

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DE CRISTAIS

LÍQUIDOS DERIVADOS DO TIOFENO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

VERONI VALENTI

FLORIANÓPOLIS


SANTA CATARINA - BRASIL

OUTUBRO - 1991

## SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DE CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DO TIOFENO

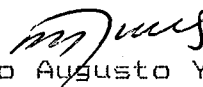
VERONI VALENTI

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



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo,

(orientador)



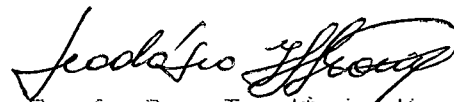
Prof. Dr. Rosendo Augusto Yunes,

(coordenador)

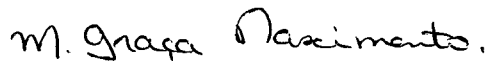
banca examinadora:



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo



Prof. Dr. Teodósio Kroin

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria da Graça Nascimento

À minha família e aos  
que acreditam em mudanças

## A G R A D E C I M E N T O S

Ao professor Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo pela amizade, disponibilidade e orientação deste trabalho.

Ao professor Dr. Hédio José Müller pela colaboração na execução das medidas dos índices de refração e no manuseio do calorímetro diferencial de varredura.

Ao professor Dr. Teodósio Kroin e professora Dra. Maria da Graça Nascimento pelas idéias construtivas e pelo aceite à banca examinadora.

As colegas Ieda Maria Begnini e Ida Eunice Favarin, Aloir Antônio Merlo, Geraldo Pastos e Dêlcio Hartmman pela amizade, conforto e respeito inesquecível.

Ao colega Maurício Barbi pelo amor e paciência que tanto me estimulou nos momentos finais desta tese.

À família Komosinski pela orientação de vida.

À CAPES, CNPq, FINEP e UFSC pelo suporte financeiro sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Por fim, desejo expressar a minha gratidão a todos àqueles que, pela sua colaboração direta ou indireta, tornaram esta obra possível.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo sintetizar unidades mesogênicas derivadas do tiofeno, fazendo variações das unidades ligantes, grupos terminais e dos grupos aromáticos, a fim de correlacionar o comportamento mesomórfico com a estrutura molecular.

Sintetizaram-se oito séries homólogas: 1ª) Série do ácido [3-(5-n-alquiltienil)-2-acrílico] (1a-f); 2ª) Série [3-(5-n-alquiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno (2a-e); 3ª) Série [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-4-n-alcóxi-anilina (5a-j); 4ª) Série [3-(5-n-alquiltienil)-2-acrilóxi]-4-nitrobenzeno (3a-c); 5ª) [3-(5-hexiltienil)-2-acrilóxi]-4-bromobenzeno (4a); 6ª) Série 5-n-alquil-2-tienilideno azinas (6a-c); 7ª) Série bis(5-n-alquil-2-tienilideno)-4-fenilendiaminas (7a-c); 8ª) Série 5-n-alquil-2-tienilideno-4-n-alcóxi-anilinas (8a-c).

Entre estas séries homólogas, somente as três primeiras apresentaram comportamento mesomórfico do tipo nematogênico. A falta de uma anisotropia geométrica adequada, causada pela dissubstituição 2,5 do anel tiofênico, foi a principal explicação dada para a ausência do comportamento mesogênico e também pela baixa estabilidade térmica.

## A B S T R A C T

The objective of this work was to synthesize mesogenic units derived from thiophene, varying the linking units, terminal groups and the aromatic groups in order to correlate mesomorphic and behavior with molecular structure.

The following eight homologous series were synthesized: 1°) [3-(5-n-alkylthienyl)-2-acrylic] acid (1a-f); 2°) [3-(5-n-alkylthienyl)-2-acryloxy]-4-cyanobenzene (2a-e); 3°) [3-(5-propylthienyl)-2-acryloxy]-4-benzylidene-4-n-alcoxyaniline (5a-j); 4°) [3-(5-n-alkylthienyl)-2-acryloxy]-4-nitrobenzene (3a-c); 5°) [3-(5-hexylthienyl)-2-acryloxy]-4-bromobenzene (4a); 6°) 5-n-alkyl-2-thenylidene azines (6a-c); 7°) bis(5-n-alkyl-2-thenylidene)-4-phenylenediamine (7a-c); 8°) 5-n-alkyl-2-thenylidene-4-n-alcoxyaniline (8a-c).

Among these homologous series, only the first three showed mesomorphic behavior of the nematic type. The lack of an adequate geometric anisotropy, caused by the disubstitution 2,5 of the thiophene ring is the principal explanation for the lack of mesogenic behavior and low thermal stability.

## SUMÁRIO GERAL

## CAPÍTULO I - Introdução

1.1- Objetivos.....	01
1.2- Definições:	
1.2.1- Cristal Líquido.....	04
1.2.2- Cristal Líquido Termotrópico.....	04
1.2.3- Mesofases de Cristais Líquidos Termotrópicos.....	07
1.2.4- Cristais Líquidos Liotrópicos.....	10

## CAPÍTULO II - Resultados e Conclusões

2.1- Estruturas Moleculares.....	12
2.2- Sínteses e Caracterizações:	
2.2.1- Ácido [3-(5-n-alkylthienyl)-2-acrilico] (1a-f).....	14
2.2.2- [3-(5-n-alkylthienyl)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno (2a-e) .....	21
2.2.3- [3-(5-pentylthienyl)-2-acrilóxi]-4-bromobenzeno (4a).....	29
2.2.4- [3-(5-n-alkylthienyl)-2-acrilóxi]-4-nitrobenzono (3a-c). .....	29
2.2.5- Sínteses de Iminas.....	32

2.2.5.1-	<i>[3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-4-n-alcóxianilina (5a-j)</i> .....	32
2.2.5.2-	<i>5-n-alkuil-2-tienilideno azinas (6a-c)</i> .....	33
2.2.5.3-	<i>bis (5-n-alkuil-2-tienilideno)-4-fenilenodiaminas (7a-c)</i> .....	33
2.2.5.4-	<i>5-n-alkuil-2-tienilideno-p-n-alcóxianilina (8a-c)</i> ..	33

### 2.3- Propriedades Físicas:

2.3.1-	Microscopia Óptica.....	43
2.3.2-	Análise Térmica.....	60
2.3.3-	Birrefringência do composto ácido <i>[3-(5-hexiltienil)-2-acrílico] (1d)</i> .....	67

## CAPÍTULO III - Parte Experimental

3.1-	Instrumentação, Reagentes e equipamentos.....	72
3.2-	Sínteses:	
3.2.1-	Síntese de <i>acilação do tiofeno</i> (Método Geral).....	72
3.2.2-	Síntese de <i>redução do tienil acetona</i> .....	74
3.2.3-	Síntese de <i>formilação do 2-n-alkuiltiofeno</i> .....	75
3.2.4-	Síntese da série do ácido <i>[3-(5-n-alkuiltienil)-2-acrílico (1a-f)</i> .....	77
3.2.5-	Reações de Esterificações: (Método Geral)	



3.2.5.1- Formação do <i>cloreto de ácido</i> .....	78
3.2.5.2- Reações de <i>esterificações com 4-cianofenol, 4-bromo fenol, 4-nitrofenol</i> .....	78
3.2.6- Síntese da <i>p-n-alcóxianilina</i> .....	81
3.2.7- Sínteses de Bases de Schiff:	
3.2.7.1- Síntese do <i>[3-(5-propiltienil)-2-acriloxil-4-benzilideno-4-n-alcóxianilina (5a-j)</i> .....	82
3.2.7.2- Síntese do <i>5-n-alkuil-2-tenilideno azinas (6a-c)</i> ...	83
3.2.7.3- Síntese do <i>bis (5-n-alkuil-2-tenilideno)-4-fenileno diaminas (7a-c)</i> .....	85
3.2.7.4- Síntese do <i>5-n-alkuil-2-tenilideno- 4-n-alcóxiani- lina (8a-c)</i> .....	86
3.3- Técnicas experimentais utilizadas na análise de transição de fase.....	87
3.3.1- Análise de texturas e temperaturas de transição.....	88
3.3.2- Técnica de medidas de índices de refração.....	88
3.3.3- Técnica de análise térmica.....	89
Conclusão.....	91
Referência bibliográfica.....	93

## L I S T A    D E    F I G U R A S

- Figura 1- Representação esquemática das mesofases:    A)    Nemático  
Isotrópico B) Nemático Colestérico.....08
- Figura 2- Representações esquemáticas das mesofases:     $S_A$ ,  $S_C$ ,  $S_B$   
.....10
- Figura 3- Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do  
composto *ácido [3-(5-heptiltienil)-2-acrilico]* (1e)  
em  $CDCl_3$  e T.M.S. como referência interna.....20
- Figura 4- Espectro de infravermelho do composto *[3-(5-propilti-  
enil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno* (2a).....23
- Figura 5- Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do  
composto *[3-(5-butiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno*  
(2b) em  $CDCl_3$  e T.M.S. como referência interna .....26
- Figura 6- Espectro de ressonância magnética nuclear de    próton  
ampliada na região de campo baixo ( 6,2 a 8,0 ppm )para  
o composto *[3-(5-butiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno*  
(2b) em  $CDCl_3$  e T.M.S. como referência interna.....27
- Figura 7- Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13  
do composto *[3-(5-butiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenze  
no* (2b) com  $CDCl_3$ .....28
- Figura 8- Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do  
composto *[3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-nitrobenzene*  
(3a) com  $CDCl_3$  e T.M.S. como referência interna .....31

- Figura 9- Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do composto *13-(5-propiltienil)-2-acrilóxi-4-benzilideno-4-octóxianilina* (5h) com  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S. como referência interna .....37
- Figura 10- Espectro de ressonância magnética nuclear de próton ampliado do composto *13-(5-propiltienil)-2-acrilóxi-4-benzilideno-4-octóxianilina* (5h) com  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S. como referência interna .....38
- Figura 11- Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13 do composto *13-(5-propiltienil)-2-acrilóxi-4-benzilideno-4-octóxianilina* (5h), com  $\text{CDCl}_3$ .....39
- Figura 12- Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do composto *5-heptil-2-tenilideno azinas* (6c), com  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S. como referência interna.....41
- Figura 13- Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13 do composto *5-heptil-2-tenilideno azinas* (6c), com  $\text{CDCl}_3$ .....42
- Figura 14- Gráfico das temperaturas de transição ( $^{\circ}\text{C}$ ) em função do número de átomos de carbonos (n) da cadeia alquílica da série do ácido *13-(5-n-alquiltienil)-2-acrilico* (1a-f).....46
- Figura 15- Gráfico das temperaturas de transição ( $^{\circ}\text{C}$ ) em função do número de átomos de carbonos (n) da cadeia alquílica da série *13-(5-n-alquiltienil)-2-acrilóxi-4-cianobenzeno* (2a-e).....49

- Figura 16- Gráfico das temperaturas de transição ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os compostos da série homóloga *l*3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi-4-benzilideno-4-n-alcóxianilina (5a-j).....53
- Figura 17- Estrutura molecular do 5-n-alkuil-2-tienilideno-4-n-alcóxianilinas (8a-c).....54
- Figura 18- Estrutura molecular do 5-n-alkuil-2-tienilideno azinas (6a-c).....56
- Figura 19- Estrutura molecular do bis-(5-n-alkuil-2-tienilideno)-4-fenilenodiaminas (7a-c).....58
- Figura 20- Técnica para determinar a temperatura de transição.....62
- Figura 21-A- Curva registrada para substância com alto grau de pureza.....63
- Figura 21-B- Curva registrada para substância com baixo grau de pureza.....63
- Figura 22-A- Transição sem variação de calor específico.....63
- Figura 22-B- Transição com variação de calor específico.....63
- Figura 23- Gráfico das entalpias em função do número de átomos de carbonos (n) da cadeia alcóxi da série *l*3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi-4-benzilideno-4-n-alcóxianilina (5a-j).....66
- Figura 24- Gráfico de índices de refração ordinários, extraordinários e isotrópicos em função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), para o composto ácido

[3-(5-hexiltienil)-2-acrílico] (1d).....70

Figura 25- Gráfico de birrefringência em função da temperatura em  
(°C) para o composto ácido [3-(5-hexiltienil)-2-  
acrílico (1d).....71

## L I S T A S   D E   T A B E L A S

Tabela 1-	Temperaturas de transição de fases (°C) para os compostos da série do ácido [3-(5-n-alkiltienil)-2-acrílico (1a-f).....	45
Tabela 2-	Temperaturas de transição de fases (°C) para os compostos da série [3-(5-n-alkiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno (2a-e).....	48
Tabela 3-	Temperaturas de transição de fases (°C) para os compostos da série [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-4-n-alcóxianilina (5a-j).....	52
Tabela 4-	Temperaturas de transição de fases (°C) para os compostos da série 4-n-alkil-1-benzilideno-4-n-alcóxi-anilina.....	55
Tabela 5-	Temperaturas de transição de fases (°C) para os compostos da série 4-n-alkil-1-benzilideno azinas.....	57
Tabela 6-	Temperaturas de transição de fases (°C) para os compostos da série bis (4-n-alkil-1-benzienil)-4-fenilenediaminas.....	59
Tabela 7-	Entalpias de transição de fases (cal/g) da série [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-4-n-alcóxianilina (5a-j).....	65
Tabela 8-	Índices de refração extraordinários, ordinários e birrefringência do ácido[3-(5-hexiltienil)-2-acrílico] (1d).....	69

Tabela 9- Temperaturas e pressões reduzidas de destilação dos <i>ti- ol cetonas</i> , com seus respectivos rendimentos.....	73
Tabela 10- Temperaturas e pressões reduzidas de destilação dos <i>ti enil alquis</i> com seus respectivos rendimentos.....	75
Tabela 11- Temperaturas e pressões reduzidas de destilação dos <i>5- n-alquiltienil)-2-carboxialdeidos</i> com seus respectivos rendimentos.....	76
Tabela 12- Temperaturas de fusão da série <i>13-(5-n-alquiltienil)-2 -acrilóxi-4-nitrobenzeno</i> (3a-c).....	79
Tabela 13- Temperaturas de ebulição à pressão reduzida das <i>p- n-alcóxi-anilinas</i> .....	81
Tabela 14- Temperaturas de fusão da série <i>5-n-alquil-2-tenilideno azinas</i> (6a-c).....	84
Tabela 15- Temperaturas de fusão da série <i>bis(5-n-alquil-2-tenili deno)-4-fenilenodiaminas</i> (7a-c).....	86
Tabela 16- Temperaturas de fusão da série <i>5-n-alquil-2-tenilideno -4-n-alcóxi-anilinas</i> (8a-c).....	87

## C A P I T U L O I

### 1.- INTRODUÇÃO:

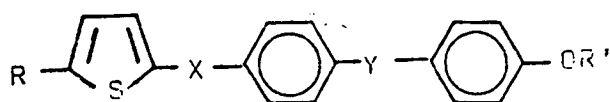
#### 1.1 - OBJETIVOS:

A maioria dos cristais líquidos baseia-se numa unidade benzenóide em sua estrutura molecular. A substituição desta unidade por uma unidade heterocíclica, provoca sensíveis alterações no comportamento mesogênico<sup>1</sup>. Por este motivo e pelo fato destas alterações não terem sido estudadas sistematicamente, faz-se interessante o estudo das sínteses de cristais líquidos derivados do tiofeno.

Assim, os objetivos deste trabalho são sintetizar unidades mesogênicas derivadas do tiofeno, introduzindo grupos terminais, tais como: cadeias alifáticas, cadeias alcóxicas, grupos -CN, -NO<sub>2</sub>, -Br e diferentes unidades ligantes, que venham causar mudanças de polaridade, polarizabilidade e geometria molecular, a fim de encontrar alguma relação entre a mudança estrutural e o comportamento mesomórfico, tipos de mesofases e temperaturas de transição.

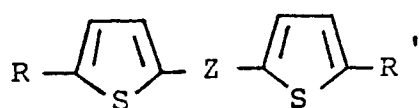
Propõem-se, então, as seguintes estruturas moleculares a sintetizar:



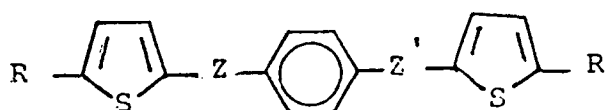


COMPOSTO	R	X	Y	R'
1 a - f	$C_n H_{2n+1}$ $n=3,4,5,6,7,8$	$-CH=CH-CO_2H$	---	---
2 a - e	$C_n H_{2n+1}$ $n=3,4,5,6,7$	$-CH=CH-COO-$	- CN	---
3 a - c	$C_n H_{2n+1}$ $n=3,4 e 7$	$-CH=CH-COO-$	- $NO_2$	---
4 a	$C_5 H_{11}-$	$=CH=CH-COO-$	- Br	---
5 a - j	$C_3 H_7-$	$-CH=CH-COO-$	$-CH=N-$	$C_n H_{2n+1}$ $n = 1 a 10$

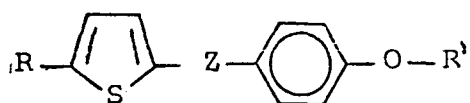
Também serão sintetizados os compostos, que apresentam as seguintes fórmulas gerais:



6



7



8

COMPOSTO	R	Z	R'	Z'
6 a	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH=N-N=CH-	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	---
6 b	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH=N-N=CH-	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	---
6 c	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-CH=N-N=CH-	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	---
7 a	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH=N-	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-N=CH-
7 b	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH=N-	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-N=CH-
7 c	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-CH=N-	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-N=CH-
8 a	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH=N-	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	---
8 b	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub>	-CH=N-	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	---
8 c	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	-CH=N-	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	---

Estes derivados serão obtidos mediante reações clássicas conhecidas<sup>2,3,4,5,6</sup> e caracterizadas segundo métodos espectroscópicos de infravermelho, ressonância magnética nuclear de próton e de carbono 13. Seu comportamento mesogênico será determinado através de análises de texturas com auxílio do microscópio de luz polarizada, análise térmica diferencial de varredura e de medidas de índices de refração.

Antes de especificar as estratégias sintéticas destes compostos, é necessário elucidar alguns termos da linguagem de cristais líquidos, a saber:

## 1. 8. - DEFINIÇÕES

### 1. 2. 1 - CRISTAL LÍQUIDO

Material líquido cristalino é um composto orgânico que apresenta, ao mesmo tempo, a fluidez de um líquido e a anisotropia óptica dos sólidos cristalinos.

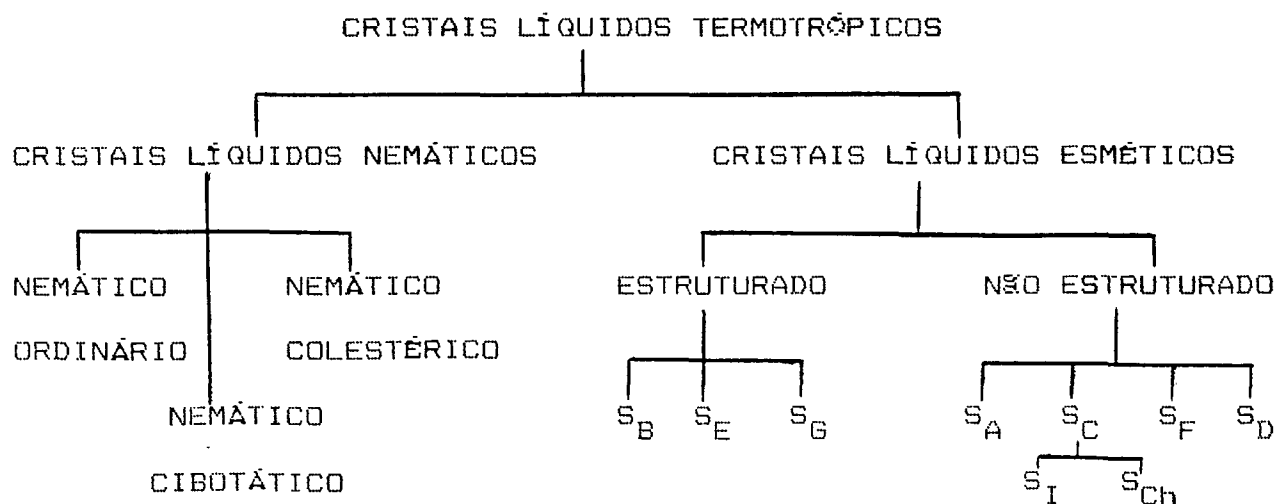
Os cristais líquidos são divididos em duas categorias, de acordo com os recursos principais da perda da ordem do estado sólido, em fases líquidas cristalinas termotrópicas e liotrópicas. Se a transição entre estas mesofases intermediárias é feita por variação de temperatura, o processo é dito termotrópico, se for feita através da variação de concentração de misturas, com solventes é chamado de liotrópico.

### 1. 2. 2. - CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS<sup>7</sup>:

Nos cristais líquidos termotrópicos, a variável determinante no processo de surgimento das mesofases é a temperatura.

Quando um sólido é aquecido, ele perde a característica de apresentar as posições fixas entre suas moléculas, de modo a dar lugar à fluidez que caracteriza um líquido isotrópico. No entanto, existem alguns compostos orgânicos que, após a fusão, ainda apresentam certa ordem entre suas moléculas, a qual impede que sejam considerados de estarem no estado sólido ou líquido isotrópico. A esta fase intermediária, Friedel (1922) denominou mesofase, e de substâncias mesomórficas os compostos que apresentam mesofases ou o termo adaptado de cristais líquidos termotrópicos.<sup>8</sup>

Os cristais líquidos termotrópicos podem ser classificados, atualmente, em mesofases nemáticas e esmétricas de acordo com o seguinte esquema:



Muitos cristais líquidos termotrópicos apresentam polimorfismo, ou seja, estes compostos exibem mais de uma mesofase entre a transição sólido-líquido isotrópico. As mesofases podem ser classificadas em enantiotrópicas e monotrópicas: enantiotrópicas, quando as transições são observadas depois do ponto de fusão, com absorção de calor; monotrópicas, quando as transições ocorrem após a fusão, no resfriamento, com liberação de calor.

Através do aumento da temperatura, pode-se prever a ordem de estabilidade das mesofases, devido à progressiva destruição da ordem molecular. Mesofases mais ordenadas possuem temperaturas de transição mais próximas da fase sólida, enquanto mesofases menos ordenadas apresentam temperaturas de transição mais próxima da fase isotrópica. Assim, modificações cristalinas ocorrem nas seguintes seqüências<sup>9</sup>:

1) Para materiais apresentando mesofase nemática e trimorfismo esmético, a ordem de estabilidade será:

Sólido  $\rightarrow$  Esmético B  $\rightarrow$  Esmético C  $\rightarrow$  Esmético A  $\rightarrow$  Nemático  
 $\rightarrow$  Isotrópico.

2) Para materiais que têm mesofase colestérica e esmética, a ordem é idêntica à anterior.

(a) Sólido  $\rightarrow$  Colestérico  $\rightarrow$  Isotrópico

(b) Sólido  $\rightarrow$  Esmético  $\rightarrow$  Colestérico  $\rightarrow$  Isotrópico

## 1. 2. 3. - MESOFASES DE CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

### A - ESTRUTURA NEMÁTICA ORDINÁRIA

A fase nemática ordinária é formada por compostos que não possuem atividade óptica, são moléculas que possuem estrutura molecular predominantemente de forma alongada. Na ordem nemática, os centros de massas das unidades fundamentais estão distribuídos ao acaso, isto é, não existe ordem posicional de longo alcance, porém existe ordem orientacional, onde há uma tendência de as moléculas alinharem-se paralelamente numa única direção, figura 1a).

### B - ESTRUTURA NEMÁTICA COLESTÉRICA

A mesofase colestérica é vista como um caso especial da mesofase nemática. É formada por compostos orgânicos opticamente ativos, ou podem ser formadas por misturas de compostos opticamente ativos com cristais líquidos nemáticos. Os cristais líquidos colestéricos possuem a propriedade de girarem o plano de polarização da luz. A ordem colestérica tem, localmente, a mesma ordem orientacional dos nemáticos, mas estes diferem na textura e arranjo molecular. A orientação do diretor  $n$  varia, formando uma hélice, figura 1b).

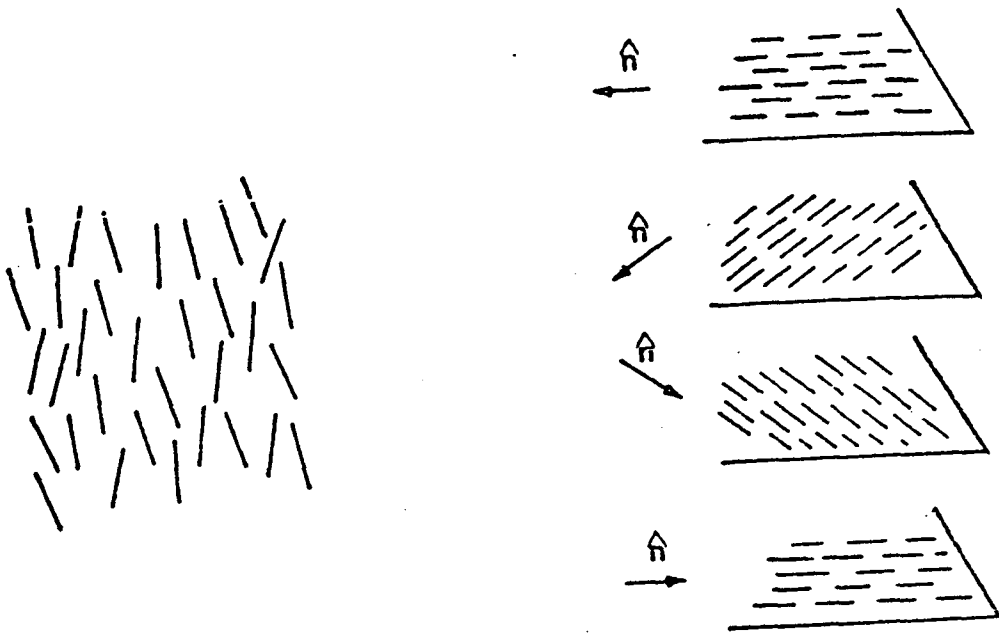


FIGURA 1 Representação esquemática das mesofases:

a) Nemático Ordinário

b) Nemático Colestérico

### C) ESTRUTURAS ESMÉTICAS

Os cristais líquidos termotrópicos esméticos têm como características apresentarem mesofases mais parecidas com o estado sólido, estrutura em forma de bastão e cadeias longas. As moléculas estão arranjadas em camadas, com espessura aproximadamente igual ao comprimento molecular, onde o vetor orientacional é perpendicular ou inclinado, ao plano das camadas. Atualmente é reconhecida a existência de diferentes grupos de esméticos, sendo seis ditos não estruturados ( $S_A, S_C, S_F, S_D, S_I, S_{ch}$ ) e três chamados de estruturados ( $S_B, S_E, S_G$ ).

## MESOFASE ESMÉTICA A

Na mesofase esmética A, as moléculas encontram-se em camadas, arranjadas paralelamente umas em relação às outras e perpendiculares em relação às camadas, não possuindo ordem no plano das mesmas. O comprimento molecular, de acordo com os dados de espalhamento de raio X, é aproximadamente igual à espessura da camada. A figura 2a) mostra a representação esquemática da mesofase esmética A.

## MESOFASE ESMÉTICA C

Na mesofase esmética C as moléculas encontram-se em camadas, não apresentando ordem no plano destas. A espessura da camada é significativamente menor que o comprimento molecular, devido a inclinação uniforme dos eixos moleculares em relação à normal da camada. A representação esquemática da mesofase esmética C encontra-se na figura 2b).

## MESOFASE ESMÉTICA B

Na mesofase esmética B, as moléculas encontram-se em camadas, arranjadas paralelamente umas em relação às outras, de forma estruturada e perpendiculares em relação às camadas, apresentando uma rede hexagonal no plano desta. A representação esquemática da mesofase esmética B encontra-se na figura 2c).



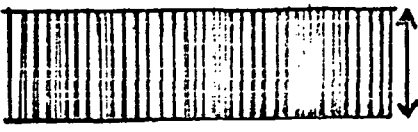
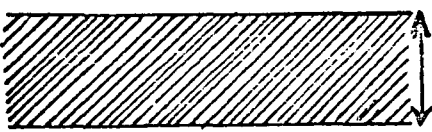
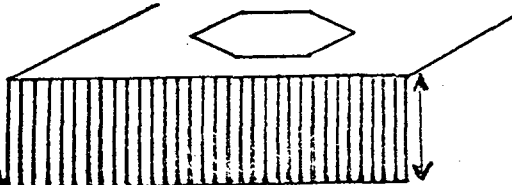
- 1)   $S_A$   
 Não existe ordem  
 no plano da camada
- $d =$  espaçamento da camada é  
 aproximadamente igual ao comprimento  
 da molécula.
- 2)   $S_C$   
 Não existe ordem  
 no plano da camada
- $d =$  espaçamento da camada menor do  
 que comprimento molecular.
- 3)   $S_B$   
 Empacotamento hexagonal  
 no plano da camada
- $d =$  espaçamento da camada é  
 aproximadamente igual ao comprimento  
 da molécula.

FIGURA 2 Representações esquemáticas das mesofases:  $S_A$ ,  $S_C$  e  $S_B$ .

#### 1.2.4 - CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS (C.L.L.)<sup>10</sup>

Os cristais líquidos liotrópicos, ou simplesmente

liomesofases, têm como variável determinante a concentração, mesmo sendo sensíveis à temperatura. São formados por dois ou mais componentes, entre os quais, no mínimo um deve apresentar propriedades anfifílicas e outro um solvente, comumente a água ou um solvente orgânico.

O que caracteriza as liomesofases é a não uniformidade da distribuição das moléculas do anfifílico na mistura. Ao iniciarem-se misturas de anfifílicos mais água, observa-se que acima de uma certa concentração, denominada de concentração micelar crítica (C.M.C.), as moléculas começam a se agrupar formando micelas, que são as unidades fundamentais das liomesofases, assim a C.M.C. define um intervalo relativamente pequeno de concentração, abaixo da qual não são detectadas micelas e acima destas elas se fazem presentes. Após a concentração desta solução, tem-se a formação de cristais líquidos com prováveis sucessões de estruturas hexagonais, cúbicas, lamelares, até chegar a uma estrutura sólida. Adicionando-se solvente, pode-se reverter a ordem de formação das mesofases. Estes estágios podem ser representados esquematicamente como segue:

SOLUÇÃO	⇌	MICELA	⇌	CRISTAL	⇌	CRISTAL	⇌	CRISTAL	⇌	SÓLIDO
HOMOGÊNEA				LÍQUIDO		LÍQUIDO		LÍQUIDO		
				ESTRUTURA		ESTRUTURA		ESTRUTURA		
				HEXAGONAL		CÚBICA		LAMELAR		

## C A P I T U L O I I

### 2. - RESULTADOS E CONCLUSÕES:

#### 2. 1. - ESTRUTURAS MOLECULARES

A presença de características estruturais, comuns na maioria dos mesógenos termotrópicos, torna possível fazer algumas generalizações, em função de suas propriedades físico-químicas, considerando a forma das moléculas, tipo de substituintes terminais e laterais.

A idéia da correlação entre a constituição química e as propriedades líquidas cristalinas está baseada nos trabalhos de D. Vorlander , C.Weygand, C.Wiegand e G.W.Gray, os quais mostram quatro critérios gerais que indicam a predisposição de uma molécula a formar um cristal líquido, a saber<sup>11</sup>:

I - As moléculas, preferencialmente, devem ser longas, estreitas, rígidas e em forma de bastão ou disco, porém, estudos mais recentes propostos por Lin Lei<sup>12,13</sup>, mostram a formação de mesofases líquidas cristalinas, também em estruturas moleculares em forma de tigelas.

II - As moléculas devem apresentar um momento dipolar permanente. Assim, tanto o tamanho, quanto a direção do momento dipolar to-

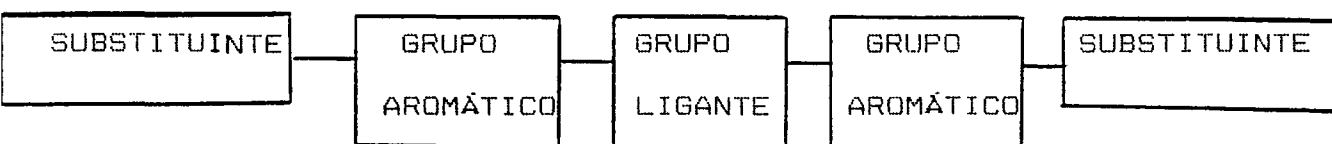
tal e do momento dipolar do grupo, devem ser considerados.

III - Quase todas as moléculas mesomorficamente arranjadas devem apresentar uma alta anisotropia de polarizabilidade, resultante das forças de dispersão e mantidas pelos dipolos permanentes e pelos dipolos induzidos.

IV - Os compostos moleculares não devem apresentar pontos de fusão muito elevados, a fim de que possam ser utilizados à temperatura ambiente.

Numerosos compostos, que apresentam estas características na sua estrutura molecular, mostram este fenômeno líquido cristalino.

Baseando-se nesses critérios, foi possível esboçar a seguinte estrutura geral molecular para os compostos sintetizados:



Esta estrutura geral molecular, constitui-se de grupos aromáticos e grupos ligantes que são responsáveis pela linearidade e polarizabilidade das moléculas, nas quais os grupos aromáticos são formados por anéis benzênicos e tiofênicos, e os grupos ligantes são constituídos por:  $-CH=CH-$ ;  $-CH=N-$ ;  $-COO-$ ;  $-C=N-N=C-$ ;  $-COOH$ . Geralmente, estes grupos também aumentam a

estabilidade da mesofase. A troca destes ligantes, por seus homólogos saturados produz uma mudança no comportamento mesomórfico, baixando a temperatura de fusão e inibindo a formação de mesofases.

Os grupos terminais substituintes, responsáveis pela maior ou menor polaridade da molécula, são representados pelos radicais alquil, alcóxi, halogênio, ciano e nitro.

## 2.2. = SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES

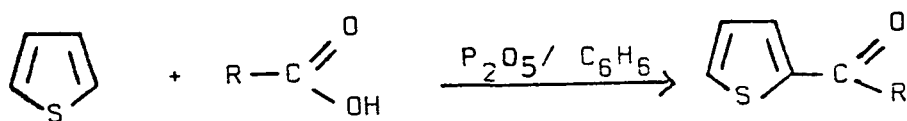
### 2.2.1. = Síntese da série homóloga do ácido [3-(5-n-alkylitienyl)-2-acrylicol] (1a-f).

A estratégia sintética, utilizada para a obtenção desta série homóloga, passa através de uma acilação de Friedel-Crafts<sup>2</sup>, uma redução de Clemmensen<sup>3</sup>, uma formilação de Vilsmeier-Haack<sup>4</sup> e uma condensação de Doebner<sup>5</sup> segundo a rota sintética I.

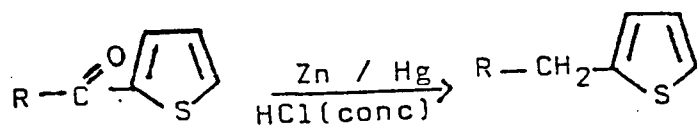
Poder-se-ia sugerir outra rota sintética para esta etapa, que não passaria por uma acilação para posterior redução, e sim, através de uma alquilação direta de Friedel-Crafts. Porém, rearranjos provenientes das transformações de um carbocâtion primário, para um carbocâtion mais estável (secundário ou terciário), causaria formação de cadeias ramificadas indesejáveis. Por este motivo optou-se pela rota sintética I.

## ROTA SINTÉTICA I

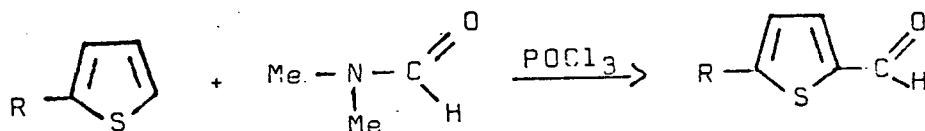
## 1. Acilação de Friedel-Crafts:



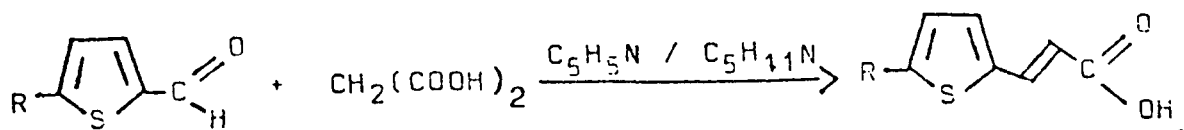
## 2. Redução de Clemmensen:



## 3. Formilação de Vilsmeier-Haack:



## 4. Condensação de Doebner:



O primeiro reagente básico utilizado é o tiofeno, um heterociclo pentagonal, viscoso e com propriedades muito

parecidas com as do benzeno, diferindo apenas na presença de um momento dipolar permanente e uma menor linearidade. O tiofeno atua como uma fonte de elétrons, uma base, e reage com compostos deficientes de elétrons, no caso, um ácido-*n*-alquílico ( $n = 3,4,5,6,7$ ) na presença de um catalisador oxiácido forte, o pentóxido de fósforo. Este método de preparação denomina-se de acilação de Friedel-Crafts<sup>2</sup>.

A identificação do produto de acilação foi feita através de dados espectroscópicos de infravermelho com bandas características do grupo metilênico ( $-\text{CH}_2$ ) em 2940 e 1410  $\text{cm}^{-1}$ ; grupo metílico ( $-\text{CH}_3$ ) em 2840 e 1460  $\text{cm}^{-1}$ ; grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) em 1660  $\text{cm}^{-1}$ .

As reações de substituições eletrofilicas aromáticas são as mais importantes da classe de reações orgânicas, pois constituem a via inicial de acesso a grupos funcionais que podem converter-se, por transformações, em outros substituintes<sup>14</sup>. Assim, o passo seguinte constitui-se na transformação do grupo acilo, ligado ao grupo aromático, no grupo metilênico. Há vários meios de reduzir o grupo  $\text{C}=\text{O}$  de aldeídos ou cetonas a  $\text{CH}_2$ . Os dois métodos mais importantes são a redução de Clemmensen e a redução de Wolf-Kishner.

A redução de Clemmensen consiste no aquecimento de aldeídos ou cetonas com amálgama de zinco e ácido concentrado. Este método pode ser usado para compostos que são sensíveis a base. É uma técnica usualmente fácil, e de boa execução, porém

falha para compostos com alto peso molecular. Já a redução de Wolf-Kishner consiste em fazer reagir aldeídos ou cetonas com hidrato de hidrazina e uma base. Este método pode ser usado para compostos que são sensíveis a ácidos.

Para a redução dos tienil-cetonas optou-se pela redução de Clemmensen, por apresentar melhores rendimentos, porém não se obteve resultados satisfatórios com compostos de cadeia alquílica de oito átomos de carbono. Desta forma, tentou-se reduzir tal composto, com a técnica de Wolf-Kishner, com a qual também não se obteve bons rendimentos. Por este motivo, as subseqüentes séries homólogas não apresentam cadeias alquílicas com oito átomos de carbono.

Os dados de identificação de infravermelho mostram o desaparecimento da banda do grupo carbonila em  $1660\text{ cm}^{-1}$ .

A etapa seguinte da rota sintética I, consiste na reação de formilação de Vilsmeier-Haack dos compostos aromáticos, utilizando-se formamidas dissustituídas na presença de oxiclóreto de fósforo<sup>4,15</sup>.

Os dados de infravermelho mostram o surgimento da banda do grupo carbonila dos aldeídos a  $1665\text{ cm}^{-1}$ , numa frequência ligeiramente mais elevada que a das cetonas correspondentes, e em  $2830\text{ cm}^{-1}$  da banda de deformação axial C-H do aldeído.

Finalmente, a partir da série (5-n-alquiltienil)-E-carboxialdeído obteve-se a série do ácido



*[3-(5-n-alquiltienil)-2-acrílico* (1a-f), utilizando-se como componente enólico o ácido malônico e como catalisadores a piridina e piperidina<sup>15</sup>.

A identificação desta série foi feita através dos dados espectroscópicos de infravermelho, ressonância magnética nuclear de próton e caracterizados segundo suas propriedades mesomórficas.

Os espectros de infravermelho destes compostos exibem bandas do grupo hidroxila (-OH) em 3300 e 2500  $\text{cm}^{-1}$ , uma banda larga característica do ácido carboxílico; grupo metila (-CH<sub>3</sub>) em 2900  $\text{cm}^{-1}$ ; grupo metilênico (-CH<sub>2</sub>) em 2840  $\text{cm}^{-1}$ ; grupo carbonila (C=O) em 1670  $\text{cm}^{-1}$ ; grupo (C-O-H) em 1408  $\text{cm}^{-1}$ ; grupo (C=C aromático) em 1610 e 1460  $\text{cm}^{-1}$ .

A figura 3 mostra o espectro de  $\text{H}^1$  - RMN do composto ácido *[3-(5-heptiltienil)-2-acrílico* (1e). O espectro apresenta um conjunto de sinais correspondentes aos diferentes prótons da molécula. Analisando-o, observam-se deslocamentos químicos que a seguir são especificados.

Em 0,85 ppm (t, 3H, J=6.3 Hz), encontra-se um triplete atribuído ao grupo metílico da cadeia alquílica; entre 1,2-1,6 ppm (m, 10H) um multiplete formado pelos prótons metilênicos da cadeia alquílica; 2,8 ppm (t, 2H, J=7.0 Hz), encontra-se um triplete do grupo metilênico unido ao tiofeno; 6,05 ppm (d, H<sub>A</sub>, J=15.5 Hz) e 7,75 ppm (d, H<sub>X</sub>, J=15.5 Hz), encontram-se dois dubletes do sistema vinílico, onde as constantes de acoplamento

são de 15,5 Hz, concordam com os dados encontrados na literatura ( 12-18 Hz para um sistema transvinílico)<sup>16</sup>; 6,75 ppm ( $d, H_A, J=3.6\text{Hz}$ ) e 7,05 ppm ( $d, H_X, J=3.6\text{ Hz}$ ), observam-se dois dubletes atribuídos aos prótons do sistema tiofênico; 10,5 ppm (s, largo, 1H), singlete do grupo hidroxila.

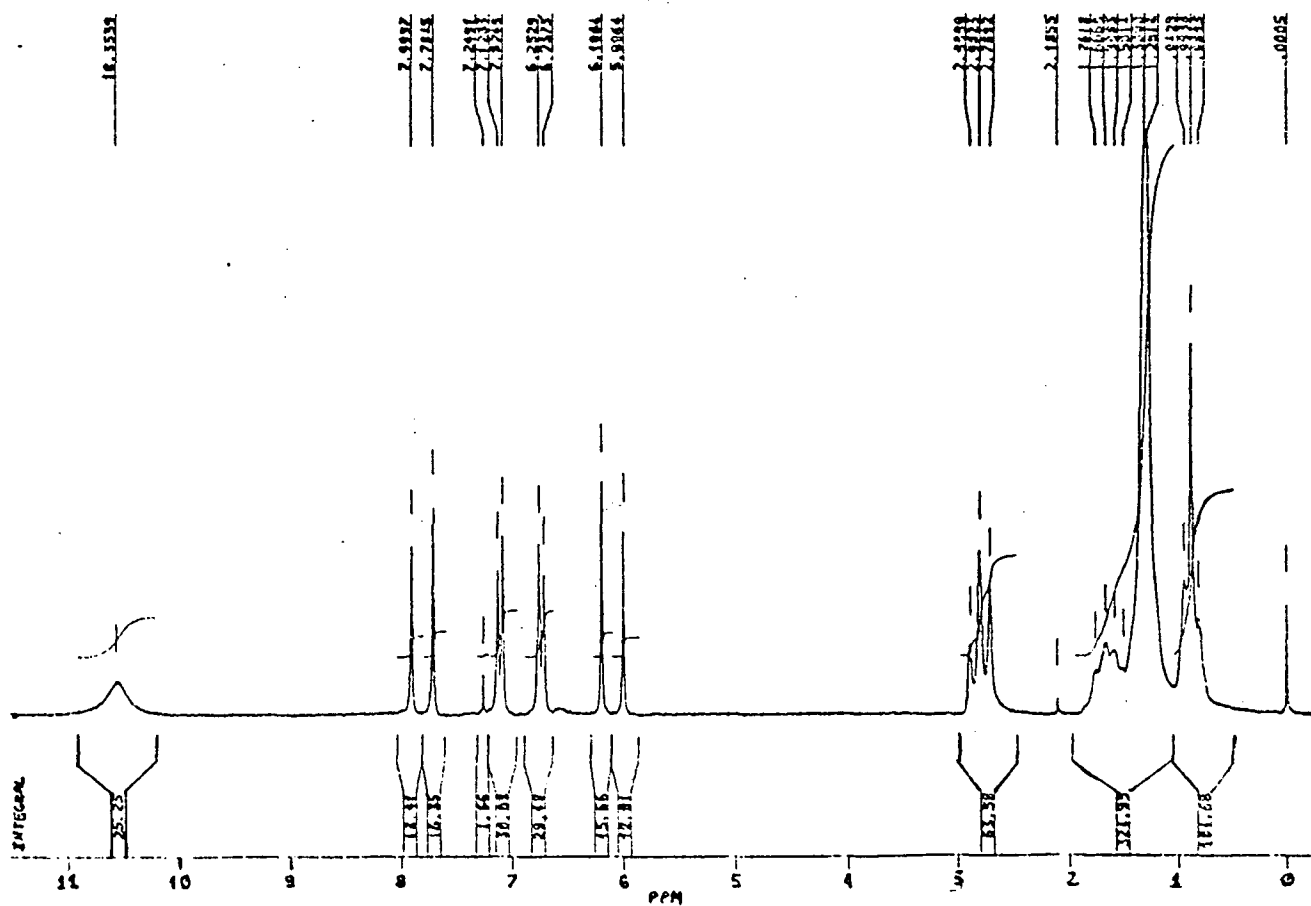
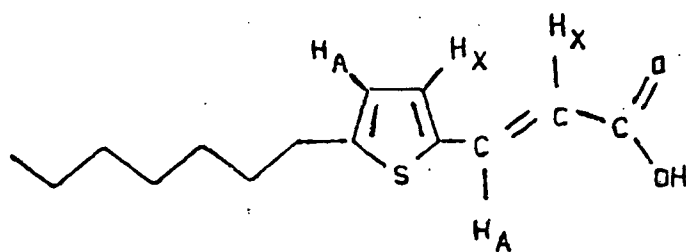


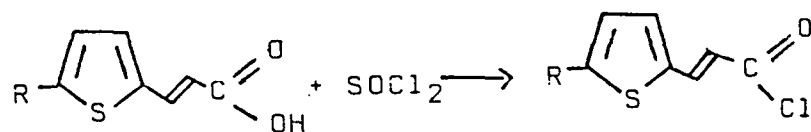
FIGURA 3 Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do composto ácido [3-(5-heptiltienil)-2-acrilico (1e) em  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S. como referência interna.

**2.2.2.** - Síntese da série homóloga do [3-(5-n-alkiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno (2a-e).

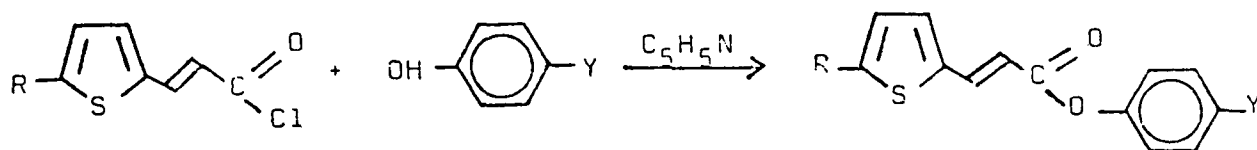
Através da rota sintética II, obteve-se a série homóloga do [3-(5-n-alkiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno (2a-e).

ROTA SINTÉTICA II

1. Halogenação do Ácido:



2. Esterificação de Schotten-Baumann:



Onde:  $Y = -\text{C}(=\text{O})\text{H}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $\text{NO}_2$ .

Utilizando-se os compostos da série sintetizada no item anterior, os ácidos [3-(5-n-alkiltienil)-2-acrílicos] (1a-f), fez-se a substituição do grupo -OH, pelo haleto -Cl, na presença

do cloreto de tionila. A necessidade da produção do cloreto do ácido, para uma posterior esterificação, provém da natureza reversível da reação direta dos ácidos.

Feito o cloreto do ácido, a etapa de esterificação final é realizada pelo método de Schotten-Baumann<sup>6</sup>, no qual os cloretos de acilo aromáticos reagem com o p-ciano fenol em presença de uma base, a piridina.

Os espectros de infravermelho da série (2a-e) figura 4, comprovam a existência dos grupos nitrila ( $C\equiv N$ ) em  $2190\text{ cm}^{-1}$ , grupo carbonila ( $C=O$ ) em  $1705\text{ cm}^{-1}$  e do grupo ( $C-O-C$ ) em  $1090\text{ cm}^{-1}$ .

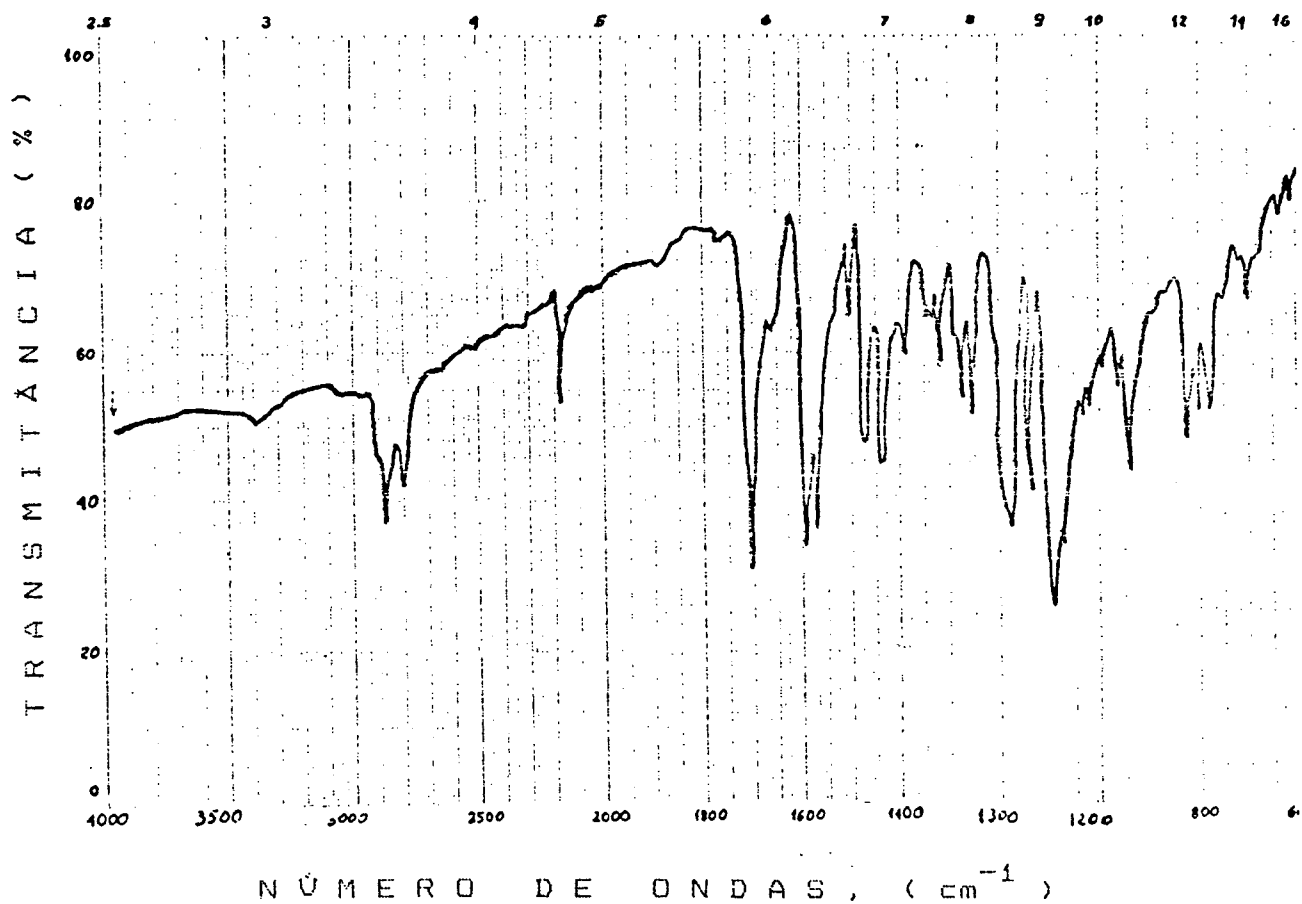


FIGURA 4 Espectro de infravermelho do composto [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno (2a) em pastilha de KBr.

Analisando o espectro  $H^1$  - RMN, do composto [3-(5-butiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno (2b), mostrados nas figuras 5 e 6 observa-se: a 0,95 ppm (t, 3H,  $J=7.2$  Hz), um triplete do grupo metílico da cadeia alquímica; 1,45 ppm

(quinteto, 2H, J=7.6 Hz), um quinteto do CH<sub>2</sub>-2 formado pelos prótons vizinhos do grupo metilênico (CH<sub>2</sub>-1) e metílico (CH<sub>3</sub>-3); 1,65 ppm (sexteto, 2H, J=7.0 Hz), um sexteto originado do acoplamento dos grupos metilênicos (CH<sub>2</sub>-4 e 2); 2,83 ppm (t, 2H, J=7.5 Hz), triplete do grupo metilênico ligado ao anel aromático heterocíclico. Na região aromática aparecem três tipos de sistemas: sistema vinílico, benzênico e tiofênico, onde: em 6,25 ppm (d, H<sub>A</sub>, J=15.5 Hz) e 7,85 ppm (d, H<sub>X</sub>, J=15,5 Hz) têm-se dois dubletes atribuídos ao sistema transvinílico com constantes de acoplamento de 15,5 Hz; 6,78 ppm (d, H<sub>A</sub>, J=3.6Hz) e 7,17 ppm (d, H<sub>X</sub>, J=3.6Hz), dois dubletes do sistema AX tiofênico; 7,30 ppm (d, 2H, J=6.8Hz) e 7,70 ppm (d, 2H, J=6.8Hz), dois dubletes do sistema A<sub>2</sub>X<sub>2</sub> aromático benzenóide.

Analisando o espectro de C<sup>13</sup> - RMN do composto [3-(5-butiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno (2b), figura 7, observam-se: 16 sinais, correspondentes aos 16 tipos de carbonos não equivalentes presentes, na estrutura molecular. Na região de 10 a 40 ppm observam-se 4 sinais, correspondentes aos carbonos do tipo sp<sup>3</sup> do grupo alquila. Em 13,5 ppm, carbono metílico. Em 21,8 ppm a 29,9 ppm carbonos metilênicos. Na região de 110 a 163 ppm encontram-se 11 sinais, correspondentes aos carbonos com hibridização do tipo sp<sup>2</sup>, dos quais 5 sinais são de pequena intensidade, resultantes de carbonos não protonados. Na região de 118 ppm vê-se o sinal do carbono do tipo sp do grupo nitrila, que se encontra na faixa prevista na literatura, ou

seja, de 115 a 125 ppm<sup>17</sup>. Os picos restantes de maior intensidade são atribuídos aos carbonos protonados pertencentes aos anéis aromáticos. O carbono do grupo carbonílico encontra-se com maior deslocamento químico em 164,0 ppm. A análise feita nos permite confirmar, sem dúvida, a estrutura dos compostos sintetizados, na qual estes sinais encontram-se de acordo com o efeito causado pelas ligações e proximidade de outros átomos de carbonos vizinhos.



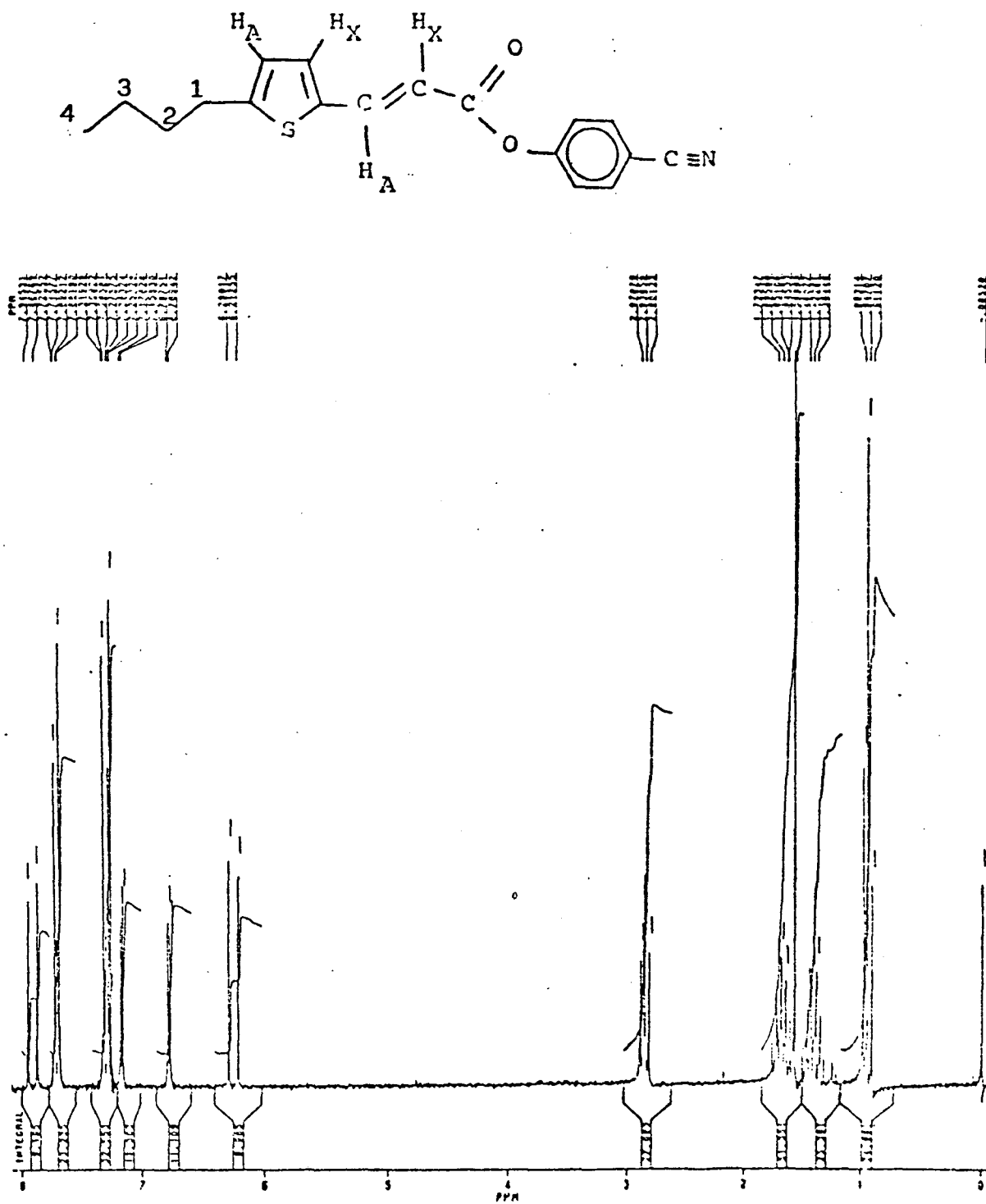


FIGURA 5 Espectro de ressonância magnética nuclear de próton composto [3-(5-butiltienil)-Z-acrilóxi]-4-cianobenzene no (2b) em  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S. como referência interna.

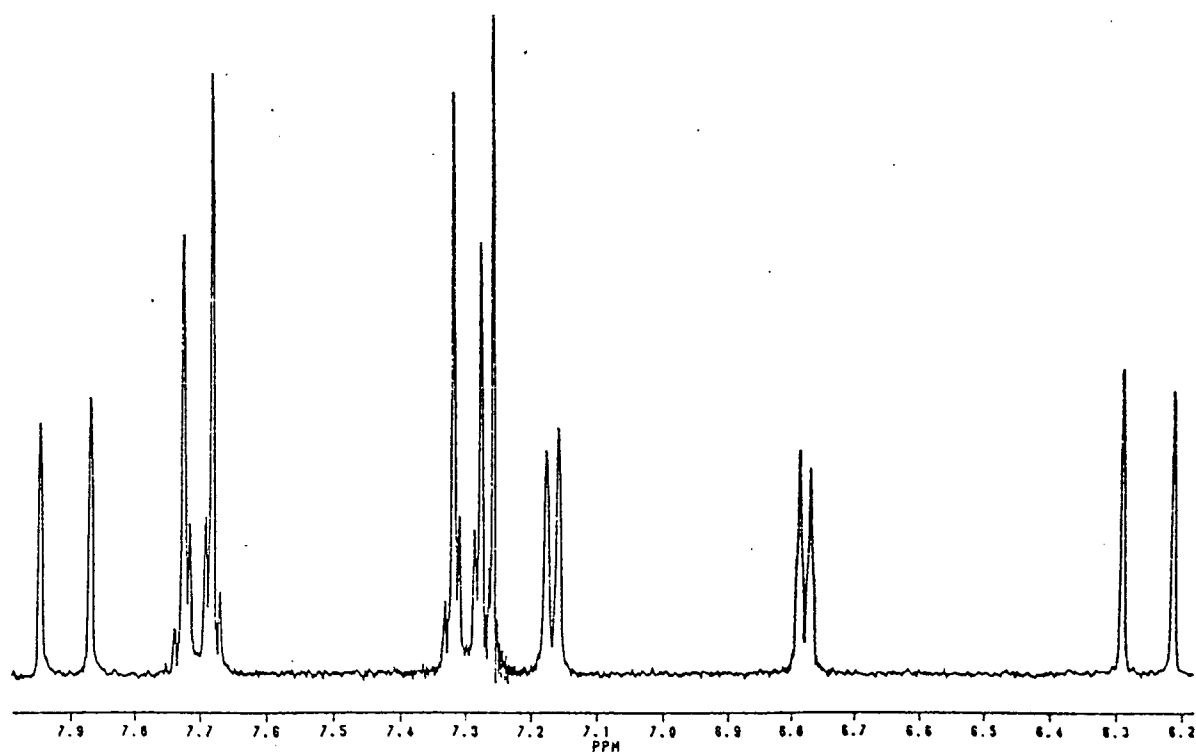


FIGURA 6 Espectro de ressonância magnética nuclear de próton ampliado na região de campo baixo (6,2 ppm - 8,0 ppm) para o composto [3-(5-butiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno (2b), com  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S como referência interna.

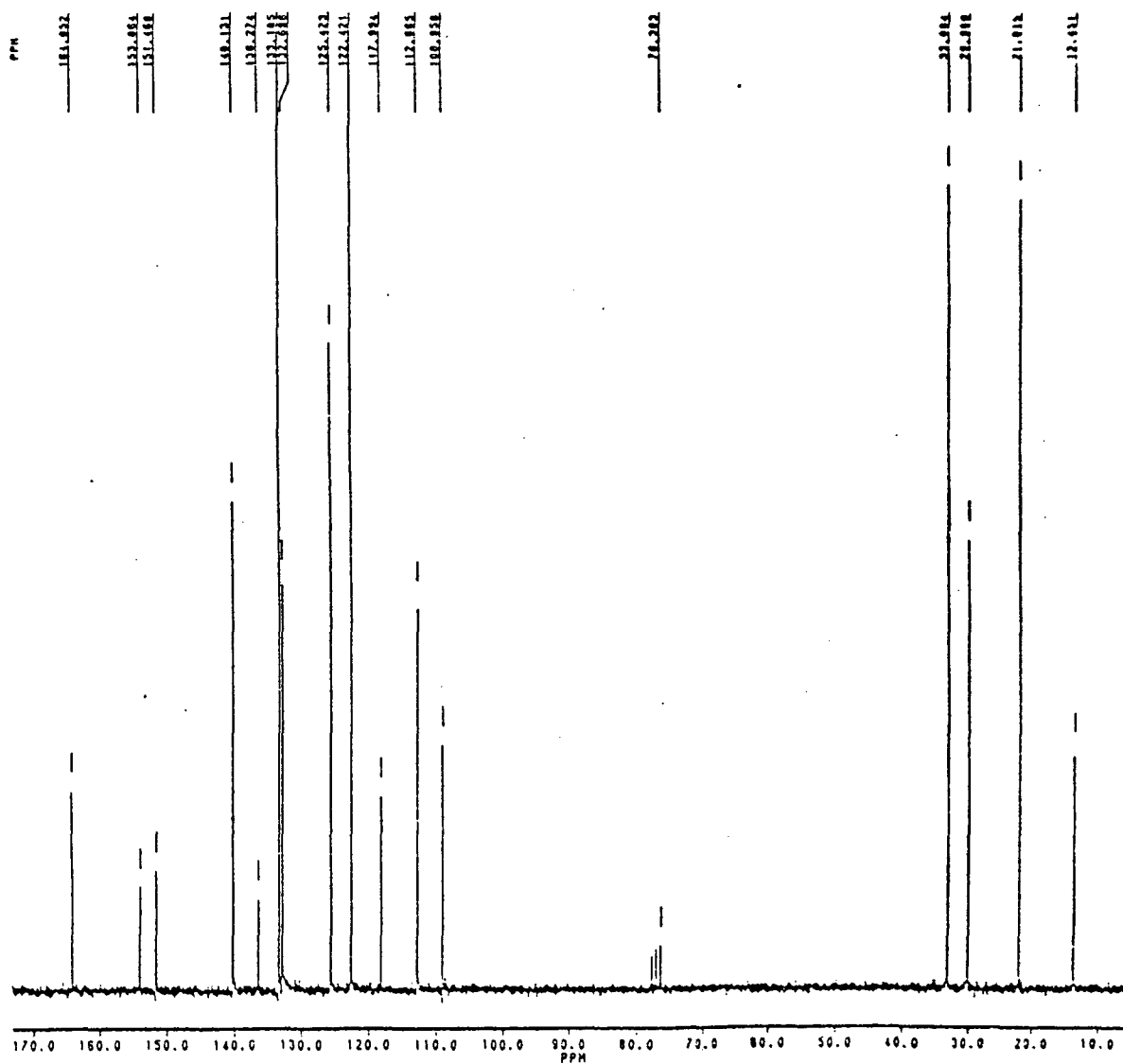


FIGURA 7 Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono  $^{13}\text{C}$  do composto [3-(5-butiltienil)-2-acrilóxi]-4-ciano no benzene (2b), com  $\text{CDCl}_3$ .

2. 2. 3. - Síntese do *[3-(5-pentiltienil)-2-acrilóxi]-4-bromo benzeno* (4a).

A síntese deste éster foi realizada utilizando-se como reagente inicial o composto ácido *[3-(5-pentiltienil)-2-acrílico]* (1c) do item anterior, segundo rota sintética II.

Os dados espectrais de infravermelho mostram bandas características do grupo metilênico ( $\text{CH}_2$ ) 2920 e  $1470 \text{ cm}^{-1}$ ; grupo metila ( $-\text{CH}_3$ ) 2940 e  $1450 \text{ cm}^{-1}$ ; ( $\text{C}=\text{C}$ ) do anel em  $1608 \text{ cm}^{-1}$ ; grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) em  $1715 \text{ cm}^{-1}$ .

2. 2. 4. - Síntese da série homóloga do composto *[3-(5-n-alkiltienil)-2-acrilóxi]-4-nitrobenzeno* (3a-c).

Novamente com os compostos ácidos *[3-(5-n-alkiltienil)-2-acrílico]* (1a-c) fez-se a substituição do grupo hidroxila pelo haleto  $-\text{Cl}$ , através da reação de Schotten-Baumann com o p-nitro fenol e piridina, como base (Rota Sintética II).

Os dados espectrais de infravermelho, mostram as bandas principais do grupo ( $\text{C}=\text{O}$ ) em  $1720 \text{ cm}^{-1}$ ; grupo ( $\text{NO}_2$ ) em 1510 e  $1340 \text{ cm}^{-1}$ ; e ( $\text{C}=\text{C}$ ) do anel em 1608 e  $1585 \text{ cm}^{-1}$ .

Os dados espectrais de  $\text{H}^1$  - RMN apresentam os seguintes deslocamentos químicos para o composto *[3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-nitrobenzeno* (3a), figura 8: 0,95 ppm (t, 3H,  $J=6.8 \text{ Hz}$ ), triplete do grupo metílico; 1,55 ppm

(quinteto, 2H,  $J=7.5$  Hz), quinteto pertencente ao grupo metilênico central; 2,80 ppm (t, 2H,  $J=7.8$  Hz), triplete do grupo metilênico ligado ao tiofeno; 6,30 ppm (d,  $H_A$ ,  $J=15,6$  Hz) e 7,92 ppm (d,  $H_X$ ,  $J=15.6$  Hz), encontram-se dois dubletes do sistema transvinílico; 6,75 ppm (d,  $H_A$ ,  $J=3.6$  Hz) e 7,18 ppm (d,  $H_X$ ,  $J=3.6$  Hz), observam-se dois dubletes atribuídos aos prótons do sistema AX tiofênico; 7,34 ppm (d, 2H,  $J=9.3$  Hz) e 8,27 ppm (d, 2H,  $J=9.3$  Hz), dois dubletes do sistema  $A_2X_2$  aromático.

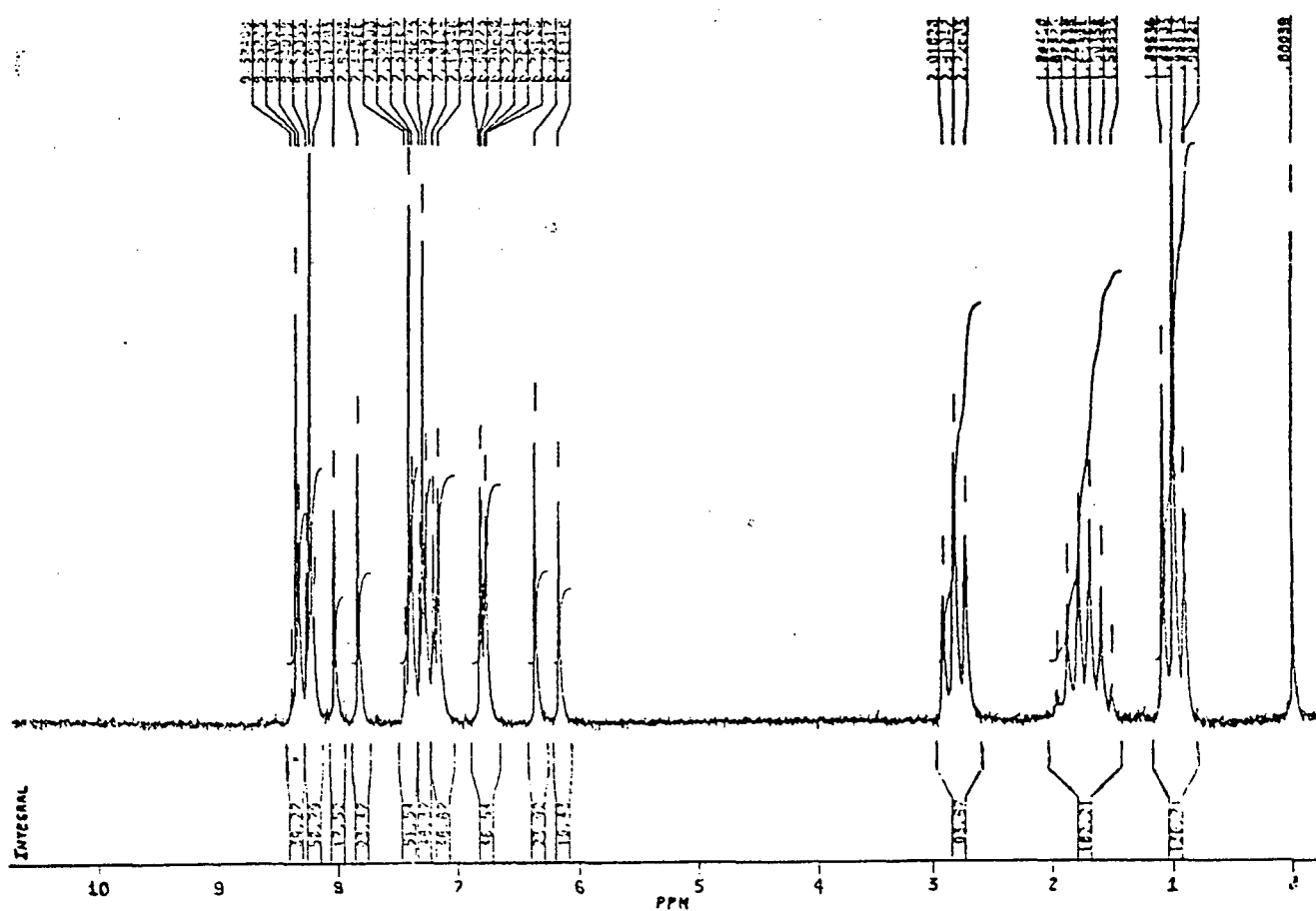
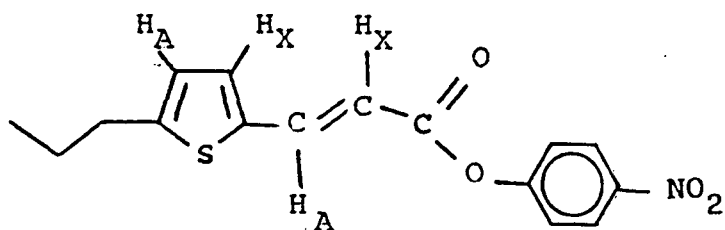


FIGURA 8 Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do composto 1-(3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi)-4-nitrobenzeno (3a), com  $CDCl_3$  e T.M.S como referência interna.

## 2.2.5. - Sínteses de iminas

A estrutura  $-C=NH-$  e seus derivados N-substituídos são chamados de iminas, ou mais especificamente, aldíminas ( $RCH=NR$ ) e cetíminas ( $R_2C=NR'$ ). Algumas vezes, também, são chamadas de azometinas, desde que o termo "grupo azometina" para  $-C=N$  é um análogo conveniente do "grupo carbonila" para  $C=O$ . Um outro termo bastante usado para estes compostos é "Base de Schiff" que é mais adaptado às iminas N-substituídas<sup>18</sup>.

Um grupo imina pode reagir com eletrófilos que se ligam ao nitrogênio, deixando-o positivo. Assim é aumentado o caráter eletrofílico do carbono e a adição nucleofílica é facilitada<sup>14</sup>.

Um método mais comum de preparar iminas é através da reação de aldeídos e cetonas com aminas. A condensação de aminas primárias com aldeídos e cetonas foi primeiramente apresentada por Schiff e os produtos de condensação são sempre referidos como Bases de Schiff<sup>19</sup>. As condições experimentais dependem da natureza da amina e, especialmente, do composto carbonila. A reação é catalisada por ácido e, geralmente é feita refluxando o composto carbonila e a amina, e separando a água azeotrópicamente à medida que esta se forma.

Neste trabalho foram sintetizadas quatro séries de iminas:

2.2.5.1 - Série homóloga (3-*CS-propiltienil*)-2-acrilóxil-4-benzilideno-4-*n*-alcóxi-anilina (5a-j).

2.2.5.2 - Série homóloga *5-n-alquil-2-tenilidenoaminas* (6a-c)

2.2.5.3. - Série homóloga *bis (5-n-alquil-2-tenilideno)-4-fenilenodiaminas* (7a-c).

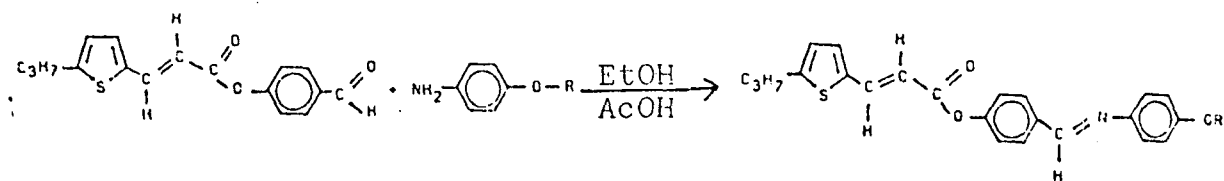
2.2.5.4. - Série homóloga *5-n-alquil-2-tenilideno-4-n-alcóxi-anilinas* (8a-c).

Estas séries foram sintetizadas de acordo com a Rota Sintética III, onde os grupos aldeídicos reagem com as aminas primárias através de um ataque inicial ao carbono aldeídico, seguido de uma desidratação.

### ROTA SINTÉTICA III

REAÇÕES DE BASES DE SCHIFF:

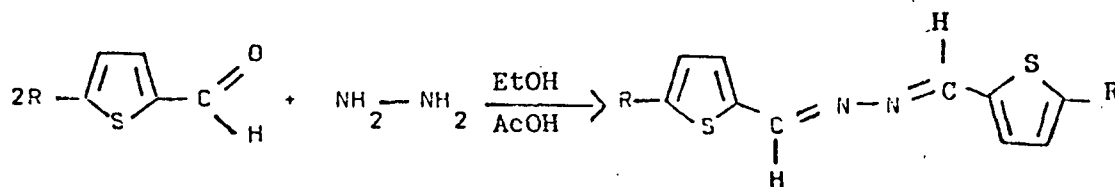
A) *(3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi)-4-formilbenzeno* com *p-n-alcóxi-anilina*:



ONDE: R = 1 a 10 átomos de carbono

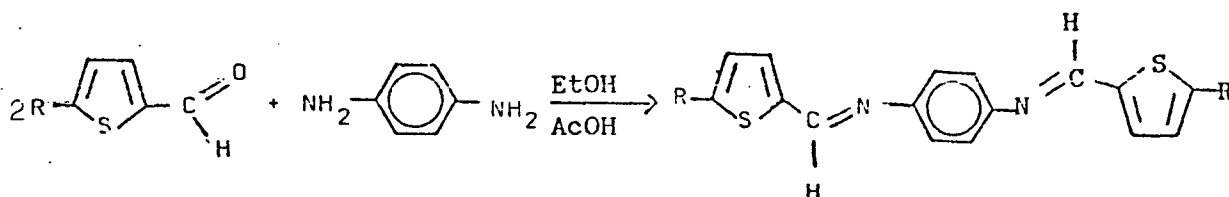
B) Aldeído com hidrazina.





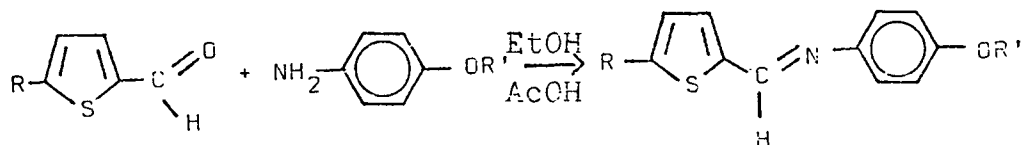
ONDE:  $R = \text{C}_3\text{H}_7; \text{C}_5\text{H}_{11}; \text{C}_7\text{H}_{15}$

C) Aldeído com 1,4 fenilenodiamina:



ONDE :  $R = \text{C}_3\text{H}_7; \text{C}_5\text{H}_{11}; \text{C}_7\text{H}_{15}$

D) Aldeído com 4-n-alcóxi-anilina:



ONDE :

R	R'
$n-\text{C}_3\text{H}_7$	$n-\text{C}_9\text{H}_{19}$
$n-\text{C}_5\text{H}_{11}$	$n-\text{C}_7\text{H}_{15}$
$n-\text{C}_7\text{H}_{15}$	$n-\text{C}_7\text{H}_{15}$

Os reagentes aldeídicos iniciais foram sintetizados segundo a rota sintética I, e o reagente *1,3-(5-propiltientil)-2-acrilóxi-4-formilbenzeno*, segundo as rotas sintéticas I e II,

sendo que este foi identificado através do espectro de infravermelho.

Os dados espectrais de infravermelho mostram o desaparecimento da banda carbonílica do grupo aldeídico e o aparecimento da banda imina em  $1610 \text{ cm}^{-1}$ .

Os dados de  $\text{H}^1$  - RMN para o composto [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-4-octóxi-anilina (5h), figura 9 e 10, apresentam os seguintes deslocamentos: 1,03 a 0,85 ppm (2t,6H,J=7,0 Hz), dois tripletes correspondentes aos grupos metílicos; 1,30 ppm (m,12H), multiplete dos grupos metilênicos centrais da cadeia alcóxi; 1,71 ppm (m,2H,J=7.5 Hz), multiplete dos grupo metilênico da cadeia alquílica; 2,81 ppm (t,2H,J=7.5 Hz), triplete do grupo metilênico ligado ao tiofeno; 3,97 ppm (t,2H,J= 6.7 Hz), triplete do grupo metilênico ligado ao oxigênio da cadeia alcóxi; 6,29 ppm (d, $\text{H}_A$ ,J=15.2 Hz) e 7,91 ppm (d, $\text{H}_X$ ,J=15,2 Hz), encontram-se dois dubletes do sistema trans vinílico; 6,77 ppm (d, $\text{H}_A$ ,J=3.6 Hz) e 7,15 ppm (d, $\text{H}_X$ ,J=3.6 Hz), dois dubletes do sistema AX tiofênico; 6,92 - 7,22 - 7,25 e 7,92 ppm (4d,8H,J=8.9 Hz), quatro dubletes dos dois sistemas  $\text{A}_2\text{X}_2$  aromáticos.

Analisando o espectro de  $\text{C}^{13}$  - RMN do composto [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-4-octóxi-anilina (5h), figura 11, observam-se: 26 sinais, dos quais 10 sinais fazem parte da ressonância dos carbonos do tipo  $\text{sp}^3$  da cadeia alquílica e alcóxi, na faixa de 10 a 70 ppm. Os outros 16 sinais,

compreendidos na faixa de 110 a 165 ppm, aparecem com intensidades variáveis, mas com suas designações conflitivas, devido ao grande número de átomos de carbono do tipo  $sp^2$  e também, pelas baixas intensidades relativas. Porém, os sinais a 122 ppm, 132 ppm e 157 ppm podem ser correlacionados aos carbonos do tipo  $sp^2$  do composto *5-heptil-2-tenilideno azinas* (6c), figura 13 e correspondem, respectivamente, aos carbonos b e c do tiofeno e ao carbono f da imina.

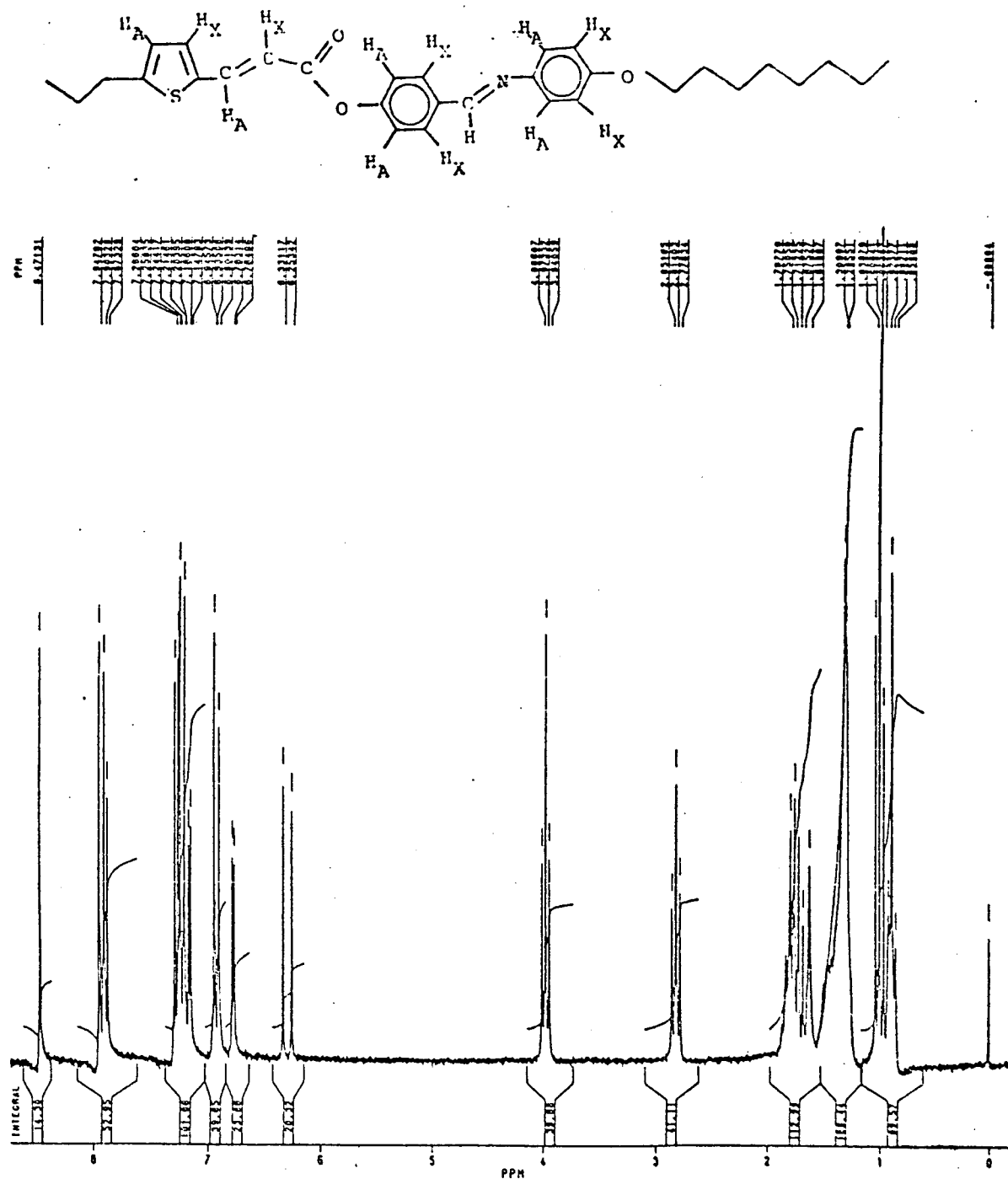


FIGURA 9 Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do composto [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-4-octóxi-anilina (5h), com  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S. como referência interna.

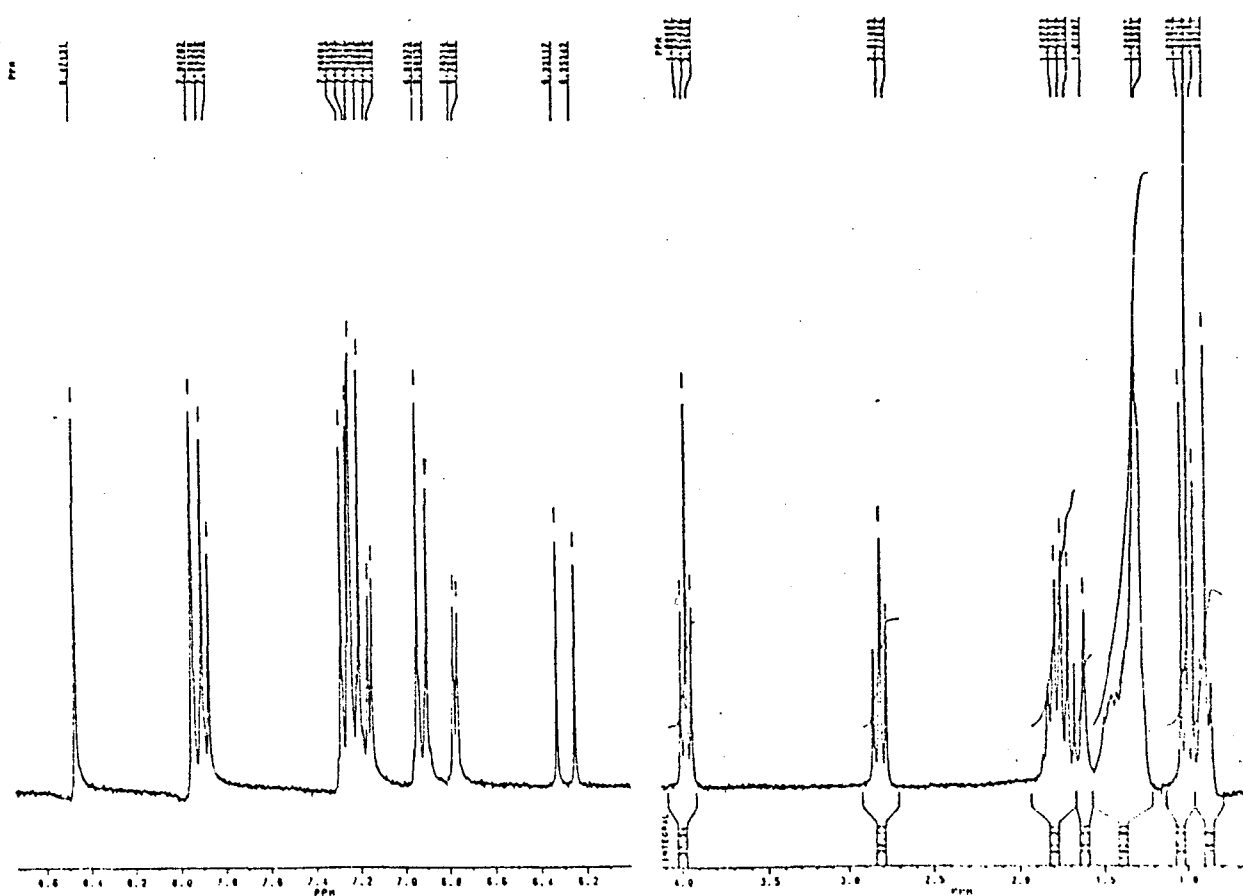


FIGURA 10 Espectro de ressonância magnética nuclear de próton ampliado do composto *3-(5-propiltienil)-2-acrilóxil-4-benzilideno-4-octóxianilina* (5h), com  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S. como referência interna.

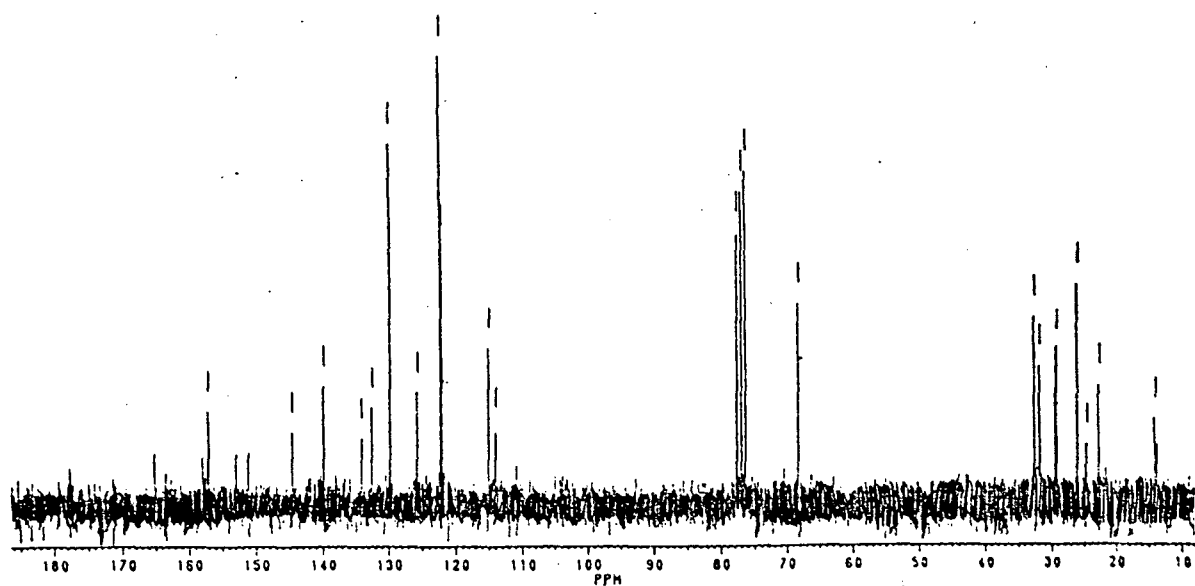
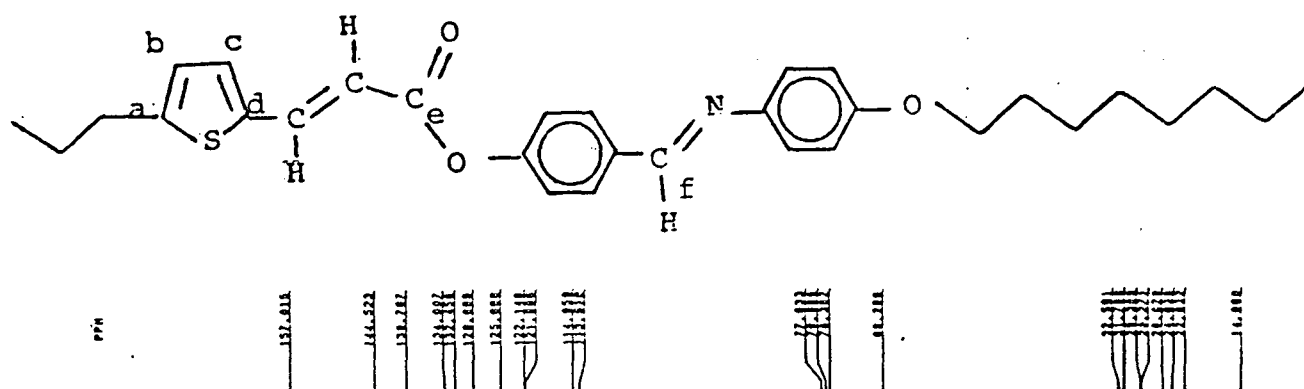


FIGURA 11 Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13 do composto [3-(5-propiltienil)-E-acrilóxil-4-benzilideno-4-octóxi]anilina (5h), com  $\text{CDCl}_3$ .

A análise do espectro de  $H^1$ -RMN para o composto 5-heptil-2-tenilideno azinas (6c), figura 12, mostra os seguintes deslocamentos: 0,88 ppm (t,6H,J=6.8Hz), tripletes dos grupos metílicos; 1,30 ppm (m,16H), multiplete dos grupos metilênicos; 1,70 ppm (quinteto,4H, J=7.2 Hz), quinteto dos grupos metilênicos; 2,83 ppm (t,4H,J=7.4 Hz), triplete dos grupos metilênicos ligados ao anel tiofênico; 5,78 ppm (d,2H<sub>A</sub>,J=3.6 Hz) e 5,23 ppm (d,2H<sub>X</sub>,J=3.6 Hz), dois dubletes do sistema tiofênico AX; 8,66 ppm (s,2H), singlete do hidrogênio do grupo imino.

A análise do espectro de  $C^{13}$ -RMN para o composto (6c), figura 13, apresenta as seguintes características: 12 sinais correspondentes aos 12 tipos de carbonos não equivalentes presentes na estrutura molecular, sendo que na região de 10 a 40 ppm, vêm-se 7 sinais da cadeia alquílica; na região de 120 a 160 ppm encontram-se 5 sinais, sendo que os dois sinais de intensidade mais alta referem-se aos carbonos protonados do grupo aromático (b-c), os dois sinais de intensidade média aos carbonos não protonados (a-d), e um sinal em 155 ppm correspondente ao  $C^{13}$  do grupo HC≡N-. Estes dados foram confrontados com a literatura<sup>17</sup>.

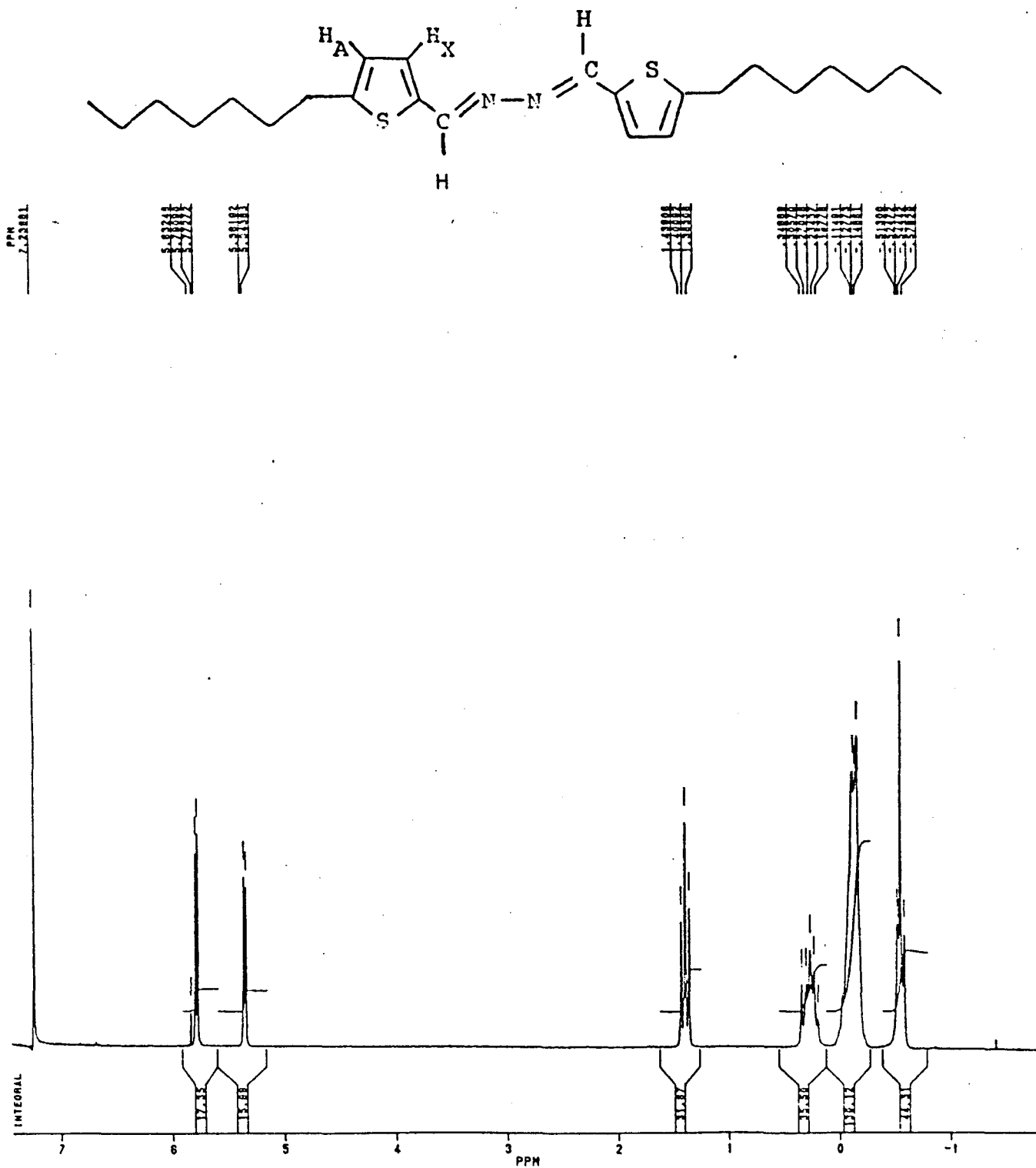


FIGURA 12 Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do composto 5-heptil-2-tenilideno azinas (6c), com  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S como referência interna.



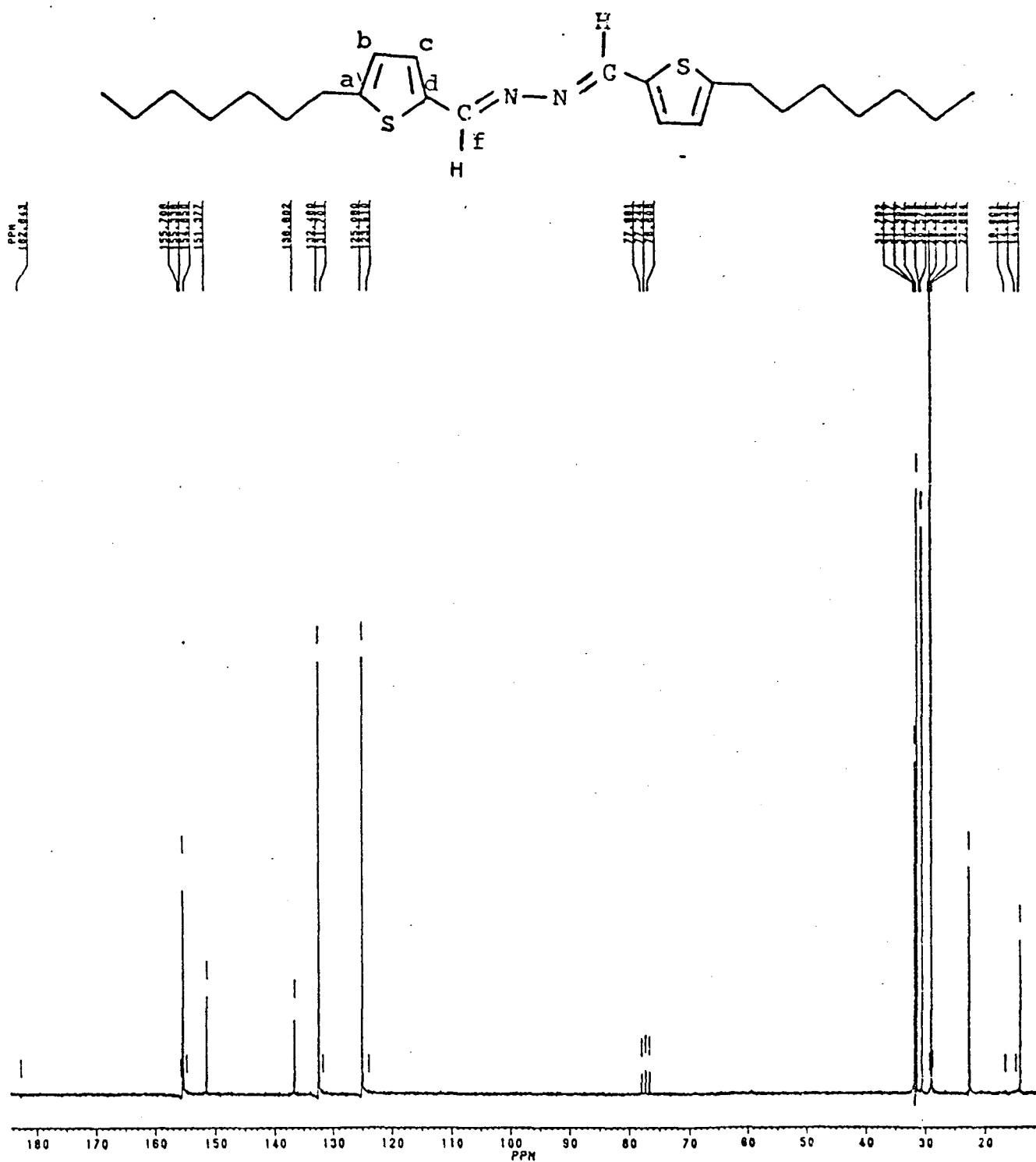


FIGURA 13 Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13 do composto 5-heptil-2-tenilideno azinas (6c), com  $\text{CDCl}_3$ .

## 2. 3. - PROPRIEDADES FÍSICAS

### 2. 3. 1. - Microscopia Óptica:

As temperaturas de transição, para os compostos das séries homólogas, foram determinadas através de observações com o microscópio de luz polarizada, acoplado a um forno de estágio quente.

A primeira série homóloga mesogênica analisada é a série do ácido [3-(5-n-alkylthienyl)-2-acrilílico] (1a-f), onde as temperaturas de transição de fase para esses compostos encontram-se na tabela 1 e figura 14 .

A série (1a-f) apresenta propriedades nematogênicas enantiotrópicas para  $n = 3$  a 8 átomos de carbono, porém com baixa estabilidade térmica.

A formação e estabilidade térmica de mesofases faz parte de uma complexa e delicada situação, envolvendo interações e contrabalanços de distúrbios térmicos das moléculas, em uma dada faixa de temperatura, com as forças intermoleculares de van der Waals, que são funções de fatores estruturais de ordem eletrônica e estérica . A soma destes fatores é que determinam o poder das forças de van der Waals e o comportamento térmico da mesofase<sup>20</sup>.

Desta forma, a presença de mesofases nemáticas no ácido transacrílico é explicada, principalmente, pela formação de dímeros, originando moléculas alongadas em forma de bastão,

que conferem ao desenho molecular uma razão entre o comprimento da molécula e sua largura adequada para o surgimento de mesofases. Por outro lado, o fator polaridade contribui para que a mesofase nemática seja de baixa estabilidade térmica, onde a presença de um heteroátomo de enxofre, com momento dipolar permanente e perpendicular ao eixo molecular, favorece a formação de uma mesofase esmética, em detrimento a uma mesofase nemática. Outro fator que contribui para a baixa estabilidade térmica é a falta de linearidade, devido à presença do tiofeno 2,5 dissubstituído.

Comparando a estabilidade térmica do homólogo sintetizado ácido [3-(5-hexiltienil)-2-acrílico] (1e), com o análogo ácido [3-(4-hexilbenzilenil)-2-acrílico]<sup>21</sup>, observam-se valores médios de intervalo de temperatura de mesofase nemático-isotrópico de 5,4 °C e 34,0 °C, respectivamente. Comprova-se, então, que pequenas modificações estruturais causam mudanças no comportamento mesomórfico, alterando o intervalo de temperaturas das mesofases.

Analisando o gráfico da figura 14, observa-se a dependência da temperatura em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica. Os pontos de fusão mostram uma tendência descendente desde 107,0 °C, para  $n = 3$  a  $n = 5$ , aumentando até um máximo de 100,9 °C para  $n = 7$ , descendo novamente para  $n = 8$ . Vê-se, também, que os valores das temperaturas na transição nemático-isotrópico, mostram uma série

descendente com alternância par-ímpar, na qual para o composto com  $n = 5$  ocorre uma anomalia desse comportamento, que é comum em séries homólogas

TABELA 1 Temperaturas de transição de fases ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os compostos da série do ácido [3-(5-n-alkiltienil)-2-acrílico] (1a-f)

n	K	N	I	$\Delta\text{N}$
3	107,2	112,5		5,3
4	95,4	99,8		4,4
5	93,2	98,6		5,4
6	93,6	98,2		4,6
7	100,9	101,2		0,3
8	86,2	92,7		6,5

ONDE: n -- Número de átomos de carbono

$T_{\text{K} - \text{N}}$  -- Temperatura de transição cristal-nemático

$T_{\text{N} - \text{I}}$  -- Temperatura de transição nemático-isotrópico

$\Delta\text{N}$  -- Intervalo de existência de mesofase nemático-isotrópico

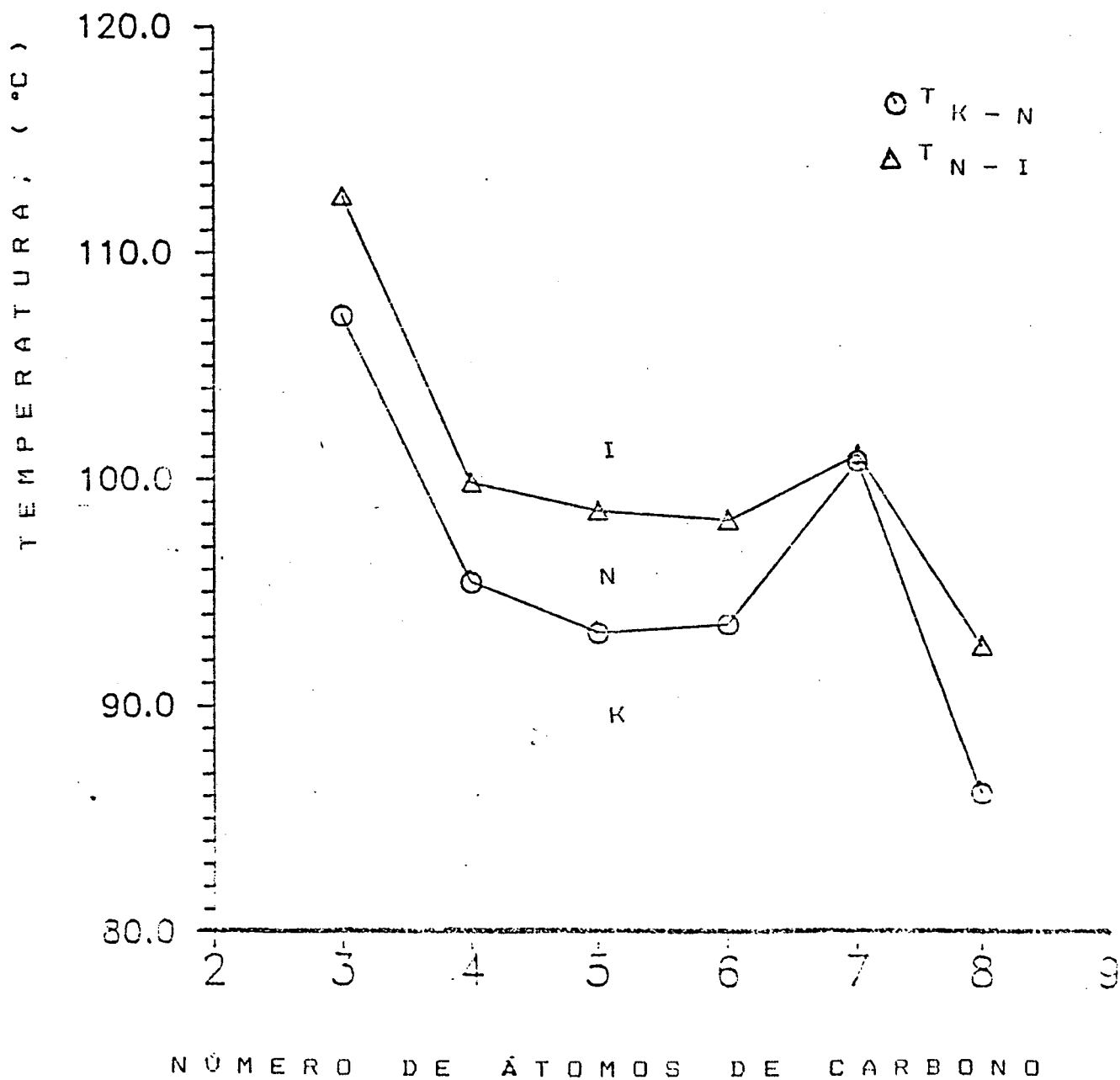


FIGURA 14 Gráfico das temperaturas de transição ( $^{\circ}\text{C}$ ), em função do número de átomos de carbono ( $n$ ) da cadeia alquílica da série do ácido [3-(5-n-alkiltenil)-2-acrílico] (1a-f).

A segunda série homóloga analisada é a série [3-(5-n-alquiltienil)-2-acrilóxi]-4-substituído benzeno (2a-e), (3a-c) e (4a), onde se variaram os grupos terminais polares do tipo -CN, -NO<sub>2</sub> e -Br ligado ao anel benzênico e os grupos terminais com cadeia alquílica de 3 a 7 átomos de carbono ligados ao anel tiofênico, a fim de fazer um estudo comparativo do efeito da polaridade com o comprimento da molécula.

Os dados obtidos mostram um comportamento mesogênico para os substituintes -CN, porém o mesmo não ocorre com os grupos terminais -NO<sub>2</sub> e -Br.

A série homóloga [3-(5-n-alquiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno (2a-e) mostra um comportamento mesomórfico do tipo nemático monotrópico, não apresentando comportamento alternado par-ímpar, devido ao fato de suas mesofases serem monotrópicas (metaestáveis).

As temperaturas de transição de fase em função do número de átomos de carbono (n) desta série encontram-se na tabela 2 e figura 15.

O surgimento da mesofase nemática com substituinte terminal -CN é, principalmente, originado pois o grupo possui um momento dipolar paralelo ao longo do eixo molecular. A baixa estabilidade térmica desta mesofase é causada pela compensação de dipolos de origem horizontal do -CN, e transversais do heteroátomo de enxofre e do grupo carboxílico, que se encontram conjugados na molécula. Esta compensação não é suficiente para

gerar um comportamento esmético, mas desestabiliza a mesofase nemática.

TABELA 2 Temperaturas de transição de fases ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os compostos da série *13-(5-n-alkylthienyl)-2-acryloxy-4-cyanobenzene* (2a-e).

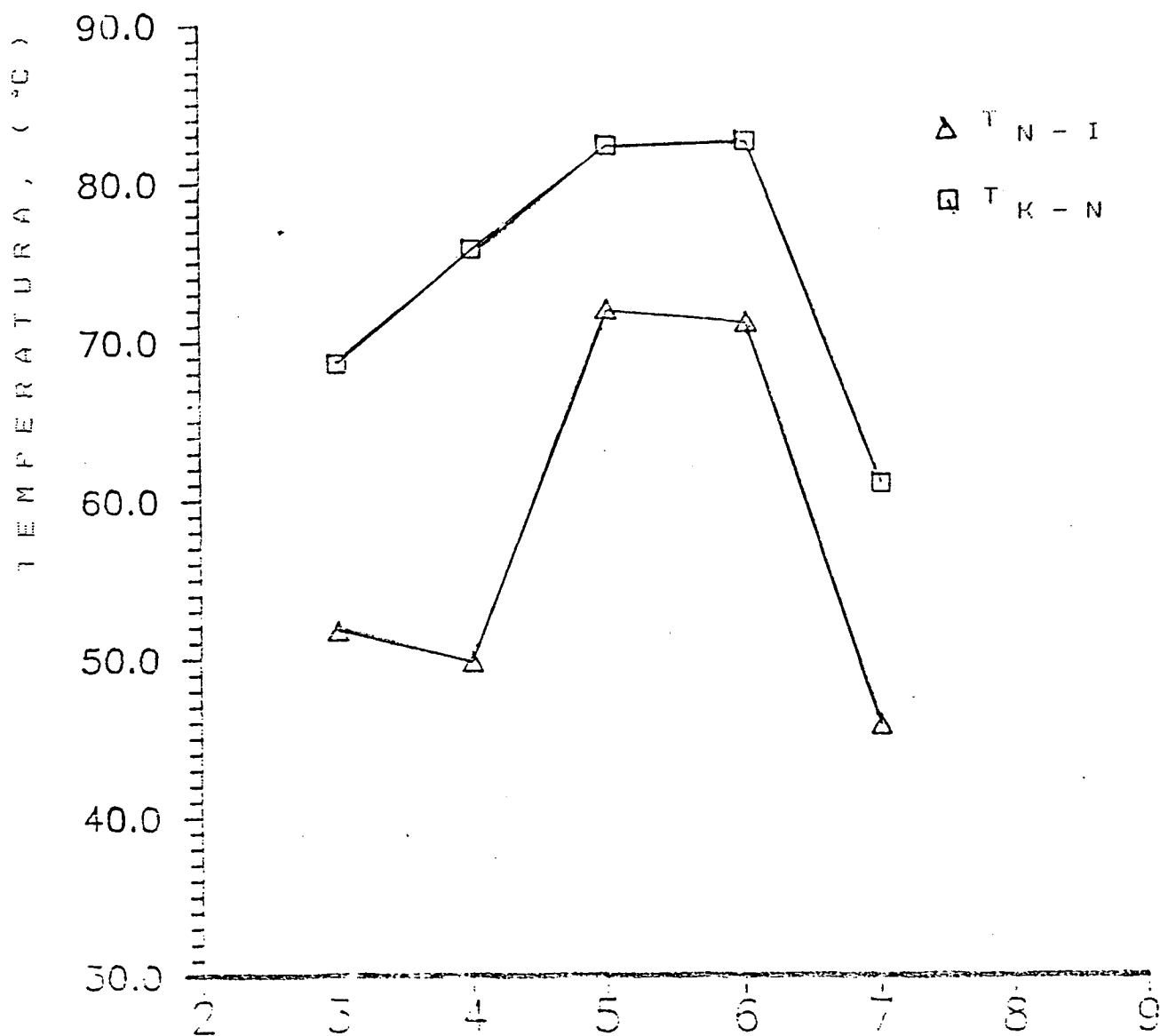
n	K	N	I
3	68,6	(51,7)	.
4	75,8	(49,7)	.
5	82,3	(72,0)	.
6	82,6	(71,1)	.
7	61,0	(45,7)	.

ONDE: n - Número de átomos de carbono

$T_{K-N}$  - Temperatura de transição cristal-nemático

$T_{N-I}$  - Temperatura de transição nemático-isotrópico

( ) - Transição Monotrópica.



NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO

FIGURA 15 Gráfico das temperaturas de transição (°C) em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alquílica da série 13-(5-alkilienil)-2-acrilóxi-4-ciano-benzeno (2a-e).



A terceira série homóloga [*3-(5-n-alkilthienil)-2-acrilóxi*]-4-nitrobenzeno (3a-c) não apresenta comportamento líquido cristalino, pois o volume relativamente grande do substituinte  $-NO_2$ , quebra a anisotropia geométrica, isto é, a razão entre o comprimento e a largura da molécula.

Para o quarto composto sintetizado com cadeia alquílica de 5 átomos de carbono e com substituinte terminal  $-Br$  (4a), também não se verifica o comportamento líquido cristalino. O substituinte terminal  $-Br$ , por ser pouco polar, desfavorece a formação da mesofase nemática. Por outro lado, o surgimento da mesofase esmética também está desfavorecida pela falta de linearidade da molécula, provocada pela dissubstituição 2,5 do anel do tiofeno.

Os dados espectrais e as propriedades físicas das séries homólogas com substituintes terminais com  $-Br$  e  $-NO_2$  encontram-se na parte experimental.

A quinta série homóloga mesogênica analisada é [*3-(5-n-alkilthienil)-2-acrilóxi*]-4-benzilideno-4-n-alcóxi-anilina (5a-j), que apresenta propriedades mesogênicas do tipo nemático enantiotrópico para  $n = 1$  a 10 átomos de carbono.

As temperaturas de transição de fase em função do número de átomos de carbono ( $n$ ) da série (5a-j), encontram-se na tabela 3 e figura 16.

A estrutura molecular apresenta uma parte central razoavelmente rígida, obtida pela presença de anéis aromáticos

benzênicos e tiofênico, e conectados com unidades ligantes, representadas pelos grupos acrílicos e iminos.

As temperaturas de transição e a estabilidade térmica são elevadas, sendo que esta última varia em uma faixa de 92 - 130 °C, que é consequência das interações conjugativas e do aumento da linearidade da molécula. Os efeitos conjugativos, provêm das interações do grupo terminal alcóxi com as estruturas do anel, aumentando, assim as interações dipolo-dipolo e dipolo-induzido. Estas interações levam a estrutura molecular a apresentar uma elevada anisotropia de polarizabilidade, assim com o aumento da linearidade, provêm da introdução do grupo alcóxi-anilina na estrutura molecular.

Observa-se, também, que as temperaturas de transições N-I são alternadas de maneira regular, e o comportamento par-ímpar diminui quando os números de átomos de carbono estão aumentando.

TABELA 3 Temperaturas de transição de fases ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os compostos da série [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-4-n-alcoxianilina (5a-j).

n	K	N	I	$\Delta\text{N}$
1	116,6	235,6		119,0
2	105,6	238,6		133,0
3	95,3	224,3		129,0
4	95,6	228,4		132,8
5	75,3	201,1		125,8
6	94,1	211,7		117,6
7	83,0	201,0		118,0
8	79,2	196,4		117,2
9	95,3	191,0		95,7
10	85,2	177,2		92,0

ONDE: n - Número de átomos de carbono

$T_{\text{K} - \text{N}}$  - Temperatura de transição cristal-nemático

$T_{\text{N} - \text{I}}$  - Temperatura de transição nemático-isotrópico

$\Delta\text{N}$  - Intervalo de existência de mesofase nemático-isotrópico

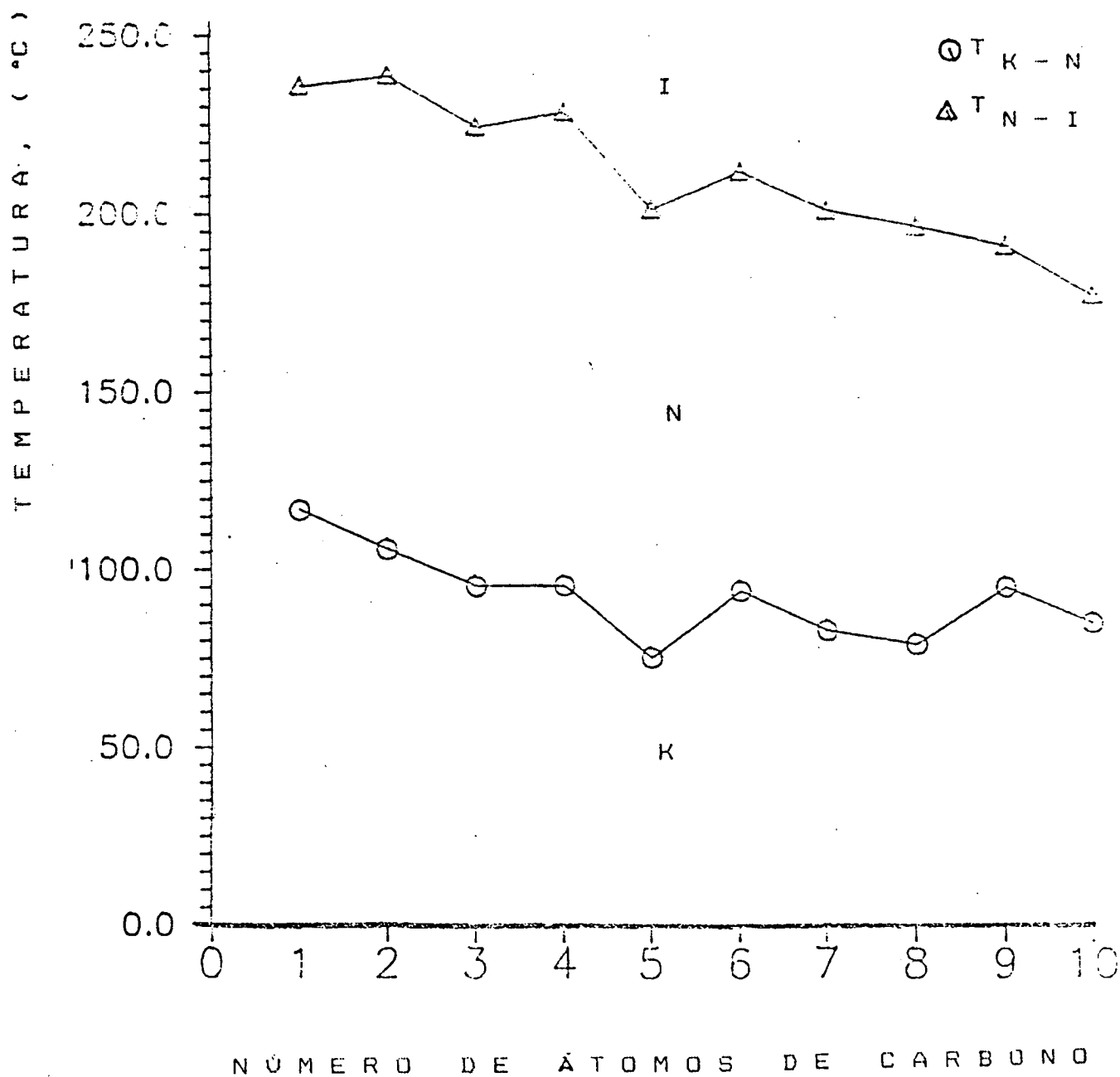
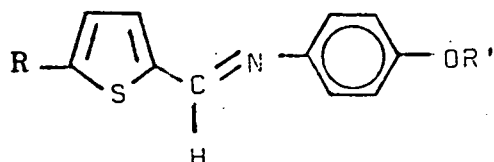


FIGURA 16 Gráfico das temperaturas de transição (°C) para os compostos da série homóloga (3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi)-4-benzilideno-4-n-alcóxianilina (5a-j).

A sexta série homóloga analisada é a estrutura molecular *5-n-alkil-2-tenilideno-4-n-alcóxianilinas* (Ba-c), figura 17.



Onde: R = 3,5 e 7 átomos de carbono

R' = 9,7 e 7 átomos de carbono

FIGURA 17 - Estrutura molecular do *5-n-alkil-2-tenilideno-4-n-alcóxianilinas* (Ba-c).

Verifica-se a falta do comportamento mesomórfico e acredita-se que seja devido à quebra da linearidade, causada pela dissubstituição 2,5 do tiofeno, que produz uma baixa anisotropia geométrica. Já para a série análoga, com anel benzênico em substituição ao anel tiofênico, mostra comportamento mesomórfico nematogênico, com baixa estabilidade térmica segundo a tabela 4.

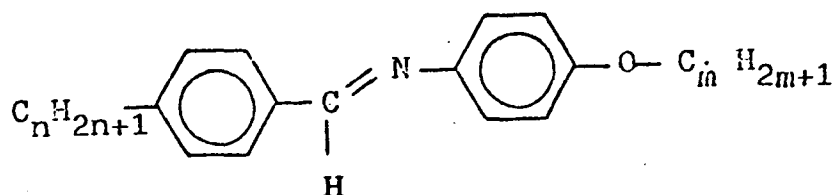


TABELA 4 Temperaturas de transição de fases ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os compostos da série 4-n-alkyl-1-benzilideno-4-n-alcóxi-anilina

n	m	K	N	I	$\Delta\text{N}$	Ref
3	1	60	63	3	22	
3	2	74	87	13	23	
3	4	64	84	20	24	

ONDE: n e m - Número de átomos de carbono

$T_{\text{K-N}}$  - Temperatura de transição cristal-nemático

$T_{\text{N-I}}$  - Temperatura de transição nemático-isotrópico

$\Delta\text{N}$  - Intervalo de existência de mesofase nemático-isotrópico

Ref - Referência bibliográfica

A sétima série homóloga é a estrutura molecular *5-n-alkuil-2-tenilideno azinas* (6a-c), figura 18, onde a cadeia alquílica varia com 3, 5 e 7 átomos de carbono. Esta série tão pouco mostrou um comportamento mesomórfico. Sua estrutura molecular apresenta-se simétrica e os momentos dipolares dos tiofenos simétricos anulam-se. Talvez introduzindo grupos assimétricos e polares, geraria uma mesofase. Outros fatores que contribuem para a ausência da mesofase, são a quebra da conjugação total da molécula, a quebra da linearidade devido a rotação livre entre a ligação =N-N= e a dissubstituição 2,5 do anel tiofênico. Já a série análoga, com anel benzênico e com estrutura molecular de *4-n-alkuil-1-benzilideno azinas* apresenta comportamento mesomórfico nemático. Tabela 5.

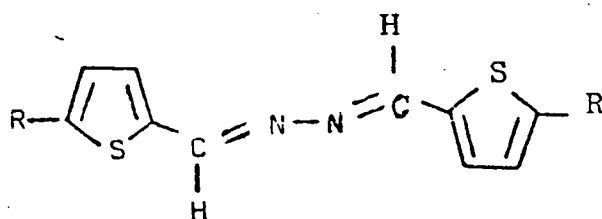


FIGURA 18 Estrutura molecular do *5-n-alkuil-2-tenilideno azinas* (6a-c).

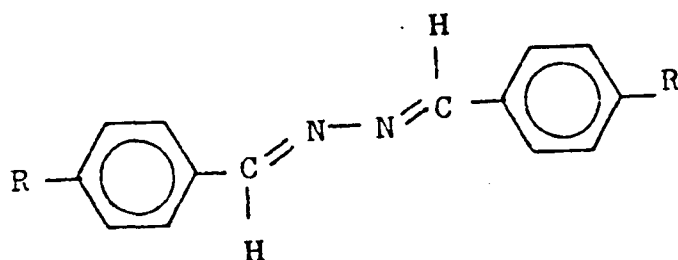


TABELA 5 Temperaturas de transição de fases ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os compostos da série *4-n-alkyl-1-benzilideno azinas*.

n	K	N	I	$\Delta\text{N}$	Ref
1	154	105		49	25
3	61	66		5	26
5	61	102		41	26

ONDE : n - Número de átomos de carbono

$T_{\text{K} - \text{N}}$  - Temperatura de transição cristal-nemático

$T_{\text{N} - \text{I}}$  - Temperatura de transição nemático-isotrópico

I - Temperatura de transição Isotrópica

$\Delta\text{N}$  - Intervalo de existência de mesofase nemático-isotrópico



A oitava série homóloga bis (5-n-alquil-2-tenilideno)-4-fenilenodiaminas (7a-c), figura 9; também não possui um comportamento líquido cristalino, mesmo aumentando o comprimento molecular. A falta do comportamento líquido cristalino é devida à quebra da linearidade originada pela dissubstitui o 2,5 dos anéis tiofênicos. O composto análogo a esta estrutura molecular, com grupamento benzilid nico, por sua vez, apresenta comportamento nematogênico com alta estabilidade térmica. Tabela 6.

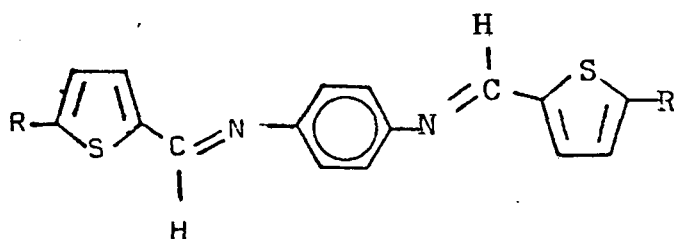


FIGURA 19 Estrutura molecular do bis (5-n-alquil-2-tenilideno)-4-fenilenodiaminas (7a-c).

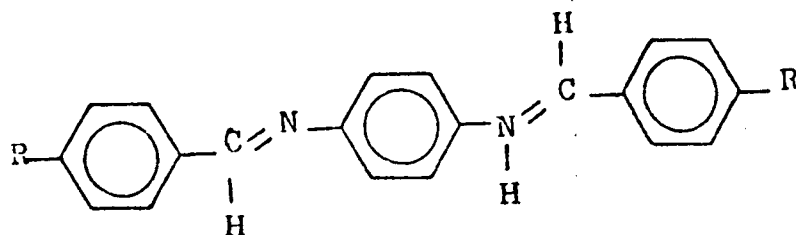


TABELA 6 Temperaturas de transição de fases ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os compostos da série bis (4-n-alkuil-1-benzienil)-4-fernilenodiaminas.

n	K	N	I	$\Delta\text{N}$	Ref
1	196	270		74	27
2	152	219		67	26
3	125	247		122	26
5	122	207		85	26

ONDE: n - Número de átomos de carbono

$T_{\text{K-N}}$  - Temperatura de transição cristal-nemático

$T_{\text{N-I}}$  - Temperatura de transição nemático-isotrópico

I - Temperatura de Transição Isotrópica.

$\Delta\text{N}$  - Intervalo de existência de mesofase nemático-isotrópico

## 2. 3. 2. - Análise Térmica

No presente trabalho, as temperaturas de transição de fase foram medidas através do microscópio de luz polarizada, acoplado a um forno de estágio quente e, posteriormente confirmadas com o calorímetro diferencial de varredura. Os valores da variação de entalpia também foram medidos através do D.S.C.

Para cada mudança de fase, as moléculas sofrem uma ordenação diferente, o que implica em perda ou ganho de energia. Fornecendo energia térmica a uma substância, esta terá a sua ordem molecular modificada de maior para menor ordem.

O calorímetro diferencial de varredura compara a energia trocada por um recipiente, contendo a amostra, em relação a outro recipiente vazio<sup>28</sup>. Fornecendo calor a ambos os recipientes, de forma a mantê-los sempre a temperaturas idênticas, o aparelho registra a quantidade de energia que o recipiente com a amostra trocou, no instante em que ocorreram modificações na ordem molecular.

A energia trocada pela amostra durante a alteração da ordem de sua estrutura, a pressão constante, chama-se de entalpia.

A quantidade de energia é registrada através de curvas, em um gráfico, e calculada pela equação nº 1.

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

ONDE: K - constante da calibração

A - área do pico

R - sensibilidade (mcal/s)

m - massa da amostra

V - velocidade do papel (mm/min)

Para determinar o valor da constante K, usa-se uma substância padrão, de massa e entalpia conhecidas e, através do D.S.C registra-se a curva de transição de fase. Com auxílio de um planímetro, mede-se a área, cujo valor é utilizado na equação (1), fornecendo então o valor da constante K.

Para determinar a temperatura em que ocorre a transição de fase, traça-se uma linha base que acompanha o gráfico antes e depois da transição e outra linha tangente à curva de ascensão do gráfico. A intersecção entre a linha base e a linha tangente à curva, dará o ponto no qual a substância entrou em transição. A temperatura de transição é lida na escala abaixo do ponto. A técnica para determinação da temperatura de transição é mostrada na figura 20.

Pelos gráficos registrados no D.S.C. pode-se observar, além das temperaturas de transição e entalpia, outros aspectos que se relacionam com a amostra; como a sua pureza e a variação do calor específico<sup>29</sup>.

Na figura 21-A é mostrado o gráfico registrado para uma transição com alto grau de pureza, determinado pelo pico estreito; já na figura 21-B vê-se um pico largo característico de uma substância com baixo grau de pureza.

Nas figuras 22-A e B observa-se o comportamento de duas substâncias distintas, que ocorrem com e sem variação do calor específico. Quando a linha base, no final da transição, está à mesma altura da linha do gráfico, como é visto na figura 22-A, significa que não houve variação no calor específico da amostra. Quando a linha base, no final da transição, está a uma altura diferente da linha do gráfico, como é visto na figura 22-B, significa que houve variação no calor específico da amostra.

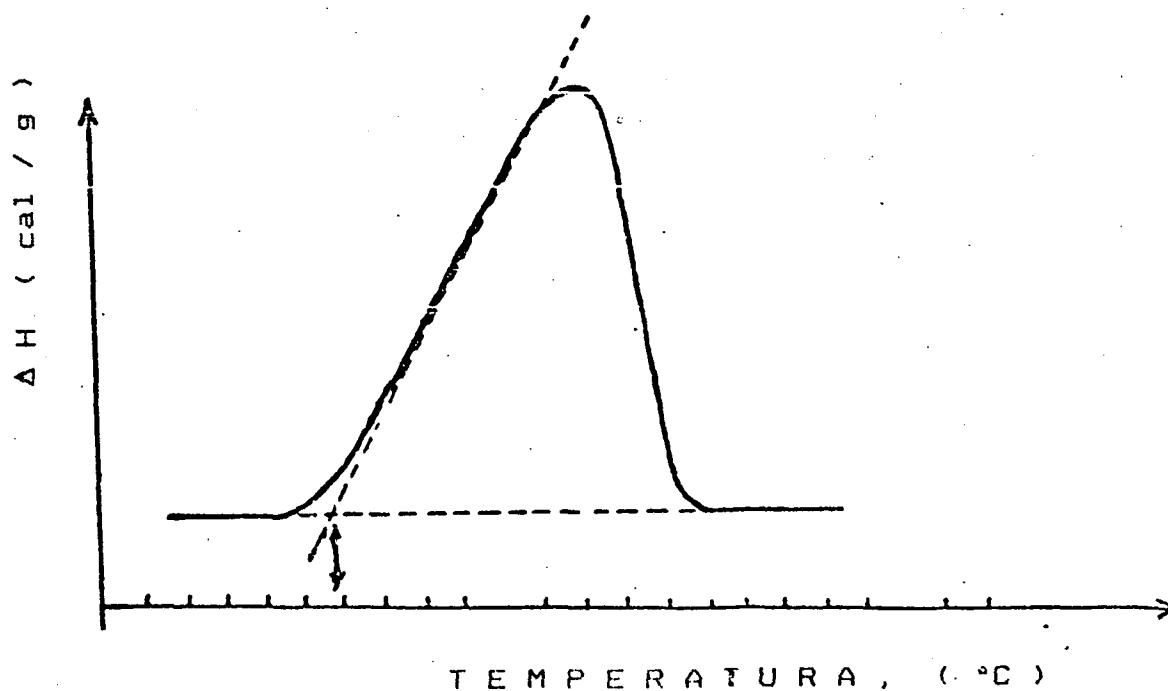
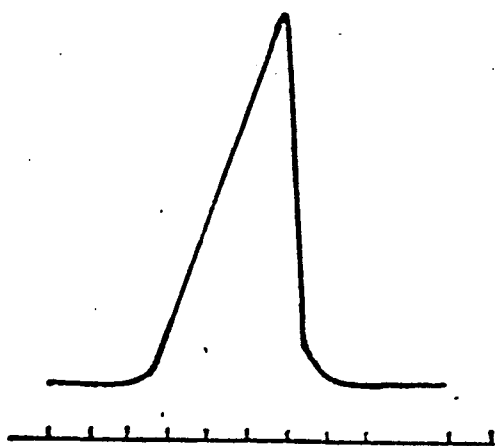


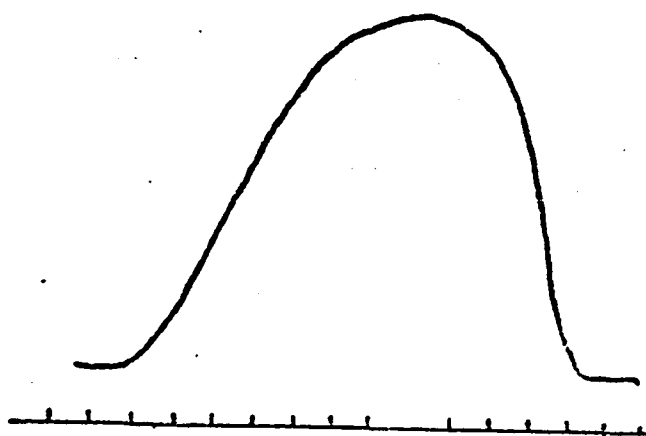
FIGURA 20 Técnica para determinar a temperatura de transição



TEMPERATURA, ( °C )

FIGURA 21-A

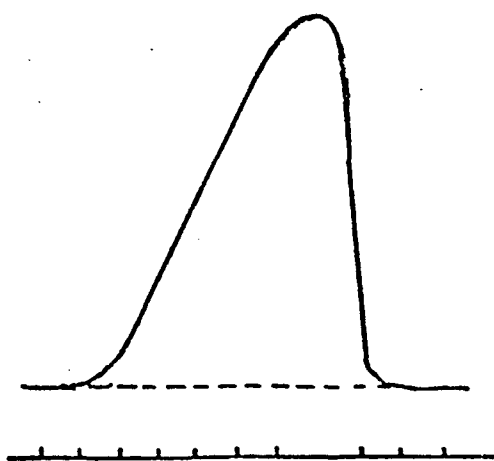
Curva registrada para  
substância com alto  
grau de pureza



TEMPERATURA, ( °C )

FIGURA 21-B

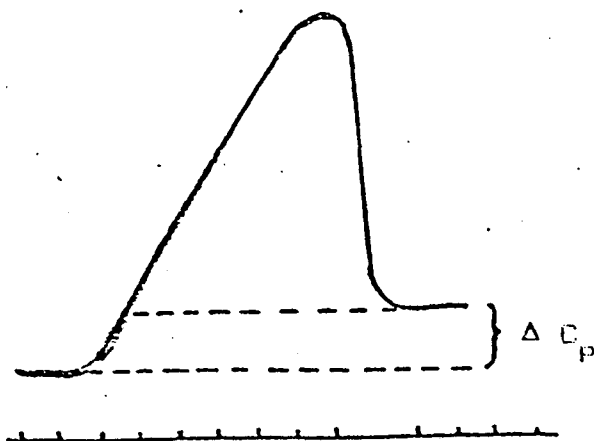
Curva registrada para  
substância com baixo  
grau de pureza.



TEMPERATURA, ( °C )

FIGURA 22-A

Transição sem variação de  
calor específico



TEMPERATURA, ( °C )

FIGURA 22-B

Transição com variação de  
calor específico

No que concerne às séries homólogas que apresentaram comportamento mesomórfico, apenas se obtiveram medidas dos valores de  $\Delta H$  da série [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-4-n-alcóxi-anilina (5a-j), as outras duas séries: ácido [3-(5-n-alquiltienil)-2-acrílico (1a-f) e [3-(5-n-alquiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno (2a-e) não foram calculadas, pois o aparelho não consegue acompanhar a taxa de resfriamento para transições de baixas temperaturas.

Analisando os termogramas da série homóloga [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-4-n-alcóxi-anilina (5a-j), comprovam-se apenas duas transições de fase para toda a série; uma transição cristal-nemático e outra nemático-isotrópico. No resfriamento, as temperaturas de transição se repetem, não mostrando picos adicionais.

Os valores das variações das entalpias de fusão e das entalpias de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcóxi, encontram-se na tabela 7 e figura 23.

As entalpias de fusão do primeiro e segundo membro da série mostram valores de  $\Delta H$  elevados. O comportamento desses membros iniciais é causado pela variação relativamente grande na molécula, da adição dos primeiros grupos metilênicos, em comparação com a adição de mais grupos metilênicos com maior número de carbonos, voltando a apresentar valores mais elevados para os membros finais da série. As

entalpias de transição nemático-isotrópicas mostram valores baixos, alternados com o aumento dos grupos metilênicos.

TABELA 7 Entalpias de transição de fases em (cal/g) da série [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-4-n-alcoxianilina (5a-j).

n	$\Delta H_F$	$\Delta H_{N-I}$
1	28,3	4,0
2	27,0	1,2
3	29,5	1,1
4	24,0	2,3
5	18,8	0,9
6	22,3	2,6
7	20,8	0,7
8	25,7	0,8
9	26,5	0,7
10	23,8	0,7

ONDE: n - Número de átomos de carbono

$\Delta H_F$  - Entalpia de fusão

$\Delta H_{N-I}$  - Entalpia nemático-isotrópico



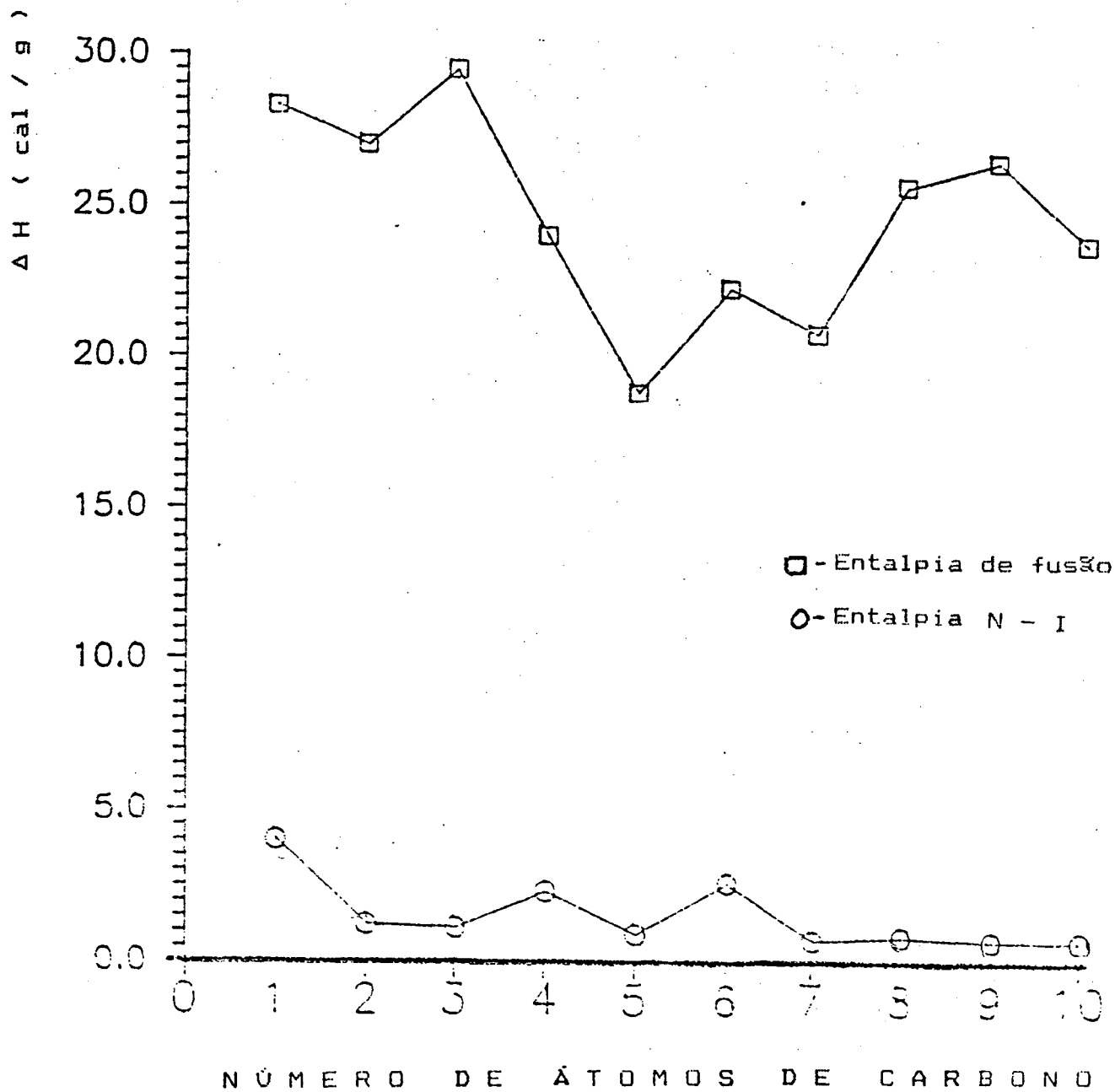


FIGURA 23

Gráfico das entalpias em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-4-n-alcóxi-anilinas (5a-j).

### 2. 3. 3. - Birrefringência do composto ácido (3-(5-hexiltienil)-2-acrílico) (1d).

A existência dos estados mesomórficos sugerem, de uma maneira genérica, que as moléculas dos compostos se encontrem ordenadas de forma regular. Esta característica faz com que os cristais mesomórficos exibam propriedades ópticas anisotrópicas, ou seja, que suas propriedades ópticas dependam da direção de propagação da luz dentro do cristal.

Quando um feixe de luz monocromático despolarizado incide sobre um cristal anisotrópico, formando com o eixo óptico um ângulo diferente de  $0^\circ$ , ele se divide em dois raios: um extraordinário e outro ordinário. Estes raios apresentam velocidades de propagação diferentes e como consequência, índices de refração diferentes.

Os índices de refração desempenham um papel importante na teoria dos cristais líquidos, pois estão relacionados com outras constantes, tais como: polarizabilidade, grau de ordem, constante dielétricas e constantes elásticas.

No presente trabalho, foram feitas apenas medidas de índices de refração do composto ácido (3-(5-hexiltienil)-2-acrílico (1d) por apresentar baixas temperaturas de transição e por ser facilmente alinhada.

Os índices de refração foram medidos com um micro refratômetro A amostra foi alinhada através de um processo simples atritando o prisma sobre uma superfície áspera de

papel. O prisma, contendo a amostra alinhada foi introduzida num forno, onde o aquecimento foi regulado para alcançar as temperaturas de transição de fases nemática e isotrópica. Este forno foi colocado sobre o microrrefratômetro, na qual um feixe de luz de sódio incidiu sobre a amostra, dividindo-se em dois raios, sendo a imagem virtual desses raios, projetada numa escala e, posteriormente, através de uma tabela, convertidas em índices de refração. A diferença numérica entre os índices de refração extraordinário ( $n_e$ ) e ordinário ( $n_o$ ) nos dá o valor da birrefringência.

Os valores absolutos obtidos dos índices de refração ordinários, extraordinários, isotrópicos e birrefringências encontram-se na tabela 8 e figuras 24 e 25

O cristal líquido ácido (3-(5-hexiltienil)-2-acrilico (Id) apresenta mesofase nematogênica que, se orientada, mostrou birrefringência positiva em função da temperatura, isto é, o raio extraordinário adquiriu uma velocidade mínima, menor que a velocidade do raio ordinário, portanto o índice de refração extraordinário  $n_e$  assume valor máximo, sendo  $n_e$  maior que  $n_o$ .

Os dados obtidos de birrefringência encontram-se na faixa esperada para compostos nemáticos, que variam de 0,05 a 0,3 e valores absolutos de  $n_e$  e  $n_o$  entre 1,45 e 1,85, respectivamente<sup>30</sup>.

TABELA 8 Índices de refração extraordinários, ordinários, isotrópicos e birrefringência do ácido 13-(5-hexil)etil-2-acrílico (1d).

$T(^{\circ}C)$	$n_e$	$n_o$	$n_i$	$\Delta n = n_e - n_o$
93,6	1,687	1,517	-	0,170
94,5	1,681	1,520	-	0,161
95,5	1,676	1,522	-	0,154
96,0	1,670	1,516	-	0,154
96,5	1,669	1,522	-	0,147
97,0	1,661	1,522	-	0,139
97,5	1,654	1,523	-	0,131
98,0	-	-	1,568	-
98,5	-	-	1,568	-
100,0	-	-	1,567	-
105,0	-	-	1,564	-
110,0	-	-	1,562	-

ONDE:  $T$  - Temperatura de transição-nemática  
 $n_e$  - índice de refração extraordinário  
 $n_o$  - índice de refração ordinário  
 $n_i$  - índice de refração isotrópico  
 $\Delta n$  - Birrefringência

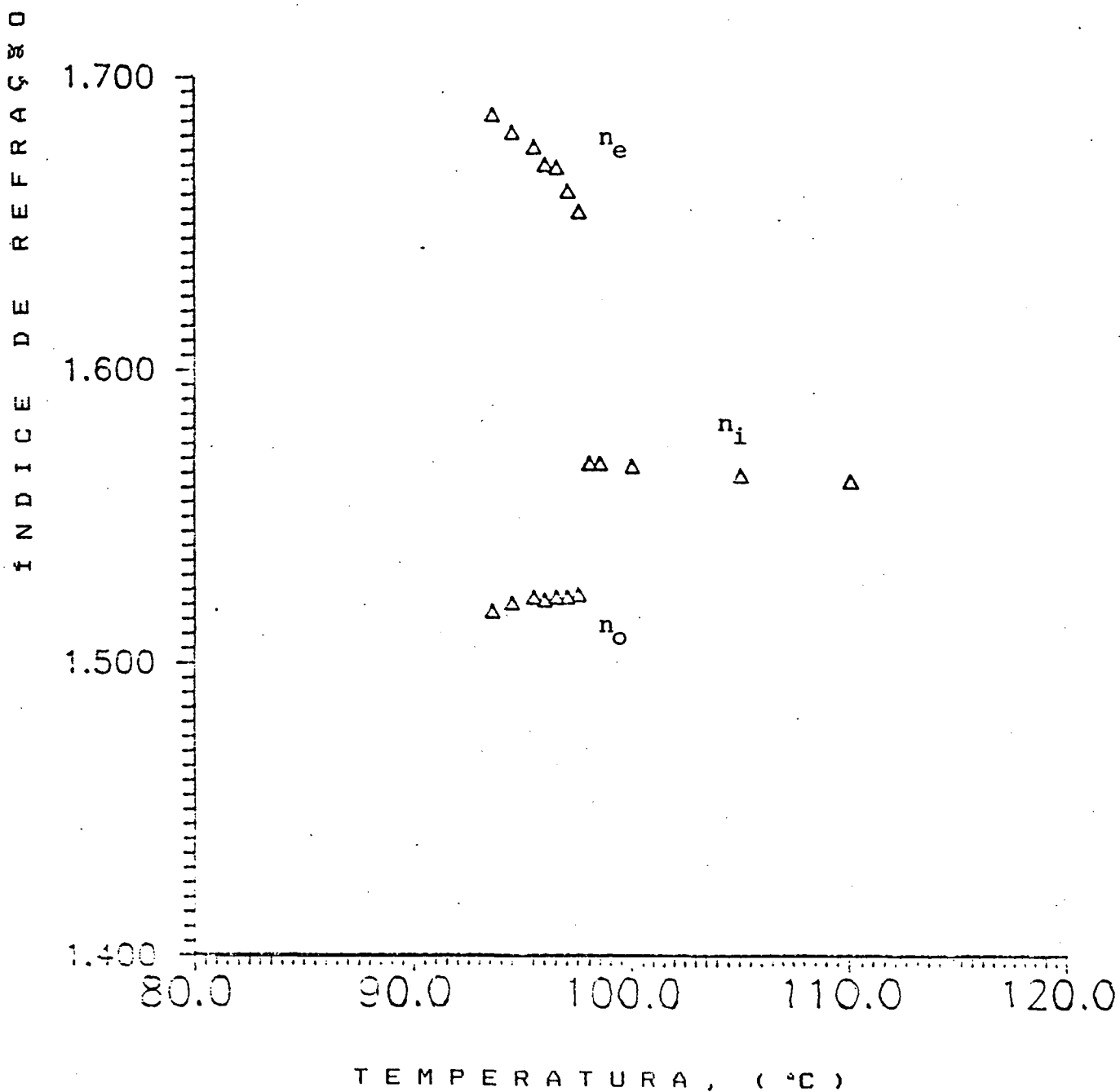


FIGURA 24 Gráfico dos índices de refração ordinários, extraordinários e isotrópicos em função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), para o composto ácido [3-(5-hexil-tienil)-2-acrilico] (1d).

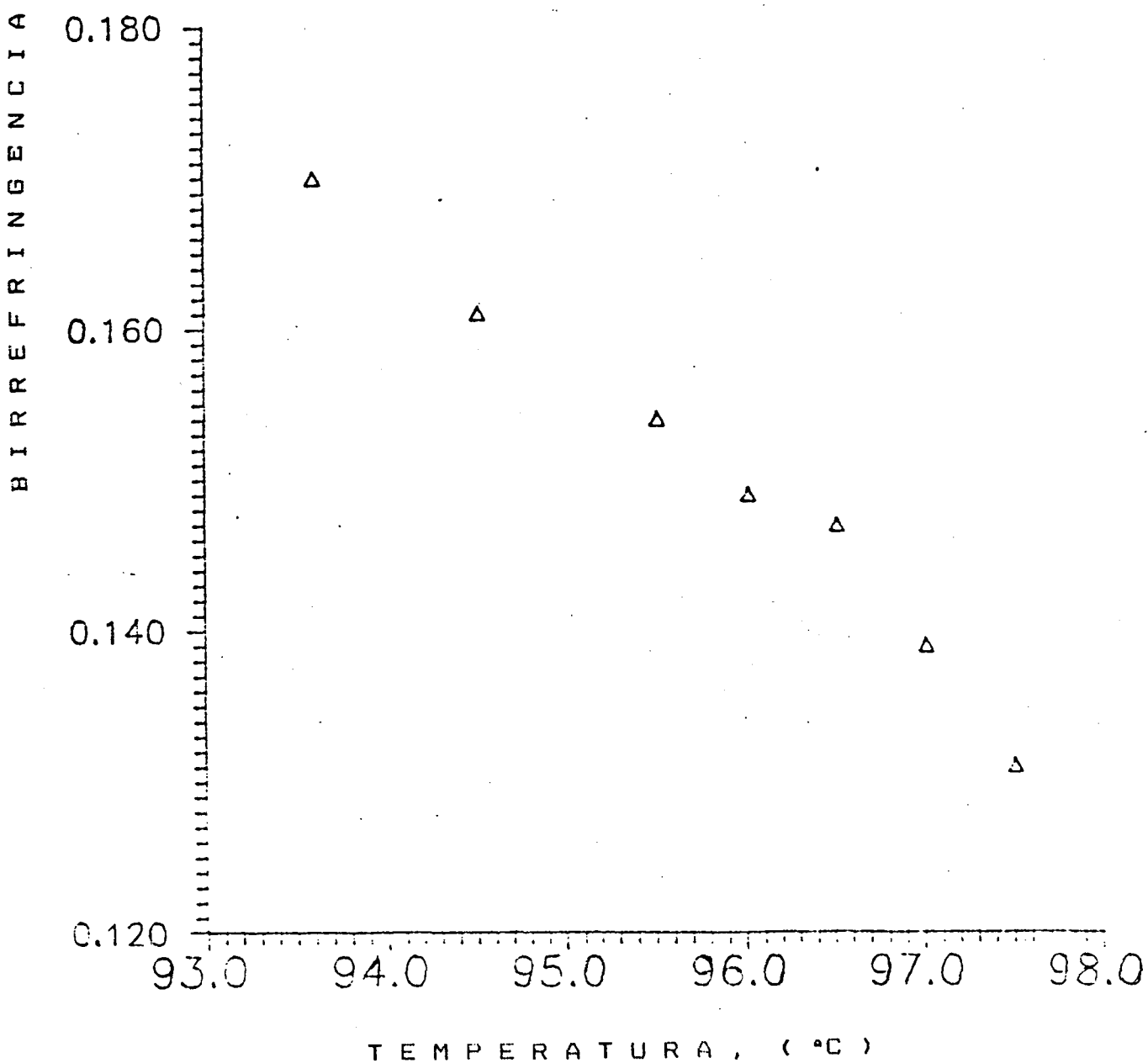


FIGURA 25 Gráfico de birrefringência em função da temperatura (°C), para o composto ácido 13-(5-hexilíenil)-2-acrílico (1d).

## CAPITULO III

### 3.- PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. - INSTRUMENTAÇÃO, REAGENTES E EQUIPAMENTOS

As sínteses foram realizadas com reagentes de pureza analítica de procedência MERCK, ALDRICH CHEMICAL COMPANY, REAGEN E VETEC.

Os espectros de infravermelho foram feitos num espectrofotômetro Perkin-elmer, modelo 781.

Os espectros de RMN foram feitos num aparelho de marca Bruker de 80 MHz, na UFRRJ e UFSM.

As temperaturas de transição e os pontos de fusão foram determinados utilizando-se um microscópio de luz polarizada marca Leitz Ortholux, acoplado a um forno marca Mettler FP-52 de estágio quente, sendo que para algumas séries as temperaturas foram confirmadas com o D.S.C.

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

#### 3.2. - SÍNTESES :

##### 3.2.1. - Síntese de *acilação do tiofeno* (Método Geral):

126g (1,5 moles) de tiofeno e 142g (1 mol) de pentóxido de fósforo foram pesados diretamente em um balão de 2 litros, com fundo redondo, de três bocas, provido de um agitador mecânico, um condensador e um funil de adição, contendo 500 a 1000 ml de benzeno. Adicionou-se vagarosamente, gota a gota, o ácido carboxílico correspondente. Deixou-se o sistema reacional em refluxo por 4 a 6 horas e, então, resfriou-se à temperatura ambiente. A camada de benzeno foi decantada e lavada com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 10%. Secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro, filtrou-se e concentrou-se no rota-vapor. O produto resultante foi purificado através de uma destilação à pressão reduzida. Tabela 9.

TABELA 9 Temperaturas e pressões reduzidas de destilação dos tienil-cetonas com seus respectivos rendimentos.

$C_nH_{2n+1}$	T(°C)	P(mmHg)	%
$C_2H_5$	68	0,5	43,0
$C_3H_7$	88	0,5	39,0
$C_4H_9$	128	0,8	38,0
$C_5H_{11}$	95	0,7	34,0
$C_6H_{13}$	116	0,4	35,0
$C_7H_{15}$	120	0,5	34,0
$C_8H_{17}$	140	0,5	34,0

Dados Espectrais:



- Infravermelho  $\nu$  máx (filme de NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1660 (C=O); 2940 e 1410 ( $-\text{CH}_3$ ); 2950, 2840 e 1460 ( $-\text{CH}_2$ ); 1410 e 1515 (C=C, C=C ciclo); 3095 (Ar-H).

### 3. 2. 2. - Síntese de redução da tienil cetona:

Uma mistura de 80g (1,22 moles) de zinco em pó, 6g (19,25 moles) de  $\text{HgCl}_2$ , 4 ml de  $\text{HCl}$  (conc.) e 100 ml de etanol foram agitados por 5 min. A solução aquosa foi decantada e o amálgama de zinco foi coberto com 60 ml de uma mistura etanol-água (1:1) e 200 ml de  $\text{HCl}$  (conc). Adiciona-se 0,15 mol do material a ser reduzido. A mistura foi deixada em agitação por uma semana à temperatura ambiente, sendo adicionado  $\text{HCl}$  (conc.) durante este período. Terminada esta etapa, a reação foi refluxada por 35 min. Depois de esfriada, o sistema reacional foi extraído com éter etílico, adicionando-se bastante água para separar as fases. O produto foi secado com sulfato de magnésio anidro e concentrado no rota-vapor. Para purificação, destilou-se à pressão reduzida, tabela 10. Toda a série foi preparada por este método.

TABELA 10 Temperaturas e pressões reduzidas de destilação dos *tienil-alkuis* com seus respectivos rendimentos.

$C_n H_{2n+1}$	T(°C)	P(mmHg)	%
$C_3 H_7$	27	0,7	44
$C_4 H_9$	35	0,1	43
$C_5 H_{11}$	82	0,6	47
$C_6 H_{13}$	60	0,3	49
$C_7 H_{15}$	88	0,8	40
$C_8 H_{17}$	66	0,3	20

Dados Espectrais:

- Infravermelho  $\nu$  máx (filme de NaCl,  $cm^{-1}$ ): 2940 e 1440 ( $-CH_2$ ); 2840, 1950 e 1460 ( $-CH_2$ ); 3095, 1410 e 1515 (C=C ciclo); 3095 (Ar-H).

3. 2. 3. - Síntese de *formilação do 2-n-alkiltiofeno*:

Num balão de três bocas de 500 ml acoplou-se um agitador mecânico, um funil de adição e um condensador, provido na parte superior de um tubo de cloreto de cálcio. Adicionou-se ao balão 0,5 mol do *2-n-alkil tiofeno* e 46,0g (0,64 mol) de dimetilformamida. Resfriou-se num banho-de-gelo e, com o auxílio de um funil de adição, introduziram-se, vagarosamente, 82,5 g (0,6

mol) de oxicloreto de fósforo. Terminada a adição, o balão foi cuidadosamente aquecido em banho-maria até a forte reação exotérmica começar. Depois disto, o banho-maria foi substituído por um banho-de-gelo, até a evolução do gás clorídrico cessar. Após, a reação foi deixada por uma hora em banho-maria com agitação ocasional, resfriada e vertida com agitação em um béquer contendo 500 g de gelo picado, e neutralizada com uma solução aquosa 30% de hidróxido de sódio. Para purificação, extraiu-se com éter, tendo a solução etérea sido lavada com bicarbonato de sódio diluída em água, secada com sulfato de sódio, concentrada no rota-vapor e finalmente destilada à pressão reduzida, tabela 11. Toda a série foi preparada por este método.

TABELA 11 Temperaturas e pressões reduzidas de destilação dos (5-n-alkiltienil)-2-carboxialdeído com seus respectivos rendimentos.

$C_n H_{2n+1}$	T (°C)	P (mmHg)	%
$C_3 H_7$	84	0,7	71
$C_4 H_9$	98	0,1	62
$C_5 H_{11}$	110	0,6	40
$C_6 H_{13}$	120	0,3	53
$C_7 H_{15}$	128	0,8	53
$C_8 H_{17}$	132	0,5	44

Dados Espectrais:

- Infravermelho  $\nu$  máx (filme de NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1665 (C=O); 2800 e 2880 (C-H aldeído); 2970 e 1460 ( $-\text{CH}_3$ ); 2925 e 1479 ( $-\text{CH}_2$ ); 3040 (C-H do anel); 1528 (C=C do anel).

3. 2. 4. - Síntese da série do ácido [3-(5-n-alkiltienil)-2-acrílico](1a-f):

Em um balço de fundo redondo de 250 ml provido de um condensador, colocou-se 0,07 mol de (5-n-alkiltienil)-2-carboxialdeído, 104 g (0,16 mol) de ác. malônico, 83,0 g (0,38 mol) de piridina e 10 gotas de piperidina. Refluxou-se a solução por um período de 4 horas e, após, verteu-se a solução em 100 g de gelo e 90 ml de ácido clorídrico concentrado. Filtrou-se e o sólido obtido foi lavado com água destilada e recristalizado em ácido acético glacial. Os rendimentos das condensações giraram em torno de 26%.

Dados Espectrais:

- Infravermelho  $\nu$  máx (solvente KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3300 e 2500 ( $-\text{OH}$ ); 2900 ( $-\text{CH}_3$ ); 2840 ( $-\text{CH}_2$ ); 1670 (C=O); 1408 ( $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ); 1610 e 1460 (C=C do anel).

-  $^1\text{H}$  - RMN do composto ácido [3-(5-heptiltienil)-2-acrílico (1e) em ppm, solvente  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S. como referência interna a 200 MHz

figura 3: 0,85 (t, J=6,3 Hz, 3H); 1,2-1,6 (m, 10H); 2,8 (t, J=7,0 Hz, 2H); 6,05 (d, J=15,5 Hz,  $H_A$ ) e 7,75 (d, J=15,5 Hz,  $H_X$ ), sistema transvinílico; 6,75 (d, J=3,6 Hz,  $H_A$ ) e 7,05 (d, J=3,6 Hz,  $H_X$ ).

### 3. 2. 5. - Reações de esterificações (Método Geral):

#### 3. 2. 5. 1. - Formação do cloreto do ácido:

Num balão de fundo redondo de 250 ml colocou-se 0,12 mol de ácido [3-(5-n-alkiltilienil)-2-acrílico] (1a-f), 15 g (0,13 mol) de  $SOCl_2$  redestilado. Foi acoplado ao balão um condensador com um tubo de cloreto de cálcio na parte superior e deixou-se refluxar por 2h. Após, concentrou-se o excesso de  $SOCl_2$  num rota-vapor e rapidamente se realizaram as esterificações.

#### 3. 2. 5. 2. - Reações de esterificações com 4-cianofenol, 4-bromo fenol, 4-nitrofenol:

Com um balão de 125 ml de duas bocas, acoplou-se um condensador e um funil de adição, adicionou-se 0,004 mol de cloreto do ácido [3-(5-n-alkiltilienil)-2-acrílico] resfriado em banho de gelo e dissolvido em 7,1 g (0,08 moles) de diclorometano. Paralelamente fez-se uma solução de 0,004 mol de fenol 4-substituído, 7,1 g (0,07 mol) de trietilamina e 7,1 g (0,08 mol) de diclorometano. Com agitação constante, adicionou-se vagorosamente, através de um funil, essa solução também resfriada. Após, refluxou-se por 2 h e deixou-se resfriar. Acrescentou-se pequena quantidade de éter, filtrou-se e o filtrado

foi lavado com água e secado em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Filtrou-se novamente e concentrou-se no rota-vapor, dando origem a um sólido. O produto final foi recristalizado em etanol.

#### Propriedades Físicas:

##### A) Temperaturas de transição:

As temperaturas de transição para os compostos esterificados com o grupo polar  $-\text{CN}$  e que apresentam propriedades mesogênicas encontram-se na tabela 2.

A temperatura de fusão para o composto *[3-(5-n-alkilfenil)-2-acrilóxi]-4-bromobenzeno* (4a) é de  $61^\circ\text{C}$ .

TABELA 12 Temperaturas de fusão da série *[3-(5-n-alkilfenil)-2-acrilóxi]-4-nitrobenzeno* (3a-c).

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	T( $^\circ\text{C}$ )
3	79,0
4	66,0
7	56,0

##### B) Dados Espectrais:

- Infravermelho  $\nu$  máx (pastilha de KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) para os compostos

da série [3-(5-n-alkiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianobenzeno (2a-e):  
 2890 ( $-\text{CH}_3$ ); 2800 ( $-\text{CH}_2$ ); 2190 ( $-\text{C}=\text{N}$ ); 1705 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1599, 1440 e  
 1480 ( $-\text{C}=\text{C}-$  do anel); 1090 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ).

-  $^1\text{H}$  - RMN do composto [3-(5-butiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianoben-  
 zeno (2d) em ppm, solvente  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S. como referência  
 interna a 200Hz, figura 5 e 6: 0,95 (t,  $J=7,2$  Hz, 3H); 1,45  
 (sexteto,  $J=7,6$  Hz, 2H); 1,65 (quinteto,  $J=7,0$  Hz, 2H); 2,83 (t,  $J=7,5$   
 Hz, 2H); 6,25 (d,  $J=15,5$  Hz,  $\text{H}_A$ ) e 7,85 (d,  $J=15,5$  Hz,  $\text{H}_X$ ), sistema  
 transvinílico; 6,78 (d,  $J=3,6$  Hz,  $\text{H}_A$ ) e 7,16 (d,  $J=3,6$   
 Hz,  $\text{H}_X$ ), sistema tiofênico; 7,30 (d,  $J=6,74$  Hz,  $2\text{H}_A$ ) e 7,70 (d,  $J=6,78$   
 Hz,  $2\text{H}_X$ ), sistema benzênico.

-  $^{13}\text{C}$  - RMN do composto [3-(5-butiltienil)-2-acrilóxi]-4-cianoben-  
 zeno (2b) em ppm, solvente  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S. como referência  
 interna, figura 7: 13,4 - 21,8 - 29,9 - 33,1, quatro sinais de  
 carbonos com hibridização do tipo  $\text{sp}^3$ ; 110,0 - 112,7 - 122,4 -  
 125,4 - 132,7 - 133,2 - 136,2 - 140,1 - 151,5 - 153,9 - 164,0  
 onze sinais de carbonos do tipo  $\text{sp}^2$ ; 118,0 ( $-\text{C}=\text{N}$ ), um sinal do  
 carbono do tipo sp.

- Infravermelho  $\nu$  máx (pastilha de KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) para o composto  
 [3-(5-pentiltienil)-2-acrilóxi]-4-bromobenzeno (4a): 2940 e 1450  
 ( $-\text{CH}_3$ ); 2920 e 1470 ( $-\text{CH}_2$ ); 1608 ( $\text{C}=\text{C}$  do anel); 1715 ( $\text{C}=\text{O}$ );  
 1195 e 1140 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

- Infravermelho  $\nu$  máx (pastilha de KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) para o composto

[3-(5-n-alkiltienil)-2-acriloxil]-4-nitrobenzeno (3a-c): 2960 (-CH<sub>3</sub>); 2840, 2920 e 1470 (-CH<sub>2</sub>); 1720 (C=O); 1608 e 1585 (C=C do anel); 1510 e 1340 (N-O grupo NO<sub>2</sub>); 850 (C-N do grupo NO<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H RMN do composto [3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-nitrobenzeno (3a), solvente CDCl<sub>3</sub> e T.M.B. como referência interna figura 8 a 200Hz: 0,95 (t, J=6,8Hz, 3H); 1,55 (quinteto, J=7,5Hz, 2H); 2,8 (t, J=7,8 Hz, 2H); 6,30 (d, J=15,6 Hz, H<sub>A</sub>) e 7,92 (d, J=15,6 Hz, H<sub>X</sub>), sistema transvinílico; 6,75 (d, J=3,6 Hz, H<sub>A</sub>) e 7,18 (d, J=3,6 Hz, H<sub>X</sub>), sistema tiofônico; 7,34 (d, J=9,3 Hz, 2H<sub>A</sub>) e 8,25 (d, J=9,3 Hz, 2H<sub>X</sub>), sistema benzênico.

### 3. 2. 6. - Síntese da p-n-alcóxianilina:

Técnica de preparação segundo referência nº 31.

TABELA 13 Temperaturas de ebulição à pressão reduzida das p-n-alcóxianilinas

C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Temperaturas Ebulição lit	Temperaturas Ebulição exp.
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	120-2 /4mmHg	99-100 /4mmHg
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	130-2 /4mmHg	125-2 /4mmHg
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	167-9 /5mmHg	160-2 /4mmHg
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	142-9 /5mmHg	135-7 /5mmHg
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	180-1 /5mmHg	151-2 /1mmHg
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	151-2 /1mmHg	151-2 /1mmHg



Onde:

Lit - Temperaturas de ebulição da literatura<sup>32</sup>

Exp - Temperaturas de ebulição experimentais

Dados Espectrais:

- Infravermelho  $\nu$  máx (pastilha de KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) para os compostos *p-n-alcóxianilinas*: 3420 ( $-\text{NH}_2$ ); 2925 e 1380 ( $-\text{CH}_3$ ); 2850 e 1480 ( $-\text{CH}_2$ ); 1230 ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ); 1510 ( $\text{C}=\text{C}$  do anel); 820 (Ar-1,4 dissubstituído).

3. 2. 7. - Sínteses de Bases de Schiff:

3. 2. 7. 1. - Síntese do *[3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno -4-n-alcóxianilina* (5a-j):

Adicionou-se, em um béquer, quantidades equimolares 12 g (0,04 mol) do composto *[3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-formilbenzeno* e 0,04 mol 4-n-alcóxianilinas, duas gotas de ácido acético e etanol como solvente e aqueceu-se, com auxílio de um aquecedor elétrico, até solubilizar por completo. Posteriormente, a reação foi resfriada à temperatura ambiente e o sólido formado foi filtrado a vácuo. O produto sólido foi purificado com carvão ativado e o composto solubilizado foi filtrado, ainda quente, e recristalizado várias vezes em etanol e hexano.

Por este processo foram sintetizados todos os compostos da série *[3-(5-propiltienil)-2-acrilóxi]-4-benzilideno-p-n-alcóxianilina*, onde n varia de 1 a 10 átomos de carbono.

Propriedades Físicas:

### Dados Espectrais:

- Infravermelho  $\nu$  máx (em pastilhas de KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) da série (5a-j): 2950 e 1380 ( $-\text{CH}_3$ ); 2900 e 1450 ( $-\text{CH}_2$ ); 1720 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1600 e 1549 ( $\text{C}=\text{C}$ ); 1245 e 1283 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

-  $^1\text{H}$  - RMN do composto *13-(5-propiltienil)-2-acrilóxi-4-benzilideno-4-octóxi-anilina* (5h) em solvente  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S. como referência interna a 200 MHz, figura 9: 0,85 à 1,03 ppm (2t,  $J=7,0$  Hz, 6H); 1,30 (multiplete, 12H); 1,71 (multiplete,  $J=7,5$  Hz, 2H); 2,81 (t,  $J=7,5$  Hz, 2H); 3,97 (t,  $J=6,7$  Hz, 2H); 6,29 (d,  $J=15,2$  Hz,  $\text{H}_A$ ) e 7,91 (d,  $J=15,2$  Hz,  $2\text{H}_X$ ), sistema trans vinílico; 6,77 (d,  $J=3,6$  Hz,  $\text{H}_A$ ) e 7,16 (d,  $J=3,6$  Hz,  $\text{H}_X$ ), sistema tiofênico; 6,92 - 7,22 - 7,25 (4d,  $J=8,9$  Hz, 8H);

-  $^{13}\text{C}$  - RMN do composto *13-(5-propiltienil)-2-acrilóxi-4-benzilideno-4-octóxi-anilina* (5h) em ppm, solvente  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz, figura 11: veem-se 26 sinais sendo os deslocamentos na faixa de 10 a 70 ppm dos carbonos do tipo  $\text{sp}^3$ ; 122 ( $\text{C}_b$ ); 132 ( $\text{C}_c$ ); 157 ( $\text{C}_f=\text{N}$ ); os demais picos são conflitivos, devido ao grande número de átomos de carbonos.

### 3. 2. 7. 2. - Síntese do 5-n-alkil-2-tienilideno azinas (6a-c):

Adicionou-se em um béquer 0,4 mol de 5-n-alkiltienil-2-carboxialdeído e 6,4 g (0,2 mol) de hidrazina 100% ,

duas gotas de ácido acético e etanol como solvente, aqueceu-se, com auxílio de um aquecedor elétrico, até entrar em ebulição. Posteriormente, o sistema reacional foi resfriado à temperatura ambiente e o sólido formado, filtrado a vácuo. O produto bruto foi purificado com carvão ativado e filtrado ainda quente. O sólido obtido foi recristalizado várias vezes em etanol.

#### Propriedades Físicas:

##### A) Temperaturas de Transições.

TABELA 14 Temperaturas de fusão da série 5-n-alkil-2-tenilideno azinas (6a-c).

$C_n H_{2n+1}$	T (°C)
$C_3 H_7$	55,2
$C_5 H_{11}$	46,2
$C_7 H_{15}$	61,0

##### B) Dados Espectrais:

- Infravermelho  $\nu$  máx (pastilha de KBr,  $cm^{-1}$ ) para o composto 5-n

-alquil-2-tenilideno azinas: 2950, 2910 e 2840 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 1600 ( $\text{C=C}$  do anel); 1610 ( $\text{C-N}$ ); 1450 ( $-\text{CH}_2$ ).

$^1\text{H}$  - RMN do composto 5-heptil-2-tenilideno azinas (6c), solvente  $\text{CDCl}_3$  e T.M.S. como referência interna, 200 MHz (fig 12): 0,88 (t,  $J=6,8\text{Hz}$ , 6H); 1,30 (multiplete, 16H); 1,70 (quinte-to,  $J=7,2\text{ Hz}$ , 4H); 2,83 (t,  $J=7,4\text{ Hz}$ , 4H); 5,23 (d,  $J=3,6\text{ Hz}$ ,  $2\text{H}_X$ ); 5,78 (d,  $3,6\text{ Hz}$ ,  $2\text{H}_A$ ); 8,66 (s, 2H).

$^{13}\text{C}$  - RMN para o composto 5-heptil-2-tenilideno azinas (6c), solvente  $\text{CDCl}_3$  a 200MHz, figura 13: na faixa de 10 a 40 ppm carbonos do tipo  $\text{sp}^3$ ; 125 ( $\text{C}_b$ ); 132,5 ( $\text{C}_c$ ); 136,6 ( $\text{C}_a$ ); 151,4 ( $\text{C}_d$ ); 155,9 ( $-\text{C=N}$ ).

### 3. 2. 7. 3. - Síntese do bis (5-n-alquil-2-tenilideno)-4-fenile no diaminas (7a-c):

Adicionou-se a um béquer uma proporção de (2:1) dos compostos (5-n-alquiltienil)-2-carboxialdeído e 1,4-fenilenodiaminas respectivamente, duas gotas de ácido acético e etanol como solvente. Aqueceu-se, com auxílio de um aquecedor elétrico, por alguns minutos. Posteriormente, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e o sólido formado foi filtrado a vácuo. O produto bruto foi purificado com carvão ativado e recristalizado várias vezes em etanol.

Propriedades Físicas:

## A) Temperaturas de Transição:

TABELA 15 Temperaturas de fusão da série bis-(5-n-alkil-2-tenilideno)-4-fenilenodiaminas (7a-c).

$C_nH_{2n+1}$	T(°C)
$C_3H_7$	102,0
$C_5H_{11}$	97,1
$C_7H_{15}$	94,7

## B) Dados Espectrais:

- Infravermelho  $\nu$  máx (pastilha de KBr,  $cm^{-1}$ ): 2910 ( $-CH_3$ ); 2850 ( $-CH_2$ ); 2925 (Ar-H); 1600 e 1455 (C=C do anel); 800 e 820 (Ar-H 1,4 dis.).

3.2.7.4. - Síntese do 5-n-alkil-2-tenilideno-4-n-alcóxi-  
nilinas (8a-c):

Técnica citada no item 3.2.7.1.

## Propriedades Físicas:

## A) Temperaturas de Transição:

TABELA 16 Temperaturas de fusão da série 5-n-alkil-2-tenilideno-p-n-alcóxianilinas (8a-c).

$C_nH_{2n+1}$	T (°C)
$C_3H_7$	66,7
$C_5H_{11}$	48,1
$C_7H_{15}$	45,0

B) Dados Espectrais:

- Infravermelho  $\nu$  máx (pastilha de KBr,  $cm^{-1}$ ) para os compostos da série 5-n-alkil-2-tenilideno-p-n-alcóxianilina: 2900 e 1390 ( $-CH_3$ ); 2825 e 1460 ( $-CH_2$ ); 1600, 1570 e 1500 (C=C do anel); 1240 (Ar-O-C); 820 (Ar-H 1,4 dis.).

3.3. - Técnicas experimentais utilizadas na análise de transição de fase.

Após a síntese de várias séries de compostos com possíveis propriedades mesogênicas, foram feitas medidas de suas temperaturas, variações de entalpia das mesofases e birrefringência, utilizando técnicas de microscopia óptica e análise térmica.

### 3. 3. 1. - Análise de texturas e temperaturas de transição.

Sobre uma lâmina plana de vidro, foi colocada a amostra a ser estudada e esta coberta com uma lamínula. Este conjunto foi introduzido num forno (Mettler FP-52) com controlador de temperatura, o qual estava acoplado a um microscópio de luz polarizada (Leitz Ortholux, Germany, nº 769403).

Este sistema permite observar as texturas das diversas mesofases que vão surgindo, a medida que a amostra é aquecida e também, pode-se registrar a temperatura em que ocorre a transição de fase.

O reconhecimento das fases foi feito através de comparações das texturas exibidas pela amostra, com texturas apresentadas na literatura. Para ilustrar e documentá-las recorreu-se a um dispositivo acoplado ao microscópio para filmagem e fotografia.

### 3. 3. 2. - Técnica de medidas de índices de refração.

A amostra de cristal líquido foi colocada em um prisma já atritado para o alinhamento, e este colocado sobre o microrrefratômetro, dentro de um forno especial, com temperatura regulada por um controlador. O aquecimento foi regulado para alcançar uma temperatura um pouco acima do ponto isotrópico e em seguida a temperatura foi reduzida para um valor em que a amostra apresentasse a fase nemática, perto de seu limite inferior. Uma

vez estabilizada a temperatura, incidiu-se um feixe de luz de sódio sobre a amostra . As imagens virtuais dos dois raios produzidos, foram projetadas em uma escala, e posteriormente convertidas em índices de refração.

O procedimento seguinte consistiu em aumentar o controlador de temperatura para uma nova temperatura, repetindo o procedimento anterior a fim de abranger toda a faixa de temperatura de transição nemática e isotrópica.

### 3. 3. 3. - Técnicas de Análise Térmica.

As amostras foram acondicionadas em cápsulas discóticas de alumínio, com 6 mm de diâmetro e 1mm de altura; suas massas foram determinadas por meio de uma balança analítica (Mettler H-51), a qual fornece medidas com precisão de centésimos de miligramas.

Cada amostra encapsulada é colocada no forno do calorímetro diferencial de varredura (Perkin-Elmer, D.S.C.-2), no qual encontra-se com uma cápsula vazia, de mesmo material da cápsula preenchida. A cápsula vazia serve de base para comparação da variação da energia que ocorre nas duas cápsulas, que é registrada pelo registrador gráfico do aparelho.

Conforme o manual de instrução do aparelho, deve-se acionar o sistema de eliminação da umidade e aquecê-lo previamente, para estabilizá-lo. Logo após, calibra-se, utilizando-se uma substância com temperatura de fusão e entalpia conhecida . No presente trabalho, foi utilizado o elemento Índio,



de grande pureza, cujo ponto de fusão ocorre a  $156,6^{\circ}\text{C}$  e a entalpia de fusão a  $6,79$  cal/mg. A constante K do aparelho é determinada através do pico apresentado pela fusão do elemento Índio, cuja área é medida e seu valor utilizado na equação n° (1), fornecendo o valor da constante de calibração.

Calibrado o aparelho, coloca-se a cápsula com a substância a ser medida no lado esquerdo e a cápsula vazia à direita. Fechado o forno, aciona-se o aquecimento do aparelho com a velocidade desejada, fazendo uma varredura completa na amostra. Inicia-se a varredura com alguns graus antes do ponto de fusão e termina-se com alguns graus após a substância estar na fase isotrópica. Durante todo o tempo de aquecimento, o registrador estará formando um gráfico, com picos para cada transição ocorrida na amostra e com áreas proporcionais à energia trocada pela substância na respectiva transição.

No gráfico, obtém-se a temperatura e a entalpia para cada mudança de fase.

A área sob o pico foi determinada através do uso de um planímetro (kroizumi KP-27), regulado para oferecer respostas em  $\text{cm}^2$ . Cada área foi planimetrada três vezes, tomando-se a média aritmética como valor a ser aplicado na equação n°(1).

Outra varredura geral é feita resfriando a amostra. No gráfico de resfriamento poderão aparecer picos novos, que não haviam aparecido no gráfico de aquecimento; são as fases monotrópicas, que aparecem abaixo da temperatura de fusão.

## C O N C L U S ã O

O objetivo pretendido neste trabalho de sintetizar diferentes séries homólogas derivadas do tiofeno e correlacioná-las com o comportamento mesomórfico foi alcançado.

Obtiveram-se oito diferentes séries homólogas, cujas estruturas moleculares variaram com grupos terminais polares, cadeias alcóxicas e alquílicas; grupos ligantes acrilóxi, iminas e azinas e grupos aromáticos tiofênicos e benzênicos.

A partir dos dados experimentais, pode-se concluir que:

- 1 - O anel tiofênico como unidade mesogênica principal, não é um bom gerador de mesofases devido a dissubstituição 2,5 do anel;
- 2 - Com o aumento do comprimento e da linearidade molecular, as propriedades mesogênicas surgem e a dissubstituição 2,5 do anel tiofênico, torna-se irrelevante;
- 3 - Dos substituintes terminais polares (-CN, -NO<sub>2</sub> e Br), favorecem mesofases nemáticas apenas o grupo polar -CN, porém com baixa estabilidade térmica;
- 4 - Estruturas moleculares contendo somente anéis tiofênicos, não apresentam comportamento líquido cristalino. Embora possuindo linearidade adequada, não tem largura suficiente, quebrando assim, a anisotropia geométrica.

5 - A unidade tiofênica só será bem aplicada em moléculas compridas, contribuindo para a geração de mesofase.

6 - As estruturas moleculares que não apresentam comportamento mesomórfico, podem ser utilizadas em misturas com seus análogos, a fim de baixar a temperatura de transição.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GRAY, G.H. Molecular structure and properties of liquid  
New York: Academic Press, 1962.
2. HARTOUGH, D.H., KOSAK, A. Acylation studies in the thiophene  
and furan series. VI direct acylation with carboxylic acids  
and phosphorus pentoxide. J. Am. Chem. Soc., v.69, p.3098-3099,  
1947.
3. HUDLICKY, M. Reductions in Organic Chemistry. Great Britain:  
Butler & Tanner 1984.
4. CAMPAIGNE, E., ARCHER, W.L., The use of dimethylformamide as a  
formylation reagent. J. Am. Chem. Soc., v.75, p.989-991, 1953.
5. G. Jones. The Knoevenagel Condensation. Org. Reaction. v.15, p.  
204 - 210, 1967.
6. HENDRICKSON, James B. et alii. Organic Chemistry. New York:  
Mc.Graw Hill, 1970.
7. DEMUS, Dietrich., RICHTER, Lothar. Textures of liquid crystals.  
New York: Verlag Chenic, 1978.
8. LUCKHURST, G.R., GRAY, G.W. The Molecular Physics of liquid  
crystals, New York; Academic Press. 1979.
9. PRIESTLEY, E.B., WOJCIOWICZ, P.J., SHENG, P. Introduction to liquid  
crystals. New York: Plenum Press, 1975.
10. GLENN, H.B., WOLKEN, J.J. Liquid crystals and biological  
structures. New York: Academic Press, 1979.

11. KELKER, Hans., HATZ, Rolf. Handbook of liquid crystals. Weinheim: Verlag Chemie, 1980.
12. LEI, Lin. Bowlic liquid crystals. Mol Cryst Liq Cryst., v.146, p.41-54, 1987.
13. LEUNG, K.M., LEI, Lin. Phase transition of bowlic liquid crystals. Mol Cryst Liq Cryst. v.146, p.71-76, 1987.
14. MARCH, J. Advanced organic chemistry reactions, mechanism, structure. 2<sup>o</sup>ed. Tokyo: Mc.Graw-hill Kogakusha, 1968.
15. WILLIANSUN, W. J. Chem. Soc. v.4, p.106 - 110, 1952.
16. CRESWELL, C.J., RUNQUIST, O., CAMPBELL, M.M. Spectral analyses of organic compound. 2<sup>o</sup> ed. Minneapolis: Burgess Publishing Company, 1972.
17. LEVY, G.C., GORDON, L.N. Carbon 13 nuclear magnetic resonance for organic chemists. New York: John Wiley, 1972.
18. NASCIMENTO, M.G. Estudo cinético e efeitos de substituintes nas reações de bases de Schiff aromáticas com semicarbazidas e outros nucleófilos. (Tese Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Campinas, UNICAMP, 1982.
19. BRESLOW, Ronald.; Mecanismos de reações orgânicas. 2<sup>o</sup>ed. São Paulo: EDART, 1968.
20. CHU-LIU, Liu. Molecular structure and phase transition of thermotropic liquid crystals. Mol Cryst Liq Cryst. , v.74, p.25-37, 1981.
21. DEMUS, Dietrich., ZASCHKE, Horst. Flüssige kristalle in Tabellen

Leipzig: Dent. Verlag Grundstoffind, 1974.

22. De JEU, W.H., VAN der VEEN, J. Relation between molecular structure and liquid crystalline behavior. Philips Res Rep., v.27, n.2, p.172-185, 1972.
23. ADAMS, J., HAAS, W.E.L. J. Electrochem. Soc., v.116, p. 297 - 300, 1969.
24. ALEKSANDROV, V.N. CHISTYAKOV, I.G. Kristallogr. v.14, p. 520 - 524, 1969.
25. WALTER, R. Liquid mixed crystals. Ber. Dtsch. Chem. Ges., v. 58, p.2303 - 2310, 1925.
26. SMIRNOV, B.P., CHISTYAKOV, I.G. Derivatives of p-substituted benzaldehydes with liquid crystal properties. Isv. vysh. ucheln. Zaved. Khim. Tekhnol., v.13, n.2, p.217-220, 1970.
27. VORLANDER, D. Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten. Leipzig: Akad. verlagsges, 1924.
28. Mc. NAUGHTON, J.L., MORTIMER, C.T. Differential scanning calorimetry. Connecticut: Perkin-Elmer Corporation, 1975.
29. PERKIN - ELMER CORPORATION. Instructions model D.S.C differential scanning calorimeter. U.S.A, 1978.
30. FINKENZELLER, U. Physical properties of liquid crystals. Kontakt, n.2, p.7 - 14, 1988.
31. VOGEL, A.J. Química Orgánica Qualitativa. 20ed. Rio de Janeiro: Ao livro técnico, 1971.
32. CRISWELL, T.R. and KLANDERMAN, B.H. Alkyl carbonato terminally substituted anils. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 22p.211 - 238, 1973.