

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

SÍNTESES E ESTUDOS MESOMÓRFICOS DE ESTRUTURAS
MESOGÊNICAS.

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

MAURÍCIO PEDRO KOERICH

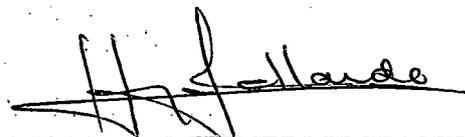
FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL

JULHO - 1986

SÍNTESE E ESTUDOS MESOMÓRFICOS DE ESTRU
TURAS MESOGÊNICAS.

MAURÍCIO PEDRO KOERICH

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



PROF. HUGO ALEJANDRO GALLARDO OLMEDO, Dr.
ORIENTADOR

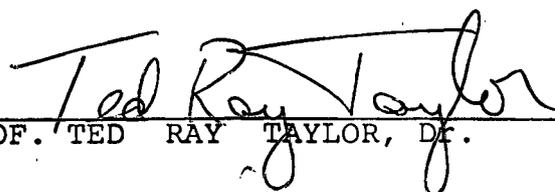


PROF. HÉDIO JOSÉ MÜLLER, Dr.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. HUGO ALEJANDRO GALLARDO OLMEDO, Dr.



PROF. TED RAY TAYLOR, Dr.



PROF. CESAR ZUCCO, Dr.

Aos meus pais Pedro e Nair, a esposa
Maristela o meu muito obrigado pelo
êxito deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1. Cristais Líquidos.....	1
1.2. Arquitetura Molecular de Cristais Líquidos Termotrôpicos...	6
1.3. Objetivos.....	7

CAPÍTULO II - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A: Sínteses e Caracterização.....	8
Esterificação de ácidos Carboxílicos.....	9
Síntese de Willianson.....	10
Hidrólise de Ésteres.....	11
Reação de Schotten-Baumann.....	14
Reação de Knoevenagel.....	17
Oximas.....	21
Acetilação de Fenóis e Desidratação de Oximas.....	22
Hidrólise de Ésteres Fenólicos.....	23
B: Propriedades Termoópticas dos Compostos Mesogênicos.....	29
C: Resumo dos Resultados.....	39

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntese do 4-hidrôxi benzoato de metila.....	40
3.2. Síntese do 4-n-hexilôxi benzoato de metila.....	40
3.3. Síntese do ácido 4-n-hexilôxi-benzóico.....	41
3.4. Síntese do 4-formilfenil-4'-n-hexilôxi-benzoato.....	42
3.5. Síntese do ácido-4-(4'-n-hexilôxi-benzoilôxi)trans cinâmico	43
3.6. Síntese do 4-bromofenil-4'(4"-n-hexilôxi-benzoilôxi) trans cinâmico.....	44

3. 7. Síntese do 4-nitrofenil-4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato.....	45
3. 8. Síntese do 4-cianofenil-4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato.....	45
3. 9. Síntese do 4-formil, 3-metóxifenil-4'-n-hexilóxi benzoato..	46
3.10. Síntese do ácido 3-metóxi,4'(4'-n-hexilóxi-benzoilóxi)trans cinâmico.....	46
3.11. Síntese do 4-bromofenil-3'-metóxi-4'(4"-n-hexilóxi-benzoi- lóxi) trans cinamato.....	47
3.12. Síntese do 4-nitrofenil,3'-metóxi-4'(4"-n-hexilóxi-benzoi- lóxi) trans cinamato.....	47
3.13. Síntese do 4-cianofenil,3'-metóxi-4'(4"-n-hexilóxi-benzoi- lóxi) trans cinamato.....	48
3.14. Síntese do 4-hidrôxibenzoxima.....	48
3.15. Síntese do 4-aceto de benzonitrila.....	48
3.16. Síntese do 4-hidrôxibenzonitrila.....	49
BIBLIOGRAFIA.....	50

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	- (a) esquemática da mesofase nemática, (b) mesofase esmética-A e (c) mesofase esmética do tipo C.....	4
FIGURA 2	- Representação esquemática da mesofase colestérica.	5
FIGURA 3	- Espectro infravermelho em pastilhas de KBr do ácido do 4-n-hexilóxi benzóico(4).....	13
FIGURA 4	- Espectro infravermelho em pastilhas de KBr do 4-formilfenil-4'-n-hexilóxi benzoato(6a).....	16
FIGURA 5	- Espectro RMN de H^1 do 4-formilfenil-4'-n-hexilóxi benzoato(6a). Sol. $CDCl_3$, ref. int. TMS.....	17
FIGURA 6	- Espectro infravermelho em pastilha de KBr do ácido 4-(4'-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinâmico(7a)...	19
FIGURA 7	- Espectro RMN de H^1 do ácido 4-(4'-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinâmico(7a). Solv. $DCCl_3$, ref. int. TMS.....	20
FIGURA 8	- Espectros infravermelhos em pastilha de KBr para: (a) 4-hidrôxi benzaldeídos(10), (b) 4-acetobenzonitrila(12), (c) 4-hidrôxi benzonitrila(13).....	25
FIGURA 9	- Espectro RMN de H^1 , (a) Z=Br; (b) Z=NO ₂ ; (c) Z=CN. Solv. $DCCl_3$ ref. int. TMS.....	28
FIGURA 10	- Transição I-N do composto 4-cianofenil-3'-metóxi, 4'(4''-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato(9b), na temperatura de 202-203°C. Aumento 40x.....	34
FIGURA 11	- Mesofase nemática do 4-cianofenil-3'-metóxi, 4'(4''-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato(9b), na temperatura de 160°C. Aumento 40x.....	35
FIGURA 12	- Mesofase nemática do 4-nitrofenil-3'-metóxi, 4'(4''-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato(9d) à temperatura de 183,8°C. Aumento 40x.....	36

FIGURA 13 - Transição N-I do 4-bromofenil, 3'-metóxi, 4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato(9f) à temperatura de 168,7°C. Aumento 40x.....	37
--	----

ÍNDICE DE TABELA

TABELA 1 - Temperaturas de transição de fase (°C) dos derivados de ácido trans cinâmico.....	29
--	----

RESUMO

Neste trabalho realizou-se a síntese de vários compostos que apresentavam comportamento mesogênicos e foram estudados através de suas propriedades termoópticas observadas no microscópio de luz polarizada.

Os cristais líquidos termotrópicos sintetizados possuem uma estrutura molecular que contém três anéis aromáticos unidos por grupos carboxilatos, fixando numa extremidade da molécula o grupo terminal apolar n-hexilóxi, na outra introduzindo os grupos terminais polares CN, NO₂ e Br, com intuito de estudar a influência na estabilidade térmica da mesofase bem como o efeito lateral do grupo metóxi ligado na posição 3' do anel aromático central.

A estabilidade térmica da mesofase destes compostos estão intimamente ligado ao efeito da polaridade do substituinte, observando-se que a estabilidade térmica da mesofase nemática diminui no sentido de diminuição da polaridade do grupo terminal CN > NO₂ >> Br e o efeito do grupo lateral metóxi desestabiliza a mesofase nemática.

ABSTRACT

This work consists of the synthesis of various compounds which exhibit liquid crystalline phases and the study of their textures with the polarizing microscope.

The thermotropic liquid crystals synthesized have a molecular structure with three aromatic rings joined by carboxyl groups, at one end of which an apolar n-hexyloxy is fixed while the other end has one of the polar groups CN, NO₂, or Br. A lateral methoxy group was substituted at position 3 of the aromatic ring in order to determine its effect on the thermal stability of the mesophase.

The thermal stability of the mesophases of these compounds is intimately linked to the polarity of the substituted groups, the temperature range of the nematic decreasing with decreasing polarity of the terminal group, CN > NO₂ >> Br. The substitution of the lateral methoxy destabilizes the nematic phase.

CAPÍTULO I

I - INTRODUÇÃO

1.1 - Cristais Líquidos

No estado sólido cristalino os átomos e moléculas apresentam alto grau de ordenamento na posição do centro de massa das unidades constituintes, bem como na orientação das moléculas, existindo origem de longo alcance. No estado líquido isotrópicos as moléculas apresentam alto grau de desordem, tanto na posição do centro de massa como na orientação, não existindo ordem a longo alcance. As transições de fase entre estes dois estados ocorrem em temperaturas bem definidas e são de primeira ordem, o que vale dizer, envolvem calos latente de fusão e mudança bruscas na densidade do material¹.

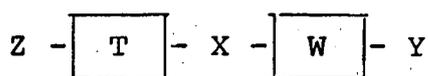
No final do século passado², foi descoberto que vários compostos apresentam estados intermediários entre os estados sólido e líquido ocorrendo uma perda gradual de origem: a este estado intermediário deu-se o nome de cristal líquido ou mesofase (todo composto que apresenta mesofase termotrópica chama-se mesógeno). Estas mesofases apresentam um ordenamento parcial das moléculas, que pode ser translacional, orientacional ou ambos.

As mesofases correspondem a situações termodinâmicas em regiões bem definidas de temperatura. As transições entre uma mesofase e as fases sólida e líquida são de primeira ordem, porém as transições entre mesofases podem ser de segunda ordem, quer dizer, não envolvendo calor latente de fusão nem variação de densidade mas com variações bruscas no calor específico.

Conhece-se dois tipos de cristais líquidos: termotrópicos e liotrópicos³. Os cristais líquidos termotrópicos apresentam

como principal parâmetro a temperatura, ou seja, aparecem em função da temperatura. Calcula-se⁴, que dez por cento dos compostos orgânicos existentes características termotrôpicos. Os cristais líquidos liotrôpicos tem como parâmetros principal a concentração, considerando que são cristais líquidos obtidos através da mistura de anfílicos ou surfactante com um solvente.

A geometria das moléculas nos cristais líquidos termotrôpicos foi estudada por Gray⁵ e representada da seguinte forma:



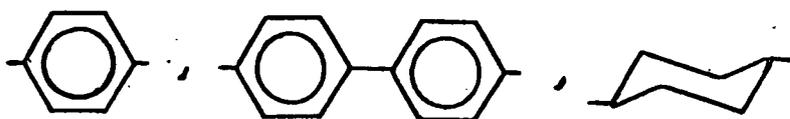
As características estruturais mais comuns encontradas nos compostos mesogênicos são:

a) Grupos terminais característicos Y e Z, dando maior ou menor polaridade, tais como: RO-, R-, -CN, -NO₂, -Br e outros.

b) Uma parte central rígida X, $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$, responsável pela polarizabilidade da molécula.

c) Distância entre Y e Z relativamente grande, para que a molécula seja alongada.

d) Os grupos T e W ligados às extremidades da parte central são responsáveis em parte pela polarizabilidade e flexibilidade molecular. Os grupos representativos são:



Visto as diferenças entre cristais líquidos termotrôpicos e liotrôpicos, pode-se proceder a classificação das mesofases termotrôpicas usando um esquema baseado principalmente na simetria

molecular. Esta classificação foi primeiramente proposta por Friedel⁶ em 1922, identificou três mesofases: nemática, esmética e colestérica.

Mesofase Nemática: É caracterizada por uma ordem orientacional de longo alcance, ou seja, o eixo principal das moléculas tendem a se alinhar em uma direção preferencial. Os centros de massa das moléculas estão distribuídos ao acaso no espaço. Esta mesofase geralmente tem baixa viscosidade e flue como um líquido.

Mesofase Esmética: Nesta mesofase as moléculas estão dispostas em camadas e apresentam correlações nas posições de seus centros de massa, além da ordem de orientação. Foram identificados um certo número de esméticos por métodos ópticos, de raio-X e de miscibilidade⁷. Na mesofase esmético-A, as moléculas estão alinhadas paralelas em uma direção preferencial e seus centros de massa estão situados em camadas numa direção preferencial, não possuem ordem de longo alcance dentro das camadas e estas podem deslizar umas sobre as outras, a viscosidade é geralmente baixa sendo que a distância entre as camadas é da ordem do comprimento das moléculas. Na mesofase esmético-C as camadas não são perpendiculares ao eixo preferencial e a ordem dentro das camadas é do esmético-A. A mesofase esmético-B apresenta uma correlação entre os centros de massa das moléculas no plano das camadas.

Mesofase Colestérica: Esta mesofase é assim denominada devido ao fato de ser observada nos derivados colestéricos. É considerada como uma mesofase nemática especial na qual a estrutura se encontra torcida em relação a um eixo perpendicular à direção preferencial. A mesofase colestérica é termodinamicamente semelhante a mesofase nemática⁸.

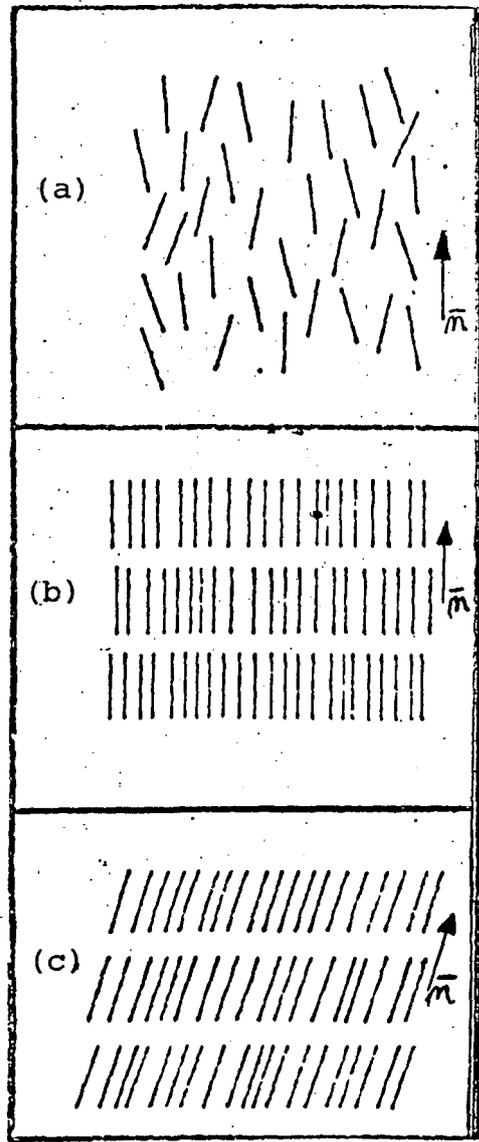


Figura 1 - (a) forma esquemática da mesofase nemática, (b) mesofase esmética-A e (c) mesofase emética do tipo C.

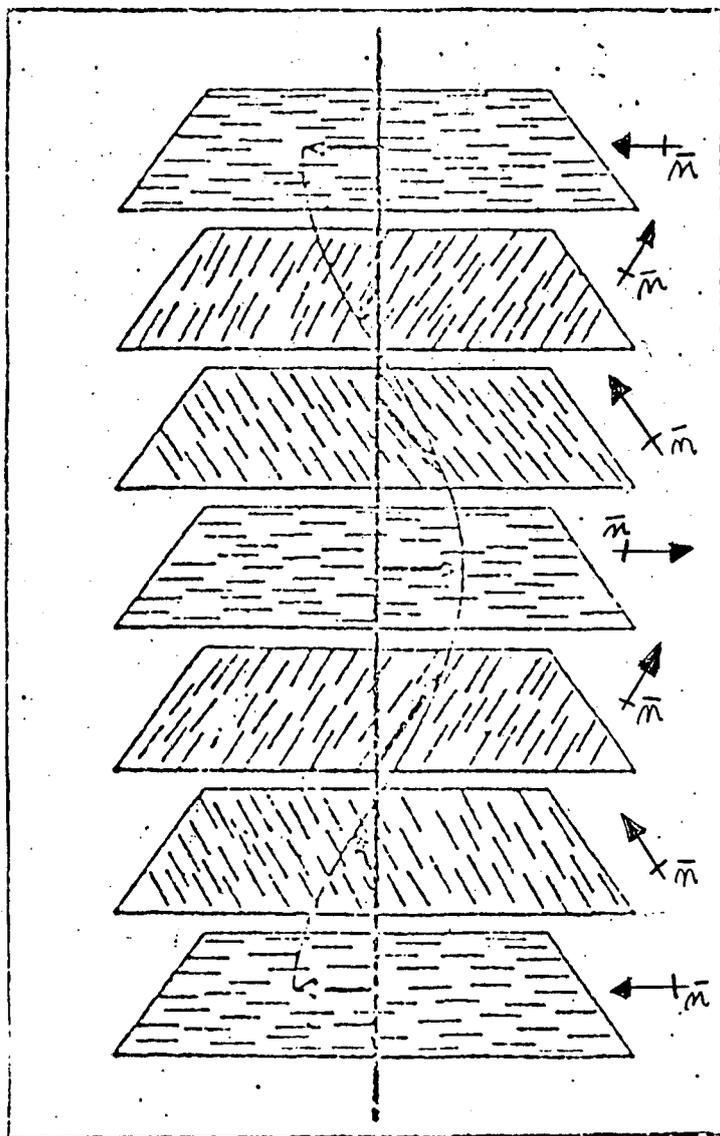


Figura 2 - Representação esquemática da mesofase colestérica.

1.2 - Arquitetura Molecular de Cristais Líquidos Termotrópicos

Embora já tenha sido mencionado algumas propriedades moleculares dos cristais líquidos termotrópicos deve-se salientar algumas características mais desejáveis para que uma molécula apresente uma mesofase.

Em geral não existe uma regra bem definida para prever se uma molécula apresentará uma mesofase e de que tipo. Porém, existem alguns fatores que devem considerar-se no desenho da molécula de um cristal líquido termotrópico que estão relacionados com fatores eletrônicos e estereoquímicos da molécula:

a) fatores que favorecem a formação de cristais líquidos de baixo ponto de fusão.

b) fatores que inibem o aparecimento de cristais líquidos de baixo ponto de fusão.

c) fatores que conduzem à uma mesofase monotrópica.

c) fatores que influenciam a faixa de temperatura da mesofase.

Existe uma série de fenômenos que pode acontecer em uma mesofase, um deles é chamado mesofase reentrante⁹, que significa a presença de uma mesofase diferente na seqüência normal do mesomorfismo.

Uma mesofase reentrante é favorecida geralmente quando o composto^{10,11}:

(i) apresentar um grupo terminal ciano.

(ii) possuir três anéis aromáticos no centro da molécula.

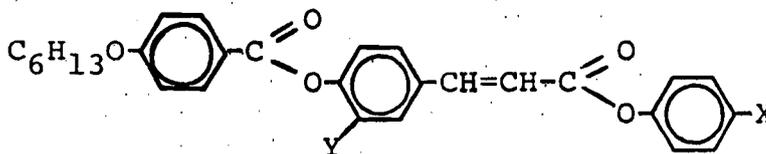
(iii) possuir uma distribuição eletrônica capaz de fornecer uma maior densidade eletrônica ao grupo terminal ciano.

1.3 - Objetivos

Realizar um estudo de síntese de novos cristais líquidos termotrópicos, que tenham por características três anéis aromáticos unidos por carboxilatos, num extremo grupos terminais polares tais como CN, NO₂ e Br; no outro extremo da molécula o grupo n-alquilóxi.

Por outro lado, estudar-se-á o efeito de um substituinte lateral, grupo metóxi no anel benzênico central, de tal forma que se possa observar seu comportamento mesomórfico.

Estrutura geral:



onde:

Y = H, CH₃O

X = Br, CN e NO₂

O mesomorfismo dos cristais líquidos sintetizados serão caracterizados por observação das texturas das mesofases e temperatura de transição mediante o uso de microscópio de luz polarizada.

O interesse deste estudo reside na importância que tem adquirido os cristais líquidos termotrópicos nestes últimos anos por suas diversas aplicações, e também, como contribuição na elucidação dos fenômenos mesomórficos.

CAPÍTULO II

II - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A: Sínteses e Caracterização

Foram utilizados reagentes básicos para sínteses dos compostos intermediários e finais.

O ácido 4-hidrôxi benzóico, primeiro reagente básico apresenta um grupo hidroxila que pode ser facilmente alquilado e o grupo carboxílico que leva a um derivado éster por meio da reação de condensação por cloreto de acila.

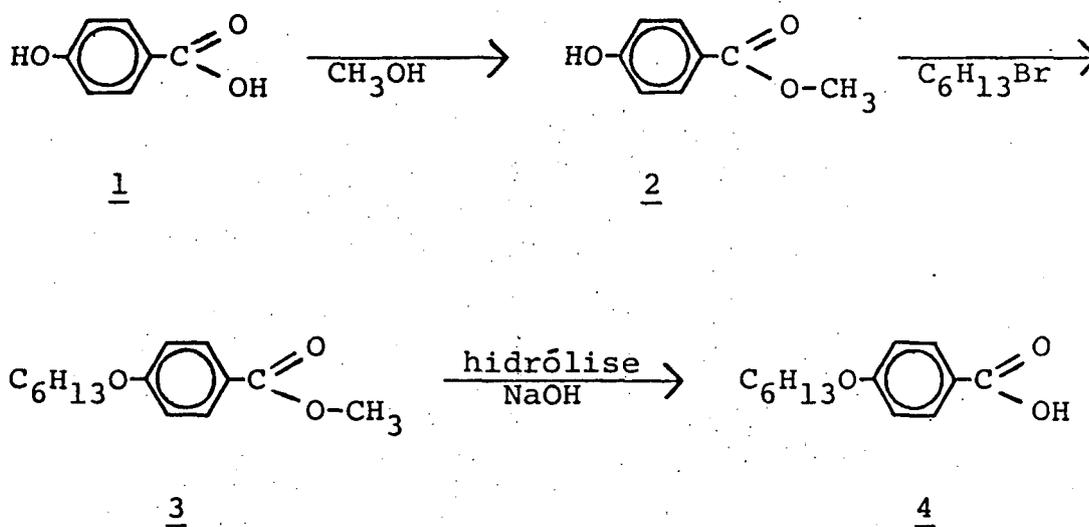
Para dar sequência à síntese e obtenção do precursor ácido trans cinâmico via reação de Knoevenagel¹², os reagentes básicos para este fim foram o 4-hidroxi benzaldeído e a vanilina sendo que a mesma serviu para dar origem ao ácido trans cinâmico com substituintes lateral para posteriormente estudar seu efeito.

Finalmente, a partir do ácido trans cinâmico substituído e não substituído obteve-se derivados de ésteres com diferentes grupos polares terminais, para isto, foram utilizados os reagentes básicos: 4-nitro fenol, 4-bromo fenol e o 4-ciano fenol; sendo que o último preparado pela desidratação e hidrólise da 4-aceto benzoxina.

O esquema de síntese I mostra a obtenção do ácido 4-n-hexilôxi benzóico mediante alquilação do grupo fenólico após reação de esterificação do ácido 4-hidrôxi benzóico, isto se faz conveniente visto que uma reação de alquilação direta utilizando brometo de n-alquila em proporções molares com ácido dá uma mistura de ácido e éster alquilado sendo de difícil separação a medida que aumenta a cadeia alquílica¹³. Este problema pode ser evitado fazendo-se a reação com excesso de brometo de n-alquila e em seguida hidro

lizando o éster formado. Esse método é desejável, mas economicamente inviável.

Esquema de Síntese I

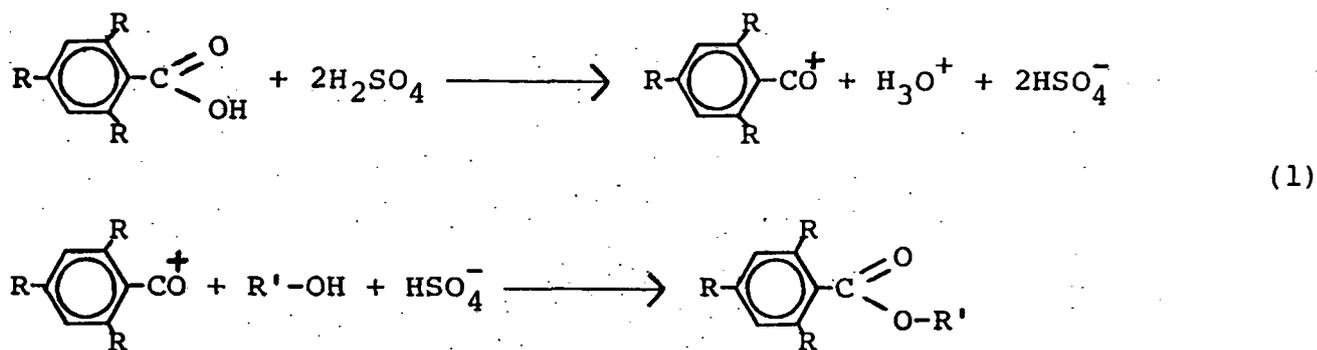


ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Se não há substituição nas posições orto, a esterificação direta do grupo carboxílico se efetua como nos casos de ácidos carboxílicos alifáticos de cadeia aberta. No entanto, se uma das posições orto estiver substituído, a velocidade de esterificação, diminui bastante e se ambas as posições orto se encontram ocupadas não ocorre esterificação, este comportamento foi descoberto por Meyer¹⁴. Os ésteres de ácidos benzóico orto substituídos podem ser preparados pelas reações de seus sais de prata com haletos de alquila. No entanto, uma vez formados não se hidrolisam facilmente.

Entretanto as reações de esterificação de ácidos carboxílicos podem ser realizadas independentemente de impedimentos estéricos, pela adição à reação de um ácido que serve como catalisador. No procedimento usual o catalisador é o ácido sulfúrico concentrado que converte o carbono da carbonila em íon carbônio em pre

sença de álcool, formando o éster. Como segue a equação (1):

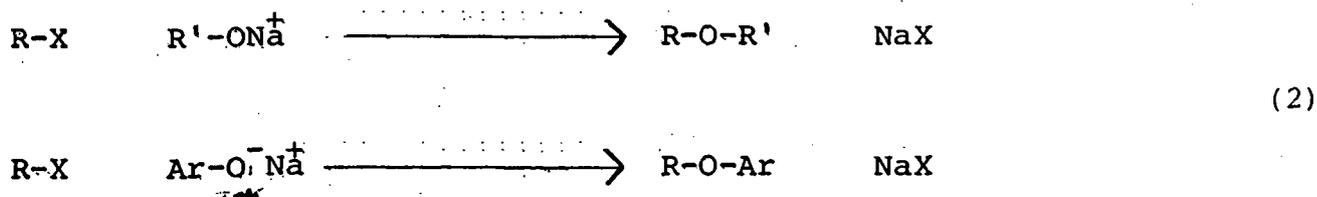


O composto 4-hidroxi benzoato de metila(2) do esquema de síntese I foi obtido mediante tais condições.

SÍNTESE DE WILLIANSON

No laboratório, a síntese de Willianson¹⁵ constitui o processo mais importante de preparação de ésteres, tanto serve para obter éteres simétricos, como assimétricos, tanto os éteres alquilalíricos como os dialquílicos.

Na síntese de Willianson faz-se reagir um haleto de alquila (ou haleto de alquila substituído) com alcóxido de sódio ou fenóxido de sódio conforme mostra a equação (2):

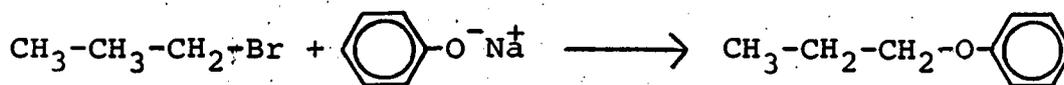


A síntese de Willianson, consiste na substituição nucleofílica do íon haleto pelo íon fenóxido, é essencialmente análogo à preparação dos álcoois por tratamento dos haletos de alquila

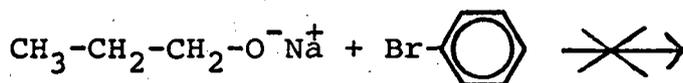
com soluções de hidróxidos.

Não é possível utilizar os haletos de arila em virtude da baixa reatividade destes compostos para substituição nucleofílica, a menos que o anel contenha o grupo nitro como substituinte (ou outros fatores com fortes tendências a retirar elétrons) em posição para ou orto relativamente a do halogênio.

Na preparação dos éteres alquilalílicos há duas combinações a considerar; porém pode rejeitar-se uma em geral. O éter fenil-n-propílico, por exemplo, pode preparar-se apenas a partir do haleto de alquila e do fenóxido de sódio, visto o haleto de arila não reagir praticamente com alcóxido. Como observa-se na equação (3):



(3)



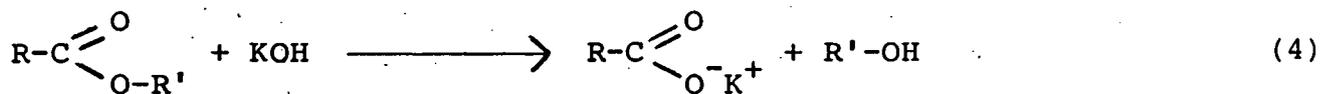
Uma vez que os alcóxidos e os fenóxidos se preparam a partir dos correspondentes álcoois, pode afirmar-se que o método de Willianson consiste, em última análise, na síntese de um éter a partir de dois compostos de hidróxidos.

O composto 4-n-hexilóxi benzoato de metila(3) do esquema de síntese I foi preparado mediante tais considerações.

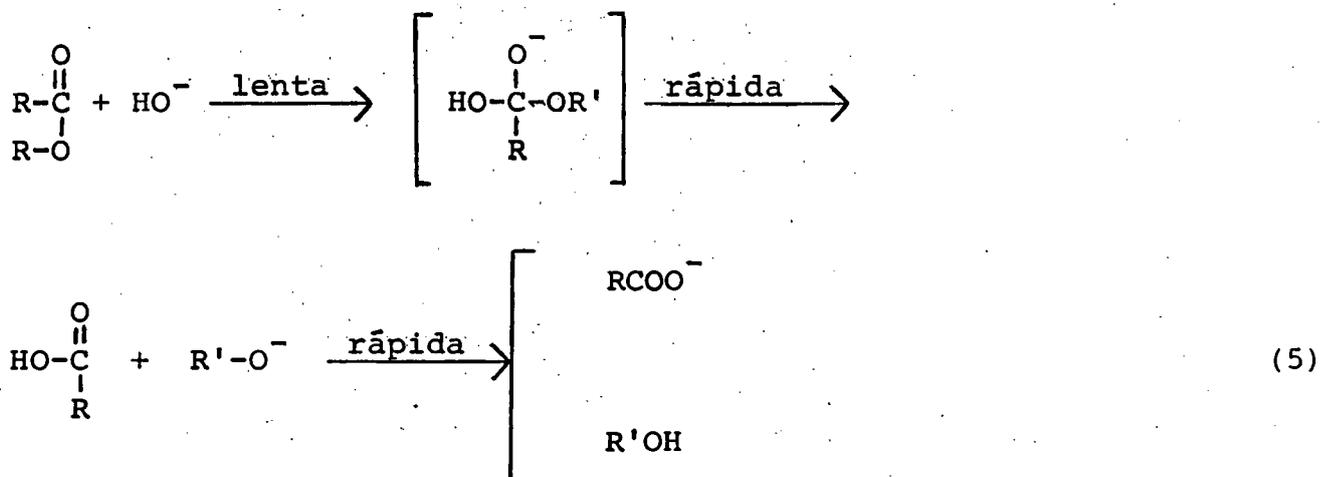
HIDRÓLISE DE ÉSTERES¹⁶

A hidrólise alcalina de ésteres, também chamada saponificação devido ao fato deste tipo de reação ser usado na preparação de sabões, se efetua totalmente e requer um equivalente alcalino para cada equivalente éster, devido a que o ácido formado no equi

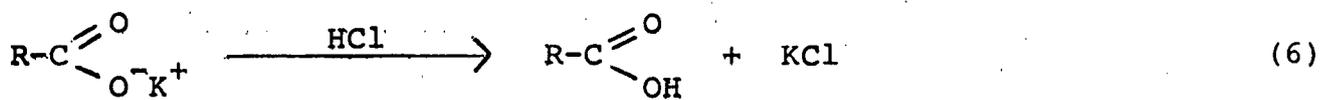
líbrico catalisado por base reage irreversivelmente com o catalisa-
dor e forma sal e álcool. A reação total é mostrada na equação (4):



Os estados de transição nestas reações constituem uma molécula de éster e um íon OH^- , que significa uma reação bimolecu-
lar. O sítio na qual a molécula é quebrada dá-se na ligação acil-
oxigênio e seu mecanismo é mostrado na equação (5):



O excesso de base e sal orgânico formado na reação
total, faz-se reagir com ácido clorídrico concentrado, tomando o
cuidado para que o pH da solução seja ácido, acusando o fato que to-
do sal orgânico tenha reagido a ácido, como segue a equação (6):



O composto ácido 4-n-hexilóxi benzôico(4) do esquema

de síntese I foi obtido mediante as considerações feitas sobre a reação de hidrólise de ésteres.

A figura 3 mostra o espectro infravermelho do ácido 4-n-hexilóxi benzóico(4). Na região de 3330 a 2400 cm^{-1} observa-se uma banda larga característica de um ácido carboxílico atribuída ao grupo hidroxila, na região de 2930 a 2850 cm^{-1} se encontram as absorções características de C-C e C-H atribuída a cadeia alquílica, em 1685 cm^{-1} observa-se a absorção do grupo carbonílico do ácido e 1600 e 1590 cm^{-1} correspondem a bandas de absorção C=C aromático, confirmando os principais grupos funcionais do composto desejado.

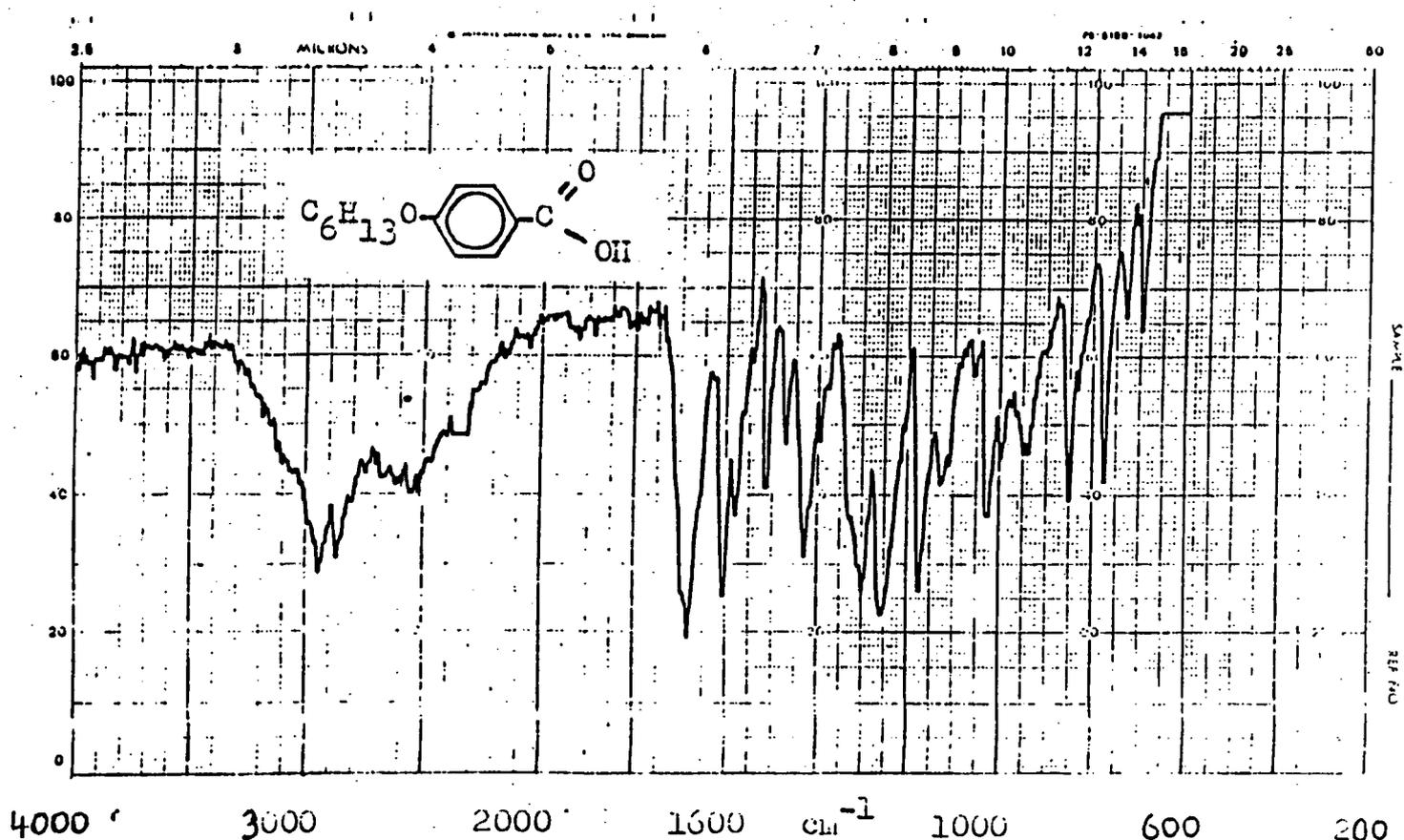
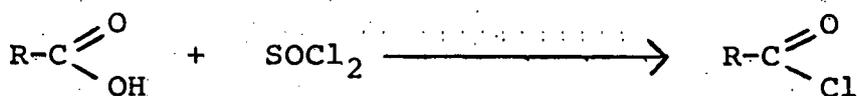


Figura 3 - Espectro infravermelho em pastilhas de KBr do ácido 4-n-hexilóxi benzóico(4).

REAÇÃO DE SCHOTTEN-BAUMANN

Na reação de obtenção de ésteres fenílicos constata-se mais uma diferença apreciável entre álcoois e fenóis. Enquanto ésteres alifáticos podem ser obtidos através de reação entre álcool e ácido, sob a catálise de ácidos minerais, os ésteres fenílicos são obtidos pela presença do ácido bórico como catalisador, porém com baixo rendimento. Podem, todavia, ser sintetizados por meio da reação de cloretos de acila aromáticos (os quais são obtidos facilmente pela reação dos ácidos carboxílicos com cloreto de tionila) com fenóis na presença de bases, no caso utiliza-se piridina, reação conhecida como técnica de Schotten-Baumann¹⁷.

A esterificação através do cloreto do ácido aromático mostra ser uma forma bastante eficiente no que diz respeito ao rendimento da reação, partindo-se do pré-suposto que o cloreto de tionila, a piridina usada como base e o fenol (reagente) devem estar livres de umidade. A equação (7) esquematiza a reação:

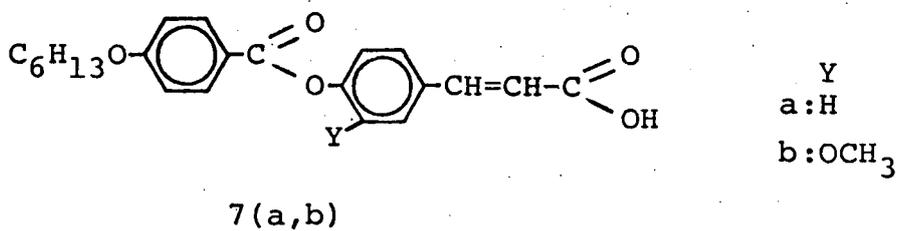
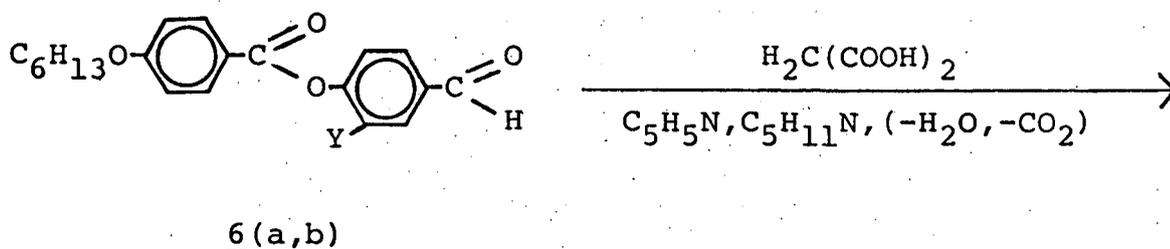
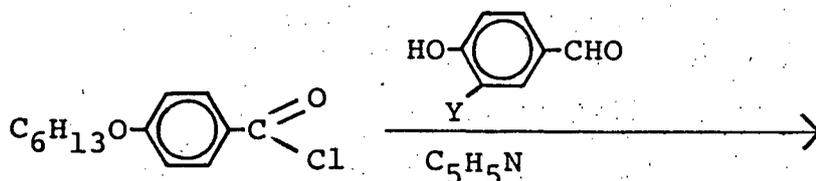
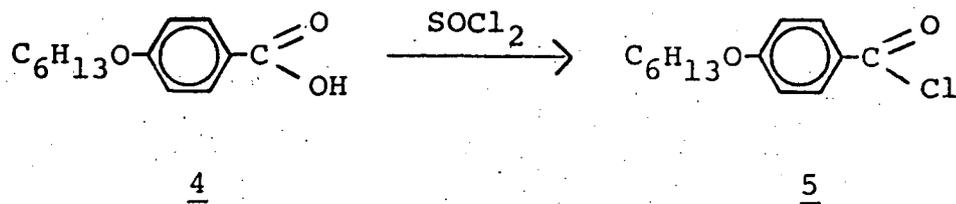


(7)



Os compostos cloreto de 4-n-hexilóxi de benzoila(5), 4-formilfenil-4'-n-hexilóxi-benzoato(6a) e 4-formil,3-metóxiifenil - 4'-n-hexilóxi benzoato(6b) do esquema de síntese II, obedecem as considerações tratadas neste tópico.

Esquema de Síntese II



A figura 4 mostra o espectro infravermelho do composto 4-formilfenil-4'-n-hexilóxi benzoato (6a), em 2920 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} se encontra absorção característica de C-C e C-H referente a cadeia alquílica, em 2795 e 2740 cm^{-1} deformação axial da absorção C-H de aldeído, em 1760 e 1700 cm^{-1} observa-se as absorções dos grupos carbonila do éster e aldeído respectivamente, na região de 1600 e

1580 cm^{-1} correspondem a bandas de absorção C=C aromáticos, confirmando os principais grupos funcionais do composto desejado.

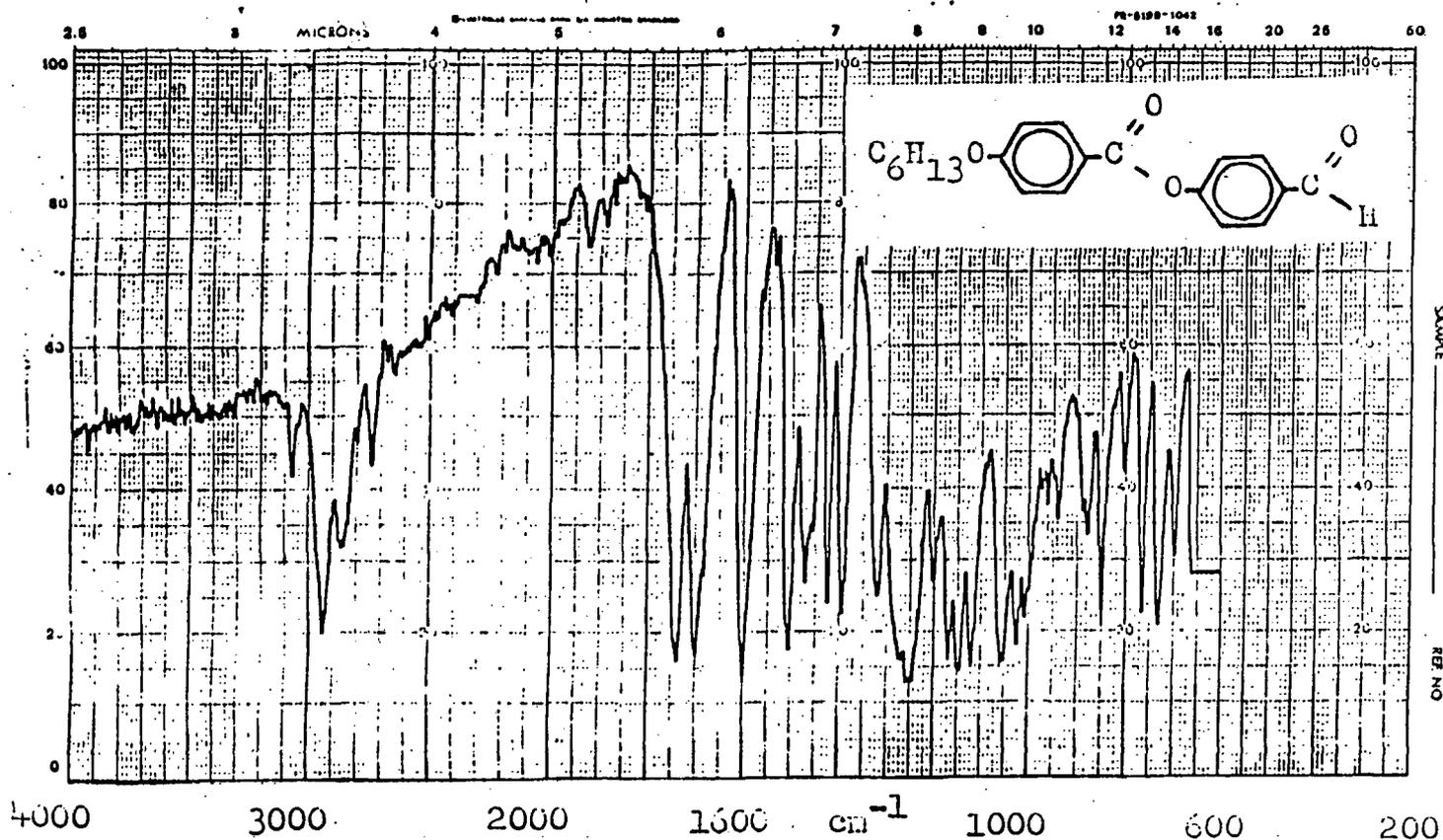


Figura 4 - Espectro infravermelho em pastilhas de KBr do 4-formilfenil-4'-n-hexilóxi benzoato (6a).

A figura 5 mostra o espectro RMN de ^1H do 4-formilfenil-4'-n-hexilóxi benzoato (6a). O espectro apresenta um conjunto de sinais correspondentes aos diferentes prótons da molécula. Em 10,1 ppm (1H), um singlete atribuído ao próton do aldeído, na região compreendida entre 8,25 e 6,70 ppm (8H), multiplete formado pela superposição de dois quartetos atribuídos aos 8 prótons dos dois anéis aromáticos; 4,10 ppm (2H), um triplete atribuído ao grupo metilênico unido ao oxigênio fenólico (-O-CH₂-R); na região entre 2,00 e 0,60 ppm (11H), um multiplete atribuído aos prótons da cadeia alquílica,

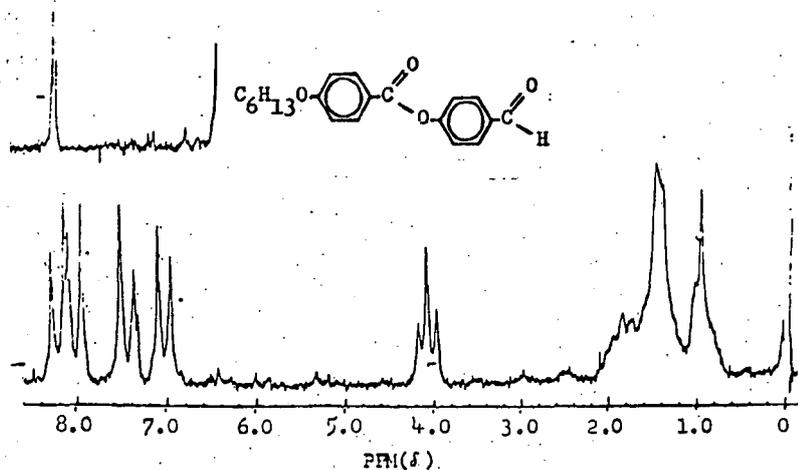
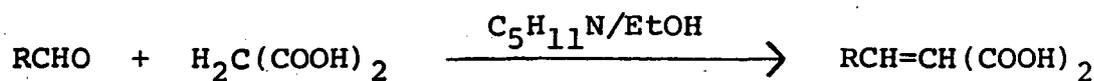


Figura 5 - Espectro RMN de H^1 do 4-formilfenil-4'-n-hexilóxi benzoato(5a.). Sol. $CDCl_3$, ref. int. TMS.

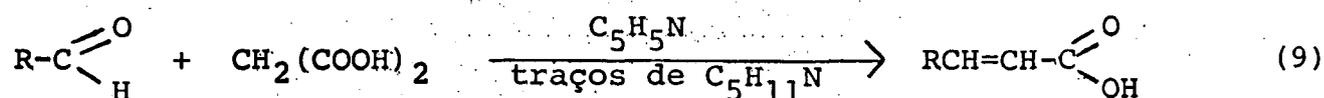
REAÇÃO DE KNOEVENAGEL

A condensação de um aldeído com um composto de metileno ativo (comumente um ácido ou seus derivados) em presença de uma base é denominado reação de Knoevenagel¹². Knoevenagel descobriu que condensações entre aldeídos e ácido malônico são efetivamente catalisadas pela amônia, aminas primárias e secundárias em solução alcoólica; dentre as aminas orgânicas a piperidina é o melhor catalisador. Como segue a equação (8):



O tipo de isômero obtido nesta reação é o isômero trans, isômero termodinamicamente mais estável que o cis.

A condensação de Doebner¹⁸ é outro método para obtenção de ácidos cinâmicos que difere ligeiramente da reação de Knoevenagel e consiste no aquecimento de uma solução de aldeído e ácido em piridina e algumas gotas de piperidina em refluxo por algumas horas. Esta modificação, às vezes, é conveniente pois produz resultados excelentes e particularmente útil. A reação está representada na equação (9):



Os compostos ácido 4-(4'-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinâmico (7a) e o ácido 3-metóxi-4(4'-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinâmico (7b) foram obtidos mediante tais condições.

A figura 6 mostra o espectro infravermelho do ácido 4-(4'-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinâmico (7a), na região compreendida entre 3330 a 2400 cm^{-1} observa-se uma banda larga característica de ácidos carboxílicos atribuída ao grupo hidroxila, em 2930 e 2860 cm^{-1} se encontram as bandas de absorção característica de C-C e C-H atribuída a cadeia alquílica, na região de 1740 e 1680 cm^{-1} verifica-se a presença de bandas de absorção de carbonila de éster e ácido respectivamente, em 1600 e 1590 cm^{-1} correspondem a bandas de absorção C=C aromático, na região de 980 cm^{-1} verifica-se a banda de absorção C=C do grupo trans vinílico, confirmando os principais grupos funcionais do composto desejado.

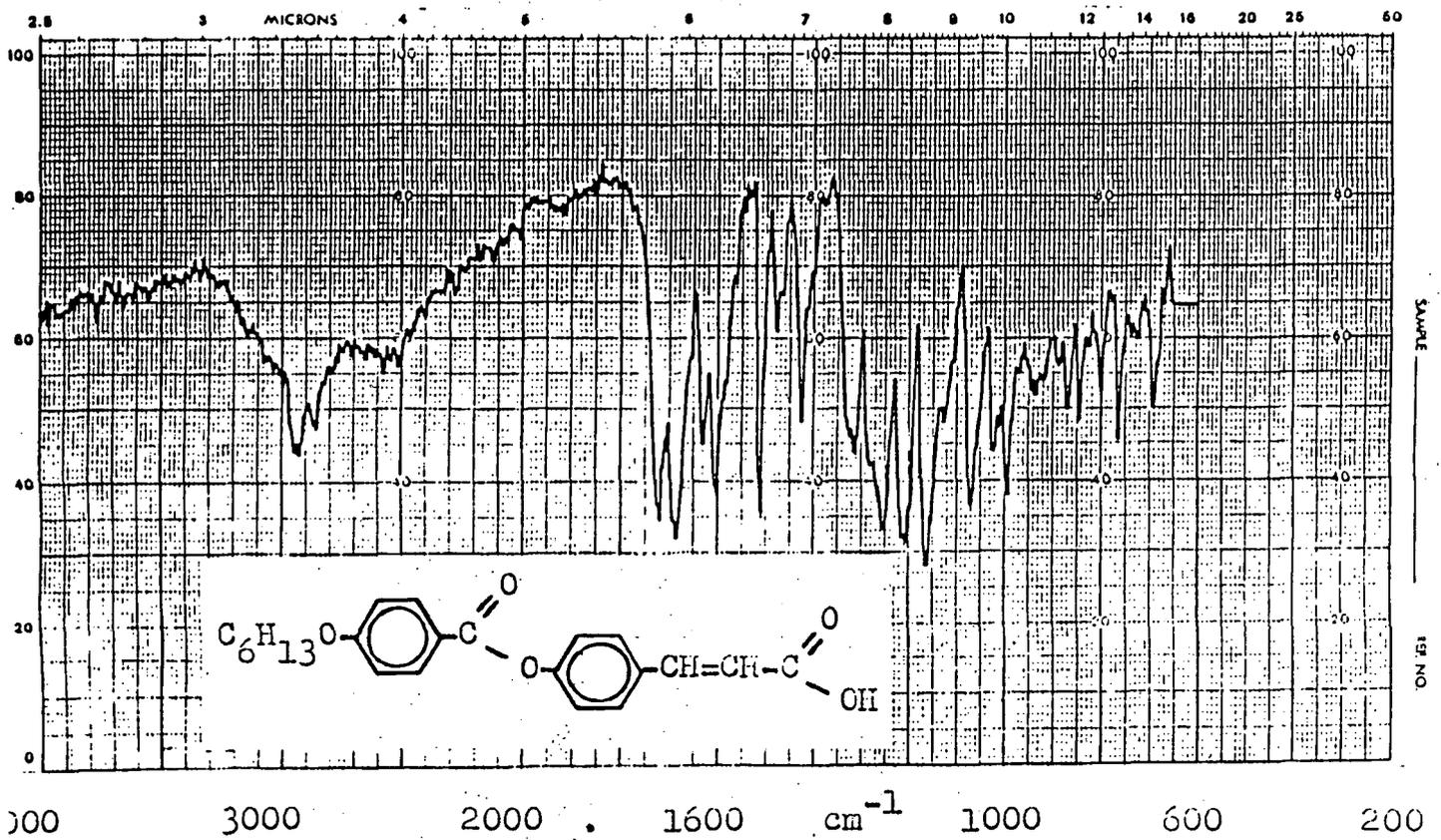


Figura 6 - Espectro infravermelho em pastilha de KBr do ácido 4-(4'-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinâmico(7a).

A figura 7 mostra o espectro RMN de H^1 do ácido 4-(4'-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinâmico(7a). O espectro apresenta um conjunto de sinais que correspondem aos diferentes hidrogênios da molécula. Na região de 8,30 a 6,50 ppm (10H), há um multiplete formado pela superposição de dois quartetos atribuído aos dois anéis aromáticos e dois dubletes do sistema trans vinílico; em 4,20 ppm (2H), um triplete atribuído ao grupo metilênico unido a oxigênio fenólico(-O-CH₂-R); na região compreendida entre 2,00 a 0,60 ppm (11H), um multiplete é observado o qual está relacionado com os prótons da cadeia alquílica.

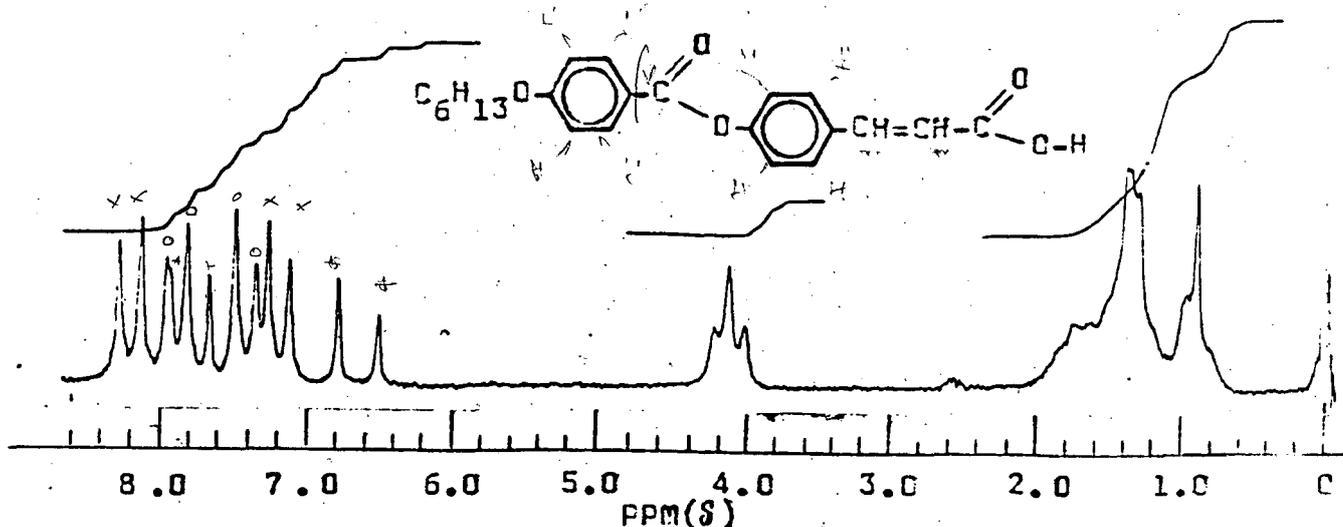
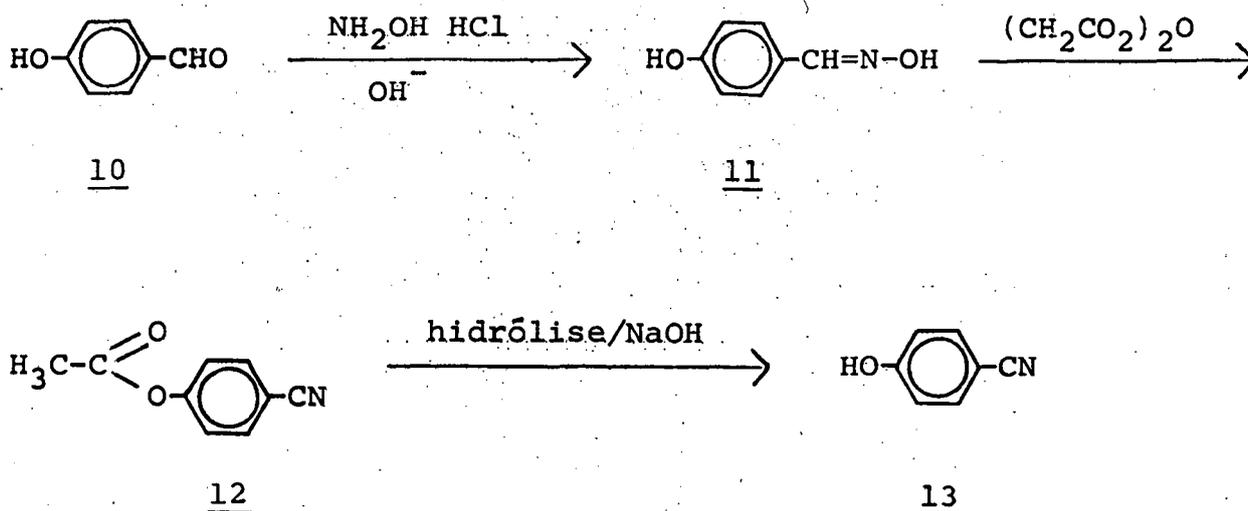


Figura 7 - Espectro RMN de H^1 do ácido 4-(4'-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinâmico(7a). Solv. $DCCl_3$, ref. int. TMS.

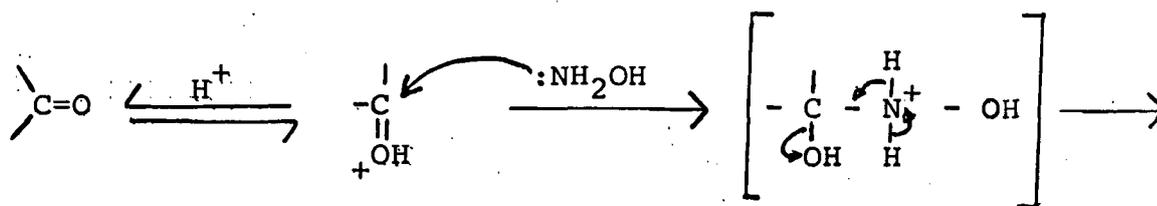
OXIMAS

O composto base 4-hidróxi benzonitrila (13) usado na preparação dos mesogênicos com terminal ciano foi obtido mediante a desidratação de oximas¹⁹, como mostra o esquema de síntese III.

Esquema de Síntese III



A formação de oximas consiste em ataque nucleofílico pelo nitrogênio básico da hidroxilamina sobre o composto carbonílico como representa a equação (10):



(10)

A protonação do átomo de oxigênio carbonílico torna o átomo de carbono carbonílico ainda mais suscetível ao ataque nucleofílico, desta forma a reação será favorecida por elevada concentração hidrogeniônica, no entanto, a hidroxilamina (NH_2OH), pode também combinar-se com prótons, dando formação protonada da hidroxilamina ($\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{OH}$), o qual, não possuindo pares de elétrons não compartilhados, deixa de ser nucleofílico; então a reação é favorecida por baixa concentração hidrogeniônica.

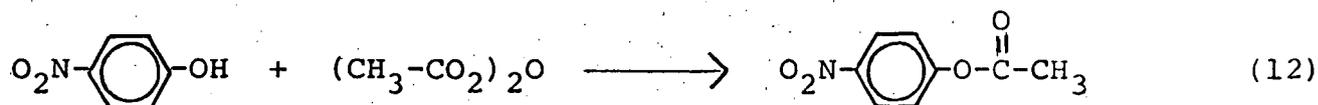
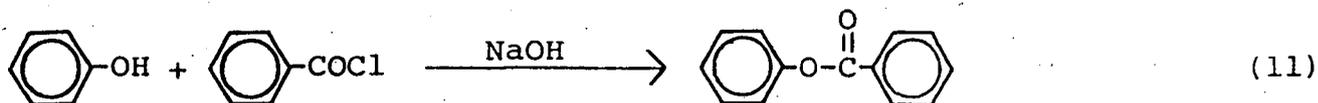
As condições devem ser ácida o bastante para que seja rápida em função de que uma fração apreciável do composto carbonílico se encontre protonada, mas não tão ácida que a concentração do composto de nitrogênio livre seja muito baixa. As condições exatas a utilizar dependem, portanto, da basicidade do reagente e da reatividade do composto carbonílico.

O composto 4-hidrôxi benzoxima(11) do esquema de síntese III foi obtido observando tais condições.

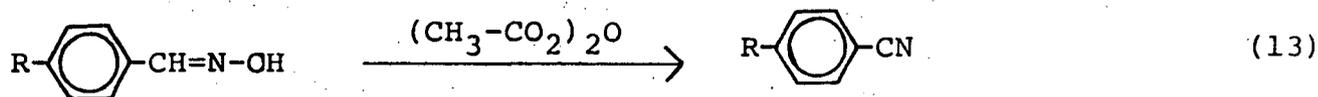
ACETILAÇÃO DE FENÓIS E DESIDRATAÇÃO DE OXIMAS

Não considerando a acidez, a propriedade mais notável dos fenóis é a elevadíssima reatividade do respectivo anel na substituição nucleofílica. Mesmo nas reações de substituição no anel a acidez do fenol desempenha papel importante. A ionização do grupo hidroxila(OH) produz o ânion fenóxido, que por via da carga negativa completa que possui, tem maior tendência a ceder elétrons do que o grupo hidroxila.

Os fenóis apresentam não só as reações de substituição eletrofílica típica da maioria dos compostos aromáticos como ainda outras possíveis reações por causa da excepcional reatividade do anel aromático. Exemplos de formação de ésteres são observados nas equações (11) e (12):



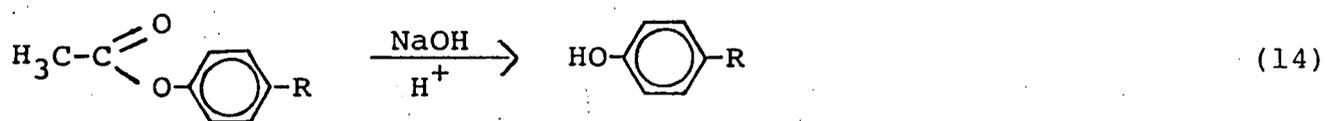
A desidratação das aldoximas²⁰ e aminas ácidas para nitrila consegue-se, entre outros processos, usando pentóxido de fósforo ou ácido clorídrico. Podendo ser obtido a nitrila também usando cloreto de tionila em presença de dimetil formamida. No entanto, consegue-se melhores resultados mediante a desidratação de aldoximas com anidrido acético. Como mostra a equação (13):



O composto 4-acetato de benzonitrila(12) do esquema de síntese III foi obtido observando-se as condições citadas neste tópico.

HIDRÓLISE DE ÉSTERES FENÓLICOS

Os ésteres fenólicos podem ser hidrolisados em meio ácido ou básico em qualquer posição do anel aromático onde o produto principal é o fenol, conseguindo-se desta forma bons resultados. Um exemplo de obtenção de fenol por hidrólise de seu éster é mostrado na equação (14):



O composto 4-hidroxi benzonitrila(13) do esquema de síntese III foi obtido por meio de uma hidrólise básica.

A figura 9(a) mostra o espectro infravermelho correspondente ao composto 4-hidrôxi benzaldeído(10), na região de 3400 cm^{-1} e observa-se uma banda característica de fenóis atribuída ao grupo hidroxila, na região de 2795 e 2740 cm^{-1} de deformação axial da absorção do C-H de aldeído, em 1700 cm^{-1} encontra-se a absorção da carbonila de aldeído e na região de 1600 e 1580 cm^{-1} observa-se bandas de absorção características de C=C aromático. O composto 4-hidrôxi benzoxima(11) não foi isolado, pois a reação segue sem interrupções e portanto não se obteve o espectro infravermelho correspondente. O espectro da figura (b) do 4-aceto benzonitrila(12) mostra o desaparecimento da banda larga característica de hidroxila fenólica, apresentando uma banda em 1740 cm^{-1} esta atribuída ao grupo carbonila do éster formado, em 2220 cm^{-1} observa-se também uma banda característica do grupo nitrila e o desaparecimento da banda de absorção 1700 cm^{-1} do grupo carbonila de aldeído. O espectro infravermelho da figura (c) da última etapa de síntese apresenta uma banda de absorção larga na região de 3400 cm^{-1} atribuída pela presença de um grupo hidroxila fenólica indicando a hidrólise do éster e conseqüente ausência de banda característica de grupo carbonila, por outro lado se mantém presente a banda de absorção em 2220 cm^{-1} característica do grupo nitrila. Desta maneira ficou confirmada a estrutura do composto base 4-hidrôxi benzonitrila(13).

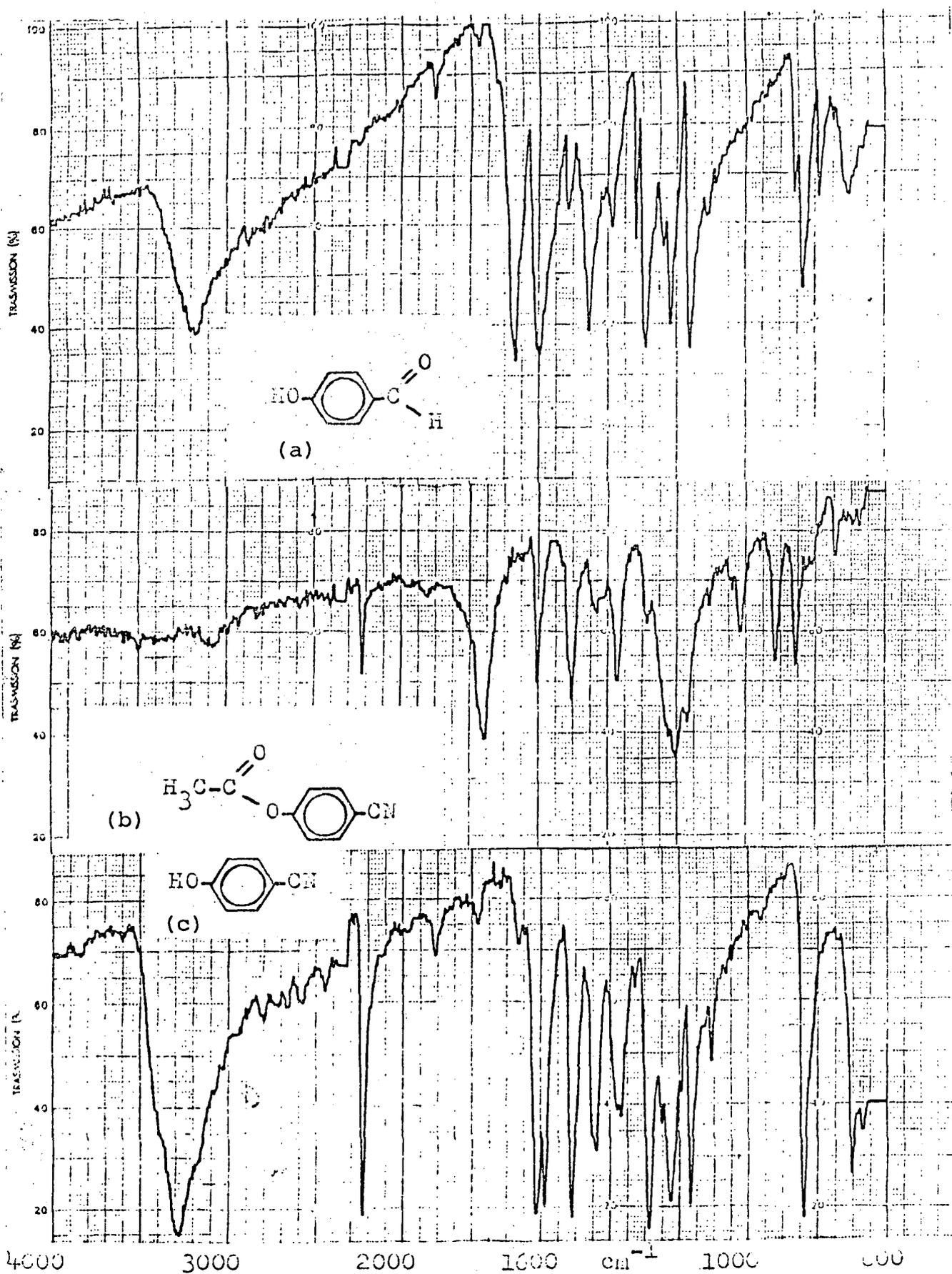
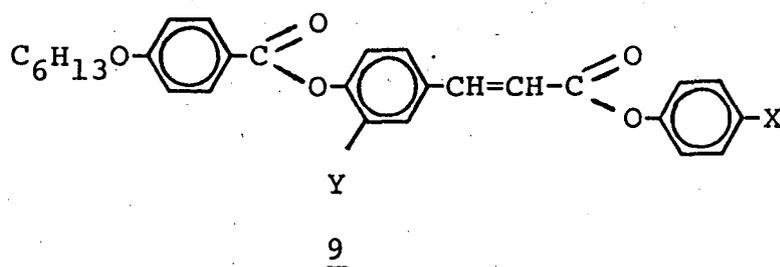
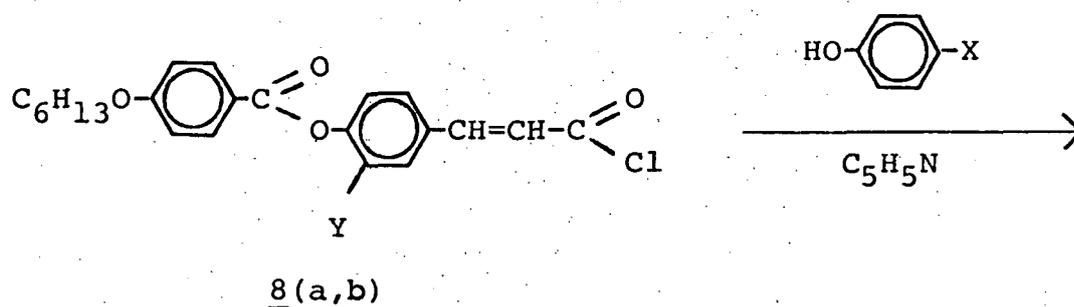
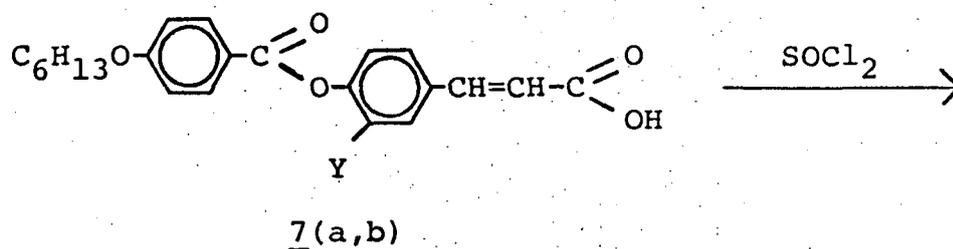


Figura 8 - Espectros infravermelhos em pastilha de KBr para:

- (a) 4-hidróxi benzaldeídos(10) ,
- (b) 4-aceto benzonitrila(12) ,
- (c) 4-hidróxi benzonitrila(13) .

O esquema de síntese IV mostra o caminho seguido para a obtenção dos cristais líquidos termotrópicos finais.

Esquema de Síntese IV



onde:	Y	X
9a:	H	CN
9b:	OCH ₃	CN
9c:	H	NO ₂
9d:	OCH ₃	NO ₂
9e:	H	Br
9f:	OCH ₃	Br

As condições de síntese foram feitas anteriormente no esquema de síntese II.

A figura 9 mostra os espectros RMN de H^1 dos compostos 4-bromofenil-4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato(9a) , 4-nitrofenil-4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato(9b) e o composto 4-cianofenil-4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato (9c); estes espectros apresentam sinais equivalentes, posto que os prótons desses compostos são equivalentes.

Analisando o espectro da figura 9(c) do composto(9c) observa-se uma série de sinais correspondentes aos diferentes prótons da molécula. Na região de 8,00 à 6,23 ppm(14H), há um multiplete formado pela superposição de três quartetos atribuídos aos 12 prótons dos três anéis aromáticos e dois dubletes atribuídos aos dois prótons do grupo vinílico; em 3,90 ppm(2H), apresenta um triplete atribuído ao grupo metilênico unido ao oxigênio fenólico (-O-CH₂-); na região compreendida entre 2,00 à 0,60 ppm(11H), um multiplete é observado, os quais correspondem aos prótons pertencentes a cadeia alquílica.

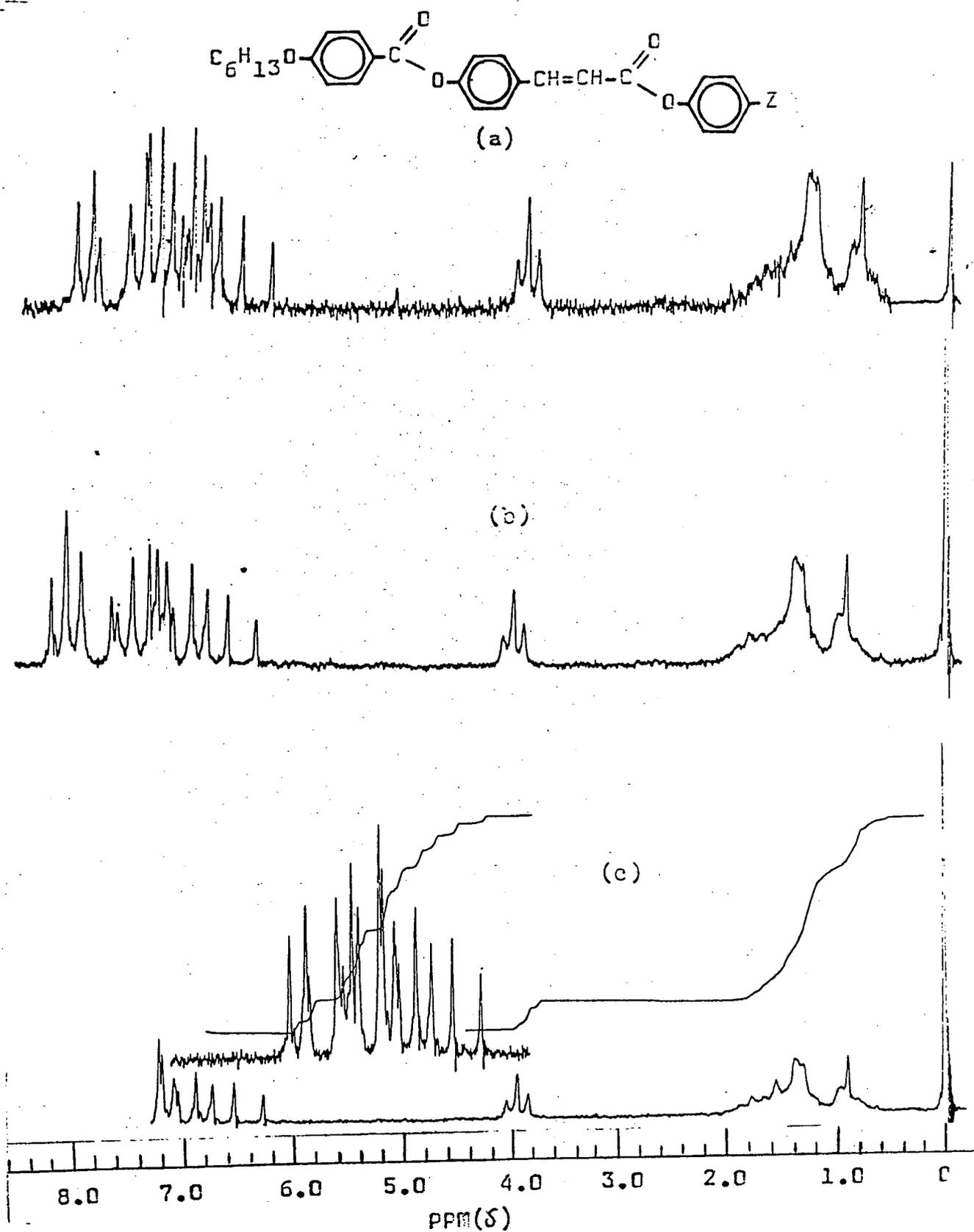


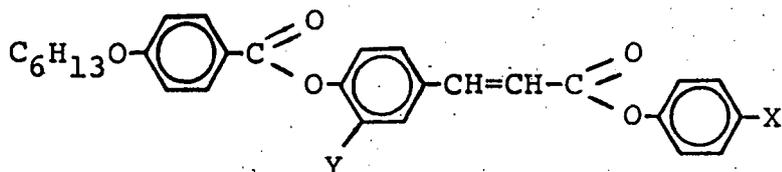
Figura 9 - Espectro RMN de H^1 , (a) $Z = Br$; (b) $Z = NO_2$; (c) $Z = CN$.
 Solv. $DCCl_3$ ref. int. TMS.

B: Propriedades Termoópticas dos Compostos Mesogênicos

A formação e a estabilidade térmica da mesofase apresenta uma situação um tanto complexa que envolve distúrbios térmicos da molécula em uma faixa de temperatura dada com as forças intermoleculares de van der Waals, as quais são funções de vários fatores estruturais eletrônico e estérico, a soma destes fatores determinam a magnitude das forças de van der Waals e o comportamento térmico da mesofase²¹.

O comportamento mesomórfico dos derivados do ácido trans cinâmico apresentam-se na tabela 1.

Tabela I - Temperaturas de transição de fase (°C) dos derivados de ácido trans cinâmico.

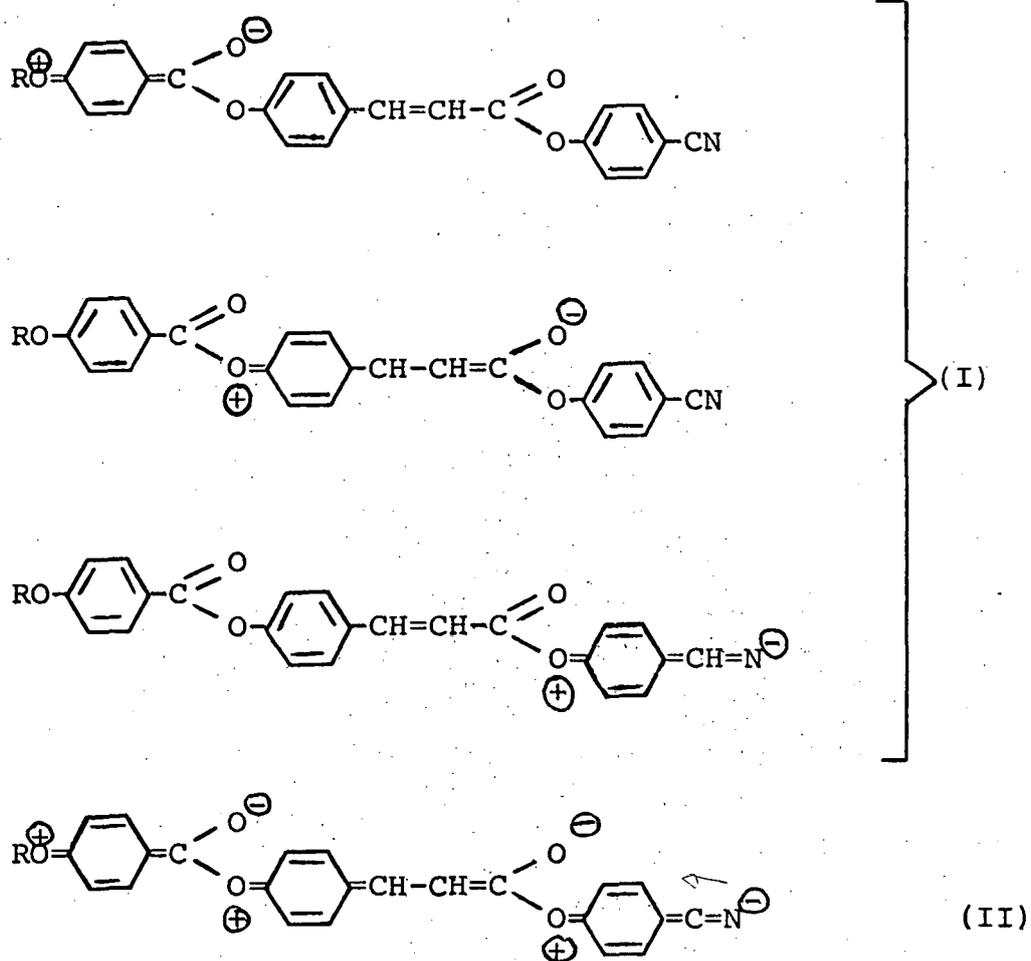


Nº 9	Y	X	K ₂ -K ₁	K ₁	S _A	N - I	ΔT _N
a	H	CN	96,4	125,6	-	284,0	158,4
b	OCH ₃	CN	123,5	137,5	-	203,2	65,7
c	H	NO ₂	112,0	128,0	-	275,5	147,5
d	OCH ₃	NO ₂	57,0	155,2	-	194,4	49,2
e	H	Br	122,6	137,2	233,0	233,0	128,1
f	OCH ₃	Br	120,0	135,8	-	171,5	35,7

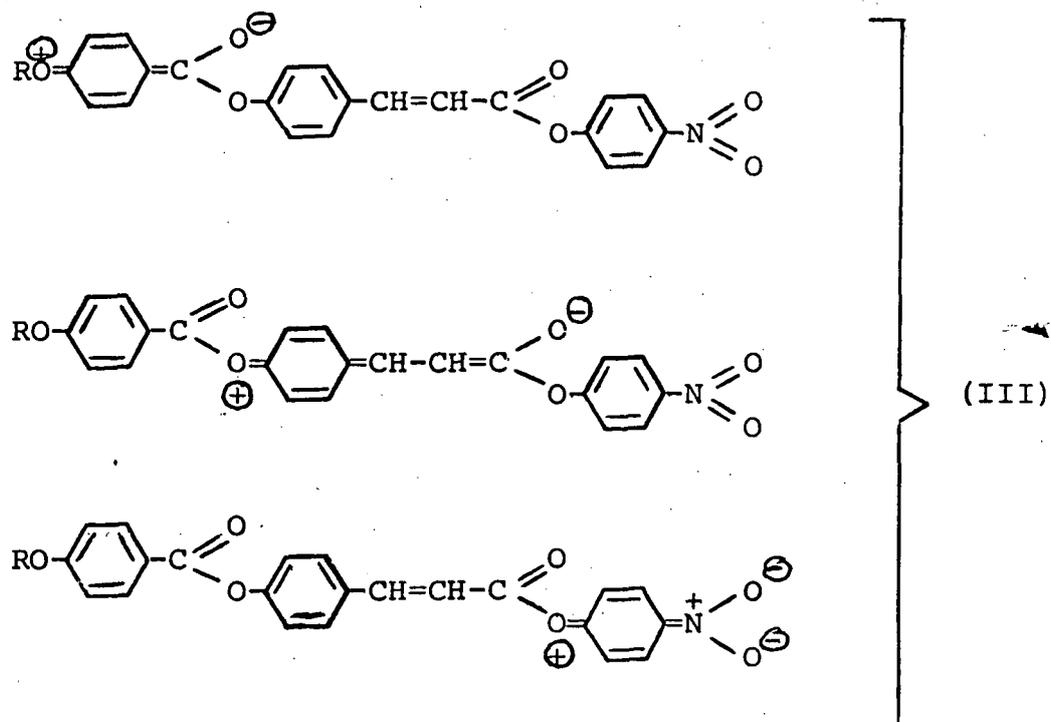
K₂-K₁ : transição cristal-cristal

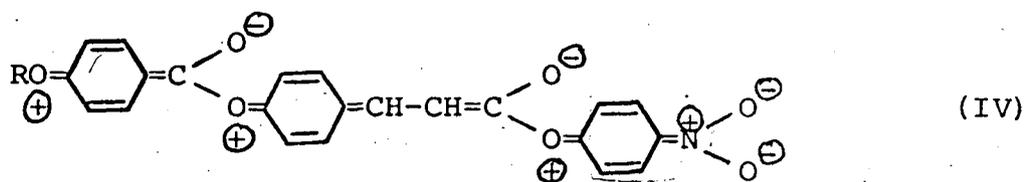
Os dados encontrados na tabela I revelam uma alta estabilidade térmica das mesofases, na ordem dos grupos terminais $\text{CN} > \text{NO}_2 > \text{Br}$, tanto para os compostos não substituídos como para os substituídos. Por outro lado observa-se que os derivados não substituídos apresentam uma maior estabilidade térmica que os substituídos. Este comportamento das mesofases nos dois casos pode ser explicado pela diferença de polaridade entre os grupos terminais $\text{CN} > \text{NO}_2 > \text{Br}$. O derivado (9e) além de apresentar mesofase nemática, também apresenta uma mesofase esmética $A(S_A)$.

A alta estabilidade térmica encontrada para os compostos não substituídos deve-se atribuir as fortes interações conjugativas dos anéis aromáticos com os grupos terminais e formas ressonantes da molécula²³, o que aumenta as interações laterais de natureza polar, conduzindo a pontos de fusão alto e temperaturas de transição das mesofases para a fase isotrópica elevada. Assim, para o composto (9a) podem ser escritas três estruturas canônicas (I) que levam a uma molécula totalmente conjugada (II).

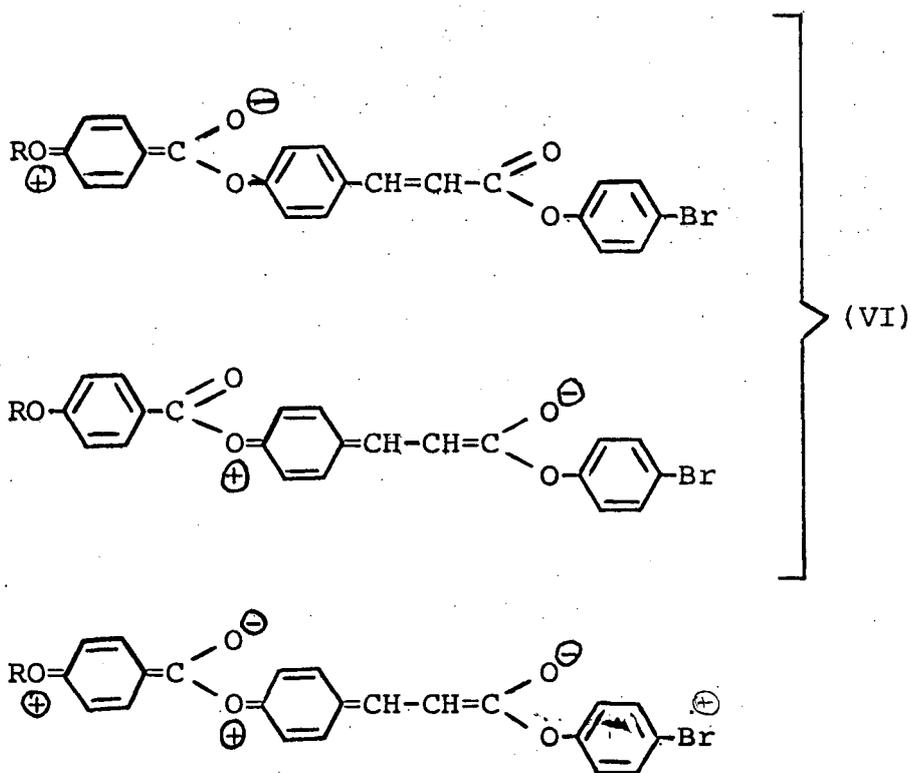


Na mesma forma para o composto (9c) pode também escrever-se três interações conjugativas (III) que levam também a uma molécula totalmente conjugada (IV).





Estes compostos apresentam uma faixa nemática de 158,4 e 147,5°C respectivamente. O composto bromado(9e) apresenta menor estabilidade da mesofase nemática, 32,3°C; esta diminuição pode ser explicada por ter menores interações conjugativas, posto que o grupo terminal bromo forma das conjugações efetivas e não leva a uma conjugação total na molécula(V) e (VI). Portanto as interações laterais são mais importantes que a polaridade do grupo terminal, isto favorece uma estabilidade de uma mesofase esmética e a desestabilização da mesofase nemática.



Nos três compostos (9b, 9d e 9f) com substituinte lateral metóxi observou-se uma desestabilização da mesofase, embora exista as mesmas interações conjugativas que nos compostos não substituídos. Este fato pode ser explicado pelo efeito do grupo metóxi o qual muda a razão entre o comprimento da molécula e sua largura, ou seja, existe uma variação da anisotropia geométrica molecular. O grupo metóxi como substituinte lateral impede a aproximação das moléculas, diminuindo as forças de van der Waals, responsáveis pela estabilidade da mesofase. Este efeito observa-se de maneira mais acentuada no derivado que apresenta grupo terminal bromo o qual não se observou a mesofase esmética, posto que as forças transversais são os fatores mais importantes.

A tabela I mostra também as temperaturas de transição cristal-cristal, fenômeno que se observou em todos os compostos sintetizados.

Todos os compostos apresentam uma mesofase nemática com uma forte tendência a formar textura homeotrópica, isto é, as moléculas tendem a alinhar-se perpendicularmente a lâmina e lamínula. A caracterização das mesofases foi feita observando suas texturas no microscópio de polarização.

A figura 10 mostra a textura da mesofase, por resfriamento, na transição I-N para o composto (9b), onde aparece gotas da fase nemática na isotrópica, caracterizando a formação da mesofase nemática.

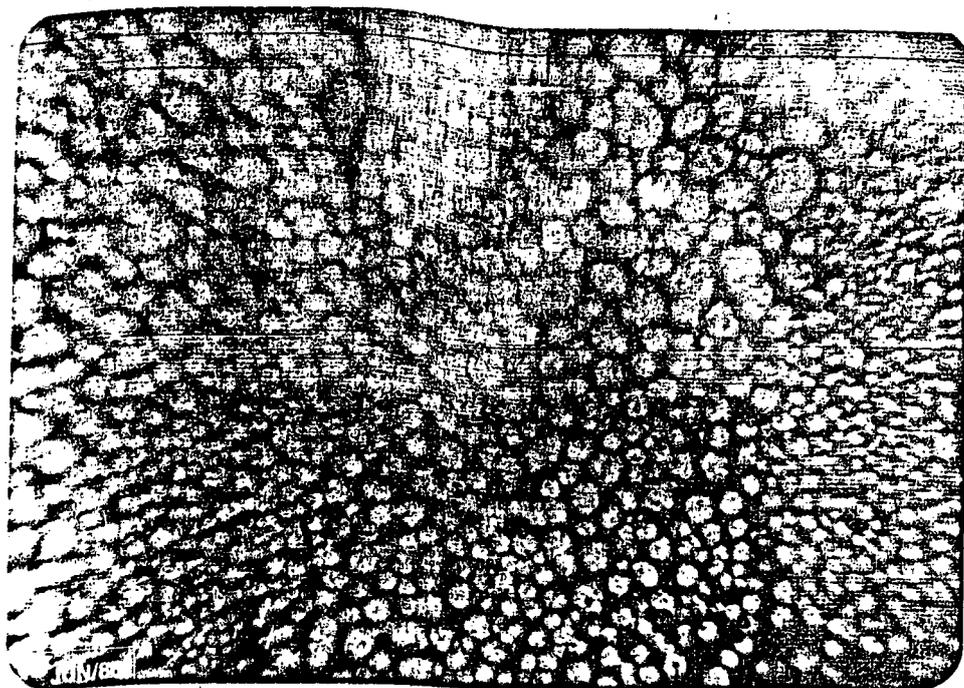


Figura 10 - Transição I-N do composto 4-cianofenil-3-metóxi,4'(4"-
-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato(9b), na tempera
tura de 202-203^oC. Aumento 40x.

A figura 11 apresenta a textura fortemente homeotrô
pica, para o composto(9b).



Figura 11 - Mesofase nemática do 4-cianofenil-3'metóxi, 4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato (9b), na temperatura de 160°C . Aumento 40x.

A figura 12 mostra a textura fortemente homeotrópica da mesofase nemática do composto(9d) à 183,8°C, próximo a transição N-I.

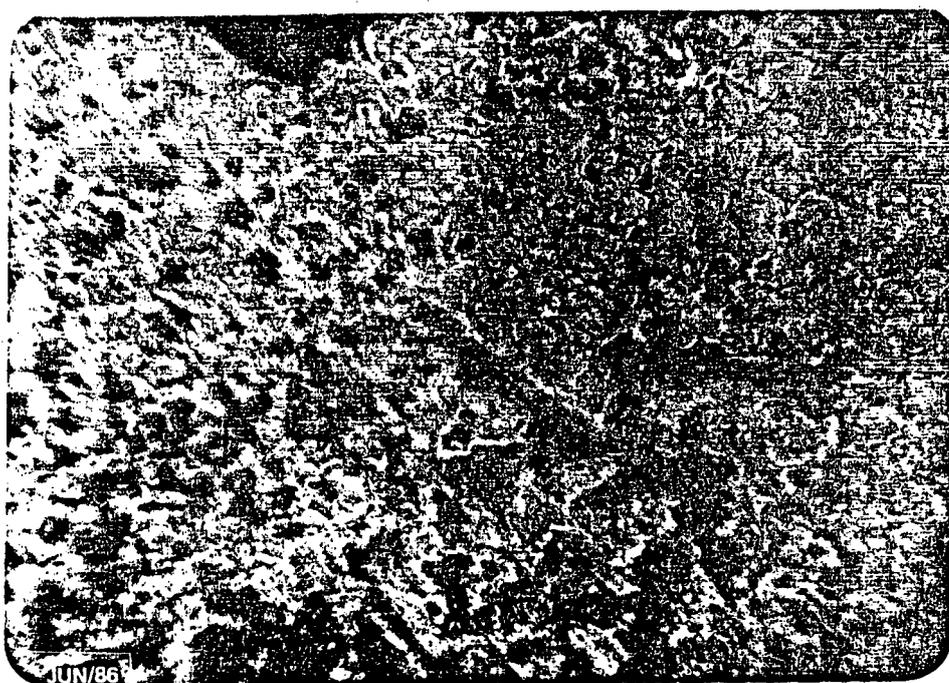


Figura 12 - Mesofase nemática do 4-nitrofenil-3'-metóxi, 4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato((9d) à temperatura de 183,8°C. Aumento 40x.

A figura 13 mostra a textura na transição nemático-isotrópico para o composto(9f).



Figura 13 - Transição N-I do 4-bromofenil, 3' metóxi, 4' (4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato(9f) à temperatura de $168,7^{\circ}\text{C}$. Aumento 40x.

Todos estes compostos poderiam apresentar o fenômeno reentrância por suas características estruturais, no entanto, em nenhum deles observou-se o fenômeno apesar de um dos compostos sintetizados possuir mesofase esmética. Provavelmente estes compostos apresentariam uma mesofase reentrante se uma cadeia alquílica fosse aumentada, fator que contribuiria para formação da mesofase esmética em todos os compostos sintetizados.

O ácido 4(4'-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinâmico (7a) apresenta uma mesofase nemática a qual pode ser explicada pela formação de dímeros, característicos de ácidos carboxílicos²³.

Por outro lado observa-se que o 4-formilfenil-4'-n-hexilóxi benzoato(6a) apresenta também uma mesofase em função de sua estrutura molecular. Porém o mesmo composto com um substituinte lateral metóxi(6b) não apresenta característica mesogênica observado através da inexistência da mesofase, o qual pode ser atribuído ao fato de que a harmonia entre a largura e o comprimento da molécula é rompida.

C: Resumo dos Resultados

- Sintetizou-se seis cristais líquidos com ampla faixa nemática.

- A alta estabilidade das mesofases encontradas se atribui ao alto grau de polarização das moléculas.

- Nos cristais líquidos derivados do ácido trans cíclico não substituídos a estabilidade varia de acordo com polaridade dos grupos terminais $CN > NO_2 > Br$.

- O derivado 9e apresentou um dimorfismo, esmétrico e nemático.

- Um grupo lateral metóxi na posição três do anel aromático central desestabiliza a mesofase.

- Não se observa o fenômeno da mesofase reentrante em nenhum dos mesógenos sintetizados.

- Cabe fazer estudos destes derivados como fases estacionária em cromatografia gasosa, para a separação de isômeros posicionais e geométricos. Cristais líquidos que tem amplas faixas nemáticas podem dar maior separação, porém cristais líquidos que apresentam substituições laterais tem seletividade específica²⁴.

CAPÍTULO III

III - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Síntese do 4-hidrôxi benzoato de metila

Em um balão de 250 ml de fundo redondo colocou - se 30 g (0,21 mol) de ácido 4-hidrôxi benzôico e 80 g (101 ml) de metanol com 5 g (2,7 ml) de ácido sulfúrico concentrado. Faz-se a reação por fluxo durante oito horas. Após o refluxo concentro-se a mistura na rota vapor. O sólido obtido foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 86-90% Ponto de fusão = 128°C

IR:

ν_{OH} 3300 cm^{-1} ; $\nu_{\text{Ar-H}}$ 3030 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1740 cm^{-1}

ν_{CH_3} 1450 cm^{-1} ; $\nu_{\text{Ar-1,4 diss.}}$ 860 cm^{-1}

3.2 - Síntese do 4-n-hexilôxi benzoato de metila

Em um balão de fundo redondo de 250 ml colocou - se 30 g (0,197 mol) de 4-hidrôxi benzoato de metila, 32,5 g (0,197 mol) de brometo de n-hexila, 8,1 g de hidróxido de sódio, 70 ml de DMF e 60 ml de benzeno. A mistura põe-se a reagir em refluxo por um período de 5 horas. Em seguida concentrou-se 50% da solução na rotavapor, filtrou-se à sucção e posteriormente purificou-se o filtrado solubilizando-o em éter de petróleo num funil de decantação e lavou-se com sulfato de magnésio anidro. Filtrou-se e evaporou-se o éter no rota vapor.

Rendimento: 84%

IR:

$\nu_{\text{Ar-H}}$ 30330 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-C}}$ 2910 cm^{-1} ; ν_{CH_2} 2860 cm^{-1}

$\nu_{\text{C=O}}$ 1740 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C(Ar)}}$ 1580 cm^{-1}

$\nu_{\text{C-O}}$ 1300 cm^{-1} ; $\nu_{\text{Ar-1,4 diss.}}$ 860 cm^{-1}

3.3 - Síntese do ácido 4-n-hexilóxi-benzóico

Em um balão de fundo redondo de 250 ml colocou-se 28,2 g (0,119 mol) de 4-n-hexilóxi benzoato de metila, 119,5 ml de etanol, 35,5 g de hidróxido de potássio e 20 ml de água, aqueceu-se à refluxo por um período de três horas. Em seguida acidificou-se a solução com ácido clorídrico concentrado, ocasião em que um sólido de cor branca precipitou. Filtrou-se a solução e lavou-se com água destilada. O produto foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 96,4% K 105 N 153 I

IR:

ν_{OH} 3200 cm^{-1} ; $\nu_{\text{Ar-H}}$ 3030 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-C}}$ 2920 cm^{-1}

ν_{CH_2} 2850 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 3030 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C(Ar)}}$ 1600 cm^{-1}

$\nu_{\text{C-O}}$ 1300 cm^{-1} ; $\nu_{\text{Ar-1,4 diss.}}$ 850 cm^{-1}

3.4 - Síntese do 4-formilfenil-4'-n-hexilóxi-benzoato

Num balão de fundo redondo de 250 ml colocou-se 26 g (0,117 mol) de ácido 4-n-hexilóxi-benzóico com 15 ml de cloreto de tionila redestilado, se se aqueceu-se em refluxo por um período de uma hora e meia, após evaporou-se o excesso de SOCl_2 no rota vapor obtendo-se o cloreto do ácido.

Em um balão de fundo redondo de três bocas, provido de um condensador e um funil de decantação, colocou-se 14,4 g (0,117 mol) de 4-hidrôxi benzaldeído e 40 ml de piridina seca. Em seguida, adicionou-se lentamente o cloreto do ácido recém preparado através do funil de decantação com agitação constante. Deixou-se a mistura em agitação por um período de 14 horas findo so quais refluxou-se por 30 minutos a temperatura de 50°C . Esfriou-se e adicionou-se a solução sobre uma mistura de 100 ml de água destilada e 50 g de gelo, precipitando o produto final, o qual filtrou-se. Recristalizou-se em etanol.

Rendimento: 98% K 55 N 58,5 I

IR:

$\nu_{\text{Ar-H}}$ 3030 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-C}}$ 2920 cm^{-1} ; ν_{CH_2} 2850 cm^{-1}

$\nu_{\text{Ar-CHO}}$ 2720 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1740 cm^{-1} ;

$\nu_{\text{C=C(Ar)}}$ 1600 cm^{-1} ; $\nu_{\text{Ar-O-CH}_2}$ 1270 cm^{-1} ;

$\nu_{\text{Ar-1,4 diss.}}$ 850 cm^{-1}

RMN de H^1 , solv. $DCCl_3$, ref. int. TMS

0,6-2,0 ppm (m, 11H, C_5H_{14} sist. alquil.);

0,8-4,2 ppm (t, 2H, CH_2O);

0,7-8,25 ppm (2q, 8H, sist. arom.);

10,1 ppm (s, 1H, CHO)

3.5 - Síntese do ácido 4-(4'-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinnâmico.

Em um balão de fundo redondo de 250 ml colocou-se 26 g de 4-formilfenil-4'-n-hexilóxi-benzoato (0,070 mol), 16,6 g de ácido malônico (0,16 mol), 31,6 ml de piridina e 10 gotas de piperidina. Refluxou-se a solução por um período de quatro horas. Após despejou-se a solução em 100 g de gelo e 90 ml de ácido clorídrico concentrado. Filtrou-se, e o sólido obtido lavou-se com água destilada. Recristalizou-se em ácido acético glacial.

Rendimento: 70% K 170,7 N 247,7 I

IR:

ν_{Ar-H} 3030 cm^{-1} ; ν_{OH} 3000 cm^{-1} ; ν_{C-C} 2900 cm^{-1} ;

ν_{CH_2} 2850 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ 1740 cm^{-1} ; $\nu_{C=C(Ar)}$ 1600 cm^{-1} ;

$\nu_{Ar-O-CH_2}$ 1270 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ 980 cm^{-1}

RNM de H^1 , solv. $DCCl_3$, ref. int. TMS:

0,6-2,0 ppm (m. 11H, C_5H_{11});

3,8-4,2 ppm (t. 2H, CH_2O-);

7,23 ppm (2d. 2H, sist. viníl.);

7,23 ppm (2q. 8H, sist. arom.)

3.6 - Síntese do 4-bromofenil-4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato

Método descrito na síntese 4.

Rendimento: 40% K 137,2 N 265,3 I

IR:

ν_{Ar-H} 3030 cm^{-1} ; ν_{C-C} 2920 cm^{-1} ; ν_{CH_2} 2850 cm^{-1} ;

$\nu_{C=O}$ 1750 cm^{-1} ; $\nu_{C=C(ar)}$ 1600 cm^{-1} ;

$\nu_{Ar-O-CH_2}$ 1260 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ 980 cm^{-1}

RNM de H^1 , solv. $DCCl_3$, ref. int. TMS:

0,6-2,0 ppm (m. 11H, C_5H_{11} sist. alquil.);

3,96 ppm (t. 2H, CH_2-O-);

6,36-8,2 ppm (3q. 12H, sist. arom.; 2d. 2H, sist. vinílico)

3.7 - Síntese do 4-nitrofenil-4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi)
trans cinamato

Método descrito na síntese 4.

Rendimento: 50% K 128,0 N 275,5 I

IR:

$\nu_{\text{Ar-NO}_2}$ 1520 cm^{-1} , os demais valores de (ν) es
tão mencionados na síntese 6.

RNM de H^1 , solv. DCCl_3 , ref. int. TMS.

Descrito na síntese 6.

3.8 - Síntese do 4-cianofenil-4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi)
trans cinamato

Método análogo à síntese 4.

Rendimento: 50% K 125,6 N 284,0 I

IR:

$\nu_{\text{Ar-CN}}$ 2220 cm^{-1} , as demais absorções estão des
critas na síntese 6.

RNM de H^1 , sol. DCCl_3 , ref. int. TMS.

Os sinais do espectro são equivalentes aos do compos
to obtido na síntese 6.

3.9 - Síntese do 4-formil, 3-metóxi, fenil-4'-n-hexilóxi-benzoato

Método descrito na síntese 4.

Rendimento: 90% P.F. = 72°C

IR:

Os valores de ν em cm^{-1} estão escritos na síntese 4.

RNM de H^1 , solv. DCCl_3 , ref. int. TMS.

0,6-2,0 ppm (m. 11H, C_5H_{11} alquil.);

3,9 ppm (s. 3H, $\text{CH}_3\text{O}-$);

4,1 ppm (t. 2H, $\text{CH}_2\text{O}-$);

6,9-8,2 ppm (m. 7H, sist. arom.),

9,9 ppm (s. 1H, CHO)

3.10- Síntese do ácido 3-metóxi, 4'4'-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamico

Método descrito na síntese 5.

Rendimento: 43% P.F. = 211°C

IR:

Os valores de ν em cm^{-1} estão escritos na síntese 5.

3.11- Síntese do 4-bromofenil-3'-metóxi-4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato

Método descrito na síntese 4.

Rendimento; 52% K 135,8 N 171,5 I

IR:

Os valores de ν em cm^{-1} estão escritos na síntese 6.

3.12- Síntese do 4-nitrofenil,3'-metóxi-4'(4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato

Método descrito na síntese 4.

Rendimento; 50% K 155,2 N 195,4 I

IR:

Os valores de ν em cm^{-1} estão escritos na síntese 7.

3.13- Síntese do 4-cianofenil,3'-metóxi-4''4"-n-hexilóxi-benzoilóxi) trans cinamato

Método descrito na síntese 4.

Rendimento; 50% K 137,5 N 203,2 I

IR:

Os valores de ν em cm^{-1} estão escritos na síntese 8.

3.14- Síntese do 4-hidrôxibenzoxima

Em um balão de fundo redondo de 500 ml colocou-se 50 g de 4-hidrôcibenzaldeído (0,41 mol) em 430 ml de solução de hidróxido de sódio 2N e 24,1 g (0,35 mol) de cloridrato de hidroxilamina e aqueceu-se a solução durante 30 minutos em refluxo. Acidificou-se posteriormente com ácido acético glacial e esfriou-se em 100 g de gelo à pressão reduzida e lavou-se com água destilada. A oxima obtida não foi isolada.

3.15 - Síntese do 4-acetato de benzonitrila

Num balão de fundo redondo de 500 ml colocou-se 40 g de 4-hidrôxibenzoxima (0,292 mol) com 99 g anidrido acético. Aqueceu-se cuidadosamente em refluxo a solução por 50 minutos e derramou-se a mistura com agitação constante em 300 ml de água fria com gelo, filtrou-se e recristalizou-se em água destilada.

Rendimento: 50 P.F. = 51,8°C

IR:

$\nu_{\text{Ar-H}}$ 3030 cm^{-1} ; ν_{CN} 2220 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1760 cm^{-1}

$\nu_{\text{C=C(Ar)}}$ 1600 cm^{-1} ; ν_{RCOOR} 1370 cm^{-1} ;

$\nu_{\text{Ar-1,4 diss.}}$ 860 cm^{-1}

3.16- Síntese do 4-hidrôxibenzonitrila

Adicionou-se em um becker de 100 ml uma solução de hidróxido de sódio a 10% com 20 g (0,145 mol) de 4-acetato de benzo nitrila. Aqueceu-se lentamente durante 30 minutos. Recristalizou-se em água destilada.

Rendimento: 30 % P.F. = 115°C

IR:

ν_{OH} 3400 cm^{-1} ; $\nu_{\text{Ar-H}}$ 3030 cm^{-1} ;

ν_{CN} 2220 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C(Ar)}}$ 1600 cm^{-1} ;

$\nu_{\text{Ar-1,4 diss.}}$ 860 cm^{-1}

BIBLIOGRAFIA

01. WINSOR, P. A. & GRAY, G.W. Liquid crystals and plastics crystals. New York, Halsted Press, 1974.
02. PRIESTLEY, E. B. & WOJTOWIZS, P. J. An introduction to the science and technology by liquid crystals. R.C.A. Rev., 35: 79-80, 1974.
03. PRIESTLEY, E. B. Liquid crystals mesophases. R.C.A. Rev., 35: 81-93, 1974.
04. AMARAL, L. Q. Estudo de cristal líquido liotrópico nemático (tipo II) à temperatura ambiente e da fase a baixa temperatura. Tese Livre Docência em Física. São Paulo, USP, 1982. Gap. I.
05. GRAY, G. W. Molecular structure and the properties of liquid crystals. New York, Academic Press, 1962.
06. KELKER, H. History of liquid crystals. Mol. Crys. Liq. Crys., 21: 1-48, 1973.
07. SCAKMANN, H. & DEMUS, D. The problems of polymorphism in liquid crystals. Mol. Crys. Liq. Crys., 21: 239-73, 1973.
08. McMILLAM, W. L. Simple molecular model for the smetic A Phase of liquid crystals. Phys. Rev. A., 4(3): 1238-46, 1971.
09. SIGAUD, NGUYEN HUU TINH, F. HARDOUIN & H. GASPOROUX, Occurrence of reentrant nematic and reentrant smetic phases in mesogenic series. Mol. Crys. Liq. Crys., 69: 81, 1981.

10. NGUYEN HUU TINH. Reentrant behaviour and cyano substituted aryl p-alcoxyamates. Mol. Crys. Liq. Crys., 91: 285, 1983.
11. SADASHIVA, B. K. Same coments on the effect of a lateral substituint on the reentrant nematic phase. Mol. Crys. Liq. Crys., 110: 309-13, 1984.
12. JONES, G. The Knoevenagel condensation. Organic Reaction, 2: 204-599, 1967.
13. NEUBERT, Mary E. et alii. Preparation of liquid crystal intermediates: 4-substituted alkoxybenzenes. Mol. Crys. Liq. Crys., 44: 197-210, 1978.
14. NOLLER, C. R. Química Orgânica. Mexico, Interamericana, 1961, p. 379-80.
15. MORRISON, R. T. Química Orgânica. São Paulo, Cardoso, 1961. p. 470-72.
16. GOULD, S. E. Mechanism and structure in organic chemistry. New York, Holt, Renerhart and Wisnton, 1959. Chap. 9.
17. HENDRICSON, James B. et alii. Organic Chemistry. New York, Mc Graw Hill Book, 1970. p. 508-9
18. VOGEL, A. I. Química Orgânica; análise orgânica qualitativa. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1971. V. 2.

19. DOROWKI, R. & ZYTYNSKI, E. Mesomorphic properties of 4-n-pentylbiphenyl derivatives. Mol. Crys. Liq. Crys., 87: 109-135, 1982.
20. RÖMER, M. Recent methods of aromatic nitrile synthesis. Kontarkte (MERCK), (2); 16-19, 1981.
21. LIU CHU-TSIN. Molecular structure and phase transition of thermotropic liquid crystals. Mol. Crys. Liq. Crys., 74: 225-37, 1981.
22. LOHAR, J. M. & DAVE Jr., J. S. Effect of nitro terminal substituted on the liquid crystals characteristic of ester mesogenes; p-nitrophenyl-p'-n-alkoxycinnamates. Mol. Crys. Liq. Crys., 103: 143-53, 1983.
23. LUCKHURST, G. R. & GRAY, G. W. The molecular physics of liquid crystals. New York, Academic Press, 1979.
24. NAIKWADI, K. et alii. Synthesis and application of new laterally substituted liquid crystals in gas chromatography. Mol. Crys. Liq. Crys., 2(6): 191-95, 1985.