

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

SÍNTESE E PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS DA SÉRIE HOMÓLOGA 5-n-PEN  
TOXISALICILIDEN-4-n-ALCOXIANILINA.

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

MARIA JOSELENE MORO

FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA - BRASIL  
FEVEREIRO - 1988.

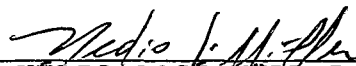
SÍNTESE E PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS DA SÉRIE HOMÓLOGA 5-n-PEN  
TOXISALICIDEN-4-n-ALCOXIANILINA.

MARIA JOSELENE MORO

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



PROF. Dr. HUGO ALEJANDRO GALLARDO OLMEDO  
ORIENTADOR

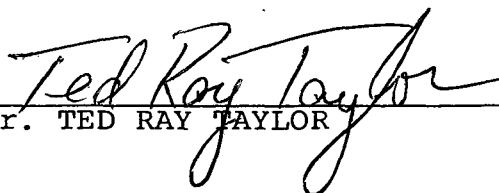


PROF. Dr. HÉDIO JOSÉ MULLER  
COORDENADOR

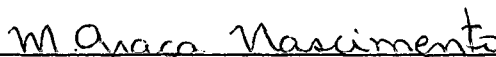
BANCA EXAMINADORA:



PROF. Dr. HUGO ALEJANDRO GALLARDO OLMEDO



PROF. Dr. TED RAY TAYLOR



PROF<sup>a</sup> DR<sup>a</sup> MÁRIA DA GRAÇA NASCIMENTO

À alguém muito especial...

**AGRADECIMENTO ESPECIAL**

Ao Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo pelo incentivo, amizade e, dedicação e orientação deste trabalho.

### AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Ted Ray Taylor pela dedicação na orientação deste trabalho.
- Aos colegas Edson Lobo, Jaime Bascunã, Gerson Ouriques e Vera Frescura pelo auxílio e amizade prestado durante a realização deste trabalho.
- Aos professores e Colegas do Pós-Graduação pela colaboração e ensinamentos.
- A CAPES/CNPq pelo suporte financeiro.

## ÍNDICE GERAL

	PAG.
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Objetivos.....	1
1.2 - Cristais Líquidos.....	1
1.3 - Reações Química.....	5
1.3.1 - Reação de Formilação.....	5
1.3.2 - Reação de Gattermann <sup>6</sup> .....	5
1.3.3 - Reação de Vilsmeier-Haack <sup>7</sup> .....	8
1.3.4 - Reação de Reimer-Tiemann <sup>8</sup> .....	9
1.3.5 - Reação de Duff <sup>9</sup> .....	11
1.4 - Reação de Alquilação.....	11
1.5 - Formação de Iminas.....	13
1.5.1 - Condensação de Aldeídos e Cetonas com Aminas Primárias.....	13
1.5.2 - Condensação de Aldeídos e Cetonas com Amônia	14
1.6 - Fotocromismo ou Termocromismo.....	14
CAPÍTULO II - RESULTADOS E DISCUSÕES.....	16
2.1 - Preparação da Série Homóloga 5-n-Pentiloxisalicili - den-4-n-Alcoxianilinas.....	16
2.2 - Propriedades Físicas.....	22
2.2.1 - Microscopia Ótica.....	22
2.2.2 - Análise Térmica.....	30
2.2.3 - Efeito do Substituente.....	35

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL.....	37
3.1 - Instrumentação.....	37
3.2 - Sínteses.....	38
3.2.1 - 2,4-Dihidroxibenzaldeído ( $\beta$ -Resorcilaldeído) <sup>25</sup>	38
3.2.2 - 5-n-Pentoxisalicilaldeído <sup>26</sup> .....	40
3.2.3 - 5-n-Pentoxisaliciliden-4-n-Metoxianilina....	40
3.3 - Preparação das Anilinas <sup>25</sup> .....	41
3.3.1 - Acetilaminofenol.....	41
3.3.2 - p-Propoxiacetanilina <sup>25</sup> .....	42
3.3.3 - p-Propoxianilina <sup>25</sup> .....	42
3.4 - Técnicas Experimentais Utilizadas na Análise de Transição de Fase~.....	43
3.4.1 - Técnicas de Microscopia Óptica.....	45
3.4.2 - Técnicas de Análise Térmica.....	45
BIBLIOGRAFIA.....	47

## ÍNDICE DE FIGURAS

	PAG.
FIGURA 1 - Representação esquemática da mesofase colesteri ca.....	6
FIGURA 2 - Representação esquemática das mesofases.....	7
FIGURA 3 - Espectro infravermelho em pastilha de KBr do composto 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-metoxianili na.....	18
FIGURA 4 - Espectro infravermelho em pastilha de KBr do composto 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-heptoxiani lina.....	19
FIGURA 5 - R.M.N. de $H^1$ do composto 5-n-pentoxisaliciliden -4-n-metoxianilina em $CDCl_3$ com TMS como refe rência interna.....	20
FIGURA 6 - Espectro de $H^1$ do composto 5-n-pentoxisalicili den-4-n-heptoxianilina em $CDCl_3$ com TMS como re ferência interna.....	21
FIGURA 7 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi.....	24
FIGURA 8 - Transição isotrópico-nemático do composto 5-n- pentoxisaliciliden.4-n-pentoxianilina, na tempe ratura de $122,6^{\circ}C$ . Aumento de 40x.....	26
FIGURA 9 - Textura da mesofase esmétrico-1 do composto 5-n- pentoxisaliciliden-4-n-octoxianilina, na tempe ratura de $98^{\circ}C$ . Aumento 40x.....	27
FIGURA 10- Textura na transição isotrópico-nemático do com posto 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-decoxianilina, na temperatura de $124^{\circ}C$ . Aumento 40x.....	27



- FIGURA 11 - Textura mosáico da mesofase esmético-2 do composto 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-hexoxianilina, na temperatura de  $67,3^{\circ}\text{C}$ . Aumento 40x.... 28
- FIGURA 12 - Termograma do calor fornecido (aquecimento) e do calor absorvido (refriamento) vs. temperatura do composto 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-etoxianilina..... 31
- FIGURA 13 - Termograma do calor fornecido (aquecimento) e do calor absorvido (resfriamento) vs. temperatura do composto 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-heptoxianilina..... 32
- FIGURA 14 - Gráfico das entalpias em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi..... 34
- FIGURA 15 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto 2,4-dihidroxibenzaldeído..... 39
- FIGURA 16 - Espectros infravermelhos em pastilhas de KBr para: (a) Acetilaminofenol; (b) p-Propoxiacetanilina; (c) p-Propoxianilina..... 44

## ÍNDICE DE TABELAS

	PAG.
TABELA 1 - Temperatura de transição de fase ( $^{\circ}\text{C}$ ) da série 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-alcoxianilina.....	23
TABELA 2 - Entalpia das transições de fase (cal/g) da série 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-alcoxianilina.	33
TABELA 3 - Temperatura de ebulição a pressão reduzida das n-alcoxianilinas.....	43

## RESUMO

Anils derivados de salicilaldeido mostram um comportamento termocrômico no estado cristalino que se manifesta mediante uma mudança de cor reversível, ao aquecer o sólido passa da forma amarela a vermelho.

Existem evidências espectroscópicas que permitem interpretar este fenômeno em termos de um equilíbrio tautomérico da forma benzênica a forma quinóida. Considerando a geometria molecular desta molécula é possível que estes compostos sejam cristais líquidos e ao mesmo tempo exibir o comportamento termocrômico. Nós tentamos estudar o possível comportamento termocrômico destes compostos que de fato são cristais líquidos. Assim estudamos a sínteses e as propriedades mesomórficas da série homóloga 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-alcoxianilinas, onde a cadeia alquílica varia de  $n=1$  a 10. A série homóloga foi preparado por métodos sintéticos tradicionais que se encontram na literatura, usando como reagentes iniciais resorcinol e p-aminofenol.

As temperaturas e os calores de transição foram medidas. As temperaturas de transição nemático-isotrópico mostram uma alternância par-ímpar e é possível traçar 2 curvas, uma que une todos os átomos de carbono par e outra inferior que une todos os átomos de carbono ímpares.

A série também mostra a mesofases esméticas, esta mesofase se estabiliza com o aumento alquílico de carbono da cadeia alquílica.

Todas as mesofases mostram boa estabilidade térmica e as temperaturas de transição são reversíveis. Nenhuma mesofase mostrou comportamento termocrômico.

O grupo lateral hidroxila forma uma ponte de hidrogênio intramolecular mostrando uma geometria similar aos derivados naftalênicos o qual estabiliza as fases nemática e esmética no lugar de desestabilizar-las.

**ABSTRACT**

The anils, derivatives of salicylaldehyde show thermocromic behavior in the crystalline state and this is easily shown by the reversible change in color, on heating the solid changes from yellow to red.

There is spectroscopic evidence that permits the interpretation of this phenomenon in terms of the tautomeric equilibrium of the benzenic form and the quinone form.

Considering the molecular geometry it is possible that these compounds could be liquid crystals and at the same time exhibit thermocromic behavior. We intended to study the possible thermocromic behavior in these compounds which are in fact, liquid crystals. Thus we have studied the synthesis and mesomorphic properties of the homologous series 5-n-pentoxysalicylidene-4-n-alkoxyaniline. Where the number of carbons in the alkyl chain varied from  $n=1$  to 10. The homologous series was prepared, using as starting materials resorcinol and p-aminophenol, by traditional synthetic methods found in the literature.

The transition temperatures and transition heats were measured. The nematic-isotropic transition temperatures shows an odd-even alteration; that is, it is possible to draw two curves, one that joins all temperatures for an even number of carbons and another curve, at lower temperatures, that joins all temperatures for an odd number of carbons. The series also shows smectic mesophases and this mesophase is stabilized with an increasing number of carbon atoms in the alkyl chain.

All mesophases show good thermal stability and the transition temperatures are reversible. None of the phases showed thermocromic behavior.

The lateral hydroxy groups forms an intramolecular hydrogen bond and the molecule has a geometry similar to a naphthalene derivative and therefore the effect of the OH group is to stabilize the nematic and smectic phases instead of destabilizing them.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 - OBJETIVOS

Neste trabalho propõe-se:

- Sintetizar uma série homóloga de derivados de salicidenanilinas, que apresente propriedades mesomórficas.
- Caracterizar as propriedades mesomórficas através de suas temperaturas de transição e medidas de calores de transição.
- Caracterizar o tipo de mesofase através de observações microscópicas.
- Construir o diagrama das temperaturas de transição versus número de átomos de carbono da cadeia alquílica.
- Estudar o efeito do substituinte lateral, grupo hidroxila.
- Observar o possível efeito termocrômico na mesofase.

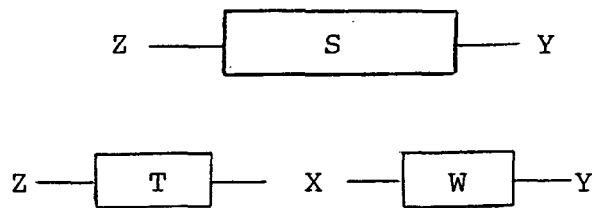
#### 1.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos são compostos orgânicos que apresentam fases intermediárias entre aquelas do sólido e o do líquido verdadeiro. A estas fases intermediárias Friedel (1922) denominou de "estados mesomórficos", e utilizou o termo mesofase para indicar uma fase deste estado. Atualmente os termos "mesofase" e estado "líquido-cristalino" são usados para designar estes estados intermediários.

As mesofases podem ser obtidas de duas maneiras

diferentes. A primeira por elevação da temperatura de um composto que possua fases líquido-cristalinas; denominadas de cristal líquido termotrópico (C.L.T.). A segunda, resulta da adição de água ou outro solvente; neste caso a concentração do anfifílico determina a mesofase, que recebe o nome de cristal líquido liotrópico (C.L.L.).

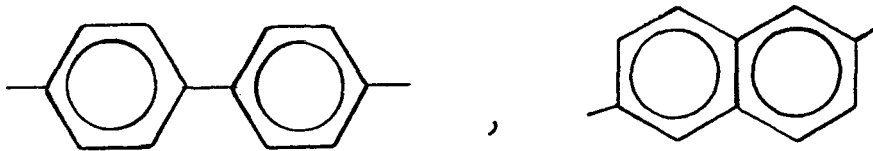
A geometria<sup>1</sup> das moléculas nos cristais líquidos termotrópico pode ser representada das seguintes formas:



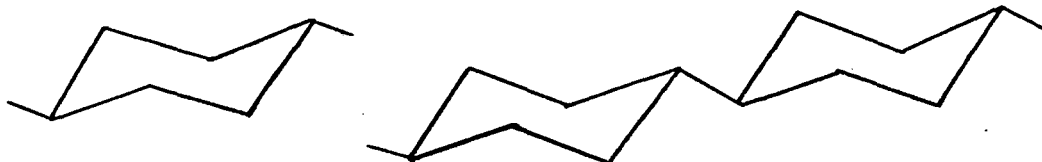
Onde:

a) Y e Z são grupos terminais característicos, dando maior ou menor polaridade à molécula, por exemplo:  $\text{RO}^-$ ,  $\text{R}-$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Br}$  e outros.

b) S é uma parte central rígida contendo os grupos:



responsável pela polarizabilidade, ou grupos:



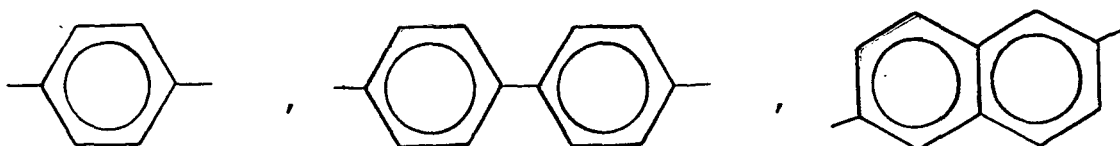


responsável pela flexibilidade da molécula.

c) X é uma parte central rígida conectante do tipo:  $-C=C-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-N=N-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-\overset{O}{\parallel}C-O-$ ; responsável em parte pela polarizabilidade da molécula e linearidade.

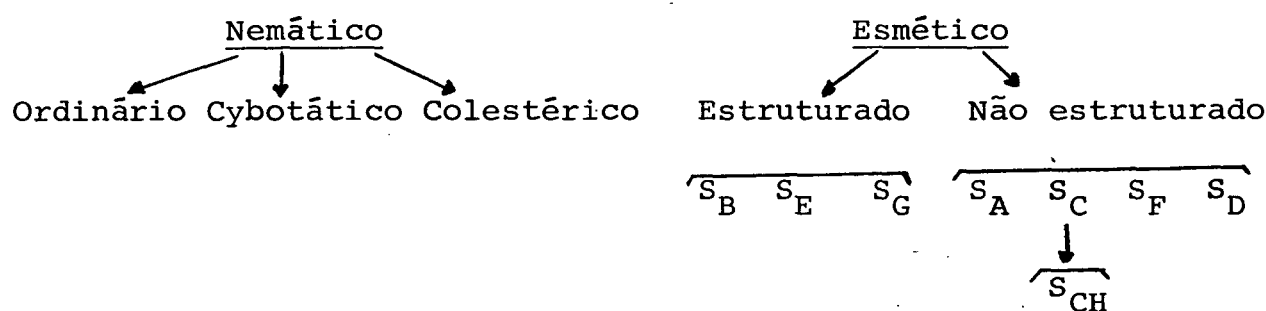
d) A distância entre Y e Z é relativamente grande, para obter uma anisotropia geométrica adequada; isto é a razão entre largura e comprimento da molécula.

e) Os grupos T e W ligados as extremidades da parte central são responsáveis pela polarizabilidade e em parte pela flexibilidade molecular, e os grupos representativos são:



Os cristais líquidos termotrópicos podem ser divididos em duas categorias de acordo com o esquema I.

### Cristal líquido termotrópico.<sup>2</sup>



Esquema I

As mesofases mais comuns são nemático, esmético-A, esmético-B, esmético-C e nemático coolestérico, onde a mesofase coolestérica é entendida como sendo uma fase nemática torcida (Figura 1).

Na fase nemática (Figura 2d) as moléculas tendem a alinharem-se paralelamente em uma única direção, caracterizada por um diretor  $\vec{n}$ . Esta é uma fase fluída e não apresenta ordem de translação a longo alcance.

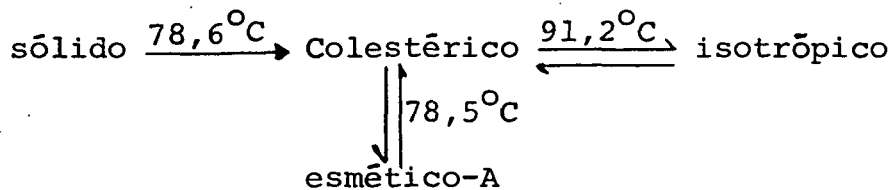
Na mesofase esmética as moléculas estão dispostas em camadas e apresentam correlações nas posições de seus centros de massa, além de ordem de orientação. Foram identificados pelo menos oito fases esméticas diferentes, pelo método de miscibilidade<sup>3,4,29</sup> (Esquema I).

Na mesofase esmético-A (Figura 2a) as moléculas estão alinhadas paralelamente em uma direção preferencial e seus centros de massa estão em camadas, não possuem ordem de longo alcance dentro das camadas e estas podem deslizar umas sobre as outras. A espessura de cada camada é da ordem do comprimento molecular. Na mesofase esmético-C (Figura 2c) as moléculas são inclinadas em relação ao plano das camadas; e na mesofase esmético-B (Figura 2b) as moléculas são perpendiculares aos planos das camadas e arranjadas numa estrutura bidimensional hexagonal.

Nos cristais líquidos termotrópicos, o polimorfismo é bastante comum, ou seja, o composto apresenta várias fases mesomórficas na transição sólido à líquido isotrópico. Tais transições podem ser: i) enantiotrópicas isto é, a transição ocorre reversivelmente no aquecimento e no resfriamento da fase; ii) monotrópica, quando após a fusão, a transição à mesofase é obtida por resfriamento (metaestável). Um exemplo de polimorfismo enantiotrópico é dado pelo 4,4'-di-heptiloxiazobenzeno<sup>5</sup> onde se observam as seguintes transições:

sólido  $\xrightarrow{74,4^{\circ}\text{C}}$  Esmético  $\xrightarrow{95,4^{\circ}\text{C}}$  nemático  $\xrightarrow{124,2^{\circ}\text{C}}$  isotrópico.

Um exemplo do polimorfismo monotrópico é dado pelo nanoato de colesterila, onde se observam as seguintes transições:



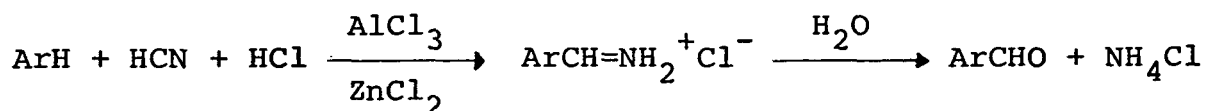
### 1.3 - REAÇÕES QUÍMICAS

#### 1.3.1 - REAÇÃO DE FORMILAÇÃO

A seguir serão relatados os principais métodos utilizados para a síntese de aldeídos aromáticos. Somente serão descritos os métodos diretos que envolvem aldeídos fenólicos.

#### 1.3.2 - REAÇÃO DE GATTERMANN<sup>6</sup>

A reação de Gattermann consiste na introdução de um grupo formila ao anel aromático usando uma mistura de HCN e HCl, produzindo como produto intermediário uma aldimina hidroclorídrica que facilmente hidrolisa a aldeído. Este método pode ser aplicado a fenóis, naftóis e éteres, mas não a aminas aromáticas. Cloreto de alumínio ou de zinco podem ser usados como catalisadores (Esquema 2).



Esquema 2

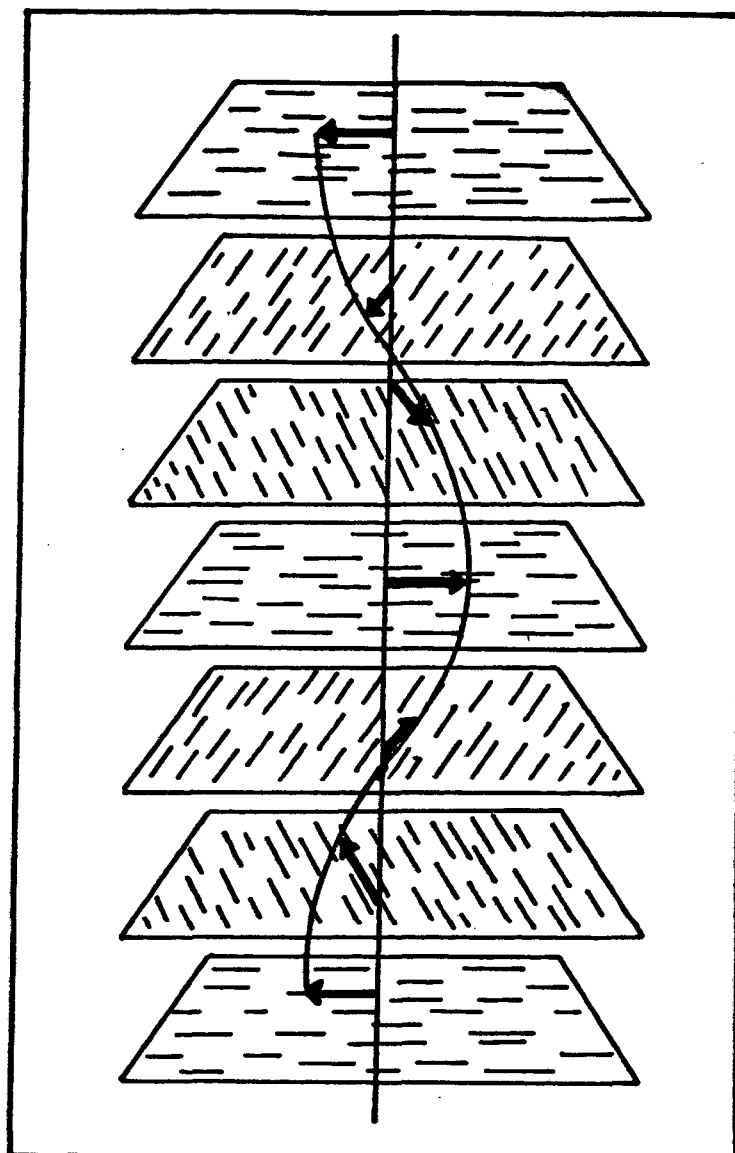
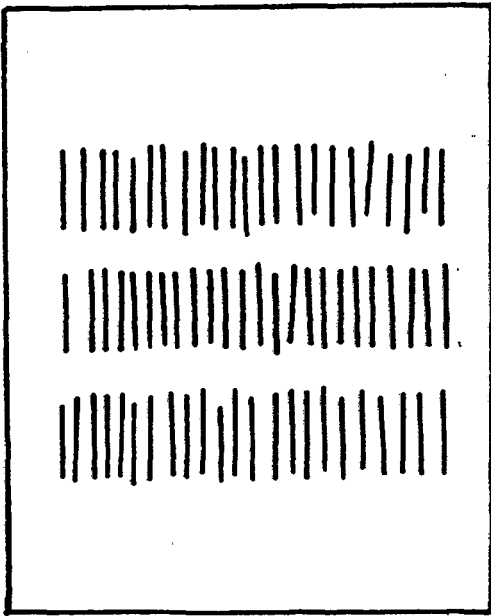
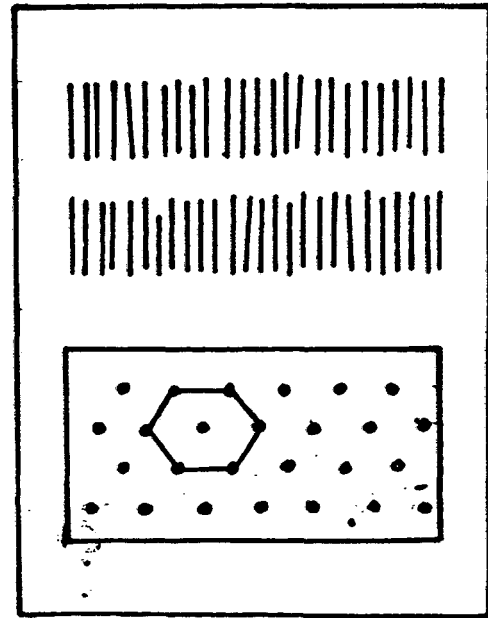


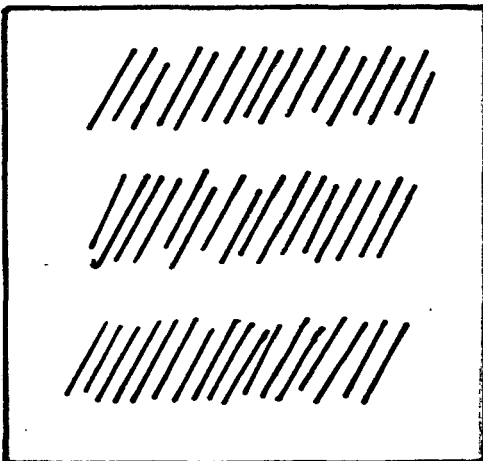
Figura 1 - Representação Esquemática da mesofase colestérica.



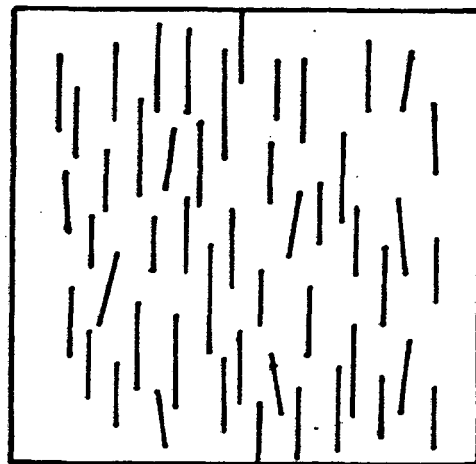
a) Esmético-A



b) Esmético-B, vista lateral e de cima do plano.



c) Esmético-C

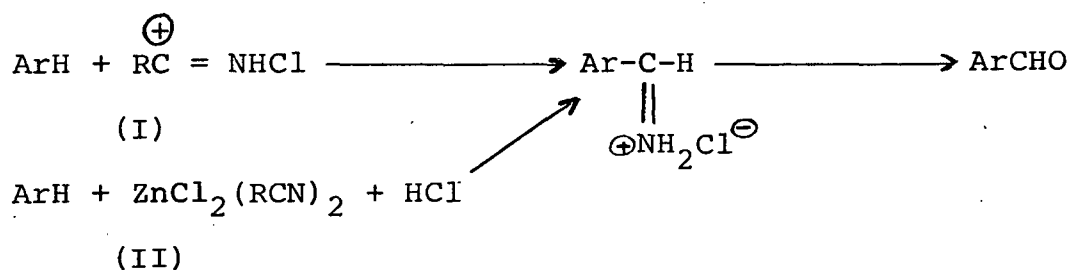


d) Nemático

Figura 2 - Representação esquemática das mesofases.

Uma modificação deste método consiste em usar cianeto de zinco como fonte de ácido cianídrico anidro e como catalisador. Quando o ácido clorídrico é usado na mistura reacional, o HCN e  $ZnCl_2$  são produzidos "in situ".

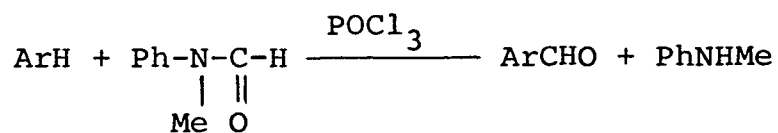
Há poucas evidências sobre o mecanismo proposto por Gattermann, já que o seu intermediário não tem sido isolado, mas sabe-se que existe um nitrogênio inicial que é hidrolisado ao aldeído<sup>7</sup> (Esquema 3).



Esquema 3

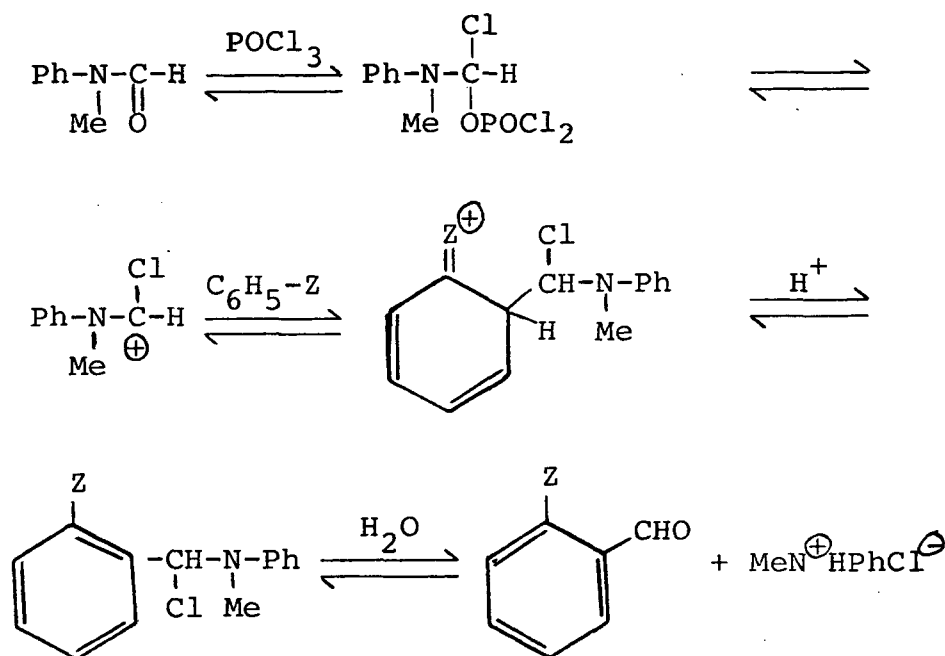
### 1.3.3 - REAÇÃO DE VILSMEIER-HAACK<sup>7</sup>

A reação de Vilsmeier-Haack consiste na formilação de compostos aromáticos com formamidas dissustituídas na presença de oxicloreto de fósforo, constituindo-se num dos melhores métodos de formilação (Esquema 4).



Esquema 4

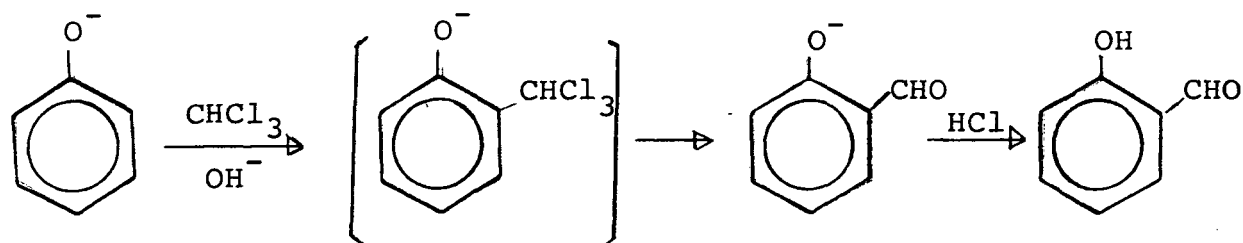
Entretanto, esta reação só é aplicada para substratos reativos tais como aminas e fenóis. Hidrocarbonetos aromáticos e heterocíclicos podem ser formilados desde que sejam mais reativos que o benzeno (exemplo: azulenos e ferrocenos). Evidências espectroscópicas sugerem o seguinte mecanismo<sup>10</sup> (Esquema 5):



Esquema 5

#### 1.3.4 - REAÇÃO DE REIMER-TIEMANN<sup>8</sup>

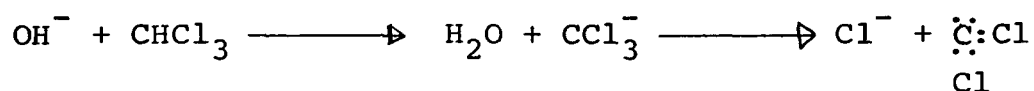
A produção de hidroxialdeídos aromáticos a partir de fenóis, clorofórmio e álcali é conhecida como reação de Reimer-Tiemann. Esta reação consiste numa substituição eletrofílica efetuada no anel reativo do íon fenóxido, geralmente em posição orto (Esquema 6).



Esquema 6

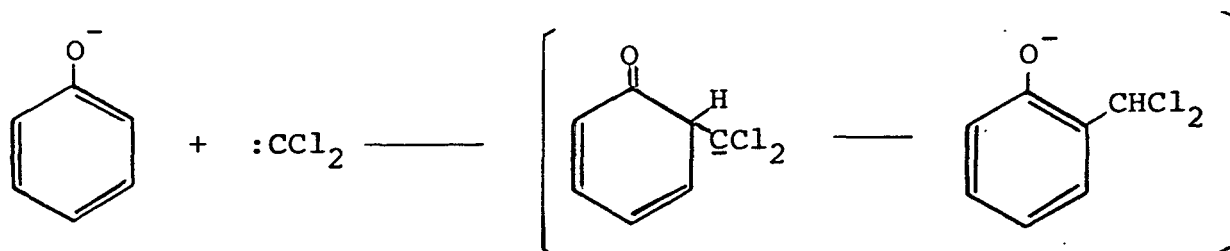
Forma-se inicialmente um derivado de substituição do cloreto de benzilideno o qual, no entanto, se hidrolisa em virtude da reação alcalina do meio.

Hã indicações de que o reagente eletrofílico é o diclorocarbeno ( $:CCl_2$ ), resultante da ação da base sobre o clorofórmio (Esquema 7).



Esquema 7

Embora seja uma espécie neutra o  $:CCl_2$  contém um carbono com apenas seis elétrons, e portanto é fortemente eletrofílico (Esquema 8).



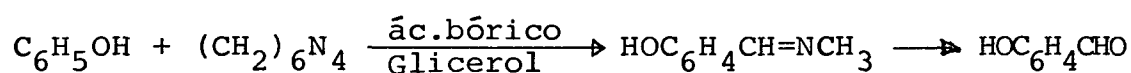
Esquema 8



Este método é usado apenas para fenóis e alguns compostos heterocíclicos como pirróis e indóis.

### 1.3.5 - REAÇÃO DE DUFF<sup>9</sup>

A reação de Duff consiste na condensação de hexa metilenotetramina com fenóis para formar intermediários que , quando hidrolisados em meio ácido dão hidroxialdeídos aromáticos (Esquema 9).



Esquema 9

Esta reação é aplicada para fenóis e aminas. Somente tem sido observadas substituição na posição ORTO e pequenas quantidades nas posições ORTO-PARA. Os rendimentos são avaliados na faixa de 15 a 20%. Porém, são menores quando comparados com os rendimentos da reação de Reimer-Tiemann. O método oferece a vantagem de se obter um produto mais puro, requerendo menor tempo de reação, enquanto que o resorcinol e flogucional rapidamente formam resinas nas condições de reação.

### 1.4 - REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO

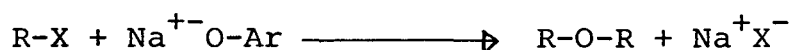
A "síntese de Williamson"<sup>10</sup> e a de "Claisen"<sup>11</sup>

são os principais métodos usados para a alquilação de íon fen $\bar{o}$ xido na formação de ésteres.

A síntese de Williamson, descoberta em 1850, é ainda o método mais útil para preparação de ésteres simétricos e assimétricos, e também é utilizado para preparação de ésteres alquil-arílicos e dialquílicos.

Na síntese de Williamson faz-se reagir um haleto de alquila (ou haleto de alquil substituído) com um alcóxido de sódio ou um fenóxido de sódio.

O íon fenóxido ou íon alcóxido atuam como nucleófilo deslocando o haleto através de um processo típico  $SN_2$ , (Esquema 10).



Esquema 10

O método não é viável para haletos de alquila terciários porque há grande possibilidade de conduzir a produtos de eliminação em concorrência com os de substituição.

Para sintetizar um éter dialquílico através da síntese de Williamson deve-se ter sempre presente que a reatividade do haleto é dada pela seguinte ordem:

Primário > Secundário > Terciário

O método usado por Claisen, basicamente é igual ao de Williamson, diferindo apenas nas condições experimentais da reação. Usa-se carbonato de potássio e como solvente acetona anidra.

## 1.5 - FORMAÇÃO DE IMINAS

Existem vários métodos na literatura para a obtenção de iminas, dentre estes o mais utilizado é a condensação de aldeídos e cetonas com aminas primárias ou com amônia.<sup>12</sup>

### 1.5.1 - CONDENSAÇÃO DE ALDEÍDOS E CETONAS COM AMINAS PRIMÁRIAS

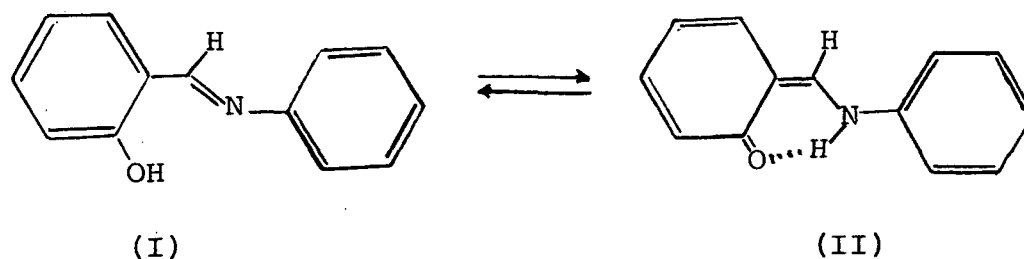
Esta reação foi primeiramente descoberta por Schiff e as iminas são frequentemente referidas como bases de Schiff<sup>13</sup>.

A reação é catalisada por ácido e geralmente é feita refluxando o composto carbonílico e a amina, separando a água azeotrópicamente a medida que esta se forma, caso necessário.

O mecanismo fundamentalmente é de adição seguido de eliminação, ocorrendo portanto em duas etapas. Na primeira etapa a adição processa-se por um ataque nucleofílico do compoto nitrogenado ao átomo de carbono carbonílico, para dar um intermediário carbinol-amina. A protonação do átomo de oxigênio carbonílico torna-o mais susceptível ao ataque nucleofílico. Por



intramolecular produzindo estruturas quinopóides. Essas propriedades são exclusivas, isto é, o composto não pode ser fotocromico ou termocrômico ao mesmo tempo, e parece que a estrutura cristalina determina este comportamento. Assim, para compostos termocrômicos as estruturas devem ser planares e empacotadas, enquanto para os compostos fotocrômicos as estruturas são abertas e não planares permitindo um movimento molecular. Desta forma, foi proposto o modelo abaixo (Esquema 12), onde as moléculas são planares exibindo termocromismo a uma temperatura sensível de equilíbrio entre a forma enólica (I), de cor amarela, estável a baixa temperatura e a forma ceto (II), de cor vermelha, estável a uma temperatura alta.



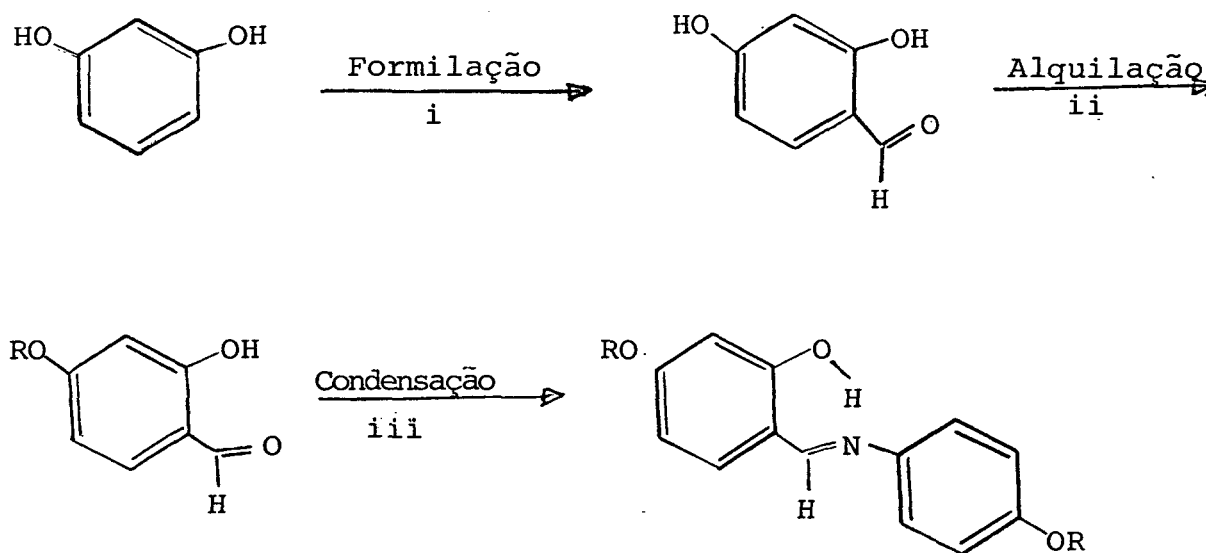
Esquema 12

## CAPÍTULO II

## RESULTADOS E DISCUSÕES

## 2.1 - PREPARAÇÃO DA SÉRIE HOMÓLOGA 5-n-PENTILOXISALICILIDEN-4-n-ALCOXIANILINAS

A série homóloga foi preparada a partir de resorcinol e p-aminofenol. Todos os derivados intermediários foram obtidos por métodos tradicionais bem reportados na literatura<sup>26,30</sup>. O Esquema 13 mostra a rota sintética utilizada para a obtenção desta série.



onde i)  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HCl}$ ; ii)  $\text{RBr}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$ ; iii)  $\text{EtOH}$ ,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OR}'$ .

Esquema 13

A identificação desta série foi feita através de suas propriedades físicas, bem como por dados espectroscópicos de I.V. e R.M.N. $H^1$ . Os espectros de I.V. destes compostos exibem bandas características do grupo metileno ( $-CH_2-$ ) em ( $2860\text{ cm}^{-1}$ ), grupos aromáticos ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ), grupo imino ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) e grupo éter ( $1020\text{ cm}^{-1}$ ). As figuras 3 e 4 mostram os espectros de I.V. dos compostos 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-metoxianilina e 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-heptoxianilina.

As figuras 5 e 6 mostram os espectros R.M.N. de  $H^1$  dos compostos 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-metoxianilina e 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-heptoxianilina respectivamente.

Analisando o espectro do composto da figura 5 observam-se os seguintes deslocamentos químicos:  $\delta$ , (ppm): 0,9 (3H,t, $CH_3$ ); 1,4-1,7 [6H,m,br,( $CH_2$ )<sub>3</sub>]; 3,8 (3H,s, $OCH_3$ ); 4,0 (2H,t, $OCH_2$ ); 6,3-7,2 (7H,m,ArH); 8,4 (1H,s,CH=N); e para o composto da figura 6 os deslocamentos químicos são:  $\delta$  (ppm): 0,9 (3H,t, $CH_3$ ), 1,4-1,7 [16H,m,br,( $CH_2$ )<sub>8</sub>], 3,8-4,0 (4H,2t, $OCH_2$ ), 3,8-4,0 (4H,2t, $OCH_2$ ), 6,3-7,2 (7H,m,ArH), 8,4 (1H,s,CH=N) e 13,0 (1H,s,OH). Na presença de  $D_2O$  o sinal do OH desaparece.

Os outros derivados da série homóloga apresentam dados espectrais idênticos de I.V. e R.M.N. de  $H^1$ , com exceção da integração do número de átomos de prótons da cadeia alquílica.

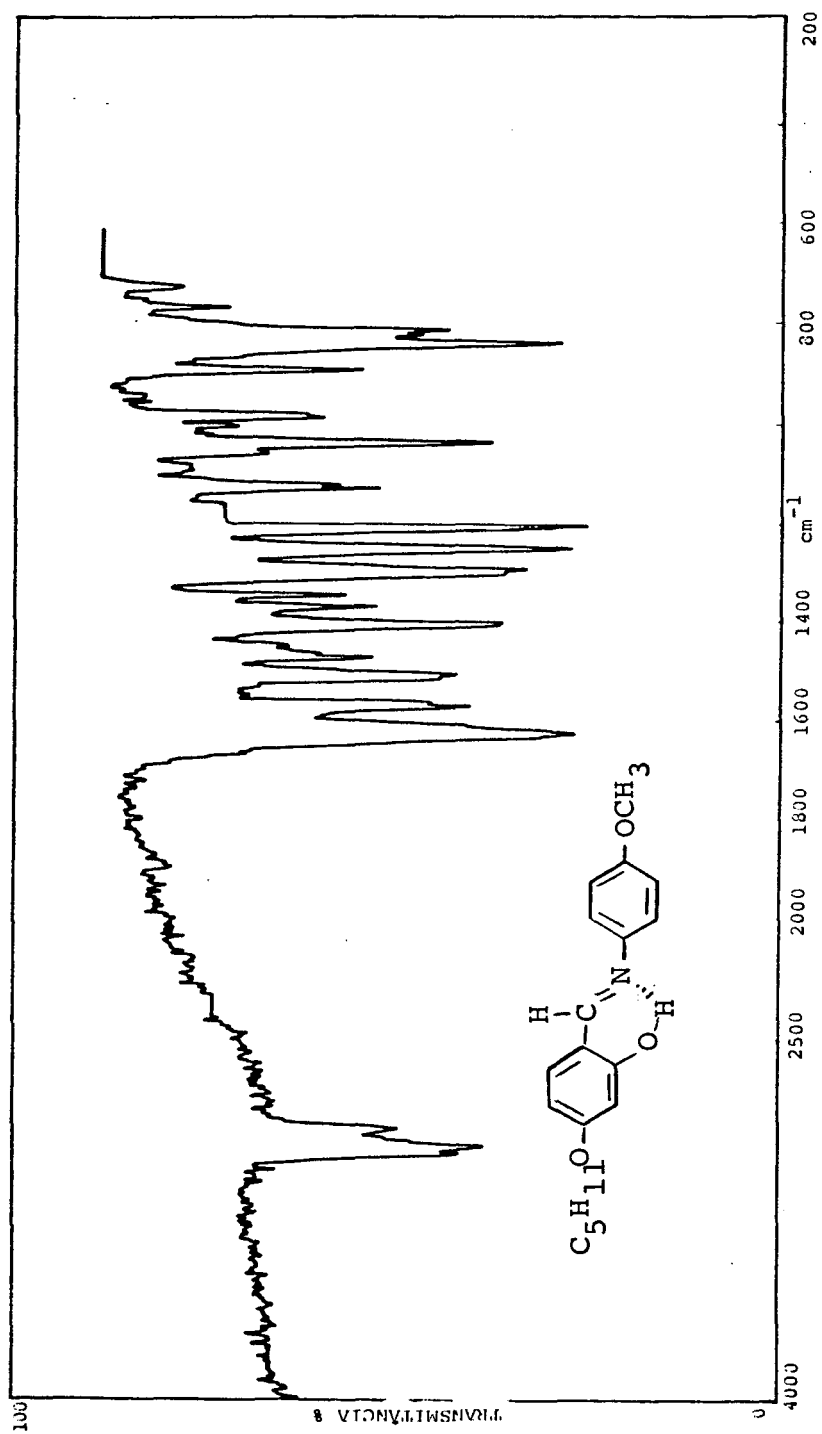


FIGURA 3 - Espectro infravermelho em pastilha de KBr do composto 5-n-pentoxisalicylidene-4-n-metoxianilina.



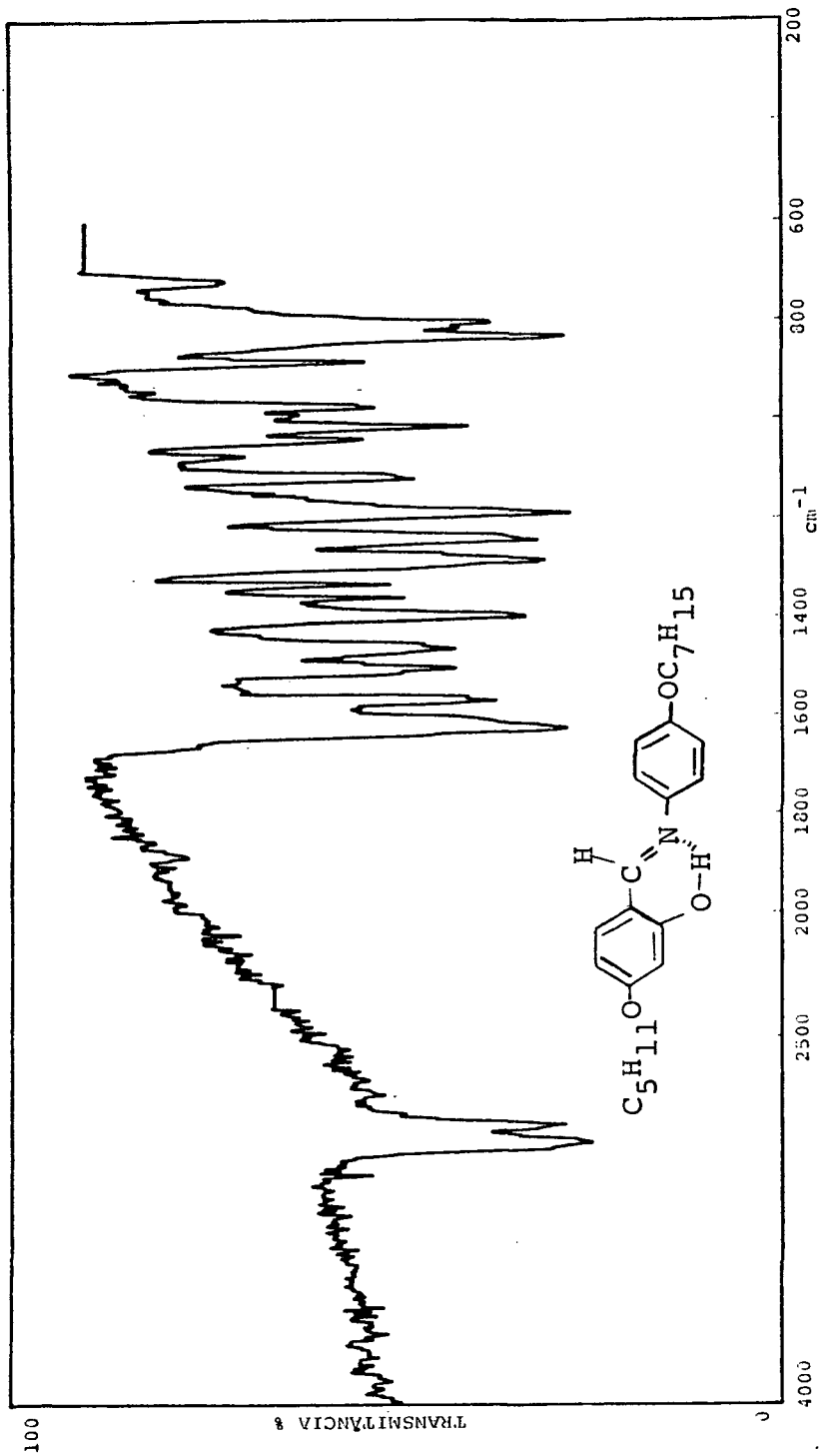


FIGURA 4 - Espectro infravermelho em pastilha de KBr do composto 5-n-pentoxisalicylidene-4-n-heptoxianilina.

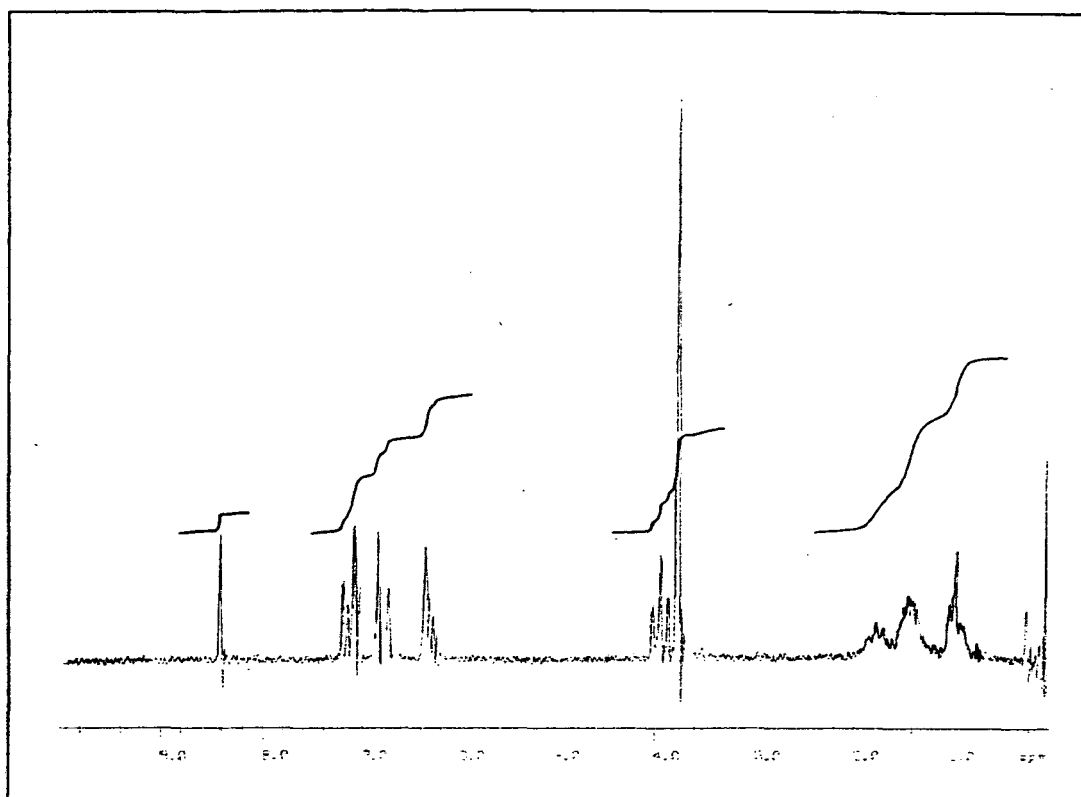


FIGURA 5 - R.M.N. de  $\text{H}^1$  do composto 5-n-pentoxisalicylidene-4-n-metoxianilina em  $\text{CDCl}_3$  com TMS como referência interna.

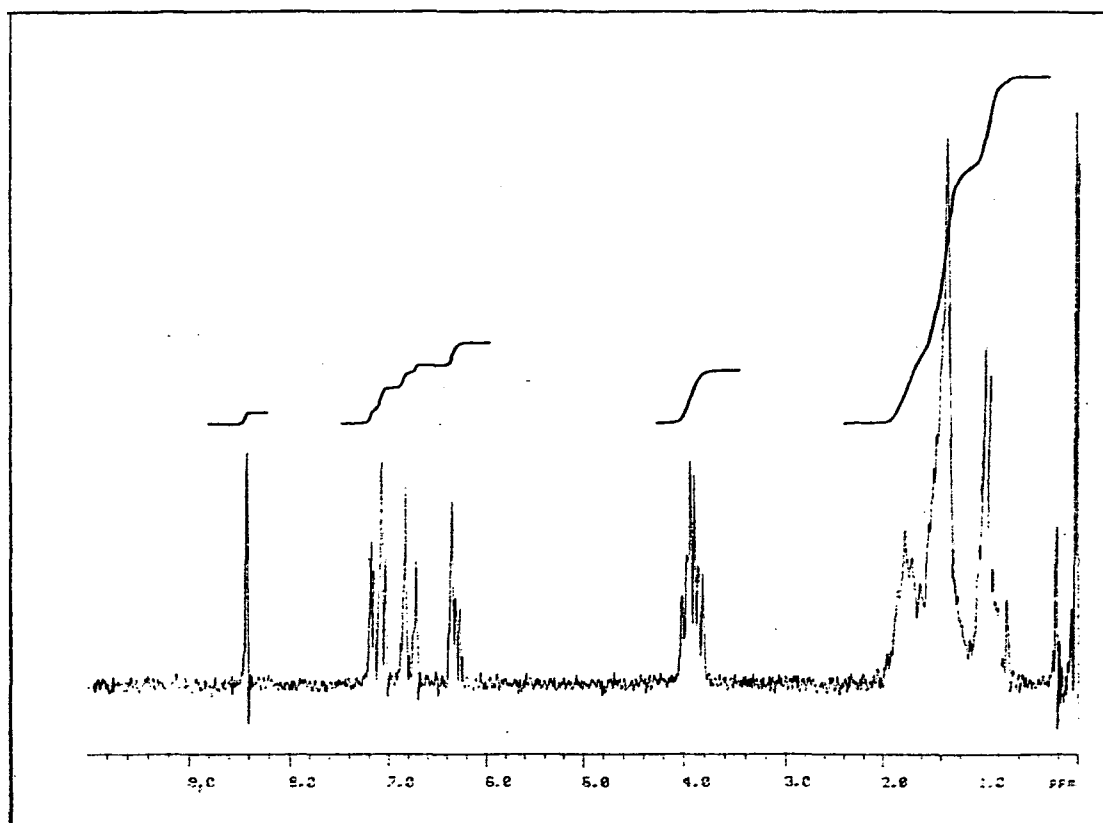
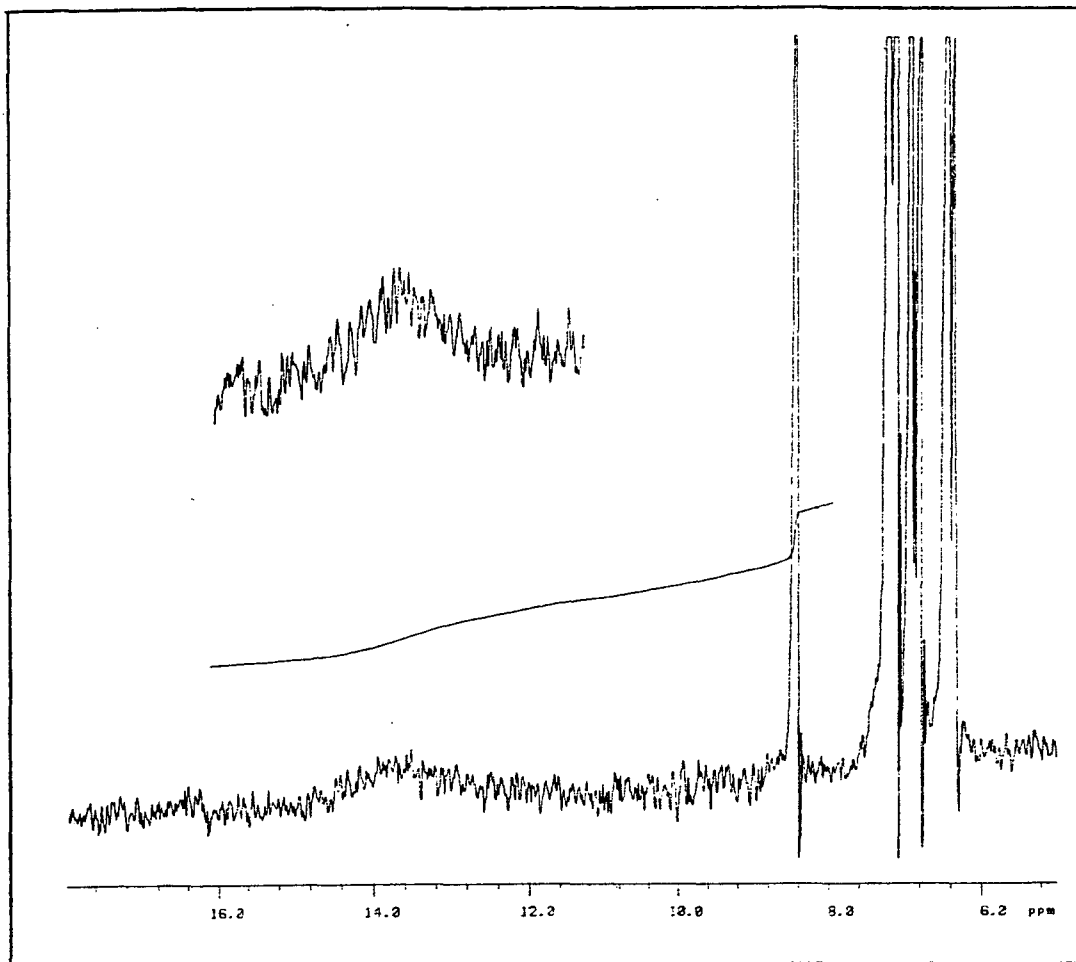


FIGURA 6 - Espectro de  $H^1$  do composto 5-n-pentoxisalicylidene-4-n-heptoxianilina em  $CDCl_3$  com TMS como referência interna.

## 2.2 - PROPRIEDADES FÍSICAS

### 2.2.1 - MICROSCOPIA ÓTICA

As temperaturas de transição determinadas por observações microscópicas para os compostos da série homóloga estão na Tabela 1 e figura 5, e mostram a dependência da temperatura em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi. Os pontos de fusão mostram uma tendência descendente desde 94,5°C para n = 1 passando por um mínimo de 62,5°C para n = 6 e sobe a seguir de forma gradual. Esta tendência está de acordo com outras séries homólogas já estudadas<sup>18</sup>, onde o ponto de fusão mais baixo encontram-se entre 5-6 e 7 átomos de carbono da cadeia alquílica<sup>19</sup>.

Os valores das temperaturas na transição nemático-isotrópico (N-I), mostram uma série homóloga levemente ascendente com uma alternância par-ímpar, podendo ser plotado duas curvas, uma superior que une todos os átomos de carbonos pares e outra inferior que une todos os átomos de carbono ímpares. Este comportamento de alternância par-ímpar pode ser explicado pelas diferentes conformações que pode adquirir a cadeia alquílica com respeito ao eixo principal da molécula. As conformações estabilizantes de uma mesofase são aquelas onde as ligações C-C se encontram de forma paralela ao eixo principal da molécula, favorecendo a anisotropia geométrica da molécula. Conformações onde as ligações C-C da cadeia alquílica não estão paralelas ao eixo principal da molécula serão desestabilizantes. Portanto, no plote, as conformações estabilizantes corresponde a uma curva superior e a desestabilizantes a uma curva inferior<sup>20</sup>.

TABELA I - Temperatura de transição de fase ( $^{\circ}\text{C}$ ) da série  
5-n-pentoxisaliciliden-4-n-alcoxianilina.

n	$T_{\text{C-C}}$	$T_{\text{F}}$	$T_{\text{S2-S1}}$	$T_{\text{S1-N}}$	$T_{\text{N-I}}$
1		94,5			107,5
2		88,2			127,4
3		84,0		(79)	115,0
4		73,1		102	125,0
5		65,8	75,7	111,8	122,6
6	43,4	62,0	72,6	118,8	126,3
7		70,0	(59,8)	122,0	125,2
8		66,0	(46,5)	122,8	124,5
9		75,0		123,5	
10		72,5		123,4	

$T_{\text{C-C}}$  = temperatura cristal-cristal

$T_{\text{F}}$  = temperatura de fusão

$T_{\text{S2-S1}}$  = temperatura de transição esmético-2 / esmético1

$T_{\text{S1-N}}$  = temperatura de transição esmético -1/nemático

$T_{\text{N-I}}$  = temperatura de transição nemático/isotrópico

(...) = temperatura de transição dos monotrópicos

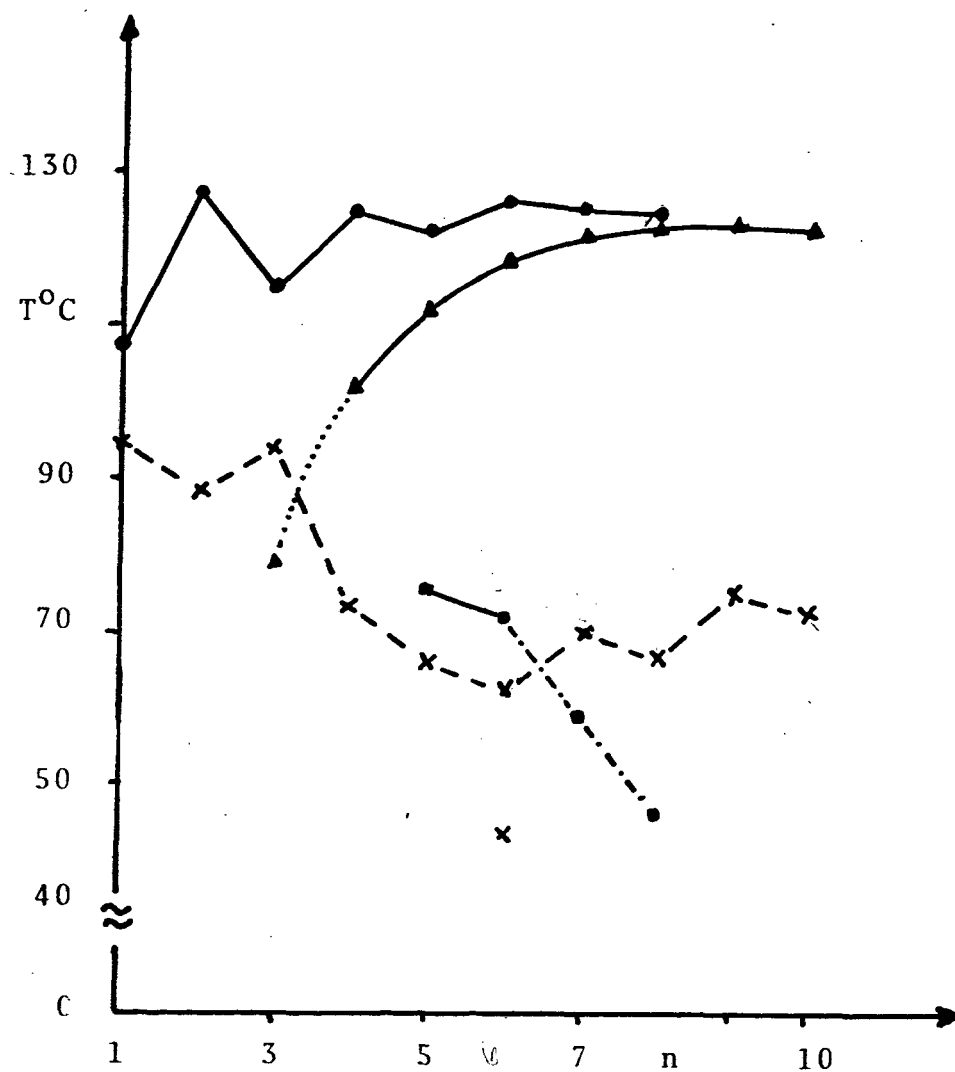


Figura 7 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi.

- x - Temperatura de fusão
- - Transição esmético-2/esmético-1
- ▲ - Transição esmético-1/nemático
- .....▲ - Transição monotrópica esmético-1
- .-.-■ - Transição monotrópica esmético-2
- ⊗ - Transição cristal-cristal
- - Transição nemático-isotrópico

A fase nemática é observada de  $n = 1$  até  $n = 8$  e a maior estabilidade mesomórfica se encontra para  $n = 2$  com um intervalo nemático de  $40^{\circ}\text{C}$ . Esta mesofase diminui o intervalo a medida que se aumenta o número de átomos de carbono.

As propriedades esméticas são observadas desde  $n \geq 3$ , sendo que para  $n = 3$  apresenta-se como uma transição monotrópica, as quais são denominadas de mesofases esmética-1 ( $S_1$ ). A medida que se aumenta a cadeia, esta mesofase,  $S_1$ , tende a estabilizar-se.

Para os membros da série com  $n = 5$  e  $6$  apresentam um trimorfismo enantiotrópico caracterizado como esmético-2 ( $S_2$ ), esmético-1 ( $S_1$ ) e nemático (N). Para os membros superiores da série com  $n = 7$  e  $8$ , a mesofase esmético-2 ( $S_2$ ) é monotrópica devido ao aumento da estabilidade da fase cristalina.

Os membros com  $n = 9$  e  $10$  somente apresentam propriedades esmético-1 ( $S_1$ ).

A figura 9 mostra a textura da mesofase nemática, por resfriamento, da transição I-N para o composto 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-pentoxianilina, onde aparece gotas da fase nemática na isotrópica, caracterizando a formação da mesofase nemática. As figuras 9, 10 e 11 mostram o tipo de textura nas mesofases esmético-1, esmético-2 para alguns compostos da série homóloga.

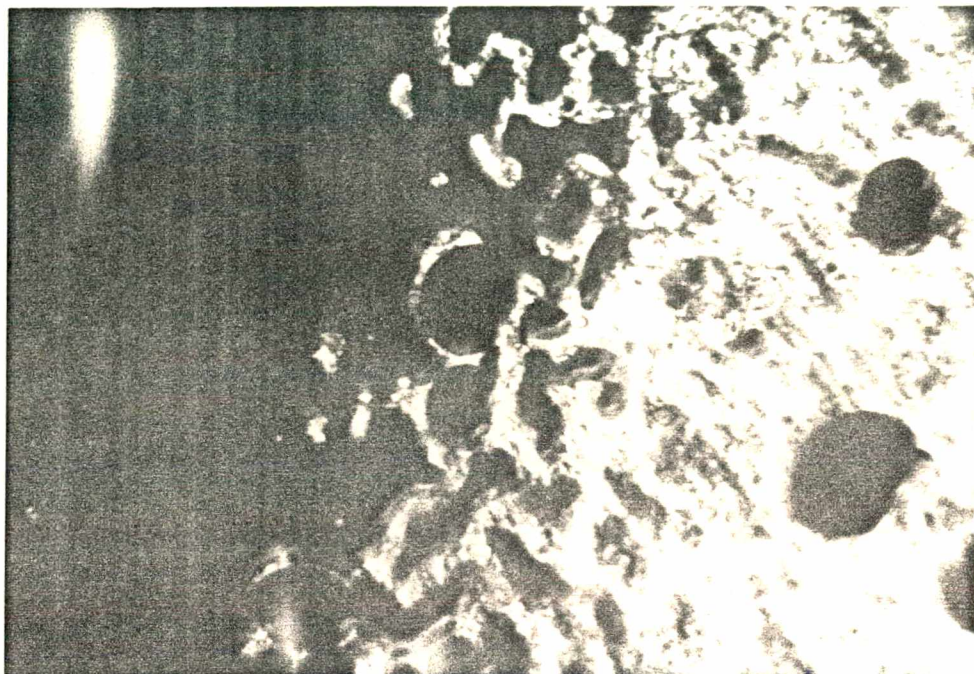


Figura 8 - Transição isotrópico-nemático do composto 5-n-pentoxi saliciliden-4-n-pentoxianilina, na temperatura de  $122,6^{\circ}\text{C}$ . Aumento de 40x.



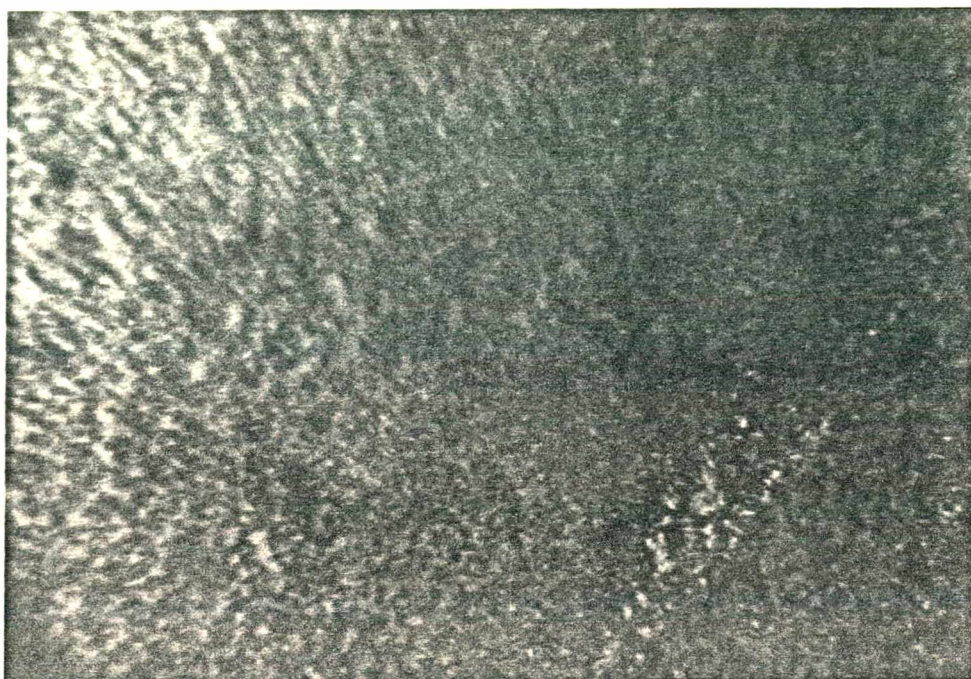


Figura 9 - Textura da mesofase esmético-1 do composto 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-octoxianilina, na temperatura de  $98^{\circ}\text{C}$ . Aumento 40x.

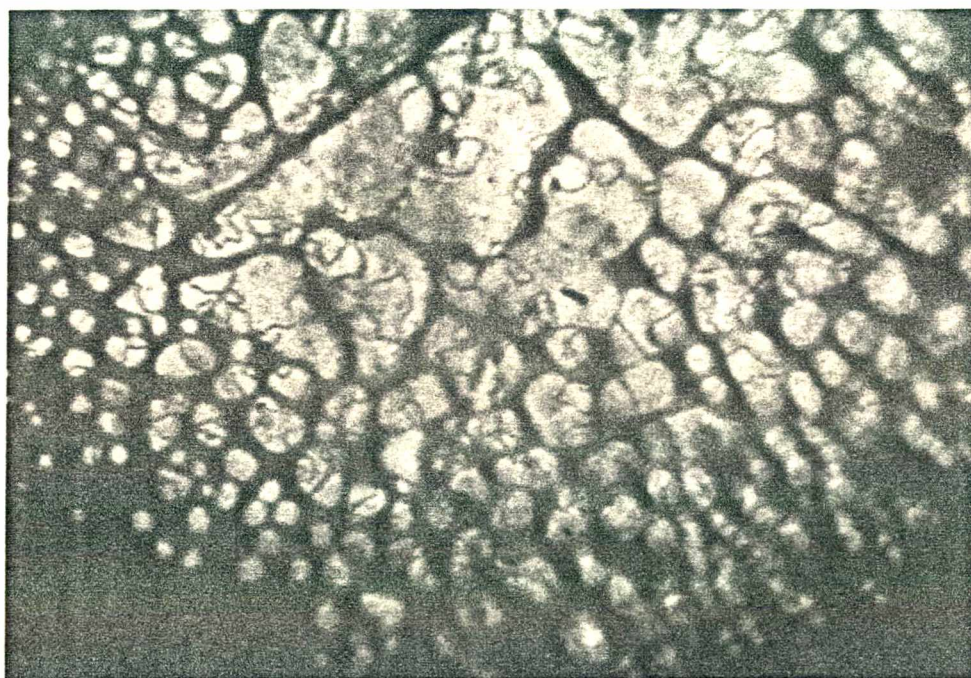


Figura 10 - Textura na transição isotrópico-nemático do composo 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-decoxianilina, na temperatura de  $124^{\circ}\text{C}$ . Aumento 40x.

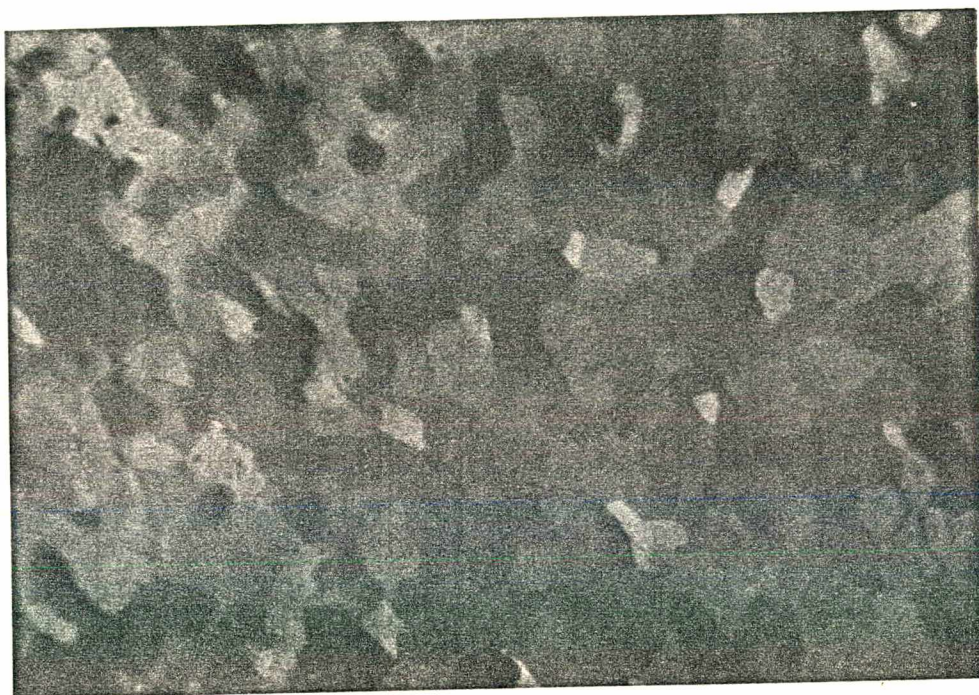


Figura 11 - Textura mosaico da mesofase esmétrico-2 do composto 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-hexoxianilina, na temperatura de  $67,3^{\circ}\text{C}$ . Aumento 40x.

O comportamento das entalpias de fusão desta série é normal, isto é, para os primeiros membros da série os valores de  $\Delta H$  são relativamente grandes, com tendência a baixar para os homólogos intermediários e aumentar gradualmente para os homólogos maiores. Este comportamento para os membros iniciais é explicado por uma variação relativamente grande na molécula, pela adição de um grupo metilo comparado com a adição dos grupos metilenos em homólogos intermediários<sup>21</sup>.

As entalpias de transição da mesofase esmético-1 apresentaram uma alternância com a tendência a aumentar com o número de átomos de carbono da cadeia alcóxi. Estes valores são maiores quando comparados com a mesofase nemática, mostrando que a mesofase esmética é mais ordenada. Para as entalpias da mesofase esmética-2 observam-se um aumento para  $n = 5$  e  $6$  seguido de uma diminuição nos seus valores em  $n = 7$  e  $8$ , onde a mesofase é monotrópica, isto é, uma mesofase metaestável o que diminui as entalpias de transição.

As texturas do tipo mosaico apresentadas para o esmético-2, figura 11, e os altos calores de transição de fase envolvidos, sugerem que se trata de uma mesofase esmético altamente estruturada, mas estas duas observações não são conclusivas para a sua caracterização e requer dados de raio-X e de miscibilidade.

Os valores encontrados para os calores de transição no esmético-1 são típicos de calores de transição esmético-A ou esmético-C ( $S_A$  ou  $S_C$ ), e as texturas schlierem apresentadas na figura 7 sugerem que seja uma fase esmético-C ( $S_C$ ). Valores de raio-X confirmam estas afirmações.

Todas as mesofases apresentaram boa estabilidade

térmica e reversibilidade em suas temperaturas de transição , mesmo quando aquecidas várias vezes até a temperatura isotrópica. Além disso, não foi observada nenhuma mudança de cor no estado mesomórfico em função da temperatura.

### 2.2.2 - 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 da série com  $n = 2$  está mostrado na figura 12 durante o aquecimento da amostra numa razão de  $10^{\circ}/\text{min.}$ , onde vemos duas transições de fase que estão indicadas na parte superior dos picos. No resfriamento, as transições e as temperaturas se repetem.

A figura 13 mostra dois termogramas, para o composto da série com  $n = 7$ . O traço obtido no aquecimento não é o mesmo daquele durante o resfriamento, aparecendo um pico exotérmico que corresponde a transição esmética-1-esmética-2 monotrópico com um alto calor de transição, quando comparado com uma transição do tipo esmética-C/esmética-A,  $(S_C/S_A)$ . Este valor indica uma grande diferença existente entre os dois tipos de mesofase, e sugere que o esmético-2 corresponde a uma mesofase esmética do tipo estruturado<sup>21</sup>.

As entalpias foram calculadas utilizando-se a equação 1 a uma razão de aquecimento e resfriamento de  $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  Os valores calculados estão mostrados na Tabela II e seu respec

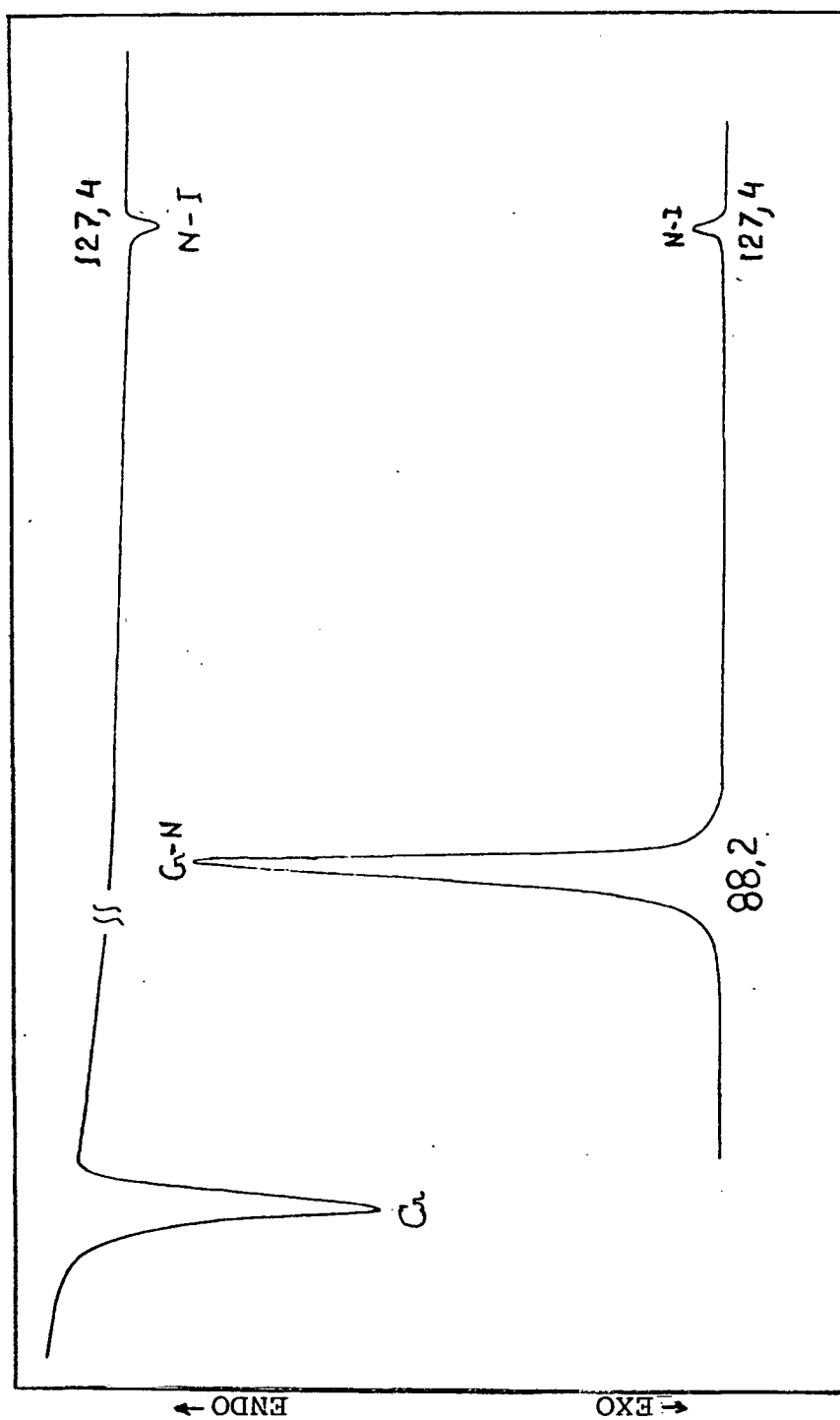


FIGURA 12 - Termograma do calor fornecido (aquecimento) e do calor absorvido (resfriamento) vs. temperatura do composto 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-etoxianilina.

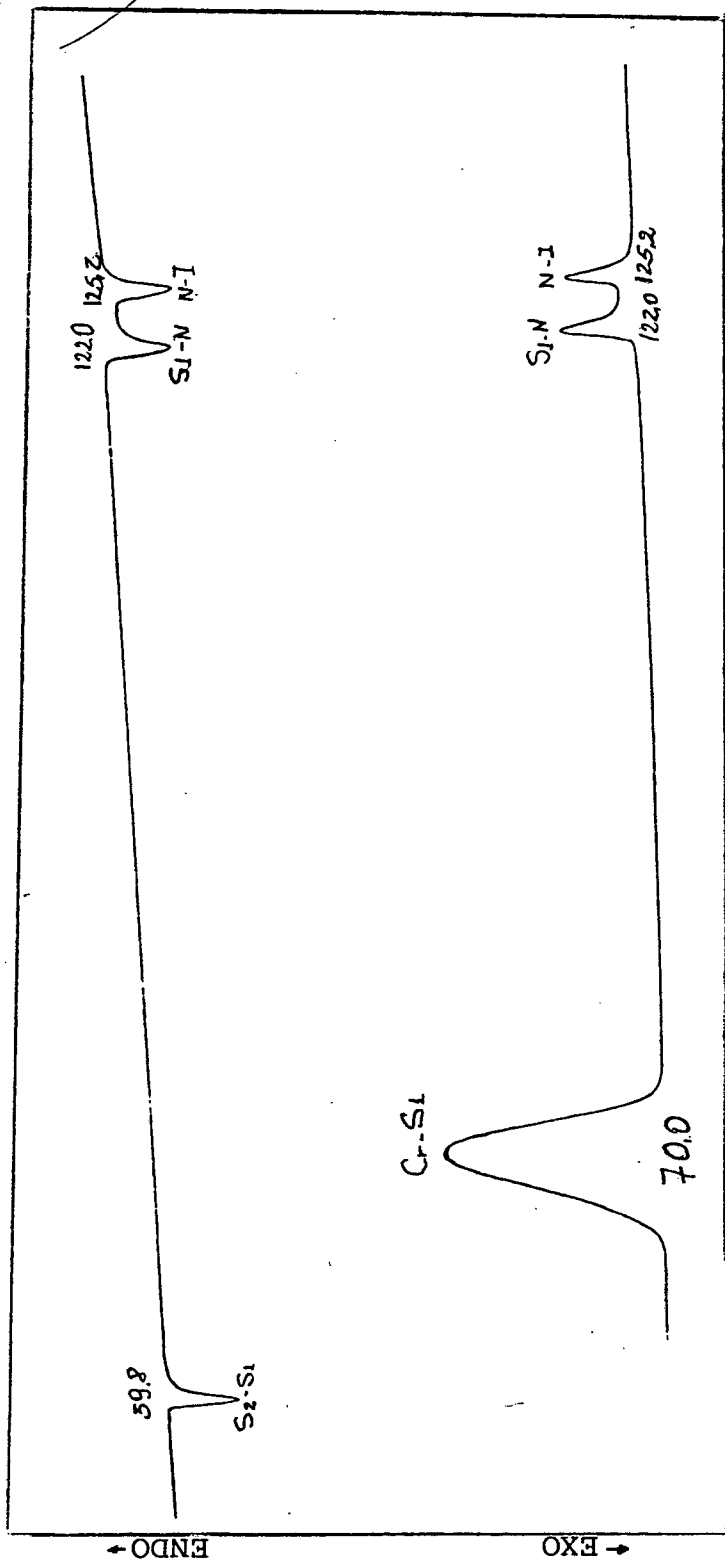


FIGURA 13 - Termograma do calor fornecido (aquecimento) e do calor absorvido (resfriamento) vs. temperatura do composto 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-heptoxianilina.

tivo gráfico na figura 14.

Tabela II - Entalpia das transições de fase (cal/g) da série  
5-n-pentoxisaliciliden-4-n-alcoxianilina.

n	$\Delta H_{C-C}$	$\Delta H_F$	$\Delta H_{S2-S1}$	$\Delta H_{S1-N}$	$\Delta H_{N-I}$
1		24,8			0,34
2		22,3			0,53
3		18,8		1,345	0,43
4		18,5		1,129	0,59
5		19,9	2,33	1,435	0,75
6	1,96	13,3	2,49	1,490	1,03
7		23,2	(1,36)	1,495	1,25
8		22,4	(0,42)	2,050	2,15
9		26,9		3,946	
10		24,8		3,809	

$\Delta T_{C-C}$  = entalpia cristal/cristal

$\Delta H_F$  = entalpia de fusão

$\Delta H_{S2-S1}$  = entalpia da transição esmético-2/esmético-1

$\Delta H_{S-N}$  = entalpia da transição esmético-1/nemático

$\Delta H_{N-I}$  = entalpia da transição nemático-isotrópico

$\Delta (...)$  = entalpia da transição monotrópica

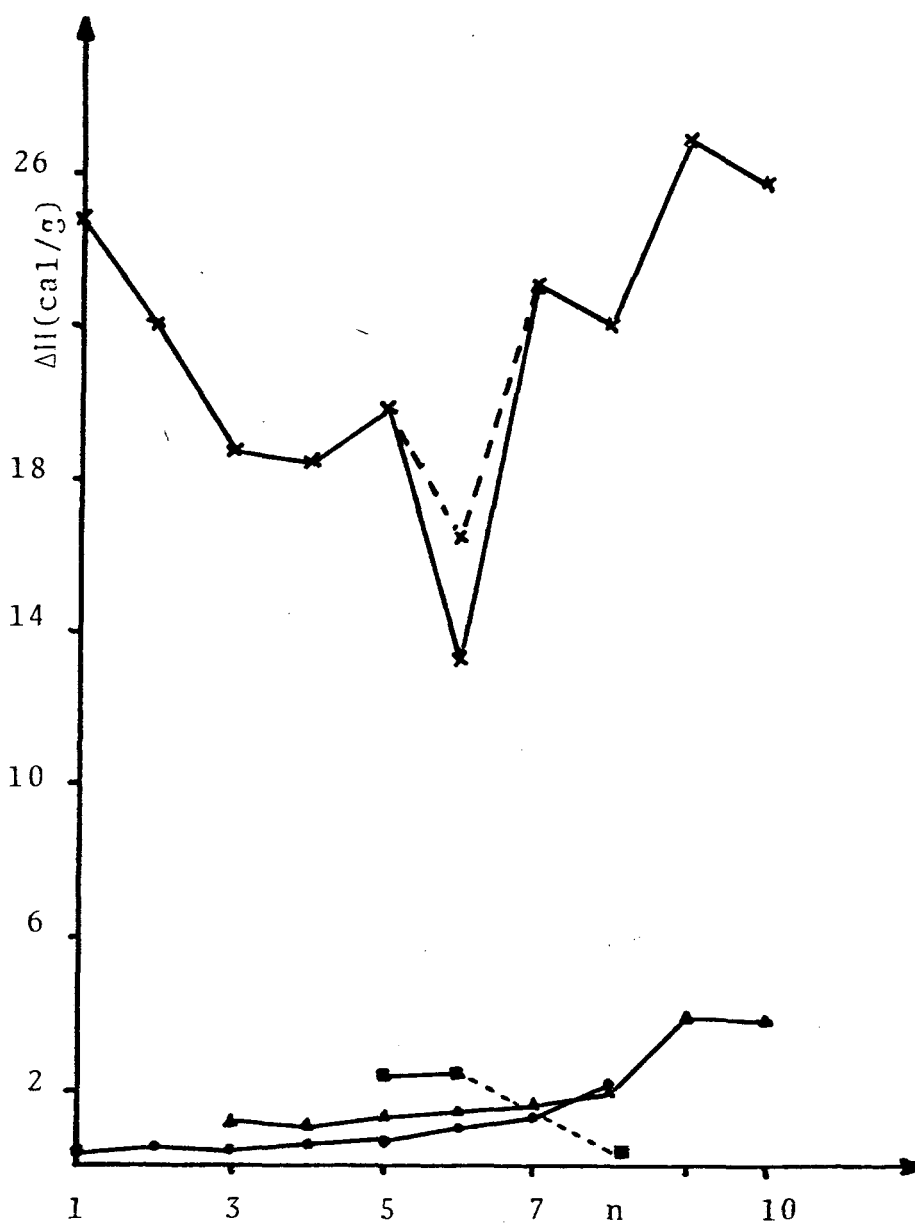


Figura 14 - Gráfico das entalpias em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi-

- x - entalpia de fusão
- - entalpia de transição esmético-2/esmético-1
- ▲ - entalpia de transição esmético-1/nemático
- - entalpia de transição nemático/isotrópico



### 2.2.3 - EFEITO DO SUBSTITUINTE

A formação e a estabilidade térmica de mesofase representa uma situação um tanto complexa envolvendo fatores estruturais, eletrônico e estérico. A soma destes fatores determinam a magnitude das forças de Van der Waals e o comportamento térmico da mesofase<sup>22</sup>.

Comparando as estruturas geométricas das unidades mesogênicas das bases de Schiff não substituídas com a salicilidenanilina, nota-se que elas apresentam geometria e comprimento das ligações similares, porém tem sido informado que existe uma pequena diferença no anel fenil substituído pelo grupo hidroxila<sup>23</sup>. O ângulo entre as ligações dos átomos  $C_7-C_1-C_6$  é um pouco menor em Benzilidenanilina (BA) ( $122,4^\circ\text{C}$ ) do que em Salicilidenanilina (SA) ( $125,1^\circ\text{C}$ ).

A planaridade de ambos compostos é similar: o anel fenil N-substituído está inclinado fora do plano da molécula imina, para BA ( $33,9^\circ$ ) e SA ( $33,3^\circ$ ), enquanto o ângulo de torção do anel fenil C-substituído é menor ( $2,2^\circ$ ) comparado com o não substituído ( $6,0^\circ$ ). Essa diferença é devido, provavelmente, a existência de ponte de hidrogênio intramolecular formada entre o grupo hidroxila e o nitrogênio imino em SA.

Ao fazer comparações entre o comportamento das propriedades mesogênicas da série homóloga das bases de Schiff que possuem grupos terminais alquil-alquil, alquil-alcóxi e alcóxi-alquil sem substituinte lateral, com a série homóloga 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-alcoxianilinas observam-se que as primeiras apresentam propriedades nematogênicas com curtos intervalos de temperatura nemático-isotrópico (N-I). Isto pode ser explica

do levando-se em conta que as combinações alcóxi-alcóxi conduzem à temperatura de transição mais elevadas devido as interações conjugativas do oxigênio-álquil com o anel aromático, o que leva a uma maior polarizabilidade anisotrópica e maiores atrações intermoleculares, como no caso da série 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-alcoxianilinas. Porém, no caso da série 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-alcoxianilinas além de possuir terminais alcóxi observa-se uma maior estabilidade térmica a qual pode ser explicada pela existência de uma ponte de hidrogênio intramolecular formada pelo grupo hidroxila e o átomo de nitrogênio, o qual estabiliza a unidade mesogênica.

Por outro lado, o efeito do substituinte lateral no anel aromático baixa as temperaturas de transição e diminui a estabilidade da mesofase nemática devido a um enfraquecimento das forças de Van der Waals responsáveis pelo alinhamento paralelo das moléculas em sua mesofase (este efeito é mais pronunciado na mesofase esmética e muitas vezes causa um completo desaparecimento)<sup>24</sup>. Na série em estudo o grupo hidroxila estabiliza a unidade mesogênica, pois reduz o movimento rotacional entre as moléculas adotando uma estrutura similar a um derivado naftalênico, onde o grupo hidroxila fica mascarado estabilizando a mesofase nemática e esmética. Esta configuração adotada na mesofase provavelmente é única não permitindo o equilíbrio tautomérico na forma quinóide, explicando a ausência do termocromismo.

## CAPÍTULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 - INSTRUMENTAÇÃO

Os espectros de I.V. foram realizados num espectrofotometro Perkin-Elmer modelo 781.

- Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados em aparelho BKUKER AW-80, utilizando o tetramétilsilano (TMS) como referência interna.
- As temperaturas de transição e os pontos de fusão foram determinados utilizando um microscópio de luz polarizada marca Leitz Ortholux com acessório para fotografia, acoplado a um forno marca Metter FP-5 de estágio quente.
- As medidas das temperaturas e os calores de transição dos compostos, foram determinados utilizando um calorímetro de varredura diferencial marca Perkin-Elmer DSC-2 com nitrogênio como gás inerte.
- Foram utilizados reagentes com pureza analítica de procedência MERCK, ALDRICH CHEMICAL COMPANY E REAGEN.

## 3.2 - SÍNTESES

3.2.1 - 2,4-DIHIIDROXIBENZALDEIDO ( $\beta$ -RESORCILALDEIDO)<sup>25</sup>

Num balão de 500 ml com três bocas, sob agitação mecânica, refluxo e um borbulhador para passagem de cloreto de hidrogênio gasoso, foram misturados 20 g (0,18 mol) de resorcinol, 40 g (0,34 mol) de cianeto de zinco anidro e 175 ml de éter seco. O gás cloreto de hidrogênio foi produzido adicionando gota a gota HCl concentrado sobre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. A corrente gasosa passou por um trapin contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e por outro vazio e finalmente foi borbulhado na solução. Após quatro horas de reação ocorreu a separação de cloreto de imina como um óleo viscoso que solidificou-se em trinta minutos. Continuou-se a passagem de HCl gasoso por mais quatro horas para assegurar que a reação estivesse completa. Retirou-se o éter por decantação, ficando um sólido pastoso, ao qual foram adicionados 100 ml de água e lentamente aqueceu-se a mistura até a solubilização, e continuou-se o aquecimento até atingir a coloração vermelho-escuro. Filtrou-se a solução a quente. Resfriou-se a mistura à temperatura ambiente e o produto precipitou como um sólido cristalino. A recristalização do mesmo foi feita com água.

Rendimento lit.<sup>25</sup>: 94%      Ponto de fusão lit.<sup>25</sup>: 135-136°C

Rendimento exp.: 72%      Ponto de fusão exp.: 136°C

Dados espectrais do I.V. (figura 15) máx. (KBr cm<sup>-1</sup>): 3100(OH), 1620(C=O), 1570 (C=C), 1330 (OH).

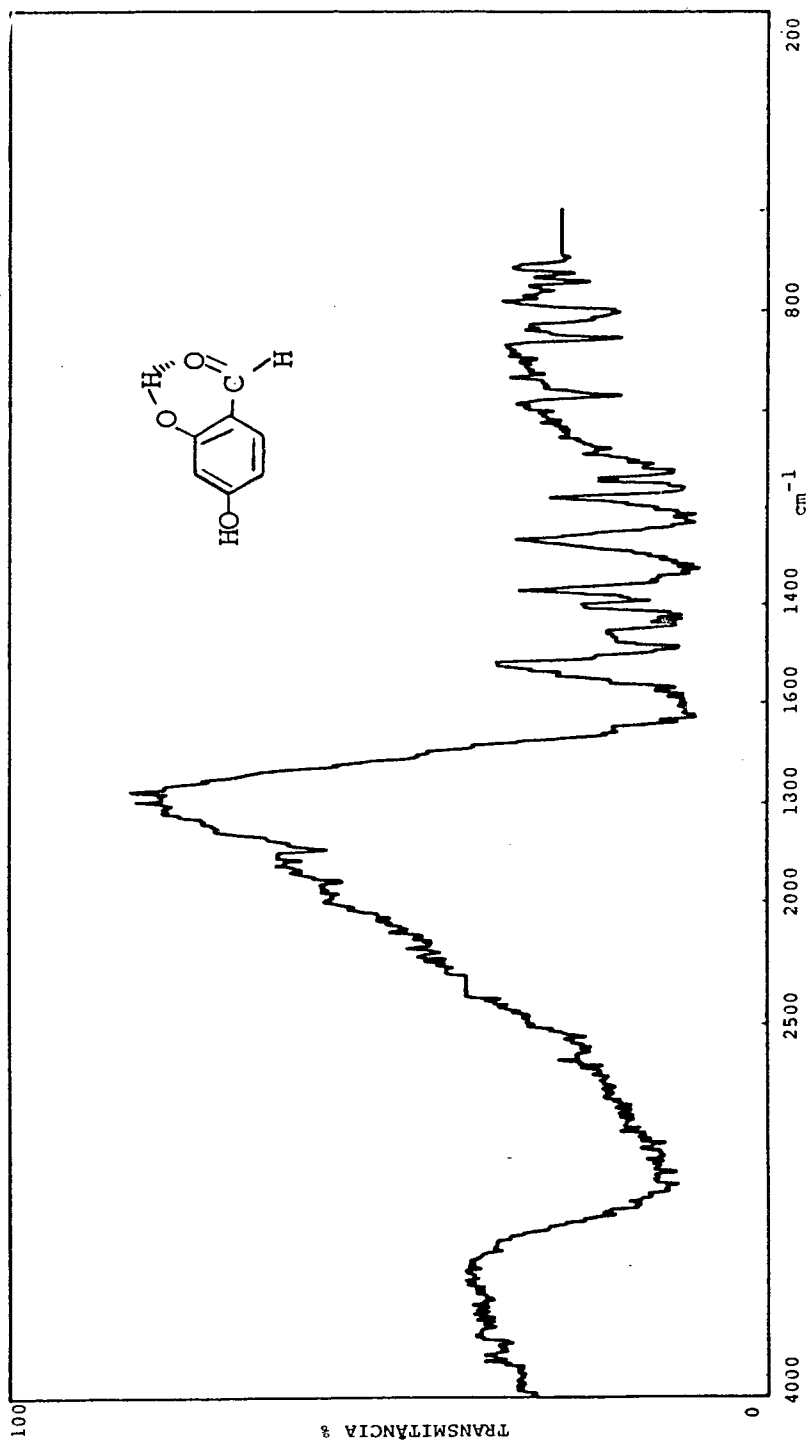


FIGURA 15 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto 2,4-dihidroxibenzaldeído.

### 3.2.2 - 5-n-PENTOXISALICILALDEIDO<sup>26</sup>

Num balão de 250 ml de fundo redondo colocaram-se 25 g (0,18 mol) de  $\beta$ -resorcilaldeido, 16,2 g (0,11 mol) de brometo de n-pentila, 7,5 g de carbonato de potássio e 80 ml de acetona. Levou-se a mistura a refluxo por um período de 8 horas. O KBr formado, foi separado por filtração e produto obtido concentrado em rota vapor. Este produto foi imediatamente utilizado, para evitar sua decomposição, nas sínteses descritas a seguir.

Rendimento exp.: 64,4%      Ponto de fusão exp.: 144,9°C

### 3.2.3 - 5-n-PENTOXISALICILIDEN - 4-n-METOXIANILINA

Num balão de 250 ml de fundo redondo colocaram-se 5,8 g (0,026 mol) de 5-pentoxisalicilaldeido, 5,0 g (0,026 mol) de 4-metoxianilina e 30 ml de etanol. Refluxou-se durante 20 minutos. Posteriormente a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e o sólido formado foi filtrado à vácuo. O produto bruto foi purificado com carvão ativo e uma mistura de etanol com benzeno e filtrado a quente. O produto foi recristalizado em etanol.

Por este método foram preparados todos os compostos da série 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-alcoxianilinas, onde  $R = C_5H_{11}$  e  $R' = C_nH_{2n+1}$  com  $n = 1$  a  $10$ .

Dados espectrais:

I.V.  $\nu$ . máx (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2920 ( $\text{CH}_3$ ), 2680 ( $-\text{CH}_2-$ ), 1650 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1600 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1500 ( $\text{CH}_3$ ), 1465 ( $\text{CH}_2$ ), 1250-1010 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 835 (Ar 1,2 dis.) e 720 ( $\text{CH}_2$  5).

R.M.N. de  $\text{H}^1$  em p.p.m. para  $n = 1$  (Figura 5): 0.9 (m, 3H), 1.4 (m, br, 4H), 1.7 (m, 3H), 3.8 (s, 3H), 4.0 (t, 2H), 6.3-7.2 (m, 7H) e 8.4 (s, 1H).

R.M.N. de  $\text{H}^1$  em p.p.m. para  $n = 7$  (Figura 6): 0.9 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1.4-1.7 [16H, m, br, ( $\text{CH}_2$ )<sub>8</sub>], 3.8-4.0 (4H, 2t,  $\text{OCH}_2$ ), 6.3-7.2 (7H, m, ArH), 8.4 (1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ) e 13.0 (1H, s, OH).

A tabela II fornece as propriedades físicas dos produtos sintetizados. Os rendimentos brutos da série variam entre 80 a 92%.

### 3.3 - PREPARAÇÃO DAS ANILINAS<sup>25</sup>

#### 3.3.1 - ACETILAMINOFENOL

Num becker de 100 ml adicionaram-se 11 g (0,08 mol) de 1,4-aminofenol, 30 ml de água e 12 ml de anidrido acético. A mistura foi aquecida em banho maria sob agitação magnética, até o desaparecimento do sólido. Resfriou-se até temperatura ambiente e filtrou-se o sólido formado. Finalmente o produto foi recristalizado em água.

Rendimento lit.	: 90%	Ponto de fusão lit.	: 169°C
Rendimento exp.	: 80%	Ponto de fusão exp.	: 169°C

Dados espectrais de I.V. (Figura 16 a)  $\nu_{\text{máx}}^{-1}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  
 3300 (N-H), 3200 (OH), 1660 (C=O) e 1600 (Ar).

### 3.3.2 - p-PROPOXIACETANILINA<sup>25</sup>

Num balão de 500 ml de fundo redondo colocaram-se 40 g (0,1 mol) de 1,4-acetilaminofenol, 130 ml de etanol, 20 g de KOH, 45 ml (0,11 mol) de brometo de n-pentila e 120 ml de metanol. A mistura da reação foi refluxada por um período de cinco horas, sendo posteriormente filtrada e concentrada no rotavapor.

Rendimento exp. : 76% Ponto de fusão exp. : 86°C

Dados espectrais (Figura 16 b) de I.V.  $\nu_{\text{máx}}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :  
 3300 (N-H), 2950 ( $\text{CH}_3$ ), 2860 ( $-\text{CH}_2-$ ), 1660 (C=O), 1600 (Ar),  
 1250 (C-O-C), 820 (Ar-1,4 dis.).

### 3.3.3 - p-PROPOXIANILINA<sup>25</sup>

Num balão de fundo redondo de 250 ml misturaram-se 19,3 g (0,1 mol) de p-propoxiacetanilina, 100 ml de etanol e 25 g de KOH 20 N. A mistura foi refluxada durante 15 horas, filtrada e concentrada a vácuo. Posteriormente, solubilizou-se o concentrado em benzeno e lavou-se com água destilada, o benzeno foi evaporado no rota vapor. Fez-se, a purificação final do produto por destilação a pressão reduzida (Tabela III). Por este método foram preparadas todas as n-alcoxianilinas.



Tabela III - Temperatura de ebulição a pressão reduzida das n-alcoxianilinas.

R	Ponto de ebulição lit. <sup>30</sup>	Ponto de ebulição exp.
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	120 - 2°/4mn	99 - 100°/4mn
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	130 - 2°/4mn	125 - 2°/4mn
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	167 - 9°/5mn	160 - 2°/4mn
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	142 - 9°/5mn	135 - 7°/5mn
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	181 - 2°/10mn	180 - 1°/5mn
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	151 - 2°/1mn	151 - 2°/1mn
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	158 - 9°/1mn	159°/1mn
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-	160°/1mn

Dados espectrais do I.V. (Figura 16 c)  $\nu_{\text{máx.}}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3400 (N-H), 2900 (CH<sub>3</sub>), 2850 (CH<sub>2</sub>), 1620 (Ar), 1230 (C-O-C), 820 (Ar-1,4 dis.), 720 (CH<sub>2</sub>, n ≥ 5).

### 3.4 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NA ANÁLISE DE TRANSIÇÕES DE FASE

Após a obtenção da série 5-n-pentoxisaliciliden-4-n-alcoxianilina foram feitas medidas de suas transições de fase utilizando as técnicas de microscopia óptica e análise térmica, as quais citaremos a seguir:

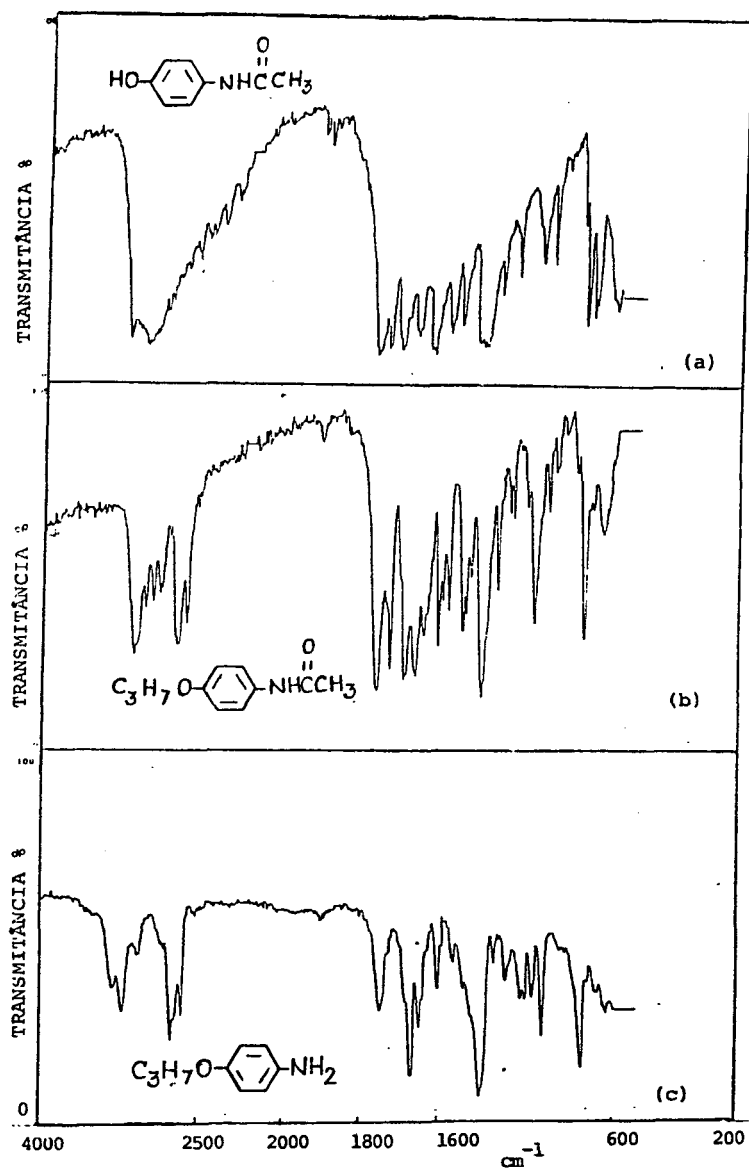


FIGURA 16 - Espectros infravermelhos em pastilhas de KBr para:

- (a) Acetilaminofenol
- (b) p-Propoxiacetanilina
- (c) p-Propocianilina

### 3.4.1 - TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ÓPTICA

Através de microscopia óptica foram feitas observações das texturas e das temperaturas de transição dos compostos da série. O intervalo de temperatura verificada foi de 43,4 a 124,57°C para todas as amostras da série.

O reconhecimento das fases foi feita através de comparações das texturas exibidas pela amostra, com texturas apresentadas na literatura<sup>3,4,27</sup>. Para facilitar o processo de comparação visual de textura, recorreu-se a um dispositivo auxiliar do microscópio, que possibilitou a documentação da fase por microfotografias.

### 3.4.2 - TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA

As medidas das temperaturas e dos calores de transição dos compostos em estudo foram realizados utilizando-se um calorímetro de varredura diferencial marca PERKIN - ELMER D.S.C.. O calorímetro fornece resultados quantitativos. Entretanto, muitas conclusões podem ser deduzidas relativa a natureza da fase as quais participam na transição.

O aparelho foi calibrado utilizando-se amostras padronizadas de índio e estanho numa razão de aquecimento de 10°C.

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<sup>29</sup>.

Os calores de transição foram determinados atra

vés da equação:

$$\Delta H = \frac{K. A. R.}{m. v.}$$

onde K é a constante de calibração (obtido na calibração com uma substância padrão); A é a área do pico, entre o traço calorimétrico e a linha-base, medida com um planimetro de compensação marca KOIZUMI; R é a sensibilidade, medida em mcal/seg.; v é a velocidade do papel dado em m/min. e m a massa da amostra em <sup>mg</sup>gramas<sup>29</sup>, geralmente variando de 3 a 5 gramas.

## BIBLIOGRAFIA

1. GRAY, G.H. Molecular estrutura and properties of liquid crystals. New York, Academic Press, 1962.
2. GLENN, H.; BROWN, J.; WOLKEN.; Liquid Crystalline and Biological Structures. New York, Academic Press, 1979.
3. SCAKMANN, H. and DEMUS, D. The problems of polymorphism in liquid crystals. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 21, p. 239-73, 1973.
4. DEMUS, D. and RICHTER, L. Textures do liquid crystals. New York, Verlang Chemie, 1978.
5. CHANDRASEKHAR, S. Liquid Crystals. Cambridge University Press, p. 10-12, 1977.
6. TRUCE, W.E. The Gattermann synthesis of aldehydes in: Organic Reactions. New York. John Wiley and Sons, 9, p. 37-58, 1957.
7. MARCH, J. Advanced Organic Chemistry: Reactions. Mechanisms, Structure. Tokyo, McGraw - Hill Kogakusha, 1968.
8. MORRISON, R.T. Química Orgânica. São Paulo, Cardoso, 1961.
9. FERGUSON, L.N. The synthesis of aromatic aldehydes. Chem. Rev. 38, p. 230, 1946.
10. WILLIANSON, W. J. Chem. Soc., 4, 106, 1952.
11. OLMEDO, H.G. Síntesis y estructuras de algunos agentes extractantes. Tese Doutorado em Química - Universidad de Concepción - Chile, 1980.
12. NASCIMENTO, M.G. Estudo cinético e efeitos de substituintes nas reações de bases de Schiff aromáticos com semicarbazidas e outros nucleófilos. Tese Doutorado em Química. Universidade Estadual de Campinas, 1982.

13. SCHIFF, H., Ann. Chem., 131, 118, 1864.
14. SPRING, M.M., Chem. Rev., 26, 297, 1940.
15. HADJOUUDIS, E. and MOUSTAKALI-MAVRIDIS, I. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 137, p. 1-15, 1986.
16. HADJOUUDIS, E. and MOUSTAKALI-MAVRIDIS, I. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 93, p. 61-72, 1983.
17. COHEN, M.D.; SCHMIDT, G.M.J. and FLAVIAN, S. Topochemistry. Part VI. Experiments on photochromy and termochromy of crystalline anils of salixylaldehydes. J.Chem.Soc., 241-51, 1964.
18. COATES, D. and GRAY, G.W. J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 1976, 7, 863.
19. GRAY, G.W. in The Molecular Physics of Crystalides. Luckhurst G.R. and Gray, G.W., Academic Press, New York, 1979.
20. DEJEU, W.H. and VAN DER VEEN, J. Philips Res. Repts., 1972, 27, 172.
21. MARZOTKO, D. and DEMUS, D. Calor Invest. of Liq. Cryst., Paramana, suplem 1, p. 189-213, 1975.
22. LIU CHU-TSIN, Molecular structure and phase transition of thermotropic liquid crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 74, p. 225-37, 1981.
23. NORINDER, U. Theoretical Investigation of Benzylidenaniline and Salicylidenaniline: An AML study. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 149, p. 195-201, 1987.
24. GALLARDO, H. and SILVA, F.C. J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 3, 319, 1987.
25. VOGEL, A.J. Química Orgânica: análise orgânica qualitativa. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1971, V e IV.

26. NEUBERT, M.E.; LASKOS, S.J.; MAURER, L.J.; CARLINO, L.T. and FERRATO, J.P. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 44, 197, 1978.
27. GRAY, G.W. and GOODBY, J.W. Smectic Liquid Crystals - Textures and Structures. Heyden and Son, Inc. Philadelphia , 1978.
28. GUTTMAN, C.M. and FLYNN, J.H. Analytical Chemistry, 45, 408, 1973.
29. PERKIN-ELMER catalog.
30. CRISWELL, T.R. and KLANDERMAN, B.H. Alkyl carbonato terminally substituted anils. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 22 p. 211-38, 1973.