

LEILA MAURMANN

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS
TERMOTRÓPICOS DERIVADOS DA
FENILPIPERAZINA**

Dissertação submetida à Universidade Federal de
Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre
em Química.

Orientador: Prof. Dr. HUGO GALLARDO

FLORIANÓPOLIS
2001



03413011

LEILA MAURMANN

**SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS DERIVADOS DA
FENILPIPERAZINA**

Esta Dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e
membros da Banca Examinadora.

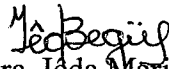


Prof. Dr. Hugo Gallardo
Orientador

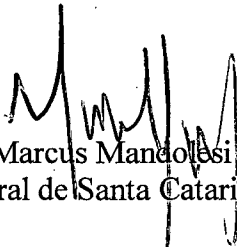
Banca Examinadora:



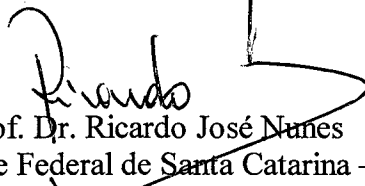
Prof. Dr. Hugo Gallardo
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC



Prof. Dra. Ieda Maria Begnini
Universidade Regional de Blumenau – FURB



Prof. Dr. Marcus Mandolési Sá
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC



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

Florianópolis, 08 março de 2001.

A vida é cheia de possibilidades que nos desafiam no dia a dia. É através desses momentos especiais que aprendemos a mudar; crescer e descobrir a dádiva preciosa que é existir.

Autor Desconhecido.

**Aos meus pais, Armando e Vânia,
pelo carinho e incentivo.**

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Hugo Gallardo, orientador deste trabalho, por todos ensinamentos e estímulo, e acima de tudo pela paciência.

Ao Professor Ted Taylor pela valiosa contribuição nos experimentos ópticos e DSC.

Aos colegas de laboratório: Rachel F. Magnago, Fernando Ely, Fernando Molin e Denise Pacheco, pelo apoio e amizade.

Aos Professores Iêda, Marcus e Ricardo por aceitarem o convite para compor a banca.

Aos professores, funcionários e alunos do Departamento de Química da UFSC por toda colaboração e companheirismo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Armando e Vânia, irmãos, Julia, André e Cesar, cunhados Daniel e Ellen e sobrinho, Gustavo, por participarem de todos os momentos.

A Deus pela vida, pela presença em todas as horas; e acima de tudo por todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste sonho.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| LISTA DE FIGURAS..... | viii |
| LISTA DE ESQUEMAS..... | x |
| LISTA DE TABELAS..... | x |
| RESUMO..... | xi |
| ABSTRACT..... | xii |
| I – INTRODUÇÃO..... | 13 |
| II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 14 |
| II. 1. CRISTAIS LÍQUIDOS..... | 14 |
| II. 1.1. Descoberta, Definição e Classificação..... | 14 |
| II. 2. CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS..... | 14 |
| II. 2. 1. Classificação das Mesofases..... | 15 |
| II. 2. 2. Propriedades Ópticas..... | 20 |
| II. 2. 3. Transições de Fase..... | 21 |
| II. 2. 4. Entalpia e Entropia de Transição..... | 23 |
| II. 2. 5. Constituição Química de Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos..... | 23 |
| II. 3. APLICAÇÕES..... | 25 |
| II. 4. PIPERAZINA..... | 25 |
| II. 3. REAÇÕES QUÍMICAS..... | 27 |
| II. 3. 1. Acoplamento de Sonogashira..... | 27 |
| II. 3. 2. Reação de Wittig..... | 29 |
| III - OBJETIVOS..... | 32 |
| IV - JUSTIFICATIVA..... | 33 |
| V - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 34 |
| V. 1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO..... | 34 |
| V. 1. 1. Síntese do Intermediário 5 | 34 |
| <i>p</i> -[(<i>N</i> -carboxietilpiperazinil)fenil]propargil aldeído | |
| V. 1. 2. Síntese da Série Homóloga de Bases de Schiff 6a, b, c, d | 39 |
| 1-[4-(<i>N</i> -carboxietilpiperazinil)fenil]-3-(4- <i>n</i> -alcoxifenil)-(1-propargil-3-imino) | |

| | |
|---|----|
| V. 1. 3. Síntese da Série Homóloga de Eninos 7a, b | 42 |
| <i>1-[4-(N-carboxietilpiperazinil)fenil]-4-(4-trans-p-n-alcoxifenil)but-3-en-1-ino</i> | |
| V. 1. 4. Síntese do Intermediário 5A | 47 |
| <i>p-[N-decilpiperazinil)fenil]propargil aldeído</i> | |
| V. 2. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS | |
| E COMPORTAMENTO MESOMÓRFICO | 50 |
| V. 2. 1. Série Homóloga de Bases de Schiff 6a, b, c, d | 51 |
| <i>1-[4-(N-carboxietilpiperazinil)fenil]-3-(4-n-alcoxifenil)-(1-propargil-3-imino)</i> | |
| V. 2. 2. Série Homóloga de Eninos 7a, b | 57 |
| <i>1-[4-(N-carboxietilpiperazinil)fenil]-4-(4-trans-p-n-alcoxifenil)but-3-en-1-ino</i> | |
| V. 2. 3. Intermediários 4A e 5A | 60 |
| <i>álcool p-[N-decilpiperazinil)fenil]propargil e</i> | |
| <i>p-[N-decilpiperazinil)fenil]propargil aldeído</i> | |
| VI – CONCLUSÕES | 63 |
| VII - PARTE EXPERIMENTAL | 65 |
| VII. 1. INSTRUMENTAÇÃO | 65 |
| VII. 2. REAGENTES | 66 |
| VII. 3. SÍNTESES | 66 |
| VII. 3. 1. Síntese do Intermediário 5 | 66 |
| <i>p-[N-carboxietilpiperazinil)fenil]propargil aldeído</i> | |
| VII. 3. 2. Síntese da Série Homóloga de Bases de Schiff 6a, b, c, d | 69 |
| <i>1-[4-(N-carboxietilpiperazinil)fenil]-3-(4-n-alcoxifenil)-(1-propargil-3-imino)</i> | |
| VII. 3. 3. Síntese da Série Homóloga de Eninos 7a, b | 72 |
| <i>1-[4-(N-carboxietilpiperazinil)fenil]-4-(4-trans-p-n-alcoxifenil)but-3-en-1-ino.</i> | |
| VII. 3. 4. Síntese do Intermediário 5A | 76 |
| <i>p-[N-decilpiperazinil)fenil]propargil aldeído</i> | |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 79 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Representação esquemática das moléculas no estado sólido, cristal líquido e líquido isotrópico..... | 15 |
| Figura 2. Estrutura geométrica de um cristal líquido termotrópico calamítico..... | 16 |
| Figura 3. Estrutura geométrica de um cristal líquido termotrópico discótico..... | 16 |
| Figura 4. Alinhamento molecular nemático de cristais líquidos..... | 18 |
| Figura 5. Alinhamento molecular esmétrico dos cristais líquidos (a) esmétrico A; (b) esmétrico C..... | 19 |
| Figura 6. Estrutura esmétrica B hexagonal..... | 19 |
| Figura 7. Célula ortorrômbica esmétrica E..... | 20 |
| Figura 8. Esquema de um cristal líquido calamítico..... | 24 |
| Figura 9. Conformações da piperazina <i>N,N'</i> -dissubstituída..... | 26 |
| Figura 10. Oxafosfetanos propostos para ilídeos não-estabilizados e estabilizados..... | 31 |
| Figura 11. Espectro de RMN de hidrogênio do composto 5 em CDCl ₃ | 37 |
| Figura 12. Espectro de RMN de carbono do composto 5 em CDCl ₃ | 38 |
| Figura 13. Espectro de RMN de hidrogênio do composto 6 em CDCl ₃ | 40 |
| Figura 14. Espectro de RMN de carbono do composto 6 em CDCl ₃ | 41 |
| Figura 15. Espectro de RMN de hidrogênio do composto 7 em CDCl ₃ | 45 |
| Figura 16. Espectro de RMN de carbono do composto 7 em CDCl ₃ | 46 |
| Figura 17. Espectro de RMN de hidrogênio do composto 5A em CDCl ₃ | 49 |
| Figura 18. Formação da mesofase esmétrica A (bastonetes) do 1-[4-(<i>N</i> -carboxietilpiperazinil)fenil]-3-(4- <i>n</i> -nonoxifenil)-(1-propargil-3-imino) na temperatura de 180,0 °C. Aumento de 66x..... | 53 |
| Figura 19. Textura focal-cônica da mesofase esmétrica A do 1-[4-(<i>N</i> -carboxietilpiperazinil)fenil]-3-(4- <i>n</i> -nonoxifenil)-(1-propargil-3-imino) na temperatura de 127,5 °C. Aumento de 66x..... | 53 |
| Figura 20. Arranjo focal-cônico: (a) elipse no plano da folha e (b) cone de revolução..... | 54 |
| Figura 21. Seção de um cone de revolução..... | 54 |
| Figura 22. Curvas de DSC para os homólogos de bases de Schiff..... | 55 |
| Figura 23. Figura de interferência para compostos uniaxiais..... | 56 |

- Figura 24. Textura *schlieren* da mesofase nemática do
1-[4-(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]-4-(4-*trans-p-n*-heptiloxifenil)but-3-en-1-ino
na temperatura de 198,7 °C. Aumento de 66x.....59
- Figura 25. Transição nemático-esmético do
1-[4-(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]-4-(4-*trans-p-n*-heptiloxifenil)but-3-en-1-ino
na temperatura de 196,5 °C. Aumento de 66x.....59
- Figura 26. Textura focal-cônica da mesofase esmética A do
álcool *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargílico
na temperatura de 127,2 °C. Aumento de 132x.....62
- Figura 27. Textura focal-cônica quebrada da mesofase esmética C
álcool *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargílico
na temperatura de 122,9 °C. Aumento de 132x.....62

LISTA DE ESQUEMAS

| | |
|---|----|
| Esquema 1. Mecanismo para a reação de acoplamento cruzado catalisado por paládio..... | 27 |
| Esquema 2. Reação de Wittig na preparação de alcenos..... | 29 |
| Esquema 3. Mecanismo proposto para a reação de Wittig..... | 29 |
| Esquema 4. Reação de formação do ílideo de fósforo..... | 30 |
| Esquema 5. Rota sintética para a síntese do intermediário 5 | 34 |
| Esquema 6. Rota sintética para a síntese das bases de Schiff 6a, b, c, d | 39 |
| Esquema 7. Rota sintética para a síntese dos eninos 7a, b | 42 |
| Esquema 8. Rota sintética para a síntese dos sais de fosfônio 11a, b | 43 |
| Esquema 9. Mecanismo para a reação de redução com boroidreto de sódio..... | 44 |
| Esquema 10. Rota sintética para a síntese do composto 5A | 47 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Comportamento mesomórfico para a série homóloga de bases de Schiff..... | 51 |
| Tabela 2. Comportamento mesomórfico para a série homóloga de eninos..... | 57 |
| Tabela 3. Comportamento mesomórfico para os intermediários 4A e 5A | 60 |

RESUMO

Os cristais líquidos termotrópicos são de grande importância tecnológica. Diversas pesquisas estão voltadas para o desenvolvimento de compostos estáveis e de temperaturas de transição próxima da temperatura ambiente. Neste trabalho tem-se interesse na síntese de novas unidades precursoras de cristais líquidos termotrópicos que contenham as unidades fenilpiperazinas e/ou fenilacetilenos. Vários homólogos de uma série de bases de Schiff e de uma série de eninos foram sintetizados permitindo a comparação entre as suas propriedades mesogênicas e termodinâmicas. As bases de Schiff apresentaram comportamento mesomórfico esmetogênico, A e 1, e os eninos sintetizados, um dimorfismo esmético e/ou nemático. A metodologia sintética utilizada mostrou-se eficiente para a síntese dos intermediários desejados, *p*-[(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]propargil aldeído e *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargil aldeído. Pode-se constatar que os precursores são adequados para o desenvolvimento de mesomorfismo. Trabalhos futuros visam a utilização destes precursores na síntese de cristais líquidos termotrópicos que possuam temperaturas de fusão e de transição mais baixas para adequá-los à aplicações tecnológicas.

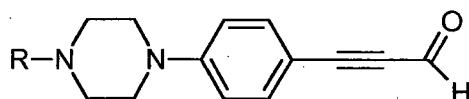
ABSTRACT

Thermotropic liquid crystals are of great technological importance. Much research is drawn to the development of stable compounds with transition temperatures close to room temperature. The interest of this work is on the synthesis of precursor units of thermotropic liquid crystals containing phenylpiperazine and/or phenylacetylenic units. Homologues of a Schiff base series and an enyne series have been synthesized allowing comparison of its mesomorphic and thermodynamic properties. Schiff bases showed smectogenic behavior, A and 1, and the enynes synthesized; a smectic dimorphism and/or nematic. The synthetic methodology used was efficient for the synthesis of the desired intermediates, *p*-[(*N*-carboxyethylpiperazinyl)phenyl]propargyl aldehyde and *p*-[(*N*-decylpiperazinyl)phenyl]-propargyl aldehyde. The precursors are adequate for the development of mesomorphism. Future work aims the use of these precursors on the synthesis of thermotropic liquid crystals that have melting and transition temperatures close to room temperature for application in technology.

I – INTRODUÇÃO

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Cristais Líquidos da Universidade Federal de Santa Catarina, envolvendo a síntese e caracterização de compostos com propriedades mesomórficas.

Intermediários do tipo



onde R = carboetoxi, alquil; são propostos para a geração de novos materiais líquido-cristalinos contendo unidades piperazina e fenilacetileno.

O interesse em grupos piperazina reside na sua vantagem sintética em relação a grupos cicloexano usados em cristais líquidos comerciais, onde uma separação dos isômeros *Z* e *E* deve ser realizada.

Grupos fenilacetileno são utilizados com frequência nos cristais líquidos atuais por sua contribuição à linearidade da molécula, característica essencial para a formação de mesofases.

A seção “Revisão Bibliográfica” apresenta as definições e classificações de cristais líquidos. O comportamento mesomórfico é descrito de forma geral, enfatizando-se os cristais líquidos termotrópicos. Uma revisão dos métodos de caracterização das transições de fase utilizados neste estudo; microscopia de luz polarizada e calorimetria diferencial de varredura também é apresentada. A subseção “Reações Químicas” apresenta uma breve introdução quanto às reações de maior destaque: acoplamento de Sonogashira e reação de Wittig.

Na seção “Resultados e Discussão” apresenta-se os resultados das sínteses e caracterizações dos intermediários obtidos, assim como uma descrição do procedimento sintético. Os resultados dos exames microscópicos e de calorimetria realizados para os compostos mesogênicos também são discutidos.

A “Parte Experimental” descreve todas as metodologias empregadas nas sínteses, bem como os dados das caracterizações dos intermediários.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1. CRISTAIS LÍQUIDOS

II. 1. 1. Descoberta, Definição e Classificação

Os primeiros trabalhos acerca de cristais líquidos datam de meados do século XIX. O botânico Friedrich Reinitzer, em 1888, estudando ésteres de colesterol observou que os cristais fundiam a 145,5 °C para um líquido turvo, continuando o aquecimento atingia-se uma nova temperatura de transição de 178,5 °C, onde o líquido tornava-se transparente. Em 1890, Otto Lehmann constatou um comportamento semelhante ao observar a fusão do oleato de amônio e o *p*-azoxianisol. As primeiras monografias a respeito da descoberta dos cristais líquidos, de Friedrich Reinitzer, Otto Lehmann, Daniel Vörländer, apresentam caráter predominantemente descritivo dos fenômenos observados⁽¹⁾.

A partir deste período, estudos teóricos permitiram o estabelecimento de algumas propriedades dos cristais líquidos. Tornou-se evidente que estes compostos se inseriam, juntamente com sólidos, líquidos e gases, como um novo estado da matéria.

Os cristais líquidos exibem propriedades intermediárias entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico, Figura 1. A característica dominante em um sólido cristalino é o arranjo ordenado, posicional e orientacional, das moléculas nas três dimensões. Em um líquido isotrópico as moléculas se encontram aleatoriamente dispersas na amostra, apresentando liberdade de movimento. Neste estado, o ordenamento posicional e orientacional desaparecem.

Nos cristais líquidos a ordem posicional é parcial ou totalmente perdida, enquanto que alguma ordem orientacional é mantida. A ordem presente pode ser caracterizada mediante difração de raio-X, da mesma forma que um sólido, e o grau de desordem é evidenciado pela fluidez, existente em líquidos.

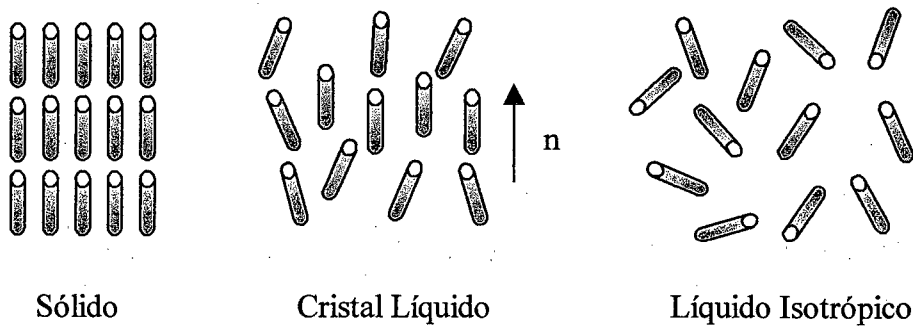


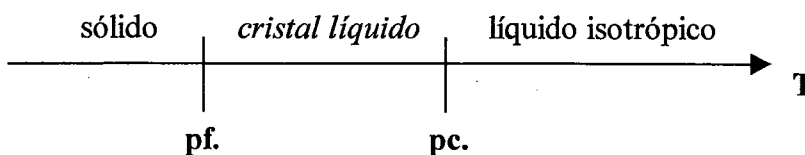
Figura 1. Representação esquemática das moléculas no estado sólido, cristal líquido e líquido isotrópico.

Os cristais líquidos são classificados de acordo com a forma pela qual as transições são observadas:

- **Termotrópicos** – a unidade geradora do mesomorfismo é a molécula. O comportamento mesomórfico é observado numa faixa de temperatura.
- **Liotrópicos** – a unidade geradora de mesomorfismo é a micela obtida da agregação de moléculas de surfactantes. As mesofases são observadas pela variação da concentração e/ou temperatura.

II. 2. CRITAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

A observação do mesomorfismo nos cristais líquidos termotrópicos ocorre mediante o processo de fusão do sólido cristalino, ou mesmo do resfriamento do líquido isotrópico. Quando um composto mesomórfico é aquecido o sólido passa para um líquido turvo no *ponto de fusão*. Continuando-se o aquecimento, observa-se que uma nova transição ocorre, onde o líquido turvo passa a ser transparente, este é denominado *ponto de clareamento* ^(2,3).



A temperatura de clareamento é observada quando se deseja comparar a estabilidade de compostos mesomórficos. A *faixa de existência* da mesofase obviamente depende também do ponto de fusão; e a diferença entre os pontos de fusão e de clareamento fornece a *faixa de estabilidade* da mesofase.

Os cristais líquidos termotrópicos podem apresentar diversos tipos de estruturas, no entanto uma característica em comum a todas as moléculas é a anisotropia geométrica, onde um dos eixos moleculares é maior que os demais. Assim, os cristais líquidos termotrópicos podem ser classificados pela forma das moléculas:

- **calamíticos** – moléculas na forma de bastão, onde uma fração do seu comprimento é rígida, apresentando uma forma alongada (Figura 2).

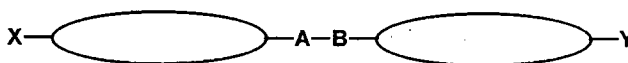


Figura 2. Estrutura geométrica de um cristal líquido termotrópico calamítico.

- **discóticos** – moléculas na forma de disco, a rigidez da parte central das moléculas é essencial (Figura 3).

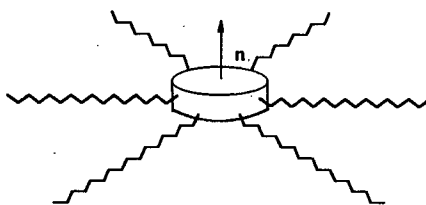


Figura 3. Estrutura geométrica de um cristal líquido termotrópico discótico.

II. 2. 1. Classificação das Mesofases

A característica mais fundamental dos cristais líquidos é a presença de ordem orientacional de longo alcance enquanto que a ordem posicional é limitada ou ausente ⁽²⁾. As

transições de mesofases correspondem à perda de alguma simetria e podem ser descritas em termos de um parâmetro de ordem. Na caracterização da ordem orientacional deve-se considerar a direção local preferida $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ e a quantidade de ordem, isto é, a distribuição dos eixos moleculares em torno de \mathbf{n} .

O parâmetro de ordem (S) representa a extensão para a qual a configuração das moléculas na fase menos simétrica difere da mais simétrica, fornecendo uma medida da ordem orientacional de longo alcance ⁽³⁾. A expressão de S é:

$$S = \langle \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \rangle$$

Onde θ é o ângulo formado entre o eixo molecular e o eixo diretor \mathbf{n} . O valor S é um escalar e mede o alinhamento dos eixos moleculares.

Quanto menor a flutuação do eixo molecular da direção de orientação do eixo diretor, mais próxima é a magnitude de S a uma unidade. Em um cristal líquido perfeitamente alinhado, como em outro material cristalino, $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$ e $S = 1$, por outro lado, num sistema perfeitamente aleatório, como líquido ordinário ou a fase isotrópica de um cristal líquido, $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ e $S = 0$.

A partir de estudos ópticos realizados com compostos líquido-cristalinos, Georges Friedel foi capaz de distinguir diferentes tipos de mesofases ⁽⁴⁾. Moléculas calamíticas apresentam de modo geral, mesofases nemáticas e esmécticas.

- Mesofases calamíticas aquirais

Mesofase nemática

A mesofase nemática de moléculas calamíticas (Figura 4) é a mais simples das mesofases apresentada por cristais líquidos.

As principais características da mesofase nemática são ⁽⁵⁾:

- na média, moléculas estão alinhadas com seus eixos paralelos entre si, numa direção preferencial \mathbf{n} ;
- não há correlação de longo alcance entre os centros de massa das moléculas, isto é, possuem três graus de liberdade translacional, e são distribuídas aleatoriamente.

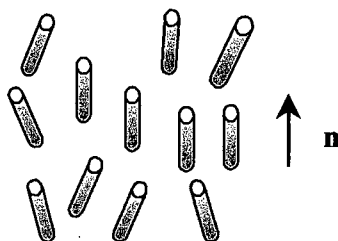


Figura 4. Alinhamento molecular nemático de cristais líquidos ⁽⁶⁾.

Mesofase esmética

Nas mesofases esméticas há ordem posicional em pelo menos uma dimensão. Os centros das moléculas estão, na média, arranjados em planos equidistantes. As atrações entre as camadas são fracas comparadas com as forças laterais entre as moléculas, as camadas são capazes de deslizar umas sobre as outras. Isto confere uma certa fluidez ao sistema com viscosidade maior que as mesofases nemáticas.

Existem muitos tipos de mesofases esméticas, indicadas por S_A , S_B , ... S_I . Elas diferem na orientação da direção preferencial das moléculas com relação a normal da camada (fases esméticas ortogonais ou inclinadas) e na organização dos centros das moléculas dentro das camadas. Mesofases esméticas ortogonais são *uniaxiais*, isto é, existe apenas uma direção em que todas as ondas de luz de uma determinada frequência se propagam com a mesma velocidade. Esta direção é denominada eixo óptico e é paralela ao eixo cristalográfico. No entanto, quando a direção preferencial das moléculas é inclinada com respeito a normal da camada existe uma correlação de longo alcance da direção de inclinação das várias camadas, e a mesofase esmética torna-se *biaxial*, a velocidade da luz é igual em duas direções diferentes.

A mesofase *esmética A* (S_A) é a mais simples das mesofases esméticas. A média dos eixos moleculares é normal a camada, Figura 5(a). Em cada camada os centros de massa das moléculas estão aleatoriamente distribuídos.

A mesofase *esmética C* (S_C) apresenta biaxialidade óptica. Numa camada o diretor n está inclinado com relação a normal da camada, Figura 5(b).

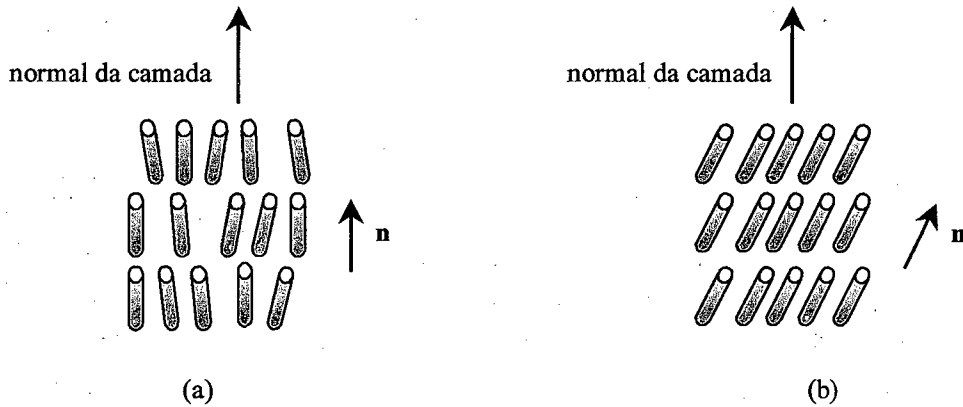


Figura 5. Alinhamento molecular esmétrico dos cristais líquidos: (a) esmétrico A; (b) esmétrico C ⁽⁶⁾.

As mesofases esmétricas de maior ordem S_L (ou S_B cristal), S_J , S_G , S_K , S_H possuem ordem de longo alcance tridimensional e são também conhecidas como cristais esmétricos. Na mesofase *esmétrica B* (S_B), por exemplo, as moléculas estão arranjadas em camadas, com os eixos moleculares perpendiculares ao plano da camada e, nas camadas, os centros de gravidade das moléculas estão arranjados num empacotamento hexagonal de face centrada (Figura 6). As moléculas podem girar em torno de seus eixos e a estrutura, neste caso, é opticamente uniaxial.

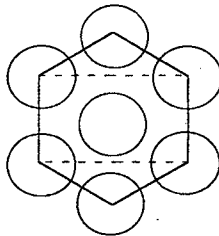


Figura 6. Estrutura esmétrica B hexagonal.

A mesofase *esmétrica E*, S_E , apresenta uma estrutura em camadas numa célula ortorrômbica, Figura 7. Em cada camada as moléculas estão arranjadas numa ordem bidimensional de longo alcance estando ortogonais aos planos das camadas.

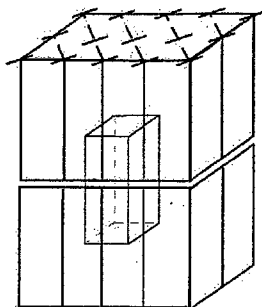


Figura 7. Célula ortorrômbica esmética E ⁽⁷⁾.

- Mesofases calamíticas quirais

Se as moléculas de cristais líquidos são quirais, sem inversão de simetria, então mesofases quirais são observadas. Devido à estrutura helicoidal as fases possuem propriedades ópticas especiais tornando estes compostos líquido-cristalinos úteis em aplicações práticas. Exibem propriedades como polarização espontânea e piezoelectricidade e são conhecidas como cristais líquidos ferroelétricos.

O objetivo deste estudo não envolve moléculas quirais e, portanto uma descrição mais detalhada das propriedades e comportamentos destes compostos é desnecessária, podendo-se recorrer à literatura ^(3, 4, 5).

II. 2. 2. Propriedades Ópticas ^(5, 7)

Os primeiros estudos nas propriedades ópticas dos cristais líquidos foram realizados por Georges Friedel ⁽²⁾. Utilizando um microscópio de luz polarizada foi capaz de distinguir os diferentes tipos de mesofases e em suas observações verificou um padrão característico, ou textura, nos cristais líquidos. O conhecimento atual dos cristais líquidos está em grande parte baseado nos estudos e observações de Friedel.

Nos cristais líquidos anisotrópicos as propriedades não são iguais nos eixos coordenados (x, y, z). Por meio de um microscópio polarizador observa-se uma das propriedades ópticas mais surpreendentes dos cristais líquidos – a *birrefringência*; manifestação visível da ordem de longo alcance.

Quando a luz comum, vibrando em todas as direções, atinge a superfície do material birrefringente, se quebra em dois componentes polarizados que vibram em ângulos retos entre

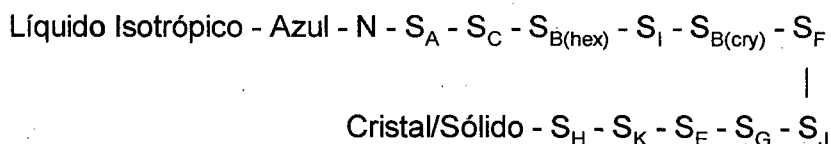
si e viajam a diferentes velocidades. Estes componentes têm diferentes ângulos de refração e são paralelos.

Os cristais líquidos permitem uma maior absorção de um componente de luz polarizada em relação a outro. Este *dicroísmo* é mais interessante em estruturas colestérica-nemáticas.

As fases esmétricas ferroelétricas C^* (S_C^*) exibem *atividade óptica* como resultado de sua quiralidade ⁽⁷⁾.

II. 2. 3. Transições de Fase

As transições de fase são caracterizadas por mudanças bruscas, descontinuidades e por fortes flutuações. São fenômenos intimamente relacionados com as interações entre os constituintes do sistema – as moléculas. Os exemplos mais comuns de transição de fase envolvem a transformação de uma fase mais ordenada para uma fase relativamente desordenada, ou vice-versa. Se um mesógeno apresenta todas as mesofases espera-se que apareçam de acordo com a seguinte regra seqüencial:



A partir do resfriamento do *líquido isotrópico*, surgem as mesofases *nemáticas*, em seguida as mesofases *esmétricas ordenadas*; as mesofases *esmétricas com ordenamento hexagonal*; as mesofases *esmétricas com ordenamento "em espinhas"* (herring-bone) e finalmente surge a *fase cristalina*. Nenhum composto conhecido atualmente apresenta a seqüência completa. A maior parte dos materiais exhibe somente uma pequena fração destas diferentes mesofases ^(5, 8).

As transições de fase podem ser observadas por *microscopia óptica de luz polarizada* e *calorimetria diferencial de varredura*. Estas técnicas podem ser usadas de forma complementar para determinação do tipo de mesofase exibido pelo material.

As propriedades ópticas podem ser observadas e caracterizadas mediante exame por *microscopia de luz polarizada*.

Observações *ortoscópicas* envolvem o exame do material líquido-cristalino com luz paralela entre polaróides cruzados. Estas observações revelam o caráter óptico na direção paralela ao eixo do microscópio. Permite a distinção entre substâncias isotrópicas e anisotrópicas e a determinação da birrefringência a partir de cores de interferência ⁽⁹⁾.

As temperaturas de transição podem ser determinadas através de um microscópio de luz polarizada, equipado com uma placa de aquecimento, na qual é inserida uma pequena quantidade de amostra entre uma lâmina e uma placa de vidro. Geralmente ocorrem mudanças de texturas entre as transições de fase, assim é também possível determinar o tipo de mesofase, pela textura observada através dos polarizadores cruzados.

As observações *conoscópicas* fornecem informações importantes passando-se um feixe de luz convergente através do material. Examinando-se assim seu caráter óptico em várias direções ao mesmo tempo, revelando o caráter uniaxial ou biaxial do material através das figuras de interferência resultantes ⁽⁹⁾.

Os métodos calorimétricos modernos, como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise térmica diferencial (DTA) são ferramentas úteis para o estudo de sistemas mesomórficos. Temperaturas de transição também podem ser determinadas, bem como outros dados termodinâmicos.

A calorimetria diferencial de varredura envolve a comparação da amostra com uma referência inerte durante um programa de aquecimento ou resfriamento dinâmico. Dois fornos, um contendo a amostra e o outro a referência, são aquecidos separadamente ⁽⁴⁾. Quando a amostra funde, energia deve ser fornecida para garantir que a temperatura dos dois fornos permaneça igual. Esta energia é medida e o registrador revela um pico.

Os gráficos de DSC são termogramas da taxa diferencial de aquecimento (ou resfriamento) versus temperatura. A área sob o pico é diretamente proporcional ao calor absorvido ou liberado pela reação. Sendo assim, uma pré-calibração é realizada com uma amostra cuja entalpia de transição seja conhecida, pode-se então calcular a entalpia de transição da amostra.

O DSC revela a presença da transição de fase e as temperaturas de transição, uma identificação mais precisa do tipo de mesofase não pode ser realizada.

II. 2. 4. Entalpia e Entropia de Transição

As entalpias e entropias entre o estado sólido e o estado cristal líquido e entre as diferentes mesofases líquido-cristalinas são relacionadas com o grau de ordem interna do sistema. A mudança de entalpia e de entropia não permite identificar a mesofase associada com a transição, mas a magnitude destas propriedades é proporcional a mudança de ordem envolvida. Foi observado que calores de transição para transições nemático-isotrópico e esmétrico-isotrópico são consideravelmente menores que os calores envolvidos na fusão, sólido-mesofase ⁽⁵⁾. Isto pode ser justificado pela mudança estrutural mais drástica na fusão, envolvendo uma energia mais elevada em comparação com as transições de mesofase, onde as mudanças estruturais são mais sutis.

A transição sólido cristalino e fase líquido cristalina ou fase líquido isotrópico envolve entalpias de 30 – 50 kJ/mol aproximadamente. Já as transições entre as mesofases esmétricas e transições esmétricas-líquido isotrópico estão associadas com entalpias de 4 – 6 kJ/mol. As transições nemático-líquido isotrópico possuem entalpias ainda menores, 1 – 2 kJ/mol, devido ao menor ordenamento da mesofase nemática, e conseqüentemente semelhança com o líquido isotrópico, onde menos energia é requerida para a transição ⁽⁴⁾.

II. 2. 5. Constituição Química de Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Os compostos líquido cristalinos termotrópicos apresentam uma constituição química variada, no entanto algumas características comuns são necessárias para o surgimento das propriedades mesomórficas:

- anisotropia geométrica;
- grupos de átomos que possuam um momento dipolar permanente associado;
- elevada polarizabilidade.

A anisotropia geométrica é um requerimento estrutural necessário para a apresentação de mesomorfismo, mas não é suficiente ⁽²⁾. A natureza das forças e o tipo de atrações intermoleculares também devem ser considerados. Um sistema potencialmente favorável à apresentação de mesomorfismo deve apresentar grupos de átomos com momentos de dipolo

permanente, e a molécula em si deve ser altamente polarizável. Estes fatores operam para manter um arranjo entre as moléculas.

Um esquema da estrutura de um cristal líquido calamítico é apresentado na Figura 8.

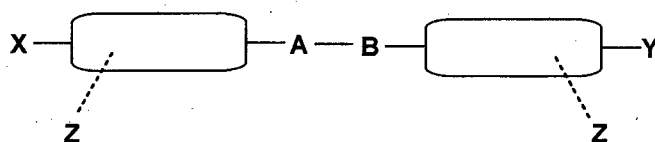


Figura 8. Esquema de um cristal líquido calamítico.

Nesta estrutura esquemática pode-se distinguir diversas partes:

- grupos rígidos, anéis aromáticos, heteroaromáticos, cíclicos ou heterocíclicos;
- grupos ponte, **A** e **B**, conectando os anéis;
- grupos terminais, **X** e **Y**, geralmente posicionados no eixo molecular.
- grupos laterais, **Z**, conferem novas propriedades à molécula a partir do momento dipolar associado.

Os grupos rígidos são altamente polarizáveis e determinam a estrutura em bastão. Estudos realizados em mesógenos com grupos heterocíclicos sugerem que o efeito dominante do heteroátomo é produzir mudanças nas interações conjugativas da molécula, afetando a polarizabilidade e dipolaridade^(4, 10).

A conexão entre os núcleos rígidos, **A** e **B**, geralmente contém ligações múltiplas onde a rotação livre está restrita, conservando a rigidez e a linearidade da molécula. Podem ser lineares (tolanos), angulares com configuração paralela (azometinas, compostos azo, ésteres de ácidos carboxílicos) e angulares sem configuração paralela (hidrazonas, diestiril cetonas). Os grupos angulares com configuração paralela são os mais utilizados em cristais líquidos⁽⁴⁾.

Os grupos terminais flexíveis, **X** e **Y**, podem ser cadeias alifáticas, como alquil, alcoxi, ou grupos compactos, como nitro, ciano, ou halogênios (bromo, cloro).

Grupos laterais, **Z**, metila, nitro, ciano, halogênios são freqüentemente usados, de modo que não devem prejudicar a anisotropia do sistema.

II. 3. APLICAÇÕES

Os cristais líquidos apresentam diversas aplicações tecnológicas. Atualmente diversos produtos apresentam mostradores líquido cristalinos, como telefones celulares, computadores, relógios, agendas eletrônicas, etc ⁽¹¹⁾. Cristais líquidos nemáticos são empregados em mostradores devido a sua rápida resposta a um campo elétrico ⁽¹²⁾.

Cristais líquidos usados como sensores de temperatura são bastante precisos. Termômetros orais estão comercialmente disponíveis. Os cristais líquidos colestéricos-nemáticos têm sido usados na medicina; em termografia cutânea, ginecologia, neurologia, oncologia, pediatria e cirurgia ⁽¹³⁾.

Compostos mesogênicos têm sido gerados a partir de interações entre unidades moleculares que por si não apresentam comportamento mesomórfico ^(14, 15), num processo estudado pela química supramolecular. Supermoléculas mesomórficas são formadas via reconhecimento molecular direcionado dos componentes complementares. Assim uma nova geração de mesofases supramoleculares e polímeros líquido cristalinos têm sido observados ⁽¹⁴⁾.

Mesofases nemáticas e esmétricas foram obtidas de compostos calamíticos apresentando um éter de coroa num dos terminais do núcleo rígido ⁽¹⁶⁾. Éteres de coroa são conhecidos por sua habilidade de formar complexos com cátions metálicos alcalinos, e a possibilidade de combinar esta propriedade com arranjos supramoleculares fornecidos por cristais líquidos têm sido investigada.

II. 4. PIPERAZINA

A piperazina foi sintetizada em 1953 por Clöz através do aquecimento de dibrometo de etileno com amônia aquosa em um tubo selado. Um grande número de piperazinas *N,N'*-dissubstituídas apresentam propriedades farmacológicas. Piperazina e 2,5-dimetilpiperazina têm sido usadas como antireumáticas, e derivados de *N*-carboxipiperazina são úteis no tratamento de filariose ⁽¹⁷⁾.

A fenilpiperazina tem sido empregada como núcleo de cristais líquidos antiferroelétricos, levando a compostos de potencial aplicação em mostradores ⁽¹⁸⁾.

A piperazina constitui-se num anel saturado de seis membros com dois nitrogênios nas posições 1,4. As conformações preferíveis da piperazina N,N' -dissubstituída foram postuladas por M. Aroney⁽¹⁹⁾.

De acordo com estudos realizados por K. Kinashi et al.⁽²⁰⁾ as estruturas A_1 e B_1 , Figura 9, são as conformações preferíveis para a piperazina N,N' -dissubstituída. A conformação de A_1 é uma cadeira dissubstituída equatorial-equatorial, e B_1 é um barco dissubstituído axial-equatorial.

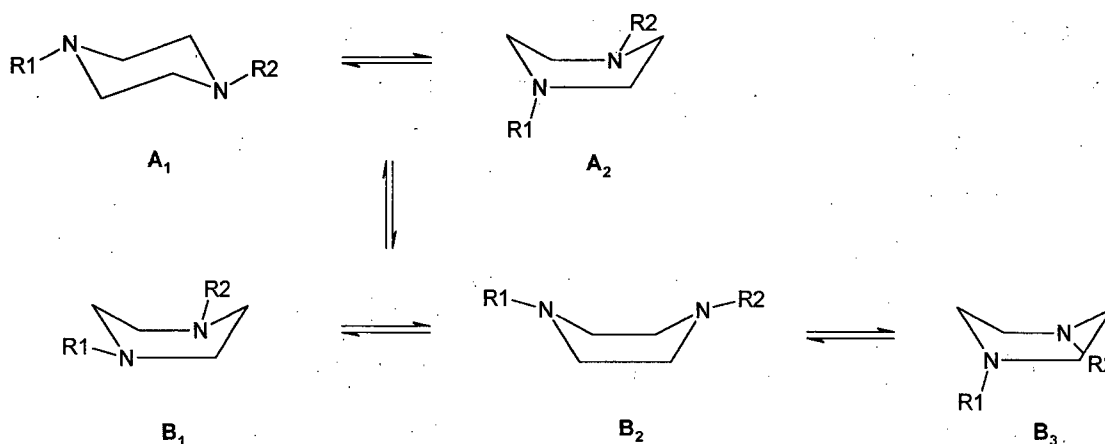


Figura 9. Conformações da piperazina N,N' -dissubstituída.

O confômero B_1 é predominante e a contribuição das formas A_2 , B_2 e B_3 é pequena. Estas deduções foram tiradas a partir de espectros de RMN obtidos para compostos de piperazina N,N' -dissubstituídas. O equilíbrio lateral é muito rápido e, portanto, não há distinção dos sinais dos respectivos isômeros em um RMN convencional. Por outro lado, o equilíbrio vertical é comparativamente lento, e o sinal dos isômeros (A_1 e B_1) é detectado pelo RMN⁽²⁰⁾.

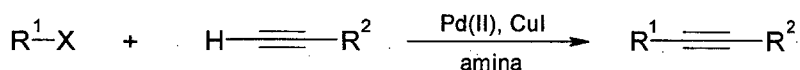
Compostos do tipo alquilfenilpiperazina não apresentam comportamento mesomórfico, provavelmente pela variação de conformação. No entanto, compostos alcóxifenilpiperazina apresentam mesomorfismo, e somente a conformação linear A_1 é apropriada para a estabilidade da mesofase. O par de elétrons dos nitrogênios no confômero A_1 , para fora do plano do anel piperazina, espera-se que aumente a interação lateral entre as moléculas adjacentes⁽²⁰⁾, favorecendo o surgimento de mesomorfismo.

II. 3. REAÇÕES QUÍMICAS

Os cristais líquidos desejados foram obtidos empregando-se várias etapas de reações. Dentre estas duas merecem destaque: o acoplamento de Sonogashira e a reação de Wittig.

II. 3. 1. Acoplamento de Sonogashira

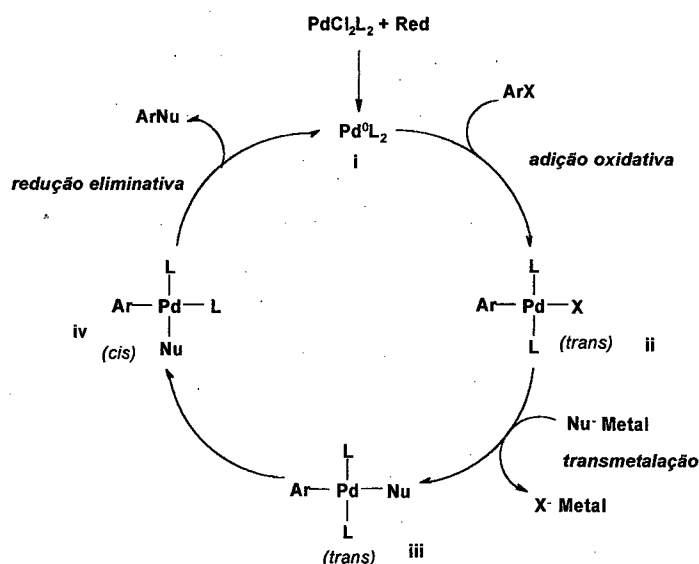
O uso de quantidade catalítica de dicloreto de bis(trifenilfosfina)paládio-iodeto de cobre em dietilamina é empregado na reação de acoplamento de alcinos terminais com haletos de arila ou alcenilas ⁽²¹⁻²³⁾.



R¹ = aril, alcenil
X = Br, I

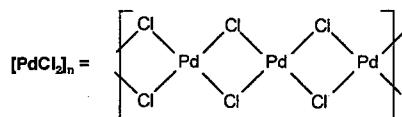
Esta reação foi proposta primeiramente por Sonogashira em 1975 ⁽²²⁾, e constitui-se num dos métodos mais diretos na preparação de aril-alcinos e eninos conjugados ⁽²⁴⁾.

De modo geral, acoplamentos cruzados catalisados por paládio envolvem uma seqüência de etapas, a partir do Pd (0): adição oxidativa, transmetalção, rearranjo *trans-cis*, eliminação redutiva. O mecanismo não é totalmente conhecido, no entanto, um ciclo catalítico foi proposto na literatura ⁽²¹⁻²⁴⁾, conforme Esquema 1.



Esquema 1. Mecanismo para a reação de acoplamento cruzado catalisado por paládio ⁽²³⁾.

O material de partida mais comum para complexos de paládio é o $[\text{PdCl}_2]_n$, um oligômero insolúvel na maioria dos solventes orgânicos.



A estrutura deste oligômero pode ser facilmente quebrada por ligantes doadores, resultando em complexos monoméricos – PdCl_2L_2 , estáveis ao ar e solúveis na maioria dos solventes orgânicos. Complexos de paládio (II) são eletrofílicos e tendem a reagir com compostos orgânicos ricos em elétrons, particularmente olefinas e arêns.

O complexo $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ é raramente usado como catalisador, sendo frequentemente usado como precursor de Pd(0) para o qual é facilmente reduzido. Nos complexos de Pd (0) que se observam as propriedades catalíticas. Estes complexos ricos em elétrons são fortemente nucleofílicos e são empregados para catalisar reações que envolvem haletos orgânicos, acetatos e triflatos ⁽²⁴⁾.

A redução *in situ* do complexo $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ leva ao complexo de $\text{Pd}^0 (\text{PPh}_3)_2$ (i), Esquema 1. Este reage com o haleto orgânico, neste caso iodeto, formando o complexo σ -alquil paládio (II) (ii). Esta etapa é conhecida como adição oxidativa, pois o metal é oxidado de Pd(0) para Pd(II) e o “agente oxidante”, RX, se adiciona ao metal.

Para a maioria dos substratos a etapa de adição oxidativa é rápida ocorrendo à temperatura ambiente. A ordem de reatividade é $\text{I} > \text{OTf} > \text{Br} \gg \text{Cl}$, sendo que cloretos são raramente úteis nesta reação ⁽²⁴⁾.

A próxima etapa, transmetalção envolve a transferência do grupo R do metal (metal do Grupo Principal), neste caso o cobre, para o complexo de Pd(II) $\text{Ar} (\text{PPh}_3)_2 \text{X}$ (ii), em troca do haleto, gerando o complexo *trans*-diaquilpaládio (II) (iii) e o haleto de cobre. É importante que os dois metais envolvidos se beneficiem energeticamente do processo ⁽²⁴⁾.

Uma vez que a transmetalção tenha ocorrido, as etapas seguintes rearranjo do complexo *trans*-diaquilpaládio (II) (iii) para o complexo *cis* (iv) e eliminação redutiva produzindo os produtos de acoplamento e regenerando o catalisador Pd(0) são rápidas.

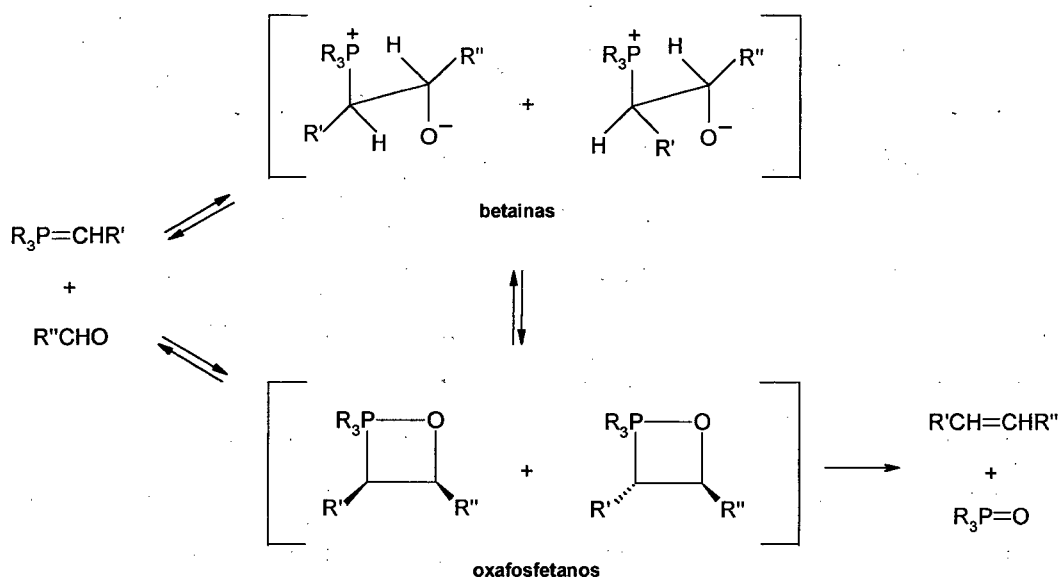
II. 3. 2. Reação de Wittig

A reação de Wittig é um dos métodos mais importantes e úteis para a preparação de alcenos, envolvendo a condensação de um ílideo fosfônio com um composto carbonílico produzindo um alceno, e eliminando óxido de trifenilfosfina, Esquema 2.



Esquema 2. Reação de Wittig na preparação de alcenos ⁽²⁵⁾.

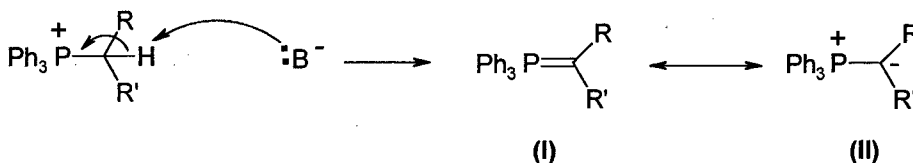
O mecanismo da reação de Wittig era frequentemente expresso em termos de duas etapas ⁽²⁵⁻²⁷⁾: (1) adição nucleofílica do ílideo de fósforo ao composto carbonílico dando uma espécie denominada *betaina* e (2) decomposição irreversível do betaina levando ao *alceno* e *óxido de fosfina*, Esquema 3. 1,2-Oxafosfetanos eram considerados estados de transição entre betaina e produtos finais.



Esquema 3. Mecanismo proposto para a reação de Wittig ⁽²⁷⁾.

No entanto, Vedejs em 1973 ^(25, 27) informou pela primeira vez que oxafosfetanos são os únicos intermediários observáveis, através de espectroscopia de RMN de ³¹P. A importância relativa de oxafosfetanos versus betainas como intermediários tem sido amplamente investigada. Até o presente, betainas não foram observadas diretamente em qualquer reação de Wittig.

O ílideo de fósforo é formado pela remoção do próton do carbono ligado ao fósforo por ação de uma base forte, Esquema 4.



Esquema 4. Reação de formação do ílideo de fósforo.

A alta seletividade para alcenos *Z* ou *E* depende de determinadas circunstâncias, como o tipo de ílideo, o tipo de composto carbonílico ou as condições reacionais ⁽²⁷⁾.

Ílideos de fósforo podem ser classificados de acordo com sua reatividade geral: estabilizados, semi-estabilizados e não-estabilizados. Ílideos estabilizados apresentam substituintes no carbono íldico que levam a uma forte conjugação, como COOMe, CN, ou SO₂Ph; geralmente favorecendo alcenos *E*. Ílideos semi-estabilizados possuem substituintes de menor conjugação, como fenil, ou alil e freqüentemente não possuem preferência *Z* ou *E*. Finalmente, os ílideos não-estabilizados não apresentam conjugação e geralmente favorecem alcenos *Z*. As maiores diferenças entre estes ílideos estão na etapa limitante e na estrutura detalhada do estado de transição para o oxafosfetano, sendo estes aspectos responsáveis pelas estereoquímicas resultantes ^(25, 27).

De acordo com Vedejs, o estado de transição levando ao oxafosfetano apresenta uma geometria resultante de um balanço de interações 1,2 e 1,3 ⁽²⁵⁾. Em ílideos não-estabilizados as interações 1,3 são dominantes e levam ao oxafosfetano *cis* e produto *Z* dominante, Figura 10(a). O substituinte aldeído (R'') e o substituinte ílideo carbânio (R') foram propostos como tendo orientações quasi-equatorial e quasi-axial, respectivamente, diminuindo as interações 1,2. Fatores que reduzem as interações 1,3, como menores substituintes no fósforo ou aldeído com pelo menos um hidrogênio α, também aumentam a importância de interações 1,2,

resultando numa mudança para oxafosfetanos *trans* e alcenos *E*. Ilídeos estabilizados formam oxafosfetanos relativamente planares onde as interações 1,2 são dominantes, levando ao *trans*-oxafosfetano e alceno *E*, Figura 10(b).

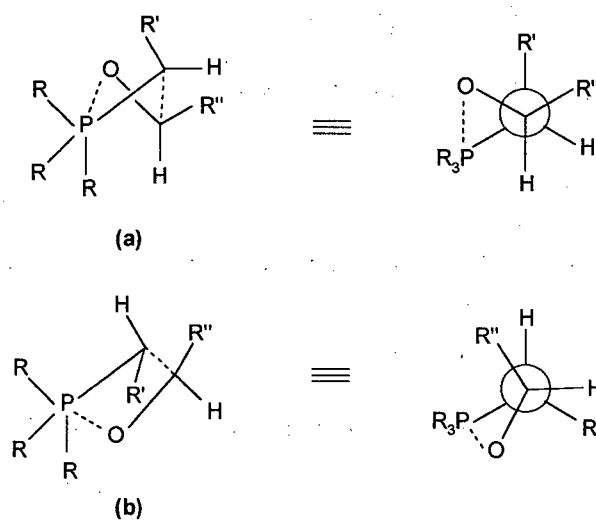


Figura 10. Oxafosfetanos propostos para ilídeos não-estabilizados (a), e estabilizados (b) ⁽²⁵⁾.

III – OBJETIVOS

Neste trabalho tem-se os seguintes objetivos:

- Síntese de um intermediário gerador de mesomorfismo contendo unidades piperazina e fenilacetileno;
- Síntese de cristais líquidos termotrópicos calamíticos baseados no intermediário piperazina-fenilacetileno;
- Síntese de uma série homóloga de bases de Schiff e de série homóloga de eninos;
- Comparação das propriedades mesomórficas das bases de Schiff versus eninos;
- Determinação das temperaturas de transição e das texturas mediante Microscopia de Luz Polarizada;
- Determinação das temperaturas e energias das transições de fase por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

IV - JUSTIFICATIVA

Unidades piperazina e fenilacetileno

Um dos requerimentos estruturais para o surgimento de mesomorfismo é a presença de um núcleo central rígido. Isto é alcançado pela introdução de sistemas aromáticos, heteroaromáticos, cíclicos ou heterocíclicos.

A inserção de um heteroátomo influencia grandemente no comportamento mesomórfico pelas mudanças na polaridade, polarizabilidade e na geometria da molécula. O tipo de mesofase, as temperaturas de transição, propriedades dielétricas são modificadas ⁽¹⁰⁾.

O esqueleto da piperazina apresenta flexibilidade térmica semelhante ao anel cicloexil ⁽²⁸⁾, presente em cristais líquidos comerciais. Espera-se um aumento da polaridade e polarizabilidade devido à conjugação mútua entre os pares de elétrons do nitrogênio e os grupos substituintes do nitrogênio ⁽¹⁰⁾.

A polarizabilidade da molécula, assim como a linearidade, é garantida pela introdução de ligações triplas, $C\equiv C$. Daí o interesse na unidade fenilacetileno, que tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores ^(2, 4).

Séries homólogas

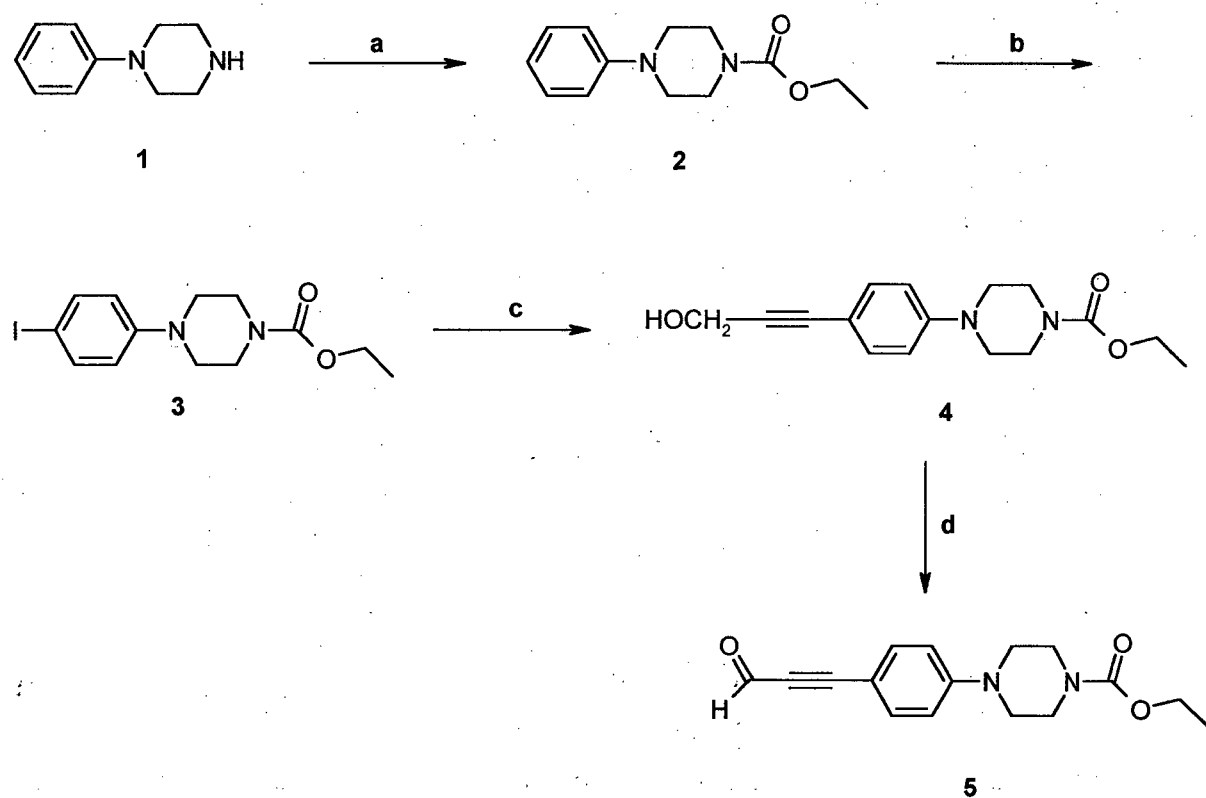
As relações entre estrutura molecular e polimorfismo são complicadas. Pequenas mudanças na estrutura causam efeitos surpreendentes nas propriedades líquido cristalinas do material. Até o presente é impossível prever se o composto apresentará comportamento nemático e/ou esmétrico. Em séries homólogas existem algumas regularidades, consistindo-se numa das formas tradicionais para discussão de estrutura molecular e polimorfismo, bem como de comportamento nemático versus esmétrico ⁽⁸⁾. As regularidades permitem classificar as modificações líquido cristalinas de um composto se o tipo de modificação do membro vizinho da série é conhecida.

V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

V. 1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

V. 1. 1. Síntese do Intermediário 5; *p*-[(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]propargil aldeído

A síntese do intermediário 5, *p*-[(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]propargil aldeído envolve quatro etapas partindo-se da *N*-fenilpiperazina 1, obtida comercialmente. A rota sintética empregada é mostrada no Esquema 5.



(a) $\text{ClCOOCH}_2\text{CH}_3$, K_2CO_3 , CH_3COCH_3 , 62 %; (b) I_2 , NaHCO_3 , CH_2Cl_2 , H_2O , 86 %;
 (c) $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , Et_3N , THF , 70 %; (d) MnO_2 , CH_2Cl_2 , 89 %.

Esquema 5. Rota sintética para a síntese do intermediário 5.

A *N*-fenilpiperazina **1** foi convertida no carbamato **2** correspondente, pela reação com cloroformato de etila em meio básico ⁽²⁹⁾. A transformação de grupos amino em carbamatos está incluída na literatura ^(29, 30) como um método de proteção para grupos amino, que consistem em sítios de nucleofilicidade e de hidrogênios fracamente ácidos.

O produto foi destilado à pressão reduzida (0,5 mmHg) na faixa de temperatura de 147-150 °C.

O espectro de infravermelho do composto **2** fornece uma fácil caracterização do produto mediante constatação da banda de carbonila em 1702 cm⁻¹. Os estiramentos C-H dos grupos CH₂ e CH₃ correspondem às bandas 2980, 2906, 2862 cm⁻¹. Em 1230 cm⁻¹ verifica-se a banda do estiramento da ligação C-O-C. Na região de 1600 a 1500 cm⁻¹ encontram-se as bandas de C=C do anel aromático. A monossustituição aromática é caracterizada pela banda em 762 cm⁻¹.

O espectro de RMN de hidrogênio apresenta os multipletes do sistema aromático monossustituído centrados em 7,31 e 6,85 ppm. Os grupos metilênicos da piperazina encontram-se como dois multipletes em 3,65 e 3,11 ppm. O grupo etila é identificado pelo quarteto, em 4,16 ppm, e pelo triplete, em 1,28 ppm.

A próxima etapa de síntese envolve a iodação do carbamato **2** utilizando-se bicarbonato de sódio e iodo em um sistema bifásico, diclorometano e água ⁽³¹⁾.

Os halogênios moleculares, especialmente cloro e bromo, são reativos o suficiente para halogenar anéis aromáticos reativos, sendo estas reações realizadas na presença de ácidos de Lewis, nas quais um complexo do halogênio com o ácido de Lewis é provavelmente, o eletrófilo ativo ⁽³²⁾.

No entanto, iodo molecular é o halogênio menos reativo em substituições aromáticas e, estas iodações são fracamente catalisadas por ácidos de Lewis. Neste caso, reagentes especiais são comumente requeridos para a iodação direta, como HNO₃, H₂SO₄, HI, HIO₄, KMnO₄, sais metálicos, como Ag(I), Cu (II), Sb (V) dentre outros ⁽³³⁾. Outros métodos de iodação direta são descritos na literatura, utilizando sais de mercúrio, alumina e bases ⁽³³⁻³⁵⁾.

Aminas podem ser iodadas na presença de bicarbonato de sódio ⁽³⁴⁾. O método utilizado foi adaptado do procedimento de Wheeler e de Hann e Berliner ⁽³⁵⁾. O bicarbonato de sódio age como base na iodação aromática ^(34, 35), removendo o ácido iodídrico liberado ⁽³⁶⁾.

A caracterização do produto de iodação **3** pode ser feita observando-se o espectro de RMN de hidrogênio, no qual verifica-se os dubletes do sistema AA'XX' da substituição *para* em anéis benzênicos em 7,53 e 6,69 ppm, cuja constante de acoplamento é 8,85 Hz, onde $J_{AX} = J_{A'X'}$. O quarteto, em 4,17 ppm, e o triplete, em 1,28 ppm, correspondem aos prótons dos grupos CH₂ e CH₃ respectivamente, sendo $J = 7,10$ Hz. Os prótons dos grupos metilênicos da piperazina correspondem aos dois multipletes centrados em 3,62 e 3,12 ppm, cada multiplete apresenta integração quatro.

Um acoplamento cruzado catalisado por paládio foi então realizado. O álcool **4** foi obtido após reação da fenilpiperazina iodada **3** com álcool propargílico, empregando-se PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, trietilamina em tetraidrofurano.

O produto **4** pode ser caracterizado por RMN de hidrogênio no qual verifica-se um dublete do próton metilênico vizinho à hidroxila em 4,47 ppm, sendo $J = 5,82$ Hz, e o próton da hidroxila com um sinal largo em 2,40 ppm. Os grupos metilênicos da piperazina encontram-se nos multipletes em 3,62 e 3,26 ppm. Os prótons do grupo CH₃ e do grupo CH₂ correspondem ao triplete, em 1,28 ppm, e ao quarteto, em 4,17 ppm, respectivamente. O sistema aromático dissubstituído encontra-se como dois dubletes em 7,33 e 6,79 ppm com $J = 8,64$ Hz.

O álcool **4** foi então oxidado para aldeído. A reação com dióxido de manganês levou ao produto oxidado **5** em bons rendimentos. O MnO₂ é um reagente específico para oxidações de álcoois benzílicos e alílicos⁽³⁷⁾. Álcoois do tipo RC ≡ CCH (OH)R' também podem ser oxidados por este oxidante⁽³⁴⁾.

A reatividade do MnO₂ depende do seu modo de preparo e na extensão de secagem⁽³⁵⁾. Na literatura encontra-se diversos métodos para a preparação e ativação do MnO₂ para a sua utilização como oxidante. Solvente seco e atmosfera inerte são essenciais para o rendimento da reação. A água presente no solvente e na atmosfera diminui a reatividade do MnO₂ adsorvendo na superfície do óxido.

O intermediário **5** desejado pode ser caracterizado por IV, onde se verifica os estiramentos da ligação C≡C na banda em 2176 cm⁻¹, observado devido à conjugação com a carbonila. O estiramento C-H aldeídico é observado na região de 2828 cm⁻¹ em duas bandas atribuídas à ressonância de Fermi. Duas bandas intensas em 1718 cm⁻¹ e em 1642 cm⁻¹ correspondem a carbonila do éster e do aldeído, respectivamente. A *para* substituição do anel

aromático pode ser constatada pela banda em 818 cm^{-1} característica para sistemas 1,4-dissubstituídos.

No RMN de hidrogênio, Figura 11, verifica-se o próton aldeídico no singlete em 9,38 ppm. O sistema AA'XX' do anel aromático *para* substituído encontra-se nos dois dubletes em 7,52 e 6,85 ppm, cujo $J = 8,93\text{ Hz}$. Os multipletes dos grupos metilênicos da piperazina podem ser observados em 3,64 e 3,32 ppm. O triplete, em 1,29 ppm, e o quarteto, em 4,18 ppm, correspondem aos prótons dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente.

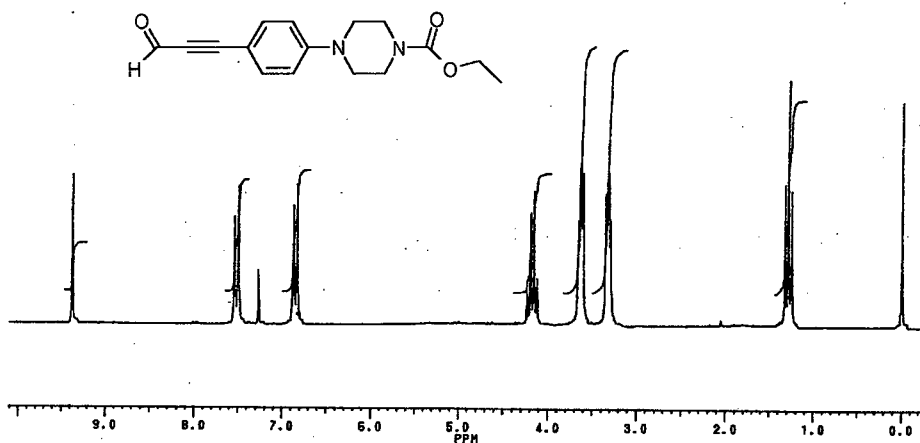


Figura 11. Espectro de RMN de hidrogênio para o intermediário 5 em CDCl_3 .

Pelo RMN de carbono, Figura 12, pode-se constatar os carbonos carbonílicos em 176,36 (aldeído) e 155,18 ppm (carbamato). Os carbonos quaternários aromáticos são observados em 152,31 e 107,98 ppm e os demais carbonos aromáticos em 114,36 e 135,07 ppm. Os sinais em 97,85 e 89,22 ppm correspondem aos carbonos acetilênicos. Na região de 46,98 e 42,90 ppm encontram-se os carbonos metilênicos da piperazina. Os carbonos metílico e metilênico do grupo carboetoxi são observados em 14,46 e 61,41 ppm, respectivamente.

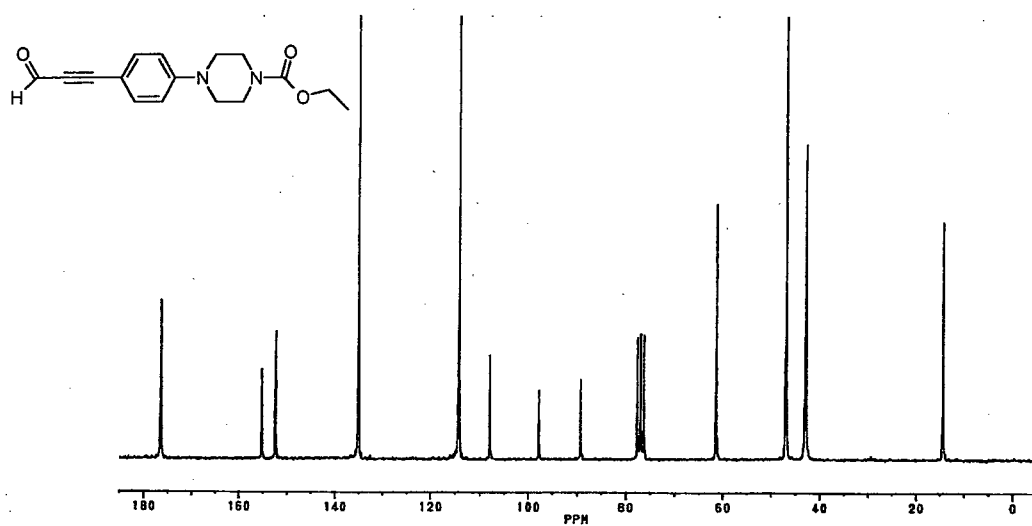


Figura 12. Espectro de RMN de carbono para o intermediário 5 em CDCl₃.

A partir deste intermediário partiu-se para a síntese das séries homólogas propostas anteriormente, de bases de Schiff 6 e eninos 7.

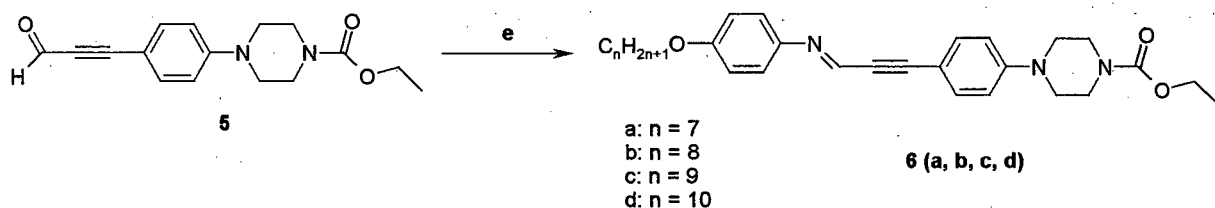
V. 1. 2. Síntese da Série Homóloga de Bases de Schiff 6 a, b, c, d

1-[4-(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]-3-(4-*n*-alcoxifenil)-(1-propargil-3-imino)

A preparação de iminas pode ser realizada através de uma reação de aldeídos e cetonas com aminas. Esta reação foi descoberta por Schiff e iminas são freqüentemente chamadas de bases de Schiff. As condições experimentais dependem da natureza da amina, especialmente do composto carbonílico.

As *p-n*-alcoxianilinas utilizadas foram sintetizadas por um membro do grupo de pesquisa ⁽³⁹⁾ a partir da anilina, que foi primeiramente protegida e em seguida alquilada. A desproteção do grupo amino rende as *p-n*-alcoxianilinas desejadas.

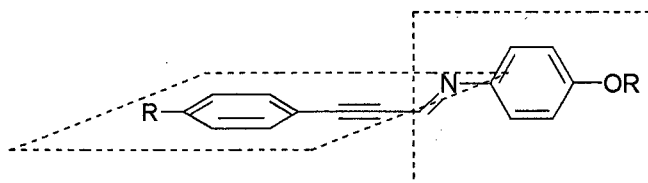
As bases de Schiff são compostos de fácil e rápida preparação. A reação do aldeído 5 com *p-n*-alcoxianilinas leva à formação das bases de Schiff correspondentes com rendimentos elevados, Esquema 6. O produto precipita após o resfriamento da solução e o composto é recristalizado levando ao produto puro.



(e) $C_nH_{2n+1}OPhNH_2$, EtOH, 68-75%.

Esquema 6. Rota sintética para a síntese das bases de Schiff 6 a, b, c, d.

A estrutura resultante da molécula não é plana. Conforme Byron *et al.* ⁽⁴⁰⁾ algumas moléculas de bases de Schiff são torcidas fora da coplanaridade em cada lado da ligação central C=N. A estrutura não-planar é dada abaixo ⁽³⁾:



O espectro de infravermelho para o homólogo com $n = 10$ (**6d**), onde n é o número de átomos de carbono na cadeia alquílica terminal, é característico para os homólogos sintetizados. A banda de estiramento C=N encontra-se na região de 1600 cm^{-1} . Os estiramentos assimétrico e simétrico das ligações C-H são observados na região de 2922 e 2850 cm^{-1} . Em 2186 cm^{-1} verifica-se o estiramento C≡C. A banda conhecida como “rock das metilenas” (ρCH_2) está presente na região de 722 cm^{-1} , característica para compostos com cadeias alquílicas com $n > 7$.

Da mesma forma que o espectro de infravermelho, os espectros de RMN de hidrogênio e de carbono são similares para todos os homólogos.

Pelo espectro de RMN de hidrogênio, na Figura 13, observa-se o hidrogênio imínico em 7,93 ppm. Os sistemas aromáticos AA'XX' encontram-se na região de 7,49 e 6,88 ppm; e 7,21 e 6,85 ppm em 4 dubletes, cujas constantes de acoplamento são 8,73 Hz e 8,67 Hz, respectivamente. O quarteto, em 4,18 ppm, e o triplete, em 3,96 ppm, correspondem aos prótons metilênicos e metílicos, respectivamente. Os grupos metilênicos da piperazina encontram-se na região de 3,63 e 3,26 ppm como dois multipletes. Os prótons da cadeia alquílica terminal são observados nos sinais em 1,60; 1,29 e 0,88 ppm, em multipletes, cuja integração depende do número de CH_2 terminais.

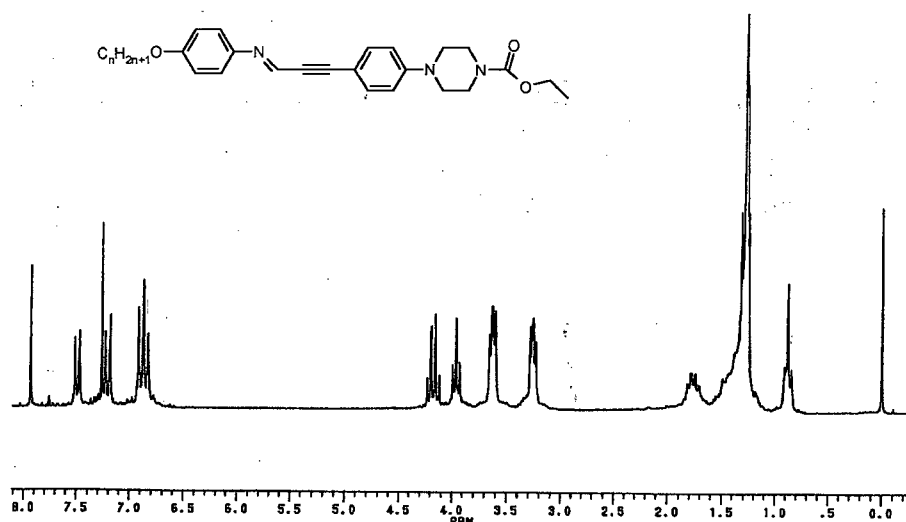


Figura 13. Espectro de RMN de hidrogênio do composto **6** em CDCl_3 .

No espectro de RMN de carbono, Figura 14, verifica-se os carbonos imínico e carbonílico na região de 156,00 a 159,40 ppm. Na região entre 152,18 e 112,26 ppm, tem-se os carbonos sp^2 dos anéis aromáticos. Em 96,32 e 88,16 ppm encontram-se os carbonos acetilênicos. Os carbonos sp^3 da piperazina correspondem aos sinais 48,57 e 43,96 ppm. Os demais sinais referem-se aos carbonos sp^3 .

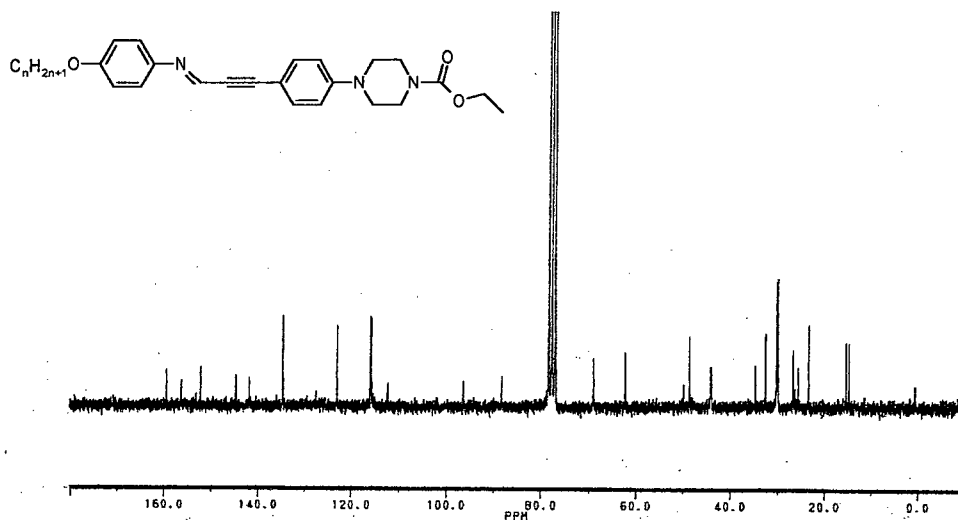


Figura 14. Espectro de RMN de carbono do composto 6 em $CDCl_3$.

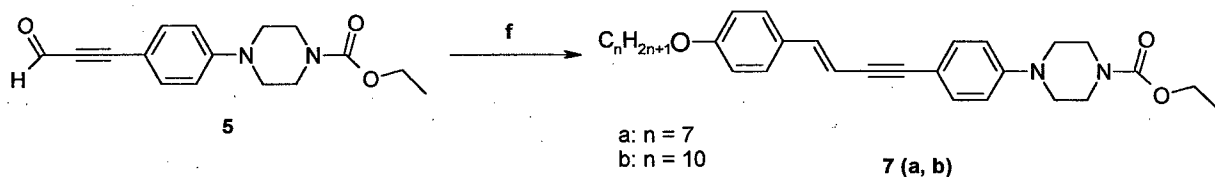
A série homóloga de bases de Schiff permite a observação do comportamento das propriedades termodinâmicas e mesomórficas, pela variação do comprimento da cadeia alquílica terminal.

Uma discussão mais detalhada deste comportamento será dada mais adiante.

V. 1. 3. Síntese da Série Homóloga de Eninos 7 a, b

1-[4-(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]-4-(4-*trans-p-n*-alcoxifenil)but-3-en-1-ino

A reação entre o intermediário **5** e um sal de fosfônio leva ao enino **7**, conforme Esquema 7.



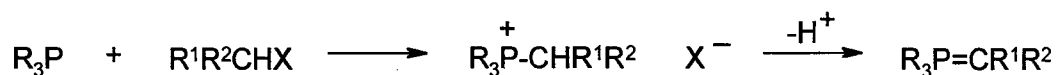
(f) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OPhCH}_2\text{PPh}_3^+ \text{Br}^-$, *n*-BuLi, THF, 16-33%.

Esquema 7. Rota sintética para a síntese dos eninos **7a, b**.

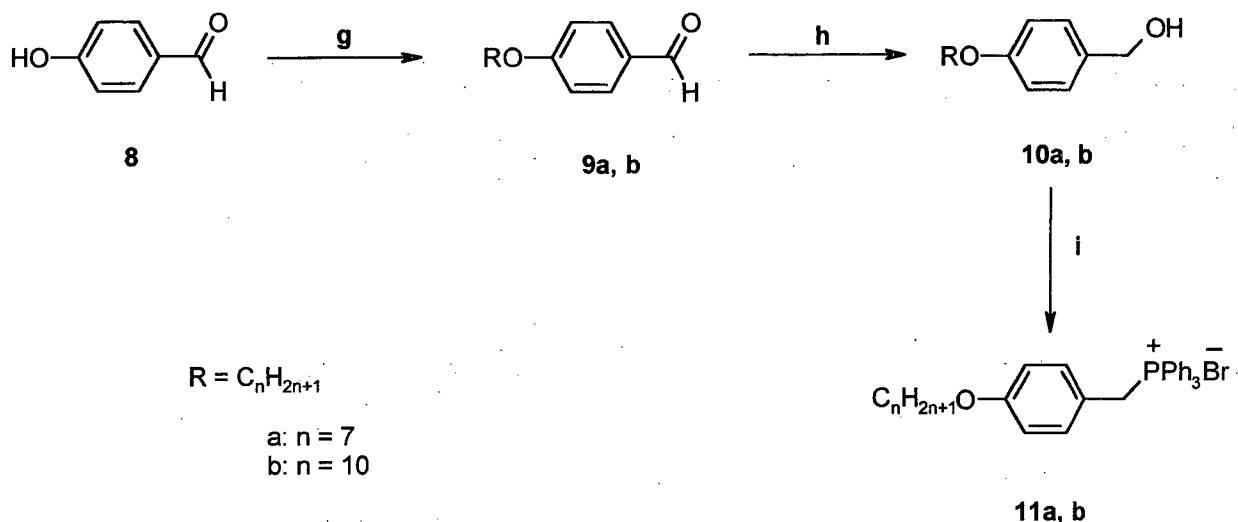
A reação de Wittig é um processo de olefinação de um ílideo de fósforo com um aldeído ou cetona. Diversos métodos estão disponíveis para a preparação de ílideos de fósforo. O método mais geral é a preparação de um sal de fosfônio e remoção de um próton α por meio de uma base formando o ílideo.

V. 1. 3. 1. Síntese dos sais de fosfônio 11 a, b

Na literatura encontra-se diversos procedimentos para a síntese de sais de fosfônio a serem empregados na reação com um aldeído ou cetona, na reação de Wittig⁽⁴¹⁻⁴³⁾. Os sais de fosfônio mais comumente empregados são haletos de alquiltrifenilfosfônio preparados pela reação de trifenilfosfina e haletos de aquila. O ílideo de fósforo é então preparado pela desprotonação de sais de fosfônio:



O sal de fosfônio foi sintetizado de acordo com a rota no Esquema 8, abaixo:



(g) $BrC_{10}H_{21}$, K_2CO_3 , metil etil cetona, 75 - 71 %; (h) $NaBH_4$, MeOH, 89 - 82 %;

(i) $(Ph_3)PH^+Br^-$, CH_3CN , 81-83% (isolado).

Esquema 8. Rota sintética para a síntese dos sais de fosfônio 11 a, b.

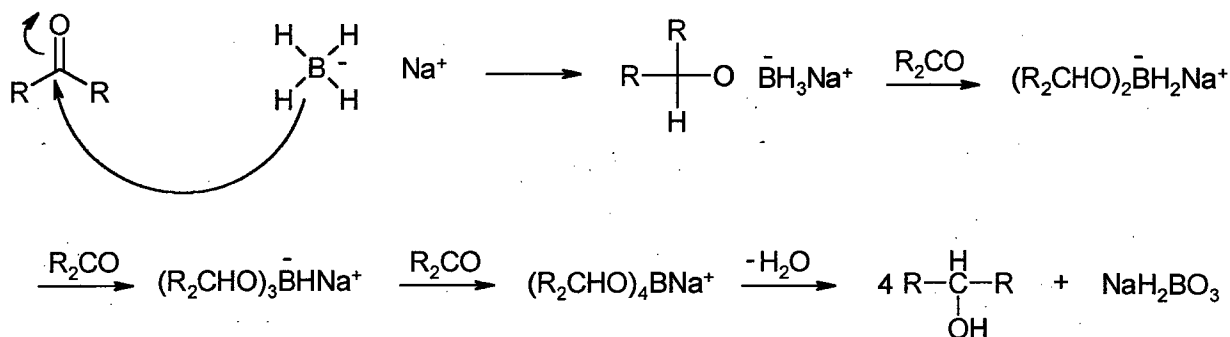
A primeira reação envolve uma alquilação a partir do *p*-hidroxibenzaldeído **8**. Nesta um haleto de alquila, brometo ou iodeto é empregado como alquilante, e uma base, como o carbonato de potássio abstrai o próton, para a substituição no oxigênio fenólico⁽⁴⁴⁾. Foram utilizados bromoheptano e bromodecano como alquilantes levando aos compostos **9a** e **9b**, respectivamente.

No espectro de IV dos compostos alquilados **9a** e **9b**, os estiramentos C-H alifáticos ocorrem na região de 3000 a 2900 cm^{-1} . Observa-se o estiramento da ligação C-H do aldeído em duas bandas em 2850 e 2734 cm^{-1} , atribuídas à ressonância de Fermi. A banda em 1660 cm^{-1} corresponde à banda da carbonila. A *para* substituição aromática é caracterizada pela banda em 830 cm^{-1} . E a banda para compostos com $n > 7$ (pCH_2) pode ser observada em 722 cm^{-1} .

A próxima etapa envolve a redução do aldeído para álcool utilizando-se boroidreto de sódio. O boroidreto de sódio apresenta uma maior praticidade para a redução de aldeídos e cetonas em relação ao hidreto de alumínio e lítio, por ser mais barato e de fácil manuseio (45,46)

O mecanismo de redução envolve a transferência nucleofílica de hidreto ao grupo carbonila, Esquema 9^(45, 47). Todos os hidretos são transferidos, existindo, portanto diversos agentes redutores distintos funcionando durante a redução.

A ativação do grupo carbonila pela coordenação com cátion metálico é provavelmente envolvida na maioria das condições.



Esquema 9. Mecanismo para a reação de redução com boroidreto de sódio.

A redução com boroidreto de sódio é geralmente realizada em solução aquosa ou alcoólica na qual o intermediário alcoxiborano é solvolizado para liberar o produto álcool.

O espectro de IV dos álcoois **10a** e **10b** apresenta a banda de estiramento OH em 3384 cm^{-1} . As bandas na região de 2900 e 2850 cm^{-1} correspondem aos estiramentos das ligações dos grupos CH_2 e CH_3 . Os estiramentos $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático encontram-se na região de 1610 e 1512 cm^{-1} . Em 1024 cm^{-1} observa-se a banda de estiramento $\text{C}-\text{O}$, característica para álcoois primários. E a banda em 722 cm^{-1} correspondente à ρCH_2 para cadeias alquílicas com mais de sete átomos de carbono.

A reação dos álcoois **10a** e **10b** com brometo de trifenilfosfônio⁽⁴⁸⁾ leva aos sais de fosfônio **11a** e **11b**. Os sais de fosfônio apresentam estruturas anfifílicas semelhante a detergentes, sendo, portanto, higroscópicos e de difícil solidificação. Estes fatores contribuem, em parte, para a dificuldade de purificação dos sais, que foram utilizados diretamente na reação seguinte⁽⁴¹⁾.

A reação entre os sais, **11a** (**11b**), e uma base forte, neste caso, n-butillítio, leva a formação *in situ* do ílideo pela abstração do próton do carbono vizinho ao fósforo. A adição do aldeído **5** leva a formação dos eninos desejados **7a** (**7b**).

No espectro de RMN de hidrogênio, Figura 15, verifica-se os hidrogênios dos dois sistemas AA'XX' em multipletes na região de 7,34 e 6,86 ppm. O sistema AB da olefina apresenta-se como dois dubletes em 6,93 e 6,22 ppm com uma constante de acoplamento $J_{AB} = 16,10$ Hz, característico para olefinas *E*. Isômeros *Z* apresentam constantes de acoplamento na ordem de 9 Hz⁽⁴⁹⁾, permitindo a diferenciação dos isômeros e constatando-se que somente isômeros *E* foram isolados

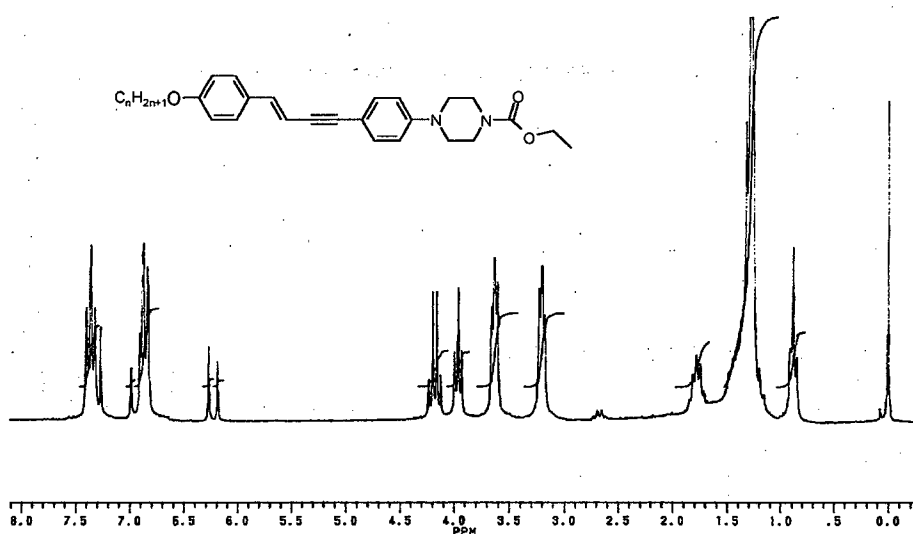


Figura 15. Espectro de RMN de hidrogênio do composto 7 em CDCl₃.

No espectro de ¹³C, Figura 16, observa-se o carbono carbonílico em 159,49 ppm, e os carbonos sp² na região entre 155,50 a 105,80 ppm. Os carbonos acetilênicos encontram-se em 91,32 e 88,02 ppm. Os carbonos metilênicos da piperazina são observados em 48,47 e 43,36 ppm. Os demais carbonos sp³ encontram-se na região entre 31,88 e 14,12 ppm.

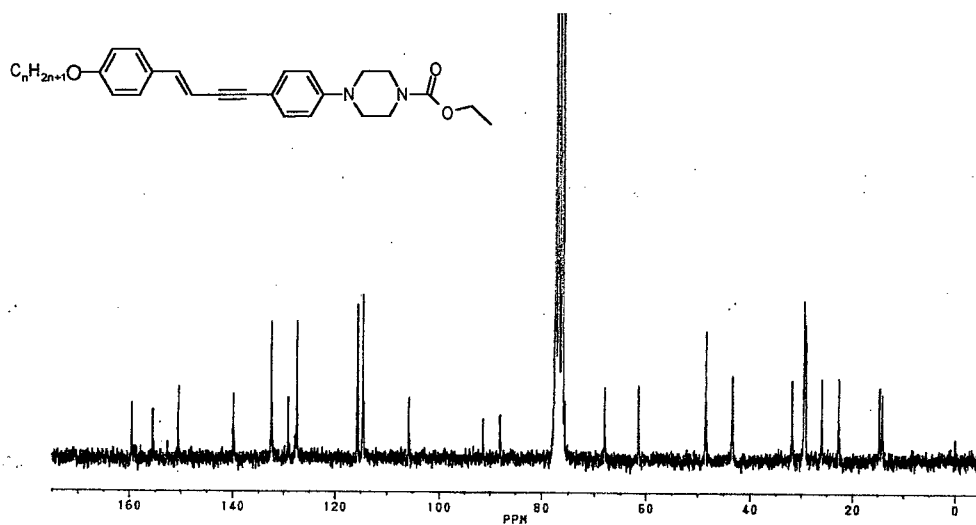
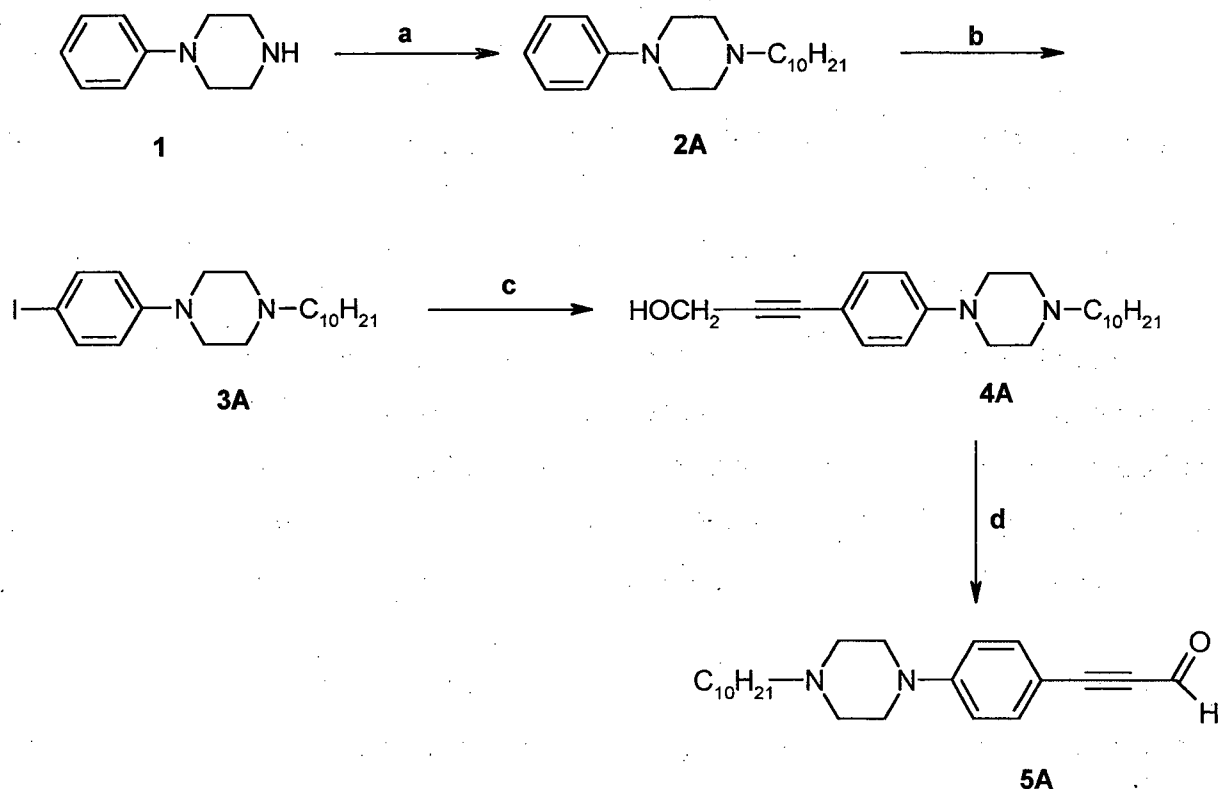


Figura 16. Espectro de RMN de carbono do composto 7 em CDCl₃.

Os homólogos **7a**, **b** apresentaram comportamento mesomórfico e uma descrição mais detalhada será dada a seguir.

V. 1. 4. Síntese do Intermediário 5A; *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargil aldeído

O intermediário 5A foi sintetizado de acordo com o Esquema 10, partindo-se da *N*-fenilpiperazina 1, obtida comercialmente.



(a) $\text{BrC}_{10}\text{H}_{21}$, K_2CO_3 , metil etil cetona, 72 %; (b) I_2 , HgCl_2 , CH_2Cl_2 , 54 %; (c) $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Et_3N , THF, 48 %; (d) MnO_2 , CH_2Cl_2 , 76 %.

Esquema 10. Rota sintética para a síntese do intermediário 5A.

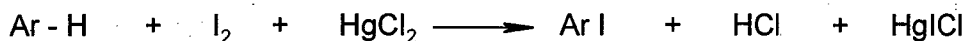
A *N*-fenilpiperazina 1 foi alquilada empregando-se carbonato de potássio e bromodecano como alquilante.

A caracterização do produto alquilado 2A pode ser feita pelo espectro de IV, onde se observa as bandas dos estiramentos das ligações CH_2 e CH_3 em 2956, 2918 e 2848 cm^{-1} . Em 720 cm^{-1} verifica-se a banda de estiramento ρCH_2 para $n > 7$.

O composto 2A foi então iodado utilizando-se uma mistura de HgCl_2 e I_2 em diclorometano.

A halogenação de organomercúrios é um método útil para a preparação de uma variedade de haletos orgânicos, especialmente aqueles que não podem ser obtidos facilmente por halogenação direta ^(50, 51).

A iodação pode ser efetivada pela mistura do areno, reagente de mercúrio e iodo.



O eletrófilo envolvido é um sal de mercúrio, geralmente perclorato, nitrato, trifluoracetato, acetato, ou cloreto, sendo os primeiros utilizados para aromáticos pouco reativos.

A reação empregando HgCl_2 como eletrófilo aparentemente procede através de um intermediário aril mercúrio ⁽⁵²⁾. A etapa seguinte da reação corresponde à substituição no anel aromático, levando ao produto halogenado.

O composto **3A** pode ser caracterizado pelo espectro de RMN de hidrogênio onde se observa os dubletes do sistema *para* substituído do aromático – AA'XX' – em 7,51 e 6,69 ppm, com $J = 8,82$ Hz. Os multipletes centrados em 3,18 e 2,59 ppm correspondem aos grupos metilênicos da piperazina. A cadeia alifática é caracterizada pelos sinais em 2,38; 1,27 e 0,85 ppm.

A etapa seguinte envolve um acoplamento cruzado catalisado por Pd (0) entre o composto **3A** e álcool propargílico. Utilizando-se o mesmo sistema descrito para o acoplamento do composto **3**, observou-se que os rendimentos eram muito baixos, em torno de 15 %. As condições reacionais tiveram que ser otimizadas para aumentar os rendimentos da reação. Estudos realizados por Thorand e Krause ⁽⁵³⁾ utilizando aril brometos pouco reativos levaram a maiores quantidades do produto desejado após cuidadosa otimização.

O composto **4A** foi então obtido utilizando-se uma maior quantidade de catalisador – $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (4 % mol,) e adicionando-se trifenilfosfina, que aumenta a estabilidade do catalisador ⁽⁵³⁾. Os rendimentos da reação sofreram um pequeno aumento, 48 %.

O produto pode ser caracterizado por IV pela banda de estiramento da ligação O-H em 3130 cm^{-1} . Os estiramentos CH_2 e CH_3 assimétrico e simétrico, em 2956 e 2916 cm^{-1} . A *para* substituição é identificada pela banda em 818 cm^{-1} e em 722 cm^{-1} a banda para $p\text{CH}_2$ ($n > 7$).

Pelo espectro de RMN de hidrogênio observa-se o sistema AA'XX' do anel aromático em 7,29 e 6,79 ppm. O singlete em 4,47 ppm corresponde a metilena vizinha a hidroxila. A piperazina pode ser identificada pelos multipletes centrados em 3,28 e 2,59 ppm. A metilena

diretamente ligada ao nitrogênio da piperazina se apresenta como um multiplete em 2,38 ppm, e os demais grupos metilílicos e metilênicos são observados nos sinais em 1,29 e 0,88 ppm. O singleto largo em 1,80 ppm corresponde ao hidrogênio da hidroxila.

O álcool **4A** foi então oxidado para o aldeído **5A**. A obtenção do intermediário **5A** segue o procedimento realizado para o intermediário **5**. O solvente, diclorometano, foi previamente seco e a reação foi mantida com passagem de nitrogênio, garantindo assim melhores rendimentos para a oxidação.

O espectro de IV apresenta as duas bandas de estiramento C-H aldeído na região de 2840 cm^{-1} devido à ressonância de Fermi. O estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{C}$, em 2174 cm^{-1} , é observado devido a uma conjugação com a carbonila do aldeído. Em 1748 cm^{-1} tem-se o estiramento $\text{C}=\text{O}$ do aldeído. Os estiramentos CH_3 e CH_2 são observados em 2956 e 2920 cm^{-1} e em 722 cm^{-1} a banda ρCH_2 ($n > 7$).

No espectro de RMN de hidrogênio na Figura 17 verifica-se o próton aldeídico em 9,37 ppm. O sistema aromático *para* substituído é observado em 7,49 e 6,84 ppm, com $J = 8,79\text{ Hz}$. Os multipletes centrados em 3,34 e 2,58 ppm correspondem aos grupos metilênicos da piperazina. A cadeia alifática é identificada pelos sinais em 2,38; 1,27 e 0,88 ppm.

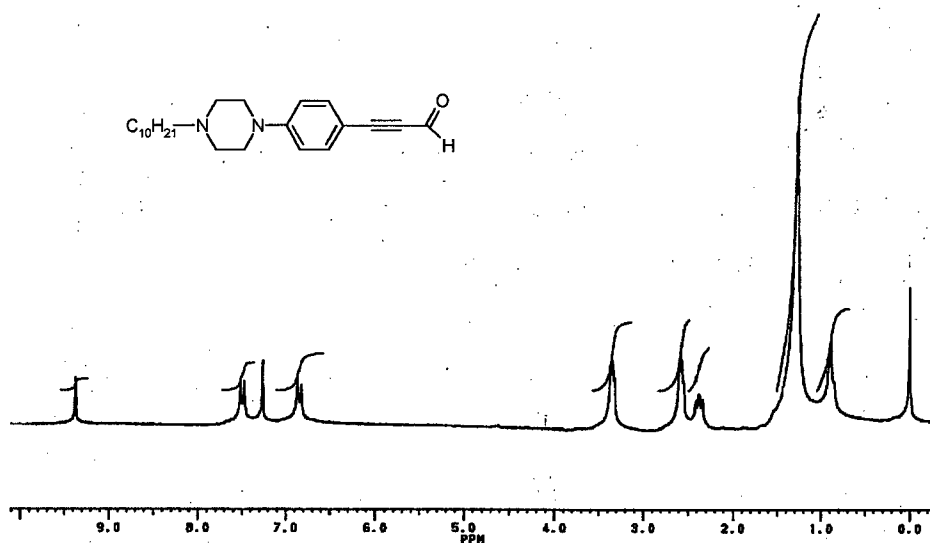


Figura 17. Espectro de RMN de hidrogênio do composto **5A** em CDCl_3 .

Os compostos **4A** e **5A** apresentaram comportamento mesomórfico e uma descrição mais detalhada deste comportamento será dada a seguir.

V. 2. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E COMPORTAMENTO MESOMÓRFICO

As propriedades termodinâmicas e mesomórficas dos cristais líquidos sintetizados foram analisadas por Microscopia de Luz Polarizada e por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Pequenas amostras dos compostos foram colocadas entre uma lâmina e uma placa de vidro e colocadas no microscópio de luz polarizada, equipado com a placa de aquecimento. A temperatura foi elevada até atingir o líquido isotrópico. A amostra foi então resfriada lentamente, podendo-se observar as temperaturas de transição e as texturas das mesofases correspondentes.

Para o exame conoscópico, um condensador é utilizado, fazendo com que a luz que passa pelo polarizador, concentre sobre a amostra. A visualização da imagem formada (figura de interferência) é possível pela introdução de uma lente de Bertrand, colocada acima do analisador do microscópio.

A fim de complementar as análises microscópicas, medidas calorimétricas foram realizadas.

Nas análises de DSC, massas conhecidas (~ 3,0 - 4,0 mg) dos compostos foram colocadas em uma panela de alumínio. As medidas foram realizadas utilizando-se uma panela vazia como referência. O registro dos picos foi realizado durante o aquecimento até o líquido isotrópico, assim como no resfriamento até a recristalização. O cálculo das energias de transição foi realizado utilizando-se a seguinte expressão:

$$\Delta H_{\text{transição}} = A_{\text{transição}} \times \frac{\Delta H_{\text{referência}}}{A_{\text{referência}}}$$

ΔH = energias de transição dos picos (amostras e referência)

A = área relativa dos picos

Determina-se a área das transições, das amostras e da referência (índio), através de um planímetro de compensação. A energia de transição do índio é conhecida, $\Delta H = 3,26$ kJ/mol.

V. 2. 1. Série Homóloga de Bases de Schiff 6 a, b, c, d

1-[4-(*N*-carboxietilpiperazini)fenil]-3-(4-*n*-alcoifenil)-(1-propargil-3-imino)

As bases de Schiff têm recebido atenção considerável devido ao grande número de benzilidenoanilinas *p,p'*-dissubstituídas que apresentam mesofases nemáticas e/ou esméticas⁽⁵⁴⁾. Estes compostos parecem preencher os requerimentos necessários para o surgimento de mesomorfismo: moléculas em forma de bastão e equilíbrio favorável das forças intermoleculares laterais e terminais.

Na Tabela 1 tem-se o comportamento mesomórfico apresentado pelos homólogos da série de bases de Schiff.

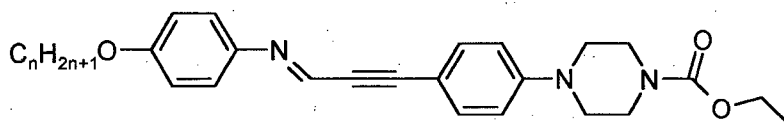


Tabela 1. Comportamento mesomórfico da série homóloga de bases de Schiff.

| n | C | S ₁ | S _A | I | |
|----|---------------|----------------|----------------|---|--------------|
| 7 | (123,4) | • | 137,5 | • | 181,3 |
| | [6,74kJ/mol] | • | [15,25kJ/mol] | • | [6,03kJ/mol] |
| 8 | (124,5) | • | 134,2 | • | 182,5 |
| | [8,65kJ/mol] | • | [19,03kJ/mol] | • | [4,07kJ/mol] |
| 9 | (123,3) | • | 132,6 | • | 183,6 |
| | [12,42kJ/mol] | • | [34,43kJ/mol] | • | [9,05kJ/mol] |
| 10 | (122,2) | • | 125,8 | • | 184,5 |
| | [12,68kJ/mol] | • | [26,24kJ/mol] | • | [9,03kJ/mol] |

C: cristal; S₁: esmético I; S_A: esmético A; I: líquido isotrópico

(obs: valores entre parênteses – transições monotrópicas; valores entre colchetes – energias de transição).

Conforme pode ser observado, os compostos exibem somente mesofases esméticas numa ampla faixa de temperatura. A formação de apenas mesofases esméticas revela atrações moleculares suficientemente fortes para manter o arranjo em camadas. As forças de coesão laterais são mais fortes do que as forças entre as extremidades das moléculas⁽²⁾. O átomo de

nitrogênio do grupo piperazina juntamente com o grupo carbonila aumentam os momentos de dipolo laterais, favorecendo as atrações intermoleculares, estabilizando as fases esmélicas.

O aumento da cadeia alquílica terminal não muda o tipo de mesomorfismo. Porém, a faixa de temperatura (ΔT) esmélica A aumenta com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia alquílica terminal, passando de 43,8 °C para o homólogo com $n = 7$ e 58,7 °C para o homólogo $n = 10$.

A adição de grupos metilênicos na cadeia alquílica terminal provoca um aumento das atrações intermoleculares entre os lados das moléculas devido à polarizabilidade de cada grupo metilênico adicional ⁽²⁾. A razão entre as atrações laterais e terminais das moléculas aumenta, aumentando a probabilidade para o arranjo em camadas. Observa-se que o aumento da cadeia alquílica terminal aumenta a estabilidade térmica, isto é, aumenta a temperatura de clareamento, atingindo um máximo em 184,5 °C para o homólogo com 10 átomos de carbono.

As mesofase esmélicas podem adotar diferentes tipos de texturas dependendo da natureza do composto em observação e do modo pelo qual a mesofase é produzida.

As texturas das mesofases foram observadas pelo lento resfriamento do líquido isotrópico. A Figura 18 mostra a separação da mesofase S_A na forma de bastonetes coloridos, predominantemente amarelos, observados entre polarizadores cruzados. As regiões escuras na micrografia correspondem ao líquido isotrópico.

Continuando-se o resfriamento, os bastonetes coalescem rapidamente formando a textura *focal-cônica*, na Figura 19. Esta textura é característica para todos os homólogos da série.

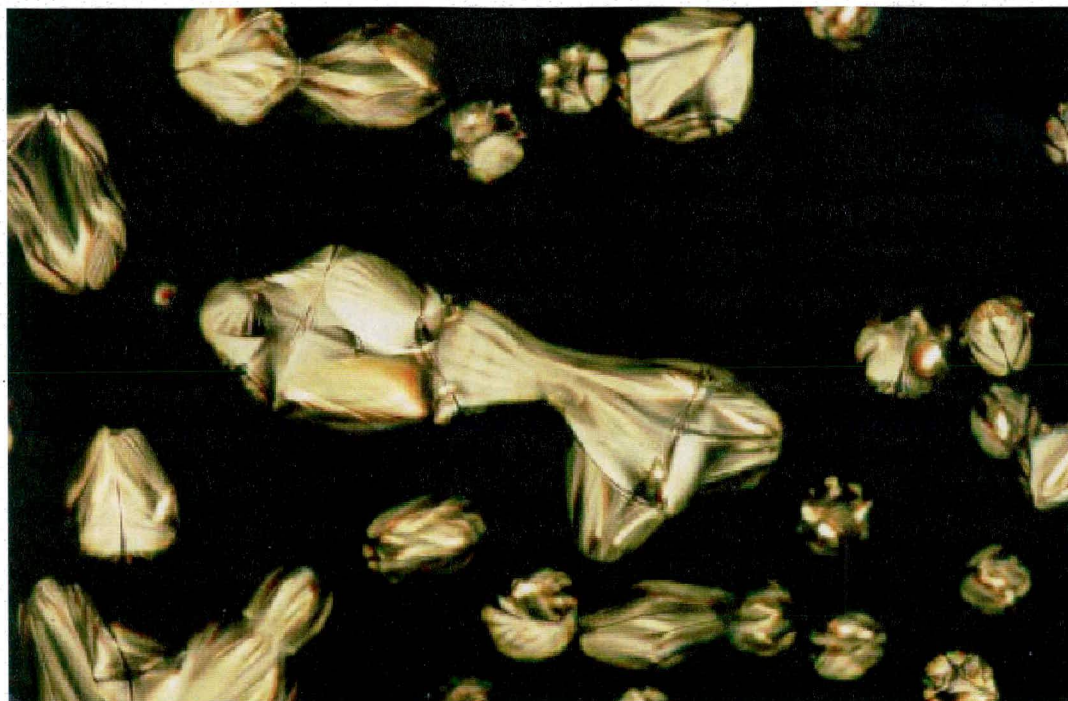


Figura 18. Formação da mesofase esméctica A (bastonetes) do 1-[4-(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]-3-(4-*n*-nonoxifenil)-(1-propargil-3-imino) na temperatura de 180,0 °C. Aumento de 66x.

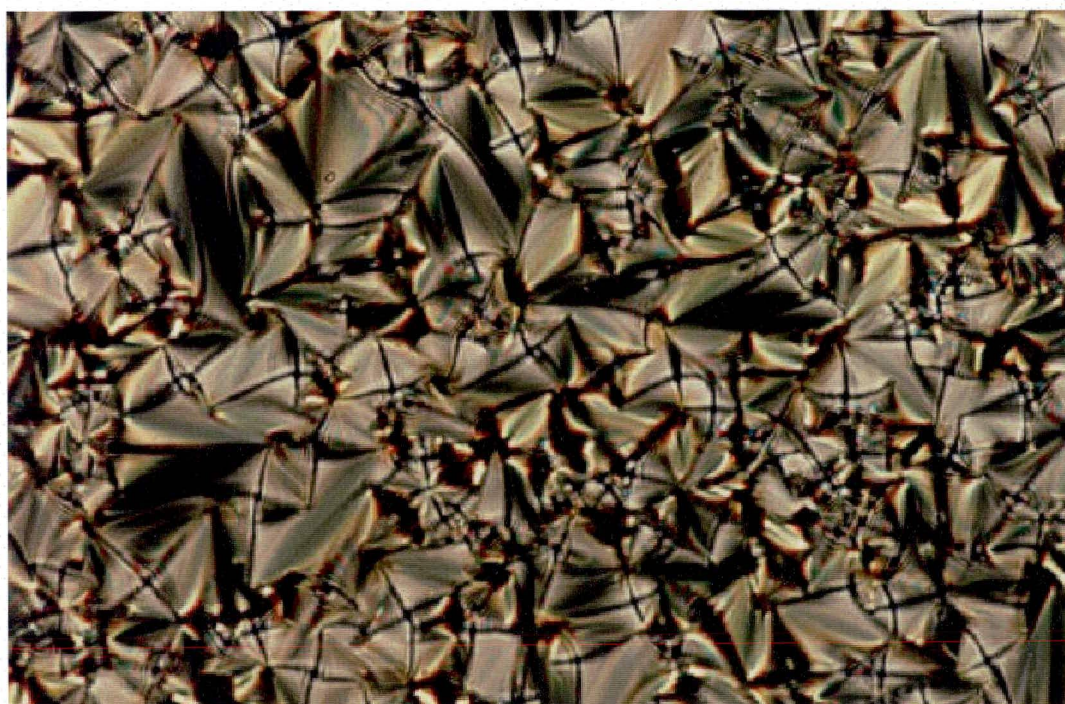


Figura 19. Textura focal cônica da mesofase esméctica A do 1-[4-(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]-3-(4-*n*-nonoxifenil)-(1-propargil-3-imino) na temperatura de 127,5 °C. Aumento de 66x.

A textura focal-cônica é a textura mais comum das mesofases esmélicas ⁽²⁾. Esta é formada por um arranjo de linhas escuras. Estas linhas são pares de elipses e hipérbolas associadas de forma focal-cônica. O arranjo observado do grupo focal-cônico no interior da seção é mostrado na Figura 20(a), estando a elipse no plano do papel.

A Figura 20(b) apresenta o cone de revolução para uma elipse e uma hipérbole, onde os vértices são os extremos das hipérbolas. Estes grupos foram denominados por Friedel de domínios, e na observação da amostra no microscópio verifica-se fragmentos destes domínios.

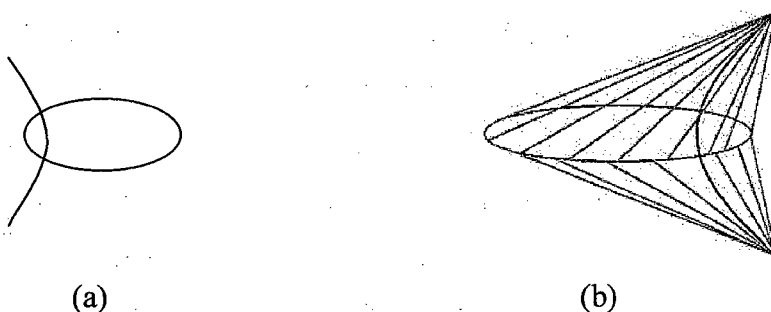


Figura 20. Arranjo focal-cônico: (a) arranjo observado no volume da seção e (b) cone de revolução ⁽²⁾.

Friedel foi capaz de mostrar a relação entre o arranjo focal-cônico com o estado de organização das mesofases, obtendo evidências do arranjo em camadas das mesofases esmélicas.

A forma em três dimensões na Figura 21 abaixo mostra a seção de um cone de revolução cuja base é uma elipse (AB). As linhas são traçadas, conectando a hipérbole (XYZ) com a elipse. Estas linhas são interseccionadas por curvas paralelas entre si, que preenchem o cone de revolução. Assume-se que as moléculas são perpendiculares a estas superfícies curvas, tendo seu eixo principal na direção da linha que une a elipse à hipérbole.

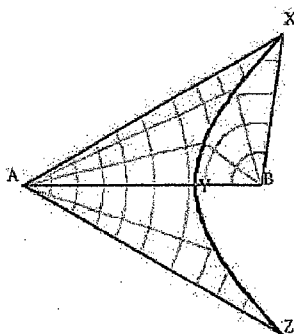


Figura 21. Seção de um cone de revolução ⁽²⁾.

As elipses e hipérbolas são linhas onde a direção óptica muda repentinamente, representando descontinuidades ou defeitos. A luz passando próxima a esta descontinuidade é desviada da direção, sendo, portanto observada como uma linha escura.

A Tabela 1 mostra também os valores de energias de transição, em kJ/mol.

Não há correlação entre o valor de ΔH com a mesofase apresentada, porém é possível verificar que transições cristal-esmético envolvem energias de transição mais elevadas, na faixa de 15 a 34 kJ/mol, indicando uma mudança estrutural considerável, enquanto que as energias de transição esmético-isotrópico são menores (4 – 9 kJ/mol).

Além da mesofase esmética A vista no microscópio foi possível observar uma mesofase esmética monotrópica para todos os homólogos através das medidas de DSC.

Nos termogramas de DSC, Figura 22 observou-se duas endotermas no aquecimento da amostra; a primeira, caracterizando o ponto de fusão, isto é, a transição cristal-esmético A. A segunda endoterma correspondente ao ponto de clareamento, transição esmético A-isotrópico. No resfriamento três exotermas foram observadas: uma transição líquido isotrópico-esmético A, uma exoterma observada em temperaturas inferiores aos pontos de fusão e a terceira exoterma correspondente ao processo de recristalização.

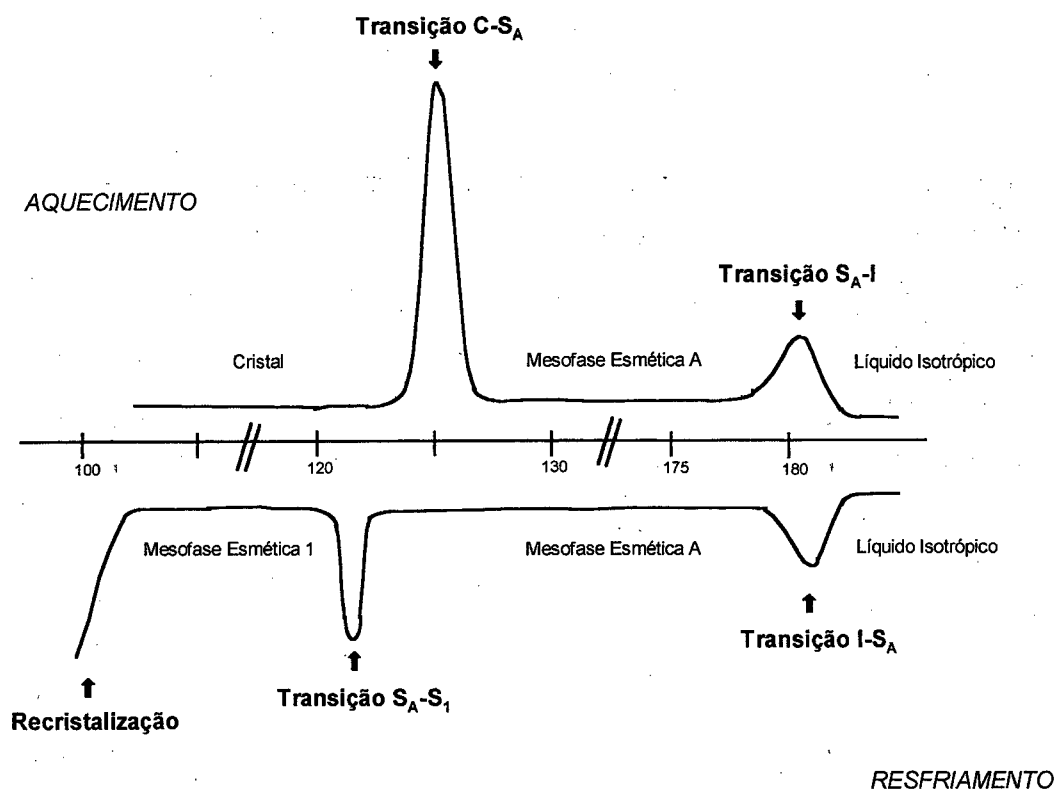


Figura 22. Curvas de DSC para os homólogos de bases de Schiff.

A segunda transição de fase, S_1 , não foi detectada na observação no microscópio devido à semelhança de textura com a mesofase esméctica A. No entanto, o DSC revela claramente esta mesofase monotrópica.

Um estudo conoscópico foi então realizado no intuito de identificar esta mesofase S_1 . As observações são feitas com a mesofase esméctica A homeotrópica, isto é, o eixo óptico das moléculas é normal à superfície, e a mesofase esméctica 1 uniformemente orientada. Isto é possível fazendo-se a lâmina que contém a amostra deslizar sobre a placa de vidro.

A Figura 23, mostra a figura de interferência gerada quando um raio de luz convergente passa por um composto uniaxial. Ao girar a platina do microscópio a figura não é alterada, evidenciando o caráter uniaxial da mesofase.

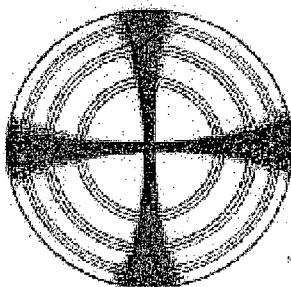


Figura 23. Figura de interferência para compostos uniaxiais.

Esta figura consiste numa série de anéis concêntricos simetricamente dispostos ao redor do eixo óptico ⁽⁹⁾. A mesofase S_A é uniaxial, e a partir das observações conoscópicas observou-se que a mesofase S_1 é também uniaxial. As viscosidades das mesofases S_A e S_1 são semelhantes, indicando que a mesofase S_1 é estruturalmente similar a mesofase S_A . Com o estudo conoscópico determinou-se algumas propriedades da mesofase monotrópica S_1 , no entanto não foi possível identificar com precisão o tipo de mesofase a qual corresponde.

V. 2. 2. Série Homóloga de Eninos 7 a, b

1-[4-(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]-4-(4-*trans-p-n*-alcoxifenil)but-3-en-1-ino

Eninos têm sido descritos na literatura como compostos apresentando comportamento mesomórfico, e utilizados em misturas⁽⁵⁵⁾. Os eninos sintetizados apresentam estrutura adequada para a geração de mesomorfismo. A molécula deve estar na conformação preferencial *E*, permitindo interações intermoleculares favoráveis entre moléculas adjacentes.

As temperaturas de transição para os homólogos da série de eninos são mostradas na Tabela 2.

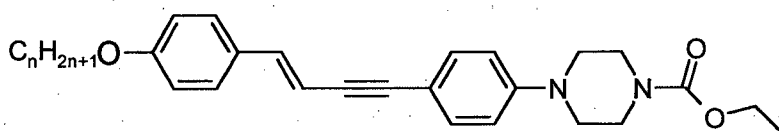


Tabela 2. Comportamento mesomórfico da série homóloga de eninos.

| n | C | S _A | N | I |
|----|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|
| 7 | • 175,3 [32,66kJ/mol] | • 202,0 [2,01kJ/mol] | • 210,4 [1,44kJ/mol] | • |
| 10 | • 153,9 [17,69kJ/mol] | • - | - 197,8 [3,98kJ/mol] | • |

C: cristal; S_A: esmético A; N: nemático; I: líquido isotrópico

(obs: valores entre colchetes – energias de transição).

Membros intermediários em uma série homóloga frequentemente apresentam comportamento nemático e esmético, enquanto que membros maiores apresentam somente mesofases esméticas⁽⁸⁾. Estas conclusões são exemplificadas pelos dados da Tabela 2, onde o homólogo $n = 7$ apresenta comportamento nemático e esmético e o homólogo $n = 10$ apenas mesofase esmetogênica.

A observação do mesomorfismo foi realizada a partir do resfriamento do líquido isotrópico em um microscópio de luz polarizada.

Para o homólogo $n = 7$, a mesofase mais desordenada – nemática - pode ser observada primeiro. A formação se dá por pequenas gotas que coalescem rapidamente, gerando a textura *schlieren*, conforme a Figura 24.

A figura apresenta linhas curvas irregulares. Estas correspondem a posições de extinção do líquido nemático. Em alguns pontos duas linhas se encontram, em outras existem 4 linhas se encontrando. Estes pontos indicam singularidades, isto é, desclinações na estrutura. Desclinações são defeitos lineares amplamente observados em cristais líquidos e ocorrem pela variação descontínua da direção local preferida do diretor. Nestas regiões o diretor é paralelo a um dos polarizadores.

Continuando-se o resfriamento da amostra, atinge-se a temperatura de 202,0 °C, onde ocorre a transição nemático-esmético A (N-S_A), Figura 25, caracterizada pela mudança de textura *schlieren* para focal-cônica. Esta transição envolve um rearranjo dos centros das moléculas; passando para um ordenamento em camadas na mesofase esmética A.

O homólogo $n = 10$ apresenta mesofase esmética A, formada a partir do resfriamento do líquido isotrópico, observando-se no microscópio de luz polarizada. Pequenos bastonetes se separam, coalescendo rapidamente gerando a textura focal-cônica, semelhante aos homólogos de bases de Schiff.

As medidas de DSC permitiram a obtenção das energias das transições (ΔH), Tabela 2. Verifica-se que as transições cristal-mesofase envolvem uma maior energia enquanto que as transições entre as mesofases e mesofase-isotrópico são menores. O valor 1,44 kJ/mol concorda com o tipo de transição envolvida - nemático-isotrópico (N-I) – onde uma pequena quantidade de energia é requerida para a perda da ordem orientacional da mesofase nemática.

Fazendo-se uma comparação das Tabelas 1 e 2, do comportamento mesomórfico das bases de Schiff e dos eninos, constata-se que a presença do nitrogênio nas bases de Schiff favorece o comportamento esmetogênico, visto que o par de elétrons do nitrogênio aumenta as interações laterais intermoleculares. O que não é observado para os eninos, cujo homólogo com $n = 7$ apresenta comportamento nemático, revelando interações laterais menos favorecidas do que o homólogo da base de Schiff correspondente.

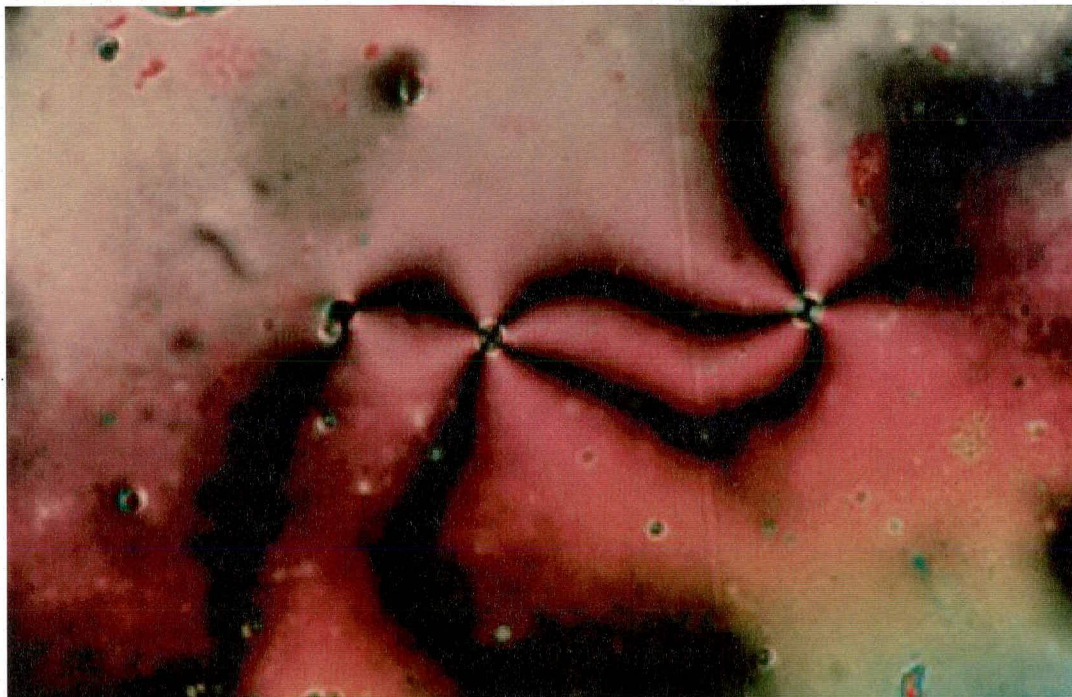


Figura 24. Textura *schlieren* da mesofase nemática do 1-[4-(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]-4-(4-*trans-p-n*-heptiloxifenil)but-3-en-1-ino na temperatura de 198,7 °C. Aumento de 66x.

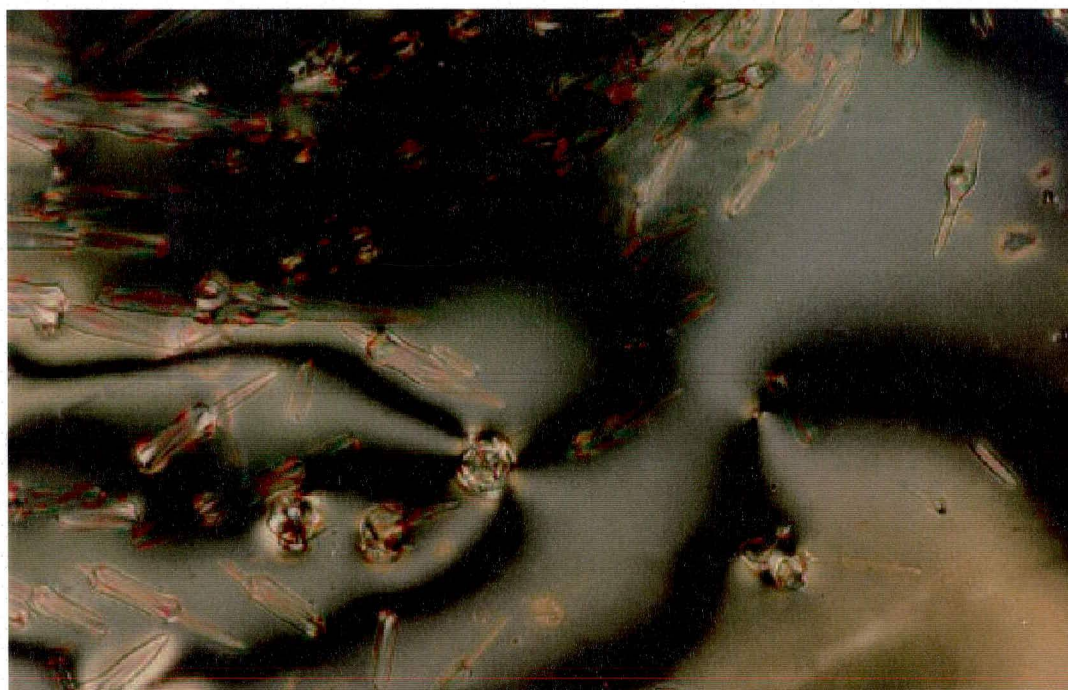


Figura 25. Transição nemático-esmétrico do 1-[4-(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]-4-(4-*trans-p-n*-heptiloxifenil)but-3-en-1-ino na temperatura de 196,5 °C. Aumento de 66x.

V. 2. 3. Intermediários 4A e 5A; álcool *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargílico e *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargil aldeído

Conforme anteriormente mencionado, os intermediários 4A e 5A apresentam propriedades mesomórficas o que parece óbvio, pois preenchem as condições necessárias, como anisotropia, linearidade e momentos de dipolo.

As temperaturas de transição são dadas na Tabela 3.

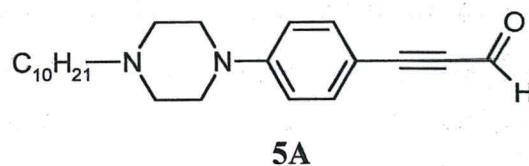
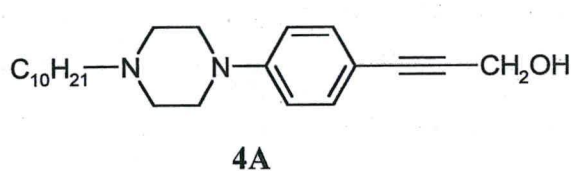


Tabela 3. Comportamento mesomórfico dos intermediários 4A e 5A.

| | C | | S _C | | S _A | | I |
|-----------|---|---------|----------------|---------|----------------|-------|---|
| 4A | • | (112,6) | • | (122,0) | • | 132,5 | • |
| 5A | • | 53,8 | - | - | • | 102,4 | • |

C: cristal; S_C: esmétrico C; S_A: esmétrico A; I: líquido isotrópico

(obs: valores entre parênteses – transições monotrópicas).

O composto 4A apresenta comportamento esmetogênico monotrópico, isto é, observa-se as mesofases apenas no resfriamento do material. Mesofases monotrópicas são apresentadas por sistemas que possuem características que levam ao fortalecimento da estrutura cristalina e enfraquecimento da ordem mesogênica⁽⁵⁶⁾.

A formação da mesofase esmétrica A é evidenciada pela formação de bastonetes a partir do líquido isotrópico que coalescem revelando a textura focal-cônica, Figura 26.

Na temperatura de 122,0 °C, observa-se uma mudança sutil da textura, vista ao microscópio entre polarizadores cruzados. Nesta tem-se a passagem para a mesofase esmétrica C, cuja textura é também focal-cônica, no entanto os cones estão menos nítidos, com a aparência de “quebrados”, Figura 27.

A textura focal-cônica quebrada é observada em sistemas que apresentam modificações esmétrica C além de esmétrica A⁽⁵⁾. O arranjo básico da textura quebrada é

equivalente a textura focal-cônica simples. A diferença reside nas descontinuidades adicionais da esmética C, devido a diferentes direções de inclinação.

Uma das formas utilizadas para distinguir a mesofase S_A da S_C é através da textura *homeotrópica* apresentada pela S_A e ausente na S_C . A textura homeotrópica é obtida mediante o deslocamento da lâmina sobre a placa de vidro que contem a amostra. Isto provoca uma mudança radical da aparência da mesofase observada entre polarizadores cruzados, passando de birrefringente para opticamente extinta⁽³⁾. A área de textura homeotrópica corresponde a regiões de ordem molecular, onde o eixo óptico é normal à superfície. A propriedade característica da mesofase S_C é sua biaxialidade óptica enquanto que a S_A é uniaxial. As moléculas (eixo diretor) na mesofase S_C estão inclinadas com relação à normal da camada e texturas homeotrópicas não são compatíveis com este tipo de arranjo.

O intermediário **5A**, ao contrário do intermediário **4A**, apresenta mesofases enantiotrópicas, isto é, podem ser observadas no aquecimento e no resfriamento da amostra. Na Tabela 3 tem-se as temperaturas de transição para o composto.

Verificou-se apenas mesofase esmética A, para a amostra **5A**. A textura focal-cônica foi observada pelo resfriamento do líquido isotrópico. Bastonetes se separam e com o contínuo resfriamento da amostra, estes bastonetes coalescem levando a textura focal-cônica.

O comportamento mesomórfico apresentado pelos intermediários **4A** e **5A** revela suas potencialidades para a geração de novos cristais líquidos.

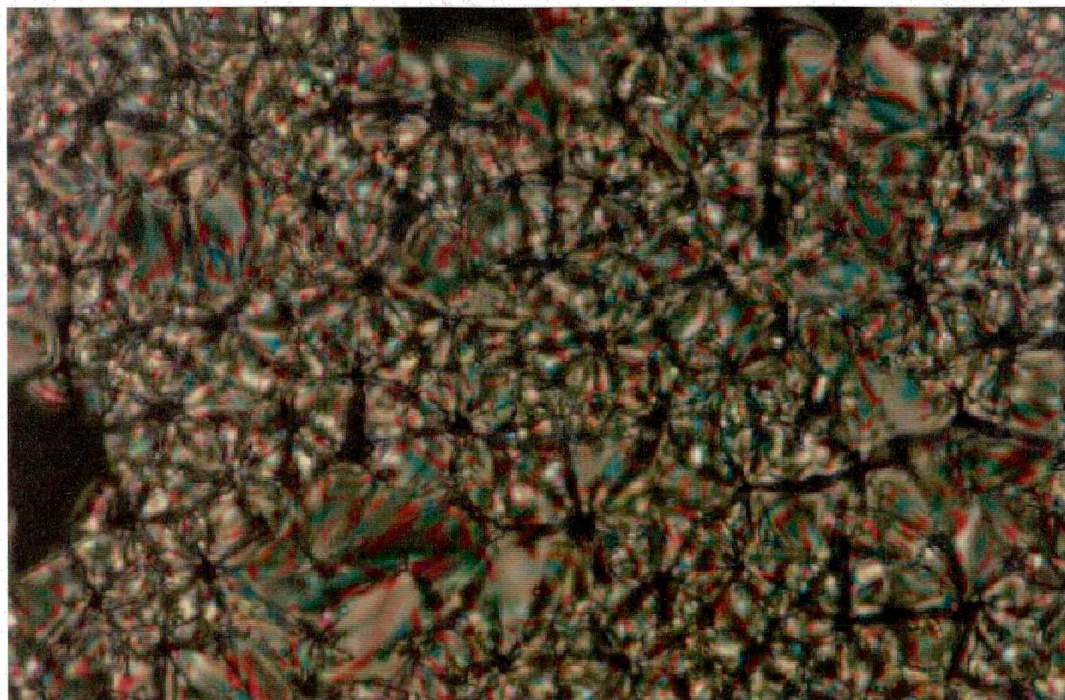


Figura 26. Textura focal cônica da mesofase esméctica A do álcool *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargílico na temperatura de 127,2 °C. Aumento de 132x.

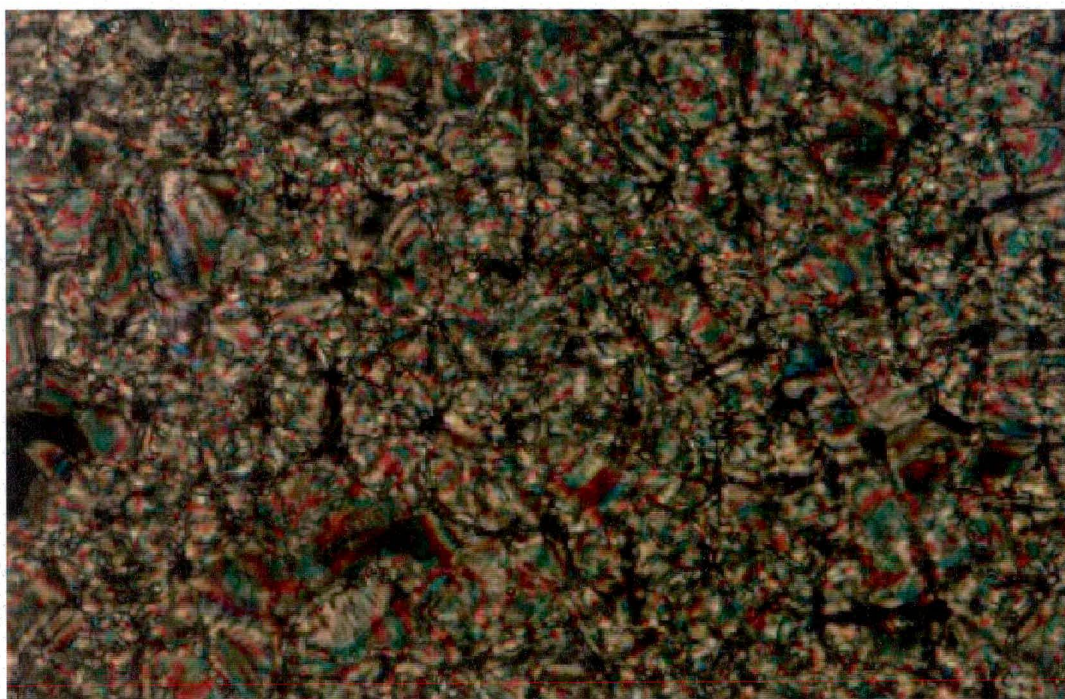


Figura 27. Textura focal cônica quebrada da mesofase esméctica C do álcool *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargílico na temperatura de 122,9 °C. Aumento de 132x.

VI – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se tirar algumas conclusões:

- A metodologia utilizada para a síntese dos intermediários e séries homólogas, bases de Schiff e eninos, mostrou-se apropriada.
- Os intermediários *p*-[(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]propargil aldeído **5** e *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargil aldeído **5A** mostraram-se adequados para a geração de compostos mesomórficos.
- O aumento da cadeia alquílica terminal da série homóloga de bases de Schiff **6** não muda o tipo de mesomorfismo, todos os homólogos apresentaram comportamento esmetogênico, A e I; no entanto observou-se um aumento da estabilidade térmica e da faixa de transição, atingindo um máximo para o homólogo com dez átomos na cadeia alquílica terminal (p.c. = 184,5 °C e $\Delta T = 58,7$ °C).
- A série homóloga de eninos **7** mostrou comportamento nemático e esmético para o menor membro sintetizado ($n = 7$) e apenas comportamento esmético para o membro com $n = 10$. A adição de metilenas na cadeia alquílica terminal aumenta as interações laterais em virtude do aumento da polarizabilidade da molécula, favorecendo as propriedades esméticas.
- Os compostos: álcool *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargílico **4A** e *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargil aldeído **5A** apresentam características estruturais favoráveis ao surgimento de mesomorfismo, produzindo mesofases esméticas monotrópicas e enantiotrópicas, respectivamente.
- A microscopia de luz polarizada constitui-se numa ferramenta eficaz para o estudo do comportamento mesomórfico de cristais líquidos permitindo variações nos métodos de

análise, ortoscopia e conosopia, levando a conclusões importantes a cerca do tipo de mesomorfismo apresentado pelo composto.

- As medidas de calorimetria diferencial de varredura complementaram os exames microscópicos, revelando-se importantes no processo de identificação de mesofases.

VII – PARTE EXPERIMENTAL

VII. 1. INSTRUMENTAÇÃO

Os compostos sintetizados foram caracterizados por *Espectroscopia de Infravermelho*, num aparelho Perkin Elmer Modelo 781, em pastilhas de KBr, ou em filmes.

Os espectros de *Ressonância Magnética Nuclear* foram obtidos de um espectrômetro Brücker AC 200MHz (Hidrogênio) e 50MHz (Carbono). Os deslocamentos químicos são dados em partes por milhão (ppm), relativos ao tetrametilsilano (TMS), padrão interno de referência. O solvente clorofórmio deuterado (CDCl_3) foi utilizado para todos os compostos.

As *Análises Elementares* de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio foram realizadas em um analisador Perkin Elmer 2400.

As *propriedades termodinâmicas*: ponto de fusão e de clareamento, e calores de transição foram medidas em um calorímetro diferencial de varredura Perkin Elmer DSC-2, empregando nitrogênio como gás inerte. Para o cálculo de energia de transição utilizou-se como referência – Índio - cujo valor de ΔH é igual a 3,26 kJ/mol (6,8cal/g). Os termogramas foram registrados em um Perkin Elmer 56 Recorder e a área dos picos foi obtida utilizando-se um planímetro de compensação Koizumi.

Os pontos de fusão e de clareamento, e as texturas foram também obtidas utilizando-se um *microscópio de luz polarizada* Leitz Wetzlar Ortholux, equipado com uma placa de aquecimento Mettler Hot Stage FP 82, cuja temperatura é controlada por um processador Mettler FP 80 Central Processor. As observações conoscópicas foram realizadas utilizando-se ainda um condensador e uma lente de Bertrand, ajustados ao microscópio.

As *micrografias* das texturas foram obtidas através de um microscópio de luz polarizada Olympus B 202, equipado com uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage, cuja temperatura foi controlada por um processador Mettler Toledo FP 90 Central Processor. Uma câmera Olympus PM 30 foi acoplada ao microscópio e as micrografias foram obtidas utilizando-se um filme Fujicolor ProValue 200.

VII. 2. REAGENTES

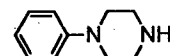
Os reagentes empregados nas sínteses foram adquiridos da EGA-Chemie, Merck, Aldrich, Reagen, Vêtec e Nuclear.

Os métodos de tratamento e secagem dos solventes envolvidos nas sínteses estão descritos na literatura ⁽³⁶⁾.

VII. 3. SÍNTESES

Os métodos de síntese obtidos da literatura foram adaptados para os sistemas utilizados. As reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada.

As sínteses dos compostos foram realizadas a partir da *N*-fenilpiperazina **1**, comercial (EGA-Chemie)

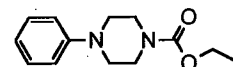


[C₁₀H₁₄N₂, 162,24 g/mol, p.e. 286,0 °C]

VII. 3. 1. Síntese do Intermediário 5

p-[(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]propargil aldeído

1) *N*-carboxietil, *N*-fenilpiperazina **2**



Uma mistura de *N*-fenilpiperazina **1** (15,4 g; 94,9 mmol), cloroformato de etila (36,3 mL; 379,6 mmol), carbonato de potássio (78,8 g; 0,6 mol) em acetona (250 mL) foi refluxada por 20 horas. Após resfriamento, a mistura foi filtrada e o filtrado evaporado em um evaporador rotatório. O líquido resultante foi destilado à pressão reduzida (0,5 mmHg).

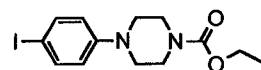
[C₁₃H₁₈N₂O₂, 234,30 g/mol, p.e. 147,0 – 150,0 °C (0,5 mmHg), 62,2 %]

Dados espectrais

I.V. (filme): $\nu = 2980, 2906, 2862, 2820$ (ν_{as} e ν_{s} -CH₂, -CH₃); 1702 (ν C=O); 1600, 1498 (ν C=C); 1432, 1384 (δ_{as} e δ_{s} -CH₂, -CH₃); 1230 (ν C-O-C); 762 cm⁻¹ (Ar monossustituído).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): $\delta = 7,31$ e $6,85$ (m, H aromáticos); 4,16 (q, $J = 7,10$ Hz, O-CH₂CH₃); 3,65 e 3,11 (m, H piperazina); 1,28 ppm (t, $J = 7,10$ Hz, -CH₃).

¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): $\delta = 154,99$ (C=O); 150,83 (C sp²); 128,77; 119,91 e 116,27 (CH sp²); 61,01 (CH₂-O); 48,94 e 43,24 (C sp³ piperazina); 14,34 ppm (CH₃).

2) *N*-carboxietil, *N*-(*p*-iodofenil) piperazina 3

Adicionou-se iodo (2,5 g; 9,8 mmol) em pequenas porções durante 45 minutos a uma mistura de **2** (2,43 g; 10,4 mmol), bicarbonato de sódio (1,31 g; 15,6 mmol) em diclorometano (40 mL) e água (30 mL) numa temperatura entre 12-15°C. Após a adição, deixou-se atingir a temperatura ambiente permanecendo sob agitação por 1 hora. À mistura foi adicionado diclorometano (100 mL) e água (50 mL), lavou-se a fase orgânica com solução saturada de tiosulfato de sódio, água, solução saturada de cloreto de sódio, água (3x 50 mL). Secou-se com sulfato de sódio anidro. Concentrou-se o produto no evaporador rotatório. O sólido resultante foi recristalizado em n-hexano.

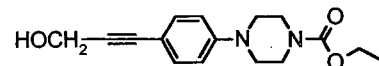
[C₁₃H₁₇N₂O₂I, 360,19 g/mol, p.f. 77,3-77,6 °C, 86,2 %]

Dados espectrais

I.V. (KBr): $\nu = 2988, 2856, 2834$ (ν_{as} e ν_{s} -CH₂, -CH₃); 1710 (ν C=O); 1584, 1490 (ν C=C); 1434, 1386 (δ_{as} e δ_{s} -CH₂, -CH₃); 1224 (ν C-O-C); 816 cm⁻¹ (Ar 1,4-dissustituído).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): $\delta = 7,53$ e $6,69$ (AA'XX', $J = 8,85$ Hz, 4H); 4,17 (q, $J = 7,10$ Hz, O-CH₂CH₃); 3,62 e 3,12 (m, H piperazina); 1,28 ppm (t, $J = 7,10$ Hz, CH₃).

¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): $\delta = 156,02$ (C=O); 151,37 e 82,84 (C sp²); 138,47 e 119,23 (CH sp²); 62,16 (CH₂-O); 49,53 e 44,00 (C sp³ piperazina); 15,31 ppm (CH₃).

3) álcool *p*-[(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]propargílico **4**

Uma mistura de **3** (1,1 g; 3,0 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (21,2 mg; 0,03 mmol), CuI (5,7 mg, 0,03 mmol) em tetraidrofurano seco (2 mL) e trietilamina seca (5 mL). Após 30 minutos a temperatura ambiente e com passagem de nitrogênio, adicionou-se álcool propargílico (0,2 mL; 3,4 mmol). A reação foi mantida em agitação à temperatura ambiente e retirada após 20 horas. Filtração através de sílica gel e coluna cromatográfica (SiO₂, 1:3 acetato de etila:hexano) do filtrado fornecendo o produto desejado.

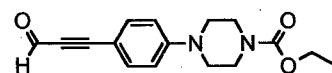
[C₁₆H₂₀N₂O₃, 288,34 g/mol, p.f. 143,4-144,7 °C, 70,4 %]

Dados espectrais

I.V. (KBr): ν = 3440 (ν O-H); 2980, 2908, 2862, 2832 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 2192 (ν C≡C); 1676,0 (ν C=O); 1606, 1516, 1490 (ν C=C); 1470, 1442, 1384 (δ_{as} e δ_s CH₂, CH₃); 1358 (δ O-H); 1224 (ν C-O-C); 1078 (ν C-O álcool primário); 828 cm⁻¹ (Ar 1,4-dissubstituído).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 7,33 e 6,79 (AA'XX', J = 8,64 Hz, 4H); 4,47 (d, J = 5,82 Hz, HOCH₂); 4,17 (q, J = 7,10 Hz, OCH₂CH₃); 3,62 e 3,26 (m, H piperazina); 2,4 (singlete largo, OH); 1,28 ppm (t, J = 7,10 Hz, CH₃).

¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 155,46 (C=O); 150,69 e 113,28 (C sp²); 132,75 e 115,51 (CH sp²); 85,99 e 85,59 (C≡C); 61,56 (CH₂-O); 51,51 (CH₂-OH); 48,31 e 43,32 (C sp³ piperazina); 14,58 ppm (CH₃).

4) *p*-[(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]propargil aldeído **5**

Dióxido de manganês, obtido comercialmente (Aldrich, < 5 micron, ativado), (0,09 g; 1,0 mmol) foi adicionado a uma mistura do álcool **4** (0,1 g; 0,35 mmol) em diclorometano seco (15 mL). A reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente e com passagem de nitrogênio. Após 18 horas filtrou-se a mistura sob sílica. A evaporação no evaporador rotatório e recristalização em etanol forneceu o produto **5**.

[C₁₆H₁₈N₂O₂, 286,33 g/mol, p.f. 91,5-92,9 °C, 89,5 %]

Dados espectrais

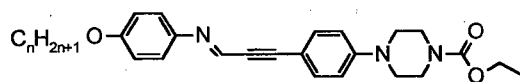
I.V. (KBr): ν : 2988, 2912 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 2828 (ν C-H aldeído); 2176 (ν C≡C); 1718 (ν C=O éster); 1642 (ν C=O aldeído); 1608, 1518 (ν C=C anel); 1434, 1388 (δ_{as} e δ_s CH₂, CH₃); 1236 (ν C-O-C); 818 cm⁻¹ (Ar 1,4-dissubstituído).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 9,38 (s, H aldeído); 7,52 e 6,85 (AA'XX', J = 8,93 Hz, 4H); 4,18 (q, J = 7,10 Hz, CH₂); 3,64 e 3,32 (m, H piperazina); 1,29 ppm (t, J = 7,10 Hz, CH₃).

¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 176,36 (C=O aldeído); 155,18 (C=O éster); 152,31 e 107,98 (C sp²); 135,07 e 114,36 (CH sp²); 97,85 e 89,22 (C≡C); 61,41 (CH₂-O); 46,98 e 42,90 (C sp³ piperazina); 14,46 ppm (CH₃).

VII. 3. 2. Síntese da Série Homóloga de Bases de Schiff 6 a, b, c, d

5) 1-[4-(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]-3-(4-*p-n*-alcoxifenil)-(1-propargil-3-imino) 6



Uma mistura de **5** (0,02 g; 0,07 mmol), *p-n*-alcoxianilina (0,03 g; 0,1 mmol) em etanol (5 mL) foi refluxada suavemente por 30 minutos. Após resfriamento da solução, produto precipita. Filtra-se o precipitado. A recristalização foi feita em etanol.

Nota: As *p-n*-alcoxianilinas utilizadas foram sintetizadas por um outro membro do grupo de laboratório ⁽⁴⁰⁾.

| | Fórmula Mínima | <i>n</i> | M.M. (g/mol) | faixa da mesofase (°C) | % |
|-----------|---|----------|--------------|------------------------|----|
| 6a | C ₂₉ H ₃₇ N ₃ O ₃ | 7 | 475,63 | 137,5-181,3 | 69 |
| 6b | C ₃₀ H ₃₉ N ₃ O ₃ | 8 | 489,65 | 134,2-182,5 | 75 |
| 6c | C ₃₁ H ₄₁ N ₃ O ₃ | 9 | 503,68 | 132,6-183,6 | 73 |
| 6d | C ₃₂ H ₄₃ N ₃ O ₃ | 10 | 517,71 | 125,8-184,5 | 75 |

Análise Elementar

| | <i>n</i> | C calculado | C experimental | H calculado | H experimental | N calculado | N experimental |
|----|----------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| 6a | 7 | 73,23 | 73,21 | 7,84 | 7,83 | 8,83 | 8,86 |
| 6b | 8 | 73,59 | 70,54 | 8,03 | 8,02 | 8,58 | 7,82 |
| 6c | 9 | 73,92 | 70,67 | 8,20 | 8,15 | 8,34 | 7,49 |
| 6d | 10 | 74,24 | 72,34 | 8,37 | 8,41 | 8,12 | 7,46 |

Dados espectrais

Para o homólogo com $n = 7$

I.V. (KBr): ν : 2920, 2850 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 2184 (ν C≡C); 1700 (ν C=O); 1600 (ν C=N); 1568, 1560 (ν C=C anel); 1420, 1384 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 1232 (ν C-O-C); 836 (Ar 1,4-dissubstituído); 720 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 7,93 (s, N=CH); 7,49 e 6,89 (AA'XX', J = 8,73 Hz, 4H); 7,21 e 6,85 (AA'XX', J = 8,67 Hz, 4H); 4,18 (q, J = 7,10 Hz, OCH₂CH₃); 3,96 (t, J = 6,49 Hz, CH₂O); 3,63 e 3,26 (m, H piperazina); 1,70; 1,29 e 0,88 ppm (m, cadeia alifática).

¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 159,37 (C=N); 156,14 (C=O); 152,18; 144,56; 141,81; 134,52; 122,92; 115,83; 115,66; 112,26 (C aromáticos); 96,32 e 88,16 (C≡C); 68,97 (R-CH₂-O); 62,28 (CH₃CH₂-O); 48,57 e 43,99 (C sp³ piperazina); 34,63; 32,57; 30,25; 30,07; 29,99; 29,94; 26,71; 25,62; 23,36; 15,36 (C sp³); 14,79 ppm (CH₃).

Para o homólogo com $n = 8$

I.V. (KBr): ν : 2920, 2850 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 2184 (ν C≡C); 1698 (ν C=O); 1600 (ν C=N); 1568, 1560 (ν C=C anel); 1420, 1384 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 1232 (ν C-O-C); 828 (Ar 1,4-dissubstituído); 720 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 7,93 (s, N=CH); 7,58 e 6,98 (AA'XX', J = 8,73 Hz, 4H); 7,31 e 6,95 (AA'XX', J = 8,67 Hz, 4H); 4,32 (q, J = 7,10 Hz, OCH₂CH₃); 3,96 (t, J = 6,49 Hz, CH₂O); 3,63 e 3,26 (m, H piperazina); 1,72; 1,29 e 0,87 ppm (m, cadeia alifática).

¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 159,37 (C=N); 156,14 (C=O); 152,18; 144,56; 141,81; 134,52; 122,92; 115,83; 115,66; 112,26 (C aromáticos); 96,32 e 88,16 (C≡C); 68,97 (R-CH₂-O); 62,28 (CH₃CH₂-O); 48,57 e 43,99 (C sp³ piperazina); 34,63; 32,57; 30,25; 30,07; 29,99; 29,94; 26,71; 25,62; 23,36; 15,36 (C sp³); 14,79 ppm (CH₃).

Para o homólogo com $n = 9$

I.V. (KBr): ν : 2920, 2850 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 2184 (ν C \equiv C); 1698 (ν C=O); 1600 (ν C=N); 1568, 1560 (ν C=C anel); 1420, 1384 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 1232 (ν C-O-C); 830 (Ar 1,4-dissubstituído); 720 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 7,93 (s, N=CH); 7,49 e 6,89 (AA'XX', J = 8,63 Hz, 4H); 7,21 e 6,85 (AA'XX', J = 8,65 Hz, 4H); 4,18 (q, J = 7,10 Hz, OCH₂CH₃); 3,97 (t, J = 6,49 Hz, CH₂O); 3,64 e 3,26 (m, H piperazina); 1,75; 1,29 e 0,88 ppm (m, cadeia alifática).

¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 159,37 (C=N); 156,14 (C=O); 152,18; 144,56; 141,81; 134,52; 122,92; 115,83; 115,66; 112,26 (C aromáticos); 96,32 e 88,16 (C \equiv C); 68,97 (R-CH₂-O); 62,28 (CH₃CH₂-O); 48,57 e 43,99 (C sp³ piperazina); 34,63; 32,57; 30,25; 30,07; 29,99; 29,94; 26,71; 25,62; 23,36; 15,36 (C sp³); 14,79 ppm (CH₃).

Para o homólogo com $n = 10$

I.V. (KBr): ν : 2922, 2850 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 2186 (ν C \equiv C); 1700 (ν C=O); 1600 (ν C=N); 1568, 1560 (ν C=C anel); 1422, 1384 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 1232 (ν C-O-C); 836 (Ar 1,4-dissubstituído); 722 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

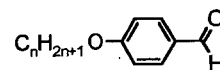
¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 7,93 (s, N=CH); 7,49 e 6,89 (AA'XX', J = 8,73 Hz, 4H); 7,21 e 6,85 (AA'XX', J = 8,67 Hz, 4H); 4,18 (q, J = 7,10 Hz, OCH₂CH₃); 3,96 (t, J = 6,49 Hz, CH₂O); 3,63 e 3,26 (m, H piperazina); 1,60; 1,29 e 0,88 ppm (m, cadeia alifática).

¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 159,37 (C=N); 156,14 (C=O); 152,18; 144,56; 141,81; 134,52; 122,92; 115,83; 115,66; 112,26 (C aromáticos); 96,32 e 88,16 (C \equiv C); 68,97 (R-CH₂-O); 62,28 (CH₃CH₂-O); 48,57 e 43,99 (C sp³ piperazina); 34,63; 32,57; 30,25; 30,07; 29,99; 29,94; 26,71; 25,62; 23,36; 15,36 (C sp³); 14,79 ppm (CH₃).

VII. 3. 3. Síntese da Série Homóloga de Eninos 7 a, b

VII. 3. 3. 1. Síntese dos Sais de Fosfônio

6) *p*-*n*-alcoxibenzaldeído 9 a, b



Uma mistura de *p*-hidroxibenzaldeído (10,0 g; 81,9 mmol), *n*-bromoalcano (**a**: $n = 7$ e **b**: $n = 10$) (25,3 mL; 122,2 mmol), carbonato de potássio (34,3 g; 248,2 mmol) em butanona (250 mL) foi refluxada por 26 horas. Após resfriamento filtrou-se a solução. Concentração do filtrado em um evaporador rotatório levou a um líquido (**9a**) ou a um sólido (**9b**). O líquido foi destilado à pressão reduzida (0,5 mmHg). E o sólido foi recristalizado em etanol.

| | <i>n</i> | Fórmula Mínima | M.M. (g/mol) | p.f. (°C) | % |
|-----------|----------|--|--------------|-------------|------|
| 9a | 7 | C ₁₄ H ₂₀ O ₂ | 220,31 | 68,7-70,0 | 75,2 |
| 9b | 10 | C ₁₇ H ₂₆ O ₂ | 262,39 | 134,2-136,0 | 71,7 |

Dados espectrais

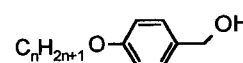
Para o homólogo com $n = 7$

I.V. (KBr): ν : 2928, 2858 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 2734 (ν C-H aldeído); 1692 (ν C=O); 1600, 1578, 1510 (ν C=C); 1468, 1428, 1394 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 1258 (ν C-O-C); 834 (Ar 1,4-dissubstituído); 724 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

Para o homólogo com $n = 10$

I.V. (KBr): ν : 2922, 2850 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 2730 (ν C-H aldeído); 1660 (ν C=O); 1600, 1570, 1510 (ν C=C); 1468, 1422, 1362 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 1250 (ν C-O-C); 830 (Ar 1,4-dissubstituído); 722 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

7) álcool *p*-alcoxibenzílico 10 a, b



A uma mistura de *p*-*n*-alcoxibenzaldeído **9** (**a**: $n = 7$ e **b**: $n = 10$) (15,0 g; 0,057 mol) em metanol (60 mL) adicionou-se lentamente boroidreto de sódio (1,61 g; 0,042 mol).

Deixou-se à temperatura ambiente por 2 horas. Transferiu-se a solução para um bequer, adicionando-se ácido acético até pH = 6,0. A adição de água (150 mL) provoca a precipitação do produto. Filtrou-se o sólido.

| | <i>n</i> | Fórmula Mínima | M.M. (g/mol) | p.f. (°C) | % |
|------------|----------|--|--------------|-----------|------|
| 10a | 7 | C ₁₄ H ₂₂ O ₂ | 264,41 | 41,0-43,2 | 89,2 |
| 10b | 10 | C ₁₇ H ₂₈ O ₂ | 222,32 | 43,4-44,5 | 82,3 |

Dados espectrais

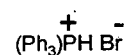
Para o homólogo com n = 7

I.V. (KBr): ν : 3384 (ν O-H); 2954, 2930, 2858 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 1610, 1584, 1512 (ν C=C); 1468, 1422, 1394 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 1048 (ν C-O álcool primário); 816 (Ar 1,4-dissubstituído); 724 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

Para o homólogo com n = 10

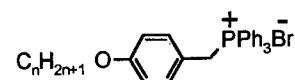
I.V. (KBr): ν : 3384 (ν O-H); 2954, 2920, 2852 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 1610, 1584, 1512 (ν C=C); 1468, 1420, 1394 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 1024 (ν C-O álcool primário); 816 (Ar 1,4-dissubstituído); 722 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

8) Hidrobrometo de trifênilfosfônio⁽⁴⁸⁾



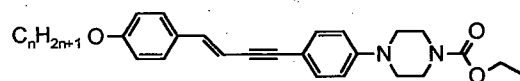
Uma mistura de trifênilfosfina (65,5 g; 0,5 mol) em ácido brômico 48% (175 mL) foi aquecida até 70,0 °C, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. Resfriou-se a solução e fez-se extrações com clorofórmio (3x 100 mL). Lavou-se a fase orgânica com solução saturada de cloreto de sódio. Secou-se com sulfato de sódio anidro. Evaporou-se o solvente, resultando em um sólido que foi lavado com acetato de etila morno.

[Ph₃ P⁺HBr⁻, 343,20 g/mol, p.f. 143,0-168,3 °C, 90,0 %]

9) Brometo de (4-*n*-alcoxifenil)metil trifenilfosfônio **11 a, b**

Uma mistura de álcool *p*-*n*-alcoxibenzílico **10** (**a**: $n = 7$ e **b**: $n = 10$) (4,8 g; 1,4 mmol), hidrobrometo de trifenilfosfônio **12** (3,35 g; 12,7 mmol) em acetonitrila (27 mL) foi refluxada suavemente por 3 ½ horas. Resfriou-se a solução e concentrou-se no evaporador rotatório.

| | n | Fórmula Mínima | M.M. (g/mol) | % (isolado) |
|------------|-----|---|--------------|-------------|
| 11a | 7 | C ₁₄ H ₂₁ OP ⁺ Ph ₃ Br ⁻ | 547,51 | 81,3 |
| 11b | 10 | C ₁₇ H ₂₇ OP ⁺ Ph ₃ Br ⁻ | 590,39 | 83,4 |

VII. 3. 3. 2. Síntese dos Eninos **7 a, b**10) 1-[4-(*N*-carboxietilpiperazinil)fenil]-4-(4-*trans-p*-*n*-alcoxifenil)but-3-en-1-ino **7**

Adicionou-se *n*-butillítio (1,6 M em *n*-hexano) a uma mistura de brometo de (4-*n*-alcoxifenil)metil trifenilfosfônio **11a** (ou **11b**) em tetraidrofurano seco, a temperatura ambiente, até coloração vermelha. Deixou-se em agitação por 2 horas. O composto **5** (0,22 g; 0,76 mmol) foi então adicionado. A solução foi aquecida por 5 horas. Deixou-se por uma noite sob agitação à temperatura ambiente. Diluiu-se a solução em éter e lavou-se com solução de bicarbonato de sódio e água (3x 50 mL). Secou-se com sulfato de sódio anidro. Evaporou-se o solvente resultando em um sólido amarelo. Fez-se coluna cromatográfica (SiO₂; 1:9 acetato de etila:hexano) do composto. O produto foi recristalizado em etanol.

| | Fórmula Mínima | n | M.M. (g/mol) | faixa da mesofase (°C) | % |
|-----------|---|-----|--------------|------------------------|------|
| 7a | C ₃₀ H ₃₈ N ₂ O ₃ | 7 | 474,64 | 175,3-210,4 | 33,3 |
| 7b | C ₃₃ H ₄₄ N ₂ O ₃ | 10 | 516,72 | 113,7-197,8 | 16,2 |

Análise Elementar

| | <i>n</i> | C calculado | C experimental | H calculado | H experimental | N calculado | N experimental |
|----|----------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| 7a | 7 | 75,92 | 75,13 | 8,07 | 8,14 | 5,90 | 5,89 |
| 7b | 10 | 76,71 | 76,01 | 8,58 | 8,50 | 5,42 | 5,39 |

Dados espectrais

Para o homólogo com n = 7

I.V. (KBr): ν : 2926, 2856 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 2188 (ν C≡C); 1694 (ν C=O); 1602, 1510 (ν C=C anel); 1468, 1430, 1386 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 1228 (ν C-O-C); 822 (Ar 1,4-dissubstituído); 720 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 7,39 e 6,82 (m, H aromáticos); 6,93 (d, J = 16,10 Hz, CH=C); 6,22 (d, J = 16,32 Hz, C=CH); 4,17 (q, J = 7,15 Hz, OCH₂CH₃); 3,96 (t, J = 6,50 Hz, CH₂O); 3,62 e 3,19 (m, H piperazina); 1,78; 1,30 e 0,85 ppm (m, cadeia alifática).

¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 159,49 (C=O); 155,46; 150,45; 139,92; 132,53; 129,14; 127,47; 115,68; 114,66; 114,44; 105,80 (C aromáticos e C=C); 91,32 e 88,02 (C≡C); 68,06 (R-CH₂-O); 61,55 (CH₃CH₂-O); 48,47 e 43,39 (C sp³ piperazina); 31,88; 29,55; 29,37; 29,31; 29,20; 26,01; 22,67; 14,67 (C sp³); 14,12 ppm (CH₃).

Para o homólogo com n = 10

I.V. (KBr): ν : 2960, 2856 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 2188 (ν C≡C); 1694 (ν C=O); 1602, 1510 (ν C=C anel); 1430, 1386 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 1228 (ν C-O-C); 822 (Ar 1,4-dissubstituído); 722 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 7,35 e 6,85 (m, H aromáticos); 6,93 (d, J = 16,20 Hz, CH=C); 6,22 (d, J = 16,20 Hz, C=CH); 4,17 (q, J = 7,15 Hz, OCH₂CH₃); 3,96 (t, J = 6,50 Hz, CH₂O); 3,63 e 3,20 (m, H piperazina); 1,78, 1,28 e 0,85 ppm (m, cadeia alifática).

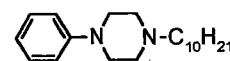
¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 159,46 (C=O); 155,46; 150,45; 139,92; 132,53; 129,14; 127,47; 115,68; 114,66; 114,44; 105,80 (C, CH sp² e C=C); 91,32 e 88,02 (C≡C); 68,05 (R-CH₂-O); 61,58 (CH₃CH₂-O); 48,47 e 43,39 (C sp³ piperazina); 31,88; 29,55; 29,37; 29,31; 29,20; 26,01; 22,67; 14,67 (C sp³); 14,12 ppm (CH₃).

VII. 3. 4. Síntese do Intermediário 5A

p-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargil aldeído

O intermediário 5A foi sintetizado utilizando-se a *N*-fenilpiperazina 1, comercial (EGA-Chemie) como material de partida.

1) *N*-decil, *N*-fenilpiperazina 2A



Uma mistura de *N*-fenilpiperazina 1 (24,7 g; 152,0 mmol), bromodecano (31,4 mL; 152,0 mmol), carbonato de potássio (21,0 g; 152,0 mmol) em acetona (250 mL) foi refluxada por 60 horas. A mistura foi filtrada e o filtrado foi concentrado no evaporador rotatório. O sólido resultante foi recristalizado em etanol/água.

[C₂₀H₃₄N₂, 302,23 g/mol, p.f. 48,3-49,1 °C, 72,2 %]

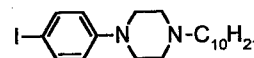
Dados espectrais

I.V. (KBr): ν : 2956, 2918 2848 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 1602, 1578, 1504 (ν C=C anel); 1464, 1382 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 754 e 684 (Ar monossustituído); 720 cm⁻¹ (ρ CH₂ n > 7).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 7,24; 6,93 (m, H aromáticos); 3,21 e 2,60 (m, H piperazina); 2,36 (m, N-CH₂-R); 1,27 e 0,90 ppm (m, cadeia alifática).

¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 151,33 (C sp²); 129,05; 119,58; 115,98 (CH sp²); 58,86 (R-CH₂-N); 53,29 e 49,11 (C sp³ piperazina); 31,88; 29,57; 27,61; 26,89; 22,65; 14,09 ppm (C sp³).

2) *N*-decil, *N*-(*p*-iodofenil)piperazina 3A



Iodo (634,0 mg; 2,5 mmol) foi lentamente adicionado a uma emulsão de 2A (755,6 mg; 2,5 mmol) e cloreto de mercúrio (678,0 mg; 2,5 mmol) em diclorometano (10 mL) a temperatura ambiente. Após 24 horas a mistura foi lavada com solução de tiosulfato de sódio, água (2x 50 mL); solução de iodeto de potássio, água (3x 50 mL). Secou-se com sulfato de sódio anidro. Concentração levou a um precipitado escuro que foi recristalizado em etanol.

[C₂₀H₃₃N₂I, 428,40 g/mol, p.f. 86,9-88,5 °C, 54,3 %]

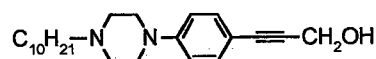
Dados espectrais

I.V. (KBr): ν : 2952, 2920, 2848 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 1588, 1492 (ν C=C anel); 1492, 1464, 1382 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 818 (Ar 1,4-dissubstituído), 722 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 7,51 e 6,69 (AA'XX', J = 8,82 Hz, 4H); 3,18 e 2,59 (m, H piperazina); 2,38 (m, N-CH₂-R); 1,27 e 0,85 ppm (m, cadeia alifática).

¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 151,49 e 81,89 (C sp²); 138,32; 118,59 (CH sp²); 59,43 (R-CH₂-N); 53,68 e 49,27 (C sp³ piperazina); 32,51; 30,19; 29,49; 28,21; 27,49; 23,30; 14,76 ppm (C sp³).

3) álcool *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargílico 4A



Uma mistura de 3A (1,32 g; 2,6 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (92,8 mg; 0,1 mmol), CuI (12,6 mg; 0,07 mmol), trifenilfosfina (17,3 mg; 0,07 mmol) em tetrahidrofurano seco (2 mL) e trietilamina seca (5 mL) foi mantida sob agitação com passagem de nitrogênio. Após 30 minutos adicionou-se álcool propargílico (0,2 mL; 3,4 mmol). A reação foi retirada após 22 horas. O produto foi isolado por coluna cromatográfica (SiO₂, 1:3 acetato de etila:hexano).

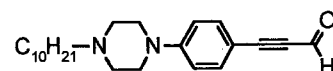
[C₂₃H₃₆N₂O, 356,55 g/mol, faixa da mesofase 125,2 -132,5 °C, 48,2 %]

Dados espectrais

I.V. (KBr): ν : 3130 (ν O-H); 2956, 2916, 2848 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 1606, 1516 (ν C=C anel); 1468, 1450, 1386 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 818 (Ar 1,4-dissubstituído), 720 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 7,29 e 6,79 (AA'XX', J = 8,83 Hz, 4H); 4,47 (s, CH₂-O); 3,28 e 2,59 (m, H piperazina); 2,38 (m, N-CH₂-R); 1,80 (singlete largo, O-H); 1,29 e 0,88 ppm (m, cadeia alifática).

¹³C RMN (50 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 150,91 e 112,48 (C sp²); 132,66; 114,99 (C sp²); 58,80 (R-CH₂-N); 53,04 (CH₂-O); 51,47 e 48,01 (C sp³ piperazina); 31,88; 29,56; 29,30; 27,58; 26,63; 22,66; 14,10 ppm (C sp³).

4) *p*-[(*N*-decilpiperazinil)fenil]propargil aldeído 5A

Dióxido de manganês (Aldrich, < 5 micron, ativado) (73,0 mg; 0,9 mmol) foi adicionado a uma mistura de 4A (0,1 mg; 0,3 mmol) em diclorometano seco (15 mL). A reação foi mantida a temperatura ambiente, com passagem de nitrogênio. Após 24 horas a mistura foi filtrada através de sílica com lavagem com 1:2 acetato de etila:hexano. Evaporou-se o solvente em um evaporador rotatório.

[C₂₃H₃₄N₂O, 354,53 g/mol, faixa da mesofase 53,8-102,4 °C, 76,0 %]

Dados espectrais

I.V. (KBr): ν : 2956, 2920 (ν_{as} e ν_s -CH₂, -CH₃); 2848 (ν C-H aldeído); 2174 (ν C≡C); 1748 (ν C=O); 1602, 1516 (ν C=C anel); 1452, 1384 (δ_{as} e δ_s -CH₂, -CH₃); 818,0 (Ar 1,4-dissubstituído), 722,0 cm⁻¹ (ρ CH₂ $n > 7$).

¹H RMN (200 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 9,37 (s, C-H aldeído); 7,49 e 6,84 (AA'XX', J = 8,79 Hz, 4H); 3,34 e 2,58 (m, H piperazina); 2,38 (m, N-CH₂-R); 1,27 e 0,88 ppm (m, cadeia alifática).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KELKER, H. History of Liquid Crystals. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, Switzerland, v. 21, p. 1-48, 1973.
2. GRAY, G.W. **Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals**. London: Academic Press, 1962.
3. VERTOGEN, G.; de JEU, W.H. **Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals**. Berlin: Springer-Verlag, 1988.
4. KELKER, Hans; HATZ, Rolf. **Handbook of Liquid Crystals**. Weinheim: Verlag Chemie, 1980.
5. SINGH, Shri. Phase transitions in liquid crystals. **Phys. Rep.**, Amsterdam, v. 324, p. 107-269, 2000.
6. KHOO, Iam-Choon. **Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena**. New York: John Wiley & Sons, 1995.
7. DEMUS, Dietrich; RICHTER, Lothar. **Textures of Liquid Crystals**. Weinheim: Verlag Chemie, 1978.
8. SACKMANN, H.; DEMUS, D. The problems of polymorphism in liquid crystals. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, Switzerland, v. 21, p. 239-273, 1973.
9. HARTSHORNE, N.H.; STUART, A. **Crystals and the Polarising Microscope**. 4ed. London: Edward Arnold Ltd., 1970.
10. KARAMYSHEVA, L.A.; KOVSHEV, E.I.; PAVLUCHENKO, A.I.; ROITMAN, K.V.; TITOV, V.V.; TORGOVA, S.I.; GREBENZIN, M.F. New heterocyclic liquid crystalline compounds. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, Switzerland, v. 67, p. 241-252, 1981.
11. van HAAREN, Jos. Liquid Crystals: out of the groove **Nature**, London, v. 392, p. 331-333, 1998.
12. IKEDA, Tomiki; TSUTSUMI, Osamu. Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films. **Science**, London, v. 268, p.1873-1875, 1995.
13. BROWN, Glenn H.; WOLKEN, Jerome J. **Liquid Crystals and Biological Structures**. New York: Academic Press, 1979.

24. SCHLOSSER, M. (Editor). **Organometallics in Synthesis: A Manual**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994.
25. JOHNSON, A. William. **Ylides and Imines of Phosphorus**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1993.
26. CAREY, Francis A.; SUNDERG, Richard J. **Advanced Organic Chemistry**. Part B: Reactions and Synthesis. 2ed. New York: Plenum Press, 1983.
27. MARYANOFF, Bruce E.; REITZ, Allen B. The Wittig olefination reaction and modifications involving phosphoryl-stabilized carbanions. Stereochemistry, mechanism, and selected synthetic approach. **Chem. Rev.**, Washington, D.C., v. 89, p. 863-927, 1989.
28. EIDENSCHINK, Rudolf; ERDMANN, Dietrich; KRAUSE, Joachim; POHL, Ludwig. Substituted Phenylcyclohexanes - A new class of liquid-crystalline compounds. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, Weinheim, v. 16, n. 2, p. 100, 1977.
29. COREY, E.J.; BOCK, Mark G.; KOZIKOWSKI, A.P.; RAMA RAO, A.V. A key intermediate for the synthesis of maytansine and related antitumor agents. **Tetrah. Lett.**, Oxford, n. 12, p. 1051-1054, 1978.
30. GREENE, Theodora W.; WUTS, Peter G.M. **Protective Groups in Organic Synthesis**. New York: John Wiley & Sons, 1991.
31. La CLAIR, James J. Synthesis of a new class of solvent-sensitive fluorescent labels. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, Weinheim, v. 37, n. 3, p. 325-329, 1998.
32. CAREY, Francis A.; SUNDERG, Richard J. **Advanced Organic Chemistry**. Part A: Structure and Mechanisms. 3ed. New York: Plenum Press, 1990.
33. MERKUSHEV, E.B. Advances in the synthesis of iodoaromatic compounds. **Synth.**, Stuttgart, p. 923-937, 1988.
34. FIESER, Louis F.; FIESER, Mary. **Reagents for Organic Synthesis**. New York: John Wiley & Sons, 1967.
35. BLATT, A.H. (Editor). **Org. Synth. Coll. Vol. II**. New York: John Wiley & Sons, 1943.
36. FURNISS, Brian S.; et al. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. 5ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.
37. GOLDMAN, I.M. Activation of manganese dioxide by azeotropic removal of water. **J. Org. Chem.**, Washington, v. 34, n. 6, p. 1979-1981, 1969.

38. LAYER, Robert W. The Chemistry of Imines. **Chem. Rev.**, Washington, D.C., n.63, p. 489-510, 1963.
39. MAGNAGO, Rachel Faverzani. **Síntese de Intermediários Quirais e de Cristais Líquidos Derivados do (s)-(-)-Lactato de Etila**. Florianópolis, 1996. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina.
40. BYRON, D.J.; KEATING, D.A.; O'NEILL, M.T.; WILSON, R.C.; GOODBY, J.W.; GRAY, G.W. The effect of the reversal of the central Schiff's base linkage on liquid crystal properties: the 4-phenylbenzylidene-4'-n-alkoxyanilines and 4-(4'-n-alkoxybenzylideneamino)-biphenyls. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, Switzerland, v. 58, p. 179-192, 1980.
41. GALLARDO, Hugo; FAVARIN, Ida. New mesogenic thiophene and furan derivatives. **Liq. Cryst.**, London, v. 13, n. 1, p. 115-125, 1993.
42. OUSSET, J.B.; MIOSKOWSKI, C.; YANG, Y.-L.; FALCK, J.R. Enol ethers: preparation and synthetic applications. **Tetrah. Lett.**, Oxford, v. 25, n. 51, p. 5903-5906, 1984.
43. HERCOUET, A.; LE CORRE, M. Acyloxyalkylidene phosphoranes - III. Etude des ω -acyloxybenzylidene triphenyl phosphoranes. Nouvelle voie d'accès aux benzofuranes. **Tetrah.**, Oxford, v. 37, n. 16, p. 2867-2873, 1981.
44. MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. **Organic Chemistry**. 3ed. Boston: Allyn and Bacon, 1973.
45. CHAIKIN, Saul W.; BROWN, Weldon G. Reduction of aldehydes, ketones and acid chlorides by sodium borohydride. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, D.C., v. 71, p. 122-125, 1949.
46. WARD, Dale E.; RHEE, Chung K. Chemoselective reduction with sodium borohydride. **Can. J. Chem.**, Ottawa, v. 67, p. 1206-1211, 1989.
47. FAVARIN, Ida Eunice. **Sínteses e Estudos de Propriedades Mesomórficas de Compostos Heterocíclicos: Furano e Tiofeno**. Florianópolis, 1991. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina.
48. HERCOUET, A.; LE CORRE, M. Triphenylphosphonium bromide: A convenient and quantitative source of gaseous hydrogen bromide. **Synth.**, Stuttgart, n. 2, p. 157-158, 1988.

49. SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G. Clayton; MORRILL, Terence C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1991.
50. BACHKI, Abderrazak; FOUBELO, Francisco; YUS, Miguel. Aromatic iodination with the I_2 - HgX_2 combination. **Tetrah.**, Oxford, v. 50, n. 17, p. 5139-5146, 1994.
51. ORITO, Kazuhiko; HATAKEYAMA, Takahiro; TAKEO, Mitsuhiro; SUGINOME, Hiroshi. Iodination of alkyl aryl ethers by Mercury(II) oxide-iodine reagent in dichloromethane. **Synth.**, Stuttgart, p. 1273-1277, 1995.
52. LAROCK, Richard C. **Organomercury Compounds in Organic Synthesis**. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
53. THORAND, Stephan; KRAUSE, Norbert. Improved procedures for palladium-catalyzed coupling of terminal alkynes with aryl bromides (Sonogashira Coupling). **J. Org. Chem.**, Washington, n. 63, p. 8551-8553, 1998.
54. CRISWELL, T.R.; KLANDERMANN, B.H.; BATESKY, D.C. Alkyl carbonato terminally substituted anils. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, Switzerland, n. 22, p. 211-238, 1973.
55. FUJITA, Atsuko; GOTO, Yasuyuki; NAKAGAWA, Etsuo. Novel liquid crystalline compounds having and enyne unit. **Liq. Cryst.**, London, v. 17, n. 5, p. 699-707, 1994.
56. CHU-TSIN, Liu. Molecular Structure and Phase Transition of Thermotropic Liquid Crystals. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, Switzerland, v. 54, p. 25-37, 1981.