

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

ESTUDO DO CRISTAL LÍQUIDO 4,4'-Di(n)-ALCOXIBENZILAZINA (n = 5,11)
POR MICROSCOPIA ÓTICA, CALORIMETRIA DIFERENCIAL E DIFRAÇÃO DE
RAIOS-X

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

GERSON RENZETTI OURIQUES

DEZEMBRO - 1984

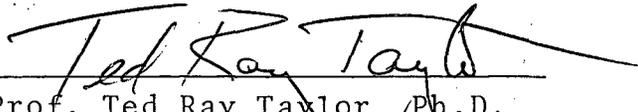
ESTUDO DO CRISTAL LÍQUIDO 4,4'-Di(n)-ALCOXIBENZILAZINA (n = 5,11)
POR MICROSCOPIA ÓTICA, CALORIMETRIA DIFERENCIAL E DIFRAÇÃO DE
RAIOS-X

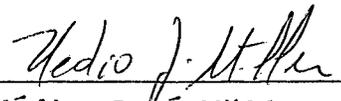
Gerson Renzetti Ouriques

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE

"Mestre em Ciências"

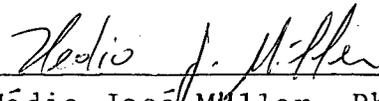
ESPECIALIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PE-
LO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA.

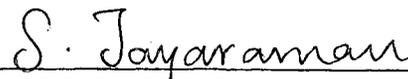

Prof. Ted Ray Taylor, Ph.D.
Orientador


Prof. Hédio José Müller, Ph.D.
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Ted Ray Taylor, Ph.D.


Prof. Hédio José Müller, Ph.D.


Prof. Subramania Jayaraman, Ph.D.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ted Ray Taylor pela orientação e dedicação recebidas durante o trabalho.

À Marize pelo apoio e compreensão.

Ao Carlos Duarte pela cuidadosa datilografia

E a todos os colegas que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

Geny R. Duarte

RESUMO

Estudamos os compostos 4,4'-diundeciloxibenzilazina e 4,4'-dipentiloxibenzilazina da série homóloga 4,4'-Di(n)-alcoxi-benzilazina por microscopia ótica, calorimetria diferencial de varredura e difração de raios-X, para identificar as fases líquido-cristalina destes compostos.

O composto C₅ mostrou duas transições de fase durante o aquecimento e também uma fase monotrópica no resfriamento.

O composto C₁₁ mostrou três transições de fase com a temperatura crescente ou decrescente.

ABSTRACT

We have studied the compounds 4,4'-diundecyloxybenzilazine and 4,4'-dipentyloxybenzilazine of the homologous series of 4,4'-Di(n)-alkoxybenzilazine by optical microscopy, differential scanning calorimeter and X-ray diffraction to identify the liquid-crystalline phases of these compounds.

The C₅ compound showed two phase transitions with increasing temperature and also a monotropic phase with decreasing temperature.

The C₁₁ compound showed three phase transitions with increasing and decreasing temperature.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO I - CRISTAIS LÍQUIDOS | 2 |
| CAPÍTULO II - PADRÕES DE DIFRAÇÃO EM CRISTAIS LÍQUIDOS TER- MOTRÓPICOS | 8 |
| Introdução | 8 |
| Fase Cristalina | 9 |
| Fase Isotrópica | 9 |
| Fase Nemática | 12 |
| Fase Esmética A | 12 |
| Fase Esmética C | 15 |
| Fase Esmética B | 18 |
| Fase Esmética D | 21 |
| Fase Esmética E | 26 |
| Fase Esmética F | 26 |
| Fase Esmética G | 29 |
| Fases Esméticas H e I | 35 |
| CAPÍTULO III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 39 |
| Introdução | 39 |
| Microscopia Ótica | 40 |
| Análise Térmica | 43 |
| Raios-X | 44 |
| CAPÍTULO IV - RESULTADOS E CONCLUSÕES | 52 |
| Microscopia Ótica | 52 |
| Análise Térmica | 64 |
| Raios-X | 69 |
| Conclusões | 81 |
| REFERÊNCIAS | 84 |

INTRODUÇÃO

Estudou-se neste trabalho os compostos 4,4'-dipentiloxibenzilazina e 4,4'-diundeciloxibenzilazina da série homogênea 4,4'-Di(n) Alcoxibenzilazina por microscopia ótica, calorimetria diferencial de varredura e difração de raios-X com o objetivo de identificar as fases existentes nestes compostos.

O Capítulo I faz uma descrição histórica e uma condensação de todas as fases líquido cristalina termotrópicas conhecidas atualmente e finaliza com um diagrama esquemático que complementa as informações do texto.

O Capítulo II tem por objetivo discernir todas as mesofases termotrópicas de um ponto de vista estrutural, apresentando figuras que mostram os supostos arranjos moleculares e os respectivos padrões de difração. Posteriormente as figuras de difração serão utilizadas na comparação com os padrões de difração dos compostos em estudo.

A descrição dos instrumentos e dos procedimentos utilizados estão contidos no Capítulo III, juntamente com alguns desenhos do forno elétrico e um esquema do aparato experimental usado com o gerador de raios-X.

O Capítulo IV mostra os resultados alcançados e está ilustrado com fotografias, tabelas, gráficos; sendo finalmente apresentadas as conclusões.

CAPÍTULO I

CRISTAIS LÍQUIDOS

Existem alguns sólidos cristalinos (compostos orgânicos) que não passam diretamente para a fase líquida isotrópica quando são aquecidos até o ponto de fusão. Do ponto de fusão até a fase líquida isotrópica, o composto adquire propriedades intermediárias entre as do sólido e do líquido, isto é, mesmo fluído (característica dos líquidos), retém algum grau de ordem (característico dos sólidos).

Os compostos com fases intermediárias são denominados de cristais líquidos, termo atribuído a V. LEHMANN quando do seu estudo sobre tais compostos; G. FRIEDEL denominou estas fases intermediárias de "Estados Mesomórficos" do qual segue o termo "mesofase" para indicar uma fase deste estado. Estas mesofases podem ser divididas em duas categorias; a nemática e a esmética, onde a mesofase colestérica é entendida como uma fase nemática torcida.

Os cristais líquidos podem ser termotrópicos ou liotrópicos; termotrópicos, se apresentarem mesofases quando submetidos a aquecimento e liotrópicos quando resulta da adição de água ou algum outro solvente. Estas categorias possuem polimorfismo, isto é, existem mais de uma fase em um mesmo composto. Atualmente são conhecidas nove (9) fases esméticas*, caracterizadas por medidas de miscibilidade^[1] e também por investigações de estrutura com técnicas de raios-X.

* incluindo-se o esmético D.

SACKMANN e colaboradores, através de um estudo sistemático de miscibilidade (os cristais líquidos são do mesmo tipo se eles forem miscíveis em todas as proporções) tem utilizado letras como códigos para identificar as diferentes mesofases de acordo com a ordem cronológica das descobertas^[2].

As fases esméticas possuem empacotamento molecular arranjados em camadas^[3] (exceção feita somente a fase esmética D), com cada estrutura possuindo uma característica própria de empacotamento dentro e entre as camadas.

As estruturas esméticas são subdivididas em dois grupos: aqueles com arranjos ordenados e aqueles com arranjos desordenados das moléculas dentro das camadas. As estruturas esméticas ordenadas (SmB, SmE, SmI, SmF, SmG, SmH) possuem um arranjo molecular, em cada camada, semelhante a uma estrutura cristalina onde cada camada forma uma rede bidimensional regular, e às vezes, tri-dimensional. Nos esméticos não estruturados (SmA, SmC) as moléculas se posicionam livremente dentro das camadas.

Uma segunda característica^[1] relaciona as fases esméticas com o eixo (maior) de inclinação de suas moléculas. Temos assim estruturas, cujo eixo maior da molécula é perpendicular (normal) às camadas (SmA, SmB, SmE) ou inclinados (SmC, SmI, SmF, SmG, SmH). O esmético D não está sendo mencionado porque sua estrutura ainda não está bem definida.

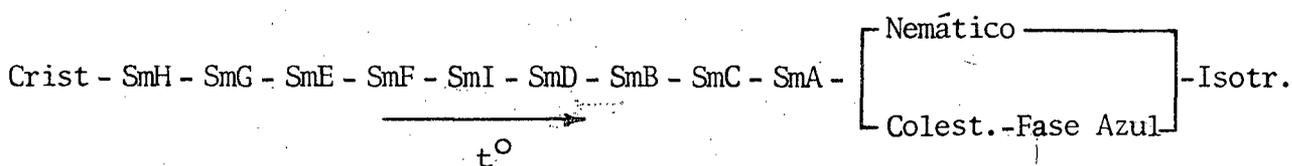
A fase nemática comum (clássica) se caracteriza por possuir, em média, um grau de ordem orientacional (preferencial) ao longo do eixo maior da molécula. A direção desta ordem preferencial é indicada por um vetor unitário \hat{n} , (chamado Diretor) que descreve o eixo de simetria do nemático e é arbitrário

no espaço. A medida do grau de orientação é expressada pelo parâmetro de ordem "S" onde $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ e " θ " é o ângulo entre o vetor unitário \hat{n} e o eixo maior da molécula.

A fase nemática torcida* (ou colestérica), também possui uma ordem preferencial das moléculas mas difere do nemático comum pelo fato de existir uma torção espontânea. O diretor " \hat{n} ", entretanto, não é fixo; gira espacialmente sobre um eixo perpendicular a ele, formando uma estrutura helicoidal cujo passo " p " é da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível [3]. Quando o passo " p " do colestérico é menor que 700 nm, eles apresentam um efeito recentemente descoberto chamado Fase Azul (Blue Phase) que é a transmissão da luz visível correspondendo ao comprimento de onda característico do azul. A fase azul é encontrada na região entre a fase isotrópica e a fase colestérica [4,5,6,7].

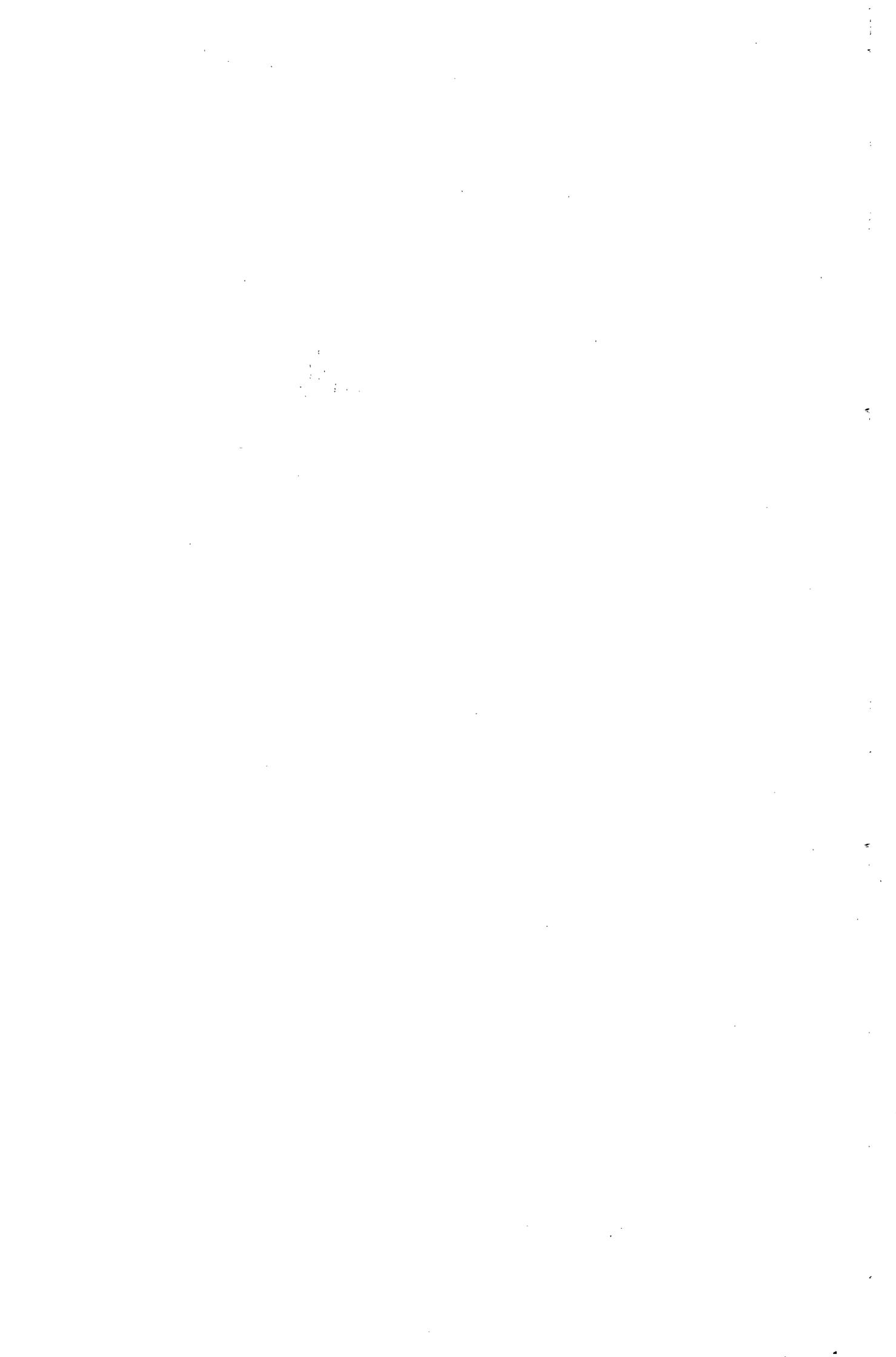
A fase colestérica e a fase azul não mais serão mencionadas neste trabalho, de modo que simplesmente chamaremos de fase nemática quando estivermos nos referindo ao nemático comum.

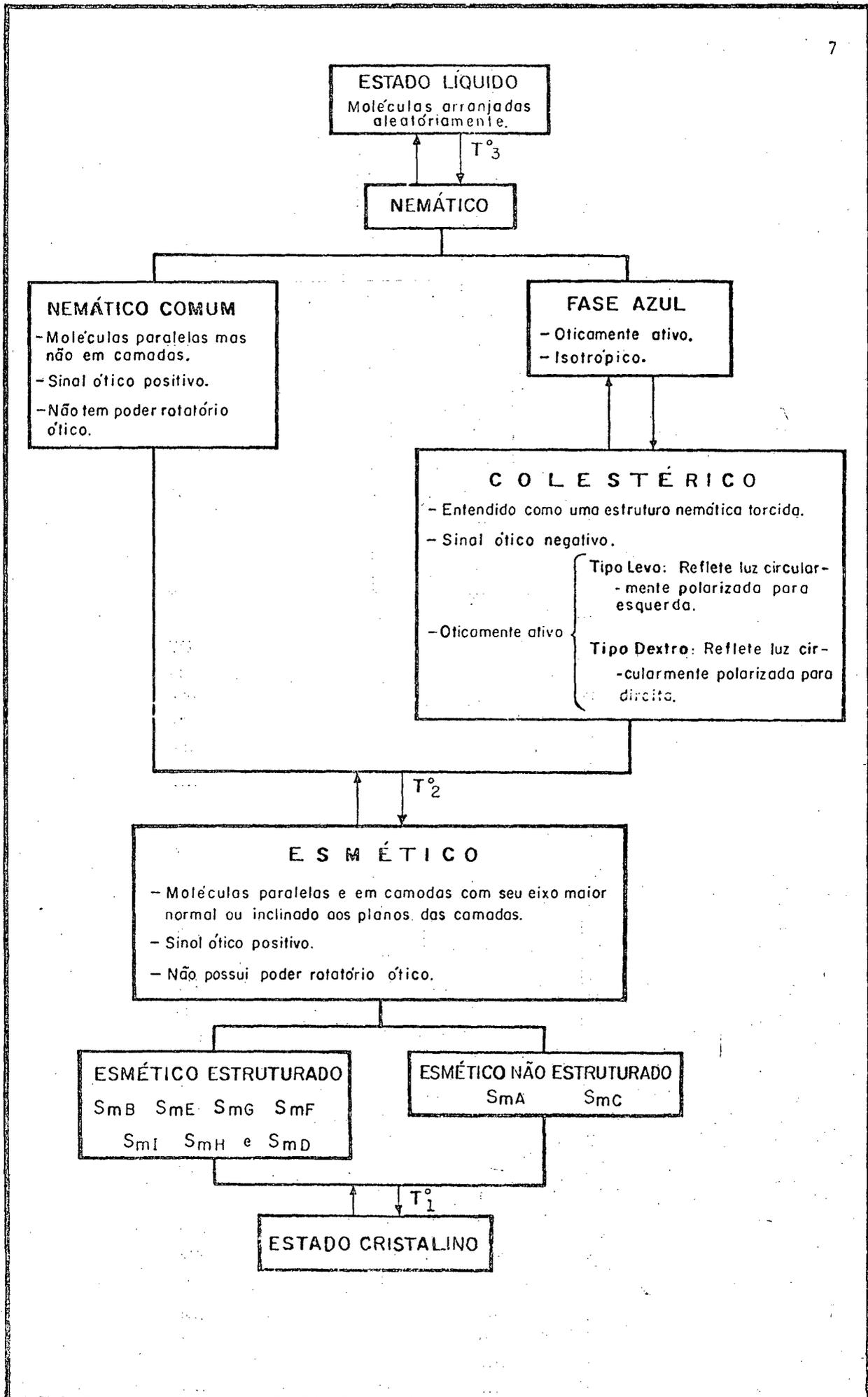
Mostramos abaixo a seqüência de todas as mesofases conhecidas juntamente com as fases cristalina e isotrópica, com temperatura crescente.



* As fases nemática comum e colestérica jamais foram encontradas simultaneamente em um mesmo cristal líquido.

Esquematzamos no quadro I a classificação dos cristais líquidos termotrópicos com algumas de suas propriedades e características de acordo com a literatura atual [1,2,8].





CAPÍTULO II

PADRÕES DE DIFRAÇÃO EM CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

INTRODUÇÃO

Quando estamos interessados na determinação da estrutura de certos materiais, a melhor informação que podemos ter é aquela feita através da análise dos padrões de difração, obtido quando se incide um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido (λ) sobre a amostra.

Nos cristais líquidos podemos ter um arranjo molecular periódico ou não, que nos proporcionam algumas informações sobre a sua estrutura. Assim, um cristal líquido na fase cristalina mostra uma série de pontos de difração (máximos) próximos um do outro tendendo a formar muitos anéis concêntricos e bem definidos (nítidos) devido a ordem correlacional de longo alcance. Para as fases esméticas estruturadas, onde a ordem de longo alcance é menor que na cristalina, estes anéis tornam-se contínuos, menos nítidos e aparecem em quantidades bem menores, geralmente um anel interno e um ou dois externos. Nas fases esméticas não estruturadas encontramos sempre dois anéis, ambos difusos.

O anel externo é devido ao espalhamento intermolecular (ou entre moléculas), que permite o cálculo aproximado da distância entre moléculas vizinhas e paralelas.

O anel interno é causado pelo espalhamento intramolecular, proveniente de uma distribuição eletrônica na molécula^[5], relacionado com o seu tamanho.

As reflexões internas nos esméticos, segundo DIELE^[9] e colaboradores, são encontradas a ângulos de Bragg entre 1 e 2 graus e as reflexões externas de 10 a 11 graus.

Neste capítulo apresentaremos os padrões de difração de todas as mesofases conhecidas e os prováveis arranjos moleculares para amostras orientadas. As amostras não orientadas (desalinhas) ou parcialmente orientadas não serão mostradas pois a sua representação estrutural ainda não está bem esclarecida.

FASE CRISTALINA

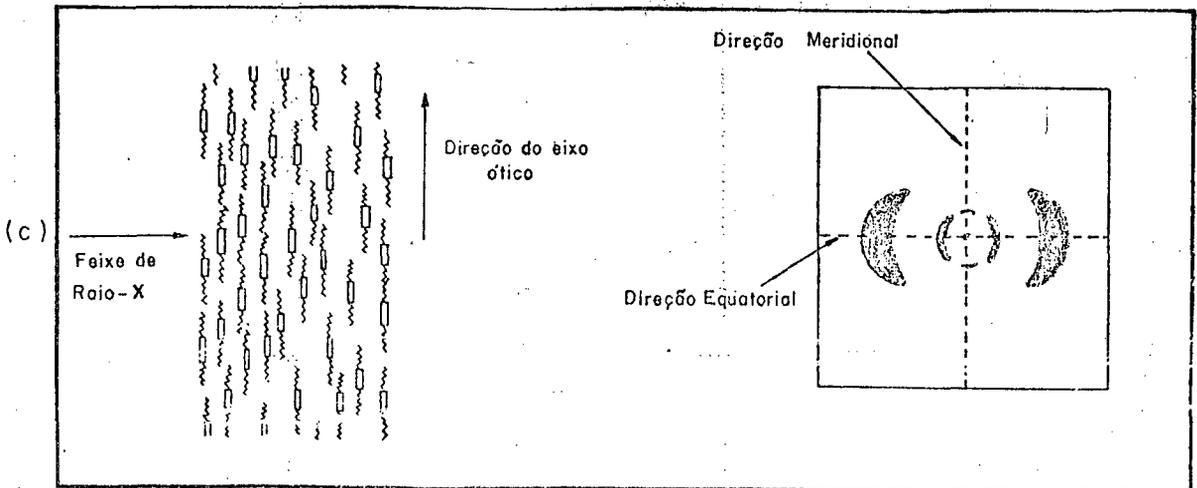
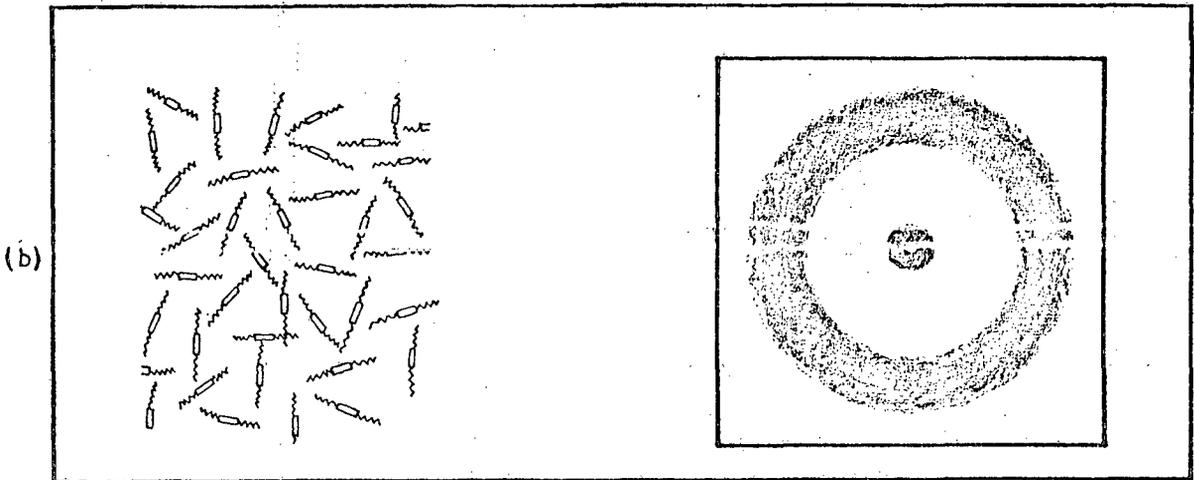
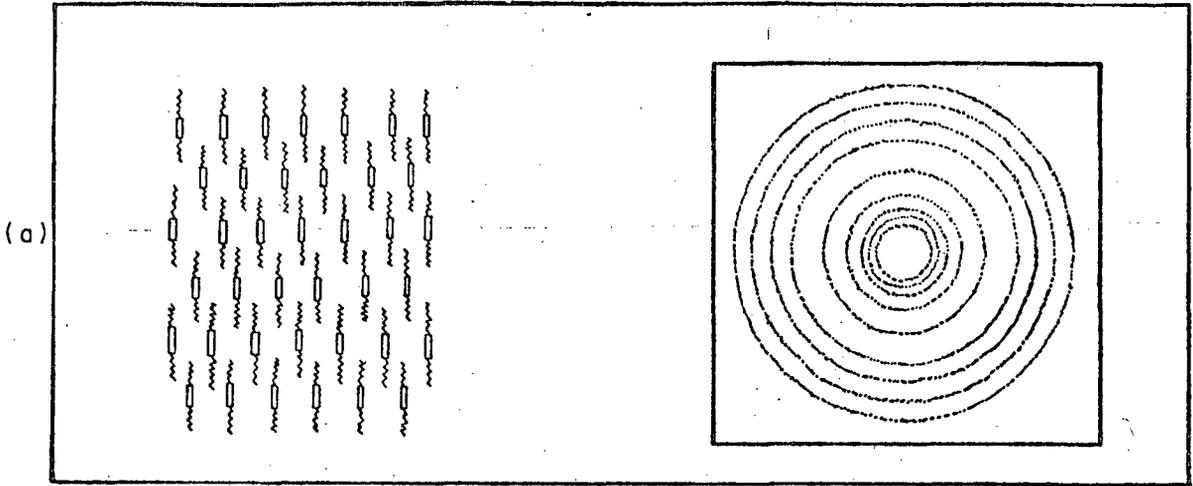
O estudo desta fase com raios-X apresenta figuras de difração como as obtidas no método de LAUE para análise de cristais, com muitos máximos de intensidades (pontos) tendendo a formar anéis concêntricos bem definidos, como anteriormente comentado na introdução deste capítulo. Uma provável explicação é que as moléculas na fase cristalina estão desprovidas, em média, de movimento próprio tais como rotação, translação e precessão, formando assim uma estrutura reticular uniforme (idêntica a de um sólido), onde os centros de gravidade das moléculas podem ser representados como pontos de rede.

Esquematizamos na figura (1) um suposto arranjo molecular de um cristal líquido cristalizado bem como o seu padrão de difração.

FASE ISOTRÓPICA

A fase isotrópica, ou líquido verdadeiro, se caracteriza por possuir um arranjo aleatório de suas moléculas, portanto com liberdade de movimento translacional, rotacional e de precessão ao redor do seu eixo maior. Esta fase, quando observa





da ao microscópio e entre polarizadores cruzados, se apresenta como óticamente isotrópica e o estudo de raios-X por espalhamento molecular mostra um padrão de difração consistindo geralmente de dois anéis, um interno e o outro externo, ambos largos e difusos (figura 1). Esta fase é encontrada na temperatura mais alta, no fim do intervalo da mesofase.

FASE NEMÁTICA

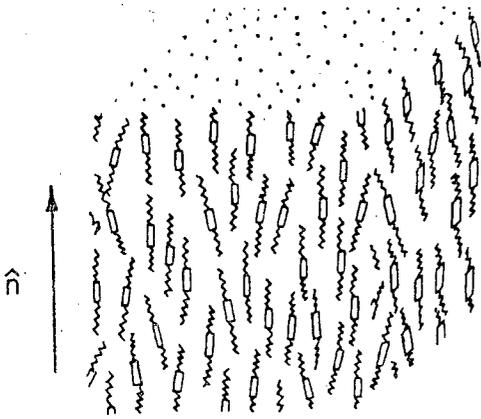
A fase nemática encontra-se imediatamente abaixo da fase isotrópica e seu padrão de difração dependerá da fase estar ou não alinhada (orientada). Para nemáticos não alinhados, geralmente temos figuras de difração com dois anéis idênticos aos de fase isotrópica, porém o anel interno é mais nítido. No nemático alinhado, com o feixe de raios-X incidindo perpendicularmente ao eixo ótico em um monodomínio da amostra (região dentro da amostra onde a orientação é uniforme), o anel externo divide-se em duas meias-luas na direção equatorial (perpendicular ao eixo ótico), enquanto tem-se um achatamento do anel interno na direção meridional^[2,10].

Os padrões de difração correspondentes estão mostrados na figura (2).

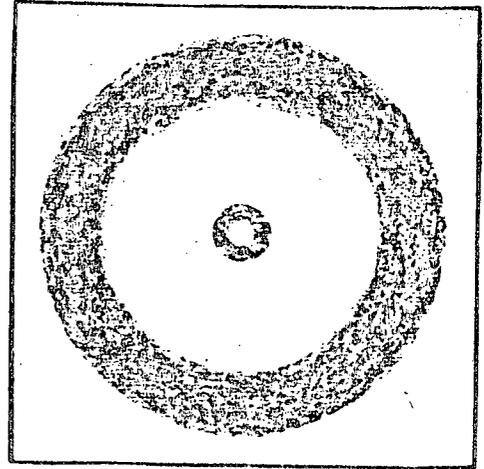
FASE ESMÉTICA A

A fase esmética A é a menos ordenada de todas as fases esméticas sendo encontrada nas temperaturas mais altas, no final do intervalo esmético, logo abaixo da fase nemática (quando existirem). É uma fase óticamente uniaxial e suas moléculas estão arranjadas em camadas, com o eixo maior da molécula, em média, perpendicular aos planos destas camadas, mas dentro de-

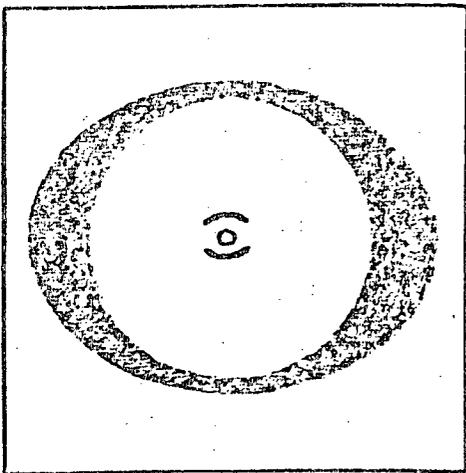
Nemático



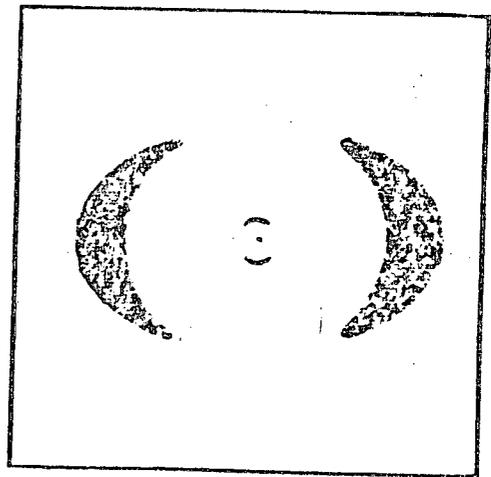
(a)



(b)



(c)



(d)

las as moléculas podem se movimentar livremente, tendo considerável liberdade de rotação, translação e de precessão em torno do eixo maior^[2].

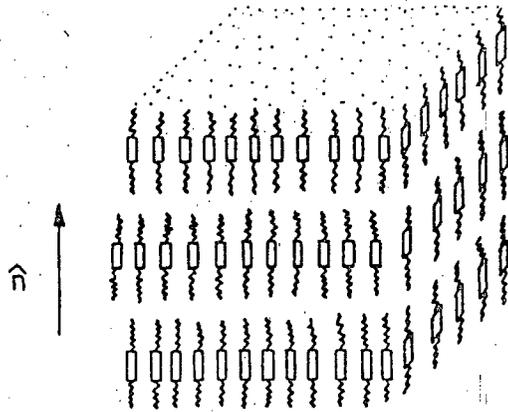
Quando um feixe de raios-X incide perpendicularmente aos planos das camadas, obtém-se figuras de difração idênticas aos de um líquido isotrópico (devido a desordem das moléculas dentro das camadas). Se a incidência for paralela aos planos das camadas em um esmético A não orientado, então teremos duas reflexões; um anel interno nítido e um anel externo difuso, sendo um pouco mais largo na direção equatorial. No esmético A orientado, também com o feixe paralelo aos planos das camadas, as reflexões internas mostram crescentes na direção meridional correspondendo ao espaçamento das camadas e que estão relacionadas, portanto, com o tamanho das moléculas; o anel externo difuso torna-se um crescente na direção do eixo equatorial. Na figura (3) estão representados os padrões de difração correspondentes^[9].

FASE ESMÉTICA C

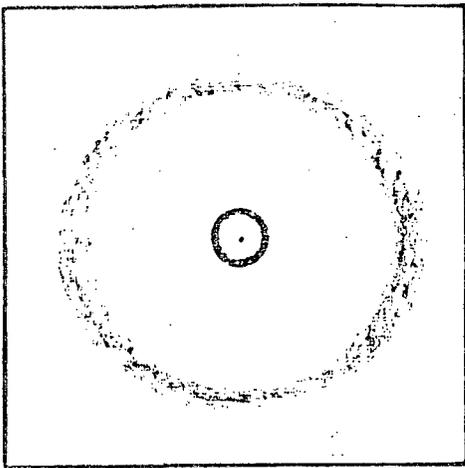
Como no esmético A, a fase esmética C também não tem ordem molecular dentro das camadas no plano esmético, mas o que diferencia esta fase do esmético A é que suas moléculas são inclinadas, formando um ângulo entre o eixo perpendicular aos planos e o eixo maior da molécula^[11]. Esta inclinação é comprovada analisando-se as figuras de difração, cujas reflexões internas tem origem na espessura das camadas e que são menores que o comprimento da molécula.

O padrão de difração de um esmético C com o feixe de raios-X incidindo perpendicularmente aos planos das camadas é

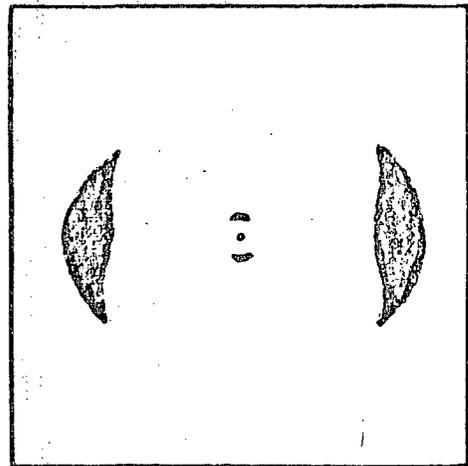




(a)



(b)



(c)

semelhante ao esmético A. Com incidência paralela aos planos e com a amostra não orientada, temos uma rotação do anel externo, com a região mais borrada do anel, formando um ângulo com a direção do eixo equatorial (figura 4c).

Se a amostra for orientada, o anel externo desaparece, dando lugar a crescentes deslocados do eixo equatorial (figura 4d). Nas reflexões internas, no lugar do anel, teremos reflexões de uma ou mais ordens na direção do eixo meridional, conforme já comentado.

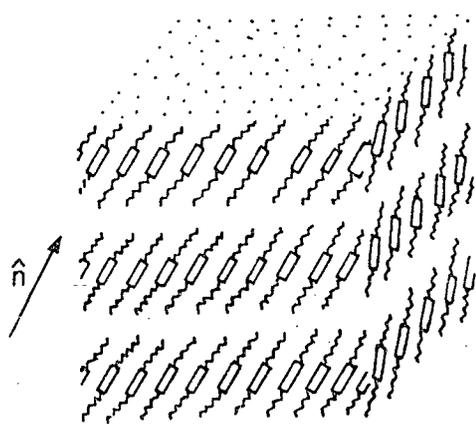
As moléculas dentro de uma mesma camada no esmético C também podem agrupar-se em direções diferentes, denominadas "polidomínios", cujo padrão está representado na figura (4e) [12].

A fase esmética C, quando observada entre polizados cruzados, mostra-se óticamente biaxial (moléculas inclinadas). O ângulo de inclinação das moléculas em relação aos planos das camadas é de 45° , tendo-se encontrado este valor para todos os compostos que possuem esta mesofase [11,13,14].

FASE ESMÉTICA B

A fase esmética B difere das demais fases estudadas até aqui pelo fato de possuir um arranjo ordenado das moléculas dentro das camadas. Suas moléculas são perpendiculares aos planos das camadas (portanto, óticamente uniaxiais), tendo provavelmente apenas movimento rotacional em torno do seu eixo maior [2,15].

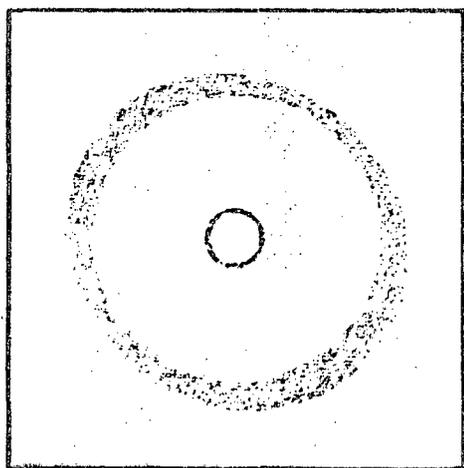
O padrão de difração com o feixe incidindo em um monodomínio paralelamente às camadas numa amostra não orientada é mostrada na figura (5.b). Observa-se que o anel externo, difuso nas fases anteriormente estudadas, é bem nítido no esmé-



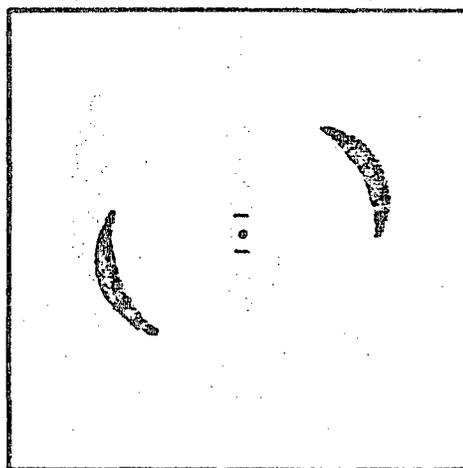
(a)



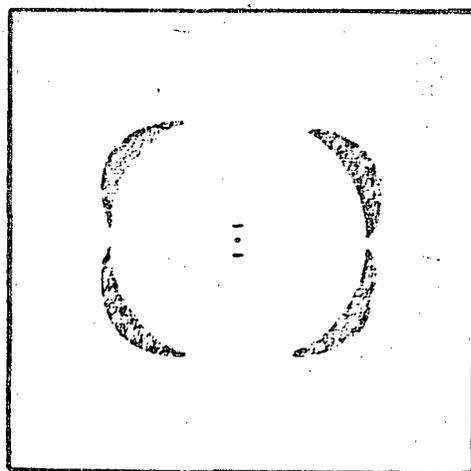
(b)



(c)



(d)



(e)

tico B, enquanto o anel interno apresenta uma série de manchas pontuais nítidas.

No esmético B alinhado o padrão de difração é semelhante ao esmético A, diferindo deste apenas nas reflexões externas, onde o crescente na direção do eixo equatorial é estreito e nítido [9,13,14].

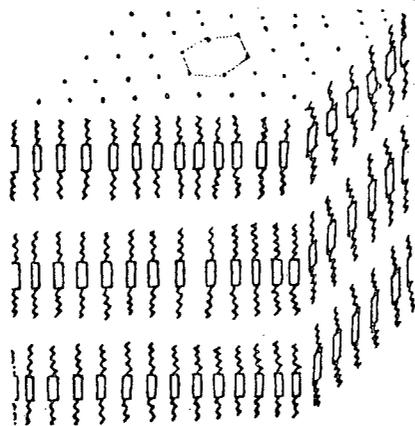
Se o feixe incidente for perpendicular às camadas, então o padrão de difração mostra seis pontos de reflexões com simetria hexagonal, sugerindo assim um empacotamento hexagonal regular das moléculas dentro das camadas [2,16,17].

Os padrões de difração correspondentes estão representados na figura (5).

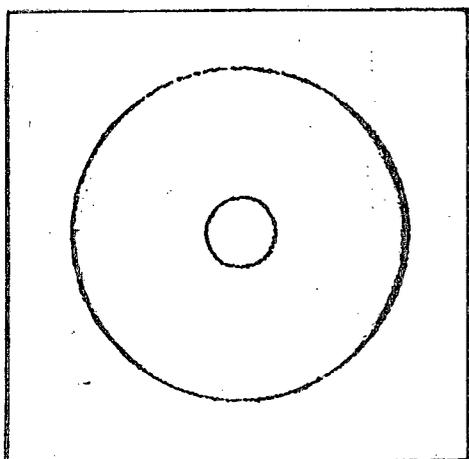
FASE ESMÉTICA D

A observação da fase esmética D com um microscópio polarizador e a análise com difração de raios-X indica ser ela uma fase opticamente isotrópica, imaginando-se que as moléculas estejam hexagonalmente empacotadas em unidades esféricas fechadas. Estas unidades esféricas formariam então uma estrutura cúbica ordenada [2,18]. A isotropia ótica indica que a fase esmética D não apresenta estrutura em camadas (característica de todas as fases esméticas), por esta razão alguns autores tem dúvidas quanto a sua classificação [18,19].

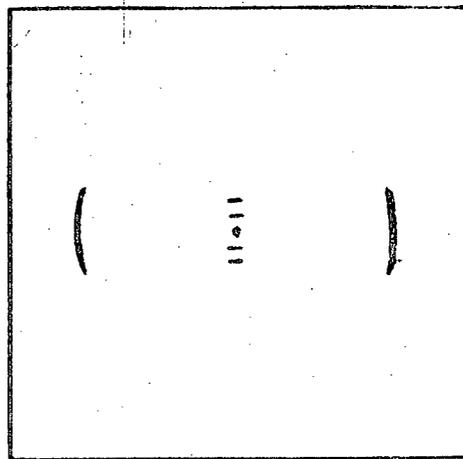
O padrão de difração é o mesmo independentemente da direção do feixe incidente, pois a fase esmética D, sendo isotrópica, não tem uma direção preferencial média de suas moléculas. O anel externo é muito fraco e difuso sendo também encontrado a ângulos de Bragg de aproximadamente 10° . As reflexões internas mostram seis pontos (manchas) formando um hexágono a



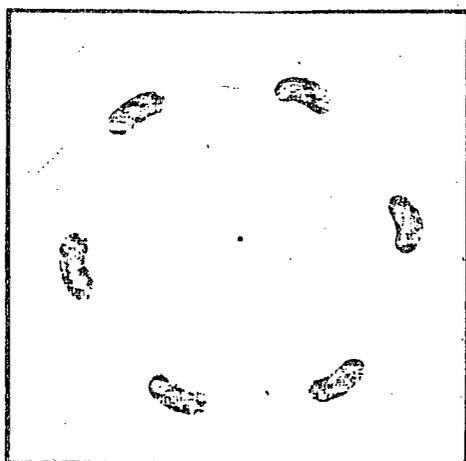
(a)



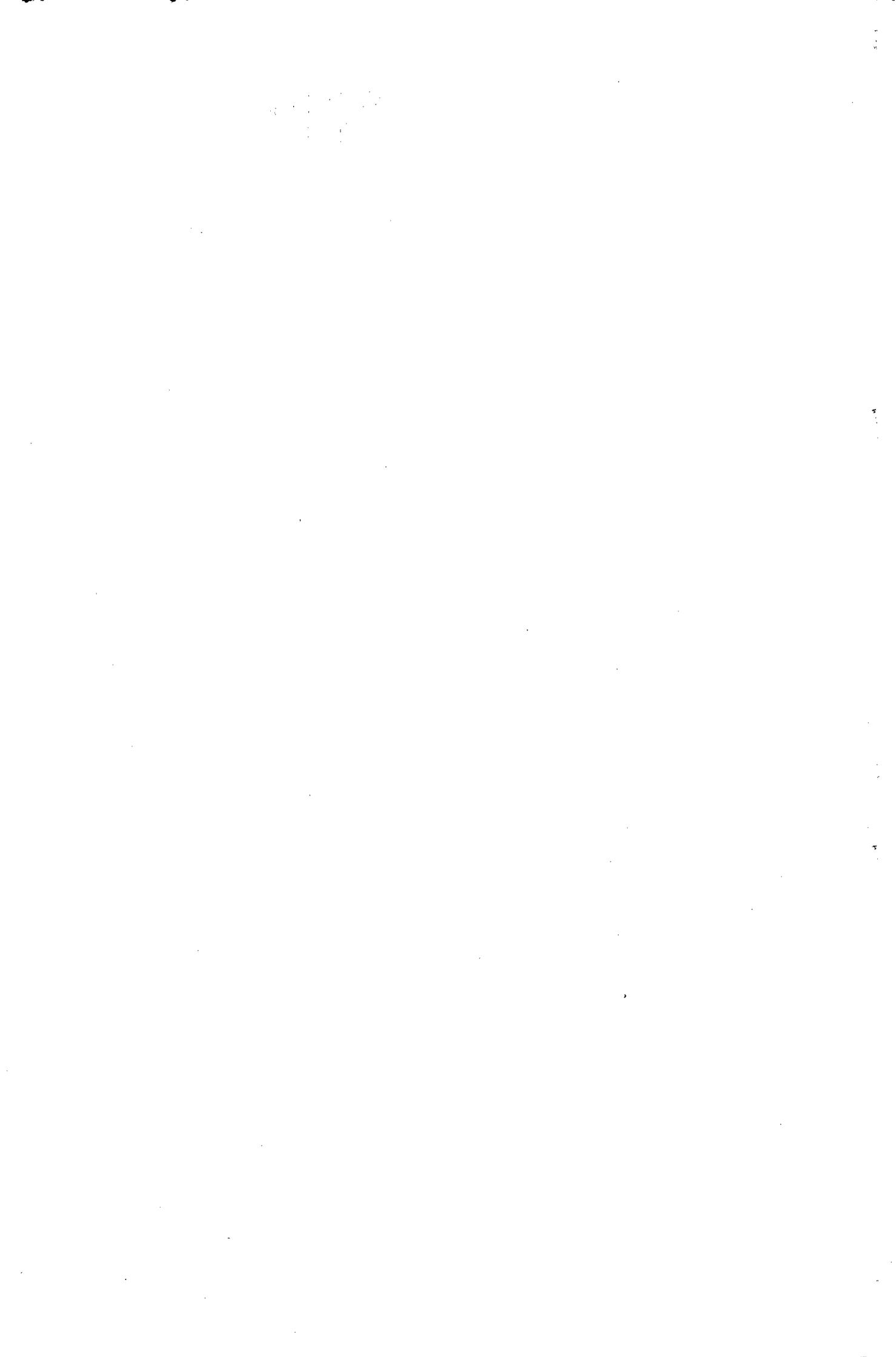
(b)

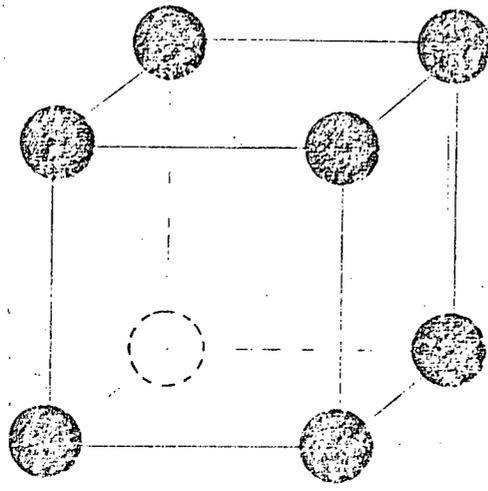


(c)

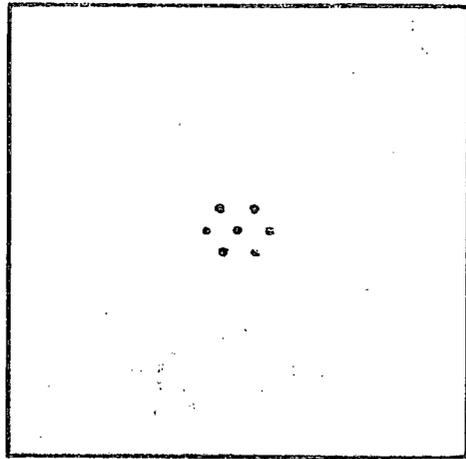


(d)





(a)



(b)

um ângulo de Bragg de 19° . Estes seis pontos hexagonais indicam que algumas partes da amostra estão bem ordenadas^[18].

Na figura 6 esquematizamos a provável estrutura cúbica e o padrão de difração da fase esmética D^[20].

FASE ESMÉTICA E

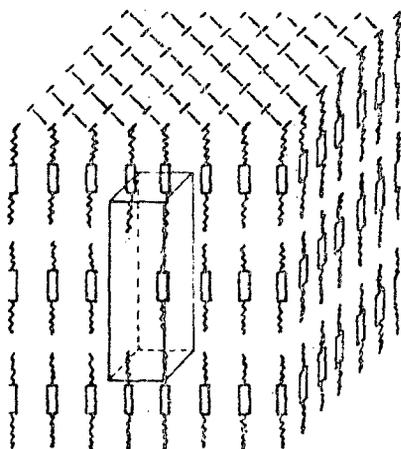
A fase esmética E apresenta um alto grau de ordem dentro de suas camadas quando analisadas por difração de raios-X. É uma fase opticamente biaxial com suas moléculas estando perpendiculares aos planos das camadas^[18] e apresentando uma estrutura tridimensional confirmada pela determinação das dimensões da célula unitária^[21,22].

O padrão de difração obtido com a amostra não orientada e com o feixe incidindo paralelamente às camadas, mostra um anel interno nítido (a pequenos ângulos de Bragg), e o anel externo característico das demais fases estudadas até aqui, apresenta-se dividido em três anéis bem nítidos e estreitos^[18] (figura 7b).

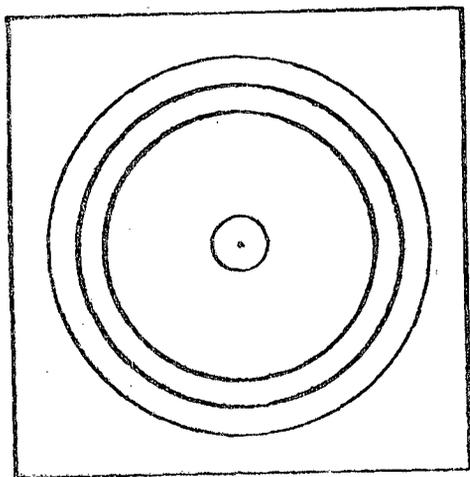
Com a amostra orientada aparecem várias reflexões internas na direção do eixo meridional, tendo sido encontradas reflexões de terceira ordem. Os anéis externos nítidos e estreitos tornam-se crescentes na direção do eixo equatorial^[18] (figura 7c).

FASE ESMÉTICA F

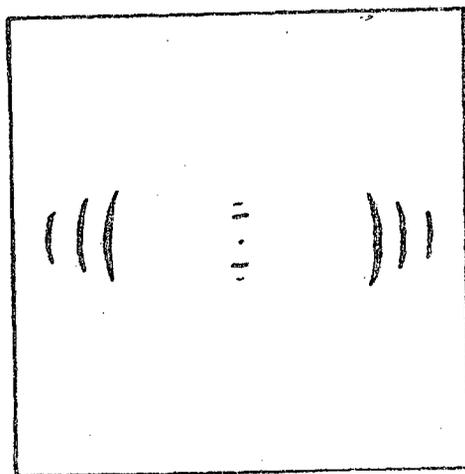
Esta fase tem sido encontrada em um número muito pequeno de compostos. É uma fase estruturada, isto é, possui uma estrutura ordenada do tipo pseudo-hexagonal (devido à inclinação do hexágono) dentro das camadas e cujo ângulo de inclinação



(a)



(b)



(c)

molecular é de aproximadamente 24° [23]. KUMAR[24], investigando recentemente a fase F, tem apresentado trabalhos onde diz que a inclinação molecular depende da temperatura na amostra.

A fase F, segundo DOUCET e LEVELUT[25], tem ordem orientacional de longo alcance de direção inclinada (na direção do eixo maior da molécula), mas possui ordem posicional de curto alcance.

Tem-se também verificado que a fase F aparece numa escala de temperatura intermediária entre a fase B e a fase G (que estudaremos na próxima seção), na seqüência ...B...F...G....

As figuras de difração obtidas com feixe perpendicular às camadas comprovam a simetria hexagonal da fase F, praticamente idêntica ao esmético B, diferindo apenas na intensidade e assimetria do hexágono devido a sua inclinação[26]. Para amostras não orientadas e raio incidente paralelo às camadas, o padrão de difração mostra um anel interno nítido e outro externo, largo e difuso[27]. Com amostras orientadas, temos reflexões internas (baixos ângulos) apresentando crescentes na direção meridional conforme já comentado, enquanto que a externa tem cada crescente na direção equatorial dividido em duas partes, nítidas e estreitas (figura 8). GANE[28] evidencia que podem ser preparados monodomínios de amostras cujo padrão de difração tem os crescentes externos divididos em três partes, portanto com seis máximos de reflexões, mostrando com isso que a fase F tem ordem orientacional de longo alcance.

FASE ESMÉTICA G

Originalmente descrita como uma fase B inclinada embora a sua evidência já havia sido detectada pela primeira vez em

1971 por DEMUS e Colaboradores ao estudarem o composto PPOP. Alguns autores tem utilizado a denominação H para a fase esmética G invertendo a letra na sequência das transições de fase do PPOP e outros compostos e isto poderá acarretar em alguma confusão. Utilizamos neste trabalho o código das letras proposto por DEMUS^[29,30,31] feita através do estudo de miscibilidade e que mostramos abaixo para alguns compostos em que estas fases aparecem.

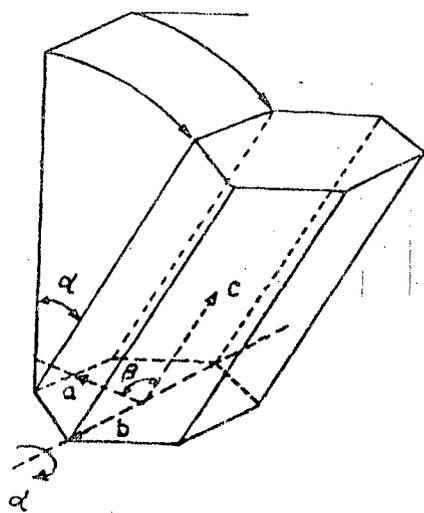
| PPOP | TBBA |
|----------------------------|----------------------------|
| H-G-F-C-A (Grupo de HALLE) | H-G-C-A-N (Grupo de HALLE) |
| G-H-F-C-A (outros) | G-H-C-A-N (outros) |
| | BBEA |
| | G-N (Grupo de HALLE) |
| | H-N (outros) |

Assim, quando um composto apresentar ambas as fases G e H a fase G será sempre aquela encontrada na temperatura mais alta em relação a fase H.

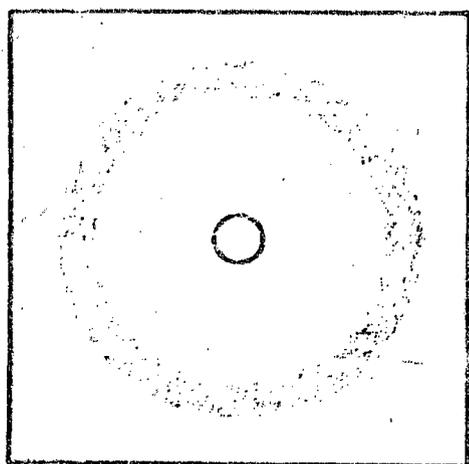
Estruturalmente, como no esmético F, a fase esmética G também possui uma estrutura ordenada monoclinica do tipo pseudo-hexagonal (inclinada) dentro das camadas com ordem local "herring-bone". Pelas reflexões obtidas na difração com raios-X conclui-se que a fase G tem uma rede tri-dimensional bem acentuada com ângulo de inclinação molecular de 30° ^[32,33,34].

Os padrões de difração, juntamente com a representação estrutural, estão mostrados na figura 9. Observa-se que para amostras não orientadas (a) tem-se um anel externo, correspondendo a ângulos de difração grande, nítido e estreito, mas

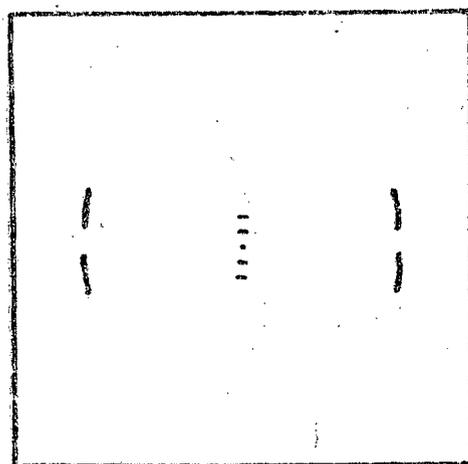




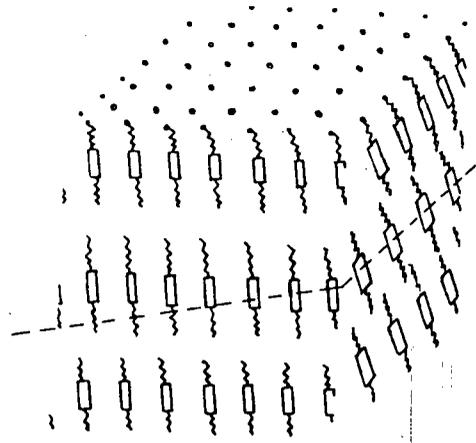
(d)



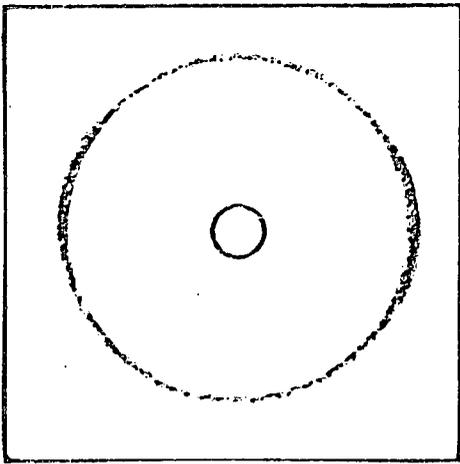
(b)



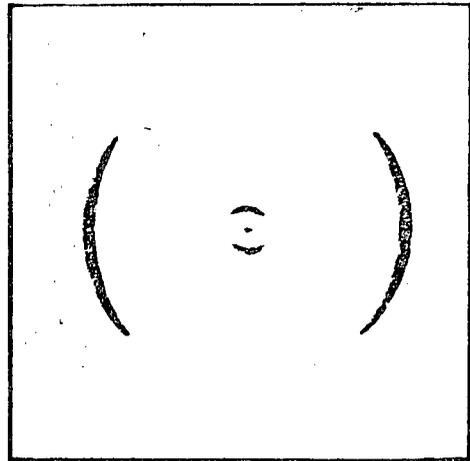
(c)



(a)



(b)



(c)

descontínuo, formado por manchas pontuais [16,33].

FASES ESMÉTICAS H e I

Primeiramente denominada de "fase esmética B_t inclinada", a fase H se caracteriza por ter um empacotamento molecular do tipo herring-bone em cada camada e com uma estrutura de rede pseudo-hexagonal devido a inclinação das moléculas (ver figura 10a).

A análise das figuras de difração não revelam reflexões de Bragg características de uma rede tri-dimensional com ordem de longo alcance, mas sim, com aquelas de rede bidimensional [14,35].

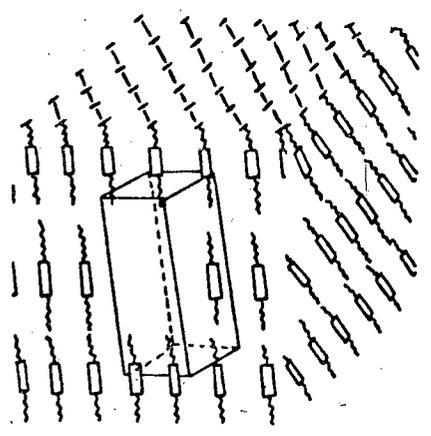
Das fases esméticas que possuem inclinação molecular e estrutura ordenada dentro das camadas, como nas fases I.F.G e H, a fase I é sempre encontrada nas temperaturas mais altas. O movimento rotacional molecular é bem mais acentuado que aqueles em relação as fases G e H. É uma fase muito parecida com a esmética F possuindo camadas não correlacionadas em que as moléculas são inclinadas em relação à camada normal (10° de inclinação) [33] e tem correlação posicional limitada dentro delas. É uma fase biaxial com rede monoclinica de corpo centrado e com ordem orientacional de ligação de longo alcance.

A principal diferença entre a fase F e a fase I está na direção de inclinação das moléculas relativo ao empacotamento pseudo-hexagonal no plano normal para com o eixo maior. Esta diferença é melhor compreendida comparando a figura 10b com a figura 8a [28,31,36].

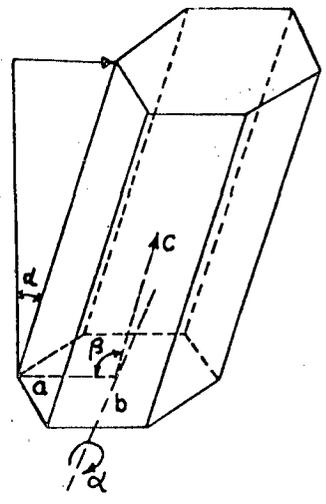
As investigações com raios-X de amostras não orientadas dos compostos: AAOB, TBA, TBDA e PDOBAC, mostram somente

um anel interno e um externo, similares ao esmético B, mas é mais nítido que aqueles da fase F. Para amostras orientadas e com o feixe incidindo paralelamente às camadas, temos seis máximos de reflexões externas também similares ao esmético F, porém mais nítidos (figura 10c) [28].

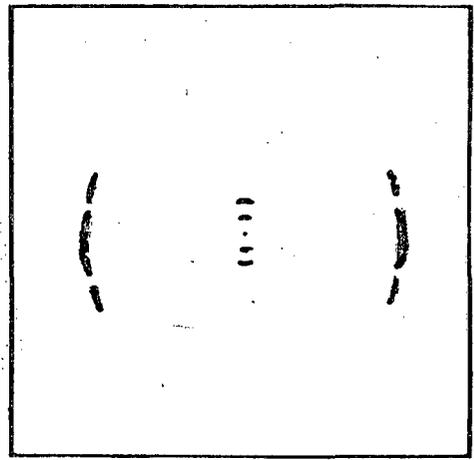




(a)



(b)



(c)

CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

III.1 - INTRODUÇÃO

Mostraremos neste capítulo as técnicas utilizadas no estudo dos cristais líquidos, 4,4'-dipentiloxibenzilazina e 4,4'-diundeciloxibenzilazina, da série 4,4'-Di(n) Alcoxibenzilazina com microscopia ótica, análise térmica diferencial e análise de estrutura com raios-X.

Os compostos 4,4'-dipentiloxibenzilazina e 4,4'-diundeciloxibenzilazina foram preparados com 4-Hidroxibenzaldeído e com Alquilbrometo mediante o método empregado por Gray e Jones [37].

Todos os 4-4'-Di(n) Alcoxibenzilazina foram preparados do 4-n-Alcoxibenzilazina e do Hidrato de Hidrazina pelo método descrito na literatura [38]. Os compostos em estudo foram então recristalizados mediante uma mistura de ácido acético e álcool até que as temperaturas de transição se tornassem repetitivas. As análises do próton, carbono e nitrogênio, mostraram um erro percentual baixo em relação aos valores calculados para as moléculas dos compostos sintetizados (Quadro II).

QUADRO II

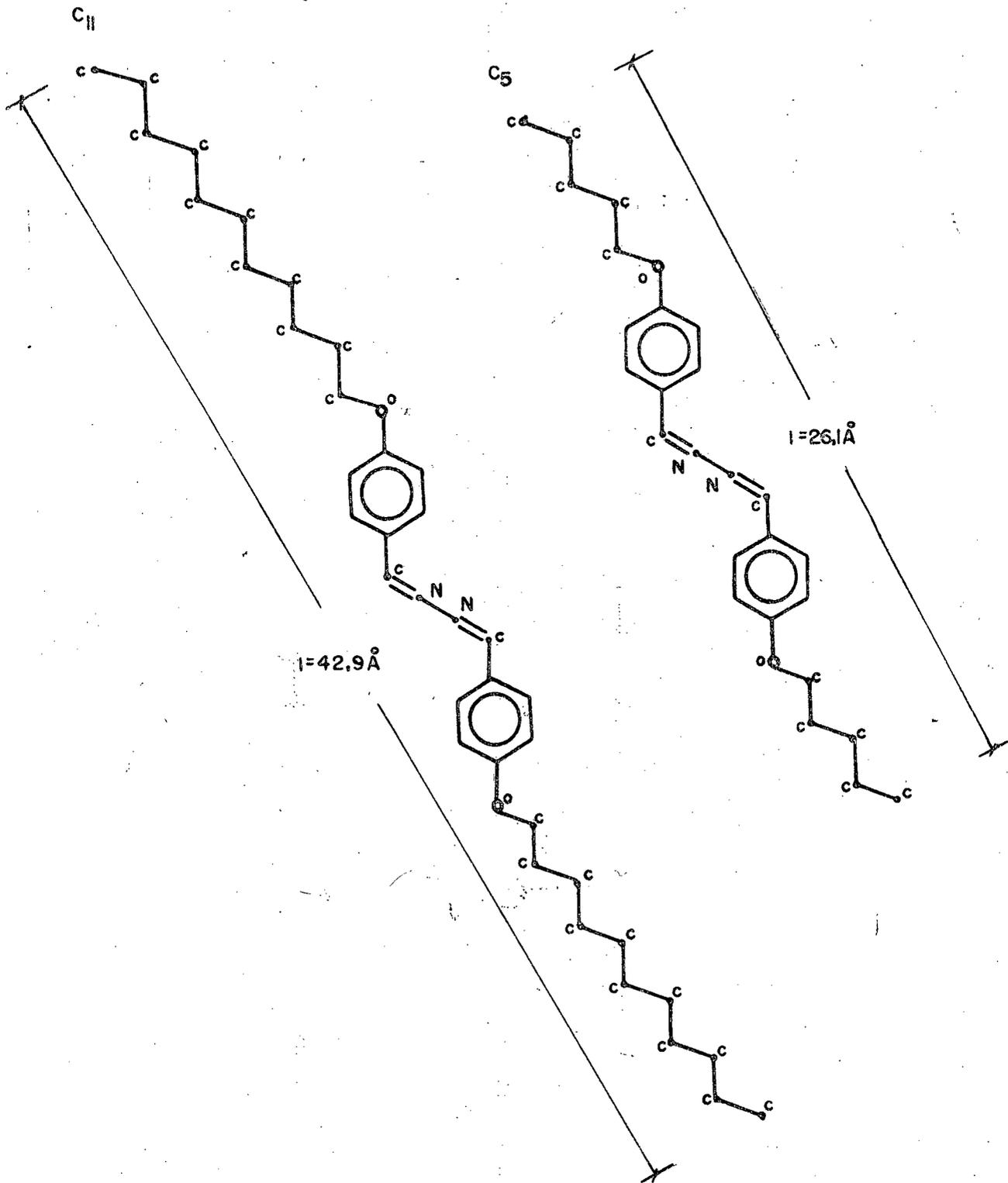
| R | Fórmula Molecular | ANÁLISE | | | | | |
|----------------------------------|---|---------------|------|-------|----------------|------|-------|
| | | Calculada (%) | | | Encontrada (%) | | |
| | | C | N | H | C | N | H |
| OC ₅ H ₁₁ | C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₃ | 75.75 | 7.37 | 8.48 | 75.86 | 7.08 | 8.59 |
| OC ₁₁ H ₂₃ | C ₃₆ H ₅₀ N ₂ O ₂ | 78.83 | 5.10 | 10.21 | 78.73 | 5.16 | 10.64 |

Por brevidade passaremos a usar as denominações C₅ e C₁₁ para identificar, respectivamente, as moléculas 4,4'-Di(n) Alcoxibenzilazina (com n = 5 e 16).

Mostramos na figura (11) a representação estrutural das moléculas juntamente com o comprimento molecular ℓ , calculado utilizando-se os ângulos e os comprimentos das ligações moleculares dados na referência bibliográfica [39], e colocados em escala apropriada de tal modo que o comprimento real da molécula é o dobro do valor medido diretamente no papel (entre os extremos da molécula) em angstroms Å.

MICROSCOPIA ÓTICA

Foram feitos estudos das texturas e das temperaturas de transição dos compostos C₅ e C₁₁ utilizando-se um microscópio polarizador marca LEITZ ORTHOLUX com acessório para fotografia e acoplado a um forno marca METTLER FP-5 de estágio quente. Os resultados desta análise são apresentados no capítulo IV.



ANÁLISE TÉRMICA

As medidas das temperaturas e dos calores de transição dos compostos em estudo foram realizados utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura marca PERKIN-ELMER DSC-2 com nitrogênio como gás inerte. O aparelho foi calibrado utilizando-se amostras padronizadas de Índio e Estanho numa razão de aquecimento de 10°C/min. A amostra, hermeticamente fechada em uma panela de alumínio, é colocada em um forno ao lado de uma outra (que serve como referência) que está vazia. As duas panelas são aquecidas independentemente de modo que suas temperaturas mantenham-se iguais. Assim, quando houver uma transição de fase, quebra-se o equilíbrio térmico e é então registrado uma diferencial de potência necessária para manter a temperatura na amostra.

As temperaturas de transição foram determinadas de maneira usual enquanto que para os calores de transição utilizou-se a técnica empregada por GUTTMAN e FLYNN^[40].

Os calores de transição ΔH foram determinados através da equação:

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

onde K é uma constante de calibração (obtido na calibração com uma substância padrão); A a área do pico, entre o traço calorimétrico e a linha-base, medida com um planímetro de compensação marca KOIZUMI; R é a sensibilidade, medida em mcal/seg; v velocidade do papel dado em m/min e m a massa da amostra em gramas (g)^[47], geralmente variando de 3 a 5 gramas.

RAIOS-X

Na técnica com raios-X utilizamos um gerador marca PHILIPS de 2 KW de potência com tensão variável de 20 a 50 KV e corrente no tubo de 4 a 40 mA, operando com tubo de ânodo de cobre. Todas as fotografias analisadas foram filtradas com filtro de níquel de modo que a radiação tem seu comprimento de onda bem definido correspondendo a linha K_{α} do cobre ($K_{\alpha}\text{Cu}$) cujo valor é de 1,5418 Ångstron.

A radiação após passar pelo filtro de níquel, está colimada por colimadores de 0,5 mm de diâmetro que, ao incidir na amostra de cristal líquido, são difratados e então registrados numa película fotográfica quadrada plana (geometria de Laue) com 10 cm de lado e cuja distância amostra-câmara pode ser variada.

Os compostos foram colocados dentro de tubos capilares de vidro com 1,0; 0,7 e 0,5 milímetros de diâmetro com espessura da parede de 0,01 mm e então introduzidos em um forno de latão (esquematizado nas figuras 12 e 13) através de um orifício de 1,5 mm de diâmetro localizado na sua parte superior, ficando numa posição vertical e perpendicular ao feixe da radiação. Para cada tubo capilar foi tirado uma série de fotografias com temperatura crescente, da fusão até a fase isotrópica e posteriormente decrescente até a cristalização do composto, com intervalos de 5, 2 e 1 graus centígrados. Próximo a transição de fase a variação era de 0,5 graus centígrados. A temperatura no forno foi controlada por um aparelho marca EURO THERM com uma precisão de $\pm 0,002$ mV conectado a um Termopar de cobre-constantan e cuja temperatura de referência era a do gelo. A calibração do aparelho foi feita segundo MACHADO^[42].

A distância amostra-câmara "L" foi calculada utilizando-se as reflexões (111) do alumínio em pó através da relação:

$$L = \frac{r}{\text{Tg}2\theta} \quad (2)$$

onde "r" é o raio do anel difratado e " θ " o ângulo de Bragg calculado para a rede cúbica mediante a equação

$$\text{Sen}\theta = \frac{1}{2} \cdot \frac{n \cdot \lambda}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2} \quad (3)$$

sendo " λ " o comprimento de onda da radiação utilizada; "n", ordem das reflexões; "h,k, ℓ ", índices de Miller e "a", o parâmetro de rede ($a = 4,0490 \text{ \AA}$ para o Al) [43,44,45].

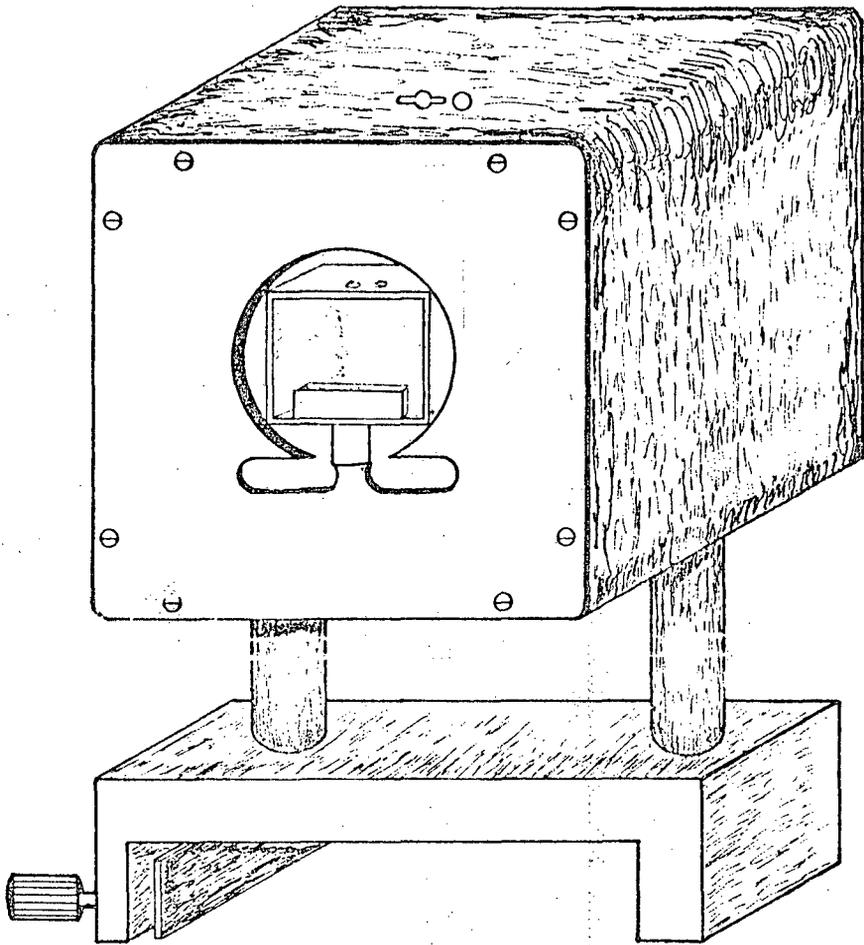
Calculado "L", substituiu-se a amostra de alumínio pela de cristal líquido. Novamente obtemos o raio "r" do anel difratado medindo o seu diâmetro (para maior precisão de leitura) com um Fotodensitômetro Rápido marca "JENA" e determina-se o ângulo de espalhamento " θ " com a equação (2). Assim, com " θ " conhecido, podemos calcular as distâncias interplanares "d", as distâncias intermoleculares "D" e o ângulo de inclinação molecular " α " dentro das camadas com as equações:

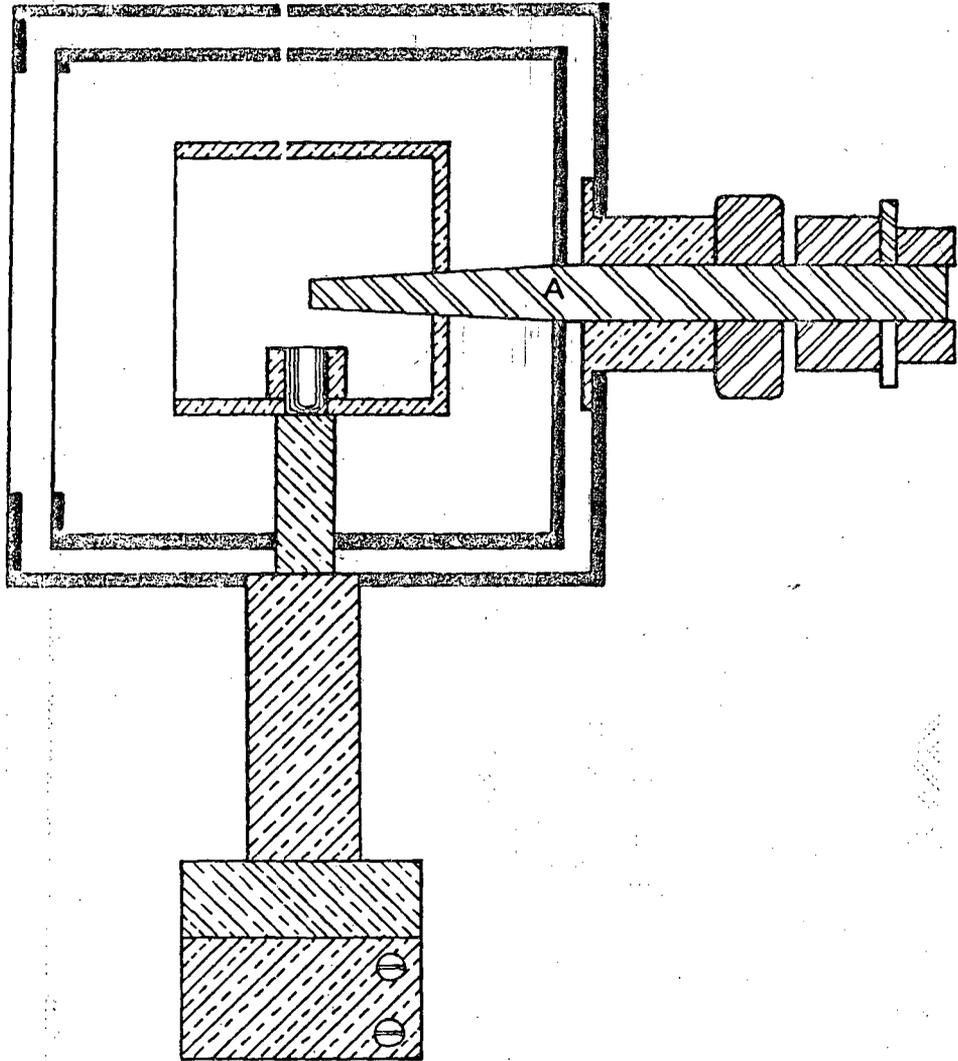
$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \text{sen}\theta} \quad ; \quad \theta = \frac{1}{2} \arctg \left(\frac{r}{L} \right) \quad (4)$$

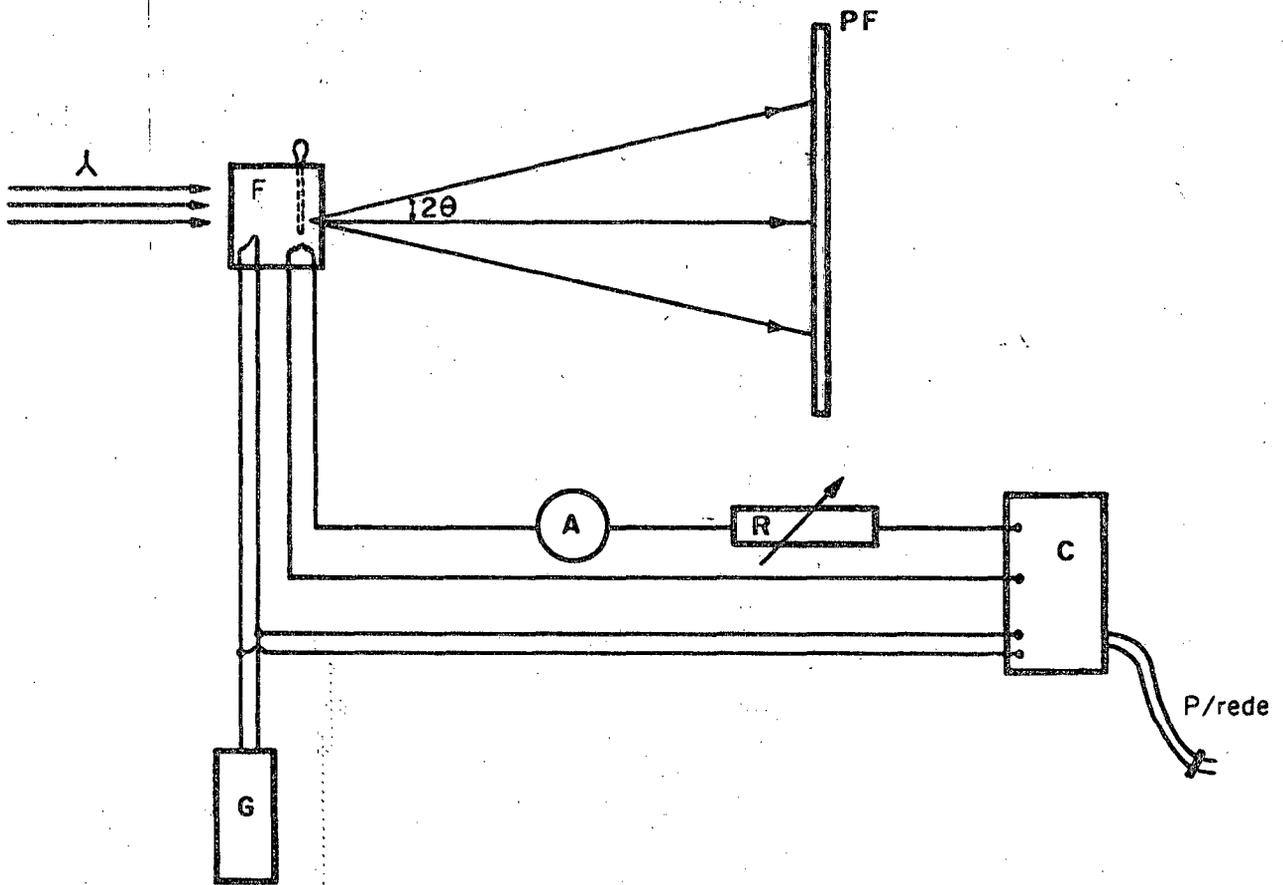
e

$$\alpha = \arcsin \left(\frac{d}{\ell} \right) \quad , \quad \ell - \text{comprimento da molécula} \quad (5)$$

As conexões elétricas bem como os instrumentos utilizados estão representados esquematicamente na figura 14.







CAPÍTULO IV

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Mostraremos neste capítulo os resultados obtidos com as técnicas apresentadas na seção anterior.

MICROSCOPIA ÓTICA

As observações microscópicas do composto C_{11} mostraram três transições de fase durante aquecimento da amostra e que se repetiram no resfriamento: líquido isotrópico-nemático, nemático-esmético e esmético-cristal.

Na fase nemática obtida sobre resfriamento do líquido isotrópico tem-se texturas diferenciadas, dependendo das condições de contorno aplicadas (tratamento das lâminas de vidro, espessura da amostra, etc.). A fotografia (a) da figura 15 mostra a transição isotrópico-nemático no instante em que ela está ocorrendo. As fotografias (b) da figura 15 e (a) da figura 16 mostram, respectivamente, textura nemática Marbled (lembra o mármore) e uma mistura de textura Schlieren com textura de fio, apresentando pontos de singularidade. A textura Marbled consiste de várias áreas com diferentes orientações moleculares, mostrando regiões com colorações quase homogêneas dentro destas áreas, e geralmente aparece em amostras de espessura fina e em superfícies de vidro não previamente tratadas.

Na textura Schlieren temos uma área única com coloração praticamente uniforme, podendo apresentar defeitos estruturais pontuais ou linhas de inversão (singularidades). Para um

estudo mais aprofundado das texturas deve ser consultado o livro "Textures of Liquid Crystals" de D. Demus e L. Richter, edição 1978.

A figura 16(b) mostra uma textura de barras, típica da Transição Nemático-Esmético. Na figura 17(a) temos a fotografia da fase esmética com textura Schlieren borrada, enquanto 17(b), fase sólida, mostra uma textura denominada "Textura de Agulha" devido ao arranjo dos cristais.

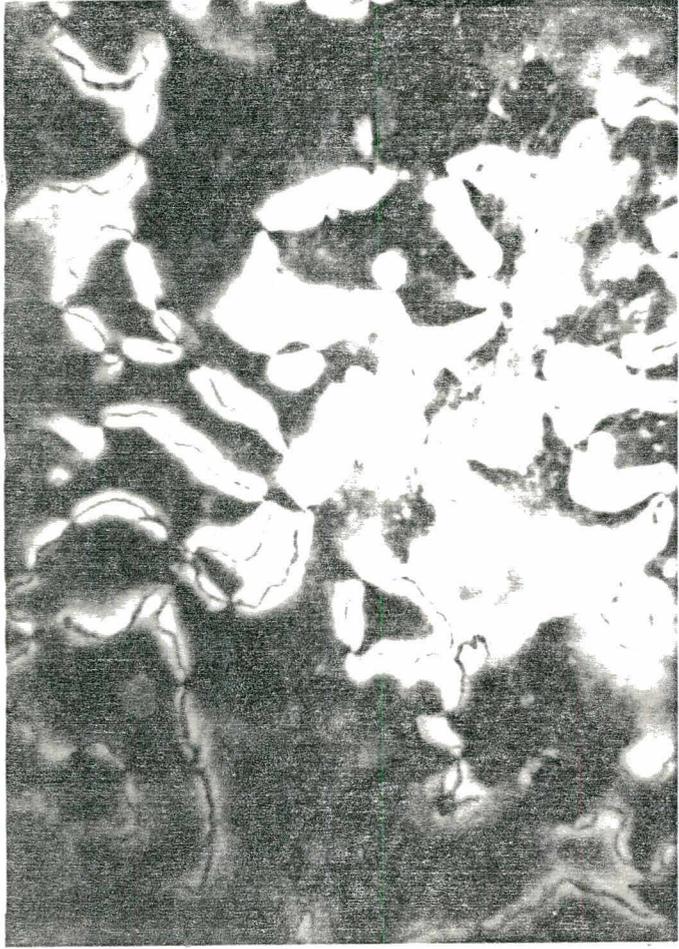
As análises microscópicas do composto C_5 mostraram duas transições de fase durante aquecimento: cristal-nemático e nemático-isotrópico. No resfriamento, entretanto, estas transições não se repetiram, aparecendo uma fase esmética metaestável (monotrópica) intermediária entre a fase nemática e a cristalina, na seqüência: líquido isotrópico-nemático, nemático-esmético e esmético-cristal. A fase nemática deste composto mostra uma textura de fio com linhas abertas e fechadas sobre si mesmo (linhas claras) com declinações de superfície (linhas largas) como podemos ver na figura 18(a).

A fase esmética monotrópica apresenta uma textura do tipo mosaica com paredes de inversão que delimitam regiões na amostra bem definidas (figura 18(b)). A figura 19(a) é outra variedade de textura mosaica da fase esmética monotrópica. A textura mosaica é característica das fases esméticas estruturadas.

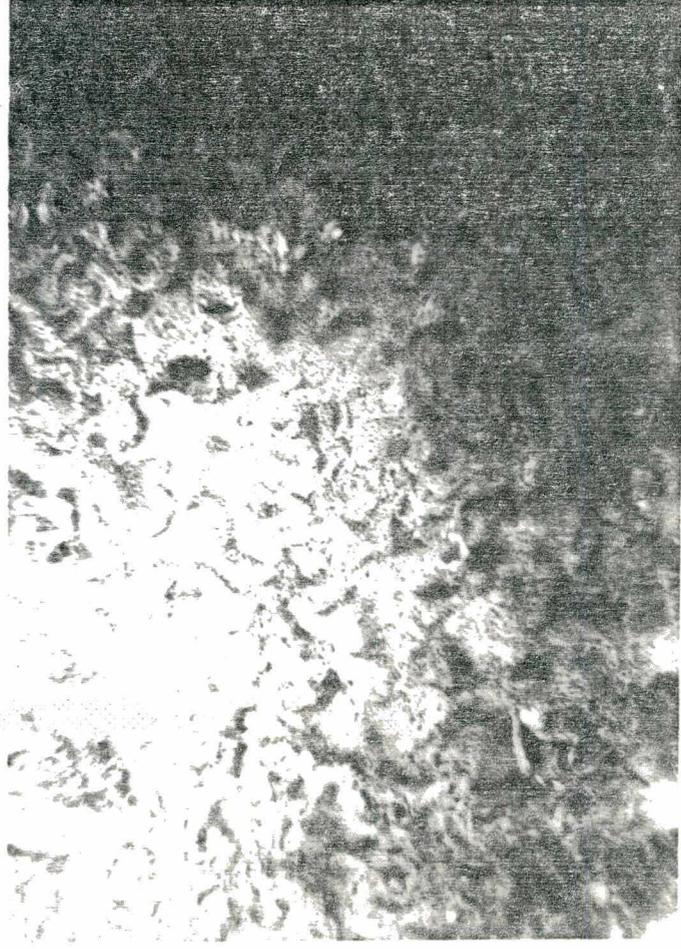
A fase cristalina do composto C_5 também mostra uma textura de agulha (ver figura 19(b)).

As temperaturas de transição dos compostos em estudo foram medidos a uma razão de resfriamento e aquecimento de 1 grau por minuto e estão indicadas no quadro III.

FIGURA 16 - (a) Textura Schlieren nemática tendo pontos com extinção cruzada próximos aos centros, (x100).
(b) Transição nemático-esmético no instante em que está ocorrendo, (x100).

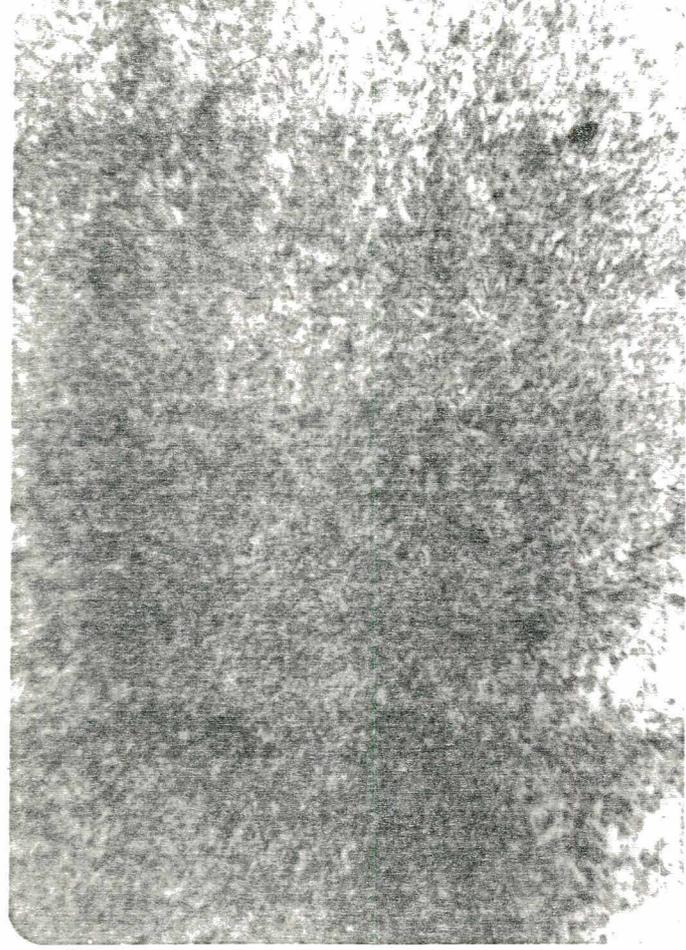


(a)



(b)

FIGURA 17 - (a) Textura Schlieren esmética do com-
posto C_{11} com aumento de 100 vezes.
(b) Textura de agulha da fase sólida,
(x100).



(a)



(b)

- FIGURA 18 - (a) Textura de fio nemático com pares de inversão (linhas) abertas e fechadas do composto C_5 .
Aumento: x100.
- (b) Textura mosaica esmética com pares de inversão, (x100).



(a)

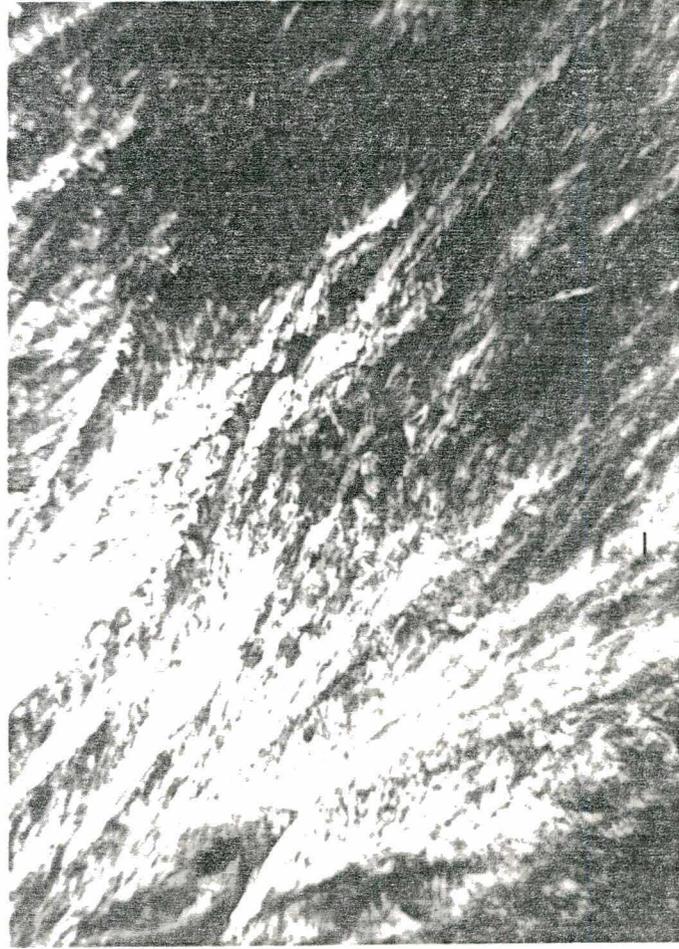


(b)

FIGURA 19 - (a) Outra variedade de textura mosaica
esmética do composto C_5 , (x100).
(b) Textura de agulha da fase sólida
do C_5 , (x100).

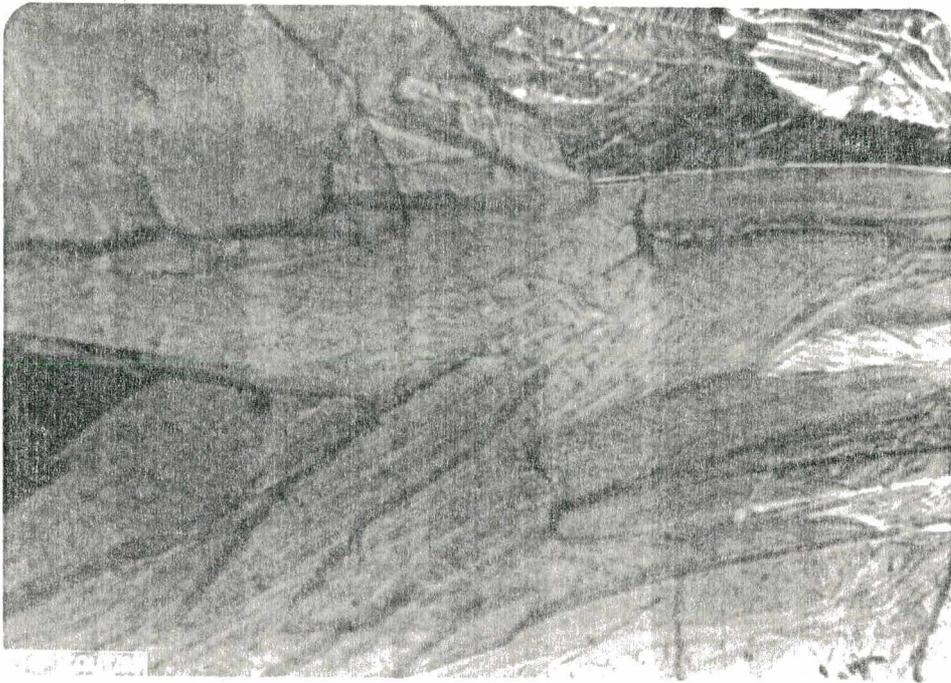


(a)

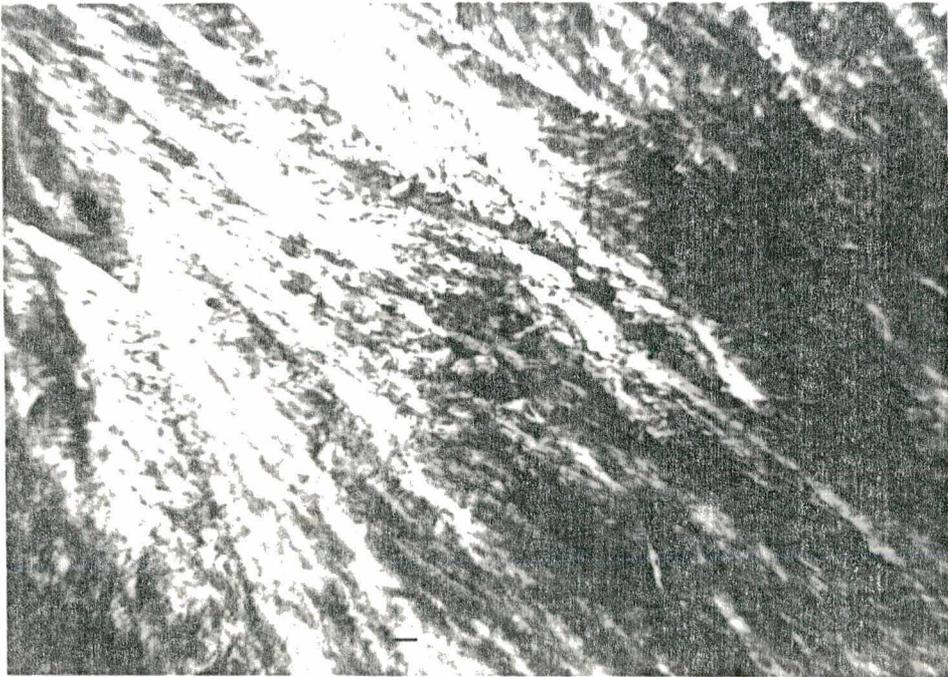


(b)

FIGURA 19 - (a) Outra variedade de textura mosaica
esmética do composto C_5 , (x100).
(b) Textura de agulha da fase sólida
do C_5 , (x100).



(a)



(b)

estudo mais aprofundado das texturas deve ser consultado o livro "Textures of Liquid Crystals" de D. Demus e L. Richter, edição 1978.

A figura 16(b) mostra uma textura de barras, típica da Transição Nemático-Esmético. Na figura 17(a) temos a fotografia da fase esmética com textura Schlieren borrada, enquanto 17(b), fase sólida, mostra uma textura denominada "Textura de Agulha" devido ao arranjo dos cristais.

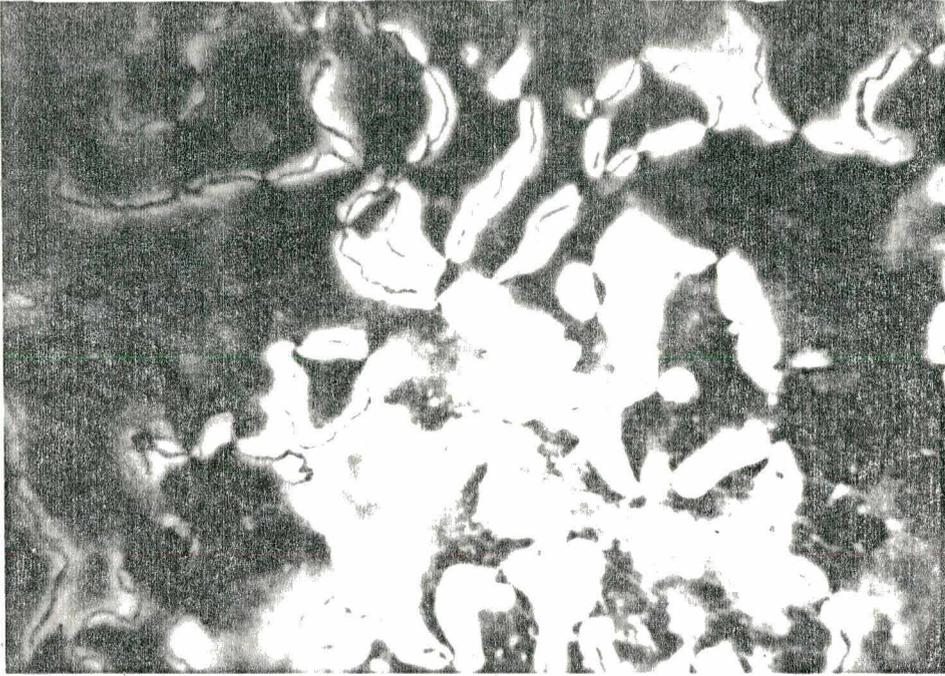
As análises microscópicas do composto C_5 mostraram duas transições de fase durante aquecimento: cristal-nemático e nemático-isotrópico. No resfriamento, entretanto, estas transições não se repetiram, aparecendo uma fase esmética metaestável (monotrópica) intermediária entre a fase nemática e a cristalina, na sequência: líquido isotrópico-nemático, nemático-esmético e esmético-cristal. A fase nemática deste composto mostra uma textura de fio com linhas abertas e fechadas sobre si mesmo (linhas claras) com declinações de superfície (linhas largas) como podemos ver na figura 18(a).

A fase esmética monotrópica apresenta uma textura do tipo mosaica com paredes de inversão que delimitam regiões na amostra bem definidas (figura 18(b)). A figura 19(a) é outra variedade de textura mosaica da fase esmética monotrópica. A textura mosaica é característica das fases esméticas estruturadas.

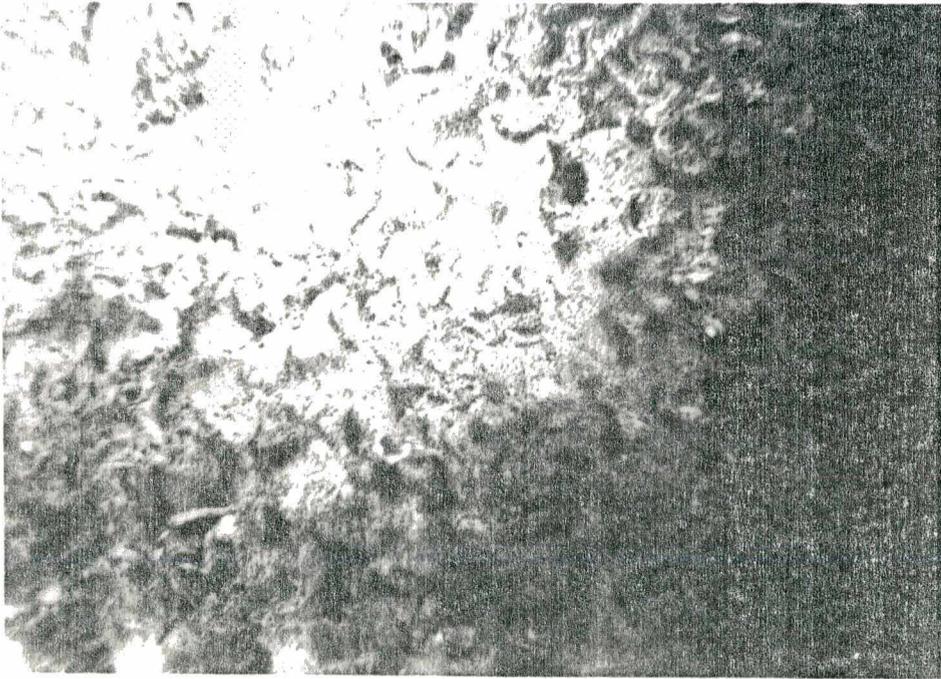
A fase cristalina do composto C_5 também mostra uma textura de agulha (ver figura 19(b)).

As temperaturas de transição dos compostos em estudo foram medidos a uma razão de resfriamento e aquecimento de 1 grau por minuto e estão indicadas no quadro III.

FIGURA 16 - (a) Textura Schlieren nemática tendo pontos com extinção cruzada próximos aos centros, (x100).
(b) Transição nemático-esmético no instante em que está ocorrendo, (x100).

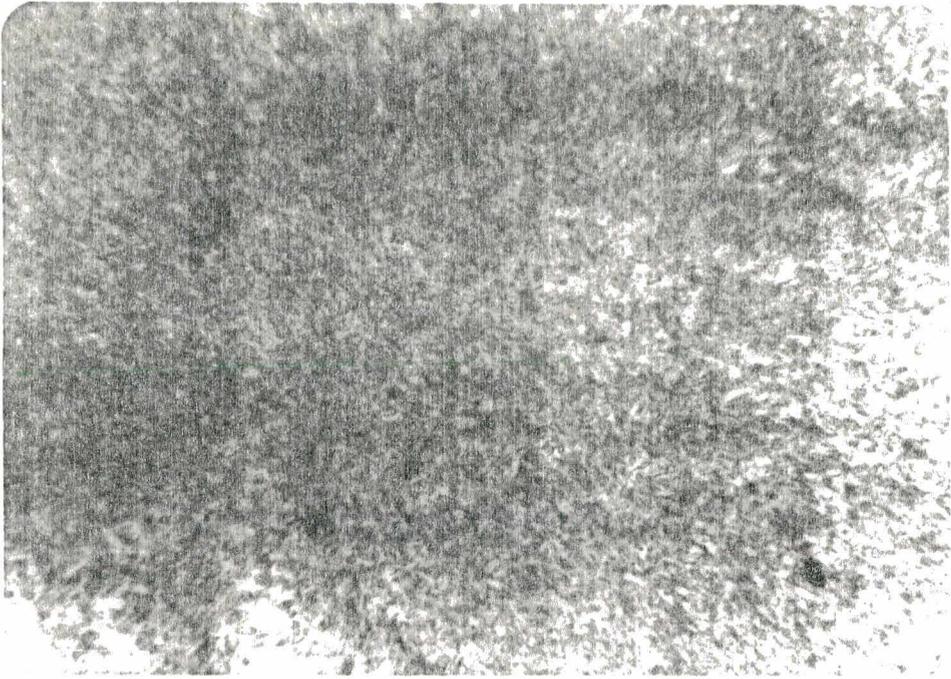


(a)

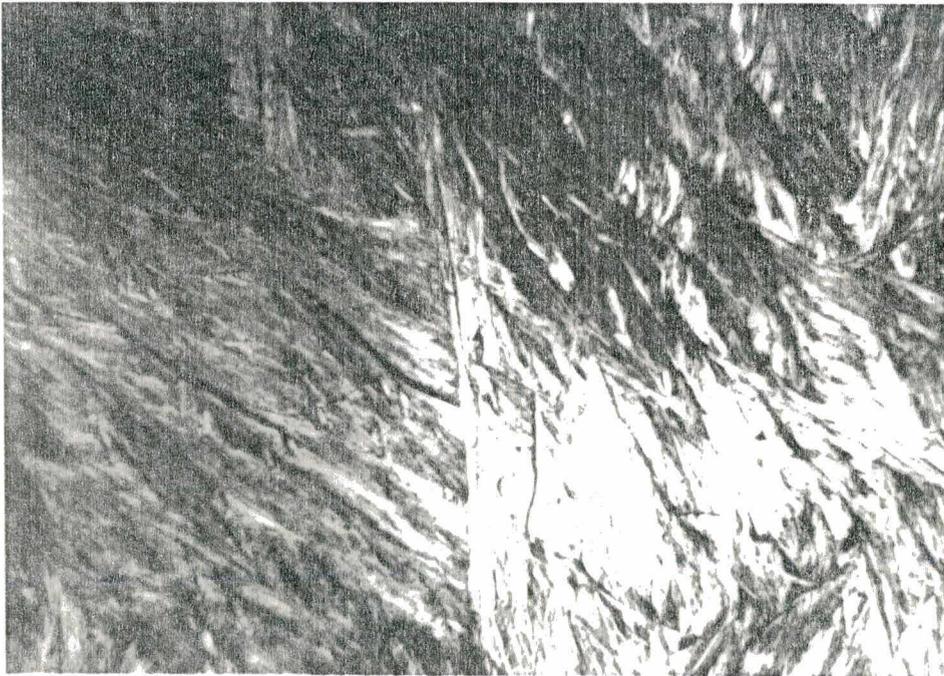


(b)

FIGURA 17 - (a) Textura Schlieren esmética do composto C_{11} com aumento de 100 vezes.
(b) Textura de agulha da fase sólida,
(x100).



(a)

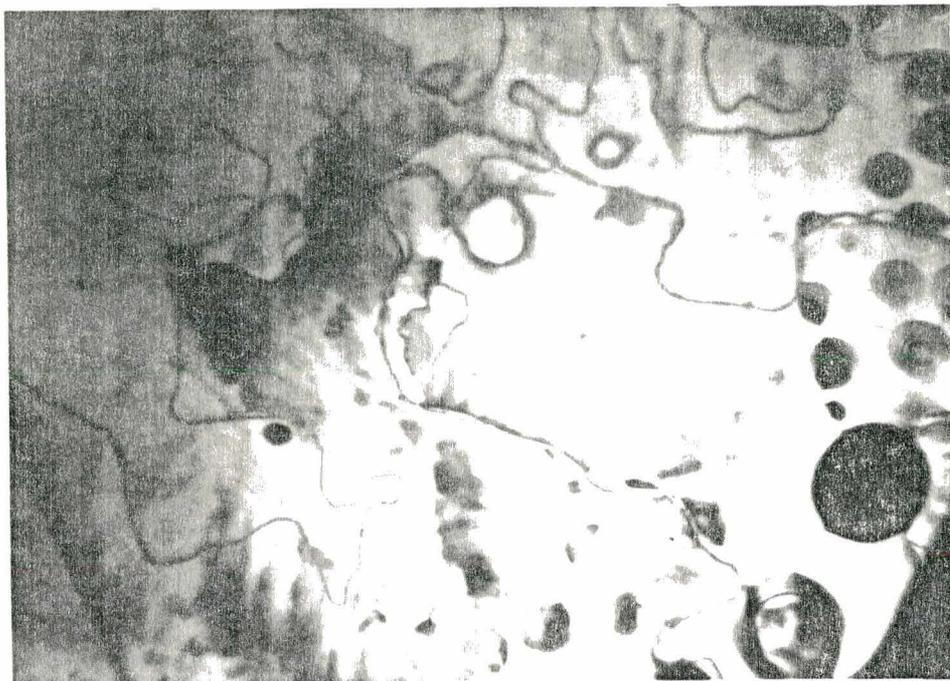


(b)

FIGURA 18 - (a) Textura de fio nemático com paredes de inversão (linhas) abertas e fechadas do composto C_5 .

Aumento: x100.

(b) Textura mosaica esmética com paredes de inversão, (x100).

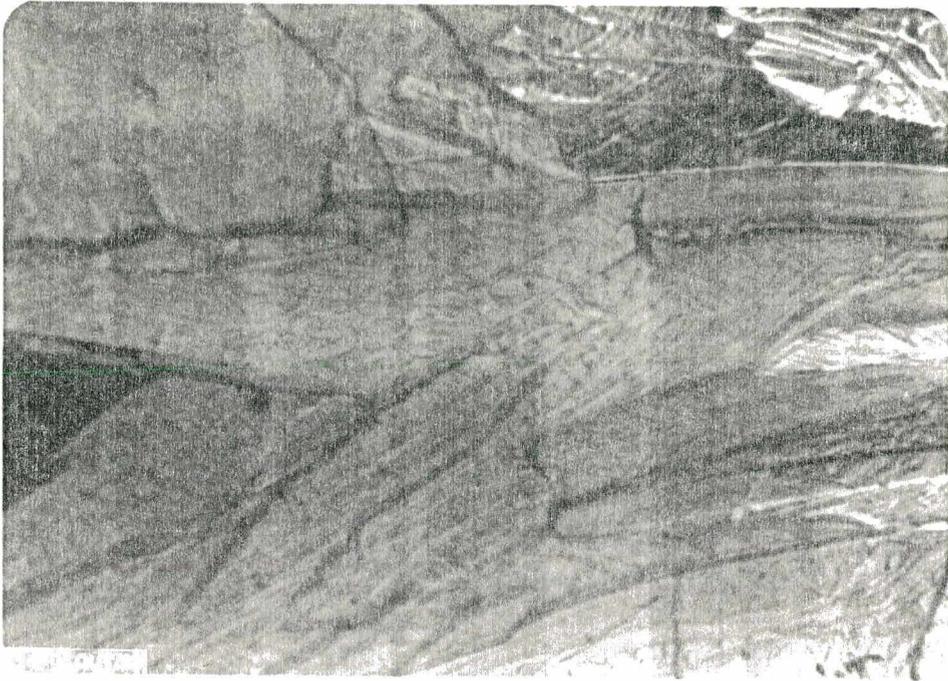


(a)

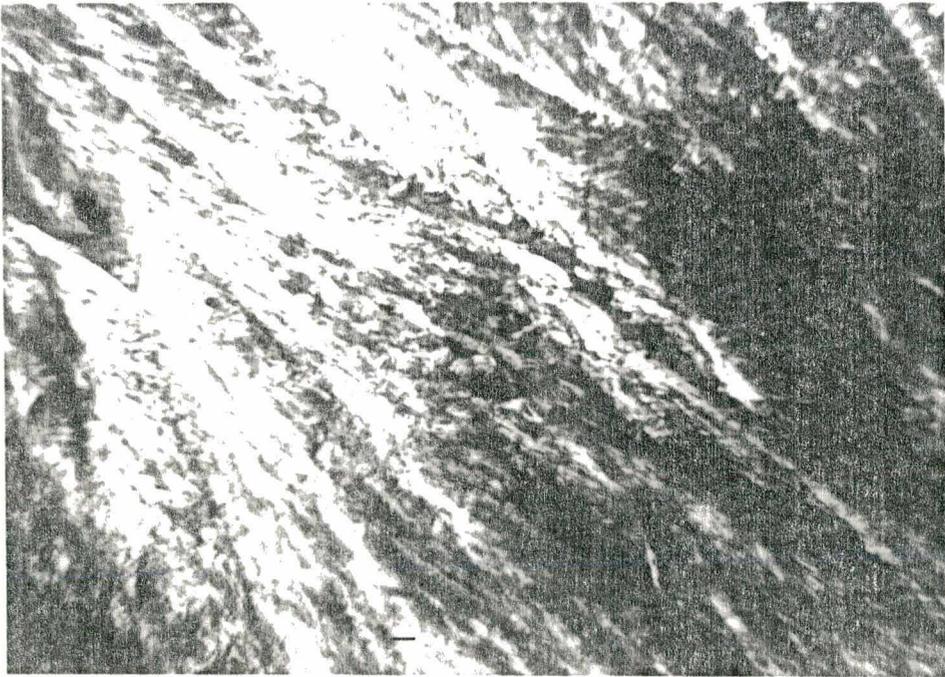


(b)

FIGURA 19 - (a) Outra variedade de textura mosaica
esmética do composto C_5 , (x100).
(b) Textura de agulha da fase sólida
do C_5 , (x100).



(a)



(b)

QUADRO III

| | | Aquecimento | | | Resfriamento | | |
|-----------------|--------------------------------|-------------|--------|--------|--------------|---------|-------|
| C ₅ | Transições | Cr-N | N-Isot | Isot-N | N-Smon | Smon-Cr | |
| | Temperaturas de transição (°C) | 129,1 | 152,2 | 152,2 | 122,6 | ≤ 117,0 | |
| C ₁₁ | Transições | Cr-S | S-N | N-Isot | Isot-N | N-S | S-Cr |
| | Temperaturas de transição (°C) | 120,4 | 126,2 | 131,5 | 131,3 | 126,2 | 120,4 |

ANÁLISE TÉRMICA

Foi utilizado a análise térmica diferencial para confirmar as temperaturas de transição obtidas com o forno FP5 no estudo com microscópio polarizante e para determinar as entalpias das transições de fase.

O termograma do composto C₁₁ está mostrado na figura 20 durante aquecimento da amostra a uma razão de 10⁰/min., onde vemos três transições de fase e que estão indicadas na parte superior dos picos. No resfriamento, as curvas (picos) e as temperaturas se repetem, dispensando assim o termograma.

A figura 21 mostra dois termogramas do composto C₅; aquecimento e resfriamento. O traço obtido no aquecimento não é o mesmo daquele durante o resfriamento, aparecendo neste último um pico que corresponde a transição nemático-esmético com um alto calor de transição, sendo superior ao calor de fusão do composto C₁₁ (quadro IV). Foi também verificado que no aquecimento a entalpia de transição do cristal para nemático do composto C₅ é praticamente o dobro da entalpia durante o resfriamento na mesma transição. Isto se deve ao fato de que parte da

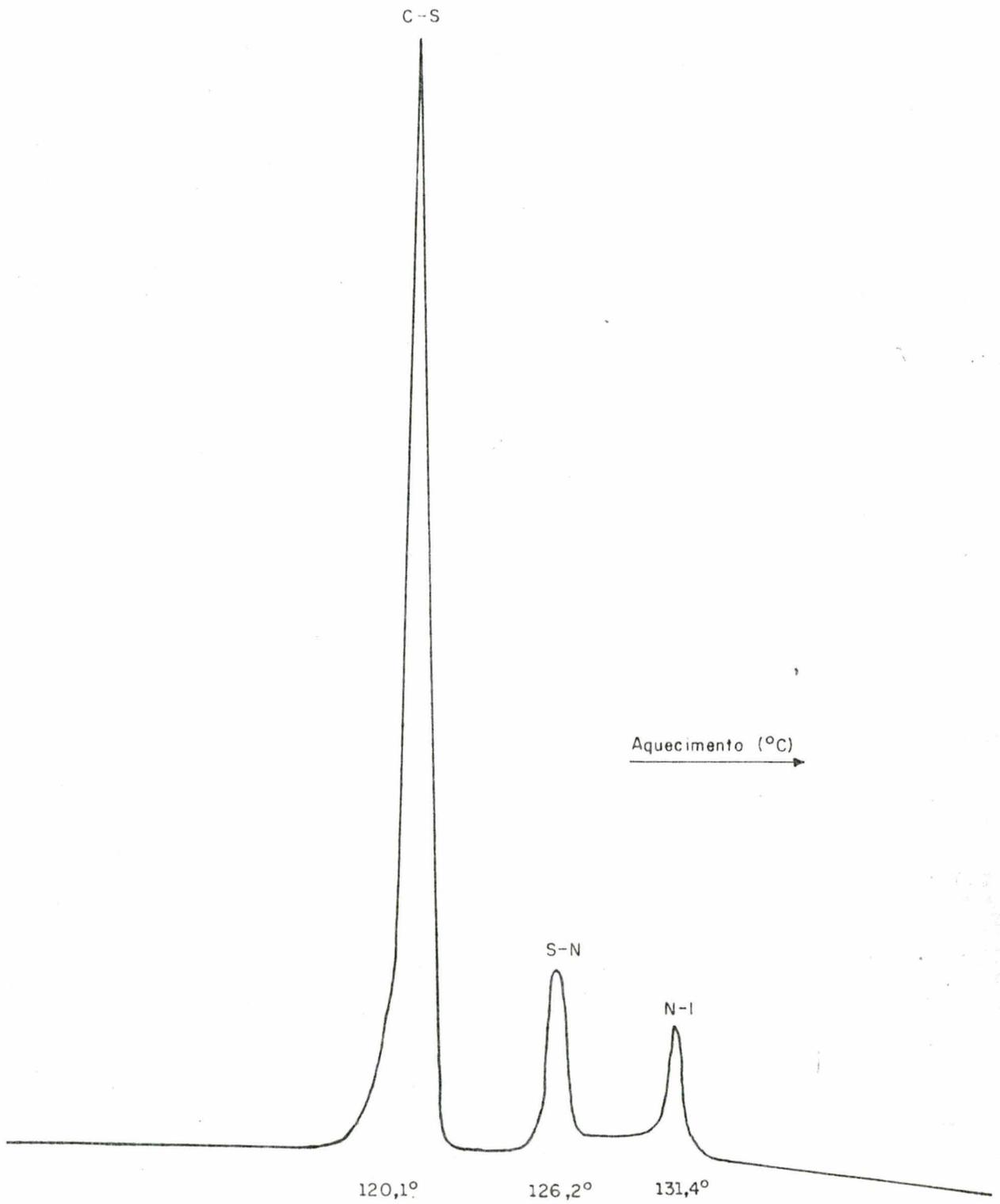
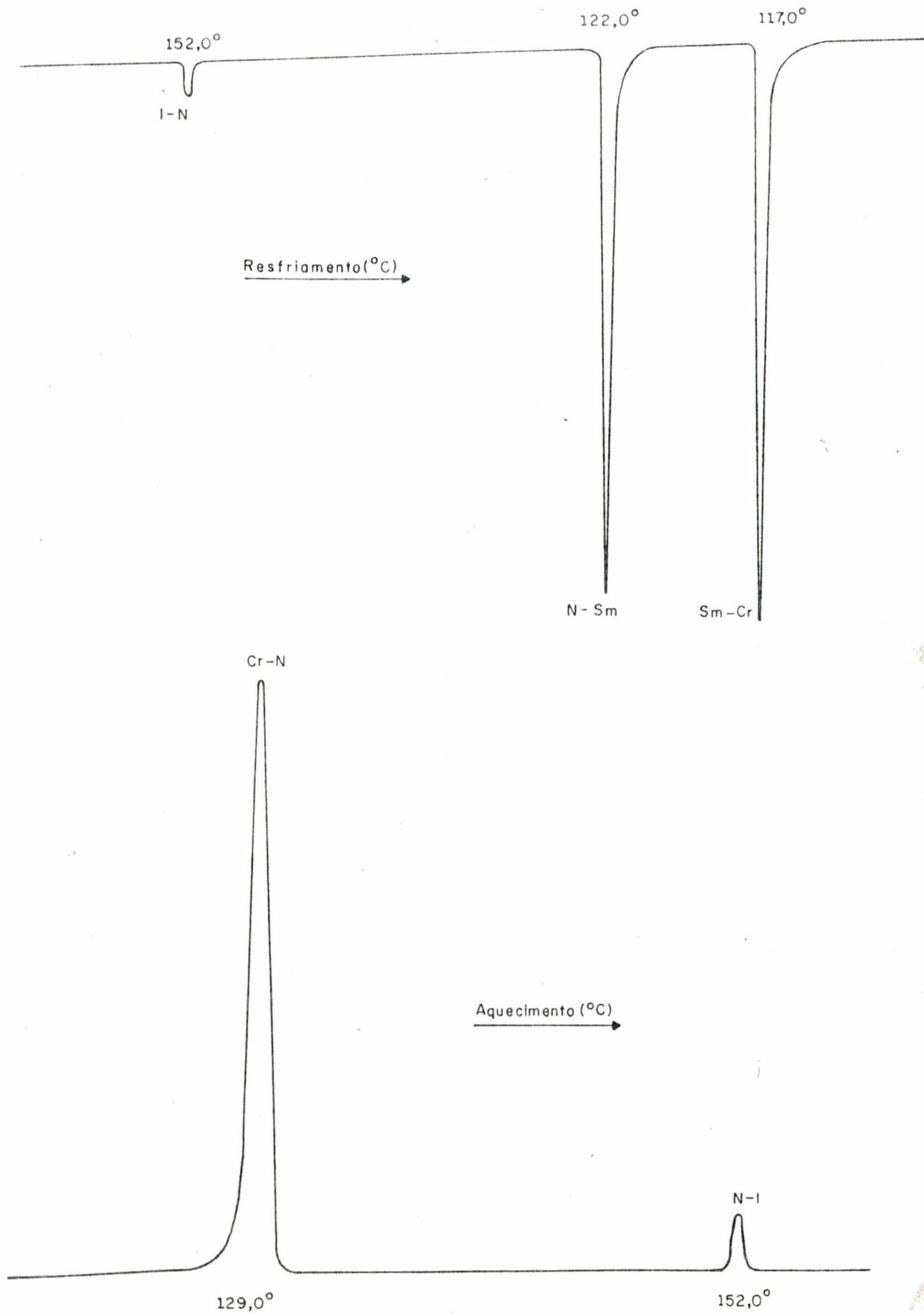


FIGURA 21 - Termograma do calor fornecido (aquecimento) e do calor absorvido (resfriamento) versus temperatura do composto C_5 .



energia (no aquecimento) foi transferida para a transição nemático-esmético (no resfriamento).

As entalpias foram calculadas utilizando-se a equação 1 a uma razão de aquecimento e de resfriamento de $2,5^{\circ}/\text{min}$. para ambos os compostos (ver quadro IV).

QUADRO IV

| | | Aquecimento | | | Resfriamento | | |
|----------|--|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| C_5 | Transições | Cr-N | N-Isot | | Isot-N | N-Smon | Smon-Cr |
| | Temperaturas de transição ($^{\circ}\text{C}$) | 129,0 | 152,0 | | 152,0 | 122,0 | 117,0 |
| | Entalpias (cal/g) | $\Delta H=29,07$ | $\Delta H=0,77$ | | $\Delta H=0,75$ | $\Delta H=13,17$ | $\Delta H=15,85$ |
| C_{11} | Transições | Cr-S | S-N | N-Isot | Isot-N | N-S | S-Cr |
| | Temperaturas de transição ($^{\circ}\text{C}$) | 120,1 | 126,2 | 131,4 | 131,5 | 126,2 | 120,1 |
| | Entalpias (cal/g) | $\Delta H=12,85$ | $\Delta H=1,87$ | $\Delta H=1,02$ | $\Delta H=1,02$ | $\Delta H=1,88$ | $\Delta H=12,60$ |

RAIOS-X

Mostramos na figura 22 os padrões de difração das fases nemática, esmética e cristalina do composto C_{11} . Estes padrões são os encontrados na literatura e já discutidos no capítulo II; isto é, a fase nemática não orientada possui dois anéis concêntricos, ambos largos e difusos. A fase cristalina mostra muitos máximos de intensidade tendendo a formar anéis concêntricos nítidos. O padrão de difração da fase esmética

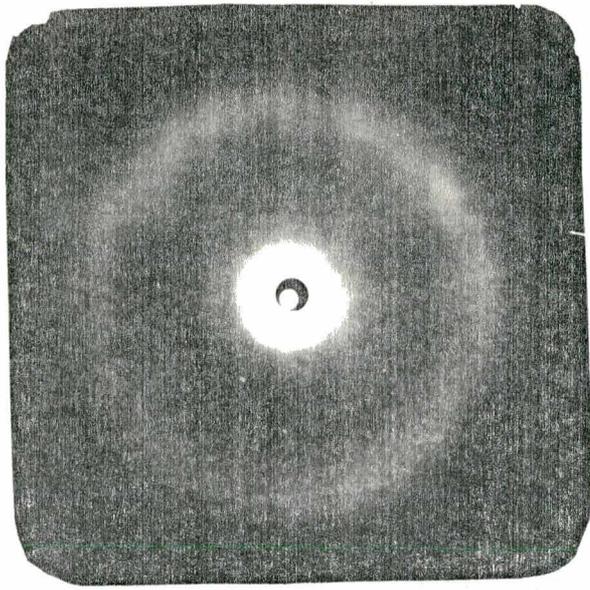
FIGURA 22 - Padrões de difração do composto C_{11}

(a) Fase nemática à 132°C , $L = 71,39 \text{ mm}$

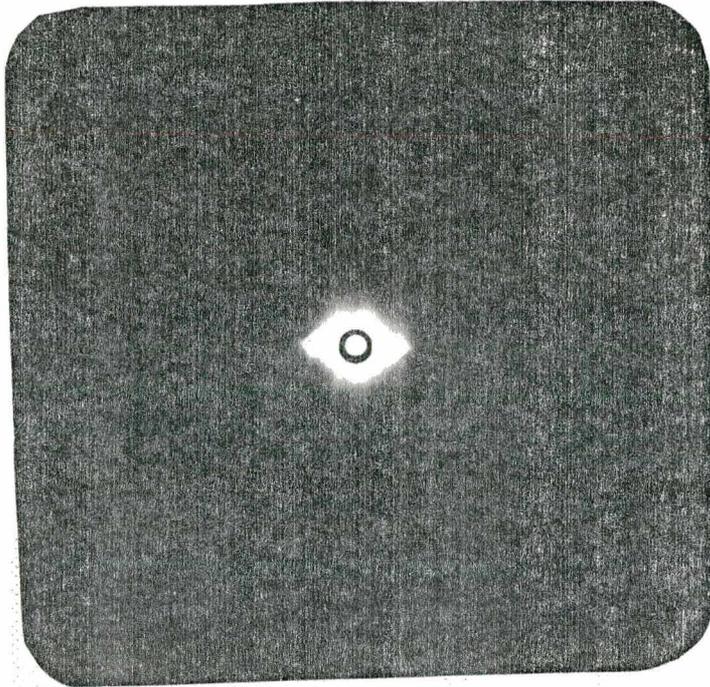
(b) Fase esmética à 124°C , $L = 139,39 \text{ mm}$

(c) Fase cristalina à 110°C , $L = 139,39 \text{ mm}$

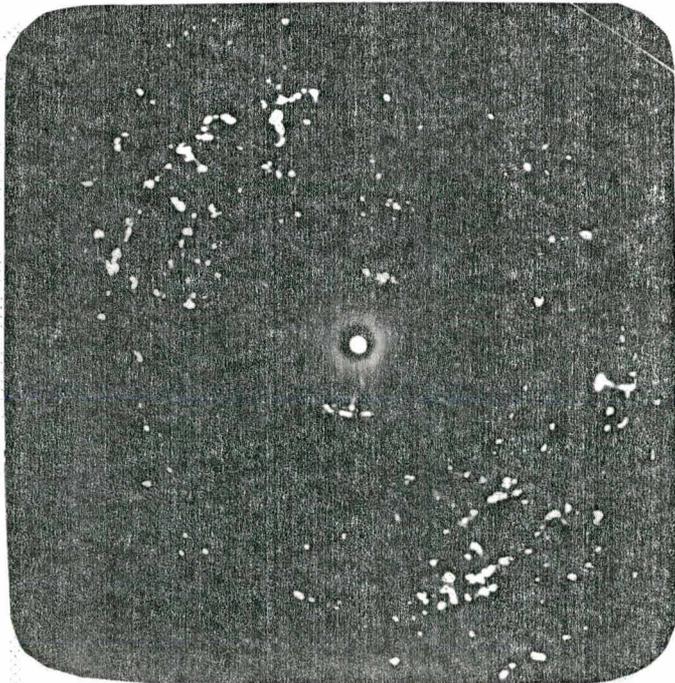
(a)



(b)



(c)



mostra um setor do anel externo, largo e difuso (grandes ângulos), enquanto internamente (baixos ângulos), aparecem manchas que correspondem às reflexões de Bragg de primeira ordem. O cristal líquido não estando orientado por campos externos (\vec{E} ou \vec{B}) mostraria uma figura de difração com anel interno contínuo, porém as reflexões internas (primeira ordem) indicam que existem um alinhamento espontâneo das moléculas devido ao efeito de parede do tubo capilar.

As reflexões internas de primeira ordem foram utilizadas para a determinação do espaçamento interplanar (d) e o anel externo para estimar a distância intermolecular (D) calculadas com a equação 4 e também verificar a dependência destes espaçamentos com a temperatura. As distâncias médias calculadas são da ordem de $35,0 \text{ \AA}$ para " d " e de $4,7 \text{ \AA}$ para " D ", com erros estimados iguais a $0,5 \text{ \AA}$ e $0,2 \text{ \AA}$ respectivamente. Os resultados dos cálculos de " d " e " D " foram colocados em um gráfico como função da temperatura para três diferentes distâncias câmara-filme (ver figura 23). Observa-se do gráfico que a distância interplanar no esmético não sofre variação dentro do intervalo de temperatura correspondente a esta fase, permanecendo constante durante todo o intervalo. Próximo da Transição Esmético-Nemático, entretanto, o espaçamento varia abruptamente, indicando uma transição de fase de primeira ordem.

O nemático também está incluído no gráfico da figura 23 porque nas temperaturas iniciais desta fase se obteve padrões de difração com reflexões de primeira ordem que, embora não signifique existência de camadas, está relacionada com o comprimento das moléculas e também, a efeitos pré-transicionais.

Os padrões de difração do composto C_5 são mostrados

FIGURA 23 - (a) Espaçamento interplanar d , versus temperatura t .

Θ , $L = 106,10$ mm

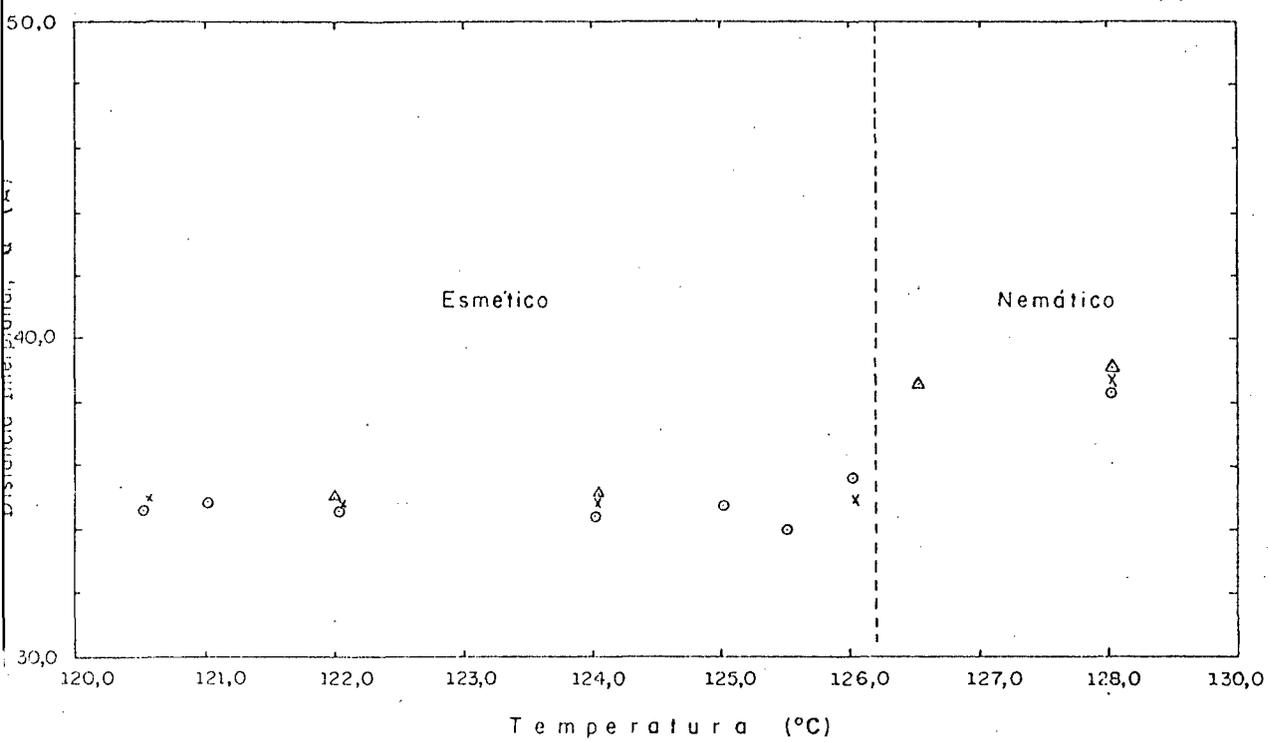
Δ , $L = 71,39$ mm

X , $L = 139,30$ mm

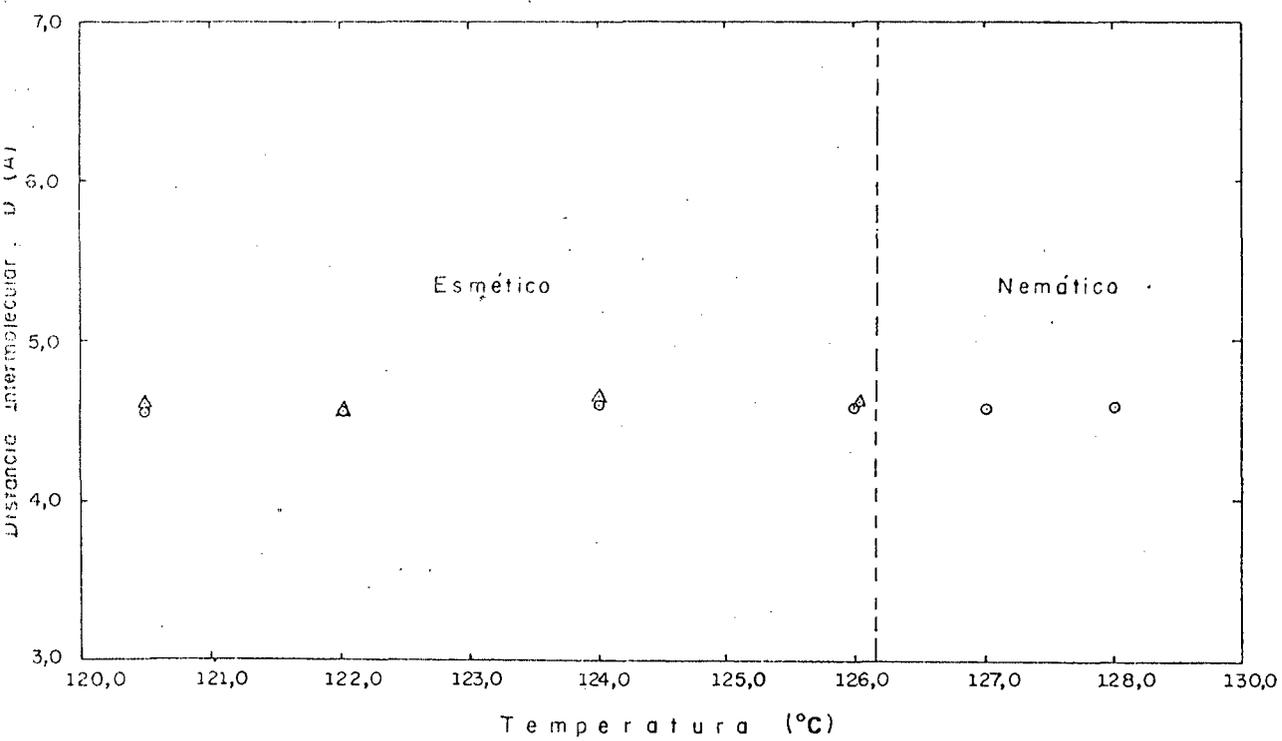
(b) Distância intermolecular D , versus temperatura t .

Θ , $L = 106,10$ mm

Δ , $L = 71,39$ mm



(a)



(b)

na figura 24. A fotografia 24.a mostra a fase nemática deste composto onde notamos o aparecimento de reflexões crescentes externas (ângulos maiores) no lugar do anel externo que caracterizou o nemático do composto C_{11} . Estas reflexões crescentes do anel externo indicam um grau de alinhamento molecular espontâneo.

A figura de difração da fase esmética monotrópica (figura 24.b) mostra várias reflexões externas (ângulos maiores) com ângulos de espalhamento variando de 7,8 graus para as reflexões mais internas e de 9,7 graus para as mais externas, sendo que os ângulos foram calculados com a equação $\theta = \frac{1}{2} \arctg\left(\frac{r}{L}\right)$. Os cálculos da distância intermolecular "D" deram um valor médio da ordem de 5,7 Å com desvios de aproximadamente 0,2 Å. Considerou-se para efeito de cálculo de "D" as reflexões mais nítidas e igualmente espaçadas em relação à reflexão do feixe central.

A figura 24.b também mostra as reflexões internas de primeira e de segunda ordem (ângulos de espalhamento iguais a aproximadamente 1,0 e 2,0 graus respectivamente) correspondendo a um espaçamento interplanar da ordem de 49,0 Å com erro estimado de 0,5 Å em média.

O padrão da fase cristalina está mostrado na fotografia da figura 24.c, onde vemos muitas reflexões, características desta fase.

As figuras 25.a e 25.b mostram, respectivamente, o espaçamento interplanar (d) e a distância intermolecular (D), como função da temperatura (t). Os pontos correspondentes ao espaçamento interplanar são nitidamente lineares e independentes da temperatura, dando uma representação adequada de "d" com "t" para a fase esmética monotrópica. A fase nemática não está

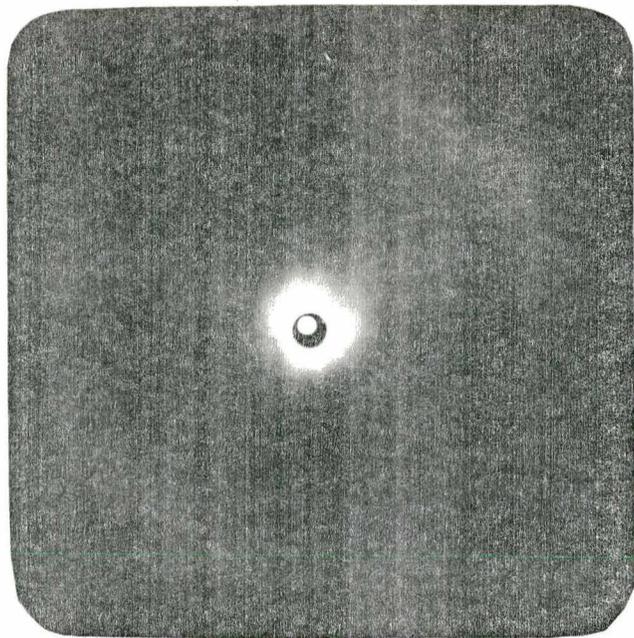
FIGURA 24 - Padrões de difração do composto C₅.

(a) Fase nemática à 130°C, L = 114,00 mm

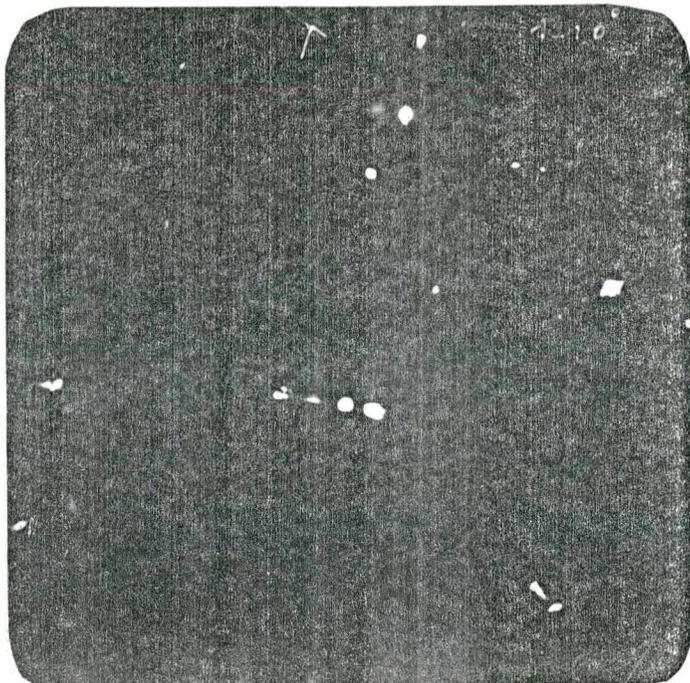
(b) Fase esmética à 121°C, L = 139,39 mm

(c) Fase cristalina à 112°C, L = 139,39 mm

(a)



(b)



(c)

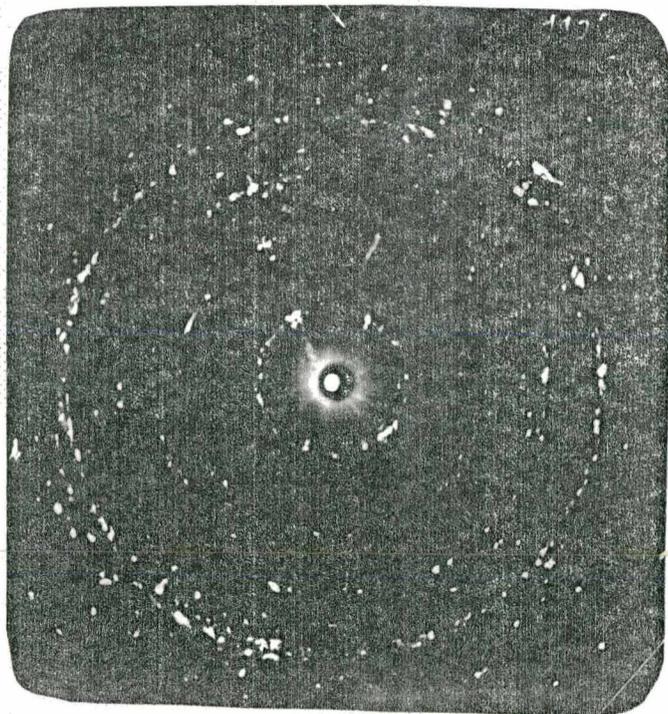
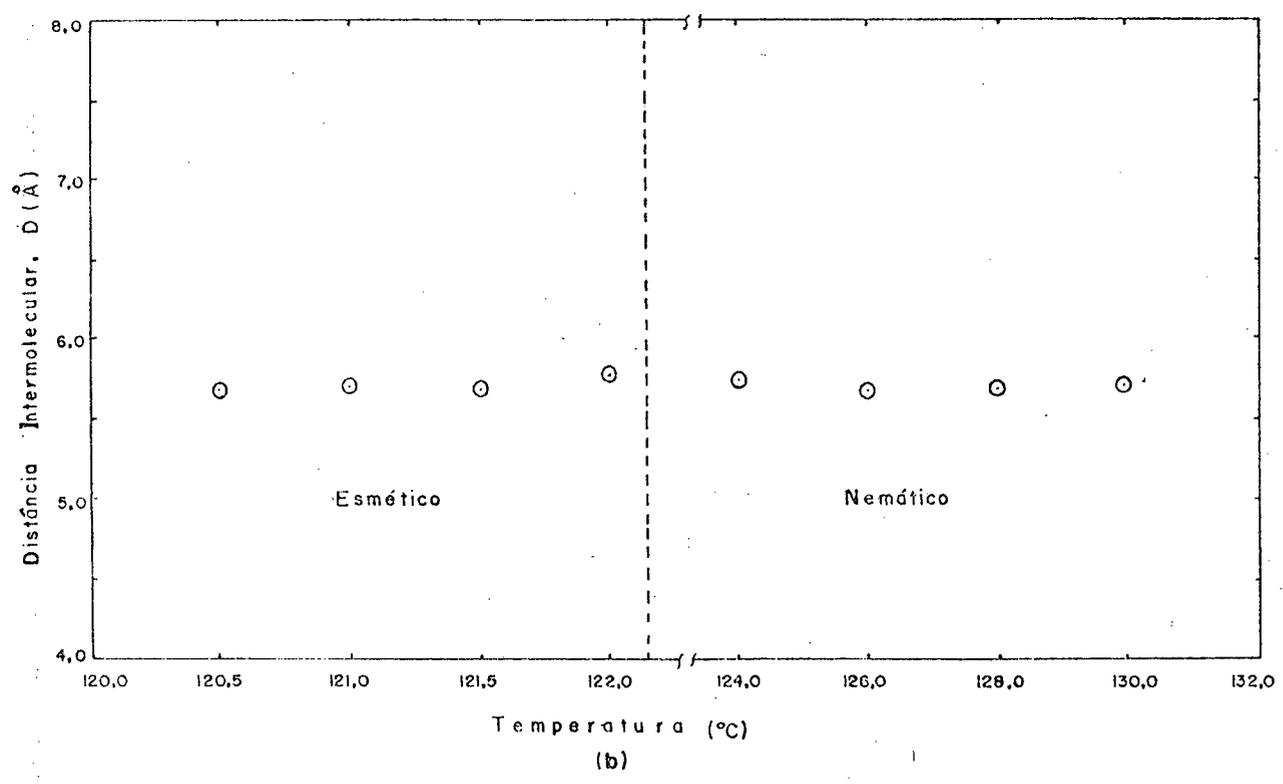
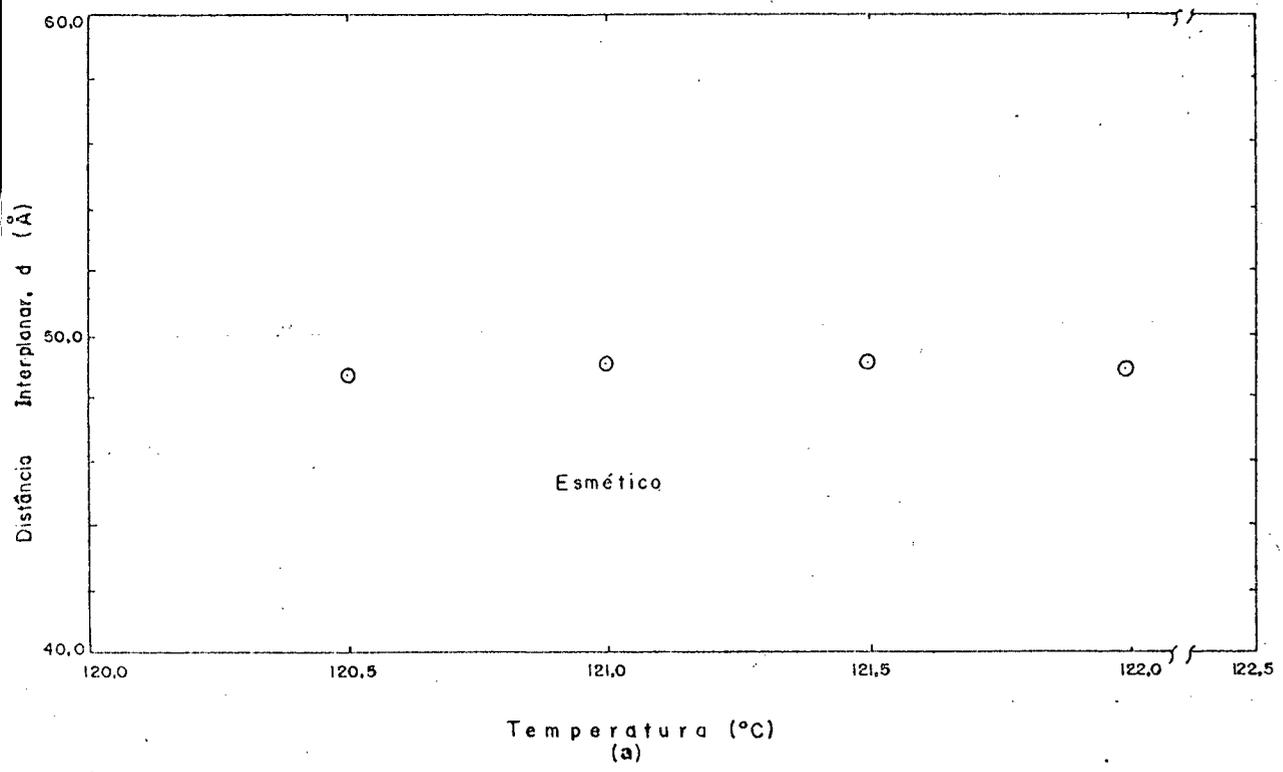


FIGURA 25 - (a) Gráfico do espaçamento interplanar d ,
versus temperatura t .
(b) Gráfico da distância intermolecular D ,
versus temperatura t .



indicada na figura 25.a porque não foram observados efeitos pré transicionais (temperatura decrescente). Os pontos correspondentes ao espaçamento intermolecular também dão linhas retas independentes da temperatura. A linha tracejada na figura 25.b tem função apenas de separar a fase esmética da fase nemática.

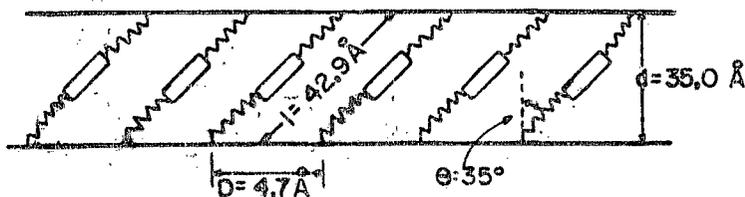
CONCLUSÕES

A observação ótica das texturas do composto C_{11} identifica uma das mesofases líquido cristalina como sendo a fase nemática. A outra mesofase corresponde a uma fase esmética não estruturada, podendo ser um esmético A ou esmético C. A identificação codificada deste esmético só é possível com o auxílio de raios-X.

As entalpias de transição obtidas com o calorímetro diferencial estão em concordância com os valores encontrados na literatura para as transições de fase correspondentes do composto C_{11} . As temperaturas de transição com o DSC-2 também confirmam aquelas feitas com o microscópio polarizante.

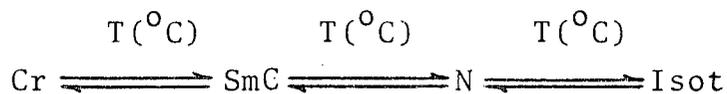
Os dados obtidos com raios-X mostram que a fase esmética tem a distância entre camadas "d" menor que o comprimento molecular calculado do modelo, por um fator de $1,23 \text{ \AA}$. As moléculas estão portanto inclinadas, com um ângulo de aproximadamente 35 graus em relação aos planos das camadas.

A figura abaixo esquematiza bem o suposto arranjo molecular.



Como a diferença entre um esmético A e um esmético C está na inclinação molecular, podemos dizer que o composto C_{11} tem provavelmente uma fase esmética C.

Abaixo representamos a seqüência das mesofases do composto C_{11} com o esmético já codificado, na ordem em que aparecem com a temperatura.



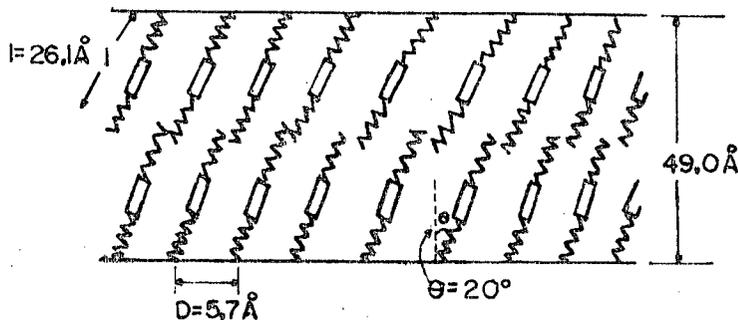
A observação ótica do composto C_5 também identifica uma das mesofases como sendo a fase nemática. A textura mosaica observada na fase esmética monotrópica só é encontrada em esméticos estruturados, tais como: B, E, F, G, H e I.

A alta entalpia de transição na transição Nem - Smon. calculada usando o calorímetro diferencial mostra que a fase esmética monotrópica é uma fase estruturada, confirmando assim as observações óticas.

Os dados obtidos com raios-X mostram que a distância entre camadas (d) da fase esmética monotrópica é praticamente o dobro do comprimento molecular calculado do modelo. As moléculas formam, portanto, uma estrutura com camadas duplas. Elas são também inclinadas, pois a distância interplanar $d(d=49,0 \text{ \AA})$ é menor que o dobro do comprimento molecular $2\ell(2\ell = 52,2 \text{ \AA})$, formando um ângulo de aproximadamente 20 graus com relação aos planos das camadas. Este ângulo de inclinação nos permite eliminar os esméticos: B (0 graus), E (0 graus), G (30 graus) e o esmético I (10 graus), restando os esméticos F e H, que são estruturas pseudo-hexagonais.

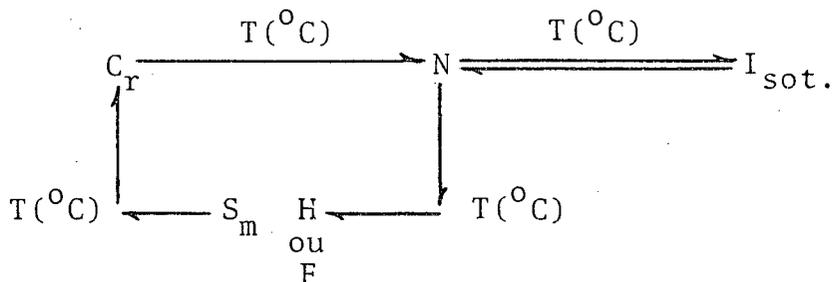
Esquematzamos na figura abaixo o suposto arranjo mo-

lecular.



A fase esmética monotrópica tem, portanto, uma estrutura pseudo-hexagonal, embora o caráter hexagonal não tenha sido detectado nos padrões de difração desta fase (amostra parcialmente orientada). A distinção codificada da fase esmética em F ou H também não pode ser obtida dos estudos com raios-X para amostras não orientadas (seria necessário um campo magnético de mais de 12.000 Gauss para orientá-las). A identificação da fase em F ou H só é possível quando do estudo de miscibilidade.

Abaixo mostramos a seqüência das mesofases com a temperatura.



REFERÊNCIAS

- [1] H. Sackmann, Springer Séries in Chemical Physics, 11, 19, Springer-Verlag, Berlin (1980).
- [2] A. de Vries, Liquid Crystals, The Fourth State of Matter (1979).
- [3] P.G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Oxford University Press (1974).
- [4] Th. Blumell, H. Onusseit and H. Stegemeyer, Freiburger Arbeits-Tagung Flüssigkristalle (1981).
- [5] P.P. Crooker, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 98, 31 (1983).
- [6] K. Bergmann and H. Stegemeyer, Z. Naturforsch; 34a, 251 (1979).
- [7] K. Bergmann and H. Stegemeyer, Springer Series in Chemical Physics, 11, 161 (1980).
- [8] A. Biering, D. Demus, L. Richter, H. Sackmann, A. Wiegeleben and H. Zschke, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 62, 1 (1980).
- ✓ [9] S. Diele, P. Brand and H. Sackmann, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 16, 105 (1972).
- [10] S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, Cambridge University Press (1980).
- [11] T.R. Taylor, J.L. Ferguson and S.L. Arora, Phys. Rev. Lett., 24, 359 (1970).
- [12] L.V. Azaroff, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 60, 73 (1980).
- [13] A. de Vries, Acta Crystallogr., A25, 5135 (1969).
- [14] R.J. Meyer and W.L. McMillan, Phys. Rev. A, 9, 899 (1974).
- [15] H. Arnold, D. Demus and H. Sackmann, Z. Phys. Chem., 222, 15 (1963).
- [16] H.J. Müller, Tese Doutorado, Darmstadt (1982).
- [17] I.B. Chistiakov, L.S. Schabischev, R.J. Jarenov and L.A. Gusakova, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 7, 279 (1969).
- [18] S. Diele, P. Brand and H. Sackmann, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 17, 163 (1972).

- [19] A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 24, 337 (1973).
- [20] D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Ed. Verlag Chemie Weinheim, New York (1978).
- [21] J. Doucet, A.M. Levelut, M. Lambert, L. Liébert and L. Strzelecki, *J. Phys.*, 36, CL-13 (1975).
- [22] R.Y. Dong, H. Schmiedel, N.A.P. Vaz, Z. Yaniv, M.E. Neubert and J.W. Doane, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 98, 411 (1983).
- [23] J.W. Goodby, A.J. Leadbetter, G.W. Gray and M.A. Mazid, *Springer Series in Chemical Physics*, Springer-Verlag, 11, 3 (1980).
- [24] S. Kumar, *J. Phys.*, 44, 123 (1983).
- [25] J. Doucet and A.M. Levelut, *J. Phys.*, 4, 363 (1979).
- [26] A.J. Leadbetter, J.P. Gaughan, B. Kelly, *Colloque C-3, Suplemento nº 4, Tomo 40*, 178 (1979).
- [27] J.J. Benattar, F. Moura, M. Lambert, A.M. Levelut, *Springer Series in Chemical Physics*, Springer-Verlag, 11, 49 (1980).
- [28] P.A.C. Gane, A.J. Leadbetter and P.G. Wrighton, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 66, 247 (1981).
- [29] D. Demus, S. Diele, M. Klapperstück, V. Link and H. Zschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 15, 161 (1971).
- [30] D. Demus, J.W. Goobby, G.W. Gray and H. Sackmann, *Springer Series in Chemical Physics*, Springer-Verlag, 11, 31 (1980).
- [31] G.W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 63, 3 (1981).
- [32] H. Sackmann, *Springer Series in Chemical Physics*, Springer-Verlag, 11, 19 (1980).
- [33] A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 63, 215 (1981).
- [34] R.Y. Dong, H. Schmiedel, N.A. Vaz, Z. Yaniv, M.E. Neubert and J.W. Doane, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 98, 411 (1983).
- [35] J. Doucet, A.M. Levelut and M. Lambert, *Phys. Rev. Lett.*, 32, nº 6, 301 (1974).
- [36] L. Richter, N.K. Scharma, R. Skubatz, D. Demus and H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 80, 195 (1982).
- [37] G.W. Gray and B.J. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1467 (1954).

- [38] W.G. Shaw and G.H. Brown, J. Chem. Soc., 81, 2532 (1959).
- [39] O. Kennard, Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland, Ohio (1963).
- [40] C.M. Guttman and J.H. Flynn, Analytical Chemistry, 45, 408 (1973).
- [41] Perkin-Elmer Catalog.
- [42] P. Machado, Tese Mestrado, Florianópolis (1982).
- [43] L.V. Azaroff, Elements of X-Ray Crystallography, McGraw-Hill Book Company (1968).
- [44] B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company (1967).
- [45] H.P. Klug and L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, John Wiley & Sons (1976).