralmente, é feita refluxando o composto carbonila e a amina, e separando a água azeotropicamente à medida que esta se forma.

Foram sintetizadas 2 séries de iminas:

a) 5-(p-nitrofenil)-tienilideno-p-alcoxianilina (1a-f).

b) 5-(p-etoxifenil)-tienilideno-p-alcoxianilina (3a-f).

Estas séries foram sintetizadas de acordo com a rota sintética do esquema I, onde os grupos aldeidos reagem com as amins primárias através de um ataque nucleofílico ao carbono aldeídico, seguido por uma desidratação.

Os dados espectrais de infravermelho mostram o desaparecimento da banda carbonila do grupo aldeídico e o aparecimento da banda da imina em 1610 cm^{-1} (Figura 5 e 11).

Os dados de RMN¹H para o composto 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-nitroxianilina (1f) (Figura 6) apresentam os seguintes deslocamentos químicos em unidades δ (ppm) 0,9 (t, J = 4,6 Hz, 3H, $-\text{CH}_3$); 1,29 - 1,59 (m, 14H, 7CH_2); 3,89 (t, 2H, J = 6,29 Hz, $-\text{OCH}_2$); 6,90 (d, 2H, J = 8,98 Hz, H_{AA} do sistema aromático AA'BB' do alcoxibenzeno); 7,25 (d, 2H, J = 8,98 Hz, BB'); 7,43 (s, 2H do heterocíclico tiofeno); 7,76 (d, 2H J = 8,99 Hz, H_{AA} do sistema aromático AA'BB' do nitrobenzeno); 8,26 (d, 2H J = 8,77 Hz, H_{BB}); 8,56 (s, 1H do grupo imínico).

Os dados de RMN¹H para o composto 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina (3f) (Figura 12), apresentam os

seguintes deslocamentos químicos em unidades δ (ppm): 0,98 (t, 6H, 2CH_3); 1,30 - 1,77 (m, 14H, 7CH_2); 3,94 (q, 4H, 2OCH_2); 6,64 - 7,65 (m, 10H, sendo 8H do sistema aromático e 2 do heterocíclico tiofeno) 8,50 (s, 1H do grupo imínico).

3.1.2 - 5-(p-Y-FENIL)-2-FURILIDENO-p-ALCOXIANILINA. (2a-b) e (4a).

A rota sintética utilizada para a obtenção deste composto foi a mesma do item 3.1.1 - Esquema I, apenas variando em:

- Um dos reagentes básicos é o furfural.
- Y = NO_2 e EtO^- .

As identificações dos compostos intermediários foram feitas através de suas propriedades físicas, bem como por dados espectroscópicos de infravermelho. Estes compostos apresentam bandas de absorção de infravermelho semelhantes aos compostos correspondentes do esquema I, analisados no itens 3.1.1. Os dados espectrais encontram-se no capítulo II - item 2.3.2 e 2.3.4.

Foram sintetizadas 2 séries de iminas :

- a) 5-(p-nitrofenil)-2-furilideno-p-alcoxianilina (2a-b).
- b) 5-(p-etoxifenil)-2-furilideno-p-etoxianilina (4a).

A identificação dos compostos foi feita através de suas propriedades físicas, bem como dados espectroscópicos de I.V. e RMN^1H .

Estes compostos apresentam bandas de absorção de infravermelho semelhantes aos compostos correspondentes do es-

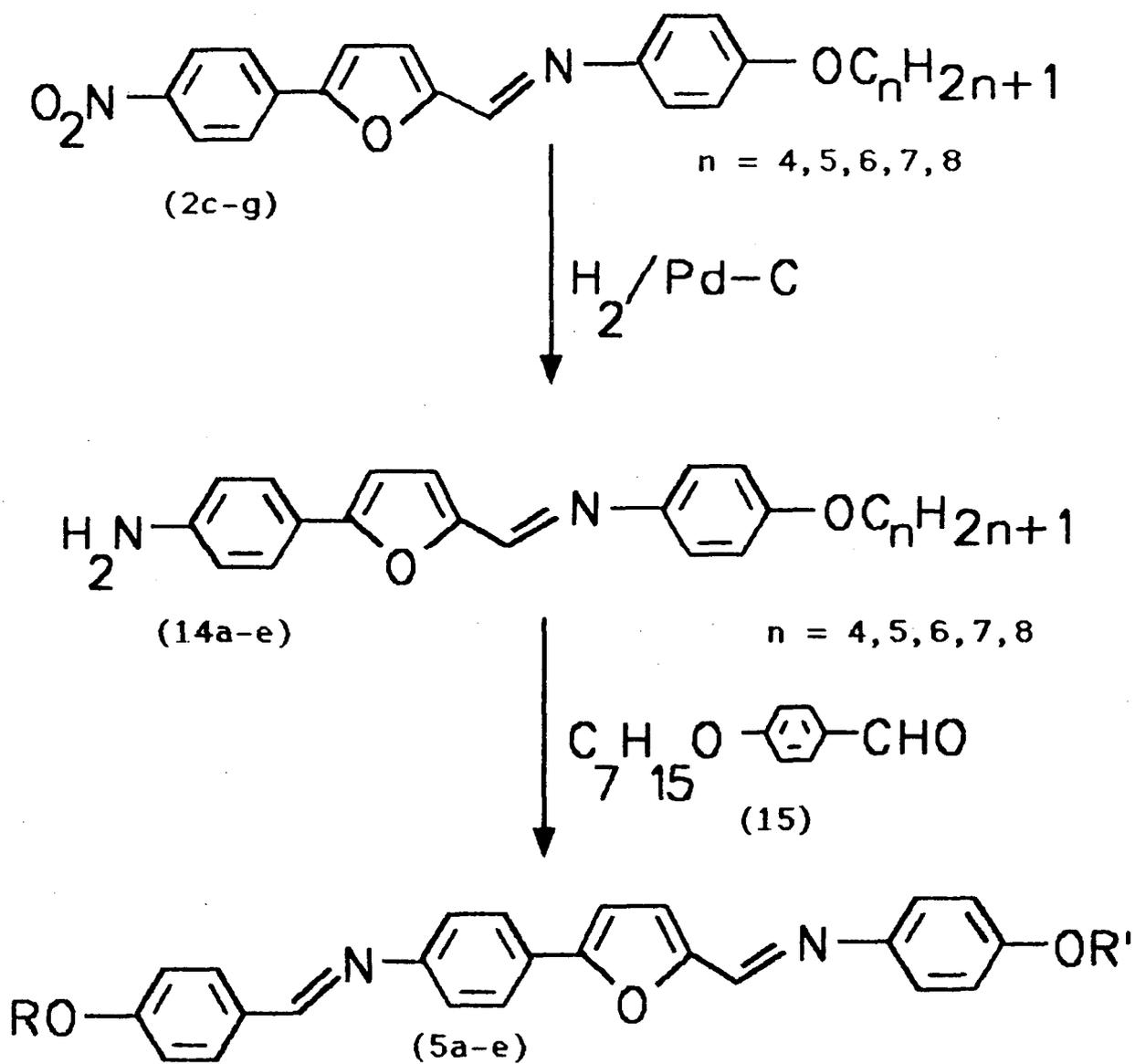
quema I, analisados no itens 3.1.1. Os dados espectrais encontram-se no capítulo II - item 2.3.7.2. e 2.3.7.3.

Os dados de RMN¹H para o composto 5-(p-nitrofenil)-2-furilideno-p-nitroxianilina (2b) (Figura 8) apresentam os seguintes deslocamentos químicos em unidades δ (ppm): 0,9 (t, 3H, J = 6,13 Hz, -CH₃); 1,31 - 1,81 (m, 14 H, 7CH₂) 3,99 (t, 2H, J = 6,20 Hz, -OCH₂-) 6,88 - 7,35 (m, 6H, sendo 2H do heterocíclico furano e 4H do alcoxibenzene); 7,97 (d, 2H, J = 6,88 Hz, H_{AA} do sistema aromático AA'BB' do nitrobenzene) 8,26 (d, 2H, J = 8,88 Hz, H_{BB}) 9,38 (s, 1H do grupo imínico).

Para o composto 5-(p-etoxifenil)-2-furilideno-p-etoxianilina (4a), (Figura 10), apresentaram os seguintes deslocamentos químicos em unidades δ (ppm): 1,3 (t, 6H, 2CH₃); 4,2 (q, 4H, 2CH₂-); 6,90 - 7,60 (m, 10H, sendo 4H de cada sistema aromático e 2H do heterocíclico furano); 8,40 (s, 1H do grupo imínico).

3.1.3 2-(4-n-HEPTOXIBENZILIDENO-4'-AMINOFURILIDENO)-5-FURILIDENO-4''-n-ALCOXIANILINA. (5a-f).

O esquema II mostra a rota sintética utilizada para a obtenção deste composto.



Onde: $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_{15}$

$\text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

onde $n = 4, 5, 6, 7, 8$.

(Esquema II)

Nesta rota, o reagente básico é o 5-(p-nitrofenil)-2-furilideno-p-alcoxianilina (2c-g). A síntese destes compostos já foi discutida no item 3.1.2.

O 5-(p-nitrofenil)-2-furilideno-p-alcoxianilina (2a-g), é o primeiro reagente básico, e o grupo nitro deste composto foi reduzido a um grupo amino. Estas reações são idênticas aos compostos nitroaromáticos. Existem diversos métodos de redução do grupo nitro³⁴, mas o mais indicado para a redução de nitro aromáticos em aminas é a hidrogenação catalítica. A vantagem da hidrogenação catalítica é que ela reduz o grupo nitro e não o anel aromático. Os catalisadores usados para a redução de compostos nitro aromáticos em aminas são: óxido de platina, óxido de platina e ródio, paládio, Raney níquel, cromato de cobre e outros.

A redução de somente um grupo nitro é feita usando-se paládio e carbono a 5 % à temperatura e pressão ambiente.

O 5-(p-aminofenil)-2-furilideno-p-alcoxianilina (11a-e) foi obtido mediante este método, fazendo-se o uso do H₂ e Pd/C a 10%, por ser um método adequado e de fácil disposição de aparelhos e reagentes.

Os compostos obtidos não foram isolados, e foram usados em solução na etapa seguinte.

Finalizando a rota sintética do esquema II, faz-se sínteses de iminas, ou " Bases de Schiff ". Este assunto foi discutido no item 3.1.1.

Neste caso fez-se a reação das aminas obtidas anteriormente com o p-n-heptoxibenzaldeído, para a obtenção da seguinte série:

a) 2-(4-n-heptoxibenzilideno-4'-aminofurilideno)-4''-furi-

lideno-p-alcoxianilina (5a-e).

Analisando os dados espectroscópicos de I.V. destes compostos, eles apresentam bandas características de cadeia alifática em 2860 e 2910 cm^{-1} , grupo imino em 1610 cm^{-1} , anel aromático em 1600 cm^{-1} , em 1250 e 1020 cm^{-1} éter fenólico e em 830 cm^{-1} aromático p - substituído.

Os dados de RMN^1H para o composto, 2-(4-n-heptoxibenzilideno-4'-aminofenileno)-5-furilideno-4''-n-heptoxianilina (5d), apresentam os seguintes deslocamentos químicos em unidades δ (ppm): 0,65 - 1,3 (m, 26H, 10 CH_2 , 2 CH_3); 4,0 (t, 4H, 2 CH_2O); 7,12 (d, 2H, J = 8,70 Hz, H_{AA} do sistema aromático AA'MM') 7,2 (d, 2H, J = 8,70 Hz, H_{AA} do sistema aromático AA' MM'); 7,95 (d, 2H, J = 8,8 Hz, H_{MM}) em 8,6 (s, 1H do grupo imínico).

Segundo a análise dos dados de RMN^1H , conclui-se que a série 2-(n-heptoxibenzilideno-4'-aminofenileno)-5-furilideno-4''-n-alcoxianilina (5a-e), não foi obtida. Os dados de RMN^1H concordam com o composto p-(n-heptoxibenzilideno)-4-n-alcoxianilina. A hidrogenação produz a quebra do grupo imínico C=N do composto 5-(p-aminofenil)-2-furilideno-p-alcoxianilina (14a-e) em duas moléculas, sendo uma o p-amino-benzaldeído, e esta anilina reagiu com o p-heptoxibenzaldeído (15) e obteve-se o composto anteriormente citado. Analisando os pontos de fusão experimentais da série p-(n-heptoxibenzilideno)4-n-alcoxianilina, eles se assemelham aos pontos de fusão da literatura.²⁶

Tabela 5 : Temperatura de fusão da literatura da série p-(n-heptoxibenzilideno)-4-n-alcoxianilinas.²⁶

$C_n H_{2n+1}$	T (°C)
n = 4	100,5
n = 5	94,0

Pelos dados da análise elementar de C,H,N do composto p-(n-heptoxibenzilideno)-4-n-heptoxianilina, resultou em: 65,52% de Carbono, 8,19% de Hidrogênio e 3,03 de nitrogênio. Os cálculos teóricos indicam uma fórmula mínima $C_{26}H_{39}N_1$, e estes resultados confirmam a formação da série p-(n-heptoxibenzilideno)-4-alcoxianilina.

3.2 - PROPRIEDADES MESOGÊNICAS

A identificação das diferentes mesofases e as temperaturas de transição dos compostos foram feitas pelo método óptico, observando a natureza das texturas em um microscópio de luz polarizada. Suas determinações foram feitas por comparações das texturas exibidas pelas amostras com as texturas apresentadas na literatura.^{9,95}

As medidas de temperaturas dos calores de transição das séries sintetizadas foram determinadas em um Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC),⁹⁶ utilizando-se como referência o Índio.

Os calores de transição foram calculados através da equação

(12).

$$\Delta H = \frac{K.A.R.}{m.V.} \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde:

K = Constante de calibração do instrumento

A = Área do pico

R = Sensibilidade (mcal/s)

m = massa da amostra

V = velocidade do papel (mm/min)

As áreas dos calores de transição foram medidas com planímetro de compensação marca Koisumi.

3.2.1 - FATORES ESTRUTURAIS QUE AFETAM A PROBABILIDADE DE FORMAÇÃO DE MESOFASES.³⁷

A formação e a estabilidade térmica das mesofases representam uma situação complexa e delicada, que envolve a interação e compensação da desordem térmica das moléculas numa determinada faixa de temperatura com as forças de Van der Waals, e estas forças dependem de fatores estruturais, sendo eles: eletrônicos e estéricos. A soma destes fatores estruturais determina a magnitude das forças de Van der Waals e o comportamento térmico da mesofase.

Nos fatores eletrônicos é destacado:

—Polaridade (vetor do momento dipolar, tamanho e direção).

—Polarizabilidade (anisotropia, número de anéis aromáticos e grau de conjugação).

—Orientação (grupo terminal e substituição no anel).

Nos fatores estereoquímicos destaca-se:

—Configuração (linearidade)

—Conformação (rigidez)

—Anisotropia geométrica (razão largura-comprimento)

3.2.2 - PROPRIEDADES MESOGENICAS DOS DERIVADOS DO FENIL-TIOFENO

As temperaturas de transição determinadas por DSC da série 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina (1a-f), estão na Tabela 6 e Figura 15, onde mostram a dependência em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi.

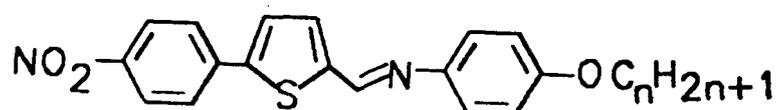
O comportamento dos pontos de fusão da série é normal, mostrando uma tendência descendente até 91,6 °C para n = 6, e depois permanece praticamente constante até n = 9.

A série apresenta propriedades nematogênicas para os homólogos (n = 2, 5, 6, 7, 8), sendo as mesofases enantiotrópicas. Apenas o homólogo n = 9 apresentou um dimorfismo: esmétrico - A e nemático.

Os valores das variações das entalpias de fusão e das entalpias de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcóxi, encontram-se na Tabela 7.

As entalpias de fusão dos membros da série mostram valores de ΔH elevados e praticamente constantes para todos os homólogos. As entalpias de transição nemático-isotrópico, mostram variação de entalpia baixa, o que era de se esperar conforme a literatura.³⁸ (Figura 16).

Tabela 6: Temperaturas de transição de fases (°C) da série 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilinas (1a-f).



n	K	S _A	N	ΔS _A	ΔN
2	152,2	--	186,2	--	34,0
5	102,7	--	154,6	--	51,9
6	91,6	--	154,5	--	62,9
7	89,6	--	149,8	--	60,2
8	89,8	--	144,6	--	54,8
9	88,5	142,5	150,3	54,0	7,8

Onde:

K = temperatura de fusão

S = Temperatura de transição esmétrico-nemático

N = Temperatura de transição nemático-isotrópico

n = Número de átomos de carbonos.

ΔN = Faixa da mesofase nemática

ΔS = Faixa da mesofase S_A

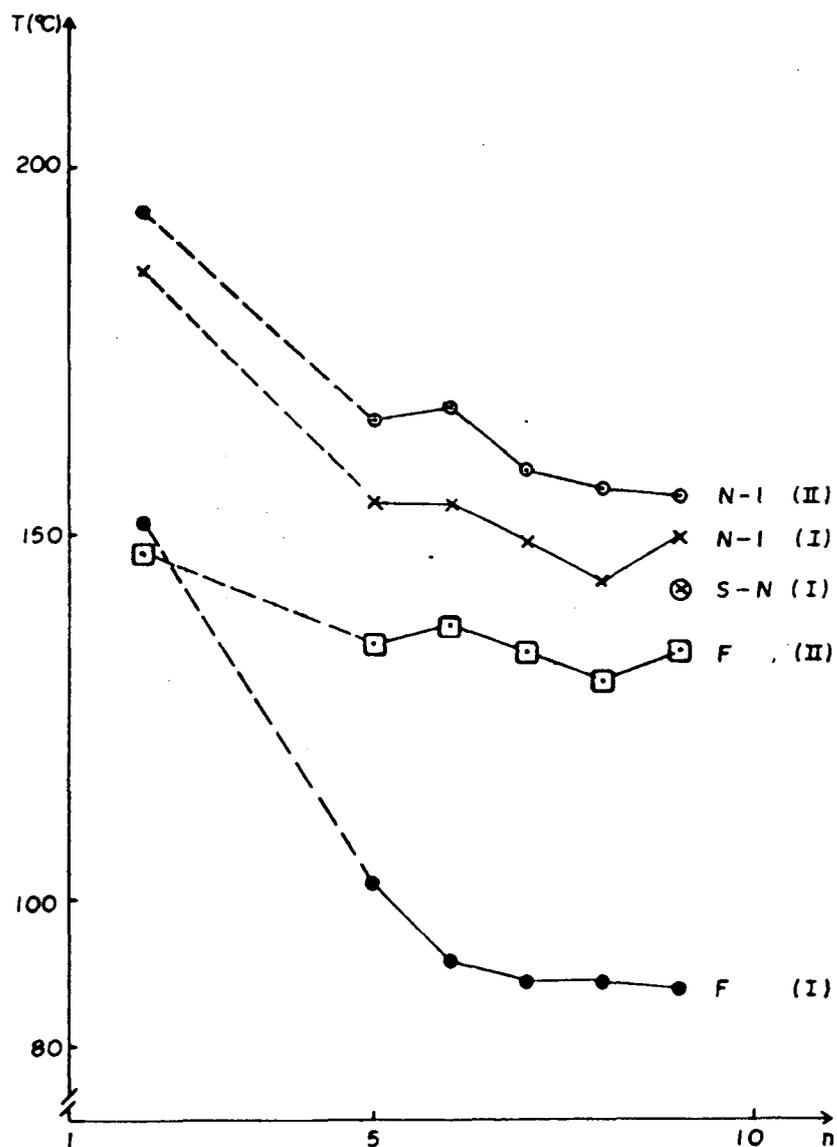


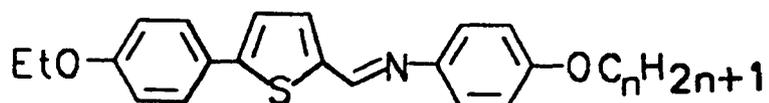
Figura 15 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcóxi (n).

(I) Série 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-alcóxianilinas.

(II) Série 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-alcóxianili-

nas

Tabela 7: Temperaturas de transição de fases (°C) da série 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilinas (3a-f).



n	K	N	ΔN
2	148,3	194,6	46,3
5	135,5	166,6	31,1
6	137,7	167,5	29,8
7	134,0	158,8	24,8
8	130,5	156,6	26,1
9	134,0	155,5	21,5

Onde:

K = temperatura de fusão

N = Temperatura de transição nemático-isotrópico

n = Número de átomos de carbonos

ΔN = Faixa da mesofase nemática

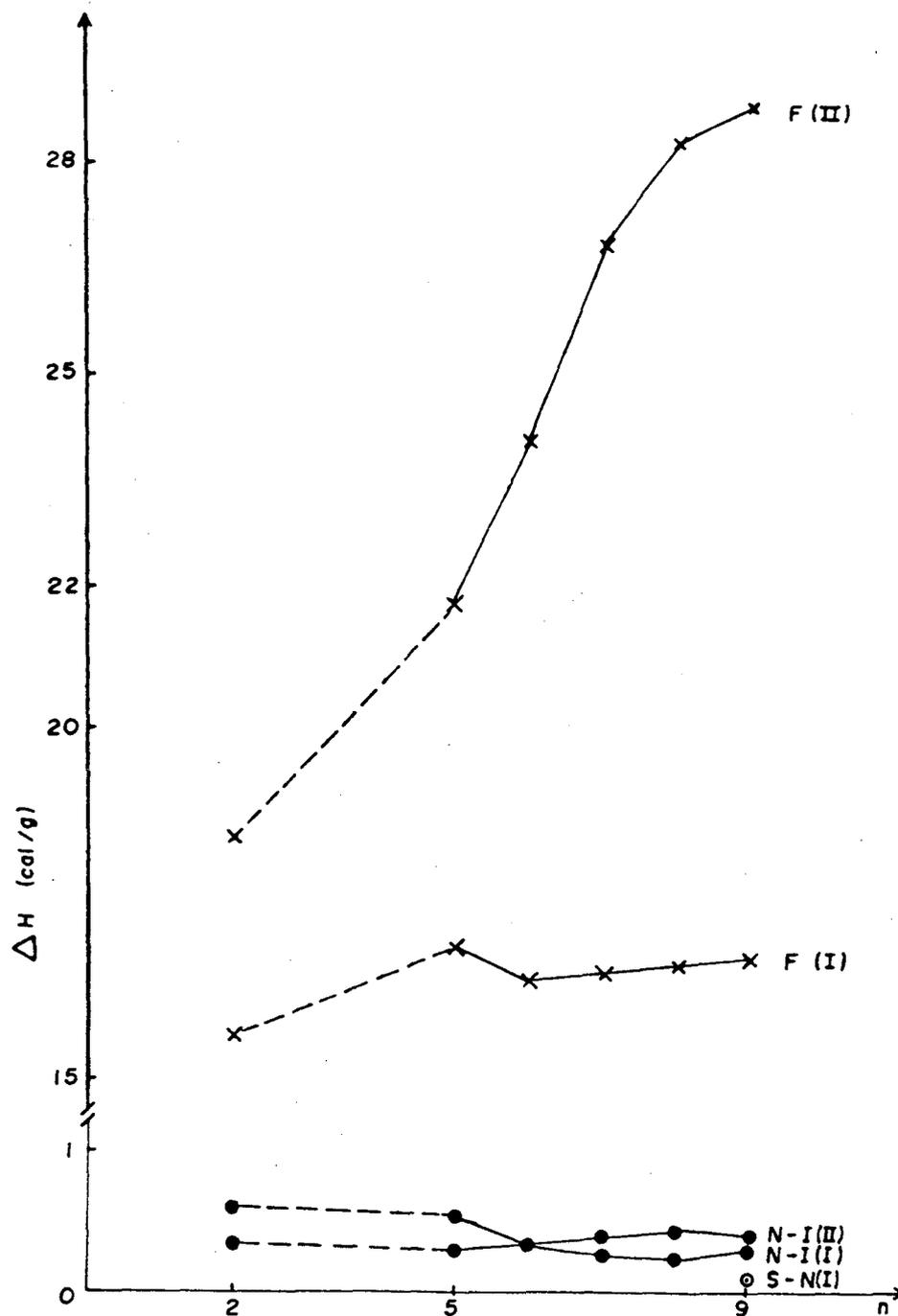


Figura 16 - Gráfico das entalpias de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcoxi (n).

(I) - Série 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina

(II) - Série 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina.

nas.

A textura observada da fase nemática é do tipo "Schlierem", (Figura 17).



Figura 17 - Mesofase nemático "Schlierem" do composto 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-nonoxianilina. Aumentado 40x.

A figura 18 mostra a transição da fase esmétrico-nemático para o homólogo $n = 9$, onde a textura é do tipo " Poligonal ". Este tipo de mesofase é característico de uma mesofase esmétrico-A, quando comparada com a literatura.⁹

Para o composto 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-alcoxianilina (3a-f), as temperaturas de fusão e de transição estão na Tabela 8 e Figura 15, onde é mostrada dependência da temperatura em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi.

O comportamento dos pontos de fusão da série é normal, semelhante ao composto anterior, mostrando uma tendência descendente até $n = 5$, e depois as temperaturas não mudam até $n = 9$.

Esta série apresentou propriedades nematogênicas para todos os homólogos sintetizados ($n = 2, 5, 6, 7, 8, 9$), sendo as mesofases enantiotrópicas.

Os valores das variações das entalpias de fusão e das entalpias de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcóxi, encontram-se na Tabela 9 e Figura 16.

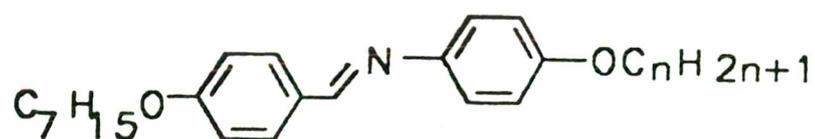
As entalpias de fusão de todos os membros da série mostram valores de ΔH bem menores com relação à série anterior, e praticamente constante para todos os compostos da série. As entalpias de transição nemático-isotrópico mostram valores baixos.⁹⁸

A textura observada da fase nemática é do tipo " Mármore " Figura 19.



Figura 18 - Mesofase esmética "Poligonal" do composto 5-(p-nitrofenil)-2-tienilideno-p-nonoxianilina. Aumentado 40X.

Tabela 8: Temperaturas de transição de fases (°C) da série p-(n-heptoxibenzilideno)-4-n-alcoxianilinas.



n	K	S _c	N	ΔS _c	ΔN
4	100,2	--	114,0	--	13,8
5	94,0	(91,2)	109,2	--	15,2
6	100,5	(96,2)	112,9	--	12,3
7	102,8	(97,8)	111,2	--	9,0
8	95,2	105,6	111,2	10,4	5,6

Onde:

K = Temperatura de transição esmétrico-nemático.

N = Temperatura de transição nemático-isotrópico

n = Número de átomos de carbonos

() = Monotrópico

ΔS_c = Faixa da mesofase esmétrico C

ΔN = Faixa da mesofase nemática

Tabela 9: Entalpias de transição de fases (cal/g) da série 5-(p-nitrofenil-5-tienilideno-p-alcoxianilinas.

n	ΔH_f	ΔH_{s-n}	ΔH_{n-i}
2	15,63	--	0,330
5	16,85	--	0,290
6	16,37	--	0,306
7	15,45	--	0,280
8	15,57	--	0,260
9	15,63	0,526	0,310

Onde:

ΔH_f = Entalpia de fusão

ΔH_{s-n} = Entalpia de transição esmético-nemático

ΔH_{n-i} = Entalpia de transição nemático-isotrópico



Figura 19 - Mesofase nemática "Mármore" do composto 5-(p-etoxifenil)-2-tienilideno-p-nonoxianilina. Aumentado 40x.

3.2.3 - PROPRIEDADES DOS DERIVADOS De FENIL-FURANO

Os compostos estudados são o 5-(p-nitrofenil)-2-furilideno-p-alcoxianilina (2a-b) e 5-(p-etoxifenil)-2-furilideno-p-alcoxi-anilina (4a). Estas duas séries não apresentam propriedades mesogênicas, porém, o que diferencia estas séries das anteriores é a substituição do heteroátomo " O " pelo " S ". Apesar dos fatores eletrônicos e a conformação da molécula concordarem para uma possível formação de mesofase, o fator linearidade (configuração) é prejudicado pela presença do anel furano. Este causa um desvio de aproximadamente 54° , enquanto o desvio da linearidade do tiofeno é de aproximadamente 32° em relação ao eixo principal da molécula, quando comparado com o bifenila (figura 20)³⁹, o que diminui muito a sua anisotropia geométrica (razão comprimento/largura), o que desfavorece a formação da mesofase. Mesmo aumentando a cadeia alifática, não há favorecimento para a formação da mesofase.

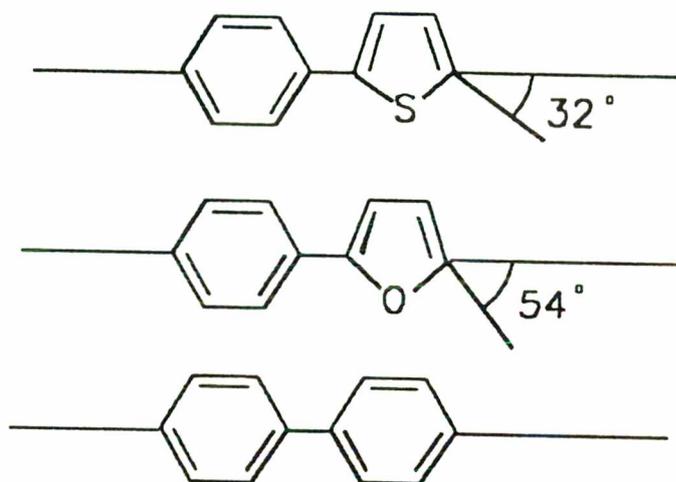


Figura 20 - Representação esquemática do desvio de linearidade do fenil-tiofeno (32°), fenil-furano (54°), e bifenilo (180°)

3.2.4 - PROPRIEDADES MESOGÊNICAS DO BENZILIDENO-BENZENO

As temperaturas de transição determinadas pelo DSC da série p-(n-heptoxibenzilideno)-4-n-alcoxianilina, estão na Tabela 10 e Figura 21, onde mostram a dependência da temperatura em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi.

O comportamento dos pontos de fusão são praticamente constantes, mostrando um ponto de mínimo em $n = 5$ e $n = 8$.

A série apresentou propriedades mesogênicas. O homólogo $n = 4$ apresentou características nematogênicas, sendo a mesofase enantiotrópica. Os homólogos $n = 5, 6, 7$. apresentam um

dimorfismo esmético e nemático, mas estes apresentam mesofase monotrópicas. O homólogo $n = 8$ apresenta um dimorfismo esmético e nemático, sendo as mesofases enantiotrópicas.

As entalpias da fusão, Tabela 11, e Figura 22, apresentam valores variados, e para $n = 4$ e 8 , apresentando valores bem maiores que os demais. As entalpias de transição nemático-isotrópico mostram valores baixos, e as bandas são pouco extensas. Para o homólogo $n = 8$, a entalpia de transição é baixa para a transição esmético-nemático.

A textura observada da fase nemática é do tipo " Schilieren ", Figura 23, e a textura do esmético é também do tipo " Schilieren ". A classificação da mesofase esmética, pode ser um esmético C (S_C) pelas características da textura no microscópio de luz polarizada, quando comparada com a literatura⁹ (Figura 24).

Tabela 10: Entalpias de transição de fases (cal/g) da série 5-(p-etoxifenil)-5-tienilideno-p-alcoxianilinas.

n	ΔH_f	ΔH_{n-i}
2	18,40	0,58
5	21,70	0,56
6	23,92	0,31
7	26,88	0,42
8	28,20	0,43
9	28,72	0,41

Onde:

ΔH_f = Entalpia de fusão

ΔH_{n-i} = Entalpia de transição nemático-isotrópico

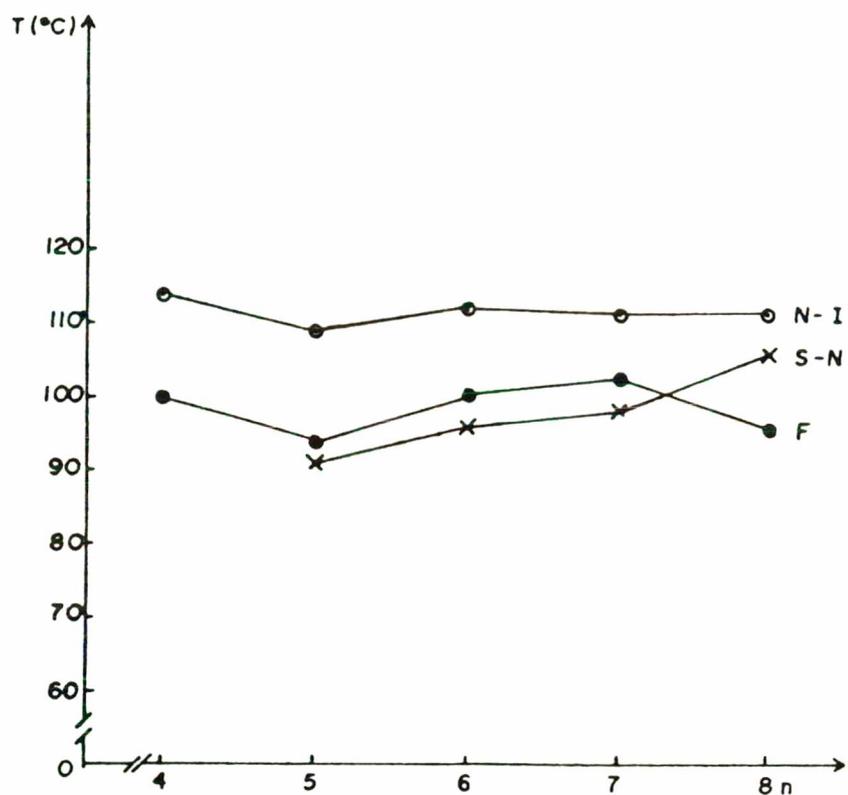


Figura 21 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcóxi (n) para a série p-(n-heptoxibenzilideno)-4-n-alcoxianilinas.

Tabela 11: Entalpias de transição de fases (cal/g) da série p-(n-heptoxibenzilideno)-4-n-alcoxianilinas.

n	ΔH_f	ΔH_{s-n}	ΔH_{n-i}
4	25,39	--	1,07
5	17,71	--	0,51
6	19,81	--	0,86
7	21,13	--	1,07
8	25,08	2.50	1,12

Onde:

ΔH_f = Entalpia de fusão

ΔH_{s-n} = Entalpia de transição esmético-nemático

ΔH_{n-i} = Entalpia de transição nemático-isotrópico

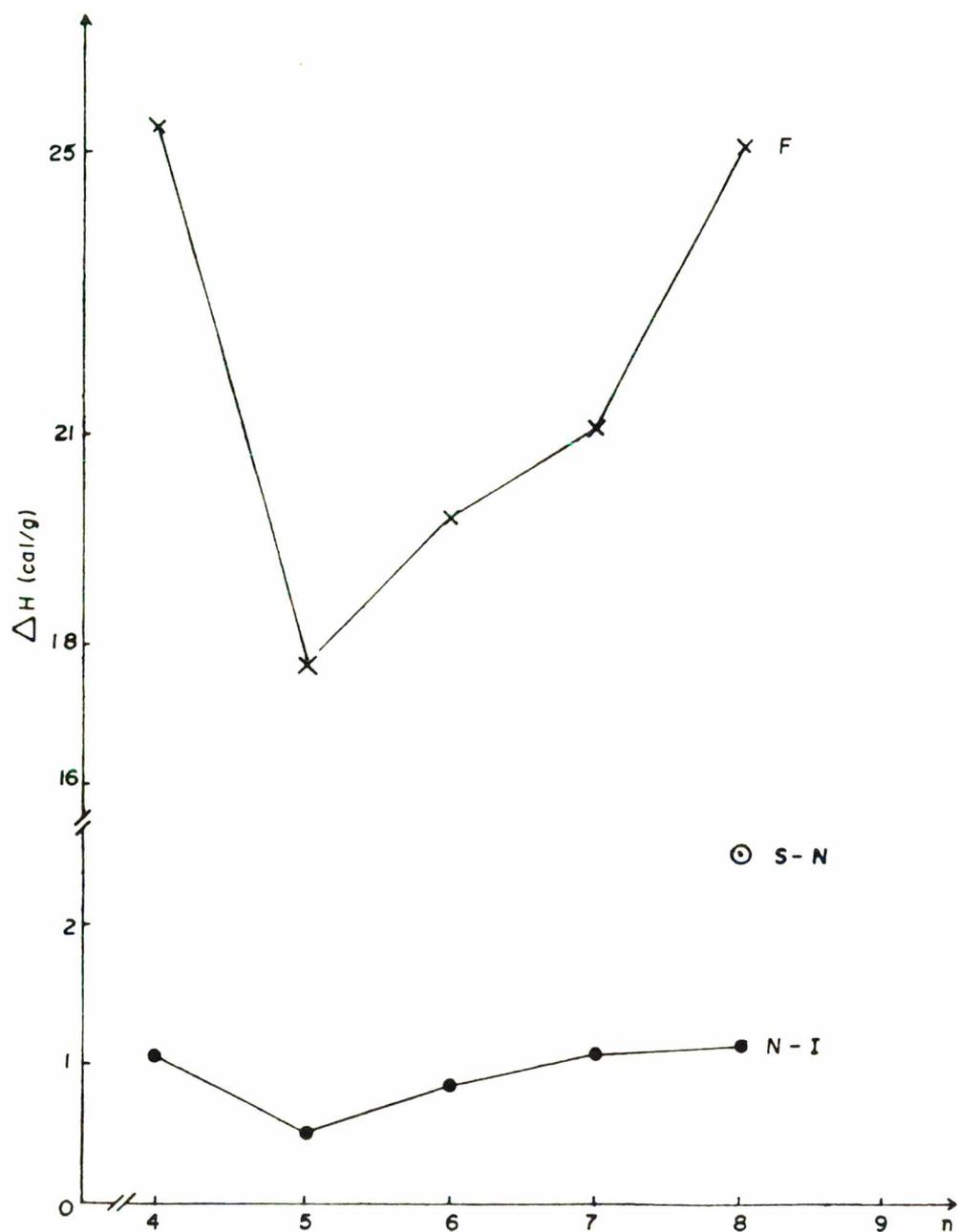


Figura 22 - Gráfico das entalpias de transição em função do número de átomos de carbonos da cadeia alcóxi (n).

-- Série - p-(n-heptoxibenzilideno)-4-n-alcoxianilinas.



Figura 23 - Mesofase nemática "Schilierem" do composto p-(n-heptoxibenzilideno)-n-octoxianilina. Aumentado 40X.



Figura 24 - Mesofase esmética "Schilierem" do composto p-(n-heptoxibenzilideno)-n-octoxianilina. Aumentado 40X.

CONCLUSÃO

1) Foram sintetizados séries homólogas contendo a unidade mesogênica: fenil-furano e fenil-tiofeno.

-- A série que apresentou propriedades de cristal líquido foi a que contém a unidade fenil-tiofeno e o tipo de mesofase foi nemático e esmétrico A.

-- A unidade fenil-furano não apresentou propriedades mesogênicas.

2) Foi sintetizada uma série que apresentou a unidade benzilideno-anilina.

-- A série apresentou propriedades mesomórficas do tipo nemático e esmétrico C.

3) Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por dados espectroscópicos de I.V. e RMN¹H.

-- As propriedades mesomórficas foram determinadas por observações microscópicas e DSC.

4) O comportamento mesomórfico é fortemente dependente da linearidade dos substituintes: benzeno > tiofeno > furano.

BIBLIOGRAFIA

- 01 - BARBERA, J., CATIVIELA, C., SERRANO, J.L., and ZURBANO, M.,
Liq. Cryst. 6, 887, 1992.
- 02 - BARTULIN, J., MARTINEZ, R., GALLARDO, H., MULLER, J., and
TAYLOR, T.R., Mol. Cryst. Liq. 225,175, 1993.
- 03 - GALLARDO, H., and FAVARIN, I., Liq. Cryst., 1993. (no prelo)
- 04 - CAI, R., and SAMULSKI, E.T., Liq. Cryst. 5, 617, 1991.
- 05 - LUCKHURST, G.R., GRAY, G.W. The Molecular Physics crystals,
New York: Academic Press, 1979.
- 06 - VERTOGEN. G., DE JEU, G.H. Thermotropic Liquid crystals,
Fundamentals. Springer - Verlag, Berlin, 1988.
- 07 - CHANDRASEKHAR, S. Liquid Crystals. Raman Research Institute,
Bangalore, 1973.
- 08 - KERKER, H. and HATZ, R. Handbook of Liquid Crystals.
Verlag Chemie, Florida, 1980.
- 09 - DEMUS, D., RICHTER, L. Textures of Liquid Crystals. Verlag
Chemie, New York. 1978.
- 10 - PRIESTLEY, E. B. Introduction to Liquid Crystal, Plenum, New
York, 1979.
- 11 - TINH, N. H., DESTRADE, C. Enantiotropic Tetramorphism NS_A NS_A
in the series of 4 - Cyanobenzoyloxy - 4' - Alkyl (or
alcoxy) Benzoyloxy - p - Phenileno. Nouveau Journal de

Chimie. v. 5, n. 5/6, p. 337-342, 1981.

- 12 - GRAY, G. W. Molecular Structure and The Properties of Liquid Crystals. New York, Academic Press, 1962.
- 13 - DEMUS, D., Liquid Crystals, Vol. 5, No 1, 75-110, 1989.
- 14 - WEISSFLOG, W., and DEMUS, D., Liq. Crystals, 3, 275, 1988.
- 15 - RONDESTUEDT Jr., C. S. Arylation of Unsaturated Compounds by Diazonium Salts. Org. Reactions., v. 11, p. 189 - 223, 1975.
- 16 - KOELSCH, C. F., BOEKELHEIDE, V. The Coupling at α , β - Unsaturated Compounds With Diazonium Salts. J. Am Chem. Soc., v. 66, p. 412 - 414, 1944.
- 17 - MÜLLER, E. ÜBER die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Ungesättigte Aliphatische Verbindungen. Angew Chem., v. 61, p. 179 - 183, 1949.
- 18 - ACHESON, R. M. An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds, Interscience Publishers, 2. ed. 1967.
- 19 - GESNER G.HAWLEY. Dicionário de química y Productos Químicos. Ed. Omega S.A.
- 20 - CAMPAIGNE, E. ARCHER, W. L. The use of Dimethylformamide as a Formylation Reagent. J. Am Chem. Soc. v. 75, p. 989 - 991, 1953.
- † 21 - VOGEL, A. J. Química Orgânica Qualitativa. 2^a ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico.
- ↓ 22 - VOGEL, A. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 4 ed, New York.
- 23 - CRIWELL, T. R. KLANDERMAN, B. H. Alkyl Carbonato Terminally Substituted Anils. Mol. Cryst Liq. Cryst. , v. 22, p. 211

- 238, 1973.
- 24 - SILVERSTEIN, R. M. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Ed. Guanabara, 3^a ed. 1987.
- 25 - TORRES, M. D. A. Síntese de 1 - aril - 2 - aminopropanos com possível atividade simpatomimético. Diss (M. Sc.) Curso de Pós-Graduação em química, UFSC, 1990.
- 26 - DEMUS, D. ZASCHKKE, Horst. Flüssige Kristalle in Tablem. Leipzig: Dent. Verlag grunds Toffind, 1974
- 27 - FERGUSON, L. N. The Synthesis of Aromatic Aldehydes. Chem. Rev., v. 38, p. 230, 1946.
- 28 - TRUCE, W. E. The Gattermann Syntesis of Aldehydes. Org. Reat. v. 9, p. 37 - 72, 1975.
- 29 - FINAR, I. L. Organic Chemistry. 6. ed., New York, Longman Scientific e Technical, 1973, v. 1.
- 30 - MARCH, J. Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mechanisms and Structure. New York. Mc. Graw - Hill, 1968.
- 31 - SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica. Livros Técnicos e Científicos. Editora S. A. Rio de Janeiro 1982.
- 32 - NASCIMENTO. M. G. Estudo cinético e efeitos de substituintes nas reações de bases de Schiff aromáticas com semicarbazidas e outros nucleófilos. (Tese de Doutorado). Curso de Pós-Graduação em Campinas, UNICAMP, 1982.
- 33 - BRESLOW, Ronald.: Mecanismo de reações orgânicas. 2^a ed. São Paulo: EDART, 1968.
- 34 - AUGUSTINE, ROBERT L. Reduction, Techniques and Applications in Organic Synthesis. New York.
- 35 - SACKMANN, H., DEMUS, D. The Problems of Polymorfism in the Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 21, p. 239 -

273, 1973.

- 36 - MENAUGHTON, J. L., MORTIMER, C. T. Differential Scanning Calorimetry. The Perkin - Elmer Corporation, Nor Wall, U. S. A, 1975.
- 37 - LIU, CHU - TSIN. Molecular Structure and Phase Transition of Thermotropic Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 74, p. 25 - 37, 1981.
- 38 - MARZOTKO, D., DEMUS D. Calorimetric Investigation of Liquid Crystals, n. 1 p. 189 - 213, 1975.
- 39 - 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, 1990.