

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CO
MO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE "MESTRE EM CIÊNCIAS"

Jaime Nolasco Rodriguez Bascuñan

Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

Setembro/1989.

Síntese e Caracterização de Novos Cristais Líquidos
Termotrópicos

Jaime Nolasco Rodriguez Bascuñan

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



Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador



Prof. Dr. Hugo Alejandro G. Olmedo
Orientador

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Hugo Alejandro G. Olmedo

M. Graça Nascimento.
Prof.^a Dr.^a Maria da Graça Nascimento



Prof. Dr. Hedio José Müller

Com tudo meu carinho para minha mãe.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Hugo Gallardo Olmedo pelo incentivo e dedicação na orientação deste trabalho.
- Aos Professores Dra. Maria da Graça Nascimento, Dr. Hédio José Müller e Dr. Hugo Gallardo pela colaboração na correção deste trabalho.
- Aos colegas e Professores que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.
- Ao pessoal do laboratório FSC-57 em forma especial ao Lobinho pelo auxílio e amizade prestado durante a realização deste trabalho.
- Aos amigos que deram a maior força para realizar este trabalho com sua amizade e, auxílio na tradução ao português.
- A CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

ÍNDICE GERAL

PAG.

I - INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivos.....	1
1.2 - Cristais Líquidos.....	1
1.2.1 - Cristais Líquidos Termotrópicos.....	3
1.2.2 - Aspectos Estruturais de Substâncias Líquido Cris- talinas.....	8
1.3 - Reações Químicas.....	11
1.3.1 - Reações de Esterificação.....	11
1.3.2.1 - Alcoolise de Ácidos Carboxílicos.....	11
1.3.2.2 - Cloretos de ácido.....	12
1.3.2.3 - Reação de Schotten-Baumann.....	13
1.3.2.4 - Anidridos de Ácido.....	14
1.4 - Formação de Iminas.....	15
1.4.1 - Condensação de Aldeídos e Cetonas com aminas Pri- márias.....	15
1.5 - Análise Térmica.....	18

II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Instrumentação.....	20
2.2 - Reagentes.....	21
2.3 - Sínteses.....	21
2.3.1 - Cloreto de p-Nitrobenzoila.....	21
2.3.2 - 4-(4-Nitrobenzoiloxi)benzaldeído.....	22
2.4 - Preparação de n-Alquilanilinas - Método Geral....	25
2.4.1 - Síntese de Acetilaminofenol.....	25
2.5 - Preparação de n-Alcoxianilinas - Método Geral....	27
2.5.1 - Síntese de Propioxianilina.....	27

2.6 - Síntese das Iminas - Método Geral.....	28
2.6.1 - 4-(4-Nitrobenzoiloxi)benziliden-4-metóxianilina.	28

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Síntese e Caracterização.....	29
3.1.1 - Obtenção de Ésteres.....	30
3.2 - Propriedades Termotrópicas.....	34
3.3 - Microscopia Óptica.....	39

IV - REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	56
---	-----------

INDICE DE TABELAS

	PAG.
TABELA 1 - Condições de reação e constantes físicas para 4-(4-Subs.benzoiloxi)-3-Subs.benzaldeidos.....	23
TABELA 2 - Dados espectrais de I.V para 4-(4-Subs.benzoiloxi)-3-Subs.benzaldeidos.....	24
TABELA 3 - Temperatura de fusão das p-n-alcoxiacetanilinas.....	26
TABELA 4 - Temperaturas de destilação das p-n-alcoxianilinas.....	27
TABELA 5 - Temperatura de transição de fase ($^{\circ}$ C) e suas respectivas entalpias (cal/g) da série 4-(4-Bromo benzoiloxi)benziliden-4-n-alcoxianilinas....	40
TABELA 6 - Temperatura de transição de fase ($^{\circ}$ C) e suas respectivas entalpias (cal/g) da série 4-(4-Bromobenzoiloxi)-3-metoxibenziliden-4-n-alcoxianilinas.....	40
TABELA 7 - Temperatura de transição de fase ($^{\circ}$ C) da série 4-(4-Nitrobenzoiloxi)benziliden-4-n-alcoxianilinas.....	41
TABELA 8 - Temperatura de transição de fase ($^{\circ}$ C) da série 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metoxibenziliden-4-n-alcoxianilinas.....	42

INDICE DE FIGURAS

	PAG.
FIGURA 1 - Representação esquemática das mesofases.....	5
FIGURA 2 - Representação esquemática da mesofase colesté- rica.....	6
FIGURA 3 - Espectro infravermelho em pastilha de KBr do composto 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metoxibenzal- deido.....	43
FIGURA 4 - Espectro de ^1H RMN do composto 4-(4-Nitroben- zoiloxi)benzaldeido.....	44
FIGURA 5 - Espectro de ^1H RMN do composto 4-(4-Nitroben- zoiloxi)-3-metoxibenzaldeido.....	45
FIGURA 6 - Espectro infravermelho em pastilha de KBr do composto 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metoxibenzili- den-4-pentoxianilina.....	46
FIGURA 7 - Espectro de ^1H RMN do composto 4-(4-Nitroben- zoiloxi)benziliden-4-metoxianilina.....	47
FIGURA 8 - Espectro de ^1H RMN do composto 4-(4-Nitroben- zoiloxi)-3-metoxibenziliden-4-etoxianilina....	48
FIGURA 9 - Gráfico das temperaturas de transição em fun- ção do número de átomos de carbono da cadeia alcóxi.....	49
FIGURA 10 - Gráfico das entalpias de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcó- xi.....	50

FIGURA 11 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcoxi.....	51
FIGURA 12 - Gráfico das entalpias de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcóxi.....	52
FIGURA 13 - Mesofase nemática "Schilerem" do composto 4-(4-Nitrobenzoiloxi)benziliden-4-alcoxianilina.....	53
FIGURA 14 - Mesofase esmética "fan-shaped" do composto 4-(4-Bromobenzoiloxi)benziliden-4-alcoxianilina.....	54
FIGURA 15 - Transição nemático-isotrópico do composto 4-(4-Bromobenzoiloxi)-3-metoxibenziliden-4-alcoxi-anilina.....	55

RESUMO

Neste trabalho realizou-se a síntese de duas séries homologas que apresentam um comportamento mesomórfico. O estudo de suas texturas foi feito com um microscópio de luz polarizada, e foram determinadas as temperaturas de transição das mesofases e suas respectivas variações de entalpia, com o auxílio do calorímetro diferencial de varredura.

Os cristais líquidos sintetizados tem uma estrutura molecular com três anéis aromáticos unidos por um grupo carboxílico e um grupo imínico. As séries 4-(4-Nitrobenzoiloxi)benziliden-4-n-alcoxianilinas, 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metoxibenzililiden-4-n-alcoxianilinas, 4-(4-Bromobenzoiloxi)benziliden-4-n-alcoxianilinas, 4-(4-Bromobenzoiloxi)-3-metoxibenziliden-4-n-alcoxiliden-4-n-alcoxianilinas as que num extremo tem um grupo terminal polar NO_2 ou Br, e no extremo uma cadeia alcóxi linear. Foi estudada a influencia na estabilidade térmica do grupo metóxi na posição 3 do anel aromático central.

A estabilidade da mesofase destes compostos está intimamente ligado ao efeito da polaridade do substituinte, a estabilidade da mesofase nemática e esmética diminue assim como diminue a polaridade do grupo terminal $\text{NO}_2 > \text{Br}$, e o efeito do grupo lateral metóxi desestabiliza a mesofase esmética.

ABSTRACT

In this work we synthesized two homologous series which show mesomorphic behavior. Texture studies were made using the polarizing microscope and transition temperatures and enthalpy were measured using a differential scanning calorimetric.

The molecular structure of the compounds consists of three aromatic rings united by a carboxy and imine group. The series 4-(4-Nitrobenzoyloxy)benzylidene-4-n-alkoxyaniline, 4-(4-Nitrobenzoyloxy)-3-methoxybenzylidene-4-n-alkoxyaniline, 4-(4-Bromobenzoyloxy)benzylidene-4-n-alkoxyaniline and 4-(4-Bromobenzoyloxy)-3-methoxybenzylidene-4-n-alkoxyaniline have one NO_2 or Br polar terminal group and the other terminal group is an alkoxy chain. The influence of a methoxy group in position 3 of the central aromatic ring on the thermal stability was studied.

The stability of the mesophase is closely related to the polarity of the terminal polar group; the stability of the nematic and smectic mesophases decrease with decreasing polarity with $\text{NO}_2 > \text{Br}$ and the lateral methoxy group destabilizes the smectic mesophase.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - OBJETIVOS

O presente trabalho dá continuidade a linha de pesquisa sobre a síntese e caracterização de novas séries homólogas de cristais líquidos do grupo de Cristais Líquidos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Este trabalho tem por finalidade o estudo de novas séries de cristais líquidos termotrópicos com o intuito de estudar a relação estrutura molecular e comportamento mesomórfico, caracterização das propriedades termodinâmicas das mesofases e o estudo de substituintes laterais e grupos terminais.

A seguir faremos uma breve descrição sobre cristais líquidos para uma melhor compreensão deles.

1.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS

A existência de substâncias que apresentam uma ou várias fases intermediárias entre o sólido e o líquido isotrópico é conhecida há mais de cem anos. No final do século passado, Reinitzer, trabalhando com ésteres de colesterol em plantas, observou que o benzoato de colesterila apresentava dois pontos de fusão claramente distinguíveis passando por um estado de turbidez. Na mesma época Lehmann observou que o oleato de amônia também apresentava estes estados de turbidez entre o estado cristalino e o líquido isotrópico. Por este motivo, Lehmann sugeriu o nome de

cristais líquidos para este estado, e o nome mais apropriado é de mesofase ou fase mesomórfica (mesomórfo: forma intermédia)¹.

No entendimento da natureza dos cristais líquidos, é importante lembrar a estrutura de um cristal. Num cristal os centros de massa das moléculas encontram-se localizados sob uma grade periódica tridimensional, ou seja, os centros de massa tem uma ordem de longo alcance. Num líquido isotrópico só uma ordem de curto alcance encontra-se presente entre os centros de massa molecular. Num líquido os centros de massa tem, em princípio, três graus de liberdade translacional. A existência destas substâncias pode ser dividida em dois tipos, e são caracterizadas por suas fases intermediárias.

- Fases Cristalinas Plásticas: são aquelas em que a ordem posicional está presente, e a ordem orientacional foi perdida ou está fortemente reduzida.
- Fases Líquido Cristalinas: caracterizadas pela ordem orientacional, onde a ordem posicional é reduzida ou tem sido perdida quase totalmente.

Como regra geral, uma substância no estado líquido cristalino é claramente anisotrópico em algumas de suas propriedades e apresentam um certo grau de fluidez, que em alguns casos é comparável com a de um líquido comum. Um requerimento essencial para a existência do mesomorfismo é que as moléculas tem que ser altamente anisotrópicas na sua geometria, geralmente compridas e pouco largas². Dependendo da geometria molecular, o sistema pode passar através de uma ou várias mesofases antes de transformar-se num líquido isotrópico. As transformações destes estados intermediários podem ocorrer através de um processo térmico chamado de mesomorfismo termotrópico, ou pela influência de solvente chamado de mesomorfismo liotrópico^{3,4}.

O mesorfismo liotrópico obtido através de uma mistura de compostos anfifílicos ou surfacantes com água ou com um solvente orgânico. A faixa de temperatura em que existe este mesorfismo é determinada somente pela quantidade de solvente⁵.

1.2.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Em muitas substâncias orgânicas observam-se tipos variados de estruturas intermediárias entre a fase sólida e o líquido isotrópico (polimorfismo). Dos trabalhos de Friedel podem ser distinguidos dois tipos de mesofases, a esmética e a nemática, cada uma das quais apresenta subtipos.

A fase nemática apresenta um alto grau de ordem orientacional ao longo alcance, mas não ordem posicional ao longo alcance. As moléculas são orientadas paralelamente numa direção preferencial assinaladas por um vetor " \vec{n} " (Figura 1a). No entanto, os centros das moléculas encontram-se localizados completamente ao acaso e é isto que a mesofase apresenta um alto grau de fluidez, muitas vezes comparável com a do líquido isotrópico^{6,7}.

Na fase esmética, cuja viscosidade é maior que a fase nemática, as moléculas permanecem em camadas, mas podem deslizar-se uma sob as outras de forma que se destrói a ordem entre quaisquer camadas sucessivas. As moléculas em cada camada não preservam a ordem ao curto alcance (assim como no líquido), e cada camada pode ser considerada como um líquido (do) bidimensional.

Existe pelo menos nove tipos diferentes de esméticos, classificados como: S_A ; S_B ,....., S_I (segundo a ordem cro

nológica do seu descobrimento)⁸.

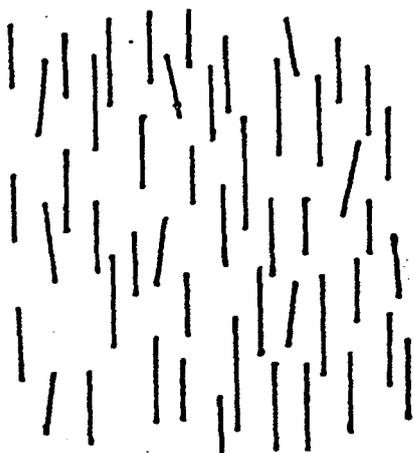
Devido a sua maior ordem de complexidade, os esméticos são subdivididos em estruturados e não-estruturados⁹.

Os esméticos estruturados apresentam ordem de longo alcance, possuem a direção orientacional das moléculas em relação ao eixo diretor " \vec{n} ", e apresentam uma ordem orientacional, mantendo liberdade posicional. Exemplos destes casos são : S_B , S_E , S_G (Figura 1b).

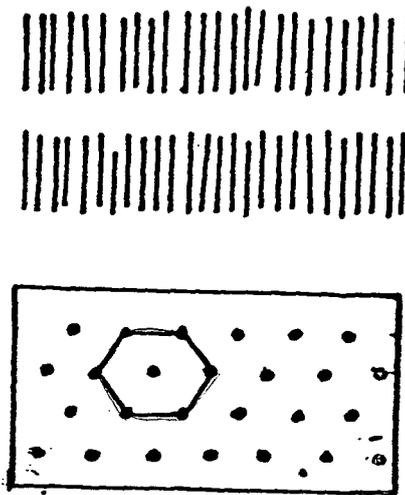
Os esméticos não estruturados possuem ordem de curto alcance, mantêm a ordem em camadas e possuem um eixo diretor comum para todas as moléculas, as quais posicionam-se aleatoriamente umas em relação as outras na própria camada. Exemplos destas são: S_A , S_C , S_D (Figura 1c).

Existe uma variedade da fase nemática conhecida como colestérica, na qual as moléculas, além de apresentarem-se em forma de bastões, são ópticamente ativas (quirais). Isso significa que são assimétricas e suas imagens especulares não coincidem frente a movimentos simples como deslocamentos ou rotação. A assimetria das moléculas faz com que as mesmas encontrem-se numa camada, formando um pequeno ângulo com as que encontram-se na camada adjacente. O processo repete-se de uma camada a outra, o que produz uma estrutura helicoidal caracterizada pela distância entre as duas camadas que apresentam uma mesma direção (Figura 2). Compostos derivados do colesterol apresentam este tipo de mesofase.

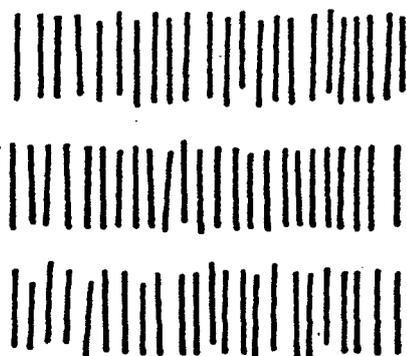
Este tipo de estrutura periódica confere à fase colestérica propriedades ópticas muito especiais. A grande variação no índice de refração devido a estrutura helicoidal ocasiona uma dispersão da luz de variadas cores e faz com que os deriva



a) Nemático



b) Esmético-B



c) Esmético-A

FIGURA 1 - Representação esquemática das mesofases.

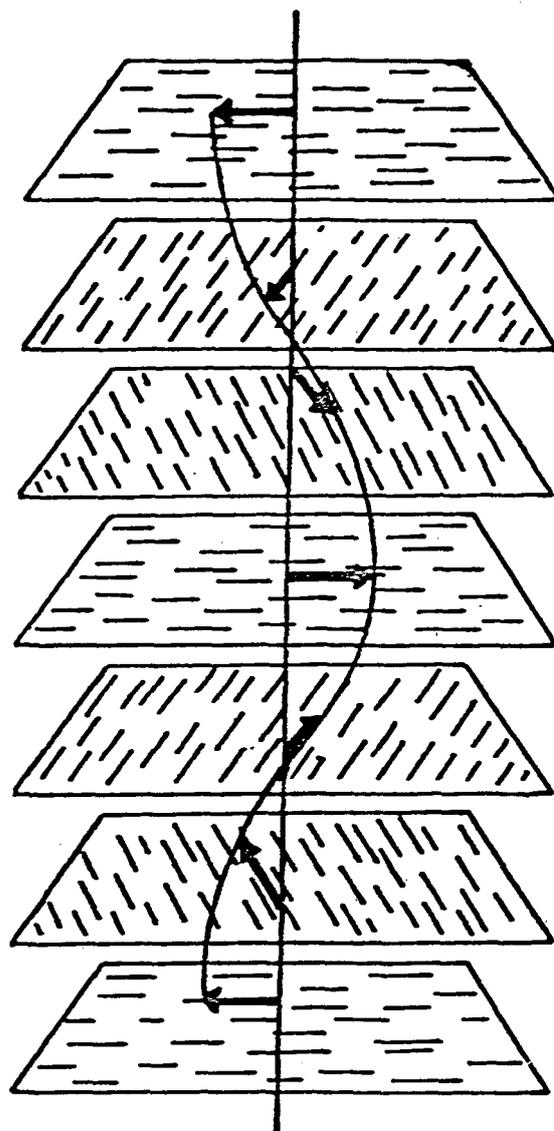


FIGURA 2 - Representação esquemática da mesofase colestérica.

dos do colesterol sejam os cristais líquidos mais atrativos. Como a longitude de onda dispersada depende da temperatura, a cor do material pode mudar bruscamente num intervalo de temperatura de poucos graus. Esta propriedade é util em muitas situações, tais como: detecção de pontos quentes em microcircuitos, localização de fraturas, tumores em seres humanos, etc⁴.

O aumento da temperatura num cristal líquido termotrópico vai destruindo a ordem e a rigidez existente entre as camadas e as moléculas do composto. Assim, a sequência na destruição do grau da ordem num composto com o aumento da temperatura é:

CRISTAL → ESMÉTICO → NEMÁTICO → ISOTRÓPICO

Também, pode ocorrer variações em certos tipos de compostos onde a ordem apresentada é:

CRISTAL → (NEMÁTICO) → ESMÉTICO → NEMÁTICO → ISOTRÓPICO

Nestes compostos aparece uma fase nemática, de ordem unidimensional que precede de uma fase esmética bidimensional. A este tipo de comportamento pouco comum nos cristais líquidos termotrópicos, dá-se o nome de mesofase nemática reentrante^{9,10}.

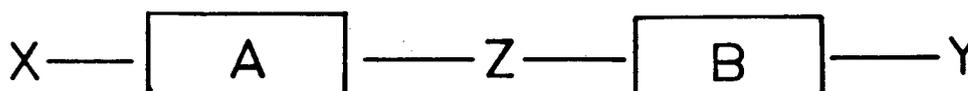
Nos cristais líquidos termotrópicos, o polimorfismo é bastante comum, ou seja, o composto apresenta várias fases

mesomórficas na transição sólido a líquido isotrópico. Tais transições podem ser:

- enantiotrópicas, isto é, a transição ocorre reversivelmente no aquecimento e no resfriamento da substância, e
- monotrópica, quando após a fusão, a transição à mesofase é a obtida por resfriamento (metaestável).

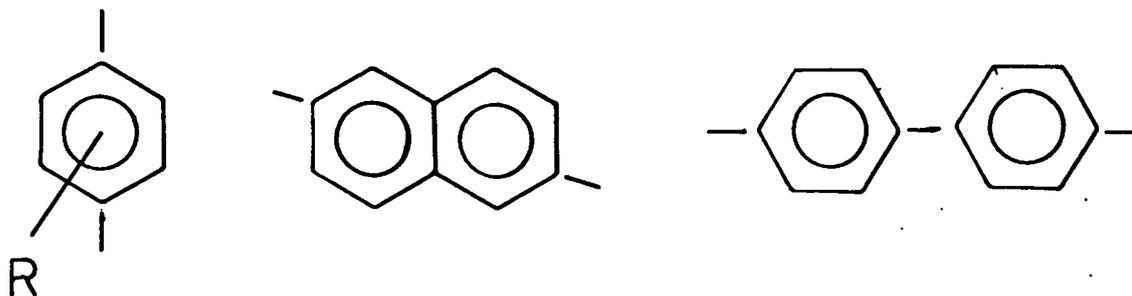
1.2.2 - ASPECTOS ESTRUTURAIS DE SUBSTÂNCIAS LÍQUIDO CRISTALINAS

Na estrutura de um composto mesogênico distinguem-se várias partes, que podem ser representadas da seguinte forma:



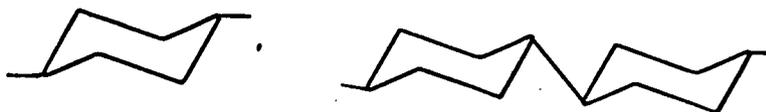
onde:

- "A" e "B" ligados a parte central "Z" são responsáveis pela polaridade e rigidêz da molécula e podem ser:



R: $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{F}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{H}$, etc.

ou



que são responsáveis pela flexibilidade da molécula.

-- "X" e "Y" são grupos terminais característicos, dando maior ou menor polaridade à molécula, como por exemplo:

-OR, -R, -CN, -NO₂, -Br, -Cl, -COR, -COOR, etc.

onde, $R = C_nH_{2n+1}$, $n = 1, 2, 3, \dots$

-- "Z" é uma parte central conectante de tipo:

-CH=N-, -N=N-, -C=C-, etc.

e é responsável pela rigidez e em parte pela polaridade.

Destes aspectos estruturais podem ser extraídos dois requisitos numa lei empírica para a obtenção de compostos mesogênicos⁵.

i) Os compostos devem ter uma forma anisotrópica alongada, refletida na sua razão comprimento/largura.

ii) Os compostos devem ter uma parte relativamente polarizável.

Dos estudos de D. Vorlander¹¹, C. Weygand¹², C. Wiegand¹³, e G. Gray¹⁴, chegou-se a quatro critérios para formar um cristal líquido.

1 - Moléculas de forma comprida tem uma geometria adaptável, especialmente onde há grupos rígidos. O estado líquido cristalino é obtido por uma máxima conformação linear das moléculas.

2 - Grupos polares permanentes estão presentes em quase todas as

moléculas para formar as mesofases. O tamanho e direção do momento do grupo devem ser considerados.

- 3 - Quase todas as moléculas ordenadas mesomórficamente tem uma alta anisotropia de polarizabilidade. Estas fortes forças direcionais resultam das forças de dispersão, e são suportadas por dipolos permanentes e dipolos induzidos.
- 4 - Os pontos de fusão, não podem ser muito elevados para que não só por superresfriamento sejam formadas mesofases monotrôpicas.

O grande avanço na investigação de cristais líquidos nos últimos 25 anos, deve-se a múltiplas possibilidades de aplicação em diferentes campos. Uma maior aplicação bastante importante é no uso em displays eletro-ópticos, e as primeiras aplicações em grande escala na forma de displays (LCDs) eletrônicos foram em calculadoras e relógios.

Manguim¹⁵ descobriu a estrutura nemática torcida, que foi a base da tecnologia dos LCDs. Atualmente têm-se uma ampla variedade de aparelhos sofisticados em uso industrial e de produtos de uso diários tais como: hodômetros de automóveis, televisão coloridas de bolso, computadores de bolso, instrumenta - ção de aeronaves, equipamentos para teste eletrônicos, etc.

As últimas investigações em LCDs são no uso de filmes eletrônicos, tais como transitores, que são usados para conduzir um grande número de imagens coloridas sem o menor contraste ou ângulo de desvio¹⁶.

1.3 - REAÇÕES QUÍMICAS

1.3.1 - REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

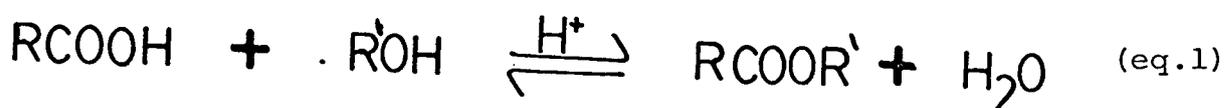
Os ésteres são considerados derivados funcionais do ácido carboxílicos, e é o resultado da substituição do hidroxila do ácido por um grupo alcóxi.

O grupo hidroxila do ácido pode ser substituído por vários grupos tais como: -Cl, -OR, -NH₂, etc. Os compostos obtidos, chamados de derivados de ácidos, são de grande importância na obtenção de novos produtos.

A seguir apresentam-se alguns métodos utilizados para a obtenção de ésteres.

1.3.2.1 - ALCÓOLISE DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS¹⁷

Um ácido carboxílico converte-se diretamente em um éster quando este é aquecido com um álcool na presença de um ácido mineral como catalizador, geralmente ácido sulfúrico ou clorídrico. Esta reação é reversível e alcança o equilíbrio mesmo na presença de quantidades apreciáveis dos reagentes (Equação 1)¹⁸.



Esta reversibilidade é uma desvantagem na preparação direta de um éster, contudo, tem a vantagem de ser uma síntese

se em uma única etapa. As vezes, o equilíbrio pode ser deslocado por eliminação de um dos produtos.

Os grupos R e R' alquilas podem ser primários ou secundários. Com grupos alquilas terciários ou aromáticos os rendimentos são baixos, e em geral usa-se outro método para a síntese.

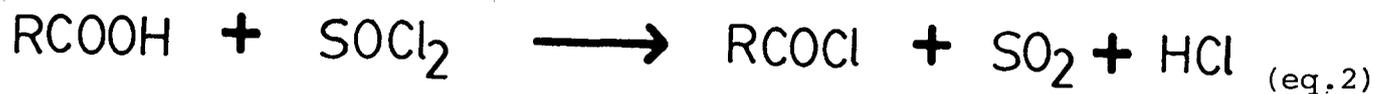
Quando o ácido ou o álcool tem substituinte na posição α com relação ao grupo carboxílico ou com relação ao grupo hidroxila, a reação ocorre com um baixo rendimento devido ao fator estérico que afeta a velocidade da reação.

1.3.2.2 - CLORETO DE ÁCIDO

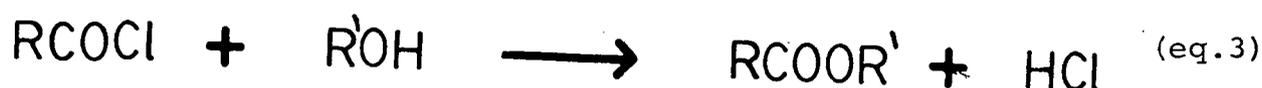
Os cloretos de ácido carboxílico são muito mais reativos que os correspondentes ácidos, e a partir deles podem-se obter muitos outros tipos de compostos, incluindo os ésteres¹⁷.

Um cloreto de ácido é preparado por substituição do hidroxila do ácido por cloreto. Para isto podem-se usar um dos seguintes reagentes: cloreto de tionila, tricloreto de fósforo ou pentacloreto de fósforo.

Particularmente é conveniente o uso de cloreto de tionila, devido ao fato de que os produtos formados, além do cloreto de ácido, são gases, e podem ser separados facilmente da mistura reacional. O excesso de cloreto de tionila é eliminado por destilação (Equação 2)¹⁹.



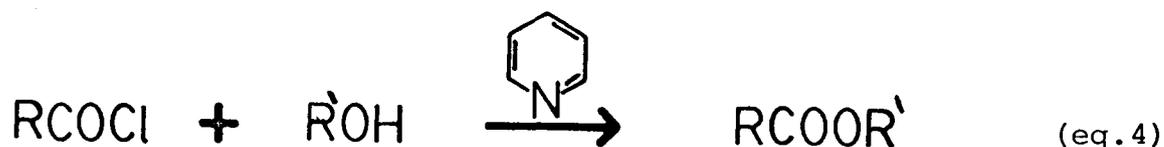
Os ésteres podem, então, ser preparados pela reação entre os cloretos de ácido e alcoois (Equação 3).



Os grupos R e R' podem ser alquilas primários, secundários, terciários ou arilas.

1.3.2.3 - REAÇÃO DE SCHOTTEN-BAUMANN

O método mais usado para a obtenção de ésteres derivados de ácidos aromáticos e fenóis, é conseguido por meio da reação dos cloretos de ácido na presença de uma base. Esta reação não requer uma catálise ácida. Neste tipo de reação utiliza-se a piridina como base para neutralizar o cloreto de hidrogênio formado como sub-produto da reação. Esta reação de esterificação, é conhecida como reação de Schotten-Baumann (Equação 4)²⁰.



R e R' podem ser primários, secundários, terciários ou arila.



Esta reação é catalizada por ácidos e bases de Lewis.

1.4 - FORMAÇÃO DE IMINAS

Existem vários métodos na literatura para a obtenção de iminas, entre estes o mais utilizado é a condensação de aldeídos e cetonas primárias com amônia¹⁸.

1.4.1 - CONDENSAÇÃO DE ALDEÍDOS E CETONAS COM AMINAS PRIMÁRIAS

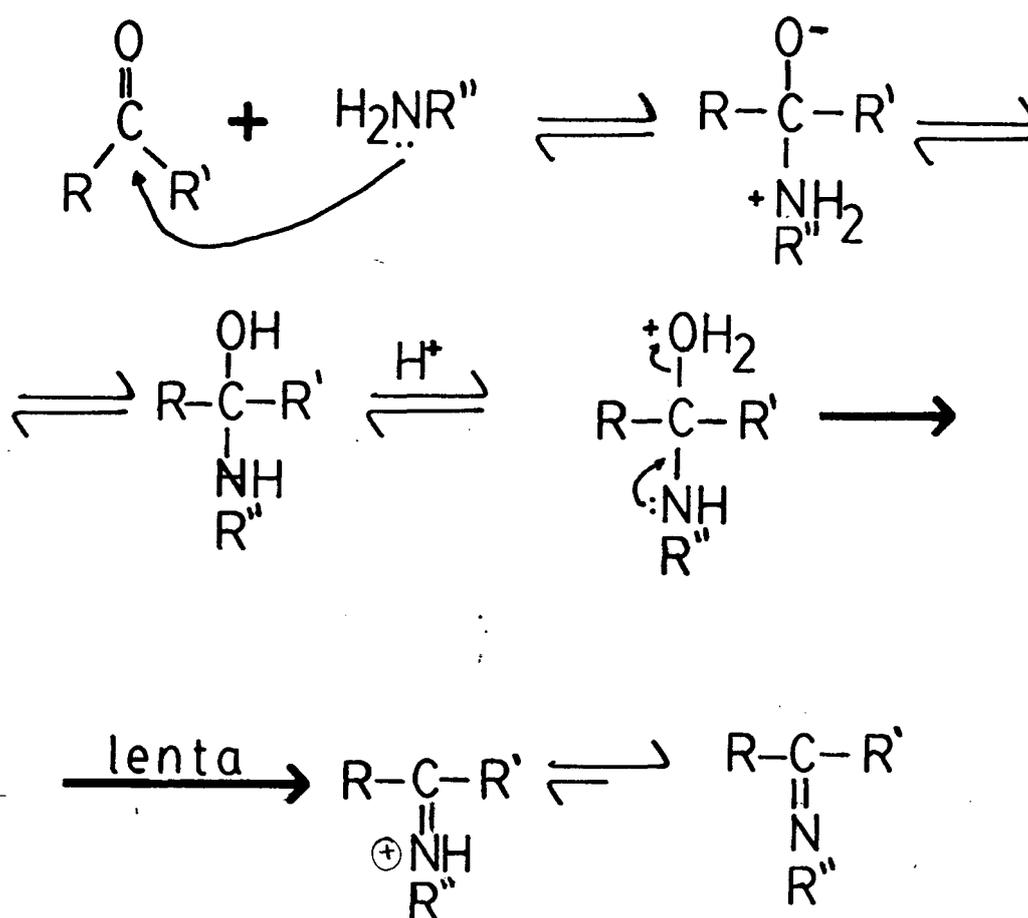
Esta reação foi primeiramente descoberta por Schiff e as iminas frequentemente são referidas como bases de Schiff²².

A reação é catalizada por ácido e geralmente é feita refluxando o composto carbonílico e a amina, separando a água formada, caso necessário (Equação 6).



O mecanismo fundamental é de adição seguido de eliminação, ocorrendo por tanto em duas etapas. Na primeira etapa, a adição processa-se por um ataque nucleofílico da amina ao

átomo de carbono carbonílico para dar um intermediário tipo carbinol-amina. A protonação do átomo de oxigênio carbonílico torna-o mais susceptível ao ataque nucleofílico. Por tanto a reação de adição será favorecida em meio ácido. Na segunda etapa o produto de adição inicial sofre uma desidratação com formação de um composto que contém a dupla ligação carbono-nitrogênio (Esquema II).



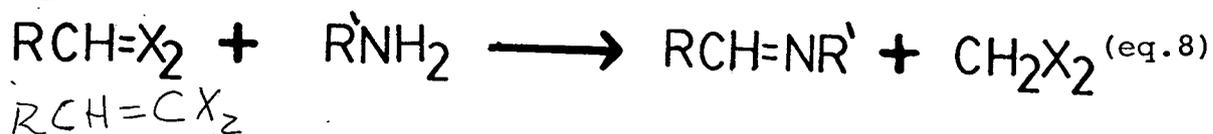
ESQUEMA II

Se o aldeído é aromático e está substituído na posição "para" por um grupo doador de elétrons este faz decrescer a velocidade da reação, e se a anilina está substituída na posição "para" por um grupo doador de elétrons a velocidade da

reação é aumentada.

Esta reação de adição envolve um ataque de uma espécie nucleofílica ao carbono carbonílico do aldeído. Por tanto, se o aldeído tem um substituinte doador de elétrons na posição "para", por delocalização eletrônica no anel aromático a carbonila é estabilizada e menos reativa. Se a anilina tem um substituinte doador de elétrons na mesma posição que o aldeído, por delocalização de carga haverá um aumento de densidade eletrônica no nitrogênio, e por tanto ocorrerá um aumento na nucleofilicidade da anilina e um aumento na velocidade da reação.

Além das reações anteriores existem outros métodos para a obtenção de iminas, tais como a reação de adição à duplas e triplas ligações carbono-carbono ativadas e a quebra de ligações dupla ativadas com aminas (Equações 7 e 8)²³.



"X" é atrator de elétrons.

1.5 - ANÁLISE TÉRMICA ^{24,25,26,27}

Cada vez que um material sofre uma transformação no seu estado físico, tanto na fusão ou na transição de uma forma cristalina para outra, ou cada vez que reage quimicamente, calor é liberado ou absorvido. Fornecendo energia térmica a uma substância, esta terá a sua ordem molecular modificada passando de uma de maior ordem a uma de menor ordem.

Desta forma, as investigações sobre as propriedades térmicas de um cristal líquido são feitas através da análise da energia trocada com uma substância e a consequente alteração que esta produz na ordem das moléculas e das camadas.

Os Calorímetros de Varredura Diferencial (D.S.C) são desenhados para determinar os calores de transição de uma transformação no seu estado físico. O calorímetro compara a energia trocada por um recipiente contendo amostra da substância em relação a outro recipiente vazio. Fornecendo calor a ambos recipientes, de forma de mantê-los sempre a temperatura idênticas, o aparelho registra a quantidade de energia que o recipiente com amostra troca no instante em que ocorre uma transformação na ordem de sua estrutura.

Os calores de transição são determinados através da Equação 9.

$$\Delta H = \frac{K \cdot A \cdot R}{m \cdot v} \quad (\text{eq.9})$$

onde "K" é uma constante de calibração, "A" é a área do pico ca

lorímetro, "R" é a sensibilidade do calorímetro, "v" é a velocidade do papel do registrador, "m" é a massa da amostra.

O comportamento térmico apresentado por uma série homóloga não segue uma regra geral. Em alguns casos as temperaturas de fusão e clareamento dos primeiros membros de uma série homóloga são elevadas. Este comportamento excepcional apresentado é explicado pela variação relativamente grande da anisotropia geométrica da molécula pela adição dos primeiros grupos metilas em comparação com a variação na molécula pela adição dos grupos metileno. O mesmo tipo de comportamento para as temperaturas de fusão e clareamento às vezes é observado para as entalpias dos primeiros membros de uma série homóloga.

Em algumas séries encontram-se uma tendência regular só para membros vizinhos, e não, para a série toda. Nestes casos espera-se que, somente membros vizinhos com uma tendência regular possuam a mesma estrutura cristalina, ou uma estrutura muito semelhante. Uma tendência regular pode ser de alternância ou também apresentar um aumento no valor das entalpias de fusão e transição. O mesmo comportamento pode ser apresentado pelas temperaturas de fusão e transição.

É comum encontrar casos em que a entalpia de clareamento da fase nemática apresenta um comportamento alternante e uma tendência ascendente ou descendente, com o aumento de número de átomos de carbono da cadeia alquílica.

Muitas vezes a entalpia de transição no estado líquido cristalino apresenta uma tendência a aumentar com o crescimento da cadeia alquílica. Porém, em alguns casos, esta apresenta um decréscimo.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - INSTRUMENTAÇÃO

- Os espectros de infravermelho (I.V) foram feitos num espectrofotômetro Perkim-Elmer modelo 781.
- Os espectros de ressonância magnética nuclear de prótons (^1H RMN) foram registrados num aparelho Brucker AW-80 , utilizando o tetrametilsilano (TMS) como referência interna, no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria - RS.
- As temperaturas de transição e os pontos de fusão foram determinados utilizando-se um microscópio de luz polarizada marca Leitz Ortolux 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 Perkim-Elmer DSC-2 com nitrogênio como gás inerte.
- As medidas das áreas dos picos calorimétricos foram feitas com um planímetro de compensação marca Koismi.

2.2 - REAGENTES

Foram utilizados reagentes com pureza analítica de procedência comercial, estes são:

- etanol, sulfato de magnésio - REAGEN, MERCK
- ácido clorídrico, cloreto de cálcio - MERCK
- cloreto de tionila, metanol, piridina, benzeno, hidróxido de sódio, éter etílico, anidrido acético, brometos de alquila, vanilina, metóxianilina, etóxianilina, ácido p-nitrobenzôico, ácido p-bromobenzôico, 4-hidroxibenzaldeído, 1,4-aminofenol - MERCK

2.3 - SÍNTESES

2.3.1 - CLORETO DE P-NITROBENZOILA²⁸

Num balão de fundo redondo de 250 ml, provido de um condensador e um dessecador com cloreto de cálcio, colocou-se 14,1 gramas (0,12 mol) de ácido p-nitrobenzôico com 20 ml de cloreto de tionila, aqueceu-se em refluxo por um período de 20 horas. Após este tempo, evaporou-se o excesso de cloreto de tionila, obtendo-se o cloreto de ácido que foi usado sem purificação prévia.

O cloreto de p-bromobenzoila foi preparado de modo análogo.

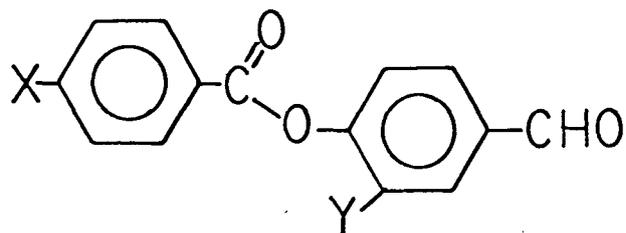
2.3.2 - 4-(4-NITROBENZOILOXI)BENZALDEÍDO²⁸

Num balão de fundo redondo e três bocas, provido de um condensador, um dessecador com cloreto de cálcio e um funil de decantação, colocou-se 14,1 gramas (0,12 mol) de 4-hidroxibenzaldeído e 40 ml de piridina. Depois adicionou-se lentamente 16,9 grams de cloreto de p-nitrobenzoila preparado anteriormente através do funil de decantação e com agitação por um período de quatro horas mantendo a temperatura a 60°C com um banho maria. Adicionou-se à solução em uma mistura de água-gelo precipitando assim o produto final, o qual foi filtrado e recristalizado em piridina.

O aldeído 4-(4-Bromobenzoiloxi)benzalaldeído foi obtido por este método de síntese. Os aldeídos 4-(4-Bromodenzoiloxi)-3-metoxibenzaldeído e 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metóxibenzaldeído foram preparados a partir de 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído. As condições de reação são as mesmas utilizadas para o aldeído não substituído. As condições utilizadas e as constantes físicas estão apresentados na Tabela 1.

Os dados espectrais mais importantes estão apresentados na Tabela 2.

TABELA 1 - Condições de reação e constantes físicas para 4-(4-Subs.benzoiloxi)-3-subs.benzaldeídos.



Y	X	solv. recrist.	p.f. °C	rend. %
H	NO ₂	piridina	200,5 - 202,5	65
H	Br	etanol	169,0 - 170,0	79
OCH ₃	NO ₂	piridina	187,7 - 188,2	58
OCH ₃	Br	etanol	118,2 - 118,9	--

TABELA 2 - Dados espectrais de I.V para 4-(4-Subs.benzoiloxi)-3-subst.benzaldeídos.

Y	X	$\lambda_{\text{máx. cm}^{-1}}$ (KBr)
H	NO ₂	3080 (C-H, Ar), 1740 (C=O, éster) 1700 (C=O, ald), 1600 (C=C, Ar), 1520 (NO ₂ , Ar), 1250 (C-O, éster), 950 (C-H, ald)
H	Br	3080 (C-H, Ar), 1740 (C=O, éster), 1700 (C=O, ald), 1600 (C=C, Ar), 1250 (C-O, éster), 750 (C-X)
OCH ₃	NO ₂	3080 (C-H, Ar) 2850 (C-H, OCH ₃), 1740 (C=O, éster), 1700 (C=O, ald), 1600 (C=C, ar), 1520 (NO ₂), 1250 (C-O, éster)
OCH ₃	Br	3080 (C-H, Ar), 2850 (C-H, OCH ₃), 1740 (C=O, éster), 1700 (C=O, ald), 1600 C=C, Ar), 1250 (C-O, éster), 750 (C-X)

2.4 - PREPARAÇÃO DE n-ALQUILANILINAS - MÉTODO GERAL ^{28,29}

2.4.1 - SÍNTESE DE ACETILAMINOFENOL

Num becker de 100 ml adicionou-se 15,3 gramas (0,14 mol) de 1,4-aminofenol, 50 ml de água e 20 ml de anidrido acético. A mistura foi aquecida em banho maria sob agitação, até o sólido ficasse totalmente solúvel. Refriou-se até temperatura ambiente e filtrou-se o sólido formado. O produto final foi re cristalizado em água.

p.f. : 169,0 - 171,0°C

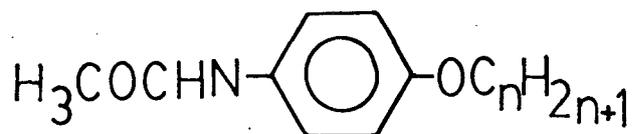
I.V. $\lambda_{\text{máx.}} \text{cm}^{-1}$ (KBr) : 3300 (N-H), 3200 (O-H), 1660 (C=O), 1600 (C=C).

2.4.2 - SÍNTESE DE PROPIOXIACETANILINA

Num balão de fundo redondo colocou-se 0,1 mol de 1,4-acetilaminofenol, 130 ml de etanol, 20 gramas de hidróxido de potássio, 0,11 mol de brometo de propila e 120 ml de metanol. A mistura de reação foi refluxada por um período de cinco horas. Posteriormente, foi filtrada para separar os sólidos que não reagem e concentrada no rotavapor (Tabela 3).

I.V. $\lambda_{\text{máx.}} \text{cm}^{-1}$ (KBr): 3300 (N-H), 2950 (C-H), 1660 (C=O), 1600 (C=C)

TABELA 3 - Temperatura de fusão das p-n-alcoxiacetanilinas



n	p.f. (obs) °C	p.f. (lit) ²⁹ °C	rend. (%)
3	106,5	108 - 110	75
4	110,3	96 - 100	73
5	85,5	85 - 86	75
6	107,2	105 - 106	79
7	87,5	87 - 88	63
8	93,0	92 - 93	68
9	71,5	68 - 70	71

2.5 - PREPARAÇÃO DE n-ALCOXIANILINAS - MÉTODO GERAL

2.5.1 - SÍNTESE DE PROPIOXIANILINA

Num balão de fundo redondo de 250 ml colocou - se 0,1 mol de p-propioxiacetanilina, 70 ml de água e 42 ml de ácido clorídrico concentrado. A mistura foi agitada durante quatorze horas a 90°C e depois foi resfriada à temperatura ambiente. A solução foi neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio a 50 %. O produto oleoso resultante foi extraído com éter etílico, seco com sulfato de magnésio e o excesso de éter evaporado no rotavapor. O produto oleoso, foi purificado por destilação à pressão reduzida. As temperaturas de destilação estão apresentadas na Tabela 4.

I.V $\lambda_{\text{máx.}} \text{cm}^{-1}$ (KBr): 3400(N-H), 2900(C-H), 1620(C=C), 1230(C-O-C)

TABELA 4 - Temperatura de destilação das p-n-alcoxianilinas.

n	p.e.(obs) °C	p.e.(lit) ²⁹ °C	rend(obs) %	rend(lit) ²⁹ %
3	99 - 100	120 - 122	59	58
4	125 - 127	130 - 132	68	71
5	140 - 142	142 - 144	64	69
6	135 - 137	167 - 169	55	61
7	170 - 172	181 - 182	51	48
8	143 - 144	151 - 152	40	47
9	150 - 152	158 - 159	56	50
10	160	-	48	--

2.6 - SÍNTESE DAS IMINAS - MÉTODO GERAL ^{29,30}

2.6.1 - 4-(4-NITROBENZOILOXI)BENZILIDEN-4-METÓXIANILINA

Num balão de fundo redondo de 250 ml provido de um condensador colocou-se 5×10^{-3} mol de 4-(4-nitrobenzoiloxi) benzaldeído sintetizado na etapa 2.3.2 e 40 ml de uma mistura etanol-benzeno 60:40. Depois, adicionou-se 5×10^{-3} mol de p-me tóxianilina. Aqueceu-se em refluxo por um período de 30 minutos e deixou-se cristalizar a temperatura ambiente. O produto foi re cristalizado em etanol-benzeno 60:40.

Todas as iminas com e sem substituinte lateral me tóxi foram preparadas pelo mesmo método descrito anteriormente. Os dados de temperatura de transição encontram-se no Capítulo III, 3.2.

CAPÍTULO III

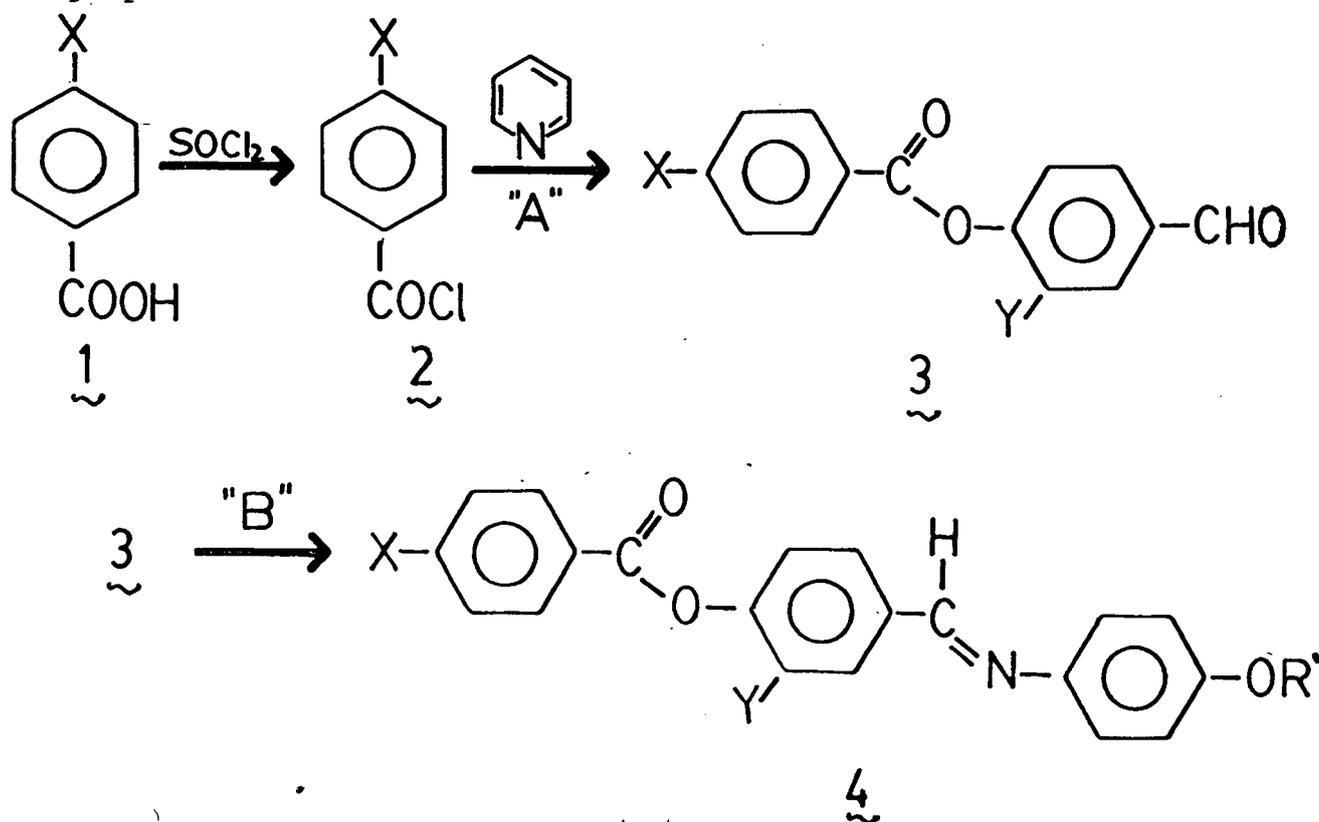
RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Os compostos intermediários e finais foram obtidos por métodos tradicionais já reportados na literatura^{28,29,30}. O esquema III mostra a rota sintética utilizada para a obtenção destes compostos.

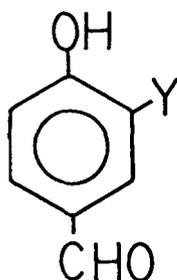
O ácido benzóico para-substituído, é transformado em um derivado éster (3) através da reação de Schotten-Baumann.

Para dar sequência a síntese e a obtenção do primeiro precursor aldeídico, os reagentes básicos para esse fim foram o 4-hidroxibenzaldeído e a vanilina sendo que a mesma é a que serviu para dar origem ao aldeído substituído lateralmente, para um posterior estudo do efeito do substituinte lateral do grupo metóxi.



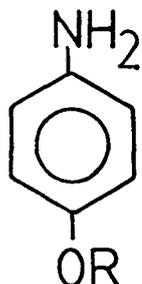
ESQUEMA (III)

onde: "A" é



Y = -H ou -OCH₃

"B" é



R = C_nH_{2n+1} n=1,2,.....,10

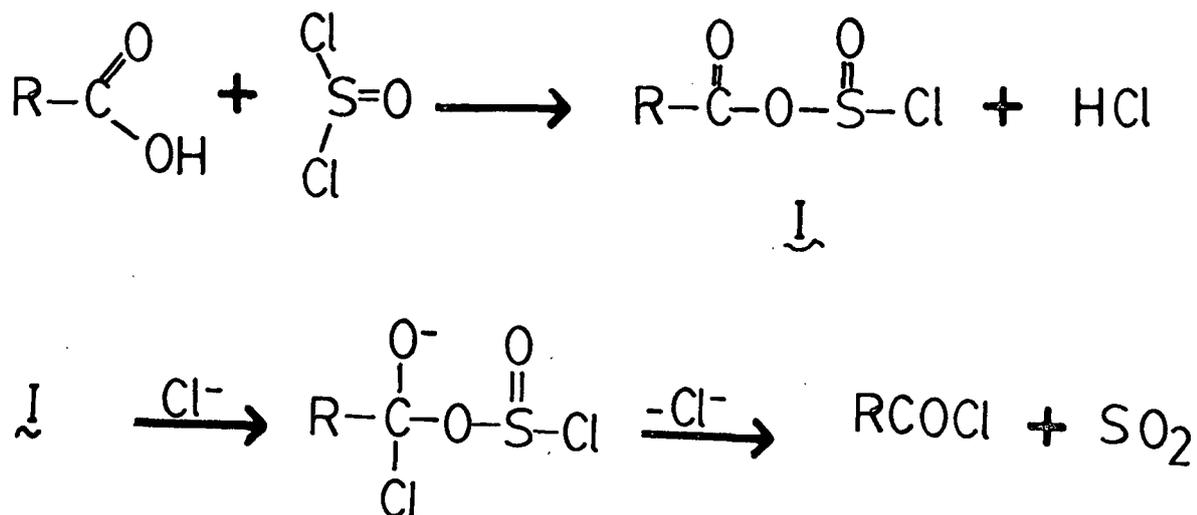
"X" = -NO₂ ou -Br

solvente: etanol:benzeno (60:40)

3.1.1 - OBTENÇÃO DE ÉSTERES

O método de obtenção dos ésteres (3) do esquema de síntese III foi por meio da reação de Schotten-Baumann. Usa-se este método de síntese devido a facilidade de obtenção dos cloretos de ácido e altos rendimentos na formação dos produtos.

O longo tempo de reação usado na síntese dos cloretos de ácido é devido aos substituintes na posição "para" no ácido carboxílico. Os grupos NO₂ e Br são atratores de elétrons, o que faz com que o oxigênio da hidroxila tenha sua densidade eletrônica diminuída, tornando-o menos nucleofílico para o ataque ao enxofre eletrofílico do cloreto de tionila (Esquema IV).



ESQUEMA IV

A identificação destes compostos foram feitas através de suas propriedades físicas e dos dados espectroscópicos de I.V. e ^1H RMN. Os espectros de I.V destes compostos apresentam bandas características de vibração C-H em 2850 cm^{-1} devido ao grupo metóxi (por exemplo para o caso do composto 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metoxibenzaldeído), do grupo carbonila do éster em 1740 cm^{-1} , do carbonila do aldeído em 1700 cm^{-1} e vibrações de estiramento C=C aromática em 1600 cm^{-1} . Na Figura 3 é apresentado o espectro I.V do composto 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metoxibenzaldeído.

Fazendo-se a análise dos espectros de ^1H RMN para os aldeídos analisados anteriormente observam-se os seguintes deslocamentos químicos:

-- O 4-(4-Nitrobenzoiloxi)benzaldeído em solvente DMSO com referência internas TMS apresenta entre 7,4 e 8,12 ppm um multiplete que corresponde a dois quartetos superpostos, cuja integração corresponde a oito prótons dos anéis aromáticos. Os sistemas aromáticos são de tipo A_2B_2 . Em 10,06 ppm aparece um sin

glete cuja integração é de um próton correspondente ao próton aldeído (Figura 4).

-- O 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metóxi-benzaldeído em solvente CDCl_3 com TMS, em 3,88 ppm um singlete de integração três correspondente aos três prótons do grupo metóxi, entre 7,40 e 7,58 ppm um singlete de integração três que corresponde ao sistema aromático substituído lateralmente com o grupo metóxi, em 8,38 ppm um singlete de integração quatro correspondente ao outro sistema aromático, e em 9,98 ppm um singlete de integração um é correspondente ao próton aldeídico (Figura 5).

3.1.2 - OBTENÇÃO DE IMINAS ^{31,32,33}

É sabido que certas iminas apresentam um comportamento mesomórfico. Estas iminas são geralmente N-benzilidenanilinas substituídas que são capazes de permanecer por si mesmas ordenadas paralelamente formando grupos que são mais ou menos orientados. Algumas iminas apresentam um comportamento de fotocromismo ou termocromismo, isto é, elas mostram uma reversibilidade de cor pela influência da irradiação, ou variação da temperatura. Muitas destas iminas são N-salicidenanilinas.

Estas reações são quase quantitativas, e não precisaram da remoção da água formada durante a reação. Os produtos formados são sólidos cristalinos.

Os compostos (4) do esquema de síntese III, obedecem as considerações citadas anteriormente e a identificação deles foi feita através de suas propriedades físicas e de dados espectroscópicos de I.V e ^1H RMN.

Os espectros de I.V destes compostos apresentam bandas características de C-H do grupo metóxi em 2850 cm^{-1} , para o caso do 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metóxi-benziliden-4-alcoxianilina, de C-H da cadeia alquílica em 2950 cm^{-1} , do grupo carbonila do éster em 1750 cm^{-1} , de C=N em 1620 cm^{-1} , vibração de tensão C-C aromático em 1600 cm^{-1} e, em 750 cm^{-1} uma banda do $-(\text{CH}_2)_n-$ para os compostos em que "n" é maior ou igual a 5.

Na Figura 6 é apresentado o espectro de I.V do composto 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metóxi-benziliden-4-n-pentoxianilina.

Fazendo-se a análise dos espectros de ^1H RMN dos compostos 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-benziliden-4-metóxi-anilina e do 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metóxi-benziliden-4-etóxi-anilina, encontram-se os seguintes deslocamentos químicos.

-- para o 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-benziliden-4-metóxi-anilina em CDCl_3 com TMS como referência interna, tem-se em 3,82 ppm um singlete que integra por três prótons correspondentes aos prótons do grupo metóxi terminal, entre 6,66 e 6,97 ppm um dublete de integração dois, correspondente a dois prótons de um anel aromático, em 7,19 a 7,39 ppm um multiplete de integração quatro que são de um sistema aromático, entre 7,92 e 8,03 ppm um dublete que tem uma integração de dois prótons correspondente a outro sistema aromático, em 8,35 ppm um singlete de integração quatro correspondente a outro anel aromático e em 8,48 ppm um singlete de integração um correspondente ao próton imínico. Os sistemas aromáticos são de tipo AB (Figura 7).

-- para o 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metóxi-benziliden-4-etóxi-anilina em CDCl_3 com TMS de referência interna, em 1,42 ppm um triplete de integração três correspondente aos três prótons do

grupo metil terminal, em 3,95 ppm um quarteto de integração dois do grupo $-OCH_2-$, em 3,8 ppm um singlete de integração três do grupo metóxi lateral, em 6,85 a 7,7 ppm um multiplete de integração sete correspondente a dois sistemas aromáticos, em 9,35 ppm um singlete de integração quatro correspondente a outro sistema aromático e, em 9,44 ppm um singlete de integração um correspondente ao próton imínico. Os sistemas aromáticos são do tipo ABC (Figura 8).

3.2 - PROPRIEDADES TERMOTRÓPICAS

As medidas de temperatura e calor de transição dos compostos estudados foram feitas utilizando-se o DSC calibrado com amostra padronizada de Índio a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}C/min.$

As temperaturas de transição foram determinadas de modo usual, e para os pontos de transição utilizou-se a técnica de Gutmann e Flynn e a equação 9 do Capítulo I ítem 1.5, onde "K" foi obtido com a substância padrão Índio, cuja ΔH é 6,8 cal/gr para uma massa de 4,34 mg. "A" é a área do pico, entre o traço calorimétrico e a linha base, a qual é medida com um planímetro de compensação, "R" é a sensibilidade do calorímetro, e é de 10 Mcal/seg., "v" é a velocidade do papel do registrador e é de 40 mm/min., "m" é a massa da amostra em miligramas e geralmente varia de 3 a 5 miligramas.

Na Figura 9 e nas Tabelas 5 e 6 apresentam-se as dependências das temperatura de transição e seus respectivos calores de transição, e na Figura 10 apresentam-se as dependências dos calores de transição de quatro homólogos da série 4-(4-Bromo

benzoiloxi)benziliden-4-n-alcoxianilinas e de quatro homólogos da série 4-(4-Bromobenzoiloxi)-3-metóxi-benziliden-4-n-alcoxianilinas em função do número de átomos de carbono ad cadeia alcóxi.

Para estes homólogos sem o substituinte lateral metóxi, observa-se um dimorfismo esmético e nemático. A mesofase nemática apresenta altas temperaturas de transição que variam entre 243 e 266^oC para todos os membros observados. Seu comportamento mesomórfico observado exhibe as alterações usuais par-ímpar da temperatura de transição nemático-isotrópico. Para n = 6 encontrou-se a maior fase nemática de $\Delta N = 63^{\circ}\text{C}$. A textura observada da fase nemática é do tipo Schliem com gotas no ponto de transição nemático-isotrópico. A mesofase esmética aparece em todos os membros sendo a maior faixa de esmético aproximadamente de 100^oC. A tendência desta série, com o número de átomos de carbono, é de estabilizar a fase esmética e desaparecer a fase nemática. A textura esmética observada é da forma de leque "fan-shaped", de baixa viscosidade.

Nos homólogos com "n" 4,5,6 e 7 da série com o substituinte lateral metóxi, somente observou-se a mesofase nemática e as temperaturas de transição nemático-isotrópico apresentaram-se sob a forma de uma curva alternante descendente. O intervalo de temperatura nemático diminui em aproximadamente 20^oC em todos os homólogos da série e comparando com a série sem substituinte lateral metóxi, a mesofase esmética desapareceu completamente.

O tipo de mesofase esmético pode ser um esmético A pelas características da textura no microscópio de luz polarizada, pelos baixos valores de ΔH e pela baixa viscosidade quando delizou-se a lâminula sobre a lâmina.

Na Figura 11 e nas Tabelas 7 e 8 apresentam a dependência da temperatura de transição e suas respectivas entalpias, na Figura 12 apresentam-se a dependência dos calores de transição para a série homóloga 4-(4-Nitrobenzoiloxi)benziliden-4-n-alcoxianilinas e para a série 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metó-xibenziliden-4-n-alcoxianilinas.

Para a série sem substituinte lateral metóxi, observou-se uma ampla fase nemática. As temperaturas de fusão variaram de $143,8^{\circ}\text{C}$ para o primeiro homólogo até $108,2^{\circ}\text{C}$ para o décimo homólogo, com uma alternância par-ímpar bem regular e fora do comum. Nesta série não foi possível determinar as temperaturas de transição nemático-isotrópico e medir a faixa nemática porque acima de 250°C foi observado uma decomposição do composto.

A série com substituinte lateral metóxi, também apresentou somente temperaturas de transição nemático-isotrópico, mostrando ser uma série regular descendente com alternância par-ímpar. A maior faixa foi encontrada para o membro com $n = 2$ com um ΔN de 57°C . A textura era fortemente homeotrópica.

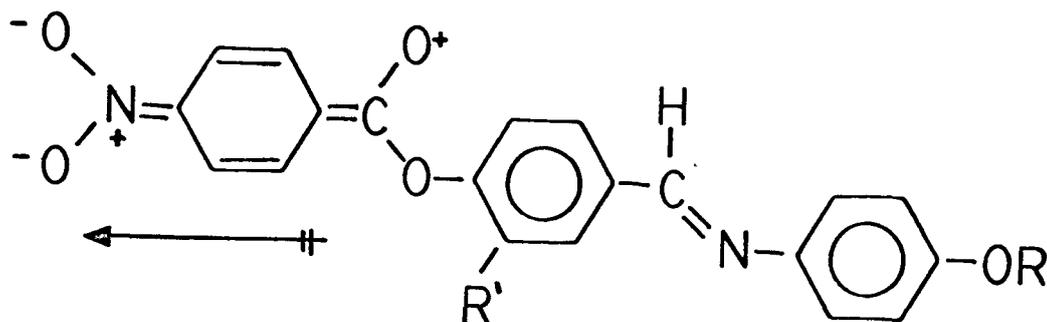
O comportamento dos pontos de fusão foi o esperado para este tipo de compostos, apresentando uma alternância descendente até o membro com $n = 7$, com uma temperatura de fusão de $106,2^{\circ}\text{C}$, tornando-se depois, ascendente até uma temperatura de 131°C para $n = 10$.

A formação e estabilidade térmica da mesofase apresenta uma situação um tanto complexa que envolve distúrbios térmicos da molécula em uma determinada faixa de temperatura, com as forças intermoleculares de Van der Waals as quais são função de vários fatores estruturais, eletrônicos e estéricos. A soma destes fatores determinam a magnitude das forças de Van der Waals

e o comportamento térmico da mesofase.

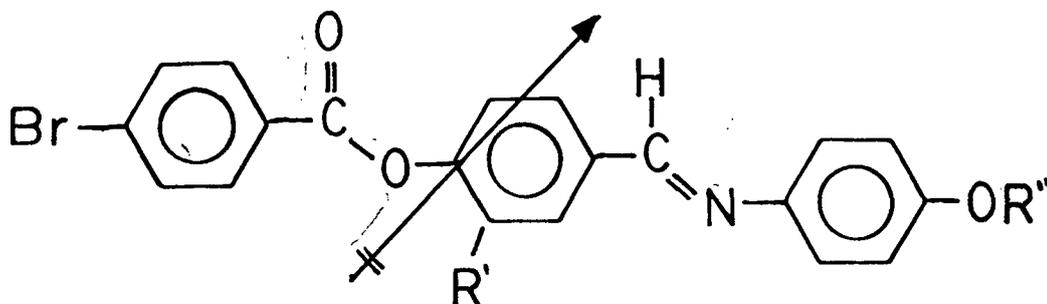
Os dados encontrados revelam uma alta estabilidade térmica das mesofases, na ordem dos grupos terminais $\text{NO}_2 > \text{Br}$, tanto para os compostos não substituídos bem como para os substituídos lateralmente. Por outro lado, observa-se que os derivados não substituídos apresentam uma maior estabilidade térmica. Este comportamento das mesofases, nos dois casos, pode ser explicado pela diferença de polaridade entre os grupos terminais NO_2 (3,98 D) e Br (1,45 D) respectivamente.

A alta estabilidade térmica encontrada para os compostos não substituídos pode ser atribuída as fortes interações conjugativas dos anéis aromáticos com os grupos terminais e formas ressonantes da molécula, o que aumenta as interações laterais de natureza polar, conduzindo a pontos de fusão elevado e temperaturas de transição das mesofases para a fase isotrópica elevada. Assim, para os compostos com grupo terminal NO_2 pode ser escrita uma estrutura canônica, que é fortemente estabilizada e conduz a um aumento de dipolo da molécula no sentido do eixo molecular, o que favorece a formação de mesofase nemática.



Porém, os compostos bromados apresentam uma menor estabilidade nemática. Esta pode ser explicada por ter interações

conjugativas mais fracas do grupo terminal bromo e os anéis aromáticos. Por tanto, as interações laterais serão mais importantes que a polaridade do grupo terminal. Esta situação favorece a formação de uma mesofase esmética e não a formação da mesofase nemática.



Nos compostos com o substituinte lateral metóxi, observou-se uma destabilização da mesofase nemática e esmética tanto para os compostos com grupo terminal NO_2 e Br, embora existam 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 comprimento e largura da molécula, 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. Observa-se este efeito de maneira mais acentuada nos homólogos que contêm grupo terminal bromo, no qual a mesofase esmética desaparece totalmente. Neste caso as forças transversais não são suficientemente fortes para manter a ordem esmética e o substituinte metóxi é o responsável pelo desaparecimento desta.

Os compostos com grupo terminal NO_2 e sem substi

tuinte lateral metóxi, apresentam uma forte tendência a formas texturas homeotrópicas, isto é, as moléculas tendem a alinhar-se perpendicularmente à lâmina e lamínula.

3.3 - MICROSCOPIA ÓPTICA

Através de microscopia óptica foram feitas observações das texturas e das temperaturas de transição dos compostos das séries estudadas. O intervalo de temperatura verificada foi de 104,2 a 250°C para todos os compostos das séries.

O reconhecimento das fases foi através de comparações das texturas exibidas pela amostra, com texturas apresentadas na literatura^{6,16}. Para facilitar o processo de comparação visual da textura, recorreu-se a um dispositivo auxiliar do microscópio, que possibilitou a documentação da fase por microfotografias (Figuras 13, 14 e 15).

TABELA 5 - Temperatura de transição de fase ($^{\circ}\text{C}$) e suas respectivas entalpias (cal/g) da série 4-(4-Bromobenzoiloxi) benziliden-4-n-alcoxianilinas.

n	C	S	N	ΔS	ΔN
4	171,0 (19,25)	204,0 (0,71)	266,0 (0,53)	33,0	62,0
5	165,5 (16,88)	214,4 (0,89)	255,2 (0,70)	48,9	40,8
6	146,1 (15,24)	236,8 (1,44)	243,1 (0,71)	90,7	6,3
7	159,8 (13,98)	221,6 (1,26)	250,0 (0,26)	61,8	28,4

TABELA 6 - Temperatura de transição de fase ($^{\circ}\text{C}$) e suas respectivas entalpias (cal/g) da série 4-(4-Bromobenzoiloxi) -3-metóxibenziliden-4-n-alcoxianilinas.

n	C	N	I	ΔN
4	130,6 (7,84)	149,4 (0,68)		18,8
5	115,0 (17,84)	135,2 (0,75)		20,0
6	108,8 (18,75)	136,6 (0,72)		27,8
7	104,2 (20,49)	130,0 (0,80)		25,8

C = temperatura de fusão

N = Temperatura de transição
nemático-isotrópico

S = temperatura de transição esmético-
nemático

n = número de átomos de carbono da
cadeia alcóxi

TABELA 7 - Temperatura de transição de fase ($^{\circ}\text{C}$) da série 4-(4-Nitrobenzoiloxi)benziliden-4-n-alcoxianilinas.

n	C	.	N	.	I
1	.	143,8 (11,07)	.	decompõe acima de 250°C	
2	.	141,1 (21,97)	.	"	
3	.	141,0 (17,07)	.	"	
4	.	136,0 (15,69)	.	"	
5	.	116,4 (9,59)	.	"	
6	.	121,2 (18,23)	.	"	
7	.	110,8 (21,73)	.	"	
8	.	117,2 (23,32)	.	"	
9	.	107,2 (27,60)	.	"	
10	.	108,2 (27,24)	.	"	

C = temperatura de fusão

N = temperatura de transição nemático-isotrópico

n = número de átomos de carbono da cadeia alcóxi

TABELA 8 - Temperatura de transição de fase ($^{\circ}\text{C}$) da série 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metoxibenziliden-4-alcoxianilinas.

n	C	.	N	.	I	ΔN
1	.	156,8 (16,21)	.	185,2 (0,87)	.	28,4
2	.	141,0 (25,3)	.	198,2 (0,90)	.	57,0
3	.	127,0 (19,86)	.	176,0 (0,92)	.	49,0
4	.	162,4 (20,91)	.	183,2 (1,33)	.	20,8
5	.	132,0 (22,95)	.	161,2 (0,66)	.	29,2
6	.	123,2 (18,61)	.	161,8 (1,03)	.	38,6
7	.	106,2 (17,18)	.	149,6 (1,39)	.	43,3
8	.	119,2 (20,97)	.	147,0 (0,35)	.	27,8
9	.	123,4 (19,72)	.	142,4 (0,40)	.	19,0
10	.	131,0 (20,65)	.	140,0 (1,34)	.	9,0

C = temperatura de fusão

N = temperatura de transição nemático-isotrópico

n = número de átomos de carbono da cadeia alcóxi

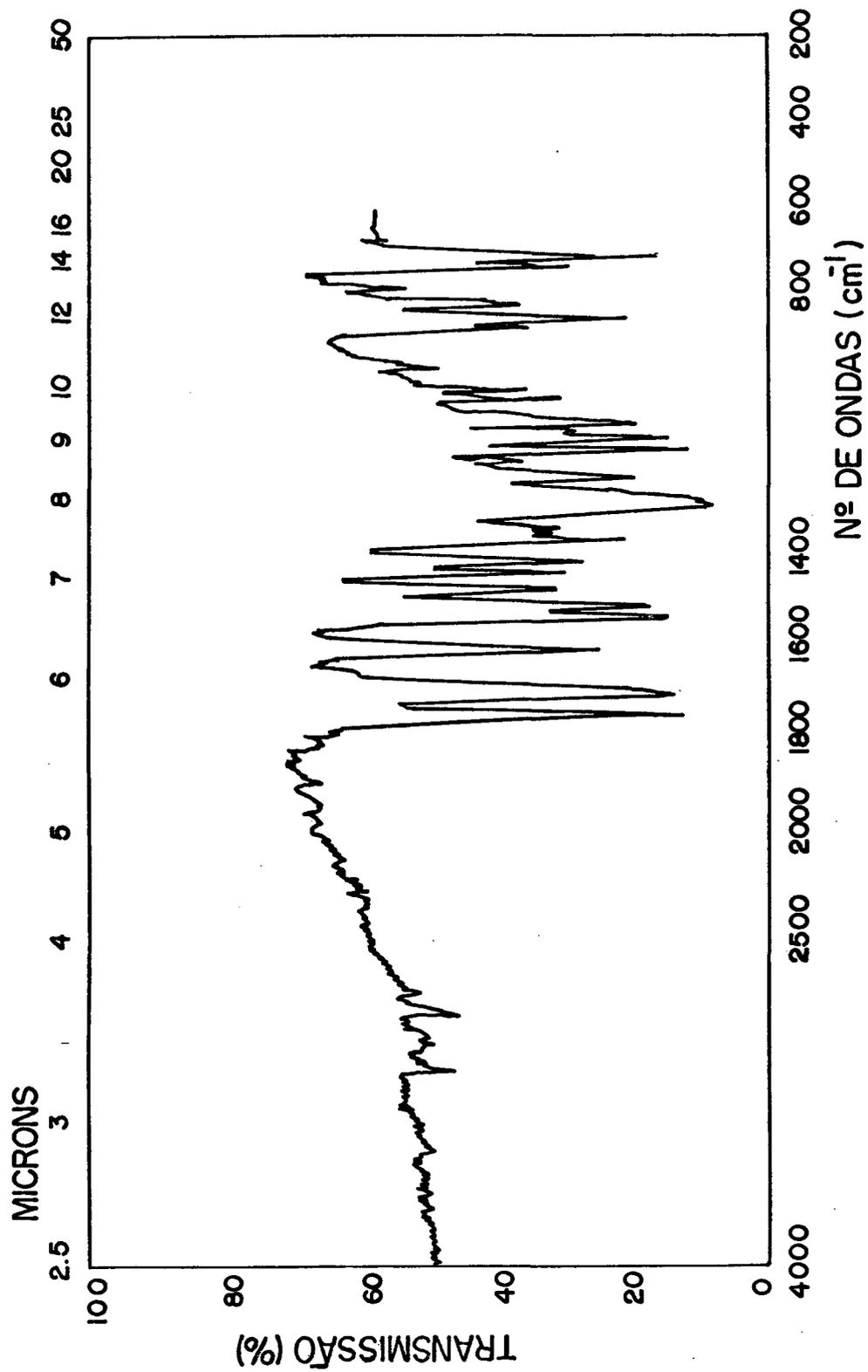


FIGURA 3 - Espectro infravermelho em pastilha de KBr do composto 4-(4-Nitrobenzoiiloxi)-3-metoxi-benzaldeido.

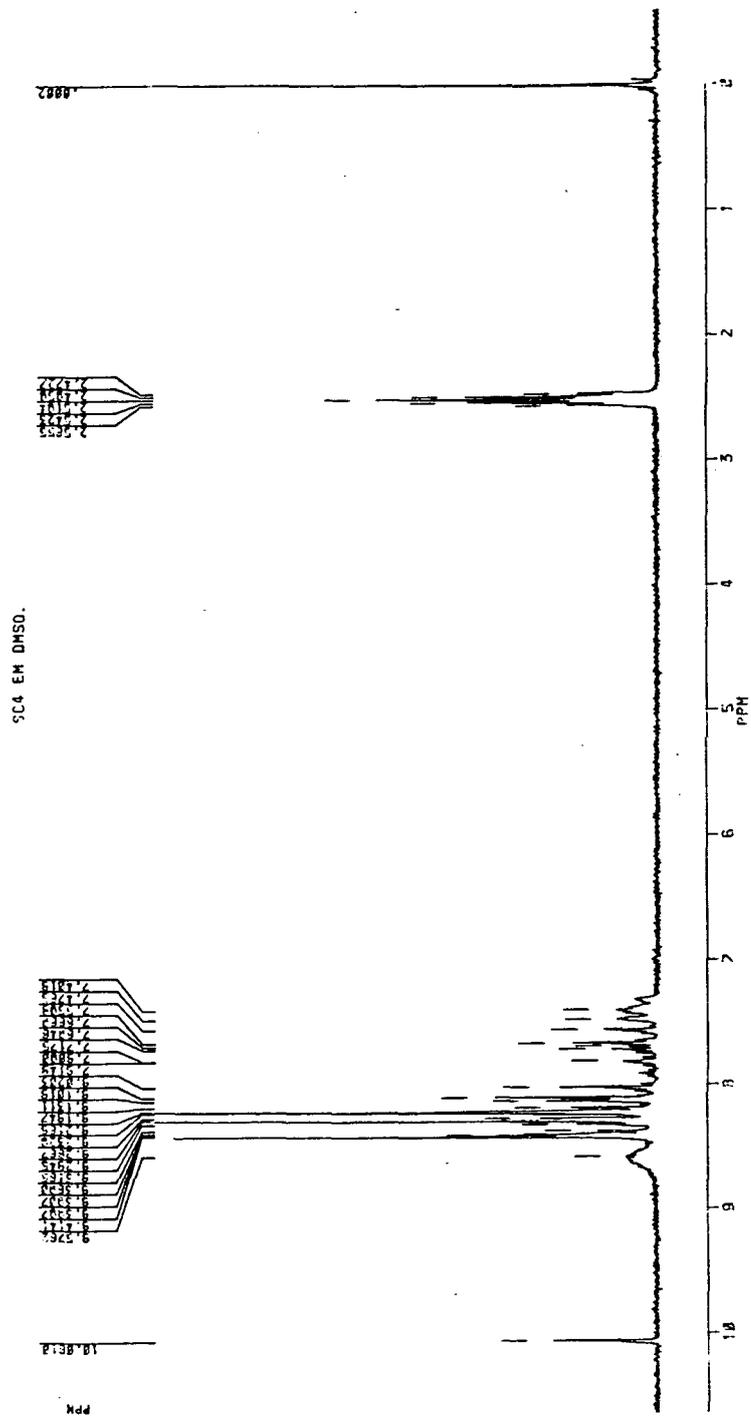
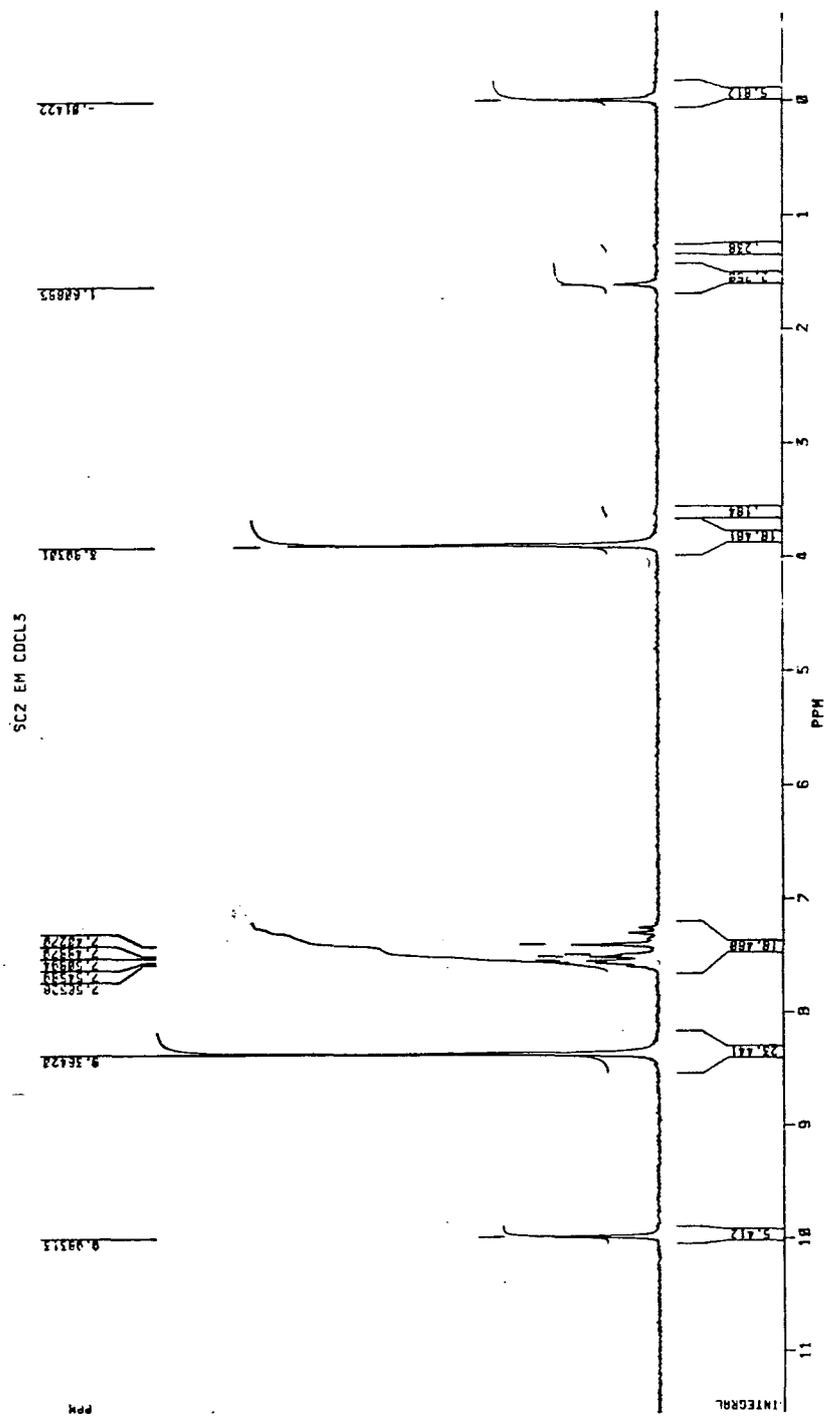


FIGURA 4 - Espectro de ^1H RMN do composto 4-(4-Nitrobenzoiiloxi)benzaldeido.

FIGURA 5 - Espectro de ^1H RMN do composto 4-(4-Nitrobenzoyloxi)-3-metoxibenzenaldeo.

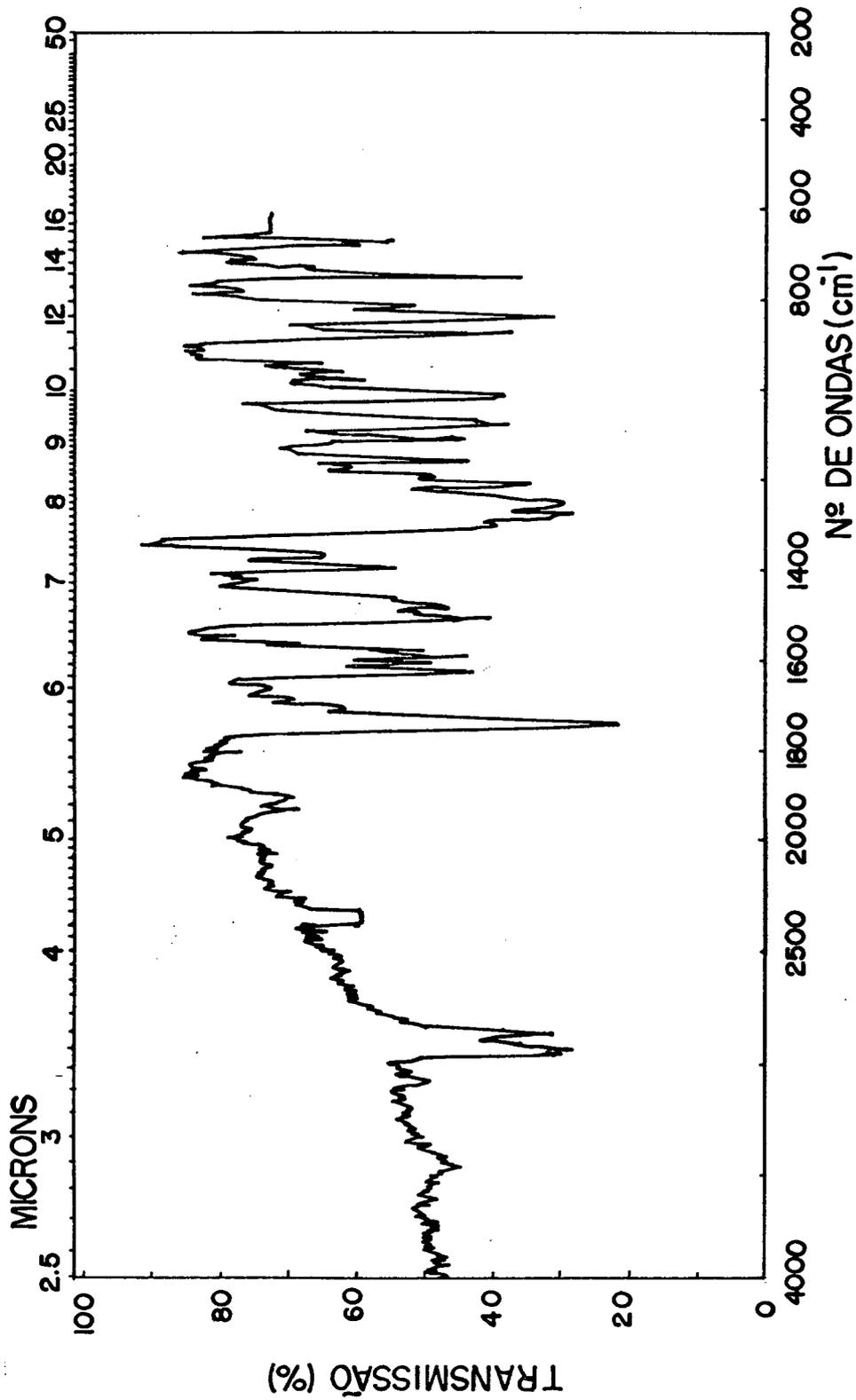


FIGURA 6 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr do composto 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metoxibenziliden-4-pentoxianilina.

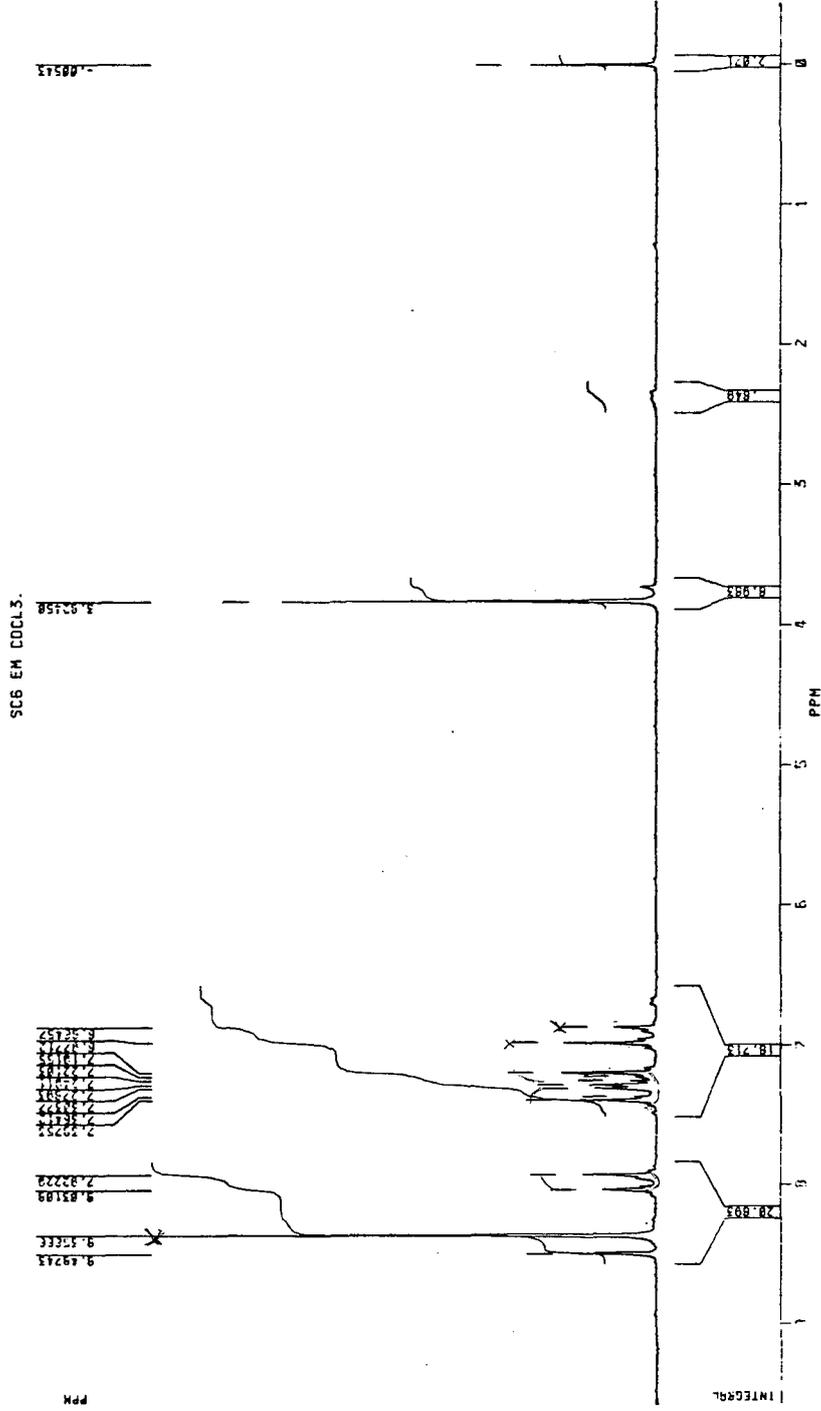


FIGURA 7 - Espectro de ¹H RMN do composto 4--(4-Nitrobenzoiloxi)benziliden-3-metoxianilina.

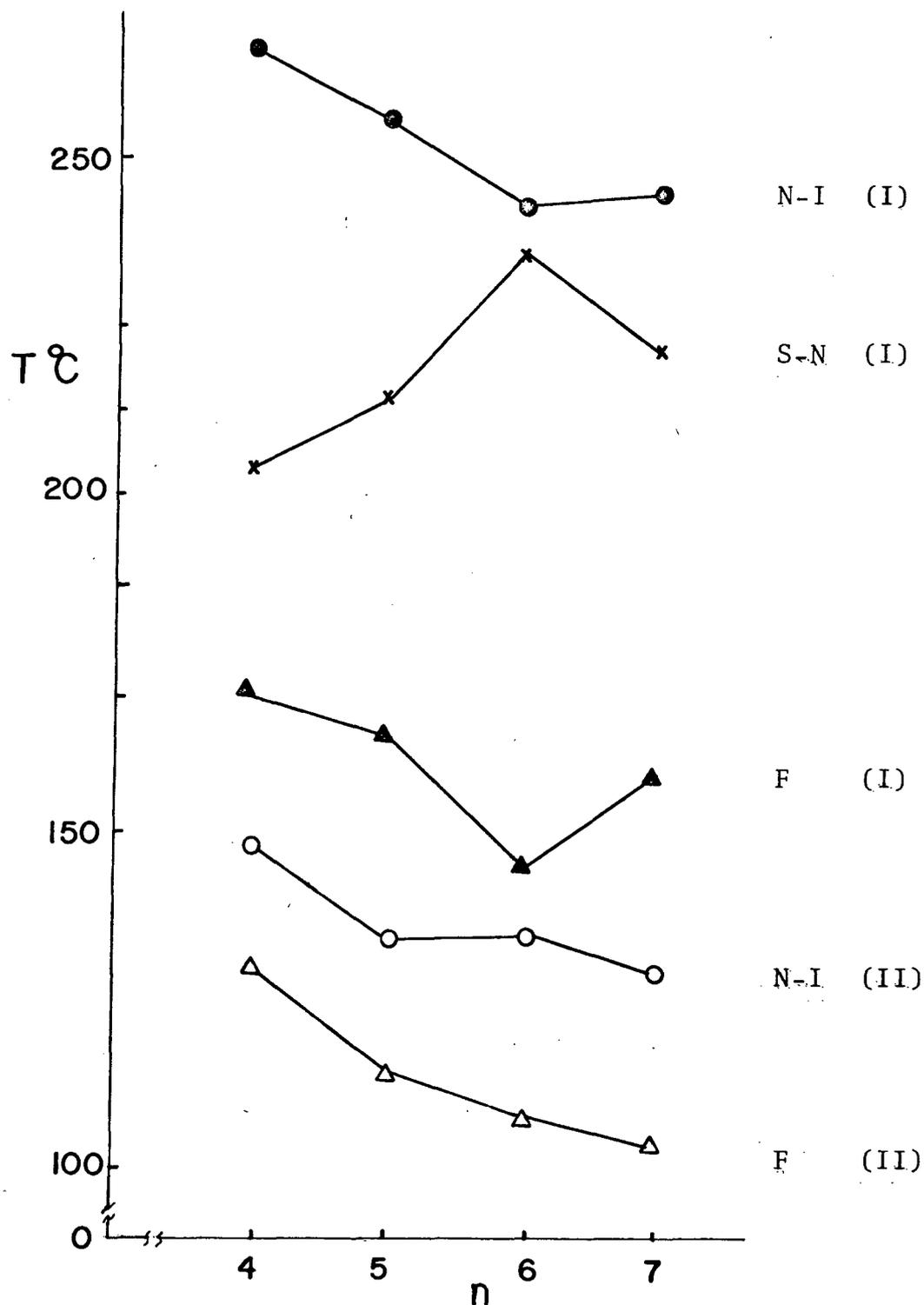


FIGURA 9 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcóxi (n).

II (I) - Série 4-(4-Bromobenzoiloxi)-3-metoxibenziliden-4-alcoxianilinas.

I (II) - Série 4-(4-Bromobenzoiloxi)benziliden-4-alcoxianilinas.

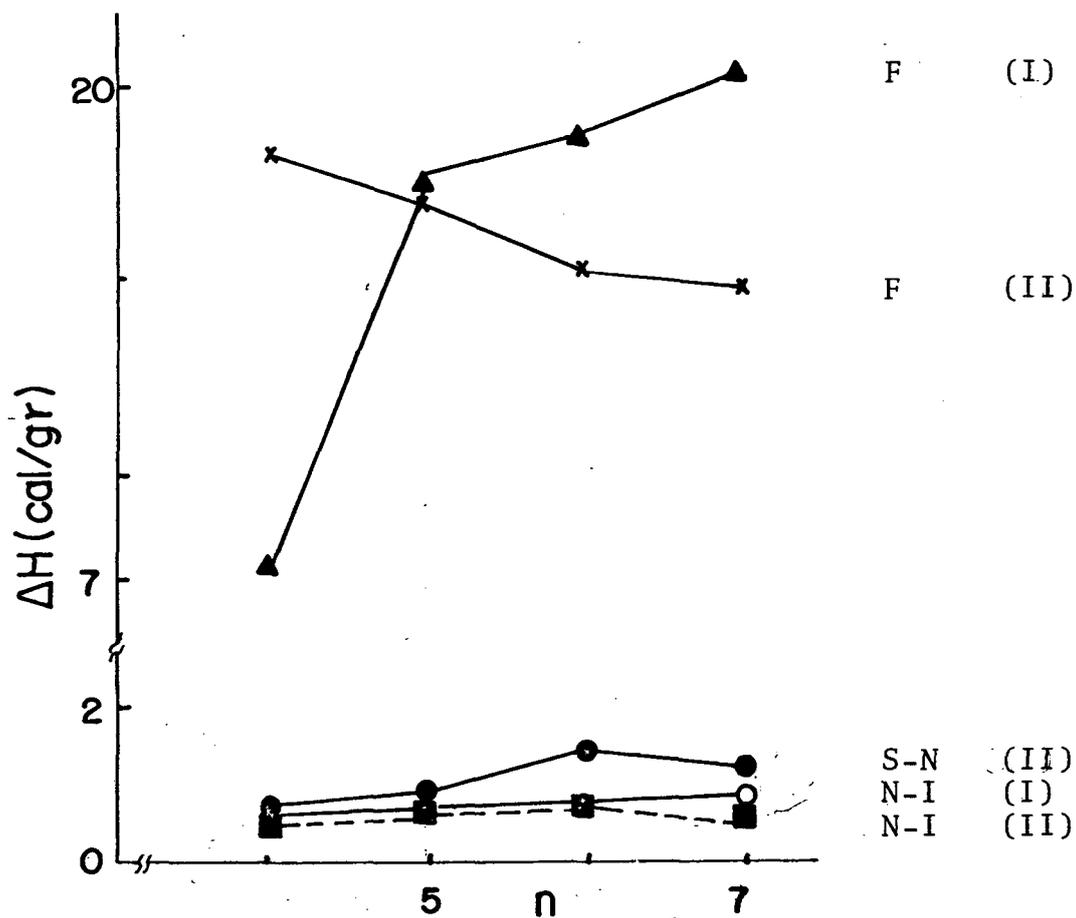


FIGURA 10 - Gráfico das entalpias em função do número de átomos de carbono da cadeia alcóxi (n).

(I) - Série 4-(4-Bromobenzoiloxi)-3-metoxibenziliden-4-alcoxianilinas.

(II) - Série 4-(4-Bromobenzoiloxi)benziliden-4-alcoxianilinas.

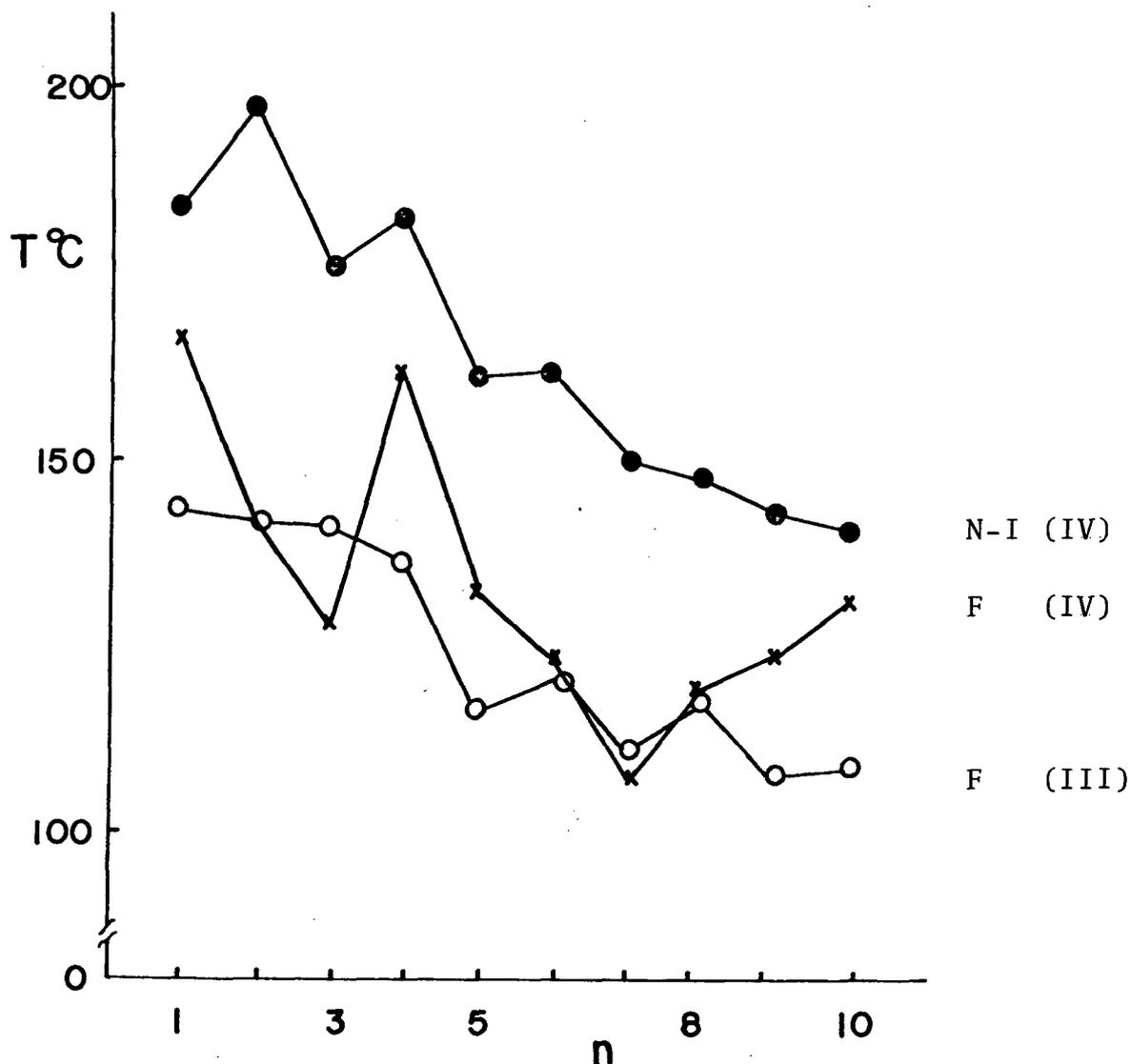


FIGURA 11 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcóxi (n).

(III) - Série 4-(4-Nitrobenzoiloxi)benziliden-4-alcoxianilinas.

(IV) - Série 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metoxibenziliden-4-alcoxianilinas.

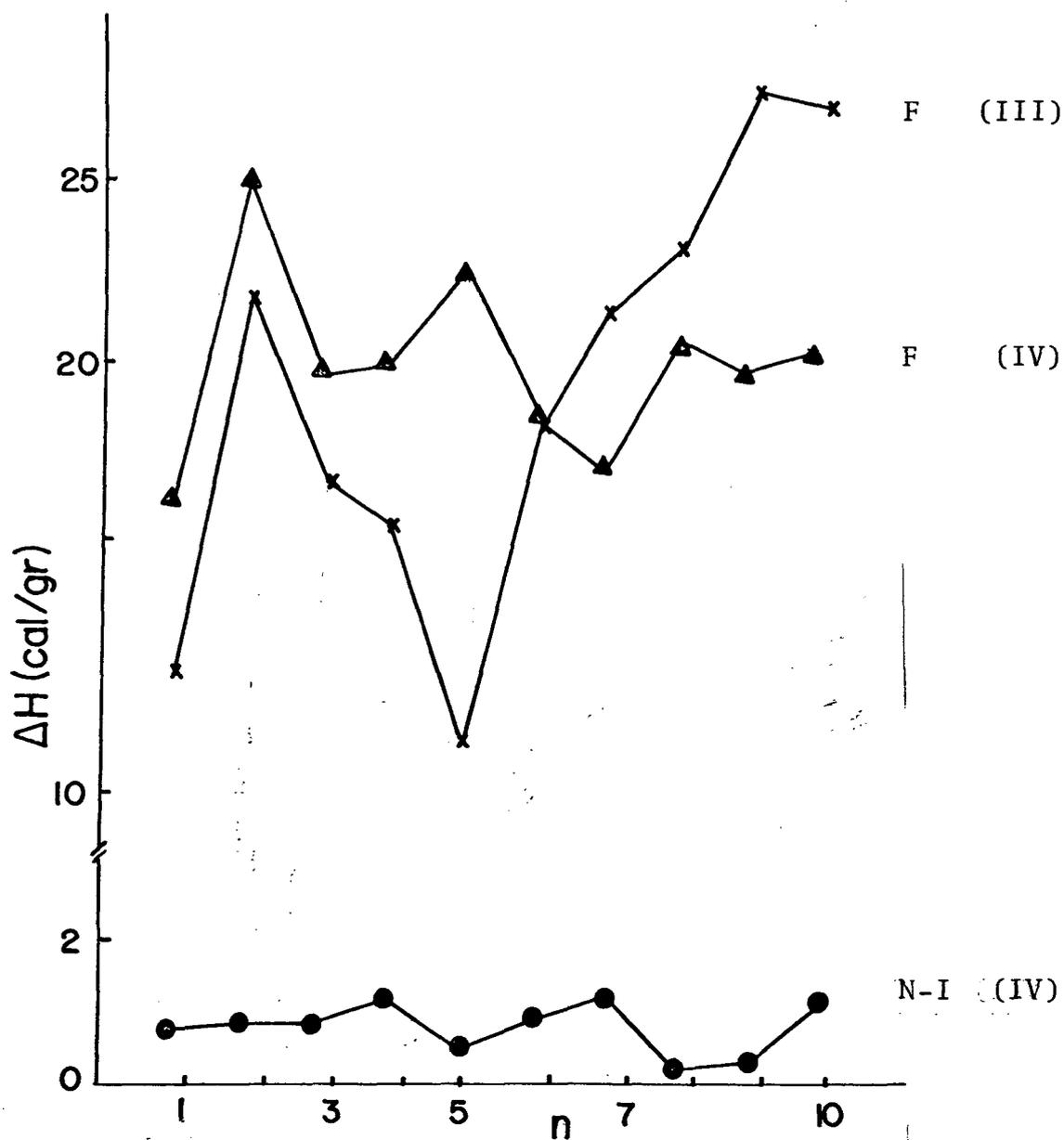


FIGURA 12 - Gráfico das entalpias de transição em função do número de átomos de carbono da cadeia alcóxi (n).

(III) - Série 4-(4-Nitrobenzoiloxi)benziliden-4-alcóxianilinas.

(IV) - Série 4-(4-Nitrobenzoiloxi)-3-metoxibenziliden-4-alcóxianilinas.

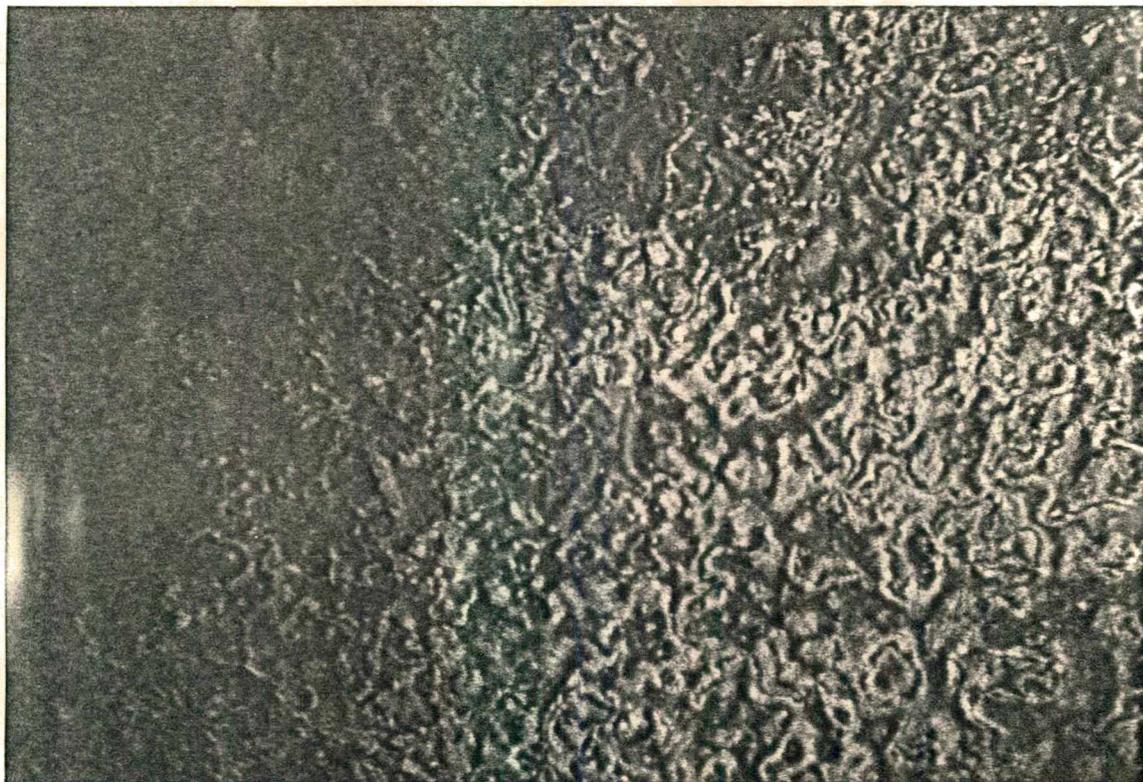


FIGURA 13 - Mesofase nemática "Schilirem" do composto 4-(4-Nitrobenzoiloxi)benziliden-4-alcoxianilina.



FIGURA 14- Mesofase esmética "fan-shaped" do composto 4-(4-Bromobenzoiloxi)benziliden-4-alcoxianilina.

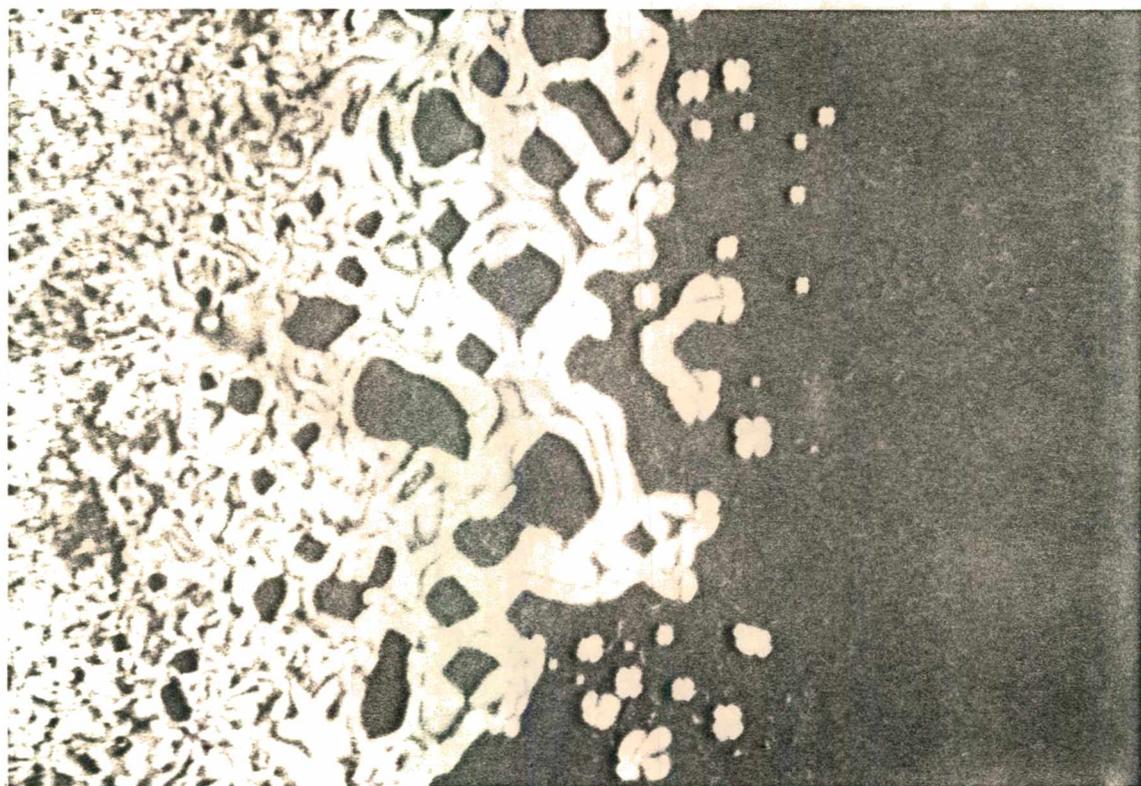


FIGURA 15 - Transição nemático-isotrópico do composto 4-(4-Bromobenzoiloxi)-3-metoxibenziliden-4-alcoxianilina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DEMUS, D., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 165, 45-84, 1988.
2. VORLANDER, D., Kristallinisch-flussige Substanzen., Enke Verlag, Struttgart, 1908.
3. LUCKHURST, G. R. and GRAY, G., The Mol. of Liq. Cryst., Academic Press, 1979.
4. GENNES, P. G., The Phyc. of Liq. Cryst., Oxford University Press, 1974.
5. VERTOGEN, G. and DE JEU, G. H., Termotropic Liquid Crystals Fundamental., Springer-Verlag, Berlin, 1988.
6. DEMUS, D. and RICHTER, L., Textures Liquid Crystals., Verlag Chemie, New Yorkm 1978.
7. LIU CHI-TSIN., Mol. Liq. Cryst., 74, 255-273, 1981.
8. KELKER, H. and HATZ, R., Handbook of Liquid Crystals., Verlag Chemie, Florida, 1980.
9. BROWN, G. and CROOKER, P., Liquid Crystals of Colorful State of Matter., Sepc. Repin C & N, 1983.
10. JEU, W. and LATHOWERS, T., Diel. Const. and Molec. Struct., Var. and Brig Group, 1982.
11. SCKAMANN, H. and DEMUS, D., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21, 239, 1973.
12. VORLANDER, D., Ber., 39, 803, 1906.
13. WEYGAND, C. and GABLER, R., Ber., 71, 2399, 1938.
14. WIEGAND, C. and MERKAL, E., Naturforsch, 3b, 313, 1948.
15. MAUGUIN, C., Bull. Soc. Fr. Min., 34, 71, 1911.
16. CASTELLANO, J., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 165, 384-403, 1988.

17. MORRISON, R. and BOYD, R., Química Orgânica., Fundo Educativo Interamericano, S.A., 1976.
18. ALLINGER, N., Química Orgânica., Guanabara Koogan S.A., 1978.
19. SOLOMONS, T., Química Orgânica., LTC-S.A, RJ., 1983.
20. HENDRICKSON, J. et al., Organic Chemistry., New York, McGraw Hill Book, 1970.
21. FERSHT, A. and JENCKS, W., J. Am. Chem. Soc., 92, 5432-42, 1970.
22. SHIFF, H., Ann. Chem., 131, 118, 1864.
23. NASCIMENTO, M. G., Tese Doutorado em Química., UNICAMP, 1982.
24. PERKIN-ELMER, Catalog, 1978.
25. MORTIMER, C. and McNOUGHTON, J., Differential Scanning Calorimetry., Perkin-Elmer Corporation, 1975.
26. MARZOTTO, D. and DEMUS, D., Calorimetric Investigation of Liquid Crystals., Paramma Suppl., 1, 189, 1975.
27. MODEL DSC-2., Dif. Scan. Cal., Norwalk, Perkin-Elmer Connecticut., 1978.
28. VOGEL, A., Vogel's Practical Organic Chemistry., Bugay, Siffinfolk, 1978.
29. CRISWELL, T. KLAUDERMAN, B. and BATESTY, D., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 22, 211, 1973.
30. VOGEL, A., Química Orgânica., RJ., Ao Livro Técnico, 1971.
31. LAYER, R., Chem. Rev., 63, 489, 1963.
32. SPRING, M., Chem. Rev., 26, 297, 1940.
33. MORO, M., Tese de Mestrado, UFSC, 1988.
34. GRAY, G. and JONES, B., Nature, 167, 83, 1951.