

**Universidade Federal de Santa Catarina  
Universidade Regional de Blumenau  
Centro de Ciências Exatas e Naturais  
Curso de Pós-Graduação em Química  
Programa de Mestrado Interinstitucional em Química**

***SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES  
MESOGÊNICAS DE COMPOSTOS CONTENDO O  
HETEROCICLO FURANO***

**Mestrando: José Roberto Thiesen**

**Orientador : Prof. Dr. Antônio Carlos Joussef**

**Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Iêda Maria Begnini**

**Dissertação de mestrado**

***Blumenau – SC e Florianópolis – SC  
Junho 2001***

**Universidade Federal de Santa Catarina  
Universidade Regional de Blumenau  
Centro de Ciências Exatas e Naturais  
Curso de Pós-Graduação em Química  
Programa de Mestrado Interinstitucional em Química**

***SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES MESOGÊNICAS  
DE COMPOSTOS CONTENDO O HETEROCICLO FURANO***

**José Roberto Thiesen**

**Dissertação submetida à Universidade  
Federal de Santa Catarina como parte  
dos requisitos para a obtenção do grau  
de Mestre em Química.**

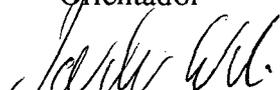
***Blumenau – SC e Florianópolis – SC  
Junho 2001***

**“SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES MESOGÊNICAS DE  
COMPOSTOS CONTENDO O HETEROCICLO FURANO”**

**José Roberto Thiesen**

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

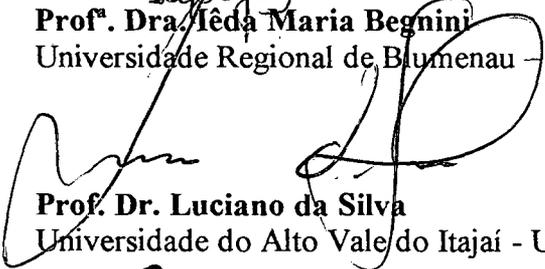
  
**Prof. Dr. Antônio Carlos Joussef**  
Orientador

  
**Prof. Dr. Valdir Soldi**  
Coordenador

Banca examinadora:

  
**Prof. Dr. Antônio Carlos Joussef**  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

  
**Prof. Dra. Leda Maria Beghini**  
Universidade Regional de Blumenau – FURB

  
**Prof. Dr. Luciano da Silva**  
Universidade do Alto Vale do Itajaí - UNIVALI

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

  
**Prof. Dr. Valdir Rosa Correia**  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

## AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Iêda Maria Begnini, Co-orientadora deste trabalho, pela amizade, força, incentivo e ensinamentos, elucidando desde as dúvidas elementares até as mais complexas com as quais me deparei na construção deste trabalho.

Ao professor Dr. Antônio Carlos Joussef, orientador, que mesmo estando distante fisicamente, em função do projeto de Mestrado Interinstitucional, esteve presente nos momentos essenciais desta caminhada.

Aos professores do Departamento de Química da FURB, principalmente aos mentores deste curso de mestrado, Dr. Mauro Scharf e Dr. Ricardo Andrade Rebelo.

Aos companheiros de laboratório de pesquisa da FURB, especialmente às amigas Márcia Christen Brehmer e Flávia Aparecida Fernandes da Rosa.

Ao professor Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo, pela cedência dos equipamentos do Laboratório de Cristais Líquidos da UFSC, para a realização das análises de comprovação das propriedades mesomórficas e pelas valiosas contribuições. Um reconhecimento especial à Rachel F. Magnago, que sempre esteve à disposição para ajudar nas operações dos equipamentos necessários.

À minha esposa Tatiana, pelo incentivo, apoio e compreensão dados quando as dificuldades se fizeram presentes.

Aos meus filhos, Rosana, Lucas e Nathan, que são a prova viva de que devo continuar a minha jornada, os quais merecem também o meu pedido de perdão pelo tempo em que estive ausente, em parte de suas vidas.

Aos órgãos CNPq, CAPES, FURB, UFSC, UNIDAVI e SED.

A minha gratidão a todas aquelas pessoas que, pela sua colaboração, direta ou indiretamente, tornaram este trabalho possível.

A Deus, por dar-me força, persistência e ânimo para vencer mais esta etapa de minha vida.

## RESUMO

A síntese e caracterização de duas séries homólogas de compostos derivados de 4-acriloiloxibenzilideno-4-alcoxianilinas e 4-acriloiloxi-3-metoxibenzilideno-4-alcoxianilinas contendo o heterociclo furano ligado à porção acrilóila da cadeia são apresentadas.

As duas séries homólogas foram preparadas através de reações clássicas de condensação de Knoevenagel, esterificação, formação de base de Schiff e alquilação.

As propriedades físicas dos compostos e a relação entre estruturas e comportamento mesomórfico destas duas séries são discutidas.

As duas séries apresentam características de cristais líquidos termotrópicos da classe calamítica.

## ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of two homologous series of liquid crystals: 4-acryloyloxybenzylidene-4-alcoxyaniline and 4-acryloyloxy-3-methoxybenzylidene-4-alcoxyaniline. Those two series contain the heterocycle furan attached at the acryloyl portion of the main chain.

The two homologous series were prepared by classic reactions such as Knoevenagel condensation, esterification, Schiff base formation and alkylation.

The physical properties of the compounds and the relationship between structure and mesomorphic behaviour are discussed.

The two series present characteristics of thermotropic liquid crystals of calamitic class.

# ÍNDICE GERAL

## CAPÍTULO I

1.0	-	Introdução .....	01
1.1	-	Cristais Líquidos .....	02
1.2	-	Classificação dos cristais líquidos. ....	04
1.2.1	-	Cristais líquidos termotrópicos .....	05
1.2.2	-	Cristais líquidos liotrópicos. ....	06
1.3	-	Mesofases dos cristais líquidos termotrópicos .....	06
1.3.1	-	Mesofase nemática ordinária. ....	06
1.3.2	-	Mesofase Colestérica. ....	07
1.3.3	-	Mesofases esmétricas .....	08
1.3.4	-	Mesofases discóticas .....	10
1.3.5	-	Polimorfismo em cristais líquidos termotrópicos .....	11
1.4	-	Estruturas químicas .....	11
1.5	-	Identificação dos cristais líquidos .....	13
1.6	-	Aplicações .....	13
1.7	-	O heterociclo furano .....	14
1.8	-	Bases de Schiff .....	15
1.9	-	Objetivos .....	17
1.9.1	-	Objetivos gerais. ....	17
1.9.2	-	Objetivos específicos. ....	17
1.10	-	Metodologia. ....	18

## CAPÍTULO II

2.0	-	Resultados e Discussão .....	19
2.1	-	Métodos de síntese utilizados e caracterizações .....	19
2.1.1	-	Síntese e caracterização da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4- <i>n</i> -alcoxianilinas .....	19
2.1.1.1	-	Síntese do 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído .....	19
2.1.1.2	-	Síntese das 4- <i>n</i> -alcoxianilinas .....	22
2.1.1.3	-	Síntese da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno -4- <i>n</i> -alcoxianilinas .....	25
2.1.2	-	Síntese e caracterização da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) -3-metoxibenzilideno-4- <i>n</i> -alcoxianilinas .....	28
2.1.2.1	-	Síntese do 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzaldeído .....	28
2.2	-	Análise e discussão das propriedades mesomórficas .....	34
2.2.1	-	Microscopia óptica .....	34
2.2.2	-	Análise térmica .....	34
2.2.3	-	Características estruturais que afetam a probabilidade de formação de mesofases .....	35
2.2.4	-	Propriedades mesogênicas da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4- <i>n</i> -alcoxianilinas .....	36
2.2.5	-	Propriedades mesogênicas da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) -3-metoxibenzilideno-4- <i>n</i> -alcoxianilinas .....	42

## CAPÍTULO III

3.0	-	Parte Experimental . . . . .	47
3.1	-	Instrumentação . . . . .	47
3.2	-	Reagentes . . . . .	47
3.3	-	Síntese da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno -4- <i>n</i> -alcoxianilinas . . . . .	48
3.3.1	-	Preparação do ácido 2-furilacrilico . . . . .	48
3.3.2	-	Preparação do 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído . . . . .	48
3.3.3	-	Preparação da <i>p</i> -hidroxiacetanilida . . . . .	49
3.3.4	-	Método geral de preparação das 4- <i>n</i> -acetanilidas . . . . .	49
3.3.5	-	Método geral de preparação das 4- <i>n</i> -acetanilinas . . . . .	50
3.3.6	-	Síntese da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno -4- <i>n</i> -alcoxianilinas . . . . .	52
3.4	-	Síntese da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno -4- <i>n</i> -alcoxianilinas . . . . .	56
3.4.1	-	Preparação do 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzaldeído . . . . .	56
3.4.2	-	Síntese da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno -4- <i>n</i> -alcoxianilinas . . . . .	58
Conclusão . . . . .			63
Bibliografia . . . . .			64

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 -	Ésteres de colesterila de Reinitzer . . . . .	03
Figura 02 -	Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido, líquido cristalino e líquido isotrópico . . . . .	04
Figura 03 -	Exemplos representativos de cristais líquidos calamíticos e discóticos . . . . .	05
Figura 04 -	Representação esquemática das mesofases nemática e colestérica . . . . .	07
Figura 05 -	Representação esquemática das mesofases $S_A$ e $S_C$ . . . . .	09
Figura 06 -	Representação esquemática da mesofase $S_B$ . . . . .	09
Figura 07 -	Representação esquemática de variações das mesofases discóticas: nemática discótica, colunar hexagonal e colunar retangular . . . . .	10
Figura 08 -	Representação esquemática dos cristais líquidos discóticos . . . . .	12
Figura 09 -	Representação teórica do “pitch” em uma mesofase nemática quiral . . . . .	14
Figura 10 -	Mecanismo de formação de iminas pela reação de uma cetona ou aldeído com uma amina primária. . . . .	16
Figura 11 -	Espectro de RMN $^1H$ do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído. . . . .	21
Figura 12 -	Espectro de RMN $^{13}C$ do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído . . . . .	22
Figura 13 -	Espectro de RMN $^1H$ do composto 4- <i>n</i> -dodeciloxiacetanilida . . . . .	24
Figura 14 -	Espectro de RMN $^1H$ do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno -4-deciloanilina. . . . .	26
Figura 15 -	Espectro de RMN $^{13}C$ do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno -4-deciloanilina. . . . .	27
Figura 16 -	Espectro de RMN $^1H$ do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzaldeído . . . . .	30
Figura 17 -	Espectro de RMN $^{13}C$ do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzaldeído. . . . .	31
Figura 18 -	Espectro de RMN $^1H$ do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi	

	benzilideno-4-hexiloxianilina . . . . .	32
Figura 19 -	Espectro de RMN <sup>13</sup> C do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzilideno-4-hexiloxianilina . . . . .	33
Figura 20 -	Temperaturas de transição de fase (°C) em função do número de átomos de carbono (n) para os compostos da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4- <i>n</i> -alcoxianilinas . . . . .	37
Figura 21 -	Variação das temperaturas de transição de fase (°C) em função do número de átomos de carbono (n) para os compostos da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4- <i>n</i> -alcoxianilinas . . . . .	38
Figura 22 -	Arranjo das moléculas na mesofase nemática . . . . .	40
Figura 23 -	Transição isotrópica-nemática do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-hexadeciloxianilina, na temperatura de 125,2 °C. Aumento de 33x. . . . .	41
Figura 24 -	Mesofase nemática “schlieren” do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-octiloxianilina, na temperatura de 151,4°C. Aumento de 33x. . . . .	41
Figura 25 -	Temperaturas de transição de fase (°C) em função do número de átomos de carbono (n) para os compostos da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4- <i>n</i> -alcoxianilinas . . . . .	43
Figura 26 -	Variação das temperaturas de transição de fase (°C) em função do número de átomos de carbono (n) para os compostos da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno- -4- <i>n</i> -alcoxianilinas . . . . .	44
Figura 27 -	Mesofase nemática do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzilideno-4-deciloxianilina, na temperatura de 68,2 °C. Aumento de 33x. . . . .	46
Figura 28 -	Mesofase esméctica “A” do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzilideno-4-hexadeciloxianilina, na temperatura de 79,9 °C. Aumento de 33x. . . . .	46

**INDICE DE TABELAS**

Tabela 1 -	Propriedades físicas das 4- <i>n</i> -alcoxiacetanilidas . . . . .	23
Tabela 2 -	Propriedades físicas das 4- <i>n</i> -alcoxianilinas . . . . .	25
Tabela 3 -	Temperaturas de transição de fase (°C) para os compostos da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4- <i>n</i> -alcoxianilinas . . . . .	36
Tabela 4 -	Temperaturas de transição de fase (°C) para os compostos da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno -4- <i>n</i> -alcoxianilinas . . . . .	42
Tabela 5 -	Propriedades físicas das 4- <i>n</i> -alcoxiacetanilidas . . . . .	50
Tabela 6 -	Propriedades físicas das 4- <i>n</i> -alcoxianilinas . . . . .	51

# CAPÍTULO I

## 1.0 – INTRODUÇÃO

A natureza se revela, diante de espectadores, sob formas variadas. Os seres vivos, com suas características diversas, enchem nossos olhos com as minúcias de seus corpos. Mesmo aqueles de tamanho reduzido e movimentos lentos nos revelam uma beleza muitas vezes multiplicada pelo seu tamanho. A biodiversidade é um espetáculo por si.

Mas também os seres inanimados apresentam maravilhosas escalas de cores e formatos, tão diversificados e surpreendentes que se torna impossível não nos encantarmos com eles. A Química Orgânica, através de sínteses, mostra que, mesmo sem vida, quase tudo é possível quando combinamos elementos.

O trabalho específico com Cristais Líquidos é encantador, já que estes compostos, à semelhança dos organismos animados, apresentam movimentos e variações intensas de cores e formas durante as mesofases, igualando-se aos movimentos de seres vivos, quando observados ao microscópio óptico de luz polarizada.

É preciso que a cientificidade interfira na imaginação e nos traga à luz da verdade: estamos tratando de formações belíssimas, originadas a partir de reações químicas entre compostos, que dançam diante de lentes como em um balé, as quais na verdade são estruturas sem vida, cristais, uma composição instigante sobre a qual trataremos neste trabalho.

O presente trabalho visa dar continuidade à linha de pesquisa sobre a Síntese de Cristais Líquidos Termotrópicos, através do Curso de Mestrado Interinstitucional da Universidade Regional de Blumenau e Universidade Federal de Santa Catarina.

Efetuiu-se a síntese de novas séries homólogas de cristais líquidos termotrópicos tendo como parte da unidade mesogênica o heterociclo furano constituindo a parte terminal. Foi estudada a relação estrutura molecular e comportamento mesomórfico, bem como caracterizadas as propriedades termodinâmicas das mesofases.

## 1.1 – CRISTAIS LÍQUIDOS

O estado líquido cristalino é o único da matéria que combina as propriedades dos estados sólido e líquido. Essa fase condensada da matéria apresenta anisotropia óptica, elétrica, magnética e propriedades mecânicas<sup>1</sup>.

No processo de fusão um sólido cristalino sofre transição de fase quando exposto ao calor e se torna um líquido isotrópico. Normalmente, isto acontece numa temperatura bem definida que é chamada temperatura de fusão. Contudo, existem alguns compostos orgânicos que são sólidos cristalinos, mas que não passam diretamente para a fase líquida isotrópica, quando aquecidos até o ponto de fusão. Adquirem propriedades intermediárias entre as do sólido e do líquido, isto é, mesmo fluído (característica dos líquidos), retêm algum grau de ordem (característica dos sólidos)<sup>2,3</sup>. Estes compostos são classificados como cristais líquidos.

Os cristais líquidos são moléculas orgânicas de forma geralmente alongada, relativamente rígidas, que formam um estado intermediário da matéria entre o **sólido cristalino** e o **líquido isotrópico**. Para descrever este estado, usam-se os termos **mesomorfo** ou **mesofase**, enquanto **mesógeno** é o nome dado ao composto capaz de gerar a mesofase<sup>2,3</sup>.

O estudo dos cristais líquidos (C.L.) teve como ponto inicial os estudos do botânico austríaco da Universidade Alemã de Praga, Dr. Friedrich Reinitzer, em 1888. Analisando o comportamento de duas novas substâncias, o benzoato e o acetato de colesterila, compostos (1) e (2), (Figura 1), observou que estes apresentavam dois pontos de fusão. Para o benzoato, verificou que a 145,5 °C ele funde para um líquido turvo, mas absolutamente fluído, o qual torna-se transparente em 178,8 °C. No resfriamento, surgem cores azul e violeta, as quais rapidamente desaparecem, mas a solução solidifica-se prontamente, formando uma massa cristalina.

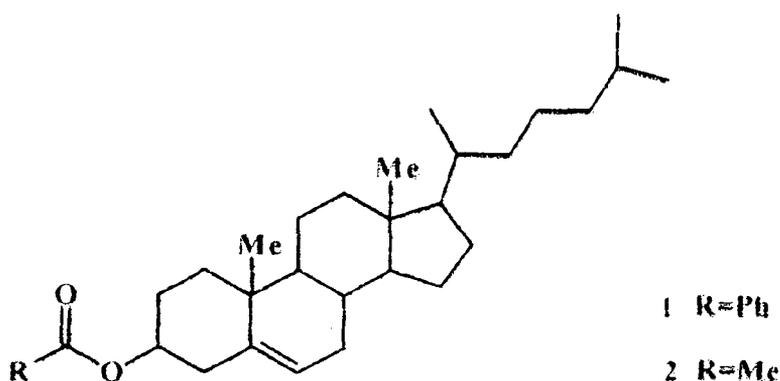


Figura 1 – Ésteres de colesterila de Reinitzer

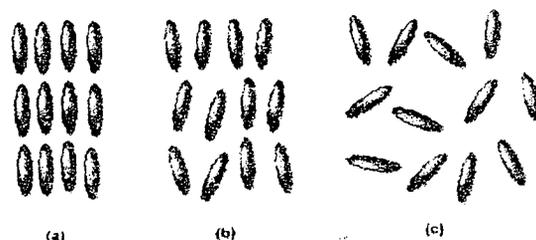
Logo após, Otto Lehmann (1904) fez um estudo sistemático de compostos orgânicos e descobriu que muitos deles exibiam propriedades similares ao benzoato de colesterila. Cada composto comportava-se como um líquido em suas propriedades mecânicas e como sólido cristalino em suas propriedades ópticas. Lehmann mostrou que a fase intermediária turva tinha uma estrutura semelhante a de um cristal, de onde se originou o termo “**cristal líquido**”<sup>3</sup>.

Friedel (1922) salientou que o nome cristal líquido era contraditório, já que as substâncias não são nem cristais reais nem líquidos reais; sugerindo o nome mesofase ou fase mesomórfica (mesomorfo: fase intermediária).

Um requisito essencial para a existência do mesomorfismo é que as moléculas devem ser altamente anisotrópicas em sua geometria, geralmente longas e relativamente estreitas.

Em um cristal líquido, as propriedades líquido cristalinas surgem das interações de longo alcance entre seus constituintes. O ordenamento é suficiente para transmitir algumas propriedades da fase sólida para o fluido, mas as forças de atração, normalmente, não são suficientemente fortes para prevenir o fluxo. Entretanto, em contraste a um cristal sólido anisotrópico (de interagir diferentemente segundo a direção de propagação de um determinado fenômeno físico), que possui ordem posicional e orientacional de longo alcance em três dimensões, os cristais líquidos, embora possuindo ordem orientacional, apresentam ordenamento posicional somente em uma ou duas dimensões. As interações de longo alcance nos cristais líquidos determinam o aparecimento de ordem orientacional, devido a um alinhamento

preferencial paralelo à direção de maior anisometria das unidades elementares geradoras de mesomorfismo. Assim, devido a ordem orientacional, os cristais líquidos alinhados apresentam propriedades anisotrópicas e preservam a fluidez por violar sua ordem posicional em pelo menos uma dimensão. É a este dualismo presente em suas propriedades que a denominação aparentemente contraditória, mas muito bem adaptada, tenta descrever com o nome de *Cristais Líquidos*<sup>4</sup>. A representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido, líquido cristalino e líquido isotrópico está mostrada na Figura 2.



**Figura 2 - Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido (a), líquido cristalino (b) e líquido isotrópico (c)**

Muitos compostos líquido cristalinos exibem *polimorfismo*, o que significa que mais de uma mesofase é observada<sup>5</sup>. As mesofases são formadas por qualquer imposição de ordem em uma ou duas dimensões ou pela possibilidade da molécula apresentar algum grau de liberdade translacional.

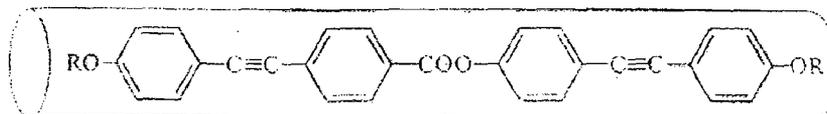
As mesofases correspondem a situações termodinâmicas estáveis em regiões bem definidas de temperatura. As transições entre uma mesofase e as fases sólida ou líquida são de primeira ordem, porém, as transições entre mesofases podem ser de segunda ordem, isto é, não envolvem energia interna (calor latente de fusão), mas variações bruscas no calor específico.

## 1.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS<sup>6</sup>

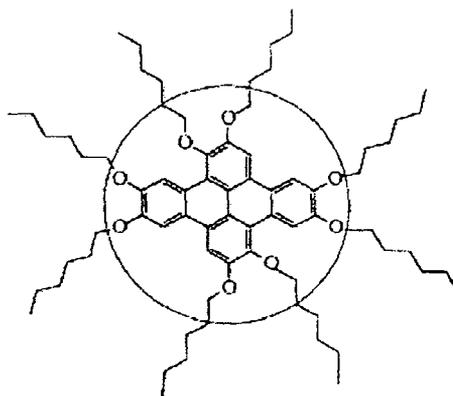
Os cristais líquidos são classificados em **cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos**.

### 1.2.1 - Cristais Líquidos Termotrópicos

Nos cristais líquidos *termotrópicos*, as mesofases são formadas pelo aquecimento de um sólido cristalino ou resfriamento de um líquido isotrópico. As mesofases termotrópicas que aparecem tanto no processo de aquecimento quanto no de resfriamento, isto é, termodinamicamente estáveis, são chamadas enantiotrópicas. Mesofases termodinamicamente instáveis, vistas somente no processo de resfriamento, são ditas monotrópicas. Os cristais líquidos termotrópicos apresentam como principal parâmetro indutor da mesofase a temperatura, portanto, as diferentes mesofases são ativadas termicamente. Os cristais líquidos termotrópicos podem ser divididos em dois grupos principais, de acordo com suas unidades estruturais: os cristais líquidos *calamíticos* (em forma de bastão) (Figura 3a) e os cristais líquidos *discóticos* (em forma de disco) (Figura 3b).



(a) Cristais Líquidos Calamíticos



(b) Cristais Líquidos Discóticos

Figura 3 – Exemplos representativos de cristais líquidos: (a) Calamíticos; (b) Discóticos

### 1.2.2 - Cristais Líquidos Liotrópicos

Cristais líquidos liotrópicos são misturas de dois ou mais componentes, onde no mínimo um deles deve possuir propriedades anfífilas (uma molécula formada por um grupo polar ligado a uma cadeia hidrocarbônica longa) e o outro é um solvente, geralmente água. Alguns dos anfífilos mais usados para se obter mesofases liotrópicas são o cloreto de decilamônio (CDA), laurato de potássio (LK) e o dodecil sulfato de sódio (SDS). Com o aumento da concentração de água vão sendo obtidas as mesofases<sup>7</sup>.

Uma variedade de fases ordenadas pode ser exibida por estas misturas quando temperatura e/ou concentração dos componentes são variadas. A faixa de temperatura em que existe este mesomorfismo é determinada somente pela quantidade de solvente.

As unidades básicas dos sistemas liotrópicos são as micelas, que são agregados moleculares que se formam a partir de uma dada concentração de moléculas de anfífilos em solução, e o principal parâmetro indutor das liomesofases (fase líquido cristalinas formadas por micelas) é a concentração do anfílico, podendo também ser ativadas termicamente.

### 1.3 - MESOFASES DE CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS<sup>8,9,10</sup>

Os cristais líquidos são diferenciados pela ordem molecular dentro da mesofase. Segundo Friedel<sup>11,12</sup>, as mesofases termotrópicas calamíticas são classificadas em três tipos: **Nemáticas (N)**, **Colestéricas (Ch)** e **Esméticas (S)**. Esta classificação dá-se através das propriedades ópticas ou através de critérios de simetria molecular. Hoje reconhece-se a mesofase colestérica como uma variante da mesofase nemática, sendo distinta por possuir moléculas opticamente ativas derivadas do colesterol.

#### 1.3.1 - Mesofase Nemática Ordinária

A mesofase nemática comum (clássica), encontra-se imediatamente abaixo da fase isotrópica, caracteriza-se pela ordem orientacional de suas unidades básicas e ausência de qualquer correlação posicional. É formada por compostos que não possuem atividade óptica, cujas moléculas possuem estrutura molecular predominantemente de

forma alongada. A estrutura é tal que as unidades básicas alinham-se segundo a direção média do eixo de maior anisometria (eixo maior da molécula), Figura 4a. À direção média de alinhamento das unidades básicas associa-se um vetor unitário  $\hat{n}$ , chamado *diretor* da fase.

### 1.3.2 - Mesofase Colestérica

Esta mesofase foi assim denominada devido ao fato de ser observada nos derivados do colesterol (ésteres de colesterila).

A mesofase colestérica é vista como um caso especial da mesofase nemática. É formada por compostos orgânicos opticamente ativos, ou pode ser formada por misturas de compostos opticamente ativos com cristais líquidos nemáticos.

A estrutura, embora localmente nemática, por indução do agente quiral, passa a exibir uma torção macroscópica contínua e sobreposta à direção molecular preferida, como mostra a Figura 4b.

A ordem colestérica tem, localmente, a mesma ordem orientacional dos nemáticos, mas estes diferem na textura e arranjo molecular. A orientação do diretor  $\hat{n}$  varia formando uma hélice.

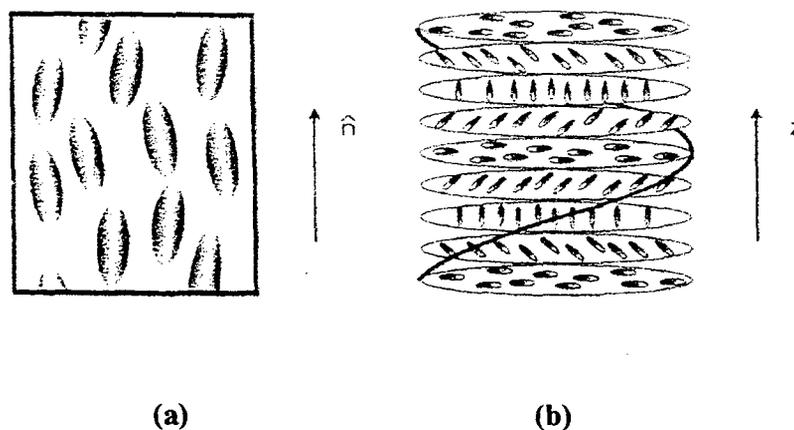


Figura 4 – Representação esquemática das mesofases: (a) Nemática; (b) Colestérica

### 1.3.3 - Mesofases Esméticas

Os cristais líquidos termotrópicos esméticos apresentam mesofases mais parecidas com o estado sólido e moléculas com estruturas em forma de bastão e cadeias longas.

A mesofase esmética apresenta uma grande variedade de polimorfismo, mas todas têm como característica comum a estratificação estrutural. As moléculas estão arrançadas em camadas, com espessura aproximadamente igual ao comprimento molecular, onde o diretor  $n$  é perpendicular ou inclinado ao plano das camadas. Conhecem-se, pelo menos, doze tipos diferentes de mesofases esméticas, classificados como:  $S_A$ ,  $S_B$ ,  $S_C$ , ... (segundo a ordem cronológica de seu descobrimento)<sup>12</sup>.

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

Três métodos são usados na identificação das diferentes fases esméticas<sup>13</sup>. O mais direto é análise de raio-X, que dá informação da natureza do empacotamento das moléculas nos cristais. Contudo, o método físico-químico baseado na miscibilidade das diferentes fases é também muito usado. Neste método, qualquer fase que não forma uma mistura homogênea com outra fase já identificada é classificada como uma nova fase. O método físico-químico é geralmente usado simultaneamente com observações de natureza da textura óptica correspondente em um microscópio (o método óptico). Cada fase tem sua textura característica<sup>9</sup>.

Nas fases esméticas, as moléculas arranjam-se em camadas (exceção feita somente à fase esmética D), cada uma possuindo uma característica própria de empacotamento dentro e entre as camadas.

Em função da ordem molecular dentro da camada, os cristais líquidos esméticos podem ser subdivididos em:

- Cristais líquidos esméticos estruturados;
- Cristais líquidos esméticos não-estruturados.

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

Os cristais líquidos esméticos não-estruturados têm as moléculas arrançadas ao acaso. Destacam-se o esmético A e o esmético C.

Uma segunda característica relaciona as fases esmélicas ao eixo (maior) de inclinação de suas moléculas. Temos assim, estruturas cujo eixo maior da molécula é perpendicular às camadas ( $S_A$ ,  $S_B$ ,  $S_E$ ) ou inclinado ( $S_C$ ,  $S_I$ ,  $S_F$ ,  $S_G$ ,  $S_H$ ). O esmélico D não está sendo mencionado porque sua estrutura não está bem definida.

Um aspecto comum às mesofases  $S_A$  e  $S_C$  (Figura 5a e 5b) é a ausência de ordem posicional dentro das camadas, em oposição às outras mesofases esmélicas que, por apresentarem alguma ordem posicional dentro da camada, são chamadas estruturadas.

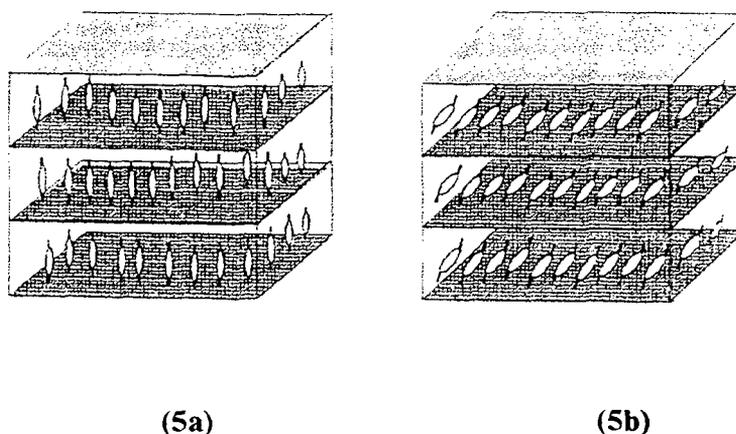


Figura 5 – Representação esquemática das mesofases: (a) Esmética A, (b) Esmética C

Um exemplo representativo de mesofase estruturada é a mesofase esmélica B ( $S_B$ ), onde além da ordem mostrada pelas mesofases esmélicas fluidas, as moléculas mostram um arranjo posicional hexagonal, (Figura 6).

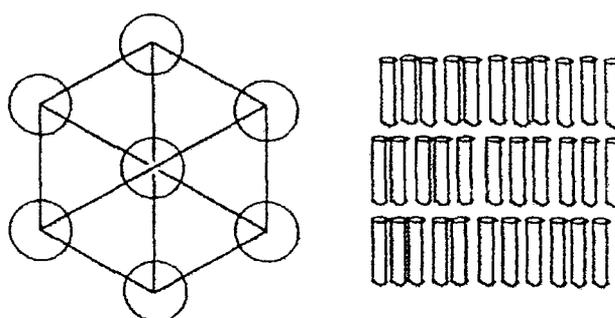


Figura 6 – Representação esquemática da mesofase B ( $S_B$ )

### 1.3.4 – Mesofases Discóticas

Mesofases líquido cristalinas discóticas são formadas por moléculas com formato de discos, onde o eixo diretor é perpendicular ao plano molecular. Seu descobrimento é atribuído a Chandrasekhar, que em 1977 descreveu o mesomorfismo de alguns hexaalcanoatos de benzeno.

Duas classes diferentes de mesofases discóticas podem ser definidas: *nemáticas* e *colunares*. A mesofase nemática discótica ( $N_D$ ) é análoga à nemática calamítica, sendo uma mesofase muito fluida e possuindo somente ordem orientacional dos curtos eixos moleculares, (Figura 7a). Materiais apresentando a mesofase  $N_D$  são raros.

São mais comuns as várias mesofases colunares que são caracterizadas pela simetria do arranjo molecular e a presença ou ausência de ordem dentro das colunas. Na mesofase colunar hexagonal desordenada ( $D_{hd}$ ), as moléculas estão dispostas em colunas (internamente desordenadas) e organizadas numa figura hexagonal; os análogos ordenados ( $D_h$ ) (Figura 7b) diferem apenas no arranjo intracolunar, podendo ser considerados como equivalentes discóticos das mesofases esmétricas cristalinas. Além disto, modificações retangulares ( $D_r$ ) (Figura 7c), oblíquas e inclinadas são conhecidas.

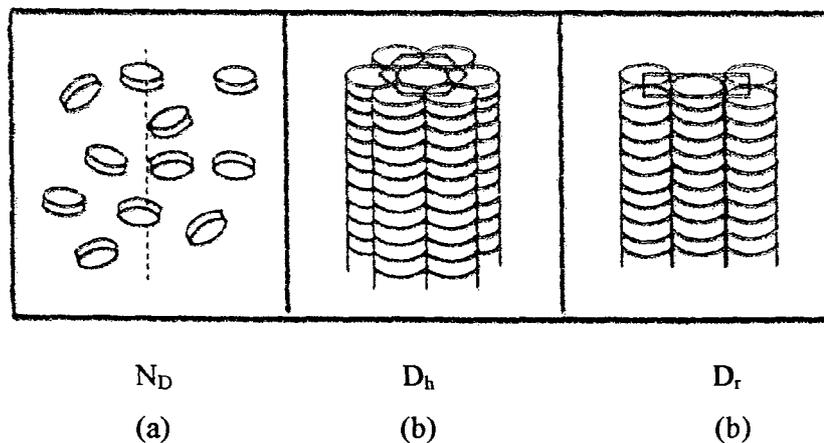


Figura 7 – Representação esquemática de variações estruturais das mesofases discóticas:  
 $N_D$  – Nemática discótica;  $D_h$  – Colunar hexagonal;  $D_r$  – Colunar retangular

### 1.3.5 - Polimorfismo em Cristais Líquidos Termotrópicos

Muitos cristais líquidos termotrópicos<sup>5</sup> apresentam mais de uma mesofase entre a fase sólida e a fase líquida isotrópica; são os chamados compostos “polimórficos”.

O aumento da temperatura num cristal líquido termotrópico resulta na destruição progressiva da ordem molecular. Portanto, a ordem de estabilidade, com o aumento da temperatura é dada pela seqüência:

**Sólido → Esmético → Nemático → Isotrópico**

Também são conhecidos compostos de comportamento pouco comum em cristais líquidos termotrópicos, onde a fase nemática precede a fase esmética, chamada de mesofase nemática reentrante<sup>14</sup>.

**Sólido → (Nemático) → Esmético → Nemático → Isotrópico**

### 1.4 – ESTRUTURAS QUÍMICAS

Não há uma regra<sup>5</sup> que possa predizer se uma dada molécula exibirá ou não comportamento mesomórfico, mas a presença de características estruturais comuns na maioria dos mesógenos termotrópicos torna possível fazer algumas generalizações, em função de suas propriedades físico-químicas, considerando tanto a forma das moléculas quanto os tipos de substituintes terminais e/ou laterais.

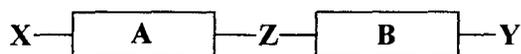
A idéia da correlação entre a constituição química e as propriedades líquido cristalinas está baseada nos trabalhos de D. Vorlander, C. Weygand, C. Wiegand e G. W. Gray, os quais mostram critérios gerais que indicam a predisposição de uma molécula a formar mesofase, a saber:

1 – As moléculas, preferencialmente, devem ser longas, estreitas, rígidas e em forma de bastão ou disco, porém, estudos propostos por Lin Lei<sup>15,16</sup>, mostram a formação de mesofases líquido cristalinas também em estruturas moleculares em forma de tigelas. Atualmente, sabe-se que vários tipos de estruturas moleculares são capazes de gerar mesomorfismo.

2 – As moléculas devem apresentar um momento dipolar permanente. Assim, tanto o tamanho quanto a direção do momento dipolar total e o momento dipolar do grupo devem ser considerados.

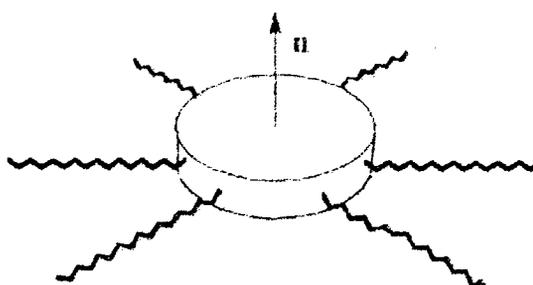
3 – Quase todas as moléculas apresentam uma alta anisotropia de polarizabilidade.

Numerosos compostos, que apresentam estas características na sua estrutura molecular, mostram o fenômeno líquido cristalino. Esquemáticamente, podemos representá-los da seguinte forma<sup>17,18,19</sup>:



- Os grupos terminais X e Y, podem ou não ser os mesmos, em geral são cadeias alifáticas ou alcóxi lineares, ou ainda unidades globulares compactas, tais como grupo nitro, cloro, bromo e ciano.
- Os grupos A e B representam grupos polarizáveis responsáveis pela rigidez da molécula, sendo geralmente anéis aromáticos 1, 4-dissubstituídos.
- A unidade de conexão Z, geralmente contém ligações múltiplas onde a rotação livre está restrita, de modo a conservar a rigidez e a linearidade das moléculas. Estas ligações múltiplas podem estar conjugadas com grupos fenila 1,4-dissubstituídos, de modo a aumentar a anisotropia de polarização.

A estrutura dos materiais discóticos é consideravelmente mais simples que a dos sistemas calamíticos. O núcleo em forma de disco é comumente aromático ou poliaromático, em geral, circundado por seis ou oito cadeias alquílicas (Figura 8)<sup>20,21</sup>.



**Figura 8 - Representação esquemática dos cristais líquidos discóticos**

## 1.5 – IDENTIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os métodos mais comuns usados para determinar e identificar fases líquido-cristalinas e suas temperaturas de transição são através do microscópio óptico de luz polarizada e a utilização de métodos calorimétricos usando DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura).

O microscópio óptico de luz polarizada é usado quando se observa a existência da propriedade líquido cristalina através do ponto de fusão do composto. Se a substância é um cristal líquido enantiotrópico, ela é convertida no ponto de fusão, em um fluido turvo (se observado sem polarizadores cruzados), o qual persiste através de mudanças mesomórficas até a mudança para o líquido isotrópico. Na observação com polarizadores cruzados, a mesofase pode ser caracterizada por suas texturas e birrefringência. Para um cristal líquido monotrópico, a substância passa a um líquido isotrópico transparente na fusão. Sob resfriamento, a formação de mesofase é observada, apresentando as mesmas características de texturas e birrefringência das mesofases enantiotrópicas.

Quando a determinação da fase líquido cristalina é feita através de métodos calorimétricos, DSC, a identificação do tipo de transição está associada aos valores de energia envolvidos nas transições cristal-mesofase, mesofase-mesofase, mesofase-líquido isotrópico, sendo que a primeira envolve grandes valores de calor de transição, enquanto que as outras transições envolvem menores valores de calor de transição<sup>22</sup>.

## 1.6 – APLICAÇÕES

Cristais líquidos nemáticos quirais refletem a luz com comprimento de onda igual ao “pitch” (definido como a distância necessária para que o diretor dê uma volta completa em torno de sua hélice - Figura 9). Como o “pitch” depende da temperatura, a cor refletida também depende da temperatura. Portanto, cristais líquidos podem ser usados para monitorar mudanças de temperatura através da mudança de cor. Esta técnica é aplicada industrialmente para detectar circuitos defeituosos, e na medicina, os cristais líquidos colestéricos podem ser usados no mapeamento térmico da pele humana

para estudos básicos e diagnósticos de doenças do sistema circulatório, para a detecção de tumores, de doenças vasculares e enxertos de pele (cirurgias plásticas). Baixas concentrações de solventes como clorofórmio ou benzeno, podem mudar o “pitch”, o qual fornece um meio de determinar solventes.

Uma das maiores aplicações da tecnologia dos cristais líquidos é o uso em “displays” de cristais líquidos (LCDs). Em computadores, relógios de pulso e calculadoras de bolso, bombas de gasolina, tradutores, aparelhos de alta precisão, painéis industriais, hodômetro de automóveis, instrumentação de aeronaves, etc. Os “displays” de cristais líquidos funcionam com controle seletivo de lugares específicos sobre uma tela, chamados pixes, que refletem ou não a luz.

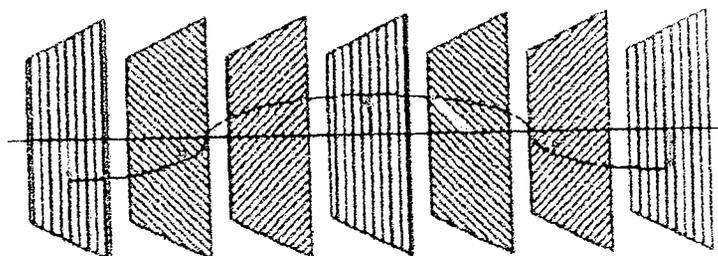


Figura 9 – Representação teórica do “pitch” em uma mesofase nemática quiral

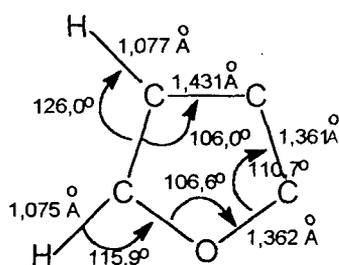
### 1.7 – O HETEROCICLO FURANO<sup>23,24</sup>

A química dos heterociclos é um dos mais importantes ramos da química orgânica. Os heterociclos ocorrem em toda a natureza, podendo ser encontrados em ácidos nucleicos, alcalóides, entre outros compostos. Entretanto, heterociclos sintéticos são aplicados como herbicidas, fungicidas, inseticidas, corantes, condutores orgânicos e produtos farmacêuticos.

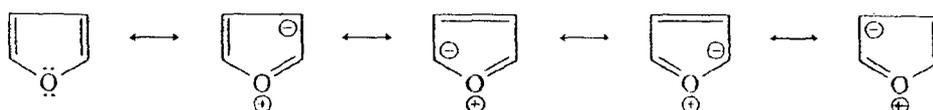
O furano e o tiofeno são compostos heteroaromáticos de cinco membros. No furano o heteroátomo é o oxigênio e no tiofeno é o enxofre. A aromaticidade de tais compostos origina-se na deslocalização de um par de elétrons do heteroátomo. A capacidade de liberar o par de elétrons para ser delocalizado é inversamente proporcional à eletronegatividade do heteroátomo. Desta forma, comparativamente, o

furano é menos aromático que o tiofeno. A estabilização de ressonância para o tiofeno é 29 Kcal/mol e do furano é 16 kcal/mol<sup>25</sup>.

O furano é um líquido incolor e se torna amarelado com o passar do tempo, seu ponto de ebulição é 31,4 °C, é insolúvel em água, mas solúvel em muitos solventes orgânicos como o álcool e éter. É uma molécula plana, apresentando os seguintes parâmetros moleculares<sup>26</sup>.



As formas de ressonância podem ser representadas pelas estruturas:



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

## 1.8 – BASES DE SCHIFF

A estrutura  $\text{>C=NH-}$  e seus derivados N-substituídos são chamados de iminas, ou mais especificamente, aldiminas ( $\text{RCH=NR}$ ) e cetiminas ( $\text{R}_2\text{C=NR}'$ ). Algumas vezes, também são chamadas azometinas, desde que o termo “grupo azometina” para  $\text{-C=N}$  é um análogo conveniente do “grupo carbonila” para  $\text{C=O}$ . Um outro termo bastante usado para estes compostos é “Base de Schiff” que é mais adaptado às iminas N-substituídas<sup>27</sup>.

Um método comum de preparar iminas é através da reação de aldeídos e cetonas com aminas. A condensação de aminas primárias com aldeídos e cetonas foi

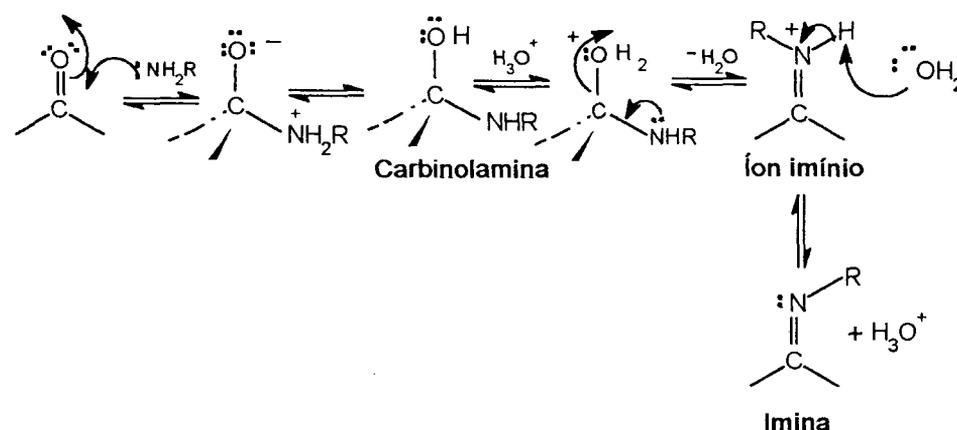
primeiramente apresentada por Schiff<sup>28</sup>. As condições experimentais dependem da natureza da amina e do composto carbonílico.

As iminas formam-se em um processo reversível, catalisado por ácido, que envolve o ataque nucleofílico do grupo carbonila pela amina primária, seguido pela transferência de um próton do nitrogênio para o oxigênio para formar um amino-álcool ou carbinolamina. A protonação do oxigênio da carbinolamina pelo catalisador converte a hidroxila em um bom grupo de saída, e a eliminação E1 de água produz o íon imínio.

A perda de próton gera o produto final e regenera o catalisador.

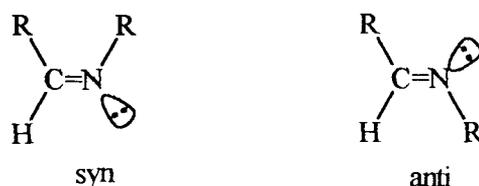
A formação de imina é lenta, em pH alto ou baixo, porém alcança uma velocidade máxima em pH fracamente ácido.

A Figura 10 mostra o mecanismo de formação da imina<sup>29</sup>.



**Figura 10 – Mecanismo da formação de imina pela reação de uma cetona ou aldeído com uma amina primária.**

As iminas apresentam estereoisomerismo, existindo em duas formas:



## 1.9 – OBJETIVOS

### 1.9.1 – Objetivos Gerais

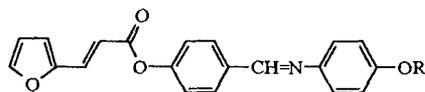
Este trabalho tem como objetivo contribuir para o enriquecimento da área de cristais líquidos termotrópicos.

Já é conhecido que derivados de bifenilas e terfenilas apresentam propriedades mesomórficas<sup>2,30</sup>. Estudos anteriores também demonstram que anéis heteroaromáticos de cinco membros são geradores de mesofases. Isto depende do tipo de heteroátomo, posição, ângulos de ligação interna e externa<sup>13,31</sup>. A presença de um heteroátomo pode causar mudanças drásticas no comportamento mesomórfico, quer seja pela diferença da eletronegatividade que apresentam os heteroátomos com respeito ao carbono, quer pela mudança da geometria molecular<sup>26</sup>.

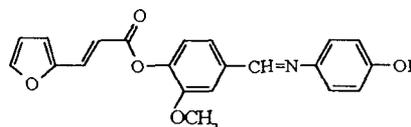
Com base nisto, este trabalho contém a síntese e estudo das propriedades mesogênicas de compostos contendo o heterociclo furano.

### 1.9.2 – Objetivos Específicos

- Sintetizar novas séries homólogas de cristais líquidos termotrópicos contendo o heterociclo furano, apresentando as seguintes estruturas:



Série I



Série II

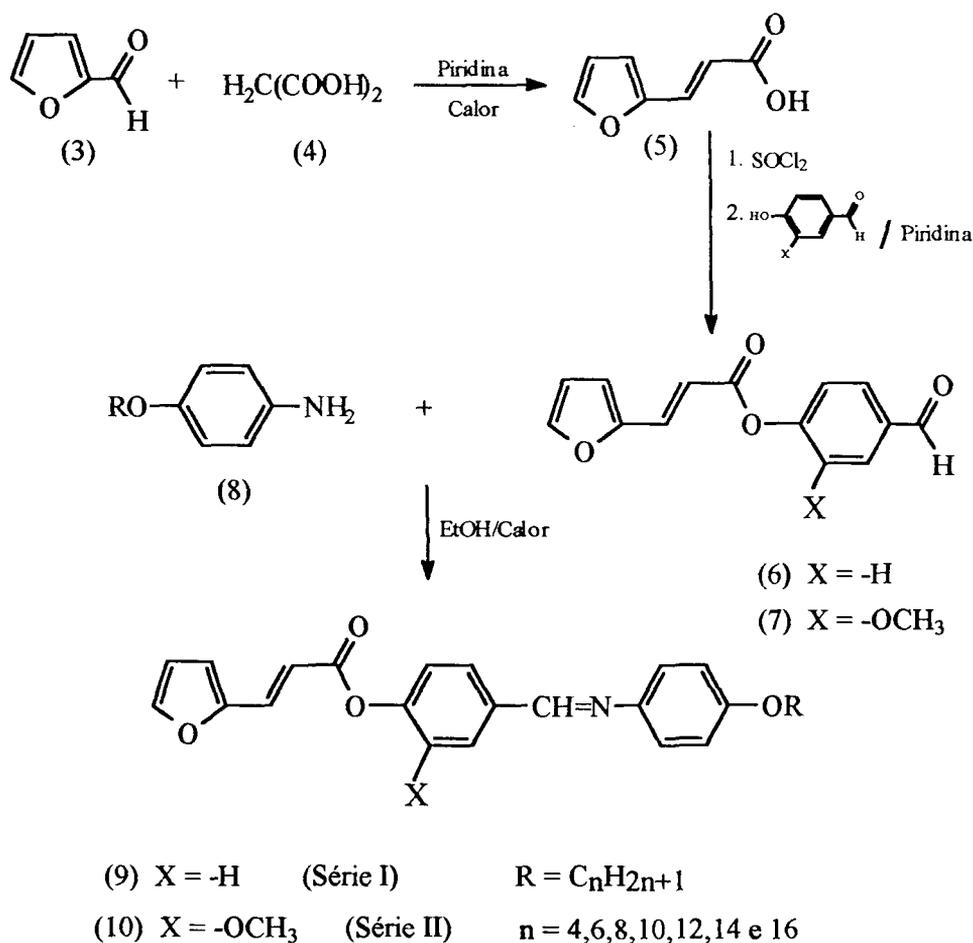
- Caracterizar as estruturas propostas por métodos analíticos no IV, RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) e espectrometria de massa.
- Estudar as propriedades mesomórficas através de suas temperaturas de transição de fase por meio de microscopia de luz polarizada e DSC.
- Caracterizar as mesofases através da observação microscópica de suas texturas, comparando-as com a literatura.

## 1.10 - METODOLOGIA

As estratégias sintéticas utilizadas para a obtenção das séries homólogas presentes neste trabalho já são descritas na literatura, sendo que algumas modificações foram necessárias para a obtenção dos produtos desejados.

O Esquema I apresenta a estratégia escolhida para a preparação de compostos derivados do furano, que apresentam características de cristais líquidos.

Obtém-se o ácido 2-furilacrílico, através da reação de condensação entre o furfural e o ácido malônico. Este, numa reação de esterificação com o 4-hidroxibenzaldeído e o 4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído, fornece seus respectivos ésteres, que na presença de 4-*n*-alcoixianilinas, formam as bases de Schiff desejadas.



Esquema I

## CAPÍTULO II

## 2.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

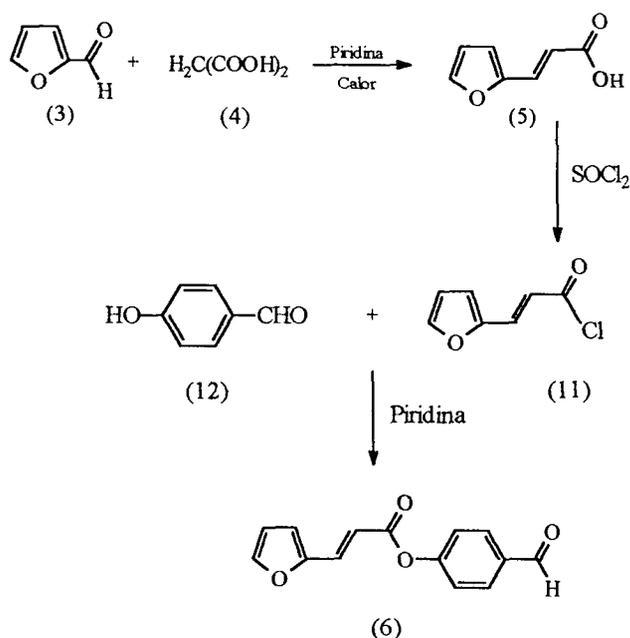
## 2.1 – MÉTODOS DE SÍNTESE UTILIZADOS E CARACTERIZAÇÕES

2.1.1 – Síntese e caracterização da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-*n*-alcoxianilinas (Série I)

Para a síntese dos compostos da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-*n*-alcoxianilinas foi necessária a preparação do 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído e das 4-*n*-alcoxianilinas.

## 2.1.1.1 – Síntese do 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído

No esquema II apresenta-se o caminho sintético utilizado para a preparação do 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído.



Esquema II

Para a síntese do 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído (6), parte-se do furfural. Através de uma reação de condensação ( reação de Knoevenagel)<sup>32</sup> com ácido malônico, obtém-se o ácido 2-furilacrílico, que foi caracterizado através de técnicas espectroscópicas no infravermelho e RMN <sup>1</sup>H, apresentando os dados em concordância com a literatura<sup>33,34</sup>.

A obtenção do ácido 2-furilacrílico (5) também foi comprovada através da determinação do ponto de fusão, que foi de 139,8 – 141,0 °C (lit<sup>32</sup> 141,0 °C).

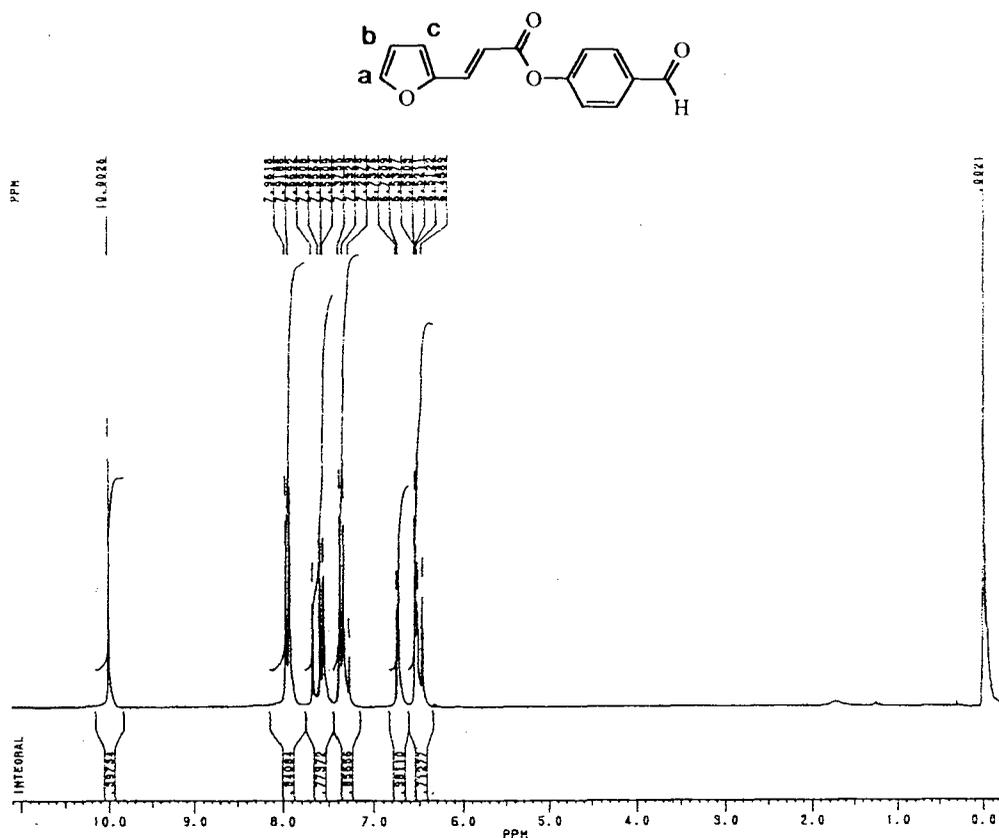
Após, fez-se a conversão do ácido 2-furilacrílico (5) em cloreto de ácido (11) com o intuito de ativar eletrofilicamente o carbono da carbonila.

A substituição do grupo –OH pelo haleto –Cl é feita na presença de cloreto de tionila (SOCl<sub>2</sub>). Três reagentes podem ser utilizados na preparação do cloreto de ácido: o cloreto de tionila (SOCl<sub>2</sub>); o tricloreto de fósforo (PCl<sub>3</sub>) e o pentacloreto de fósforo (PCl<sub>5</sub>). A opção pelo cloreto de tionila deu-se em função de que os produtos que se formam, além do cloreto de acila, são gases e, por isso, facilmente separáveis dele, qualquer excesso de cloreto de tionila é facilmente removido por destilação, dado que este reagente tem ponto de ebulição relativamente baixo (79 °C)<sup>32,35</sup>.

Obtido o cloreto de ácido, a etapa de esterificação final é realizada uma modificação do método de Schotten-Baumann<sup>32</sup>, no qual os cloretos de acila aromáticos reagem com o p-hidroxibenzaldeído em presença de uma base, no caso a piridina.

Analisando o espectro no infravermelho do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído (6), comprova a existência das bandas de estiramento dos grupos C-H do aldeído em 2714 cm<sup>-1</sup>, grupo carbonila (C=O) de éster em 1740 cm<sup>-1</sup>, grupo carbonila de aldeído em 1698 cm<sup>-1</sup>.

No espectro de RMN <sup>1</sup>H, Figura 11, do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído (6), observa-se os seguintes deslocamentos químicos: em 10 ppm, um singleto referente ao hidrogênio do grupo aldeído; 7,94 ppm e 7,35 ppm dois dubletos (J = 8,6 Hz), referentes aos hidrogênios do anel benzênico; em 7,63 e 6,49 ppm dois dubletos (J = 15,7 Hz), referentes aos hidrogênios do sistema *trans*-vinílico; em 7,55 ppm um dubleto (J = 1,3 Hz) referente ao hidrogênio “a” do anel furano; em 6,72 ppm um dubleto (J = 3,4 Hz) que corresponde ao hidrogênio “c” do anel furano; em 6,52 ppm um duplo dubleto (J = 1,3 e 3,4 Hz) que corresponde ao hidrogênio “b” do anel furano.



**Figura 11 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna**

Analisando o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído (6), Figura 12, observam-se 12 sinais ( 191,71; 165,41; 156,22; 151,15; 146,24; 134,46; 134,05; 131,88; 123,06; 117,08; 114,55; e 113,31) pm correspondentes aos 12 tipos diferentes de carbono que a estrutura possui, sendo que o sinal em 191,71 ppm corresponde ao carbono do grupo carbonila do aldeído e o sinal em 165,41 corresponde ao carbono do grupo carbonila do éster.

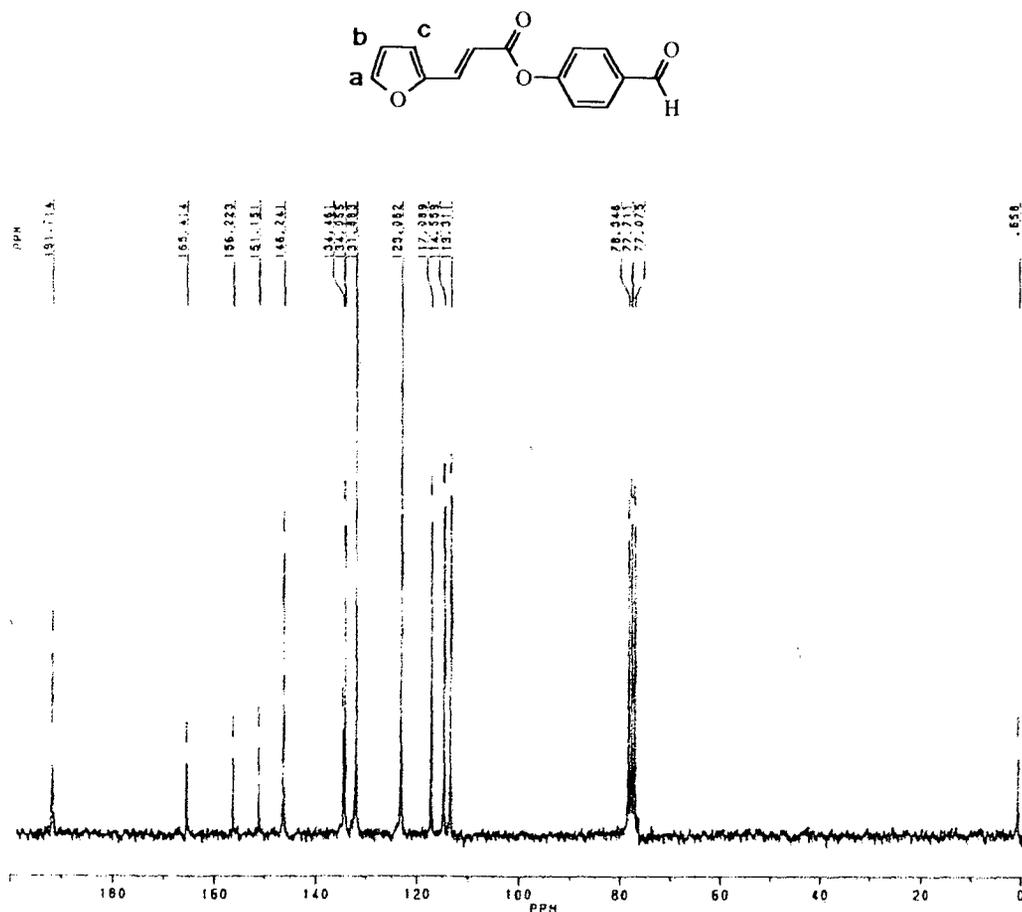
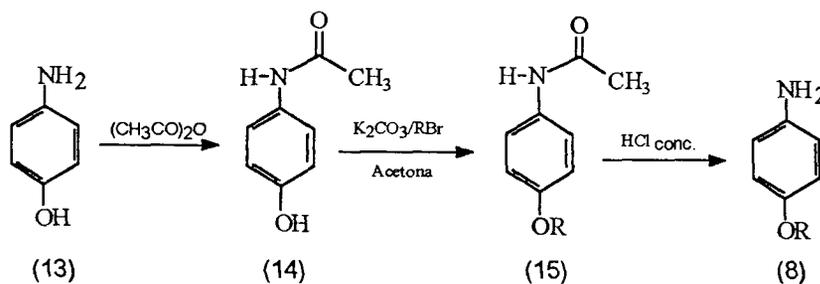


Figura 12 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto 4-(2-furilacriloloxi) benzaldeído em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna

### 2.1.1.2 – Síntese das 4-*n*-alcoxianilinas

O esquema III mostra a rota sintética utilizada para a obtenção das 4-*n*-alcoxianilinas.



Esquema III

Partindo-se do 4-aminofenol, faz-se a conversão para a *p*-hidroxiacetanilida, com o objetivo de proteger o grupo amino, na presença de anidrido acético.

A identificação da *p*-hidroxiacetanilida (14) foi feita através da determinação do ponto de fusão que foi de 169,9 – 171,9 °C (lit<sup>35</sup>. 169 – 172 °C).

Feita a proteção do grupo amino, procede-se a alquilação, obtendo-se as 4-*n*-alcoxiacetanilidas (15)<sup>36</sup>. A Tabela 1 mostra as propriedades físicas das 4-*n*-alcoxiacetanilidas.

**Tabela 1 – Propriedades Físicas das 4-*n*-alcoxiacetanilidas (15)<sup>36</sup>**

R	PM (g/mol)	Pf (°C)	Rendimento (%)
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (15 a)	207	106,4 – 107,5	68
-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (15b)	235	106,3 – 107,0	81
-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (15c)	263	98,7 – 99,7	79
-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (15d)	291	88,2 – 89,1	83
-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (15e)	319	93,1 – 94,2	64
-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (15f)	347	97,4 – 98,8	68
-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (15g)	375	98,4 – 99,1	82

A identificação das 4-*n*-alcoxiacetanilidas (15) foi feita através de técnicas espectroscópicas no infravermelho, onde constatou-se a ausência da banda característica da hidroxila na região de 3300 cm<sup>-1</sup> e a presença da banda característica do grupo carbonila (C=O), da função acetanilida em 1660 cm<sup>-1</sup>.

No espectro de RMN <sup>1</sup>H da 4-*n*-dodeciloxiacetanilida (15e) (Figura 13) observa-se em 7,8 ppm um singlete referente ao grupo NH; em 7,36 e 6,80 ppm dois dubletos (J = 8,9 Hz), referentes aos hidrogênios do anel benzênico; em 3,90 ppm um tripleto (J = 6,5 Hz) que se refere aos hidrogênios do grupo -O-CH<sub>2</sub>; em 2,10 ppm um singlete referente aos hidrogênios do grupo metila ligado a C=O; em 1,75 ppm um quinteto (J = 7,0 Hz) referente aos hidrogênios do grupo CH<sub>2</sub> ligado a O-CH<sub>2</sub> (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); em 1,26 ppm um multipletto referente aos 18 hidrogênios da cadeia alifática e em 0,88 ppm um tripleto (J = 6,7 Hz) que se refere aos hidrogênios do grupo metila da cadeia alifática.

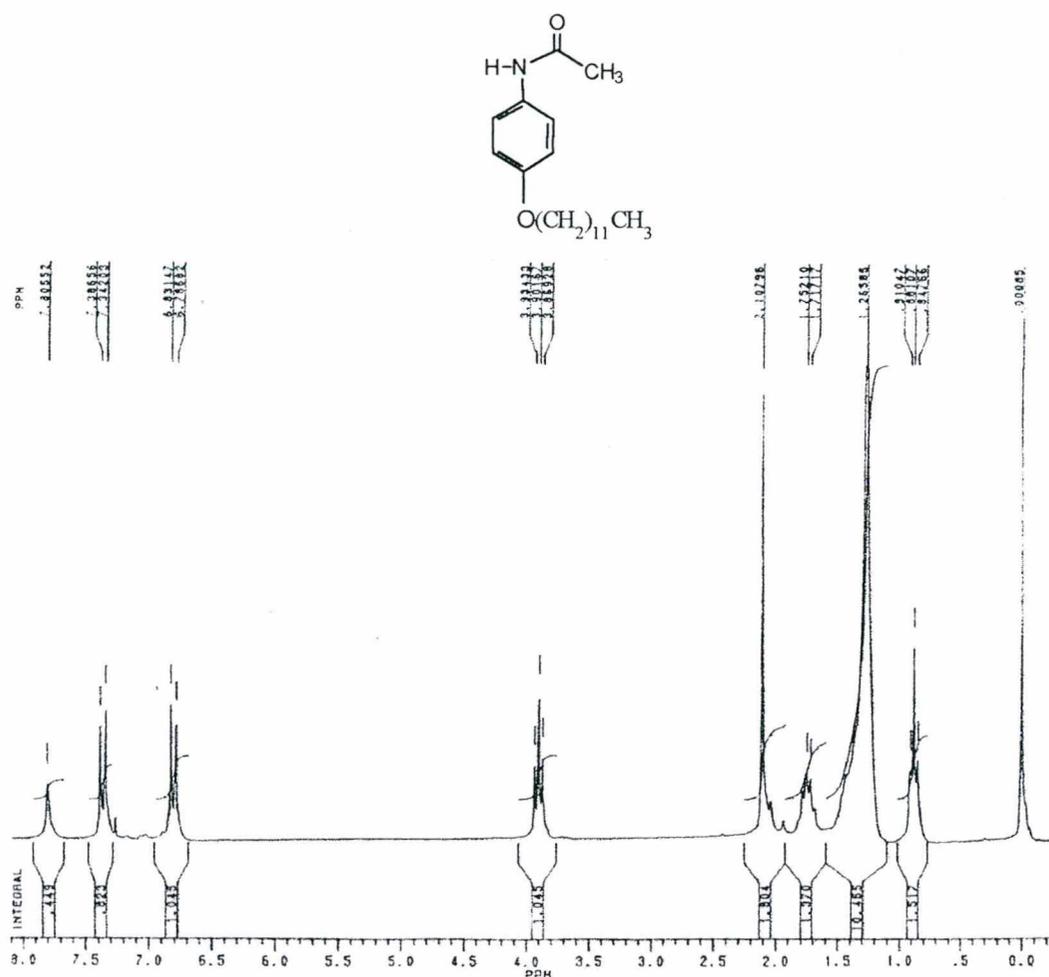


Figura 13 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto 4-*n*-dodeciloacetanilida em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna

Obtida a série homóloga das 4-*n*-alcoxiacetanilidas (15), esta foi hidrolisada em presença de ácido clorídrico concentrado, para a obtenção das 4-*n*-alcoxianilinas (8).

A caracterização desta etapa foi feita através de análise espectroscópica no infravermelho do composto 4-*n*-dodeciloanilina (8e), onde constatou-se o desaparecimento do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) da função amida em  $1660\text{ cm}^{-1}$  e o aparecimento da banda característica do grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) em  $3384$  e  $3312\text{ cm}^{-1}$ . A Tabela 2 mostra as propriedades físicas das 4-*n*-alcoxianilinas<sup>36</sup>.

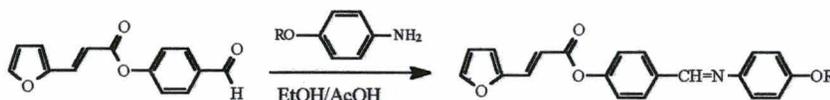
**Tabela 2 - Propriedades físicas das 4-*n*-alcoxianilinas (8)<sup>36</sup>**

R	PM (g/mol)	Pf (°C)	Rendimento (%)
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (8a)	165	Óleo	50
-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (8b)	193	42,5 - 43,0	58
-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (8c)	221	34,9 - 36,7	51
-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (8d)	249	44,5 - 48,0	43
-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (8e)	277	49,3 - 50,3	39
-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (8f)	305	52,7 - 54,3	65
-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (8g)	333	62,1 - 64,4	35

### 2.1.1.3 - Síntese da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-*n*-alcoxianilinas (9) - (Série I)

Esta série foi sintetizada de acordo com a rota sintética mostrada no Esquema I.

Através da reação de condensação de aminas primárias com o aldeído (6), catalisada por ácido acético glacial e refluxo em etanol, obteve-se o produto desejado (9) (Esquema IV). Foram sintetizados 7 compostos, os quais apresentaram variação no número de átomos de carbono na cadeia alcoxi. (Tabela 3).

**Esquema IV**

Analisando-se o espectro no infravermelho do homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-dodeciloixianilina, observa-se a ausência da banda carbonílica do grupo aldeídico e a presença das bandas de estiramento de C-H da cadeia alifática em 2954 e 2850 cm<sup>-1</sup> e da banda de estiramento de C=N em 1624 cm<sup>-1</sup>. Os demais homólogos apresentam espectros semelhantes.

O espectro de RMN <sup>1</sup>H para o 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-deciloixianilina (Figura 14), apresenta os seguintes deslocamentos químicos: 8,46 ppm, um singlete correspondente ao hidrogênio do grupo imina; 7,94 e 7,35 ppm dois dubletos (J = 8,6 Hz), referentes aos hidrogênios do anel benzênico central ; em 7,63 e



Os sinais apresentados pelo composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-deciloanilina (Figura 15) no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  são os seguintes: (165,16; 157,93; 157,14; 152,89; 150,63; 145,38; 144,39; 133,96; 132,98; 131,22; 129,71; 122,39; 122,17; 122,01; 116,02; 114,96; 114,40; 112,55; 68,25; 31,88; 29,56; 29,30; 26,03; 22,67 e 14,12 ppm) onde 2 sinais de carbonos  $\text{sp}^2$  são coincidentes em 114 e 122 ppm. Os três sinais de carbonos  $\text{sp}^3$  relativos aos metilenos internos da cadeia alquílica estão sobrepostos na região de 29 a 30 ppm.

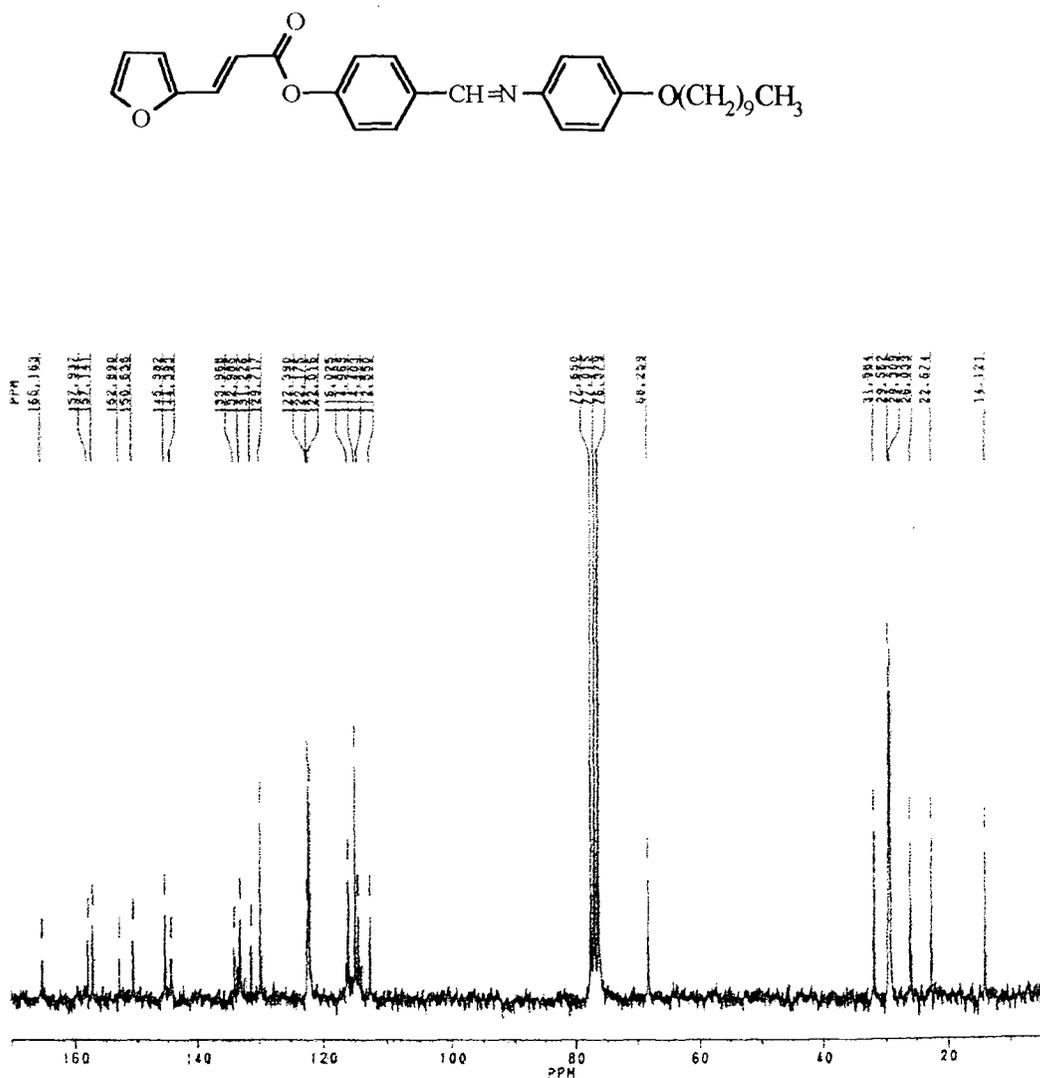
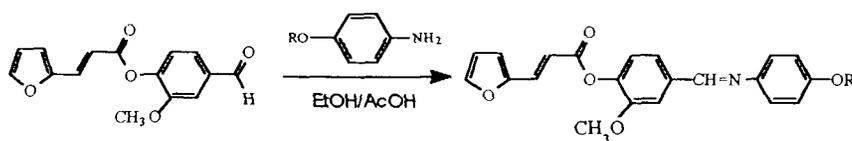


Figura 15 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-deciloanilina em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna

### 2.1.2 – Síntese e caracterização da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-*n*-alcoxianilinas (10) - (Série II)



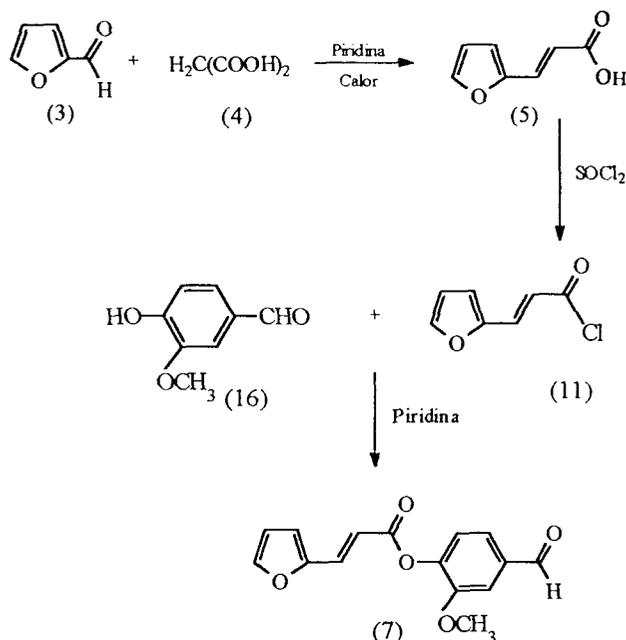
**Esquema V**

É de interesse no presente trabalho obter uma nova série homóloga com a presença de um grupo lateral metoxi, para estudar o comportamento destes compostos em relação às propriedades mesomórficas dos compostos sem o grupo lateral (Esquema I).

Para a síntese desta série também foi necessária a preparação do 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzaldeído já relatadas no esquema II.

#### 2.1.2.1 – Síntese do 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzaldeído (7)

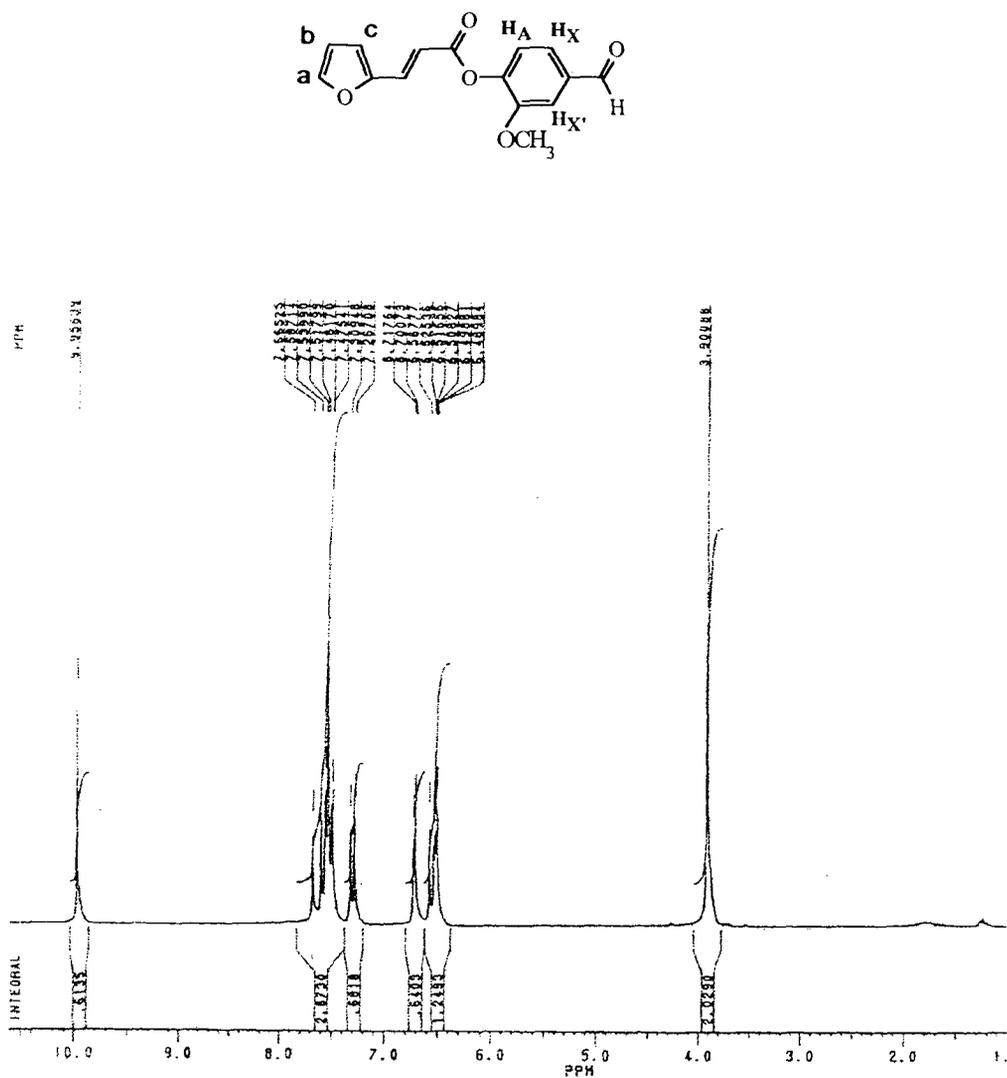
O procedimento efetuado para a obtenção do composto (7) foi similar ao da preparação do 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído, (Esquema II), apenas substituindo-se o *p*-hidroxibenzaldeído pelo 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído, para obtenção de um produto intermediário com grupo lateral. (Esquema VI).



Esquema VI

O espectro no infravermelho do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzaldeído (7), comprova a existência dos estiramentos do grupo C-H do aldeído em  $2744\text{ cm}^{-1}$ , grupo carbonila (C=O) de éster em  $1726\text{ cm}^{-1}$ , grupo carbonila de aldeído em  $1688\text{ cm}^{-1}$ .

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzaldeído (7), (Figura 16), observam-se os seguintes deslocamentos químicos: em 9,95 ppm, um singleto referente ao hidrogênio do grupo aldeído; 7,62 e 6,52 ppm, dois dubletos ( $J = 15,6\text{ Hz}$ ) relativos aos hidrogênios olefínicos, 7,53 ppm, um dubleto ( $J = 1,6\text{ Hz}$ ) referente ao hidrogênio "a" do anel furano, 7,50 e 7,28 ppm, dois dubletos ( $J = 8,5\text{ Hz}$ ) referentes aos hidrogênios  $\text{H}_A$  e  $\text{H}_X$ , 7,48 ppm, um singleto relativo ao hidrogênio  $\text{H}_X$ , 6,71 ppm, um dubleto ( $J = 3,4\text{ Hz}$ ) correspondente ao hidrogênio "c" e 6,51 ppm, um duplo dubleto ( $J = 1,6$  e  $3,4\text{ Hz}$ ) referente ao hidrogênio "b" do anel furano e em 3,90 ppm, um singleto correspondente aos três hidrogênios do grupo lateral metoxi.



**Figura 16 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto 4-(2-furilacrililoixi)-3-metoxi benzaldeído em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.**

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto 4-(2-furilacrililoixi)-3-metoxi benzaldeído, (7), (Figura 17), mostra 15 sinais (191,82; 165,05; 152,73; 151,24; 146,11; 145,69; 135,72; 133,95; 125,47; 124,18; 116,80; 114,38; 113,22; 111,37 e 56,73) ppm correspondentes aos 15 tipos diferentes de carbonos que a estrutura possui.

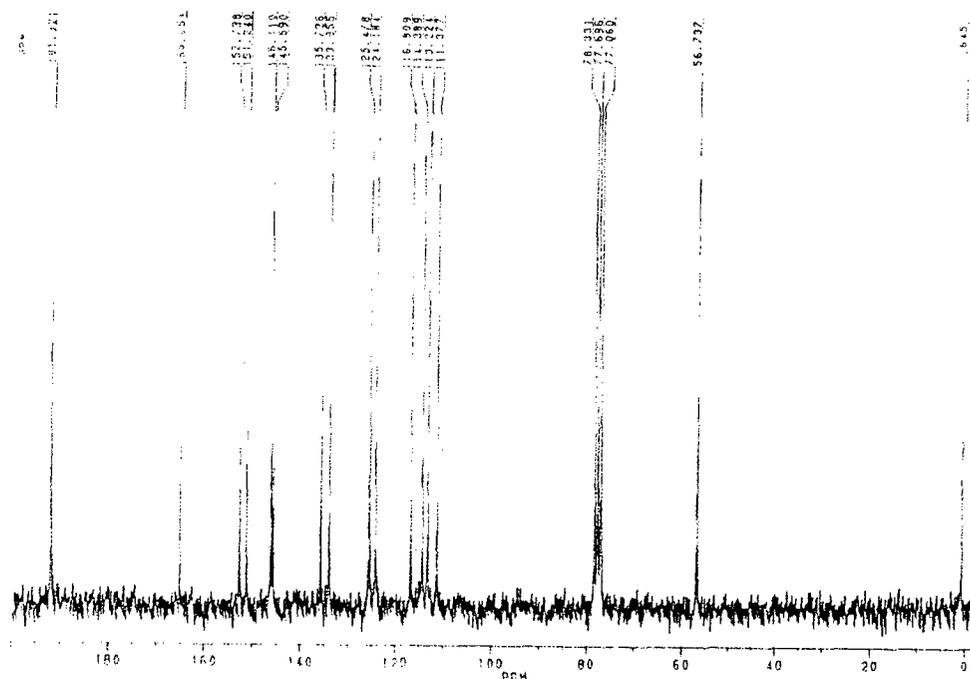
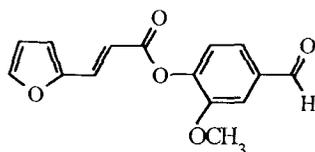


Figura 17 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzaldeído em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

Após a preparação do 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzaldeído (7), reagiu-se o mesmo com as 4-*n*-alcoxianilinas, obtendo-se as bases de Schiff correspondentes à Série II – (Esquema V). Foram sintetizados 7 compostos, os quais apresentaram variação no número de átomos de carbono na cadeia alcoxi. (Tabela 4).

Analisando-se o espectro no infravermelho do homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno – 4-dodeciloxianilina, observa-se a ausência da banda carbonílica do grupo aldeídico e a presença da banda de estiramento  $\text{C}=\text{N}$  em  $1636\text{ cm}^{-1}$ .

Os dados de RMN  $^1\text{H}$  para o 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno – 4-hexiloxianilina (Figura 18), apresentam os seguintes deslocamentos químicos: 8,46 ppm, um singlete correspondente ao hidrogênio do grupo imina; 7,67 ppm, um dubleto ( $J = 1,5\text{ Hz}$ ) referente ao hidrogênio “a” do anel furano, 7,63 ppm, dubleto ( $J = 16,0\text{ Hz}$ ) referente ao hidrogênio 4; 7,53 ppm, um singlete referente ao hidrogênio 8; 7,30 ppm,

duplo dubleto ( $J = 1,5$  e  $8,1$  Hz) referente ao hidrogênio “b” do anel furano, 7,18 ppm, dubleto ( $J = 8,7$  Hz) correspondente ao hidrogênio 9; 7,14 ppm, dubleto ( $J = 8,1$  Hz) correspondente ao hidrogênio “c” do anel furano; 6,87 ppm, dubleto ( $J = 8,7$  Hz) referente ao hidrogênio 10; 6,64 ppm, dubleto ( $J = 3,4$  Hz) referente ao hidrogênio 7; 6,50 ppm, dubleto ( $J = 16,0$  Hz) referente ao hidrogênio 5; 6,45 ppm, dubleto ( $J = 3,4$  Hz) referente ao hidrogênio 6; 3,97 ppm, tripleto ( $J = 6,4$  Hz) correspondente aos hidrogênios do grupo  $\text{OCH}_2$ ; 3,92 ppm, singletto referente ao hidrogênio do grupo  $\text{OCH}_3$ ; 1,90 – 1,20 uma série de multipletos referentes a 4 unidades de  $\text{CH}_2$  da cadeia alifática; 0,91 ppm, um tripleto ( $J = 6,2$  Hz) referente aos hidrogênios do grupo metila terminal da cadeia alifática.

As atribuições foram feitas através da correlações H – H, com base na técnica de Cosy.

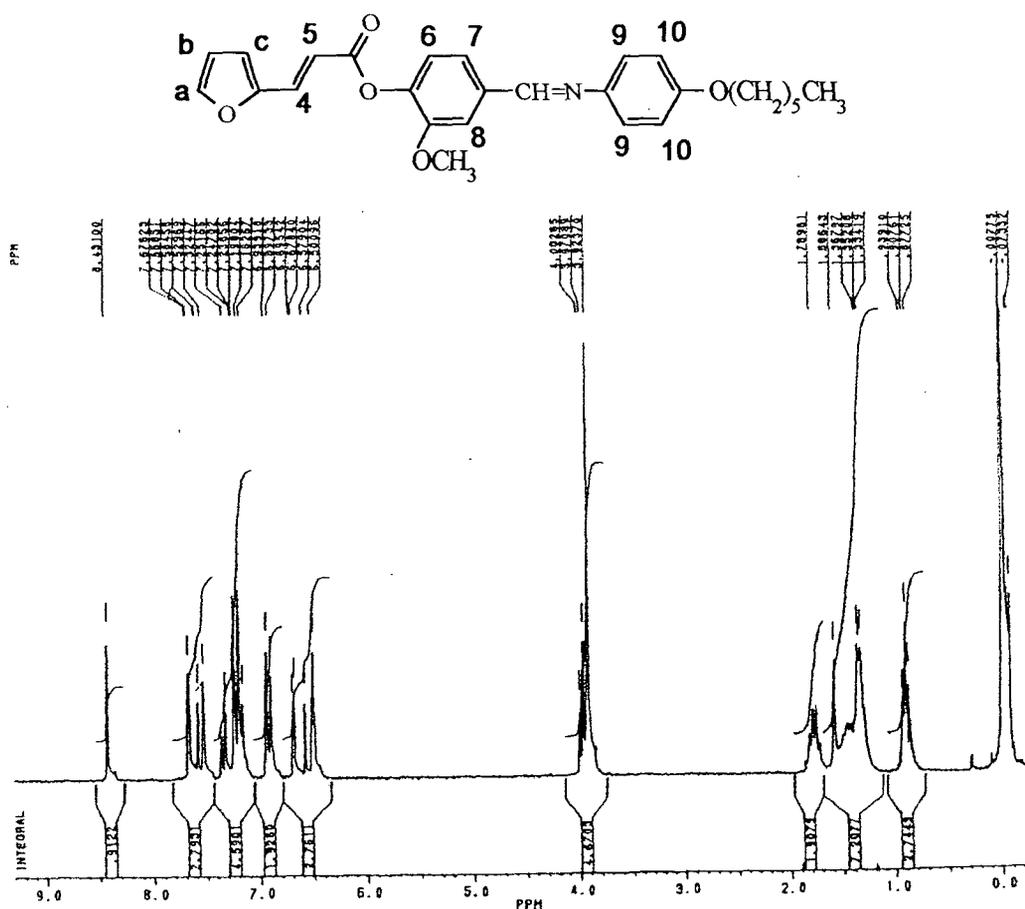


Figura 18 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno – 4-hexiloxianilina em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna

Os sinais apresentados pelo composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-hexiloxianilina (Figura 19) no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  são os seguintes: (164,74; 157,92; 157,30; 151,75; 150,78; 145,24; 144,51; 142,26; 135,36; 132,90; 123,02; 122,79; 122,14; 115,69; 114,98; 114,30; 112,45; 110,37; 68,28; 56,07; 31,57; 29,25; 25,71; 22,57 e 14,00) ppm.

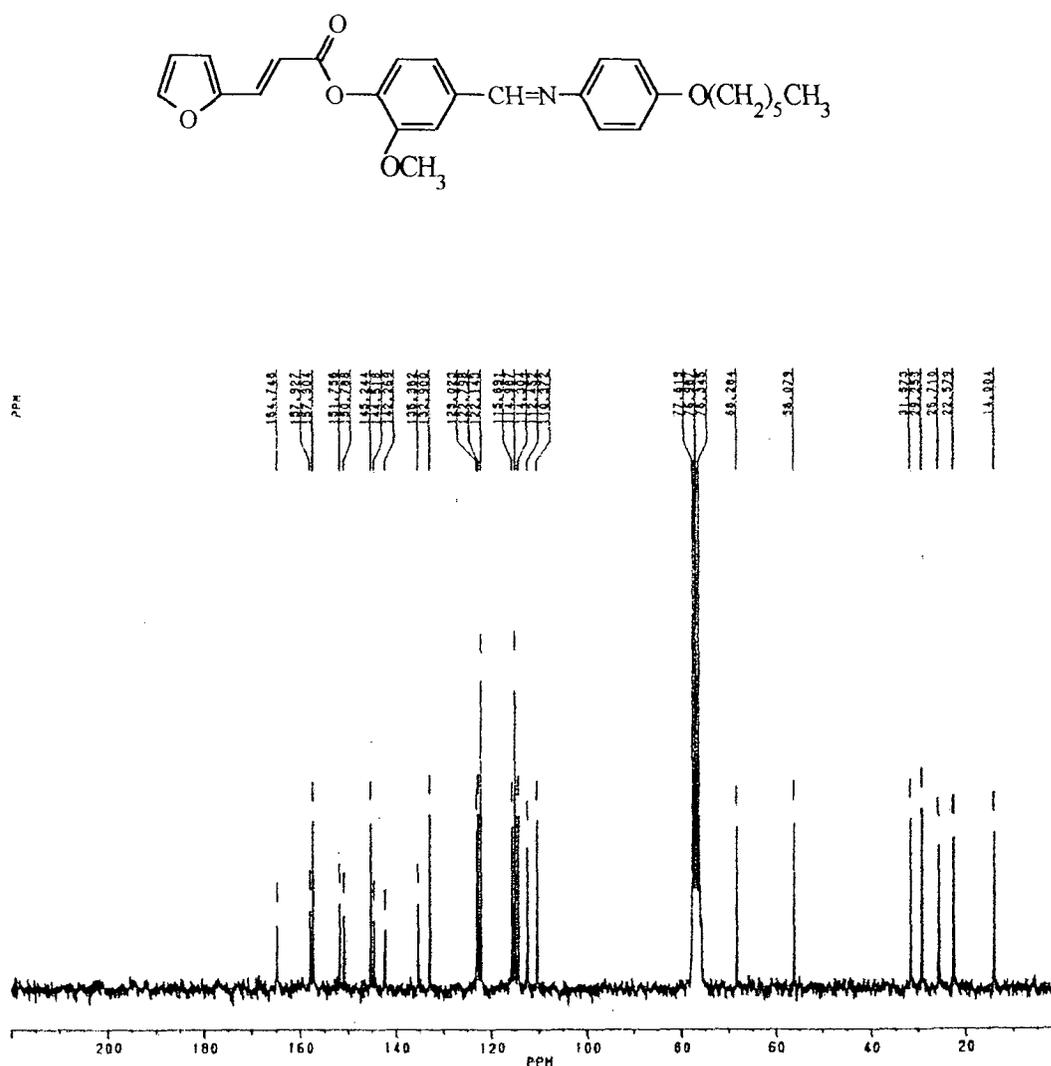


Figura 19 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno – 4-hexiloxianilina em  $\text{CDCl}_3$  e TMS como referência interna.

## 2.2 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DAS PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS

### 2.2.1 – Microscopia Óptica

Para a determinação das temperaturas de transição e das texturas das mesofases utilizou-se um microscópio óptico de luz polarizada, acoplado a um forno de estágio quente com temperatura controlável.

As texturas das mesofases foram analisadas e comparadas com as já existentes na literatura<sup>37</sup>.

Para facilitar o processo de comparação visual das texturas, recorreu-se a um dispositivo auxiliar do microscópio, que possibilitou a documentação das mesofases por microfotografias.

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.

### 2.2.2 – Análise Térmica

Para a confirmação das temperaturas de transição de fase, obtidas através do microscópio óptico de luz polarizada, foi utilizada a análise térmica diferencial, onde as temperaturas de transição foram confirmadas por DSC, mas algumas temperaturas não se reproduzem em função da decomposição da amostra.

O DSC (calorímetro diferencial de varredura) compara a energia trocada por um recipiente, contendo a amostra, em relação a outro recipiente vazio<sup>38</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 de sua estrutura.

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

A quantidade de energia é registrada através de curvas, em um gráfico, e calculada pela equação (1)

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

Onde:

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

A = área do pico em  $\text{cm}^2$

R = sensibilidade em  $\text{mcal} \cdot \text{cm}/\text{s}$

m = massa da amostra em mg

S = velocidade do papel em  $\text{cm}/\text{s}$

### 2.2.3 – Características estruturais que afetam a probabilidade de formação de mesofases<sup>39</sup>.

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

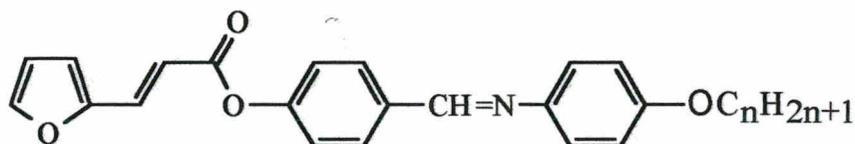
Fatores Eletrônicos:

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

Fatores Estereoquímicos:

- Configuração – linearidade
- Conformação – rigidez
- Anisometria – razão entre comprimento e largura.

### 2.2.4 – Propriedades mesogênicas da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-*n*-alcoxianilinas - (Série I)



As temperaturas de transição de fases para os compostos desta série homóloga, determinadas através de microscopia óptica de luz polarizada são mostradas na Tabela 3.

**Tabela 3 – Temperaturas de transição de fase (°C) para os compostos da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-*n*-alcoxianilinas.**

<b>n</b>	<b>K</b>	<b>S<sub>A</sub></b>	<b>N</b>	<b>I</b>	<b>ΔT</b>	<b>Rend(%)</b>			
4	.	104,6	-	.	202,4	.	97,8	53	
6	.	114,6	-	.	184,2	.	69,6	60	
8	.	99,3	-	.	173,5	.	74,2	63	
10	.	81,8	-	.	157,0	.	75,2	72	
12	.	73,5	-	.	150,5	.	77,0	53	
14	.	90,4	.	114,4	.	144,1	.	53,7	78
16	.	95,2	.	120,1	.	143,9	.	48,7	75

onde:

n = número de átomos de carbono na cadeia alcóxi;

K = Cristal

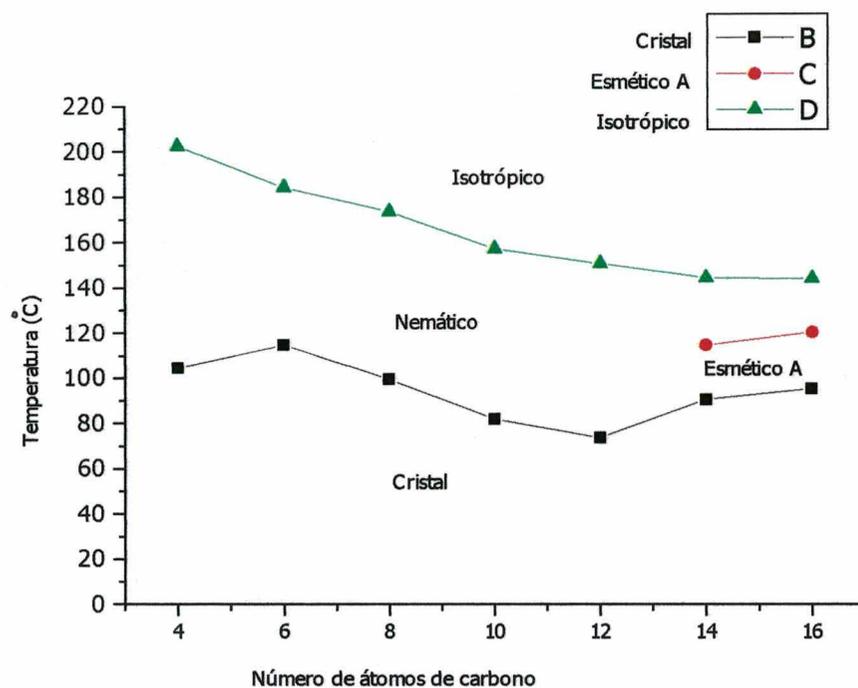
N = Nemático

I = Isotrópico

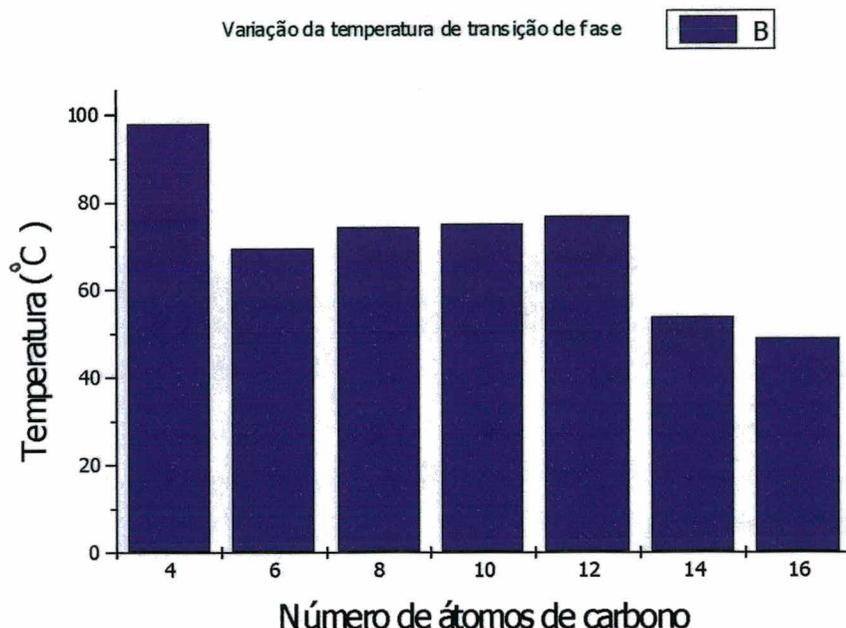
S<sub>A</sub> = Esmético A

ΔT = Variação da temperatura de transição de fase

As figuras 20 e 21 representam, respectivamente, a dependência das temperaturas de transição de fase e a variação das temperaturas de transição de fase ( $\Delta T$ ) em função do número de átomos de carbono ( $n$ ) da cadeia alcóxi.



**Figura 20 - Temperaturas de transição de fase (°C) em função do número de átomos de carbono ( $n$ ) para os compostos da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4- $n$ -alcóxianilinas**



**Figura 21 – Variação das temperaturas de transição de fase (°C) em função do número de átomos de carbono (n) na cadeia alcoxi da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi)benzilideno-4-n-alcoxianilinas**

Os pontos de fusão mostram uma tendência crescente no início, de 104,6 °C para n=4 a 114,6 °C para n = 6, e voltando a diminuir para os homólogos com n=8 e 10, passando por um mínimo em 73,5 °C para n=12.

Os valores das temperaturas de transição nemático-isotrópico ( N-I ) mostram um comportamento decrescente para todos os homólogos.

A série apresenta comportamento nematogênico enantiotrópico, sendo que os homólogos n=14 e 16 também apresentam uma mesofase  $S_A$  enantiotrópica.

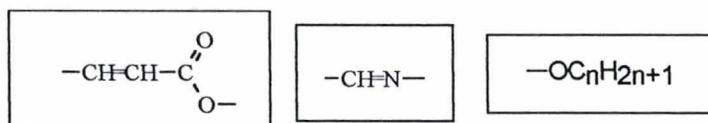
Interações conjugativas entre as funções O-Alquil e o anel aromático fazem com que aumente a anisotropia de polarizabilidade e atrações intermoleculares, resultando temperaturas de transição altas<sup>3</sup>.

As texturas das mesofases foram observadas através do microscópio de luz polarizada e comparadas com a literatura<sup>37</sup>. A textura da mesofase nemática é do tipo “schlieren” e da mesofase  $S_A$  é do tipo focal-cônica.

Analisando a Figura 21, onde se mostra a variação das temperaturas de transição de fase ( $\Delta T$ ) em função do número de átomos de carbono, constatou-se que para  $n=4$ , o valor da faixa de estabilidade de mesofase é o maior desta série, ou seja,  $97,8^\circ\text{C}$ , caindo para  $69,6^\circ\text{C}$  quando  $n=6$ , mantendo-se com valores próximos quando  $n=8, 10$  e  $12$  e diminuindo de valor quando  $n=14$  e  $16$ . O menor valor observado para a variação de temperatura de transição de fase é para  $n=16$ , cujo valor é de  $48,7^\circ\text{C}$ . Os menores valores da variação da temperatura de transição de fase são constatados quando o composto apresenta um dimorfismo  $S_A$  e  $N$  enantiotrópicos.

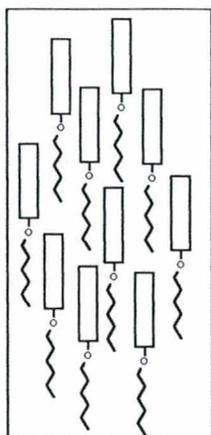
O grau de conjugação presente entre o anel furano em uma grande parte da molécula sintetizada faz com que aumente a anisotropia de polarizabilidade e atrações intermoleculares, favorecendo temperaturas de transição elevadas<sup>3</sup>. Este fato é observado nesta série, principalmente quando o número de átomos de carbono da cadeia alcoxi é relativamente pequeno.

Os compostos sintetizados apresentam em sua estrutura os grupos cinamato, imino e alcoxi.



É conhecido da literatura que o grupo cinamato favorece o mesomorfismo  $S_C$ , por apresentar um vetor momento dipolar transversal ao eixo molecular<sup>3,8,40,41,42</sup>. O grupo imino favorece o mesomorfismo nemático<sup>3,8,40</sup> e o grupo alcoxi favorece, principalmente, o mesomorfismo nemático, mas também pode favorecer o mesomorfismo esmétrico<sup>3,8,37,40,41</sup>, dependendo do comprimento da cadeia alifática e dos outros grupos que compõem a molécula. O comportamento observado nos compostos sintetizados está de acordo com o observado na literatura, apresentando mesofases nemáticas e esmétricas A.

Além dos grupos cinamato, imino e alcoxi, os compostos sintetizados apresentam como grupo terminal o anel furano, que é um grupo compacto e que apresenta um momento dipolar permanente. O somatório de todos os momentos dipolares dos grupos envolvidos deve gerar, em média, um momento dipolar total paralelo ao eixo molecular, favorecendo o mesomorfismo nemático. O arranjo das moléculas na mesofase nemática pode ser representado como mostrado na Figura 22.



**Figura 22 – Arranjo das moléculas na mesofase nemática**

As Figuras 23 e 24 representam, respectivamente, microfotografias características da transição isotrópico para a mesofase nemática, com a formação de “drops” (gotas), para o composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-hexadeciloxianilina, na temperatura de 125,2 °C, e a mesofase nemática do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)benzilideno-4-octiloxianilina, com textura do tipo “schlieren”, na temperatura de 151,4 °C.

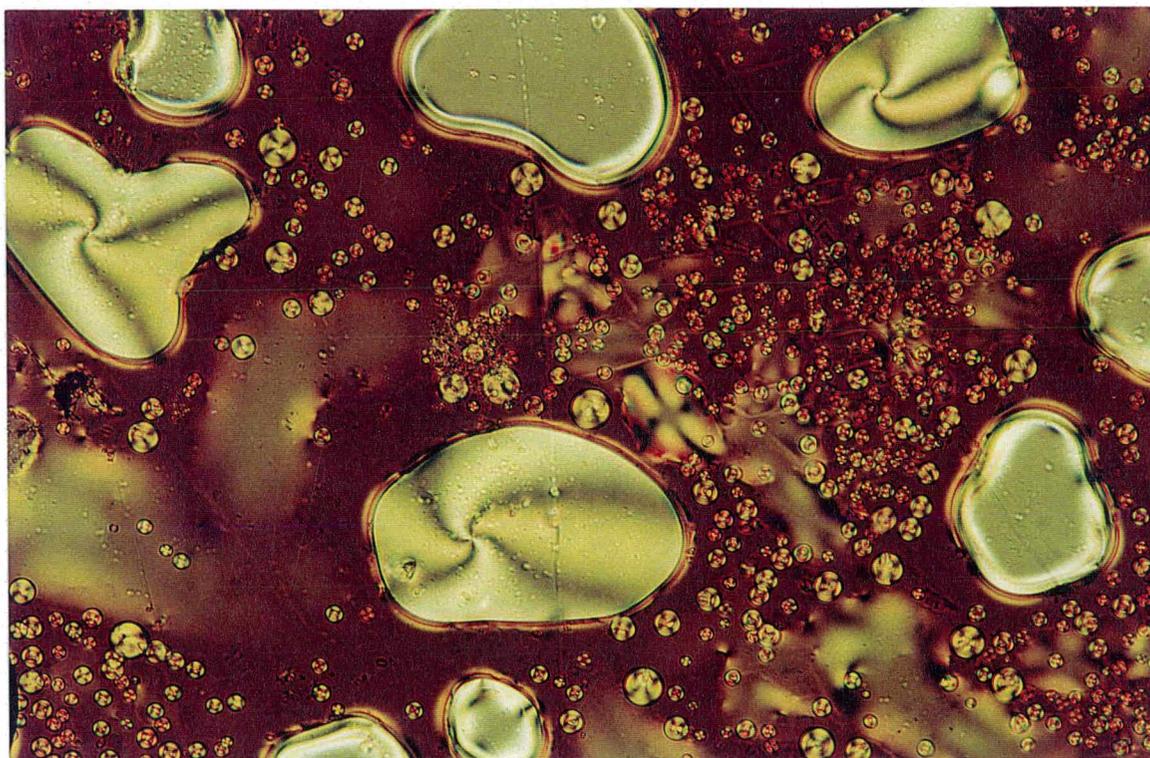


Figura 23 – Transição isotrópico-nemático do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-hexadeciloxianilina, na temperatura de 125,2 °C. Aumento de 33x

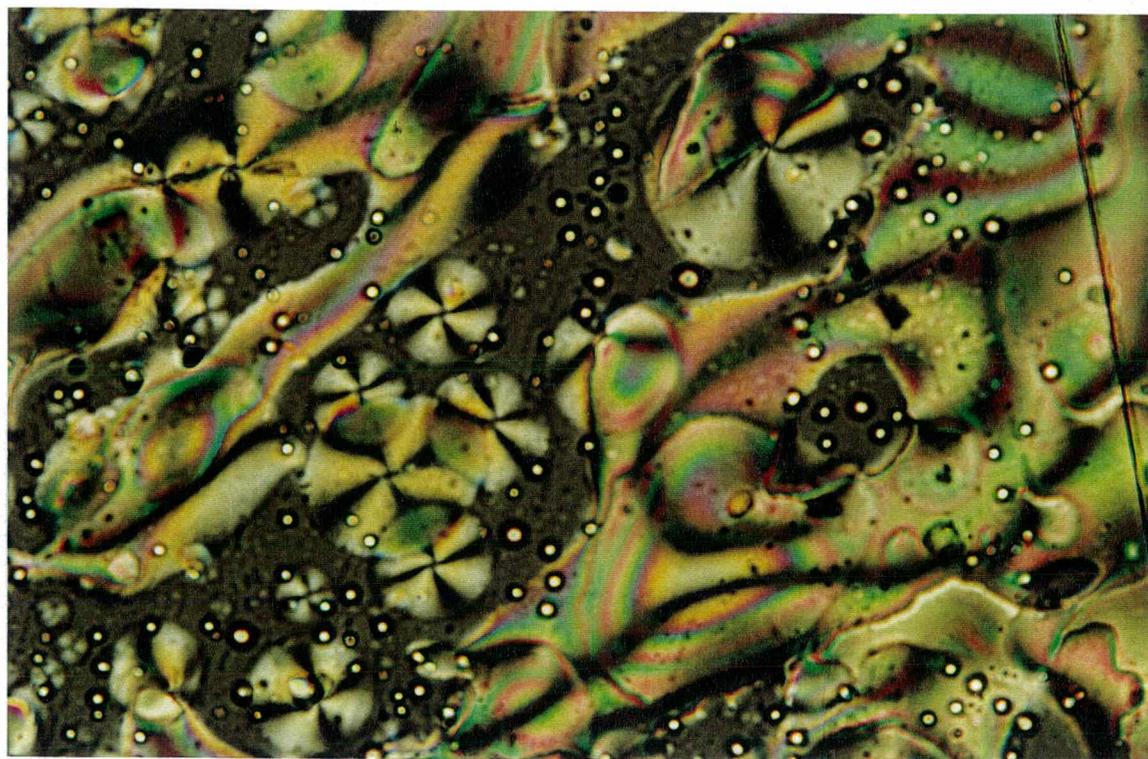
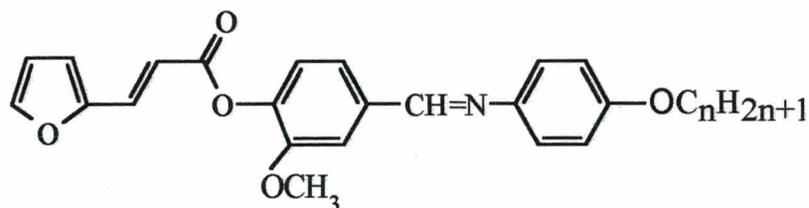


Figura 24 – Mesofase nemática "schlieren" do composto 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-octiloxianilina, na temperatura de 151,4 °C. Aumento de 33x

### 2.2.5 – Propriedades mesogênicas da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metóxi-benzilideno-4-n-alcoxianilinas – (Série II)



A Tabela 4 mostra as temperaturas de transição de fase referentes a esta série, que apresenta um substituinte lateral, o grupo metoxi, no anel central.

**Tabela 4 – Temperaturas de transição de fase (°C) para os compostos da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-n-alcoxianilinas.**

n	K	S <sub>A</sub>	N	I	ΔT	Rend(%)	
4	.	98,8	-	(68,5)	.	30,3	43
6	.	91,8	-	97,4	.	5,6	45
8	.	65,5	-	90,2	.	24,7	60
10	.	76,3	-	85,2	.	8,9	52
12	.	94,3	-	98,5	.	4,2	42
14	.	87,5	(81,4)	88,7	.	7,3	64
16	.	62,2	88,4	91,0	.	28,8	67

onde:

n = número de átomos de carbono na cadeia alcoxi;

K = Cristal

N = Nemático

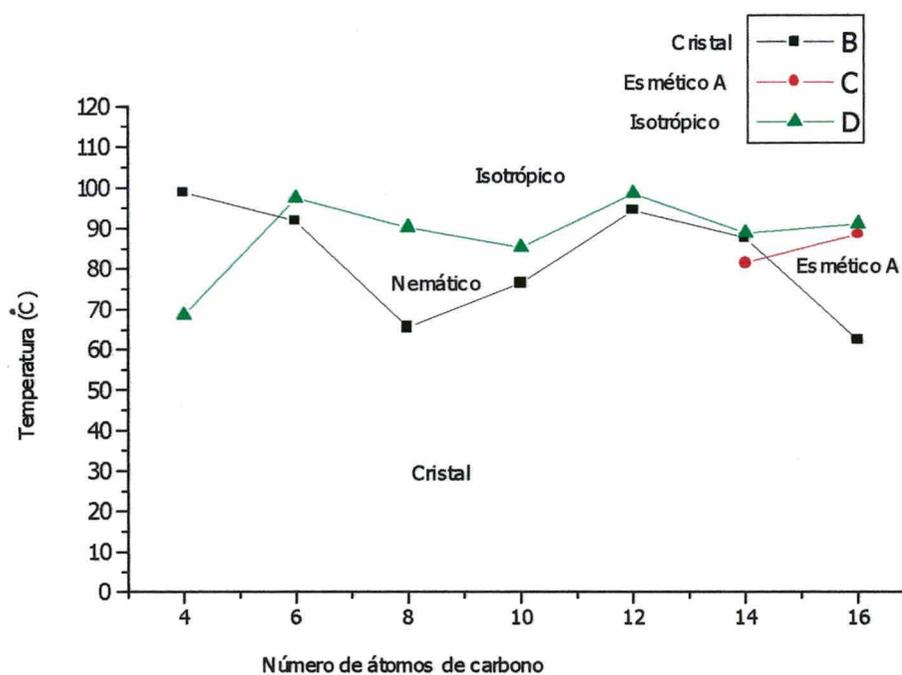
I = Isotrópico

S<sub>A</sub> = Esmético A

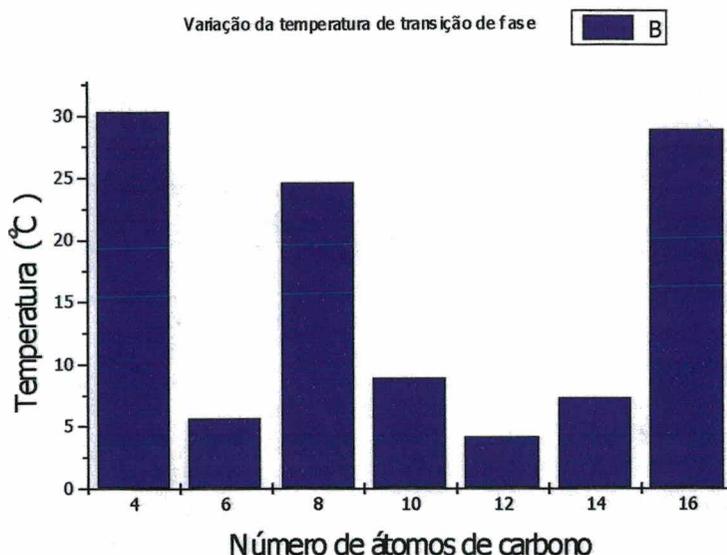
ΔT = Variação da temperatura de transição de fase

( ) = Temperaturas de transição monotrópicas

As figuras 25 e 26 representam, respectivamente, a dependência das temperaturas de transição de fase e a variação das temperaturas de transição de fase ( $\Delta T$ ) em função do número de átomos de carbono ( $n$ ) da cadeia alcoxi.



**Figura 25 -** Temperaturas de transição de fase (°C) em função do número de átomos de carbono ( $n$ ) para os compostos da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4- $n$ -alcoxianilinas.



**Figura 26 – Variação das temperaturas de transição de fase (°C) em função do número de átomos de carbono (n) na cadeia alcoxi da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-n-alcóxianilinas.**

Os pontos de fusão mostram uma tendência decrescente, no início de 98,8 °C para  $n=4$ , passando por um mínimo em 65,5 °C para  $n=8$  e voltando a aumentar para os homólogos  $n=10$  e 12. Para os homólogos  $n=14$  e 16 as temperaturas de fusão voltam a diminuir.

Para as temperaturas de transição nemático-isotrópico (N-I) observa-se um comportamento levemente ascendente.

A série apresenta mesofases nemáticas enantiotrópicas, com exceção do homólogo  $n=4$ , que é monotrópico. Os homólogos  $n=14$  e 16 apresentam um dimorfismo. O homólogo  $n=14$  apresenta as mesofases nemática enantiotrópica e  $S_A$  monotrópica, enquanto para  $n=16$  as mesofases nemática e  $S_A$  são enantiotrópicas.

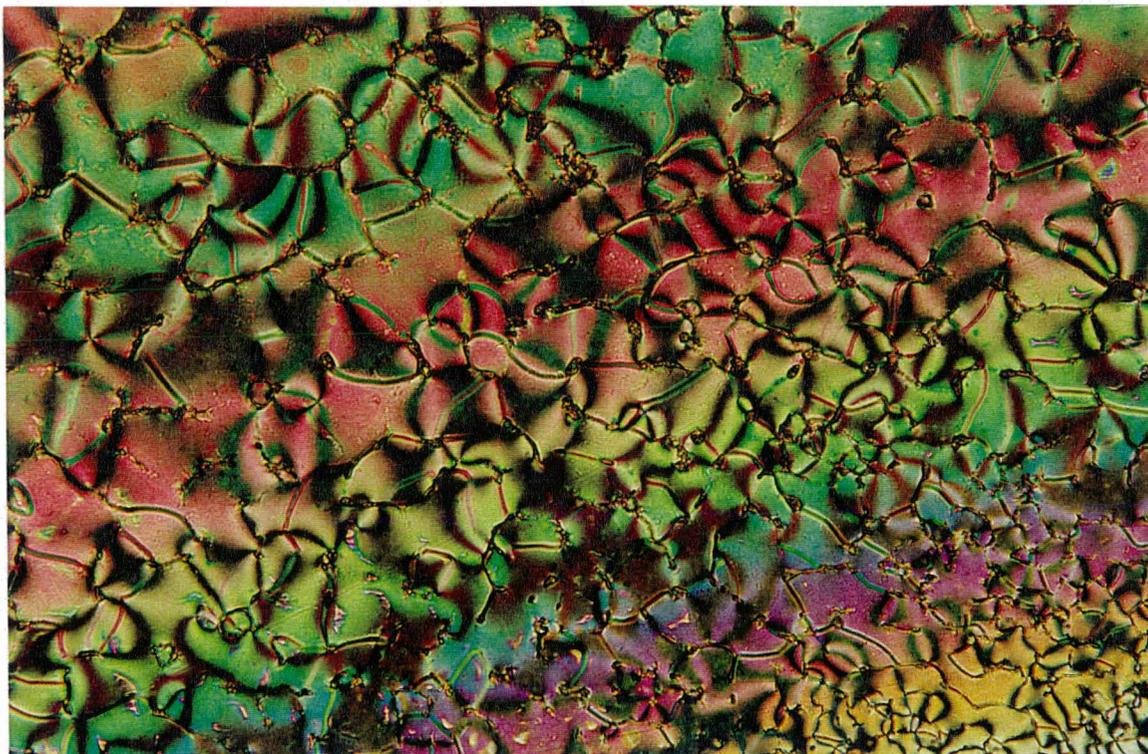
A anisotropia geométrica adequada (razão entre comprimento e largura da molécula) destaca-se como uma questão importante. A extensão da molécula de  $n=4$  para  $n=6$  eleva a temperatura de transição nemática-isotrópica (N-I), e também de  $n=14$  para  $n=16$  eleva a temperatura de transição  $S_A-N$ , isto é, aumenta a estabilidade térmica da

mesofase nemática e esmética A a partir de uma fase monotrópica para uma fase enantiotrópica. Contudo, existe uma desestabilização da fase nemática quando comparada com os compostos da série I, que não apresentam o substituinte lateral metoxi. O abaixamento das temperaturas de transição de fase deve ser atribuído ao efeito do grupo lateral metoxi, que aumenta a largura da molécula e diminui as forças atrativas de Van der Waals, que são responsáveis pelo alinhamento paralelo das moléculas na fase nemática. Isto reduz o intervalo de temperatura da fase nemática e pode até provocar o desaparecimento da fase esmética<sup>40</sup>.

Com o aumento da cadeia alquílica, os momentos dipolares paralelos ao eixo molecular vão enfraquecendo e os transversais começam a se sobressair, favorecendo a formação da mesofase esmética A.

Na Figura 26, onde se mostra a variação da temperatura de transição de fase ( $\Delta T$ ) em função do número de átomos de carbono na cadeia alcoxi, constatou-se que o composto com  $n=4$  apresenta um valor na variação de temperatura de transição de  $30,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , caindo acentuadamente para  $5,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  quando  $n=6$ , voltando a subir quando  $n=8$  para  $24,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , caindo novamente seus valores na variação da temperatura de transição quando  $n=10,12$  e  $14$ , sendo que o menor valor atingido nesta série é de  $4,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quando  $n=12$  e aumentando novamente para  $28,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  quando  $n=16$ .

As texturas das mesofases nemática e  $S_A$  observadas no microscópio óptico de luz polarizada e comparadas com a literatura<sup>37</sup> são do tipo “schlieren” e focal-cônica, Figuras 27 e 28, respectivamente.



**Figura 27** – Mesofase nemática do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-deciloanilina, na temperatura de 68,2 °C. Aumento de 33x



**Figura 28** – Mesofase esmética A focal-cônica do composto 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-hexadeciloanilina, na temperatura de 79,9 °C. Aumento de 33x

## CAPÍTULO III

### 3.0 – PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 – INSTRUMENTAÇÃO

As temperaturas de transição, os pontos de fusão e propriedades mesogênicas dos compostos sintetizados foram determinadas utilizando-se um microscópio de luz polarizada Leitz Ortholux acoplado a um forno de temperatura controlável (Mettler FP – 80).

Os espectros no infravermelho foram feitos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 16 PCFT - IR.

As análises espectroscópicas de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram realizadas em espectrômetros Brücker AC 200 MHz e 50 MHz, respectivamente. Todos os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) são dados em partes por milhão (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS), como padrão de referência interna.

As análises elementares foram realizadas em um analisador de C, H, N, S – O Carlo Erba – EA 1110.

As análises espectrométricas de massa foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu CGMS – QP – 2000-A.

As temperaturas de transição de fase dos compostos foram confirmadas utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura, Detector tipo Shimadzu DSC-50 tendo o nitrogênio como gás inerte.

#### 3.2 – REAGENTES

Os reagentes utilizados são de pureza analítica e de procedência Merck, Aldrich Chemical Company, Vetec–Química Fina Ltda., Carlo Erba Reagenti, Biotec Reagentes Analíticos e Grupo Química.

Os solventes e reagentes necessários para a realização das sínteses foram purificados de acordo com métodos tradicionais descritos na literatura<sup>32</sup>.

A piridina foi seca com hidróxido de potássio e após destilada.

O 2-furaldeído (furfural) foi redestilado

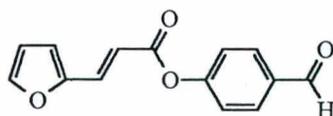
### 3.3 - SÍNTESE DA SÉRIE HOMÓLOGA 4-(2-FURILACRILÓILOXI) BENZILIDENO-4-*n*-ALCOXIANILINAS (9) - SÉRIE I

#### 3.3.1 - Preparação do ácido 2-furilacrílico (5)<sup>32</sup>

Em um balão de fundo redondo de 25 mL acoplado com um condensador para refluxo, foram misturados 1 g (10 mmol) de furfural, com 1,04g (10 mmol) de ácido malônico e 0,4 mL (0,5 mmol) de piridina seca. Aqueceu-se a mistura sob refluxo por 2 horas, esfriou-se a mistura reacional e diluiu-se com aproximadamente 5 mL de água. Dissolveu-se o produto pela adição de 5 mL de hidróxido de amônio concentrado, filtrou-se a solução e lavou-se o papel filtro com um pouco de água. Adicionou-se ácido clorídrico diluído (1:1), com agitação, ao filtrado até pH próximo de 1,0 e esfriou-se em banho de gelo durante uma hora. Filtrou-se o ácido furilacrílico e lavou-se com um pouco de água gelada. Recristalizou-se em cicloexano, fornecendo 0,93g (Rend. 65%). O Produto apresentou um ponto de fusão de 139,8 –141,1 °C (lit.<sup>35</sup> = 141 °C).

Os dados espectrais (IV e RMN <sup>1</sup>H) estão em concordância com os da literatura<sup>33,34</sup>.

#### 3.3.2 – Preparação do 4-(2-furilacriloiloxi) benzaldeído (6)<sup>9</sup>



Em um balão de 25 mL de fundo redondo, acoplado com condensador de refluxo e provido na parte superior com tubo contendo cloreto de cálcio anidro, adicionou-se 0,153g (1 mmol) de ácido 2-furilacrílico e aproximadamente 5 mL (6,8 mmol) de cloreto de

tionila. A mistura foi refluxada por 3 horas e o excesso de  $\text{SOCl}_2$  foi removido por destilação. O produto resultante foi utilizado sem purificação.

A uma mistura de 4-hidroxibenzaldeído (0,122 g, 1 mmol) em piridina (10 mL) sob agitação, foi adicionado gota a gota o cloreto do ácido furilacrílico. A mistura reacional foi agitada por 24 horas e logo em seguida aquecida a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. A mistura foi esfriada e vertida sobre água e gelo e o sólido resultante foi coletado por sucção.

A recristalização do produto foi em água/etanol (1:1) e rendeu  $m = 0,195\text{g}$  (Rend. 73%) com ponto de fusão de  $109,1 - 113,9\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### Dados Espectrais:

- **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{máx}}$ :** 3074( $\nu_{\text{C-H}}$ ) e 3048( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 2714( $\nu_{\text{C-H}}$ ) (aldeído); 1740[( $\nu_{\text{C=O}}$ ) (éster)]; 1698[( $\nu_{\text{C=O}}$ ) (aldeído)]; 1636( $\nu_{\text{CH=CH}}$ ).
- **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 10,00 (s, 1H); 7,94, (d, 2H,  $J = 8,6\text{ Hz}$ ); 7,63 (d, 1H,  $J = 15,7\text{ Hz}$ ); 7,55 (d, 1H,  $J = 1,3\text{ Hz}$ ); 7,35 (d, 2H,  $J = 8,6\text{ Hz}$ ); 6,72 (d, 1H,  $J = 3,4\text{ Hz}$ ); 6,52 (dd, 1H,  $J = 1,3$  e  $3,4\text{ Hz}$ ); 6,49 (d, 1H,  $J = 15,7\text{ Hz}$ ).
- **$^{13}\text{C}$  – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):** 191,71; 165,41; 156,22; 151,15; 146,24; 134,05; 134,05; 131,88; 123,06; 117,08; 114,55; e 113,31.

**3.3.3 - Preparação da p-hidroxiacetanilida (14)<sup>43</sup>:** A uma suspensão em agitação de acetato de sódio anidro pulverizado (0,33 g, 4 mmol) em ácido acético glacial, (1,3 mL, 20 mmol) foi adicionado 4-aminofenol (1,50 g, 13 mmol) e em seguida anidrido acético (1,3 mL, 13 mmol) em pequenas porções. Após 10 minutos, água (20 mL) foi adicionada e a mistura resfriada em banho de água – gelo. O sólido formado foi coletado por sucção e lavado com água gelada (2 x 10 mL). Recristalização do produto em acetato de etila e tetracloreto de carbono (1:1) à quente, rendeu 1,45 g, (70%). O produto apresentou um ponto de fusão de  $169,9 - 171,9\text{ }^\circ\text{C}$  (lit.<sup>35</sup>  $169 - 172\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**3.3.4 – Preparação das 4-n-alcoxiacetanilidas (15)<sup>44</sup>:** A uma suspensão em agitação de p-hidroxiacetanilida (14), (0,405g, 2 mmol), carbonato de potássio (0,276 g, 2 mmol) em acetona (10 mL) foi adicionado lentamente 1-bromooctano (0,35 mL, 2 mmol). Após a

**3.3.3 - Preparação da p-hidroxiacetanilida (14)**<sup>43</sup>: A uma suspensão em agitação de acetato de sódio anidro pulverizado (0,33 g, 4 mmol) em ácido acético glacial, (1,3 mL, 20 mmol) foi adicionado 4-aminofenol (1,50 g, 13 mmol) e em seguida anidrido acético (1,3 mL, 13 mmol) em pequenas porções. Após 10 minutos, água (20 mL) foi adicionada e a mistura resfriada em banho de água – gelo. O sólido formado foi coletado por sucção e lavado com água gelada (2 x 10 mL). Recristalização do produto em acetato de etila e tetracloreto de carbono (1:1) à quente, rendeu 1,45 g, (70%). O produto apresentou um ponto de fusão de 169,9 – 171,9 °C (lit.<sup>35</sup> 169 – 172 °C).

**3.3.4 – Preparação das 4-n-alcoxiacetanilidas (15)**<sup>44</sup>: A uma suspensão em agitação de p-hidroxiacetanilida (14), (0,405g, 2 mmol), carbonato de potássio (0,276 g, 2 mmol) em acetona (10 mL) foi adicionado lentamente 1-bromooctano (0,35 mL, 2 mmol). Após a adição a mistura foi refluxada por 36 horas, resfriada e o sólido formado foi filtrado por sucção e o filtrado foi evaporado no evaporador rotatório.

O sólido resultante foi recristalizado em água e etanol (1:1) a quente. Para os demais homólogos os procedimentos realizados foram os mesmos descritos acima. Os ponto de fusão e rendimentos estão na Tabela 5.

**Tabela 5 – Propriedades Físicas das 4-n-alcoxiacetanilidas (15)**

<b>R</b>	<b>Pf (°C)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (15 a)	106,4 – 107,5	68
-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (15b)	106,3 – 107,0	81
-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (15c)	98,7 – 99,7	79
-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (15d)	88,2 – 89,1	83
-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (15e)	93,1 – 94,2	64
-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (15f)	97,4 – 98,8	68
-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (15g)	98,4 – 99,1	82

**Dados Espectrais:** Para o homólogo 4-n-dodeciloxiacetanilida (15e)

- **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{máx}}$ :** 3322( $\nu_{\text{N-H}}$ ); 2922( $\nu_{\text{C-H}}$ ) e 2848( $\nu_{\text{C-H}}$ ) 1660( $\nu_{\text{C=O}}$  (amida); 1550( $\nu_{\text{C=C}}$  (anel)) e 1510( $\nu_{\text{C=C}}$  (anel)); 1238( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ).
- **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 7,80 (s, 1H); 7,36 (d, 1H,  $J = 8,9$  Hz); 6,80 (d, 1H,  $J = 8,9$  Hz); 3,90 (t, 2H,  $J = 6,5$  Hz); 2,10 (s, 3H); 1,75 (quinteto, 2H;  $J = 7,0$  Hz); 1,26 (m, 18 H); 0,88 (t, 3 H,  $J = 6,7$  Hz).

Observação: Para os demais homólogos desta série, os dados espectrais encontrados estão de acordo com os da literatura<sup>36</sup>.

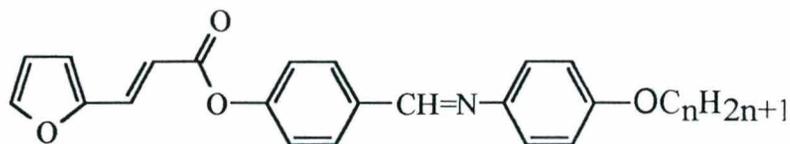
**3.3.5 – Método de preparação das 4-*n*-alcoxianilinas (8)<sup>44</sup>:** Uma suspensão sob agitação de 4-*n*-octiloxiacetanilida (1,25 g, 4,8 mmol) em água (2,3 mL) e ácido clorídrico concentrado (1,4 mL) foi aquecida a 95 °C por 15 horas. A solução resultante foi resfriada e basificada com solução aquosa de hidróxido de sódio 50% até pH = 10.

A solução foi extraída com éter etílico (3 x 50 mL) e a fase orgânica lavada com água (2 x 500 mL), seca em sulfato de sódio anidro e filtrada. O solvente foi removido no evaporador rotatório e o sólido resultante foi recristalizado em água-etanol (1:1) à quente. Exceção para  $n=4$  (óleo). Para os demais homólogos os procedimentos realizados foram os mesmos descritos acima. Os pontos de fusão e rendimentos estão na Tabela 6.

**Tabela 6 - Propriedades físicas das 4-*n*-alcoxianilinas (8)**

<b>R</b>	<b>Pf (°C)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (8a)	Óleo	50
-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (8b)	42,5 - 43,0	58
-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (8c)	34,9 - 36,7	51
-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (8d)	44,5 - 48,0	43
-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (8e)	49,3 - 50,3	39
-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (8f)	52,7 - 54,3	65
-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (8g)	62,1 - 64,4	35

### 3.3.6 - Síntese da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-*n*-alcoxianilinas (9)<sup>8</sup>



A uma solução de 4-(2-furilacrilóiloxi) benzaldeído (6) (0,040 g, 0,16 mmol) em etanol (10 mL) sob agitação, foi adicionado 4-*n*-deciloxianilina (8d), (0,039 g, 0,16 mmol). Após a adição, a solução foi refluxada por uma hora, resfriada em banho de água-gelo e o sólido formado coletado por sucção. O produto foi recristalizado em etanol. Para os demais homólogos desta série os procedimentos realizados foram os mesmos descritos acima. (Ver rendimento e ponto de fusão na Tabela 3).

#### Dados espectrais:

##### Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-butiloxianilina:

- **IV (KBr, cm<sup>-1</sup>)**  $\nu_{\text{máx}}$ : 2956( $\nu_{\text{C-H}}$ ) e 2866( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1730( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1632( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1506( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1268( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ).
- **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)**: 8,45 (s, 1H); 7,94 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,63 (d, 1H, J = 15,7 Hz); 7,55 (d, 1H, J = 1,3 Hz); 7,35 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,22 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,92 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,72 (d, 1H, J = 3,4 Hz); 6,52 (t, 1H, J = 3,4 Hz); 6,49 (d, 1H, J = 15,7 Hz); 3,96 (t, 2H, J = 6,5 Hz); 1,77 (quinteto, 2H, J = 7,0 Hz); 1,10 a 1,60 (m, 2 H) e 0,97 (t, 3 H, J = 7,2 Hz).
- **<sup>13</sup>C – RMN (CDCl<sub>3</sub>)**: 165,01; 157,89; 156,86; 152,85; 150,62; 145,29; 144,48; 134,02; 132,86; 131,10; 129,61; 122,10; 121,96; 116,32; 115,87; 115,59; 114,93; 114,43; 112,47; 67,89; 31,29; 19,18; 13,79.
- **Análise elementar (C, H, N) C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>**, calculada: C, 74,03%; H, 5,91%; N, 3,59%, encontrada: C, 73,99%; H, 5,97%; N, 3,68%

- **Espectrometria de massa:**  $m/z(\%)$  121 (100), 389 ( $M^+$ )

**Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-hexiloxianilina:**

- **IV (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{\max}$ :** 2936( $\nu_{C-H}$ ) e 2864( $\nu_{C-H}$ ); 1730( $\nu_{C=O}$ ); 1632( $\nu_{C=N}$ ); 1506( $\nu_{C=C}$ ); 1242( $\nu_{C-O-C}$ ).
- **RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):** 8,46 (s, 1H); 7,94 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 7,63 (d, 1H,  $J = 15,7$  Hz); 7,55 (d, 1H,  $J = 1,3$  Hz); 7,35 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 7,22 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz); 6,92 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz); 6,72 (d, 1H,  $J = 3,4$  Hz); 6,52 (t, 1H,  $J = 3,4$  Hz); 6,49 (d, 1H,  $J = 15,7$  Hz); 3,96 (t, 2H,  $J = 6,6$  Hz); 1,79 (quinteto, 2H,  $J = 7,0$  Hz); 1,10 a 1,60 (m, 4 H) e 0,91 (t, 3 H,  $J = 6,6$  Hz).
- **$^{13}C$  – RMN ( $CDCl_3$ ):** 165,10; 158,00; 156,96; 152,96; 150,73; 145,40; 144,58; 134,14; 133,38; 132,97; 131,21; 129,71; 122,21; 122,02; 115,97; 115,70; 115,03; 114,54; 114,06; 112,58; 68,32; 31,64; 29,31; 25,76; 26; 22,64 e 14,07.
- **Análise elementar (C, H, N)  $C_{26}H_{27}NO_4$ ,** calculada: C, 74,82%; H, 6,47%; N, 3,35%, encontrada: C, 74,92%; H, 6,54%; N, 3,48%
- **Espectrometria de massa:**  $m/z(\%)$  121 (100), 417 ( $M^+$ )

**Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-octiloxianilina:**

- **IV (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{\max}$ :** 2922( $\nu_{C-H}$ ) e 2852( $\nu_{C-H}$ ); 1728( $\nu_{C=O}$ ); 1640( $\nu_{C=N}$ ); 1508( $\nu_{C=C}$ ); 1248( $\nu_{C-O-C}$ ).
- **RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):** 8,47 (s, 1H); 7,94 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 7,63 (d, 1H,  $J = 15,7$  Hz); 7,55 (d, 1H,  $J = 1,3$  Hz); 7,35 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 7,22 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz); 6,92 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz); 6,72 (d, 1H,  $J = 3,4$  Hz); 6,52 (t, 1H,  $J = 3,4$  Hz); 6,49 (d, 1H,  $J = 15,7$  Hz); 3,97 (t, 2H,  $J = 6,5$  Hz); 1,79 (quinteto, 2H,  $J = 6,8$  Hz); 1,10 a 1,60 (m, 10 H) e 0,89 (t, 3 H,  $J = 6,4$  Hz).
- **$^{13}C$  – RMN ( $CDCl_3$ ):** 165,15; 157,91; 157,04; 152,86; 150,65; 145,37; 144,47; 134,04; 132,97; 131,21; 129,69; 122,17; 122,00; 116,43; 116,00; 115,59; 114,94; 114,43; 112,55; 68,26; 31,81; 29,27; 26,05; 22,66 e 14,12.

- **Análise elementar** (C, H, N)  $C_{28}H_{31}NO_4$ , calculada: C, 75,50%; H, 6,96%; N, 3,14%, encontrada: C, 75,29%; H, 7,00%; N, 3,29%
- **Espectrometria de massa:** m/z(%) 121 (100), 445 ( $M^+$ )

**Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-deciloanilina:**

- **IV (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{máx}$ :** 2964( $\nu_{C-H}$ ) e 2850( $\nu_{C-H}$ ); 1728( $\nu_{C=O}$ ); 1624( $\nu_{C=N}$ ); 1508( $\nu_{C=C}$ ); 1252( $\nu_{C-O-C}$ ).
- **RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):** 8,46 (s, 1H); 7,94 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,63 (d, 1H, J = 15,7 Hz); 7,55 (d, 1H, J = 1,3 Hz); 7,35 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,22 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,92 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,72 (d, 1H, J = 3,4 Hz); 6,52 (t, 1H, J = 3,4 Hz); 6,49 (d, 1H, J = 15,7 Hz); 3,96 (t, 2H, J = 6,5 Hz); 1,79 (quinteto, 2H, J = 7,0 Hz); 1,10 a 1,60 (m, 14 H) e 0,88 (t, 3 H, J = 6,3 Hz).
- **$^{13}C$  – RMN ( $CDCl_3$ ):** 165,16; 157,93; 157,14; 152,89; 150,63; 145,38; 144,39; 133,96; 132,98; 131,22; 129,71; 122,39; 122,17; 122,01; 116,02; 114,96; 114,40; 112,55; 68,25; 31,88; 29,56; 29,30; 26,03; 22,67 e 14,12.
- **Análise elementar** (C, H, N)  $C_{30}H_{35}NO_4$ , calculada: C, 76,10%; H, 7,39%; N, 2,95%, encontrada: C, 75,03%; H, 7,36%; N, 3,09%
- **Espectrometria de massa:** m/z(%) 121 (100), 473 ( $M^+$ )

**Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-dodeciloanilina:**

- **IV (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{máx}$ :** 2954( $\nu_{C-H}$ ) e 2850( $\nu_{C-H}$ ); 1728( $\nu_{C=O}$ ); 1624( $\nu_{C=N}$ ); 1508( $\nu_{C=C}$ ); 1252( $\nu_{C-O-C}$ ).
- **RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):** 8,47 (s, 1H); 7,94 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,63 (d, 1H, J = 15,7 Hz); 7,55 (d, 1H, J = 1,3 Hz); 7,35 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 7,22 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,92 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,72 (d, 1H, J = 3,4 Hz); 6,52 (t, 1H, J = 3,4 Hz); 6,49 (d, 1H, J = 15,7 Hz); 3,97 (t, 2H, J = 6,5 Hz); 1,79 (quinteto, 2H, J = 6,7 Hz); 1,10 a 1,60 (m, 18 H) e 0,88 (t, 3 H, J = 6,5 Hz).

- $^{13}\text{C}$  – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 165,15; 158,01; 157,12; 152,97; 150,73; 145,39; 144,50; 134,05; 133,00; 131,23; 129,74; 122,20; 122,02; 116,32; 115,98; 115,05; 114,52; 114,05; 112,57 ; 68,34; 31,94; 29,37; 26,08; 22,71 e 14,13.
- **Análise elementar** (C, H, N)  $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{NO}_4$ , calculada: C, 76,64%; H, 7,78%; N, 2,79%, encontrada: C, 72,32%; H, 7,46%; N, 2,87%
- **Espectrometria de massa:**  $m/z(\%)$  121 (100), 501 ( $\text{M}^+$ )

**Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-tetradeciloxianilina:**

- **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{máx}}$ :** 2918( $\nu_{\text{C-H}}$ ) e 2848( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1728( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1624( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1508( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1252( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ).
- **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 8,46 (s, 1H); 7,94 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 7,63 (d, 1H,  $J = 15,7$  Hz); 7,55 (d, 1H,  $J = 1,3$  Hz); 7,35 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 7,22 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz); 6,92 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz); 6,72 (d, 1H,  $J = 3,4$  Hz); 6,52 (t, 1H,  $J = 3,4$  Hz); 6,49 (d, 1H,  $J = 15,7$  Hz); 3,96 (t, 2H,  $J = 6,5$  Hz); 1,78 (quinteto, 2H,  $J = 7,2$  Hz); 1,10 a 1,60 (m, 22 H) e 0,87 (t, 3 H,  $J = 6,6$  Hz).
- $^{13}\text{C}$  – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 165,14; 158,01; 157,14; 152,97; 150,72; 145,56; 145,38; 144,47; 134,02; 133,40; 132,99; 132,28; 131,22; 129,74; 122,38; 122,19; 122,02; 116,31; 115,96; 115,69; 115,04; 114,51; 114,04; 112,55; 68,33; 31,93; 29,67; 29,37; 26,06; 22,69 e 14,11.
- **Análise elementar** (C, H, N)  $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{NO}_4$ , calculada: C, 77,12%; H, 8,12%; N, 2,64%, encontrada: C, 75,31%; H, 8,06%; N, 2,77%
- **Espectrometria de massa:**  $m/z(\%)$  121 (100), 529 ( $\text{M}^+$ )

**Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi) benzilideno-4-hexadeciloxianilina:**

- **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{máx}}$ :** 2918( $\nu_{\text{C-H}}$ ) e 2848( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1728( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1624( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1508( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1252( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ).
- **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 8,46 (s, 1H); 7,94 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 7,63 (d, 1H,  $J = 15,7$  Hz); 7,55 (d, 1H,  $J = 1,3$  Hz); 7,35 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 7,22 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz);

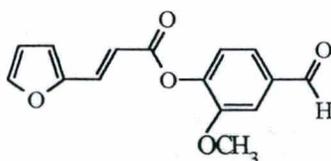
6,92 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 6,72 (d, 1H, J = 3,4 Hz); 6,52 (t, 1H, J = 3,4 Hz); ); 6,49 (d, 1H, J = 15,7 Hz); 3,96 (t, 2H, J = 6,5 Hz); 1,78 (quinteto, 2H, J = 7,3 Hz); 1,10 a 1,60 (m, 22 H) e 0,87 (t, 3 H, J = 6,6 Hz).

- $^{13}\text{C}$  – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 165,06; 157,92; 156,97; 152,87; 150,65; 145,31; 144,46; 134,00; 133,32; 132,90; 131,14; 129,65; 122,31; 122,15; 121,94; 116,56; 116,24; 115,88; 115,62; 114,96; 114,45; 113,98; 112,48; 68,26; 31,86; 29,62; 29,30; 26,00; 22,63 e 14,05.
- **Análise elementar** (C, H, N)  $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{NO}_4$ , calculada: C, 77,55%; H, 8,43%; N, 2,51%, encontrada: C, 76,93%; H, 8,53%; N, 2,09%
- **Espectrometria de massa:** m/z(%) 121 (100), 513 ( $\text{M}^+ - 44$ )

### 3.4 - SÍNTESE DA SÉRIE HOMÓLOGA 4-(2-FURILACRILÓILOXI)-3-METOXIBENZILIDENO-4-*n*-ALCOXIANILINA (10) - SÉRIE II

Para a obtenção desta série foram seguidas todas as etapas já descritas para a série I, sendo que a alteração ocorrida foi para a síntese do 3-metoxi-2-furanoacrilato benzaldeído (7).

#### 3.4.1 – Preparação do 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzaldeído (7)



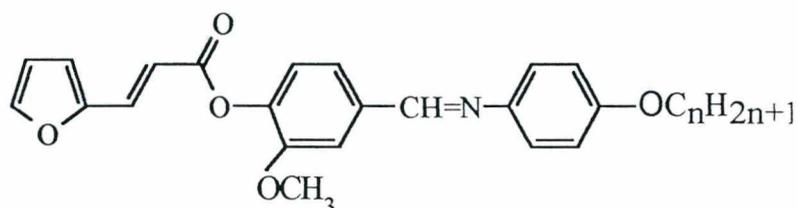
Em um balão de 25 mL de fundo redondo, acoplado com condensador de refluxo e provido na parte superior com tubo contendo cloreto de cálcio anidro, adicionou-se 2,03 g (14 mmol) de ácido 2-furilacrílico e aproximadamente 15 mL (0,2 mol) de cloreto de tionila. A mistura foi refluxada por 3 horas e o excesso de  $\text{SOCl}_2$  foi removido por destilação. O resíduo resultante foi utilizado sem purificação.

A uma mistura de 4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído (Vanilina), (2,23 g, 14 mmol) em piridina (15 mL) sob agitação, foi adicionado gota a gota o cloreto do ácido furilacrílico. A mistura reacional foi agitada por 24 horas e logo em seguida aquecida a 50 °C por 30 minutos. A mistura foi esfriada e vertida sobre água e gelo e o sólido resultante foi coletado por sucção. A recristalização do produto foi em água/etanol (1:1) e rendeu  $m = 2,59\text{g}$ , (65%) com ponto de fusão de 92,8 – 96,3 °C.

#### Dados Espectrais:

- **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{máx}}$ :** 2744[ $\nu_{\text{C-H}}$  (aldeído)]; 1726[ $\nu_{\text{C=O}}$  (éster)]; 1688[ $\nu_{\text{C=O}}$  (aldeído)]; 163( $\nu_{\text{CH=CH}}$ ).
- **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 9,95 (s, 1H); 7,62 (d, 1H,  $J = 15,6$  Hz); 7,53 (d, 1H,  $J = 1,6$  Hz); 7,50 (d, 1H,  $J = 8,5$  Hz); 7,48 (s, 1H); 7,28 (d, 1H, 8,5 Hz); 6,71 (d, 1H,  $J = 3,4$  Hz); 6,52 (d, 1H,  $J = 15,6$  Hz); 6,51 (dd, 1H,  $J = 1,6$  e 3,4 Hz) e 3,90 (s, 3H).
- **$^{13}\text{C}$  – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):** 191,82; 165,05; 152,73; 151,24; 146,11; 145,69; 135,72; 133,95; 125,47; 124,18; 116,80; 114,38 ; 113,22; 111,37 e 56,73.

### 3.4.2 - Síntese da série homóloga 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-*n*-alcoxianilinas (10) <sup>8</sup>



Em um balão de fundo redondo de 50 mL acoplado com condensador de refluxo, adicionou-se (0,123g, 0,4 mmol) de 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxi benzaldeído (7) e 10 mL de etanol. Após todo o éster ter solubilizado adicionou-se (0,1g, 0,4 mmol) de 4-*n*-octiloxianilina (8c) e gotas (3 a 4) de ácido acético glacial. Aqueceu-se em banho de óleo por uma hora sob refluxo suave e deixou-se esfriar à temperatura ambiente. Colocou-se em banho de gelo formando um fino pó marrom. O produto foi recristalizado em etanol. Para os demais homólogos desta série os procedimentos realizados foram os mesmos descritos acima. (Ver rendimento e ponto de fusão na Tabela 4).

#### Dados espectrais:

Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-butiloxianilina.

- IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{máx}}$ : 2956<sub>(\text{VC-H})</sub> e 2930<sub>(\text{VC-H})</sub>; 1726<sub>(\text{VC=O})</sub>; 1636<sub>(\text{VC=N})</sub>; 1504<sub>(\text{VC=C})</sub>; 1130<sub>(\text{VC-O-C})</sub>.
- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 8,43 (s, 1H); 7,67 (d, 1H, J = 1,5 Hz); 7,63 (d, 1H, J = 16,0 Hz); 7,53 (s, 1H); 7,30 (dd, 1H, J = 1,5 Hz e 8,1 Hz); 7,18 (d, 1H, J = 8,7 Hz); 7,14 (d, 1H, 8,1 Hz); 6,87 (d, 1H, J = 8,7 Hz); 6,64 (d, 1H, J = 3,4 Hz); 6,50 (d, 1H, J = 16,0 Hz); 6,45 (d, J = 3,4 Hz); 3,97 (t, 2H, J = 6,4 Hz); 3,91 (s, 3H); 1,20 – 1,90 (m, 4H) e 0,96, (t, 3H, J = 6,2 Hz).

- $^{13}\text{C}$  – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 164,76; 157,96; 157,31; 151,79; 150,80; 145,28; 144,54; 142,30; 135,39; 132,93; 123,06; 122,82; 122,19; 115,73; 115,02; 114,33; 112,49; 110,43; 67,98; 56,09; 31,38; 19 e 13,88.
- **Análise elementar** (C, H, N)  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ , calculada: C, 71,59%; H, 5,96%; N, 3,34%, encontrada: C, 70,03%; H, 5,86%; N, 3,41%
- **Espectrometria de massa:** m/z(%) 121 (100), 419 ( $\text{M}^+$ )

**Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-hexiloxianilina.**

- **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{máx}}$ :** 2930( $\nu_{\text{C-H}}$ ) e 2864( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1730( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1636( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1506( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1132( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ).
- **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 8,46 (s, 1H); 7,67 (d, 1H, J = 1,5 Hz); 7,63 (d, 1H, J = 16,0 Hz); 7,53 (s, 1H); 7,30 (dd, 1H, J = 1,5 Hz e 8,1 Hz); 7,18 (d, 1H, J = 8,7 Hz); 7,14 (d, 1H, 8,1 Hz); 6,87 (d, 1H, J = 87 Hz); 6,64 (d, 1H, J = 3,4 Hz); 6,50 (d, 1H, J = 16,0 Hz); 6,45 (d, J = 3,4 Hz); 3,97 (t, 2H, J = 6,4 Hz); 3,92 (s, 3H); 1,20 – 1,90 (m, 8H) e 0,91, (t, 3H, J = 6,2 Hz).
- $^{13}\text{C}$  – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 164,74; 157,92; 157,30; 151,75; 150,78; 145,24; 144,51; 142,26; 135,36; 132,90; 123,02; 122,79; 122,14; 115,69; 114,98; 114,30; 112,45; 110,37; 68,28; 56,07; 31,57; 29,25, 25,71,22,57 e 14,00.
- **Análise elementar** (C, H, N)  $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_5$ , calculada: C, 72,48%; H, 6,48%; N, 3,13%, encontrada: C, 69,73%; H, 6,28%; N, 3,16%
- **Espectrometria de massa:** m/z(%) 121 (100), 447 ( $\text{M}^+$ )

**Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-octiloxianilina.**

- **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{máx}}$ :** 2922( $\nu_{\text{C-H}}$ ) e 2852( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1730( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1634( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1506( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1124( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ).
- **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 8,42 (s, 1H); 7,67 (d, 1H, J = 1,5 Hz); 7,63 (d, 1H, J = 16,0 Hz); 7,53 (s, 1H); 7,30 (dd, 1H, J = 1,5 Hz e 8,1 Hz); 7,18 (d, 1H, J = 8,7 Hz); 7,14 (d, 1H, 8,1 Hz); 6,87 (d, 1H, J = 87 Hz); 6,64 (d, 1H, J = 3,4 Hz); 6,50 (d, 1H, J =

16,0 Hz); 6,45 (d, J = 3,4 Hz); 3,95 (t, 2H, J = 6,4 Hz); 3,90 (s, 3H); 1,20 – 1,90 (m, 12H) e 0,90, (t, 3H, J = 5,9 Hz).

- $^{13}\text{C}$  – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 164,73; 157,94; 157,27; 151,76; 150,77; 145,24; 144,49; 142,28; 135,36; 133,24; 132,89; 124,71; 123,52; 123,03; 122,79; 122,16; 116,46; 116,01; 115,69; 115,00; 114,30; 113,87; 112,46; 110,85; 110,41; 68,69; 68,28; 56,05; 31,80; 29,34; 29,30; 26,05; 22,64 e 14,08.
- **Análise elementar** (C, H, N)  $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{NO}_5$ , calculada: C, 73,26%; H, 6,94%; N, 2,94%, encontrada: C, 73,08%; H, 7,13%; N, 3,28%
- **Espectrometria de massa:** m/z(%) 121 (100), 475 ( $\text{M}^+$ )

**Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-deciloanilina.**

- **IV** ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{máx}}$ : 2922( $\nu_{\text{C-H}}$ ) e 2852( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1728( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1636( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1506( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1130( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ).
- **RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,43 (s, 1H); 7,67 (d, 1H, J = 1,5 Hz); 7,63 (d, 1H, J = 16,0 Hz); 7,53 (s, 1H); 7,30 (dd, 1H, J = 1,5 Hz e 8,1 Hz); 7,18 (d, 1H, J = 8,7 Hz); 7,14 (d, 1H, 8,1 Hz); 6,87 (d, 1H, J = 8,7 Hz); 6,64 (d, 1H, J = 3,4 Hz); 6,50 (d, 1H, J = 16,0 Hz); 6,45 (d, J = 3,4 Hz); 3,97 (t, 2H, J = 6,4 Hz); 3,91 (s, 3H); 1,20 – 1,90 (m, 16H) e 0,90, (t, 3H, J = 5,7 Hz).
- $^{13}\text{C}$  – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 164,73; 157,94; 157,27; 151,76; 150,79; 145,24; 144,51; 142,28; 135,36; 133,24; 132,89; 123,52; 123,02; 122,79; 122,15; 116,40; 115,98; 115,67; 115,00; 114,33; 112,45; 110,41; 68,29; 56,07; 31,87; 29,55; 29,39; 29,30; 26,04; 22,65 e 14,08.
- **Análise elementar** (C, H, N)  $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{NO}_5$ , calculada: C, 73,95%; H, 7,35%; N, 2,78%, encontrada: C, 73,92%; H, 7,41%; N, 2,95%
- **Espectrometria de massa:** m/z(%) 121 (100), 503 ( $\text{M}^+$ )

**Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-dodeciloxianilina.**

- **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{máx}}$ :** 2918( $\nu_{\text{C-H}}$ ) e 2850( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1726( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1636( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1504( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1128( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ).
- **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 8,43 (s, 1H); 7,67 (d, 1H, J = 1,5 Hz); 7,63 (d, 1H, J = 16,0 Hz); 7,53 (s, 1H); 7,30 (dd, 1H, J = 1,5 Hz e 8,1 Hz); 7,18 (d, 1H, J = 8,7 Hz); 7,14 (d, 1H, 8,1 Hz); 6,87 (d, 1H, J = 87 Hz); 6,64 (d, 1H, J = 3,4 Hz); 6,50 (d, 1H, J = 16,0 Hz); 6,45 (d, J = 3,4 Hz); 3,97 (t, 2H, J = 6,4 Hz); 3,91 (s, 3H); 1,20 – 1,90 (m, 20H) e 0,90, (t, 3H, J = 5,7 Hz).
- **$^{13}\text{C}$  – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):** 164,75; 157,87; 157,30; 151,69; 150,70; 145,23; 144,41; 142,18; 135,29; 132,90; 122,99; 122,80; 122,13; 115,74; 114,91; 114,19; 112,44; 110,23; 68,21; 56,03; 31,86; 29,57; 29,31; 26,00; 22,64 e 14,94.
- **Análise elementar (C, H, N)  $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{NO}_5$ ,** calculada: C, 74,57%; H, 7,72%; N, 2,63%, encontrada: C, 74,69%; H, 7,82%; N, 2,79%
- **Espectrometria de massa:** m/z(%) 121 (100), 531 ( $\text{M}^+$ )

**Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-tetradeciloxianilina.**

- **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{máx}}$ :** 2922( $\nu_{\text{C-H}}$ ) e 2850( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1724( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1634( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1506( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1128( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ).
- **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 8,43 (s, 1H); 7,67 (d, 1H, J = 1,5 Hz); 7,63 (d, 1H, J = 16,0 Hz); 7,53 (s, 1H); 7,30 (dd, 1H, J = 1,5 Hz e 8,1 Hz); 7,18 (d, 1H, J = 8,7 Hz); 7,14 (d, 1H, 8,1 Hz); 6,87 (d, 1H, J = 87 Hz); 6,64 (d, 1H, J = 3,4 Hz); 6,50 (d, 1H, J = 16,0 Hz); 6,45 (d, J = 3,4 Hz); 3,97 (t, 2H, J = 6,4 Hz); 3,90 (s, 3H); 1,20 – 1,90 (m, 24H) e 0,91, (t, 3H, J = 6,2 Hz).
- **$^{13}\text{C}$  – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):** 164,76; 157,97; 157,32; 151,80; 150,83; 145,26; 144,55; 142,32; 135,40; 132,92; 123,06; 122,83; 122,18; 115,70; 115,04; 114,37; 112,48; 110,45; 68,33; 56,11; 31,94; 29,68; 29,37; 26,08; 22,70; e 14,12.
- **Análise elementar (C, H, N)  $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{NO}_5$ ,** calculada: C, 75,13%; H, 8,05%; N, 2,50%, encontrada: C, 62,56%; H, 6,80%; N, 2,40%

- **Espectrometria de massa:**  $m/z(\%)$  121 (100), 530 ( $M^+ -29$ )

**Para o homólogo 4-(2-furilacrilóiloxi)-3-metoxibenzilideno-4-hexadeciloxianilina.**

- **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{máx}}$ :** 2918( $\nu_{\text{C-H}}$ ) e 2848( $\nu_{\text{C-H}}$ ); 1734( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1638( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1506( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1126( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ).
- **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):** 8,44 (s, 1H); 7,67 (d, 1H,  $J = 1,5$  Hz); 7,63 (d, 1H,  $J = 16,0$  Hz); 7,53 (s, 1H); 7,30 (dd, 1H,  $J = 1,5$  Hz e 8,1 Hz); 7,18 (d, 1H,  $J = 8,7$  Hz); 7,14 (d, 1H, 8,1 Hz); 6,87 (d, 1H,  $J = 8,7$  Hz); 6,64 (d, 1H,  $J = 3,4$  Hz); 6,50 (d, 1H,  $J = 16,0$  Hz); 6,45 (d,  $J = 3,4$  Hz); 3,92 (t, 2H,  $J = 6,5$  Hz); 3,92 (s, 3H); 1,20 – 1,90 (m, 28H) e 0,90, (t, 3H,  $J = 6,7$  Hz).
- **$^{13}\text{C}$  – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):** 164,73; 157,95; 157,29; 151,76; 150,79; 145,39; 145,24; 144,47; 142,29; 135,35; 132,89; 124,71; 123,52; 123,03; 122,79; 122,16; 116,00; 115,69; 115,00; 114,31; 113,86; 112,46; 110,85; 110,43; 68,29; 56,06; 31,90; 29,66; 29,34; 26,05; 22,67 e 14,09.
- **Análise elementar (C, H, N)  $\text{C}_{37}\text{H}_{49}\text{NO}_5$ ,** calculada: C, 76,63%; H, 8,34%; N, 2,38%, encontrada: C, 73,94%; H, 8,08%; N, 2,43%
- **Espectrometria de massa:**  $m/z(\%)$  121 (100), 544 ( $M^+ -43$ )

Observação: Os compostos obtidos nas séries I e II são novos, não relatados na literatura.

## CONCLUSÃO

As duas séries de compostos sintetizadas e estudadas neste trabalho, apresentaram propriedades de cristais líquidos termotrópicos do tipo nemático monotrópico e enantiotrópico e esmética "A", dependendo do número de átomos de carbono na cadeia alcoxi terminal.

Estas séries apresentaram diferentes faixas de estabilidade térmica, sendo que esta faixa é bem menor para a série homóloga contendo o grupo  $-OCH_3$  na porção alcóxibenzilidênica.

Todos os compostos finais e alguns intermediários foram caracterizados por métodos espectroscópicos no IV, RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$ , análise elementar e massa.

## BIBLIOGRAFIA

- 01 – MERLO, Aloir A. et ali. Cristais Líquidos Ferroelétricos – CLF. Uma Abordagem Sintética. Química Nova. 24, 354-362, 2001.
- 02 – DEMUS, D. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 165, 45-84, 1988.
- 03 – LUCKHURST, G. R., GRAY, G. W. The Molecular Physics of Liquid Crystals. New York: *Academic Press*, 1979.
- 04 – BEGNINI, Iêda M. Síntese de Cristais Líquidos Derivados de Feniltetrazol e Precursores Quirais Derivados do D-Manitol. Tese, Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.
- 05 – PRIESTLEY, E. B. Introduction to Liquid Crystal. Plenum, New York, 1979.
- 06 – VERTOGEN, G.; DE JEU, W. H. Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals. Springer – Verlag, Berlin, 1988.
- 07 – BUATIM, João. Determinação do calor de transição em mesofases de cristais líquidos liotrópicos. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.
- 08 – VALENTI, Veroni. Síntese e Caracterização de Cristais Líquidos Derivados do Tiofeno. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1991.
- 09 – GALLARDO, Hugo and FAVARIN, Ida Eunice. New mesogenic thiophene and furan derivatives. Liquid Crystals, Vol. 13, nº1, 115-125, 1993.
- 10 – BASCUÑAN, Jaime Nolasco Rodrigues. Síntese e Caracterização de Novos Cristais Líquidos Termotrópicos. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.
- 11 – CHANDRASEKHAR, S. Liquid Crystals. *Cambridge University Press*, 1992.
- 12 – KELKER, H. and HATZ, R. Handbook of Liquid Crystals. Verlag Chemie, Florida, 1980.
- 13 – BLINOV, Lev Mikhaylovich. Eletro-Optical and Magneto-optical properties of Liquid Crystals. John Wiley, New York, 1983.
- 14 – TINH, N. H., DESTRADE, C. Enantiotropic Tetramorphism  $NS_A NS_A$  in the series of 4-Cyanobenzoyloxy-4'-Alkyl (or alcoxy) Benzoyloxy-p-Phenileno. *Nouveau Journal de Chimie*, 5, n.5/6, p.337-342, 1981.

- 15 – LEI, Lin. Bowlic Liquid crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 146, 41-54, 1987.
- 16 – LEUNG, K. M., LEI, Lin. Phase transition of bowlic liquid crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 146, 71-76, 1987.
- 17 – GRAY, G. W. Molecular Structure and The Properties of Liquid Crystals. New York, Academic Press, 1962.
- 18 – DEMUS, D. Liquid Crystals. Vol. 5, nº1, 75-110, 1989.
- 19 – WESSFLOG, W., and DEMUS, D. Liquid Crystals. 3, 275, 1988.
- 20 – OHTA, Z. et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 140, 3137, 1986.
- 21 – DESTRADE, C. et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 106, 121, 1984.
- 22 – WIEGELEBEN, A., RICHTER, L., DERESCH, J. and DEMUS, D. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 59, 329, 1980.
- 23 – DAVIES, David T. Aromatic Heterocyclic Chemistry. Oxford University Press, New York, 1994.
- 24 – GILCHRIST, T. L. Heterocyclic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985.
- 25 – MARCH, J. Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mechanisms and Structure. New York. Mc Graw – Hill, 1968.
- 26 – HARTMANN, Délcio. Síntese e Caracterização de Cristais Líquidos que apresentam os Heterociclos: Furano e Tiofeno. Dissertação, 1993, Florianópolis.
- 27 – NASCIMENTO. M. G. Estudo cinético e efeito de substituintes nas reações de bases de Schiff aromáticas com semicarbazidas e outros nucleófilos. (Tese Doutorado). Curso de Pós- Graduação em Campinas, UNICAMP, 1982.
- 28 – BRESLOW, Ronald. Mecanismos de Reações Orgânicas. 2ª edição, São Paulo, EDART, 1968.
- 29 – McMURRY, John. Química Orgânica. 4ª edição, Rio de Janeiro, LTC, 1997.
- 30 – BROOWN, G.H.; WOLKEN, J. J. Liquid Crystals and Biological Structures. New York, Academic Press, 1979.
- 31 – TIHN, N. H. Re-entrant Nematic and Smectic Liquid Phases in the n-Alkoxybenzoyloxy Cyanostilbene Series, Advances in Liquid Crystal Research and Applications. Pergamon Press, Budapest, 1980.

- 32 – VOGEL, Arthur I. Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa., Vol. 1, 2 e 3. 3ª edição, Rio de Janeiro, *Ao Livro Técnico S.A.*, 1971.
- 33 – POUCHERT, Charles J. The Aldrich library of infrared spectro. Edition III, Copyright 1981, by Aldrich Chemical Company. INC.
- 34 – POUCHERT, Charles J. The Aldrich Library of NMR spectro. Edition II, Copyright 1983, by Aldrich Chemical Company, INC.
- 35 – ALDRICH – Catalog Handbook of Fine Chemicals, 1998 - 1999.
- 36 – CRISWELL, T. R. and KLANDERMAN, B. H. Alkyl Carbonato Terminally Substituted Anils. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 22, 231, 1973.
- 37 – GRAY, G. W.; GOODBY, J. W. Smetic Liquid Crystals – Textures and Structures. Heyden and Son, Inc., Philadelphia, 1984.
- 38 – Mc. NAUGHTON, J. I. MORTIMER, C. T, Differential scanning calorimetry. Connecticut: Perkin-Elmer Corporation, 1975.
- 39 – CHU-LIU, Liu. Molecular structure and phase transition of thermotropic liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 74, 25 – 37, 1981.
- 40 – GALLARDO, H. e SILVA, F. C. A Study of the Effect of a Lateral Methoxy Group on the Transition Temperature of the Liquid Crystalline Phases of the 4-(4-n-Heptyloxybenzoyloxy)-benzylidene-4-n-alkoxyaniline Series. *Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 319 - 321, 1887.
- 41 – WEISSFLOG, W. et al. Liquid Crystalline Swallow-tailed Compounds I. *Crystal Res. Technol.*, 19, 1984, 4, 583-591.
- 42 – GALLARDO, Hugo. et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 159,173-180, 1988.
- 43 – MANO, E. B. e SEABRA, A. P. Práticas de Química Orgânica, 3ª ed., Edgard Blücher Ltda., 1987, São Paulo.
- 44 – MAGNAGO, Rachel Faverzani. Síntese de Intermediários Quirais de Cristais Líquidos Derivados do (S)-(-) Lactato de Etila, Dissertação, 1996, Florianópolis.