

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

"ESTUDO CALORIMÉTRICO, ÓPTICO E POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X
DE SÉRIES HOMÓLOGAS DO [3,5] DI-p-ALCOXIFENIL ISOXAZOL
E DO [3,5] DI-p-ALCOXIFENIL PIRAZOL"

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

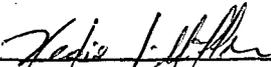
FERNANDO DA CUNHA WAGNER

Florianópolis
Santa Catarina - Brasil
Dezembro- 1990.

"ESTUDO CALORIMÉTRICO, ÓPTICO E POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X
DE SÉRIES HOMÓLOGAS DO [3,5] DI-p-ALCOXIFENIL ISOXAZOL
E DO [3,5] DI-p-ALCOXIFENIL PIRAZOL"

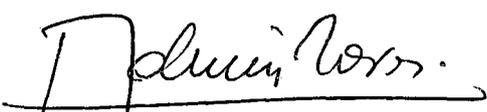
FERNANDO DA CUNHA WAGNER

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



PROF. HÉLIO JOSÉ MULLER, Dr.

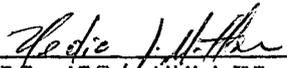
ORIENTADOR



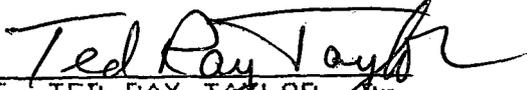
PROF. ADEMIR NEVES, Dr.

COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. HÉLIO JOSÉ MULLER, Dr.



PROF. TED RAY TAYLOR, Dr.



PROF. HUGO GALLARDO OLMEDO, Dr.

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Santa Catarina

Wagner, Fernando da Cunha

"Estudo Calorimétrico, Óptico e por Difração de Raios-X de Séries homólogas do [3,5] Di-p-Alcoxifenil-Pirazol e do [3,5] Di-p-Alcoxifenil-Isoxazol". Florianópolis, 1990.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Curso de Pós-Graduação em Físico-Química.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada
Orientador: Prof.^o Dr. Hédio José Müller

Unitermos: 1. Cristais Líquidos; 2. Cristais Líquidos Termotrópicos; 3. Difração de Raios-X; 4. Calorimetria Diferencial de Varredura; 5. Microscopia Óptica de Polarização.

UFSC / BC - 1990

AGRADECIMENTOS

Ao Prof^o. Dr. Hédio José Müller

Pela orientação dedicada e paciente.

Ao Prof^o. Dr. Abio Valeriano de Andrades Pinto

Pelo brilhante curso de "Física Molecular", ministrado durante a parte acadêmica, cuja didática impecável proporcionou-me ensinamentos extremamente valiosos para a minha formação.

Ao Prof^o. Dr. Ivo Vencato

Pelas proveitosas discussões a respeito da difração de Raios-X.

Para
Tiago, Márcio
Ivanise e Nenê

RESUMO

No presente trabalho foram estudados 6 (seis) compostos pertencentes as séries homólogas do [3,5] Di-p-Alcoxifenil Isoxazol e do [3,5] Di-p-Alcoxifenil Pirazol, sendo que o número n de átomos de carbono das cadeias terminais foi modificado, tornando-se respectivamente igual a 5, 6 e 7, perfazendo um total de 3 (três) compostos em cada uma das séries mencionadas.

Através de observações microscópicas e medidas realizadas com um Calorímetro Diferencial de Varredura foram obtidas as temperaturas de transição, as entalpias e os diferentes tipos de mesofases presentes.

Por intermédio de estudos com difração de raios-X, foi possível obter a espessura das camadas esmélicas e, para dois compostos que apresentavam a mesofase esmélica C, determinar a variação da espessura da camada com a temperatura, através da varredura efetuada com raio-X.

ABSTRACT

In this work the temperatures and enthalpies of transition were studied for 6 (six) compounds belonging to the homologous series of the [3,5] Di-p-Alkoxyphenyl Izoazole and to the [3,5] Di-p-Alkoxyphenyl Pyrazole, where the numbers of carbons atoms in the Terminal Alkoxy chain was 5, 6 and 7 giving 3 (three) compounds in each one of the mentioned series.

By microscopic observations and measures performed with a differential scanning calorimeter, the transition temperatures, the enthalpies and the nature of the mesophases have been determined.

Using X-Ray diffraction, the thickness of the smectic layers was determined and for 2 (two) compounds having a smectic C phase, the variation of the thickness of the layers as a function of temperature was determined.

OBJETIVOS

Com a finalidade de obter-se informações físicas dos Cristais Líquidos Termotrópicos (C.L.T.), foram sintetizados, na Universidad de Concepción (Chile), três compostos da série homóloga do [3,5] Di-p-Alcoxifenil Izoxazol e outros três pertencentes ao [3,5] Di-p-Alcoxifenil Pirazol. As técnicas experimentais utilizadas foram a microscopia ótica de polarização, a calorimetria diferencial de varredura e a difração por raios-X. Por meio delas, procuraram-se identificar corretamente as mesofases de cada um dos compostos estudados, bem como a obtenção de alguns parâmetros físicos relevantes, possíveis de serem obtidos por intermédio das mesmas.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - Conceitos Gerais	01
I.1. Cristais Líquidos	01
I.2. Mesofase Nemática	04
I.3. Mesofase Colestérica	08
I.4. Mesofases Esméticas	11
I.4.(a) Mesofase Esmética A	10
I.4.(b) Mesofase Esmética D	13
I.4.(c) Mesofase Esmética C	14
CAPÍTULO II - Fundamentos Teóricos	18
II.1. Difração de Raios-X em Cristais Líquidos Termotrópicos	18
II.1.(a) Padrões de Difração para os Cristais Líquidos Nemáticos	19
II.1.(b) Padrões de Difração para os Cristais Líquidos Esméticos	25
II.2. Calorimetria	32

CAPÍTULO III - Procedimento Experimental	34
III.1. O Microscópio de Luz Polarizada	34
III.2. O Calorímetro Diferencial de Varredura	35
III.3. O Aparelho de Raios-X	39
CAPÍTULO IV - Discussão dos Resultados	43
CAPÍTULO V - CONCLUSÃO	67
APÊNDICE	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

CAPÍTULO I

CONCEITOS GERAIS

I.1. Cristais Líquidos

O termo Cristal Líquido significa um estado de agregação da matéria, que é intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. A partir da síntese química de alguns compostos orgânicos podem ser obtidos diversos tipos de sólidos cristalinos que não passam diretamente para a fase líquida isotrópica, quando são aquecidos até o ponto de fusão. Aumentando-se a temperatura, o composto orgânico que estava inicialmente no estado sólido, passa por uma ou mais fases fluidas cuja viscosidade pode variar desde a forma pastosa até chegar a um líquido comum como a água. A esses estados intermediários, cujas primeiras observações foram realizada por Reinitzer (1) e Lehmann (2) no final do século passado, foi dado o nome de "estados mesomórficos" por G. Friedel (3), que também qualificou o termo "mesofase" para identificar uma fase característica desse estado.

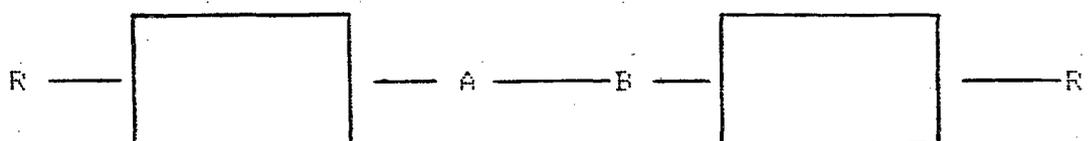
As transições observadas nesses estados intermediários podem ser devidas unicamente a processos térmicos (mesomorfismo "termotrópico") ou então devido a influência de solventes que

são convenientemente adicionados (mesomorfismo "liotrópico"). Assim, classificam-se os cristais líquidos em termotrópicos se apresentaram mesofases quando submetidos a variação de temperatura e liotrópicos quando as mesofases forem devidas principalmente à adição de água ou algum outro solvente adequado, como, por exemplo, água deuterada, álcool, etc.

Uma estrutura constituída por moléculas que possuem uma parte polar (denominada "cabeça polar") e uma cadeia parafínica não-polar (conhecida como "cauda"), é chamada de surfactante e as moléculas constituintes recebem o nome de anfifílicas.

Assim, um cristal líquido liotrópico (C.L.L.) pode ser obtido quando é adicionado um solvente a um surfactante sólido. As diferentes mesofases de cristais líquidos liotrópicos são obtidas ao alterar-se a concentração dos componentes. Da mesma forma, também é possível que apareçam diversas mesofases, em função da temperatura, ao fixar-se a concentração dos componentes do C.L.L..

A estrutura molecular geral para um material cristal líquido termotrópico é da seguinte forma:



onde os retângulos representam um ou mais anéis aromáticos (ou heteroaromáticos e/ou cicloalifáticos), unidos por A—B, denominado grupo conectante. R e R' são conhecidos como grupos terminais, geralmente encontrados ao longo do eixo molecular. Para

haver a formação de uma mesofase existe a contribuição de dois fatores principais: os eletrônicos e os estereoquímicos. Com relação ao primeiro, deve-se considerar a polaridade do vetor momento dipolar (tamanho e direção), a polarizabilidade (anisotropia, número de anéis aromáticos e grau de conjugação) e a orientação (tamanho e simetria do grupo terminal e substituintes no anel aromático).

Nos fatores estereoquímicos devem ser levadas em conta a configuração (relacionada com a linearidade), a conformação (vinculada à rigidez) e a anisotropia geométrica (dada pela razão entre o comprimento e a largura).

Os sistemas mesomórficos liotrópicos também são usualmente sensíveis às variações de temperatura, mas o que realmente os caracteriza é o fato de requererem sempre a participação de um solvente. Do ponto de vista das aplicações dos cristais líquidos, deve ser ressaltada a enorme utilização dos termotrópicos em dispositivos eletro-ópticos ("displays"), sensores de temperatura e pressão, e outros (4). Da mesma forma, os liotrópicos têm grande interesse biológico e desempenham importante papel nos sistemas vivos (5).

As mesofases que caracterizam os cristais líquidos são também chamadas de "mesofases fluidas ordenadas" e comumente são constituídas por moléculas alongadas. Existem também as "mesofases cristalinas desordenadas" que dão origem aos chamados cristais plásticos, usualmente constituídos por moléculas globulares (essencialmente esféricas).

Este trabalho se restringirá ao estudo dos cristais líquidos termotrópicos, doravante abreviados por C.L.T.

Do ponto de vista macroscópico, as características fundamentais do estado mesomórfico são a anisotropia e a fluidez. Numa análise microscópica, contudo, as mesofases caracterizam-se por apresentarem forte anisotropia geométrica.

A existência dos estados mesomórficos sugere que as moléculas desses compostos, geralmente alongadas, encontrem-se ordenadas de alguma forma. Assim, o estado mesomórfico em que uma dada substância é encontrada caracteriza-se pela orientação das moléculas naquela temperatura. Em 1922, Friedel (3) procedeu a classificação das mesofases utilizando esquema baseado fundamentalmente nas considerações de simetria. A partir da orientação molecular, foram reconhecidos por Friedel três estados mesomórficos principais: nemático, colestérico e esmétrico.

I.2. Mesofase Nemática

A mesofase nemática caracteriza-se por possuir, em média, uma ordem orientacional (preferencial) de longo alcance, no sentido do eixo maior da molécula, ou seja, as moléculas tendem a alinhar-se paralelamente umas às outras. Mas, não existe nenhuma ordem translacional (a ordem de longo alcance nas posições dos centros de massa das moléculas é inexistente) e, na situação mais comum em que as moléculas são do tipo alongadas há um alinhamento das mesmas ao longo de uma direção mais privilegiada

que é paralela ao eixo maior das moléculas.

A direcção desta ordem preferencial é indicada por um vetor unitário, \hat{n} , denominado diretor da fase. Ele coincide com a direcção do eixo molecular da orientação preferencial das moléculas (Fig. 1.a).

O diretor \hat{n} descreve o eixo de simetria do nemático e caracteriza a sua orientação local. Além disso, a fase nemática é fluida e, como já mencionamos, não existe correlação de longo alcance entre as posições dos centros de massa das moléculas. No estado de equilíbrio térmico, os cristais líquidos nemáticos, homogêneamente alinhados, comportam-se como cristais uniaxiais únicos do ponto de vista óptico (ou cristalográfico).

A medida quantitativa do grau de orientação (θ) é expressa pelo parâmetro de ordem S:

$$S = 1/2 \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1)$$

onde θ é o ângulo entre o vetor unitário \hat{n} (diretor) e o eixo maior da molécula. A variação de S está compreendida entre Zero (para um líquido isotrópico) e Um (para o caso de um sólido cristalino totalmente ordenado).

A anisotropia exibida pela fase nemática tem sua origem na ordem orientacional molecular. Considerando-se uma molécula nematogênica, em forma de bastão, com o seu comprimento ou eixo longitudinal l muito maior do que sua largura ou semi-eixo transversal r , conforme acha-se representado na Figura 1.b, podemos dizer que a anisotropia orientacional tem origem no fato

de as moléculas dos cristais líquidos nemáticos tenderem a alinhar seu eixo maior paralelamente entre si, definindo assim a direção do diretor \hat{n} .

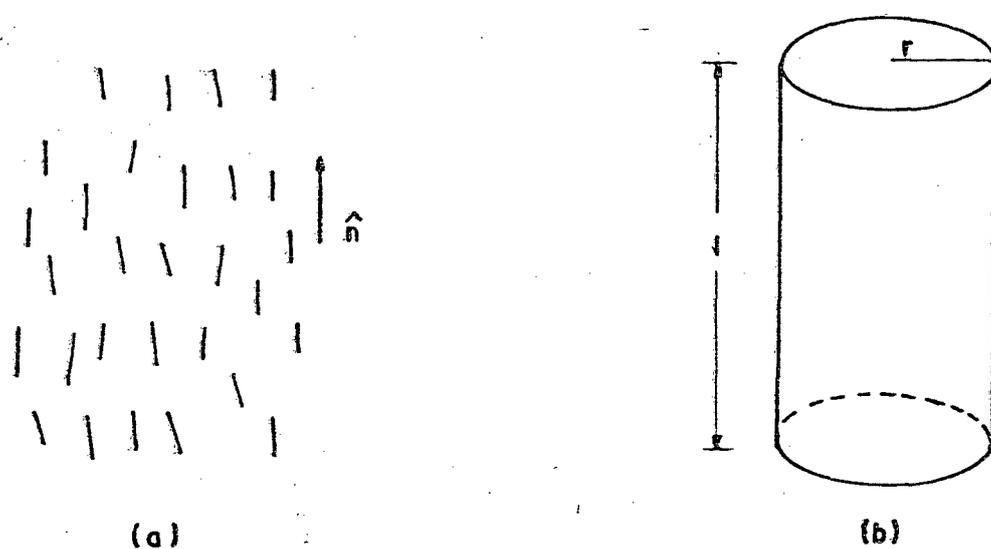


FIGURA 1

- (a) Na mesofase nemática, o diretor \hat{n} aponta na direção do eixo molecular referente à orientação preferencial do sistema constituído pelas moléculas do cristal líquido, isto é, o estado orientacional com maior probabilidade de ocupação.
- (b) Representação geométrica de uma molécula nematogênica típica, com o formato de um bastão semi-rígido, em que o comprimento l é muitas vezes maior do que o raio da base r .

O parâmetro de ordem S , mencionado anteriormente, é fortemente dependente da temperatura na mesofase nemática. Quando θ assume valores igualmente prováveis, estamos na fase de líquido isotrópico, onde $S=0$. O valor de S , na fase nemática diminui com o aumento da temperatura. Do ponto de vista termodinâmico, a transição de fase nemático-isotrópica é de primeira ordem (6).

As texturas que geralmente caracterizam essa mesofase podem ser em fios, "schlieren", mármore e outras (7).

I.3. Mesofase Colestérica

A ordem colestérica, cujos compostos naturais são derivados de ésteres do colesterol, é localmente semelhante à ordem nemática e, pode ser encarada como um caso particular da mesma. Mas, nesse caso ocorre uma variação contínua do diretor através do meio. O arranjo helicoidal das camadas, que as moléculas possuem nesta mesofase, é o responsável pelo poder rotatório e a reflexão seletiva da luz que as mesmas apresentam, ou seja, as mesmas são dotadas de atividade óptica. A distância ao longo do eixo, em torno do qual o diretor está variando, corresponde a uma rotação completa do mesmo e é denominada "passo" do colestérico. Um nemático pode ser encarado como um colestérico de passo infinito. Para "colesterizarmos" uma mesofase nemática (que é opticamente inativa) dopa-se a mesma com um agente quiral (molécula que possui atividade óptica), resultando um cristal

líquido colestérico que é dotado de atividade óptica.

Assim como na fase nemática, a falta de uma ordem translacional de longo alcance é responsável pela fluidez da fase colestérica. Em uma escala maior, o diretor \hat{n} de um colestérico obedece à equação de uma hélice da forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_x = \cos (q_0 z + \varphi) \\ n_y = \sin (q_0 z + \varphi) \\ n_z = 0 \end{array} \right.$$

onde tanto a direção espacial do eixo helicoidal z como o valor do ângulo de fase φ são arbitrários. Desse modo, a estrutura de um cristal líquido colestérico é periódica sendo que o período espacial L é dado por:

$$L = \frac{\pi}{|q_0|}$$

A grandeza q_0 representa o ângulo de torção por unidade de comprimento e o sinal de q_0 serve para diferenciar a helicidade direita ou esquerda e seu módulo é inversamente proporcional ao período espacial. Quando L é comparável aos comprimentos de onda visíveis a periodicidade resulta em um forte espalhamento de Bragg da luz, ocorrendo então o fenômeno da iridescência. Uma representação esquemática de uma estrutura colestérica encontra-se ilustrada na figura 2.

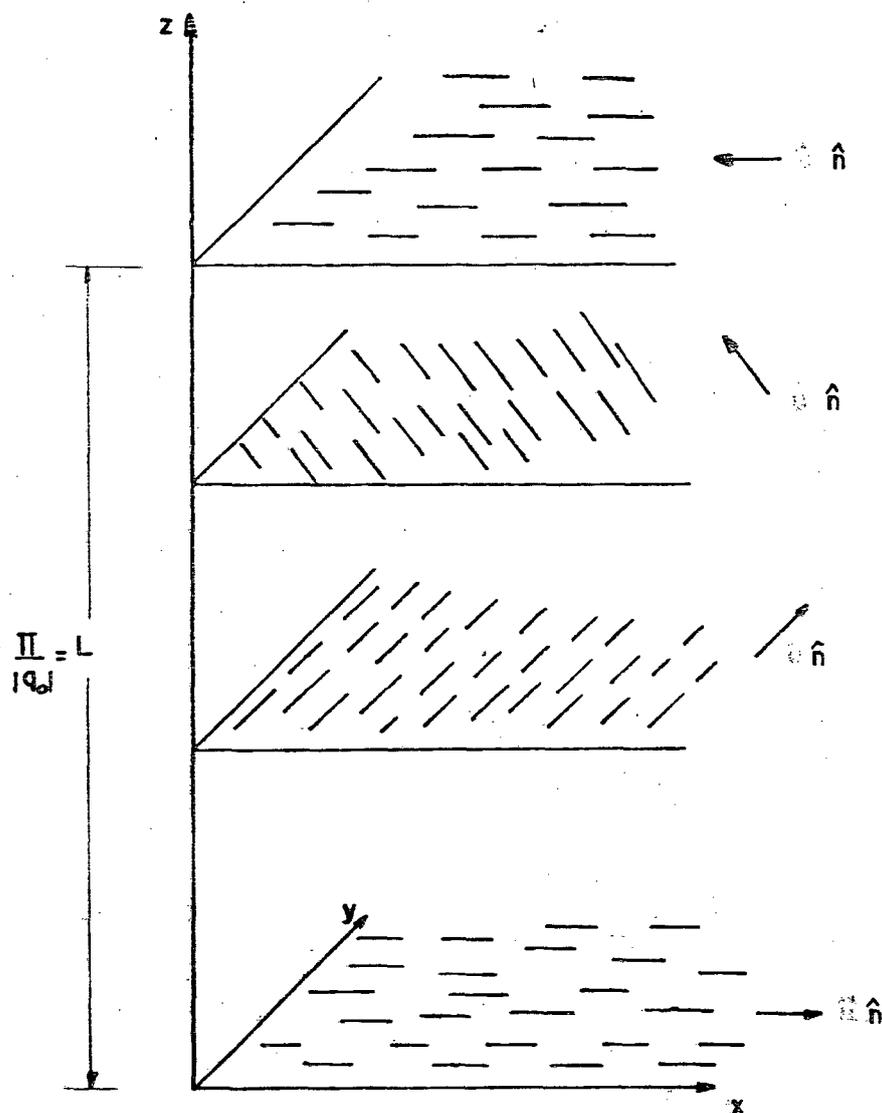


FIGURA 2

MESOFASE COLESTÉRICA, OBSERVANDO-SE A VARIACÃO DA ORIENTAÇÃO ESPACIAL DO DIRETOR \hat{n} .

No caso de um sistema nemático, as moléculas constitutivas são opticamente inativas ou aquirais (isto é, podem ter superpostas as suas imagens especulares) e o sistema é dito não-enantiomórfico. Isto pode também ocorrer no caso de haver uma mistura racêmica, em que a molécula e sua imagem especular existem em quantidades exatamente iguais, e a mesofase será nemática.

Já para os colestéricos, as moléculas constitutivas são opticamente ativas (não podem ter suas imagens especulares superpostas) e o sistema é enantiomórfico.

Desta forma, os colestéricos ocorrem apenas em sistemas não-racêmicos.

Os centros de massa das moléculas não têm ordem de longo alcance, mas possuem orientação molecular paralela a um eixo comum, designado pelo diretor n . Esse vetor gira espacialmente sobre um eixo perpendicular aos planos das camadas colestéricas, formando assim uma estrutura helicoidal.

Com relação à textura, observa-se em muitos colestéricos a focal cônica (simple focal conic), além de outras (7).

1.4. Mesofases Esméticas

As estruturas esméticas, cujo nome deriva-se da palavra sabão, são as que possuem maior grau de ordem e as que ocorrem nas temperaturas mais baixas, antes da mesofase nemática (se a mesma estiver presente) para uma substância polimórfica, isto

é, que apresenta diversas mesofases, desde a fusão até alcançar o estado de líquido isotrópico. Os esméticos estão estruturados em camadas a nível molecular. Além da ordem orientacional, podem possuir ordem posicional em um ou duas dimensões nas camadas que os constituem. Essas camadas são geralmente paralelas e com espessuras variando entre 20 e 35 ângstrons aproximadamente (40).

Atualmente reconhece-se a existência de mais de dez diferentes grupos de esméticos (8), os convencionais: S_A , S_B e S_C e os "modernos": S_D , S_E , S_F , S_G , S_H , e S_I . Mais recentemente, classificaram-se também os esméticos S_J , S_K e S_L .

I.4 (a) - Mesofase Esmética A

A fase A é a menos ordenada de todas as mesofases esméticas e é encontrada nas temperaturas mais altas, no final do intervalo esmético, logo abaixo da fase nemática, quando ela existir. É uma fase opticamente uniaxial e suas moléculas estão arranjadas em camadas, com o eixo molecular perpendicular aos seus planos, na média. No entanto, as moléculas podem movimentar-se livremente dentro dessas camadas, tendo considerável liberdade em seus movimentos de rotação, translação e precessão em torno do eixo maior.

Na mesofase esmética A não há ordem dentro da camada e sua espessura é aproximadamente de tamanho idêntico ao comprimento molecular. As texturas apresentadas pelas mesofases esméticas A podem ser do tipo homeotrópica, "stepped drops", focal

cônica simples, "simple fan shaped", além de outras (7, 40).

A Figura 3 (da página 15) ilustra a disposição molecular na mesofase esmética A.

I.4. (b) - Mesofase Esmética B

A fase esmética B caracteriza-se por apresentar o eixo diretor paralelo à normal ao plano das camadas. O arranjo molecular em seu interior é tal que os "centros de gravidades" das moléculas são ordenados de maneira a constituir uma rede hexagonal. A mesofase esmética B, classificada com uma mesofase estruturada tem suas camadas relativamente bem organizadas, apresentando-se então como um sólido bi-dimensional. Pelo fato de possuir ordem posicional e orientacional ela pode também apresentar correlação entre as camadas, comportando-se então como um sólido tri-dimensional e, nesse caso, usualmente é chamada mesofase esmética B cristalina.

Leadbetter (20, 38) classificou os empacotamentos moleculares nas camadas, através dos padrões de difração de raios-X como sendo do tipo ABA, quando a estrutura era em bi-camadas, ABCA para o caso de tri-camadas e AA quando existia apenas uma camada.

No que diz respeito à textura observada ao microscópio de luz polarizada, uma mesofase esmética B geralmente apresenta-se como mosaica, "stepped drops" e outras (7, 40).

A Figura 4 ilustra um arranjo molecular em uma mesofase esmética B.

I.4. (c) - Mesofase Esmética C

A mesofase esmética C caracteriza-se por acomodar as moléculas de uma forma inclinada em relação à normal ao plano das camadas. Os centros de gravidade das moléculas ocupam posições aleatórias em relação ao plano das camadas. Conforme pode ser observado na Figura 5, o comprimento molecular é ligeiramente maior que a espessura das camadas.

A textura apresentada usualmente nessa mesofase é do tipo focal-cônica, "fan-shaped", "schlieren", e outras (7, 40).

A figura 5 ilustra a disposição das moléculas na mesofase esmética C.

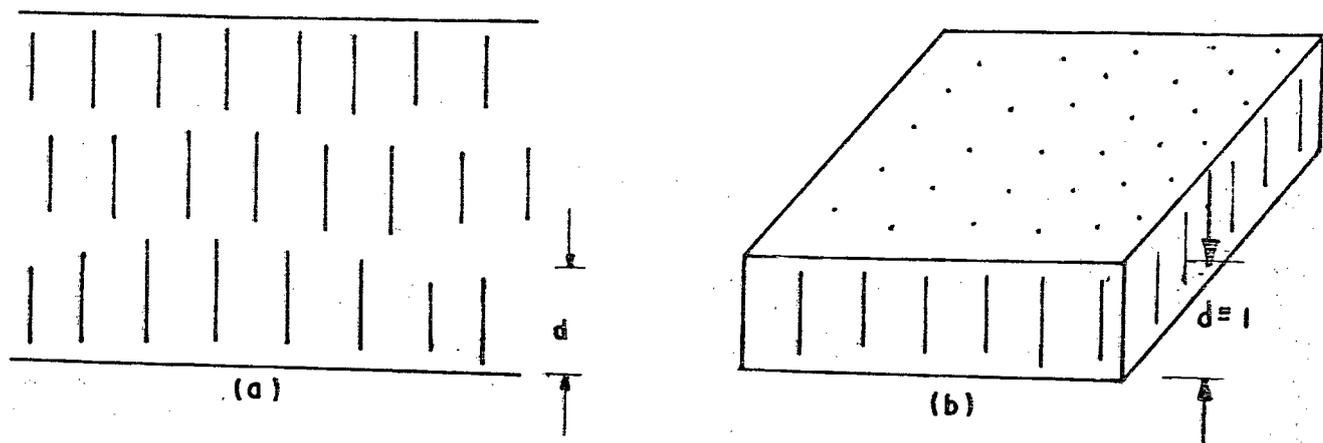
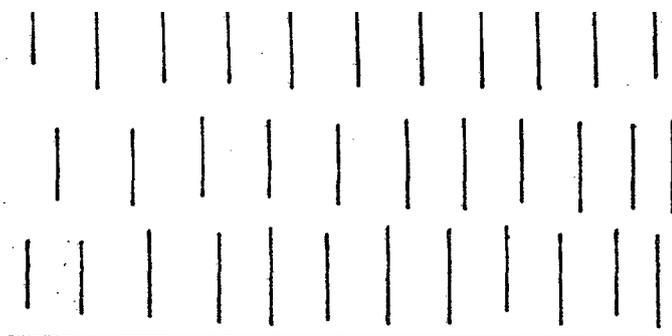
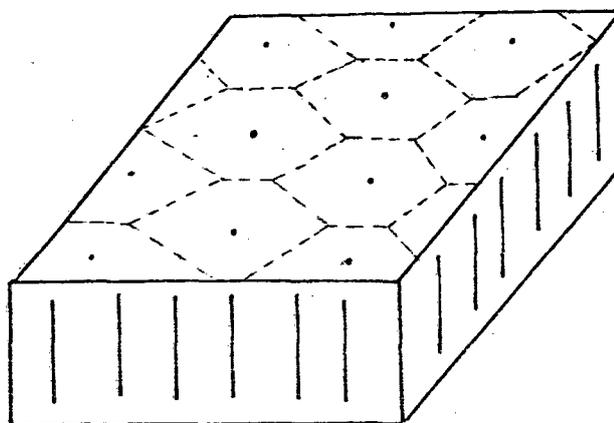


FIGURA 3

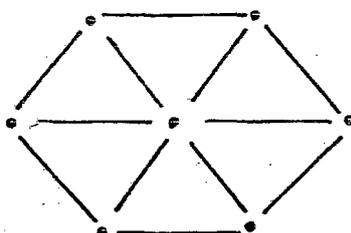
- (a) Arranjo estrutural típico de uma mesofase esmética A, ressaltando-se a espessura d das camadas.
- (b) Visualização tridimensional do arranjo molecular em uma camada esmética A. O comprimento l , de cada molécula, é aproximadamente igual a espessura d . As moléculas orientam-se ortogonalmente aos planos das camadas.



(a)



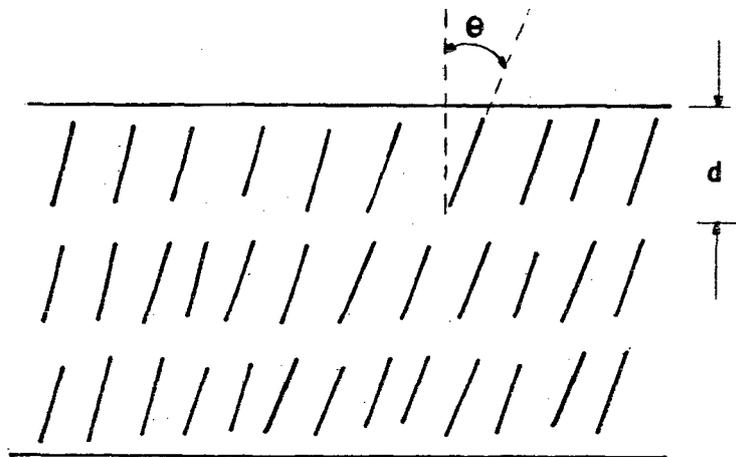
(b)



(c)

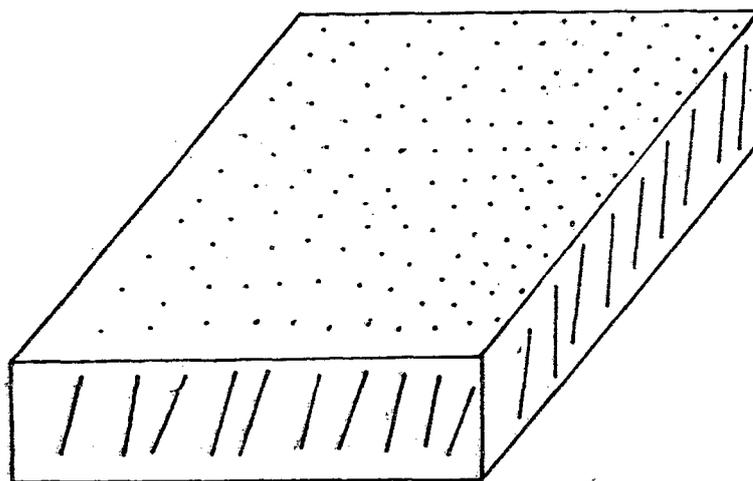
FIGURA 4

- (a) Vista de perfil de um arranjo estrutural típico de uma mesofase esméctica B. As moléculas estão ortogonais, no que diz respeito aos eixos moleculares, aos planos das camadas.
- (b) Visualização espacial do arranjo, em forma de hexágonos regulares, numa camada.
- (c) Disposição hexagonal das moléculas numa "célula básica" (vista de cima).



$$d = l \cos \theta$$

(a)



(b)

FIGURA 5

(a) Arranjo estrutural típico de uma mesofase esméctica C. As moléculas são inclinadas no interior das camadas e a relação entre o comprimento molecular l , e a espessura d , de cada camada, é dada aproximadamente por: $d = l \cos \theta$.

(b) Visualização tri-dimensional do arranjo das moléculas numa mesofase esméctica C. As moléculas, no que se refere aos eixos moleculares, não mantêm uma ortogonalidade em relação aos planos das camadas.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1. Difração de Raios-X em Cristais Líquidos Termotrópicos

Os raios-X, descobertos em 1895 por Roentgen, constituem-se em uma das técnicas utilizadas para a identificação das mesofases e de alguns de seus parâmetros físicos, tais como o comprimento molecular, distância entre as camadas (nas mesofases esméticas), arranjo molecular, e outros. O procedimento adotado consiste em fazer um modelo estrutural baseado no que presume-se obter e, a partir da análise dos difratogramas, verificar a plausibilidade ou não dos modelos estruturais fundamentados nas suposições preliminares.

Convém ressaltar que é impossível ter acesso à estrutura molecular, em si, mas para cada mesofase analisada é exequível verificar que espécie de arranjo molecular produziu a distribuição de intensidade observada no padrão de raios-X observado nos difratogramas (11).

A partir da lei de Bragg:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2)$$

cujos termos tem os seguintes significados:

$n = 1, 2, 3, \dots$ é o chamado número de ordem do padrão de difração.

λ é o comprimento de onda da radiação emitida pela fonte de raios-X.

d é a distância entre os planos moleculares adjacentes.

θ é o ângulo de espalhamento da radiação pelas moléculas componentes da estrutura sob análise.

Utilizando essa lei, onde usualmente fazemos $n = 1$, estudam-se os difratogramas obtidos procurando caracterizar e mensurar os parâmetros físicos de interesse para cada mesofase presente nos compostos submetidos a essa técnica de investigação estrutural molecular.

II.1. (a) - Padrões de Difração para os Cristais Líquidos Nemáticos.

Através da análise por raios-X, acrescida da elaboração de um modelo, é possível distinguir entre um líquido (fase isotrópica), um cristal líquido nemático e um nemático uniformemente orientado.

Para orientar o composto, pode-se aplicar um campo elétrico ou magnético externos bem como fazer o alinhamento com as paredes do tubo capilar em que o mesmo é encapsulado. Deve-se

ressaltar, no entanto, que isso refere-se a uma das técnicas atualmente disponíveis para a obtenção de dados por difração de raios-X. O composto sob a forma de pó é colocado em um tubo capilar de vidro especial, cujas paredes são extremamente finas. A geometria dessa disposição encontra-se ilustrada na Figura 6 (12).

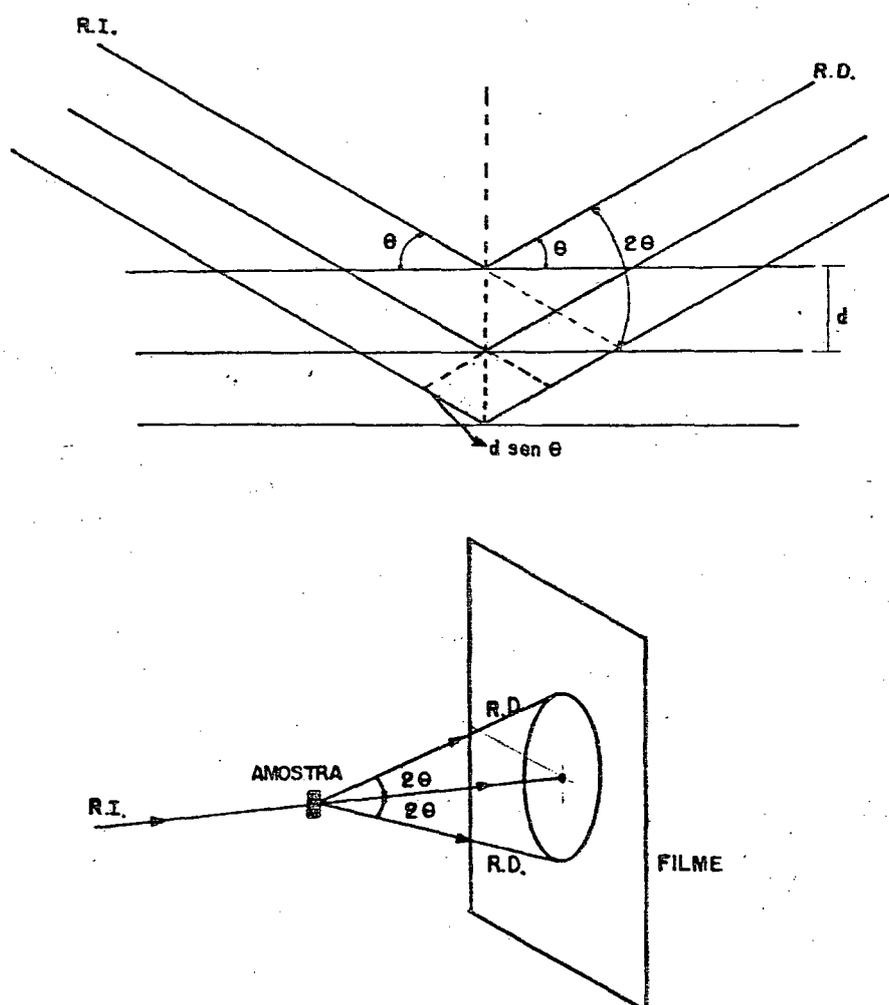


FIGURA 6

GEOMETRIA UTILIZADA NA OBTENÇÃO DE UM DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X

Para uma mesofase nemática não-alinhada, o padrão característico dos raios-X geralmente apresenta um anel interno e outro externo, sendo ambos difusos, como pode-se observar na Figura 7.

Observando uma fase isotrópica, constata-se que ela também apresenta um padrão de raios-X semelhante à nemática não-orientada mas, neste caso, o anel interno é geralmente mais difuso que o da mesofase nemática.

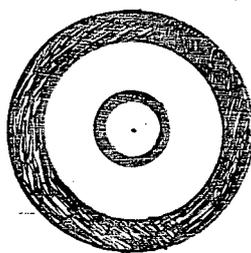


FIGURA 7

PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE UM CRISTAL LÍQUIDO NA MESOFASE NEMÁTICA,
NÃO ORIENTADO.

Assim, a melhor maneira de distinguir entre essas mesofases é através do alinhamento da amostra pelas técnicas mencionadas anteriormente.

Quando analisamos a chapa obtida de um raio-X, de cristal líquido já alinhado, é usual procedermos da seguinte maneira: o centro do difratograma possui um ponto que é correspondente a incidência do "beam stop" (feixe incidente oriundo da fonte, e que não é difratado), a partir desse ponto, traçamos dois segmentos mutuamente ortogonais, entre si e ao próprio feixe incidente. Observando-se o difratograma, tal como acha-se ilustrado na figura 8, obtemos o "plano equatorial" passando pelo centro dos reflexos externos mais intensos e o "plano meridional", como sendo aquele que passa pelo centro dos reflexos internos de maior intensidade.

O padrão de difração de um nemático alinhado apresenta-se, usualmente, com o anel externo dividido em duas meias-luas, enquanto o anel interno não se fecha em um círculo concêntrico apresentando igualmente uma subdivisão em meias-luas. Já a fase isotrópica apresentará os anéis externo e interno concêntricos e difusos, sem a existência de meias-luas nos semi-eixos equatorial ou meridional. Um difratograma típico de uma mesofase nemática orientada encontra-se ilustrado na Figura 8.

Devido ao fato do parâmetro de ordem S ser menor do que 1 (um), observa-se o arqueamento dos máximos equatoriais, observados nos difratogramas, o que significa que as moléculas consideradas como tendo um formato de bastão semi-rígido, tendem a adquirir uma inclinação no seu estrito paralelismo. Se, ao

contrário, estivéssemos observando o padrão de um sólido cristalino ($S=1$), teríamos a presença de círculos concêntricos no difratograma oriundo de uma amostra do pó originário do cristal. Esses desvios da posição paralela, em anéis inteiros, também é responsável por um arqueamento nos referidos máximos que é acompanhado de um desdobramento correspondente (11).

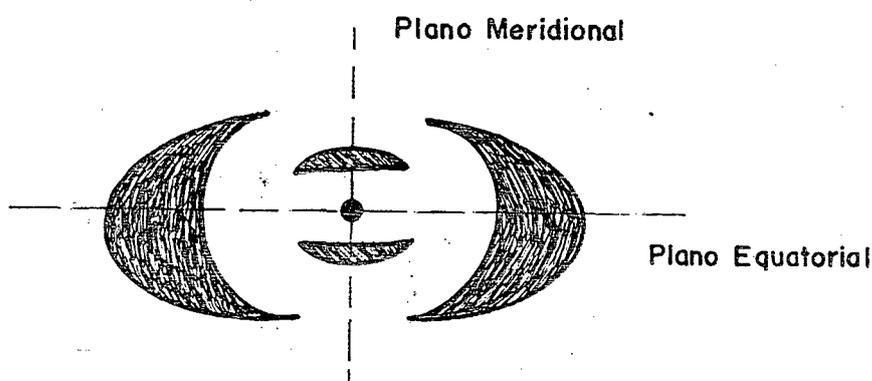


FIGURA 8

PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE UM NEMÁTICO ALINHADO, MOSTRANDO-SE OS PLANOS MERIDIONAL E EQUATORIAL DO DIFRATOGRAMA

Os arqueamentos do plano equatorial servem para determinar a separação intermolecular média. No último caso, segundo alguns autores (11, 12, 14, 15, 16, 18), não é conveniente utilizar a lei de Bragg para esse propósito, uma vez que a mesma é baseada na difração por planos paralelos, em vez de cilindros paralelos.

Quando o nemático é alinhado, as meias-luas que aparecem na seção equatorial (meias-luas externas) podem dar informações sobre a "distância média intra-molecular aproximada", ou seja, de quanto estão distanciados os centros de gravidade eletrônicos das moléculas constituintes. Da mesma forma, as meias-luas que aparecem na seção meridional (meias-luas internas) estão, de alguma forma, relacionadas com o comprimento molecular médio l .

Assim, pela difração de raios-X, no que diz respeito à mesofase nemática, pode-se resumidamente afirmar que:

- a) Inexiste correlação de longo alcance na posição dos centros de gravidade eletrônicos das moléculas;
- b) Os anéis externos podem fornecer informações a respeito da separação média molecular;
- c) Os anéis internos estão, de alguma forma, relacionados com o comprimento experimental e das moléculas do nemático.

Alguns autores (13) propuzeram alterações na forma de escrever a Lei de Bragg, o que vem confirmar a inexistência de equações perfeitamente adequadas para o cálculo da distância intra-molecular. As medidas, geralmente, estão acompanhadas de um erro experimental relativamente grande, o que consubstancia essa

última afirmação (17, 18, 19, 20).

II.1.(b) - Padrões de Difração para os Cristais Líquidos Esméticos

Nas chamadas fases esméticas estruturadas (S_B , S_E , S_G , S_F , S_I , S_H e S_{II}), onde a ordem de longo alcance é menor que na fase cristalina, quando a amostra não está orientada, em geral, aparecem com nitidez os anéis externos e um ou mais anéis internos quando não há um alinhamento uniforme. De outro lado, nas mesofases esméticas não estruturadas (S_A e S_C) encontram-se pelo menos dois anéis: um interno, geralmente nítido e um externo, usualmente difuso.

Para as mesofases esméticas, os anéis internos correspondem às reflexões de Bragg, no espaço recíproco, com uma margem de erro no dimensionamento da espessura das camadas da ordem de 5 (cinco) por cento quando é utilizada a própria fórmula de Bragg.

Quando há um composto na mesofase esmética A não-orientada, e o feixe de raios-X incidir paralelamente aos planos das camadas, são observadas duas reflexões distintas correspondentes a: (1^o) um anel interno, ao longo do plano meridional nítido e (2^o) um anel externo difuso, usualmente um pouco mais largo na direção equatorial. As moléculas possuem considerável liberdade de orientação, permanecendo o diretor, em média, perpendicular às camadas. A Figura 9. (a) ilustra um padrão deste

tipo.

Diele, Brand e Sackmen (21, 22) descrevem os difratogramas de raios-X obtidos para os esméticos S_A , S_B , e S_C , não-alinhados da seguinte maneira:

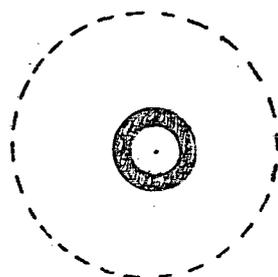
- 1) Há um (ou mais) anel interno bem definido, sendo que para a linha $Cu K_{\alpha}$ a reflexão de 1ª ordem ocorre com θ valendo aproximadamente 2 graus;
- 2) Existe um anel externo, com θ valendo aproximadamente 10 graus, que é nítido para o esmético B, mas difuso no caso dos esméticos A e C.

O anel externo é utilizado para calcular a separação inter-molecular (lado a lado). A falta de nitidez observada nos difratogramas correspondentes às fases esméticas A e C é principalmente devida à existência de uma relativa desordem e a um não-paralelismo das moléculas no interior das camadas. Conforme mencionado anteriormente, a mesofase esmética C caracteriza-se pela inclinação do diretor em relação a um eixo perpendicular ao plano das camadas.

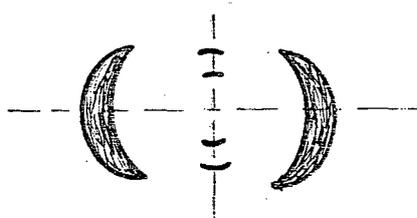
O anel (ou anéis) interno é utilizado para estimar-se a espessura efetiva das camadas, que pode ser comparada com os comprimentos moleculares calculados a partir dos modelos previstos.

No caso de um esmético A orientado, com o feixe de raios-X incidente paralelamente aos planos das camadas, as reflexões internas mostram-se crescentes na direção meridional. Isto corresponde ao espaçamento, d , das camadas esméticas A e, relacionado também com o comprimento das moléculas, ressaltando-

se que o comprimento calculado l é sempre maior que a espessura d das camadas. O anel externo, por seu turno, geralmente difuso, torna-se crescente na direção do eixo equatorial, conforme achase ilustrado na figura 9 (b), da página seguinte.



(a)



(b)

FIGURA 9

(a) Padrão de difração de raios-X, de um cristal líquido na mesofase esmética A, não-orientado. Usualmente o anel externo apresenta-se difuso, enquanto existe nitidez na observação do anel interno.

(b) Esmético A orientado. Observa-se que o anel externo, que era difuso quando não-orientado, torna-se mais nítido e crescente na direção do eixo equatorial, enquanto que as reflexões internas mostram-se crescentes na direção meridional.

Os anéis internos são devidos ao espalhamento intermolecular que permite o cálculo aproximado da espessura das camadas moleculares, conforme já mencionado. O anel externo, por seu lado, igualmente provém do espalhamento intermolecular, devido à distribuição eletrônica e diretamente relacionado com as separações e inclinações relativas das moléculas nas camadas.

Nos compostos estudados por Diele e seus colaboradores (21, 22), as reflexões internas nas camadas esmélicas foram encontradas, naqueles casos, com ângulos de Bragg entre 1 e 2 graus, enquanto as reflexões externas situavam-se em torno de 11 graus.

Resumindo, uma mesofase esmélica A, quando orientada, caracteriza-se por ter suas moléculas ortogonais às camadas, sem ordem posicional e sem qualquer correlação entre os planos e também, por ser uniaxial positiva do ponto de vista óptico. Por outro lado, a sua orientação devido a ação das paredes do porta-amostra ou também, causada pela aplicação de um campo magnético ou elétrico externo, implica numa maior ordenação das moléculas e as camadas passam a ser paralelas e regularmente espaçadas.

A fase esmélica C (23), por outro lado, caracteriza-se por possuir as moléculas inclinadas dentro das camadas, formando um ângulo θ entre o eixo perpendicular aos planos e o eixo maior das moléculas. A mesofase esmélica C é opticamente bi-axial, não possuindo ordem posicional de longo alcance e também sem ordem posicional nas camadas. O difratograma de raios-X correspondente a esta mesofase apresenta usualmente o anel externo difuso e uma inclinação em relação aos semi-eixos meridional e equatorial. A

espessura da camada "d" é menor que o eixo molecular e a inclinação das moléculas é, em muitos casos, da ordem de, aproximadamente, 30 graus em relação a um eixo perpendicular ao plano das mesmas (11, 14, 15, 16, 18).

Para um esmético C não-orientado observa-se um anel externo difuso e um anel interno nítido, enquanto que a orientação da amostra implica no desaparecimento parcial do anel externo e o surgimento de crescentes deslocados do eixo equatorial, conforme pode se observar na Figura 10.

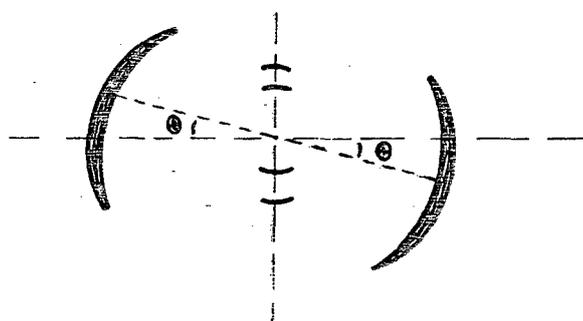


FIGURA 10

Padrão de difração de raios-X de uma mesofase esméctica C orientada.

As moléculas, no interior da camada, estão inclinadas de um ângulo θ , em relação a uma direção ortogonal ao plano das camadas.

II.2. Calorimetria

Em comparação com a enorme quantidade de informações fornecidas pelas medidas termodinâmicas dos sólidos e líquidos, o número de trabalhos a respeito das propriedades termodinâmicas dos cristais líquidos ainda é relativamente pequeno.

A anisotropia das propriedades físicas das mesofases é uma manifestação da ordem orientacional de longo alcance. Quando do resfriamento da fase isotrópica para as mesofases, as mudanças nos calores latentes e na entropia são, em geral, muito pequenos comparados com a transição final da fase cristal líquido para cristal (24).

Tais variações, por serem pequenas, são difíceis de ser medidas com precisão e é relativamente comum o fato de encontrarmos uma larga discordância na determinação dos valores exatos para as quantidades termodinâmicas medidas.

Problemas adicionais aparecem também devido a dificuldades de pureza dos compostos, bem como à sua decomposição nas temperaturas mais elevadas, requeridas em muitas transições das mesofases (25). Boa parte dos estudos termodinâmicos estiveram focalizados nos compostos nemáticos e colestéricos de algumas séries homólogas. Há algum tempo é conhecida a existência de uma progressiva alternância nas temperaturas de clareamento⁽¹⁾ das

1 - Ao final do século passado, o botânico austríaco F. Reinitzer, trabalhando com o benzoato de colessterila, em uma carta para Otto Lehmann, relatou: "A substância exibe dois pontos de fusão, sendo que somente um já pode identificá-la. Após o primeiro ponto de fusão em 145,5°C, ele se apresenta leitoso e fluido e, em 178,5°C, virá a ser completamente claro (1,2). Devido a esse comportamento do composto na transição para a fase isotrópica, nesse ponto, encontra-se a chamada TEMPERATURA DE CLAREAMENTO.

séries homólogas de compostos nemáticos com o crescimento da cadeia lateral (26).

No caso dos compostos mencionados, esta alternância regular também ocorre nos calores latentes e entropias, quando da transição das mesofases para líquido isotrópico. Esse fato, entretanto, não é observado quando da passagem da fase cristalina para a mesofase (26, 32, 33).

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1. O Microscópio de Luz Polarizada

O objetivo dos estudos ópticos é a análise das texturas e a determinação das temperaturas de transição dos compostos estudados. Para tal, utilizou-se um microscópio de luz polarizada da marca Leitz-Ortholux com acessórios para fotografia, acoplado a um forno Mettler FP-5 de estágio quente.

Com esse equipamento, procura-se identificar os defeitos estruturais característicos de cada mesofase. Quando há mudança de fase, as moléculas variam a sua ordenação em decorrência da perda ou do ganho de energia. Fornecendo-se energia térmica a uma substância, esta terá sua ordem molecular modificada de um estágio mais organizado para outro mais desordenado, conforme a Segunda Lei da termodinâmica.

Entretanto, essas alterações estruturais, caracterizadas por variações na textura, são de dimensões suficientes para ser observadas através do microscópio de polarização (28).

Está técnica, no entanto, não é a única nem a mais precisa atualmente disponível. Por isso, tornam-se necessárias

as investigações complementares através da análise térmica (realizada com o Calorímetro Diferencial de Varredura), a difração por raios-X e os estudos de miscibilidade (11, 29, 31, 40). Mas, na classificação das mesofases a observação microscópica é indispensável e, por isso, largamente utilizada como um dos recursos experimentais disponíveis e eficientes para a correta identificação das diversas mesofases e, principalmente, na classificação das texturas (7, 40).

III.2. O Calorímetro Diferencial de Varredura

As medidas das temperaturas e dos calores de transição (entalpias) para os compostos estudados, foram efetuadas através de um **Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)** da marca Perkin-Elmer, DSC-2 (29).

Este equipamento foi especialmente projetado para realizar medidas no intervalo compreendido entre 35°C e 700°C. A amostra contendo o cristal líquido é colocada em uma cápsula de alumínio de dimensões apropriadas e hermeticamente fechada. A massa é determinada através das medidas realizadas em uma balança da marca Mettler H-51, com precisão de $\pm 0,05$ mg. Em seguida, coloca-se a amostra em um forno (interno ao DSC-2), ao lado de outra cápsula idêntica porém vazia, que serve como referência. As duas "panelas" são aquecidas independentemente mas de maneira que suas temperatura permaneçam iguais. Assim, quando existir uma transição de fase, rompe-se o equilíbrio térmico e,

através do registrador, é assinalada a diferença de potência necessária para manter a temperatura na amostra. São obtidos, então, os termogramas cujos picos servem para determinar as temperaturas e os calores de transição.

Durante as medidas, utilizou-se a velocidade de aquecimento igual a 10°C por minuto, na determinação das temperaturas de transição e $2,5^{\circ}\text{C}$ por minuto, para o cálculo das entalpias. A menor velocidade no segundo caso é justificada porque torna-se necessário determinar a área da curva compreendida sob o pico. Esta operação é realizada diretamente no termograma, usando-se um planímetro marca Koizumi (modelo KP.27).

A figura 11 ilustra um termograma típico obtido e o procedimento gráfico para determinar a temperatura de transição.

Calibração do Calorímetro Diferencial de Varredura

A calibração do aparelho foi realizada usando-se uma amostra padronizada de índio a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto cujos valores tabelados são respectivamente iguais a $156,6^{\circ}\text{C}$ para a temperatura de fusão e $6,79$ cal/g para a entalpia no mesmo ponto. A massa do metal pesou $4,34$ mg.

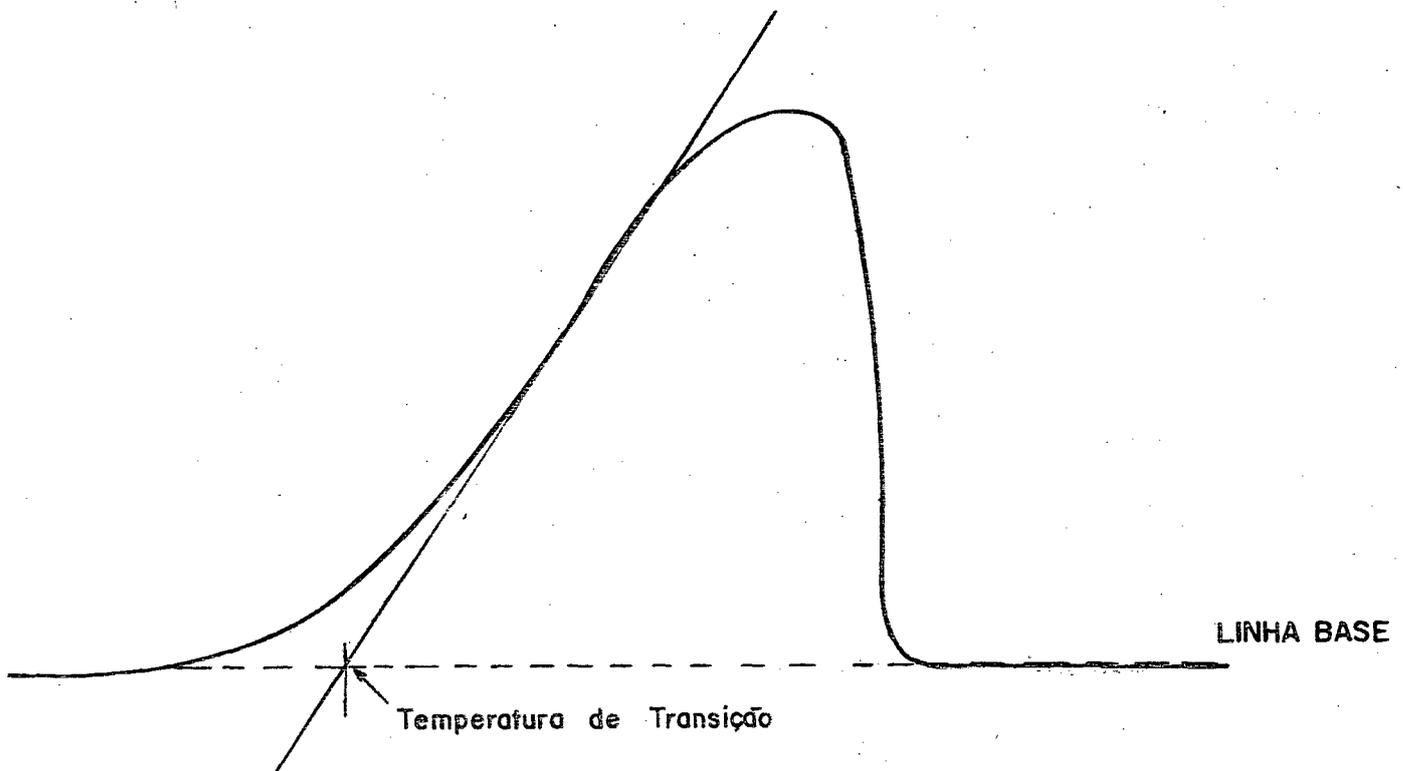


FIGURA 11

CONSTRUÇÃO GEOMÉTRICA UTILIZADA PARA A DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO A PARTIR DE UM PICO OBTIDO EM UM TERMOGRAMA.

Obtenção da Entalpia

A taxa de absorção de calor é dH/dt , relacionada com o calor específico, a pressão constante, por:

$$C = dH/dt \quad (3)$$

e com o gradiente de temperatura em relação ao tempo através da seguinte relação:

$$dH/dt = dH/dT \cdot dT/dt \quad (4)$$

Para, medir a energia total associada a cada transição é necessário integrar o pico obtido em relação ao tempo:

$$\Delta H = \int dH/dt \cdot dt \quad (5)$$

Numa transição de fase de 1ª ordem a área do pico é diretamente proporcional à energia envolvida nesse processo por unidade de massa, isto é, ΔH é expressa em cal/g (ou kJ/mol).

Através da equação:

$$A = (1/K) \cdot (\Delta H \cdot m_s \cdot S)/R \quad (6)$$

é possível determinar a área A sob o pico da curva obtida, onde:

K é uma constante de proporcionalidade do aparelho, em mm^{-1} .

ΔH é a entalpia de transição, em (cal/g).

m_s é a massa da amostra, em gramas.

S é a velocidade da agulha registradora, em mm/min.

R é a sensibilidade do aparelho, em mili-calorias/s.

Por intermédio da equação (6) é possível determinar a constante k (em mm^{-1}), conhecendo-se a entalpia e a massa da amostra utilizada.

Obtem-se, então, a seguinte expressão para a variação ΔH , da entalpia verificada em uma transição de fase (29):

$$\Delta H = 6,7 \cdot A/m_s \quad (7)$$

onde ΔH é expressa em cal/g (que após conveniente transformação de unidades, pode também ser expressa, como usualmente é utilizada, em kJ/mol).

III.3. O Aparelho de Raios-X

O objetivo da utilização da técnica de raios-X é a determinação dos parâmetros estruturais relevantes dos compostos em estudo. Para isso, utilizamos um gerador Philips, modelo PW 2243/20, com 2 quilowatts de potência, operando a uma tensão variável entre 20 e 50 Kv (em nosso caso 35 kV) e uma corrente tubular entre 4 e 40 mA (usualmente 20 mA), sendo o ânodo de co-

bre. O aparelho possui um filtro de níquel de modo que a radiação tinha um comprimento de onda bem definido, correspondente à linha K_{α} do cobre (K_{α} Cu), cujo valor é de 1,54 ângstrons.

Os difratogramas obtidos foram analisados e procurou-se identificar os parâmetros estruturais das amostras. Após passar pelo filtro de níquel, a radiação é colimada de forma que ao incidir sobre a amostra do cristal líquido, encapsulada em um tubo capilar de vidro com 0,7 mm de diâmetro, os raios-X são difratados e, então registrados em uma película fotográfica quadrada plana (geometria de Laue) com 10 cm de lado e cuja distância amostra-câmara pode ser variada. Os raios-X incidem perpendicularmente ao tubo capilar que se encontra dentro de um forno fechado, com duas janelas, a maior delas por onde os raios-X são difratados possui revestimento com folha de "mylar" (30).

Adapta-se ao forno um controlador de temperatura com sensor de platina cuja leitura é feita através de um termômetro digital.

Para calibrar o aparelho de raios-X, toma-se uma amostra de alumínio em pó na qual a distância "d" entre as camadas é conhecida. O esquema experimental é representado na Figura 12.

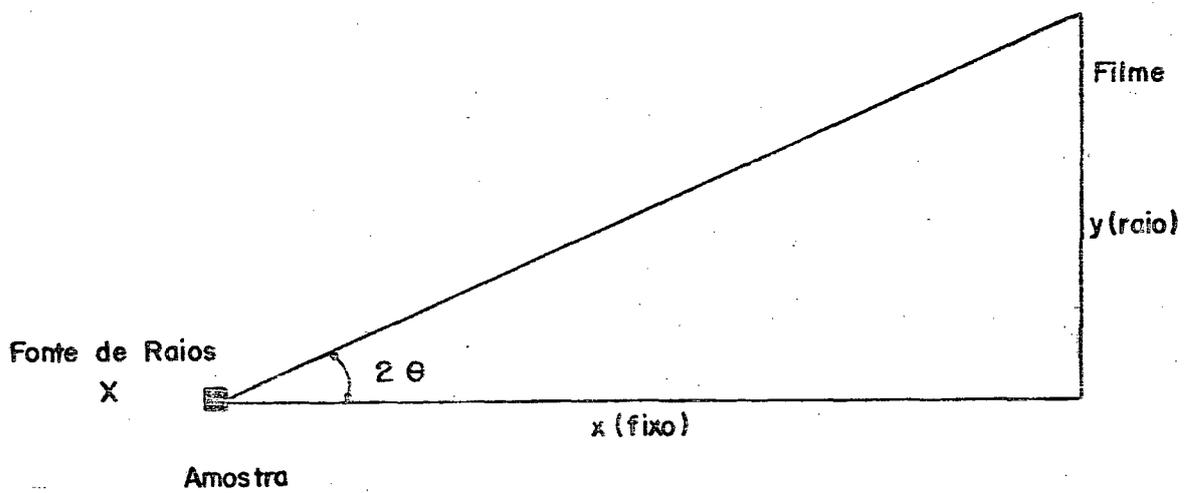


FIGURA 12

GEOMETRIA UTILIZADA NA OBTENÇÃO DE UM DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X.

Durante a calibração com o alumínio, obteve-se: um raio $y = 51,25\text{mm}$ e $d = 2,3284 \text{ \AA}$, a utilização da lei de Bragg (com $n = 1$) conduz à seguinte equação:

$$\text{sen } \theta = \lambda / 2d \quad (8)$$

ou

$$\text{sen } \theta = 1,54 / 2 \cdot 2,3284 = 0,3311$$

isto é, $\theta = 19,33^\circ$. Da geometria apresentada na Figura 12 segue que:

$$\tan(2\theta) = y/x \quad (9)$$

ou seja

$$x = y / \tan(2\theta) = 51,25\text{mm} / \tan 38,66 = 64,0\text{mm}$$

Desse modo, o valor da distância "x", que é fixa, vale aproximadamente 64,0mm nas medidas realizadas.

IV. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

IV.1. Compostos Pertencentes ao [3,5] Di-p Alcoxifenil Pirazol

O número de átomos de carbono das cadeias terminais era da forma C_nH_{2n+1} com n valendo respectivamente 5, 6 e 7 para cada um dos membros estudados.

Ou seja, os compostos obtidos por síntese realizada na Universidad de Concepción (Chile), diferenciavam-se, um dos outros, pelo número diferente de átomos de carbono nas cadeias alquílicas.

Uma representação estrutural do [3,5] Di-p-Alcoxifenil Pirazol, com $n=7$, encontra-se abaixo representada:

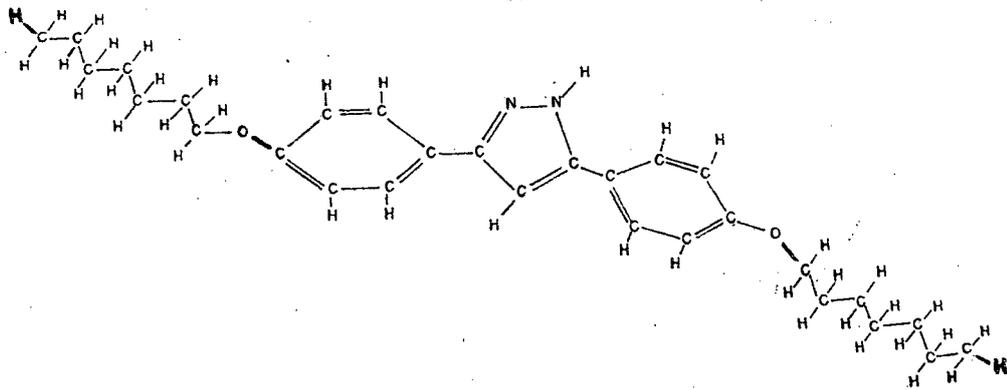


TABELA 1

Temperaturas (em °C) e Entalpias (em kJ/mol) de transição, de três compostos do [3,5] Di-p-Alcoxifenil Pirazol em função do número n de átomos de carbono das cadeias terminais.

n	K	S _C	S _A	I
5	• 163,6 (15,7)	—	• 180,8 (4,6)	•
6	• 156,4 (15,8)	• 167,0	• 197,9 (6,1)	•
7	• 142,1 (10,3)	• 172,0	• 183,1 (7,5)	•

Obs: Os valores assinalados em parentesis referem-se as entalpias de transição, em kJ/mol, quando foi possível calcular os seus valores.

O trabalho experimental, de acordo com os nossos objetivos foi realizado conforme já mencionado, com um microscópio de Luz Polarizada, um Calorímetro Diferencial de Varredura e um Aparelho de Raios-X.

Para cada composto a ser estudado, utilizávamos os recursos experimentais disponíveis e, então, analisávamos os resultados obtidos.

IV.1. (a): [3,5] Di-p- Alcoxifenil Pirazol

Cadeias terminais idênticas do tipo: C_nH_{2n+1}

1º Composto: $n=5$ (C_5H_{11})

Após os estudos ópticos realizados com o microscópio de luz polarizada e a análise dos difratogramas de Raios-X, concluímos que este composto apresentou mesomorfismo esmétrico A, conforme a tabela 1. A temperatura de fusão mediu $163,6^{\circ}C$ e a entalpia de transição $15,7$ kJ/mol, ambas obtidas pela análise dos termogramas registrados no DSC (Calorímetro Diferencial de Varredura).

Da mesma forma, em $180,8^{\circ}C$ registrou-se a transição de esmétrico A para líquido isotrópico, com uma entalpia de $4,6$ kJ/mol.

Durante as observações realizadas com o microscópio de luz polarizada, observaram-se temperaturas de transição praticamente idênticas aquelas obtidas com o DSC. A análise das texturas, visualmente observadas, foi feita comparando-se o que esta-

va sendo focalizado no microscópio com as diversas fotografias existentes no livro de Demus e Richter (7). Assim, por comparação, classificamos a textura da mesofase esmética A, exibida por este composto, como sendo do tipo Focal Cônica "Fan Shaped" (forma de leque), que segundo a literatura (7, 40), pode pertencer a um esmético A.

Utilizando-se a difração de raios-X, obtivemos, para esse composto, difratogramas muito ruins. Diversas tentativas foram realizadas, com mais de 8(oito) horas de exposição ao total e, mesmo assim os resultados não foram satisfatórios. Entretanto, na melhor chapa obtida de uma amostra parcialmente orientada, podia-se identificar um padrão característico de uma mesofase esmética A, semelhante ao padrão mostrado na figura 9(b) da página 28, o que nos levou a classificá-la como tal.

IV.1. (b): [3,5] Di-p-Alcoxifenil Pirazol

Cadeias terminais idênticas do tipo: C_nH_{2n+1}

2º Composto: $n=6$ (C_6H_{13})

Após os estudos realizados com o microscópio de luz polarizada e a análise dos difratogramas de raios-X, tornou-se possível concluir que esse composto possuía mesomorfismo esmético A e C. Com os valores registrados pelo DSC, obteve-se uma temperatura de fusão igual a 156,4°C (entalpia de transição igual a 15,8kJ/mol), um pico identificado como o de uma transição esmético C para esmético A em 167,0°C (sem condições de estimar-

se a entalpia de transição, devido as minúsculas dimensões da área no termograma) e em 197,9°C a transição de esmétrico A para isotrópico (entalpia igual a 6,1 kJ/mol). Todos esses valores estão registrados na tabela 1, da página 44.

Através do Microscópio de Luz Polarizada foi possível identificar-se as texturas para esse composto. A fotografia nº1, mostra-nos o tipo designado por "schlieren", observada na temperatura de 160°C, na mesofase esmétrica C. As fotografias nºs 2 e 3, tiradas nas temperaturas de 180°C e 190°C, exibem o composto na mesofase esmétrica A, revelando uma textura do tipo Focal Cônica "fan shaped" (forma de leque) (7,40).

Igualmente foram bastante insatisfatórios os difratogramas de raios-X, obtidos para esse composto, entretanto, na temperatura de 170°C obteve-se um difratograma com nitidez suficiente para realizar-se a medida da espessura da camada. O valor obtido foi igual a $26,0\text{Å} \pm 1,4\text{Å}$ e o padrão era característico de uma mesofase esmétrica A. Igualmente, em 177°C, também foi possível, através da análise do difratograma, medir-se a espessura da camada obtendo-se o valor de $27,0\text{Å} \pm 1,4\text{Å}$ (a avaliação do erro experimental, cometido na análise de um difratograma, encontra-se discutida no Apêndice I, da página 76).

Assim, em 177°C, o padrão obtido era característico de uma mesofase esmétrica A orientada (pela ação das superfícies do porta-amostra, em forma de tubo capilar, onde o cristal líquido sob a forma de pó estava inserido). O tempo de exposição para cada um dos difratogramas analisados foi de 4(quatro) horas.

Nas fotografias e gráficos, que ilustram o estudo dos compostos adotou-se a seguinte convenção simplificada:

- I) N-H-N; 5-H-5; 6-H-6; 7-H-7: para aqueles pertencentes a série homóloga do [3,5] Di-p-Alcoxifenil-Pirazol.
- II) N-O-N; 5-O-5; 6-O-6; 7-O-7: para aqueles pertencentes a série homóloga do [3,5] Di-p-Alcoxifenil-Isoxazol.



FOTOGRAFIA Nº 1

COMPOSTO: 6-H-6; T = 160 °C; SmC

TEXTURA: "Schlieren"



FOTOGRAFIA Nº 2

COMPOSTO: 6-H-6; T = 180 °C; SmA

TEXTURA: "FAN SHAPED" (Forma de Leque)



FOTOGRAFIA Nº 3

COMPOSTO: 6-H-6; T = 190 °C; SmA

TEXTURA: "Fan Shaped" (Forma de Leque)

IV.1. (c): [3,5] Di-p-Alcoxifenil Pirazol

Cadeias terminais idênticas do tipo: C_nH_{2n+1}

3º Composto: $n=7$ (C_7H_{15})

Através da análise por microscopia ótica de polarização, bem como pela difração por raios-X, podemos notar observando-se a tabela 1 que, novamente, temos mesomorfismo esmétrico A e C. Verifica-se também, que a fusão ocorre em $142,1^\circ\text{C}$ (entalpia de transição igual a $10,3$ kJ/mol). Enquanto que a transição de esmétrico C para esmétrico A acontece em 172°C , com um pico de dimensões tão minúscula, no termograma, que impossibilitou o cálculo da entalpia de transição, considerando-se, então, ΔH como aproximadamente igual a zero. De esmétrico A para isotrópico em $183,1^\circ\text{C}$, a entalpia de transição é igual a $7,5$ kJ/mol.

Durante o intervalo de temperatura, compreendido entre 150°C e 182°C , foi possível realizar uma varredura completa com raios-X, graças a boa nitidez dos difratogramas obtidos.

Os padrões observados até 170°C eram característicos de uma mesofase esmétrica C orientada, enquanto que os obtidos entre 178°C e 182°C já identificavam-se com os de uma mesofase esmétrica A orientada.

Tornou-se, então, possível construir o gráfico nº3, da página 62, que ilustra-nos a variação da espessura da camada esmétrica com a temperatura, na mesofase esmétrica C. Entre 150°C e 170°C , ela variou de $28,2\text{Å} \pm 1,4\text{Å}$ até $29,0\text{Å} \pm 1,4\text{Å}$, enquanto isso, já na mesofase esmétrica A, no intervalo de temperatura entre

178°C a 182°C, a medida da espessura da camada mediu $29,6\text{Å} \pm 1,4\text{Å}$.

IV.2. Compostos Pertencentes ao [3,5] Di-p-Alcoxifenil Isoxazol

Da mesma forma que nos compostos anteriores, o número de átomos de carbono das cadeias terminais era da forma C_nH_{2n+1} , com n respectivamente igual a 5, 6 e 7 para cada um dos membros estudados. A síntese dos mesmos, também foi realizada na Universidad de Concepción (Chile), e o que os tornava diferentes, uns dos outros, era o número diferente de átomos de carbono nas cadeias alquílicas.

Uma representação estrutural do [3,5]Di-p- Alcoxifenil Isoxazol, com $n=7$, encontra-se abaixo representada:

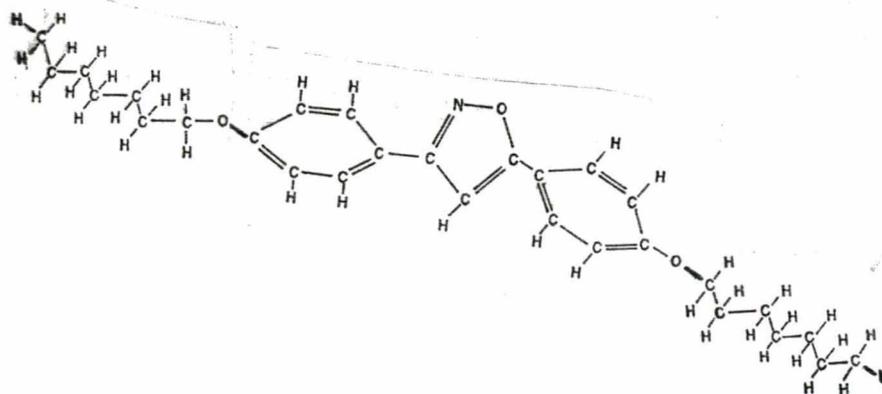


TABELA 2

Temperaturas (em °C) e Entalpias (em kJ/mol) de transição, de três compostos do [3,5] Di-p-Alcoxifenil Isoxazol em função do número n de átomos de carbono das cadeias terminais.

n	K	K'	S _c	N	I
5	• 96,0 (15,5)	• 118,3 (22,7)	—	• 154,6 (0,8)	•
6	• 53,1 (2,8)	• 107,6 (23,1)	• 127,6 (1,0)	• 158,1 (1,1)	•
7	• 70,0 (19,4)	• 104,8 (24,6)	• 136,4 (0,9)	• 152,8 (1,2)	•

Obs: Os valores assinalados em parentesis referem-se as entalpias de transição, em kJ/mol.

O procedimento de estudo foi idêntico ao utilizado na série anterior.

IV.2. (a): [3,5] Di-p- Alcoxifenil Isoxazol

Cadeias terminais idênticas do tipo: C_nH_{2n+1}

1º Composto: $n=5$ (C_5H_{11})

Através da microscopia ótica de polarização, bem como pela difração de raios-X, é possível registrar na tabela 2 o que foi experimentalmente observado e assim identificar para esse composto, uma transição cristal-cristal em $96^{\circ}C$ (entalpia de transição igual a $15,5 kJ/mol$) e, em $118,3^{\circ}$ (entalpia de transição igual a $22,7 kJ/mol$) a transição da fase cristalina para a mesofase nemática. Da mesma forma em $154,6^{\circ}C$ (com uma entalpia de transição igual a $0,8 kJ/mol$) observou-se a passagem da mesofase nemática para líquido isotrópico. As temperaturas obtidas no DSC foram praticamente iguais as registradas durante as observações realizadas com o microscópio de luz polarizada. A textura observada em $120^{\circ}C$ de acordo com Demus e Richter (7), era do tipo "Schlieren" e o padrão de raios-X, apesar de quatro tentativas com 5 (cinco) horas de exposição em cada uma, produziu apenas um que pudesse ser interpretado convenientemente.



FOTOGRAFIA Nº 4

COMPOSTO: 6-0-6; T = 90 °C; K

CRISTAL

IV.2. (b): [3,5] Di-p- Alcoxifenil Isoxazol

Cadeias terminais idênticas do tipo: C_nH_{2n+1} Composto: $n=6$ (C_6H_{13})

Através da microscopia óptica de polarização e da difração por raios-X, é possível registrar na tabela 2 o que experimentalmente foi constatado e assim verificar que em $53,1^{\circ}C$ existe uma transição do tipo cristal-cristal (com uma entalpia de transição igual a $2,8$ kJ/mol). Na temperatura de $107,6^{\circ}C$ (entalpia de transição igual a $23,1$ kJ/mol) aparece uma mesofase esméctica C e em $127,6^{\circ}C$ (entalpia de transição igual a $1,0$ kJ/mol) há o surgimento de uma mesofase nemática (entalpia de transição igual a $1,0$ kJ/mol). Enquanto isso, a transição nemática-isotrópica foi obtida em $158,1^{\circ}C$ (entalpia de transição igual a $1,1$ kJ/mol). No microscópio de luz polarizada foi possível tirar diversas fotografias. A foto nº4, da página anterior, mostra-nos o composto na fase cristalina em $90^{\circ}C$.

Já em $120^{\circ}C$ a fotografia nº 5 mostra-nos o composto na mesofase esméctica C exibindo uma textura do tipo "schlieren".

Os difratogramas analisados quando o composto apresentava-se na mesofase esméctica C, não possuíram nitidez suficiente para avaliar-se a espessura da camada, embora as inúmeras tentativas realizadas.

Na mesofase nemática, em $136^{\circ}C$, observa-se uma textura do tipo "mármore" (marbled), mostrada na fotografia nº 6. Utilizando-se a difração de raios-X, na temperatura de $134^{\circ}C$, quando o composto encontrava-se na mesofase nemática foi possível medir



FOTOGRAFIA Nº 5

COMPOSTO: 6-0-6; T = 120 °C; SmC

TEXTURA: "Schlieren"



FOTOGRAFIA Nº 6

COMPOSTO: 6-0-6; T = 136 20; N

TEXTURA: "Marbled" (Mármore)

o comprimento molecular experimental através da medida do diâmetro meridional do anel interno. No difratograma obtido depois de 4(quatro) horas de exposição, obteve-se o valor de $24,0\text{\AA} \pm 1,4\text{\AA}$, para o comprimento molecular.

IV.2. (c): [3,5] Di-p- Alcoxifenil Isoxazol

Cadeias terminais idênticas do tipo: C_nH_{2n+1}

3º Composto: $n=7$ (C_7H_{15})

Mediante a microscopia óptica de polarização, bem como a difração por raios-X é possível conforme a tabela 2 identificar uma transição cristal-cristal em 70°C (entalpia de transição igual a $19,4\text{kJ/mol}$), uma transição da fase cristalina para a mesofase esmética C, em $104,8^{\circ}\text{C}$ (com entalpia de transição igual a $24,6\text{ kJ/mol}$). Uma transição de esmético C para nemático em $136,4^{\circ}\text{C}$ (entalpia de transição igual a $0,9\text{ kJ/mol}$) e, a transição da mesofase nemática para líquido isotrópico em $152,8^{\circ}\text{C}$ (com uma entalpia de transição igual a $1,2\text{ kJ/mol}$). No microscópio de luz polarizada, durante a mesofase esmética C foi possível identificar uma textura do tipo "Schlieren" (7,40).

Igualmente, no intervalo de temperatura compreendido entre 120°C e 137°C , foi possível realizar uma varredura completa com o raio-X, graças a boa qualidade dos difratogramas obtidos, que apresentaram uma anel externo difuso e um anel interno nítido.

Os padrões observados entre 120°C e 130°C eram semelhantes aos de uma mesofase esmética C orientada, enquanto que o difratograma correspondente a temperatura de 137°C era característico de uma mesofase nemática orientada.

Tornou-se possível, então, construir o gráfico nº6, da página 66, que ilustra-nos a variação da espessura da camada esmética C até a mesofase nemática. Durante o intervalo de temperatura correspondente a mesofase esmética C houve, com o acréscimo de temperatura, uma variação da espessura da camada entre $24,4\text{Å} \pm 1,4\text{Å}$ até $25,0\text{Å} \pm 1,4\text{Å}$.

Nas páginas seguintes, encontram-se os gráficos construídos a partir dos valores experimentalmente obtidos para cada um dos compostos estudados.

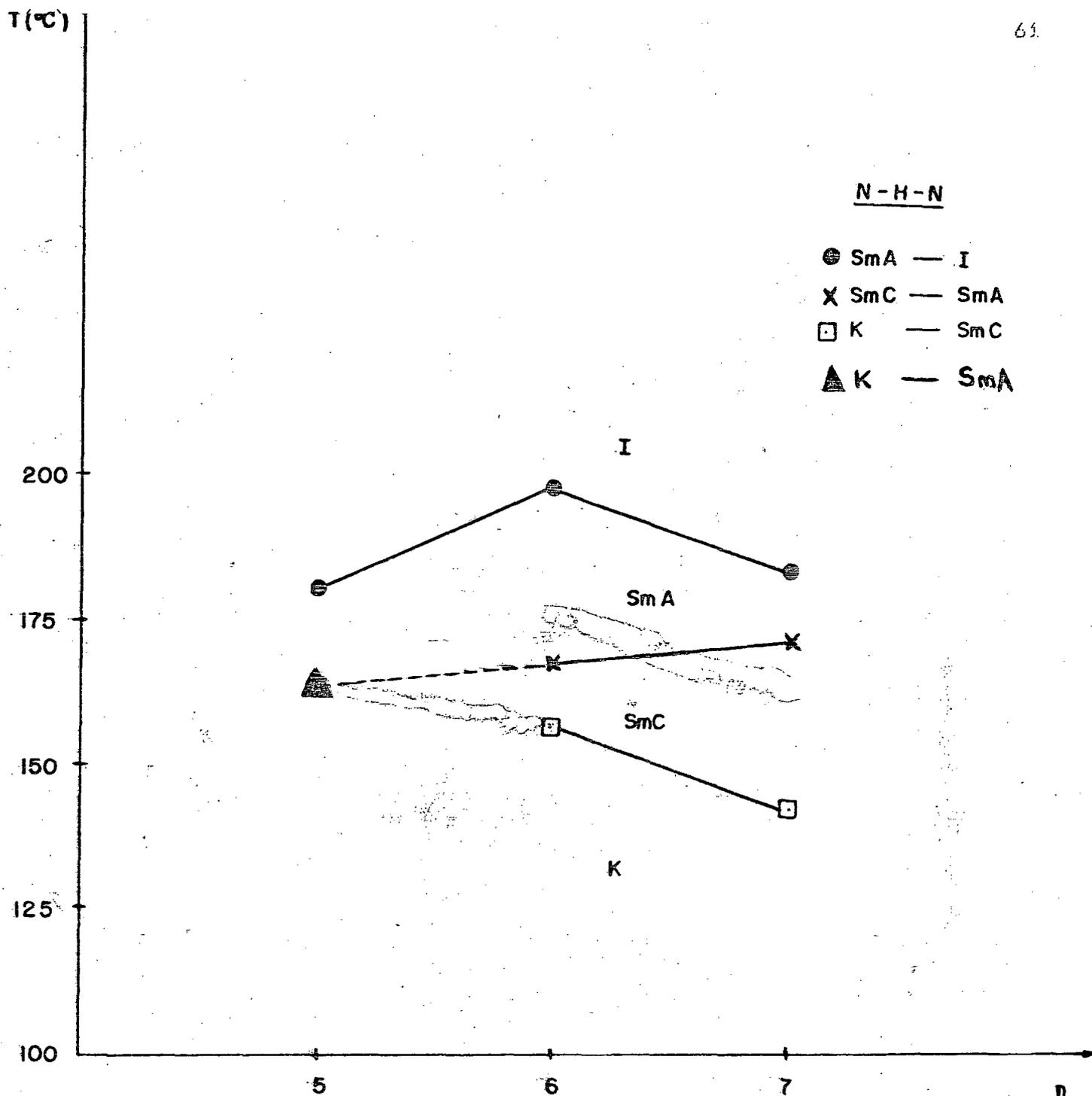


GRÁFICO Nº1 :

TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO DAS
MESOFASES DO [3,5] Di-p-ALCOXIFENIL PIRAZOL
EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO DAS CADEIAS CARBÔNICAS
SUBSTITUINTES

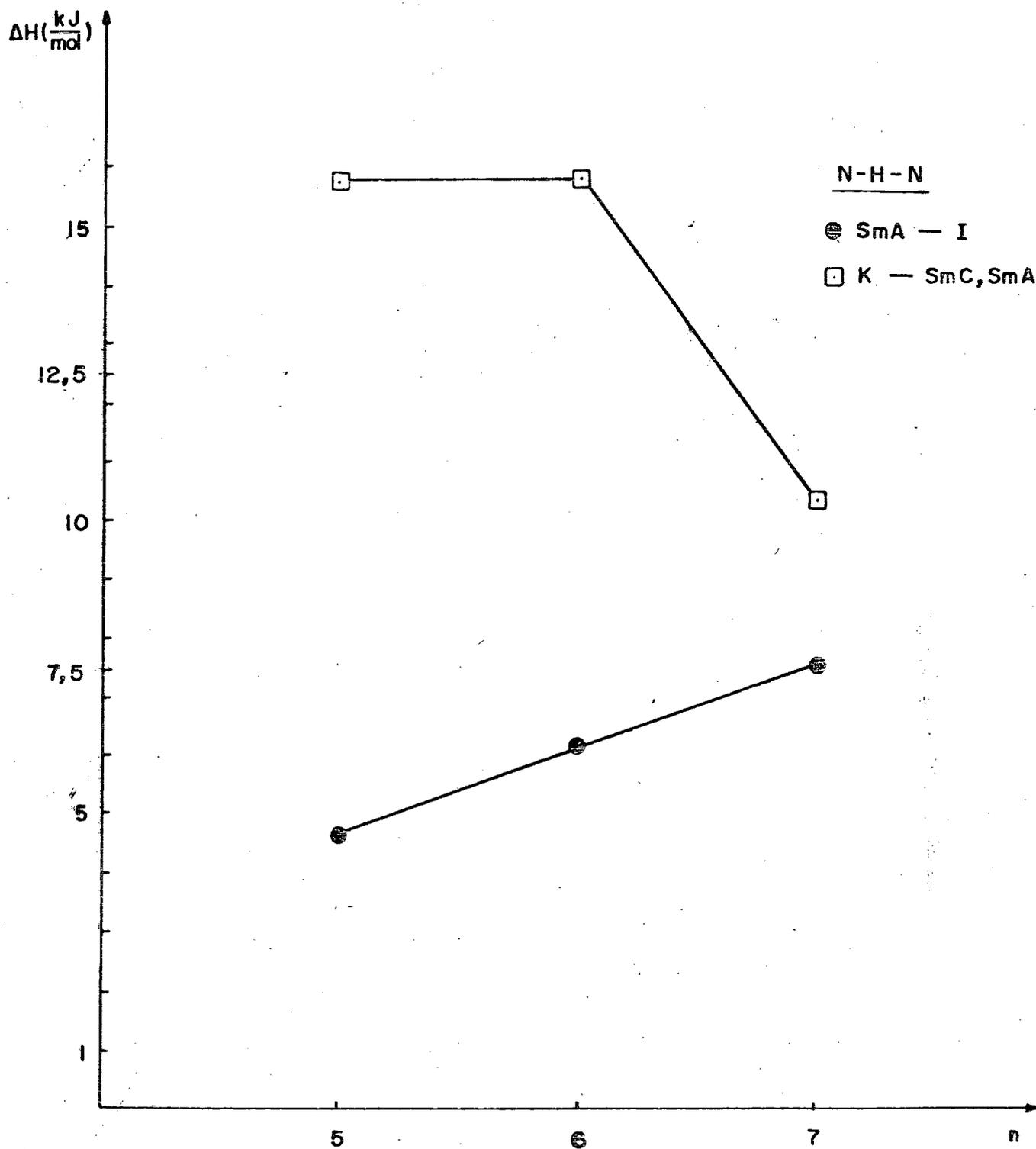


GRÁFICO Nº2 :

ENTALPIAS DE TRANSIÇÃO DO [3,5] Di-p-ALCOXIFENIL PIRAZOL
EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO DA CADEIA ALCOXI

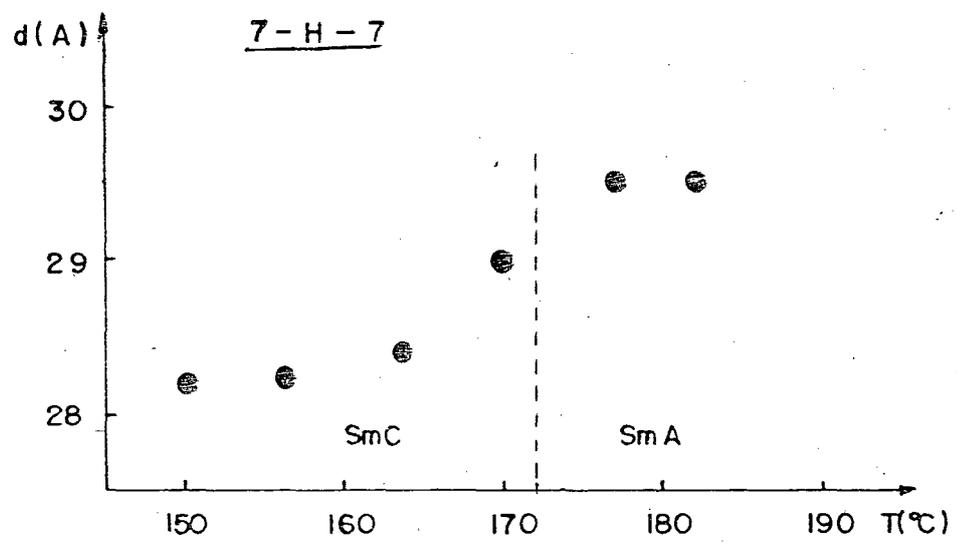


GRÁFICO Nº3 :

VARIAÇÃO DA ESPESSURA DAS CAMADAS ESMÉTICAS DO [3,5] DI-P-HEPTILOXIFENIL PIRAZOL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

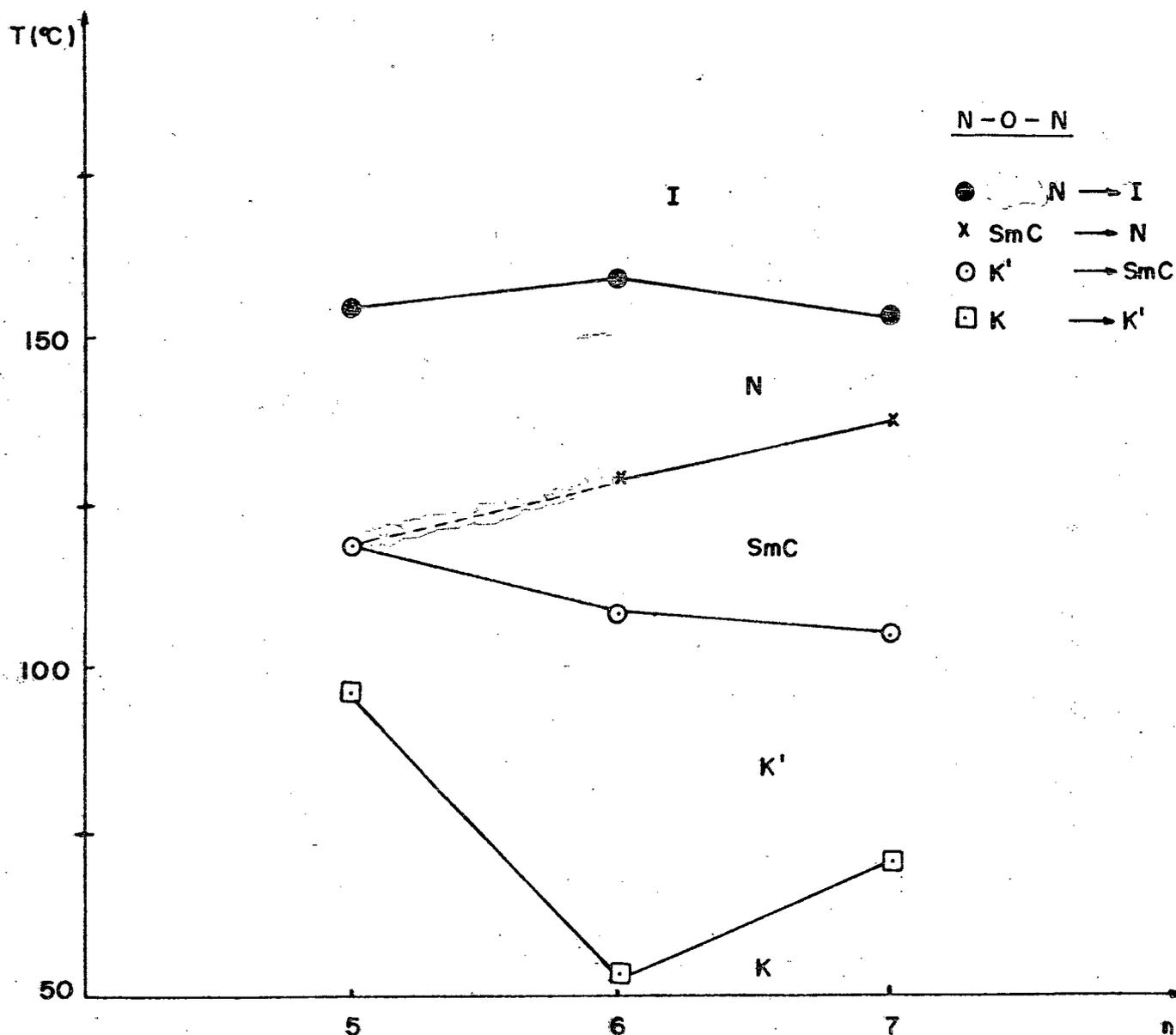


GRÁFICO Nº4 :

TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO DAS MESOFASES DO [3,5] DI-p-ALCOXIFENIL ISOXAZOL EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO DA CADEIA ALCOXI

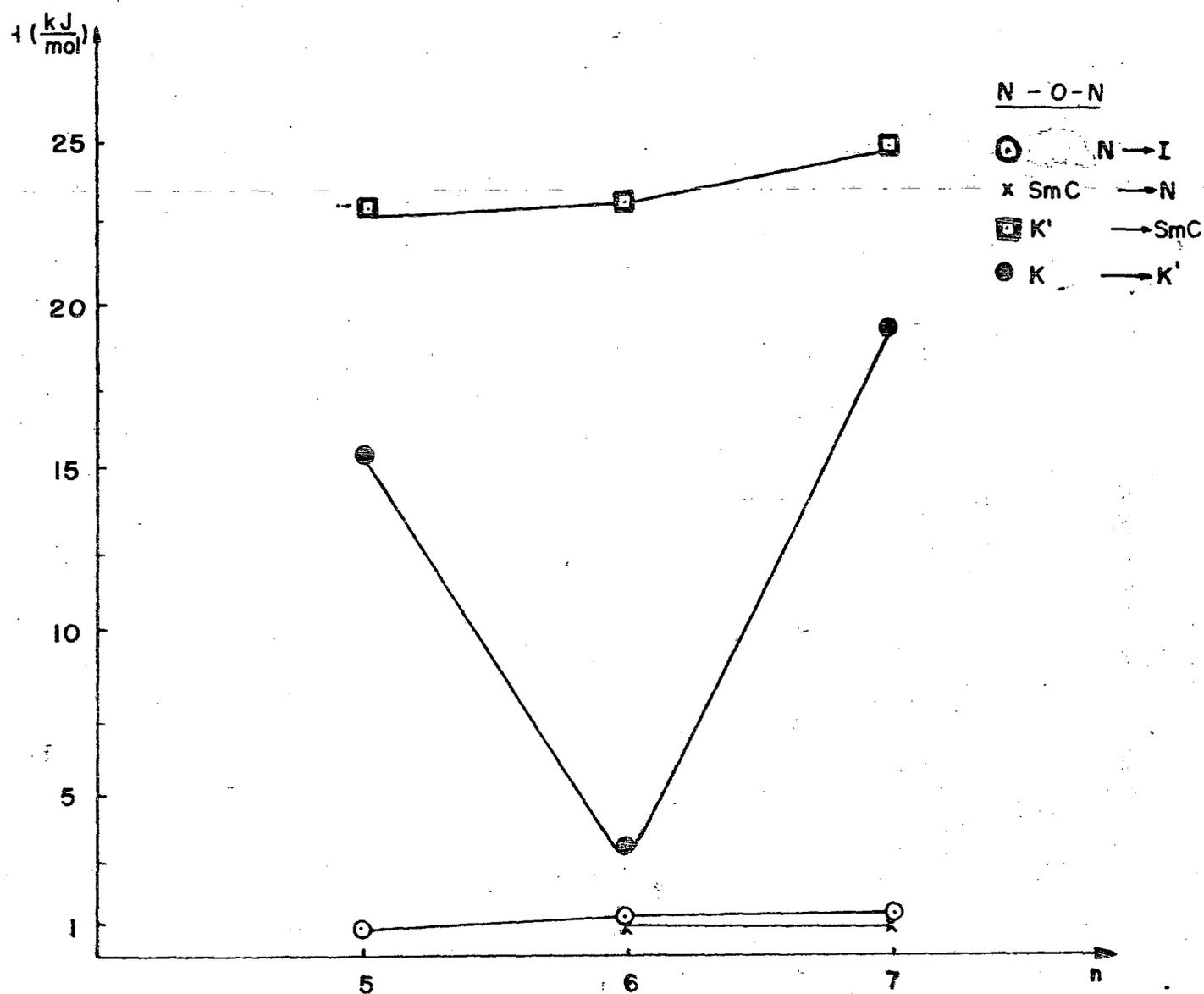


GRÁFICO Nº5 :

ENTALPIAS DE TRANSIÇÃO DO [3,5] Di-p-ALCOXIFENIL ISOXAZOL
EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO DA CADEIA ALCOXI

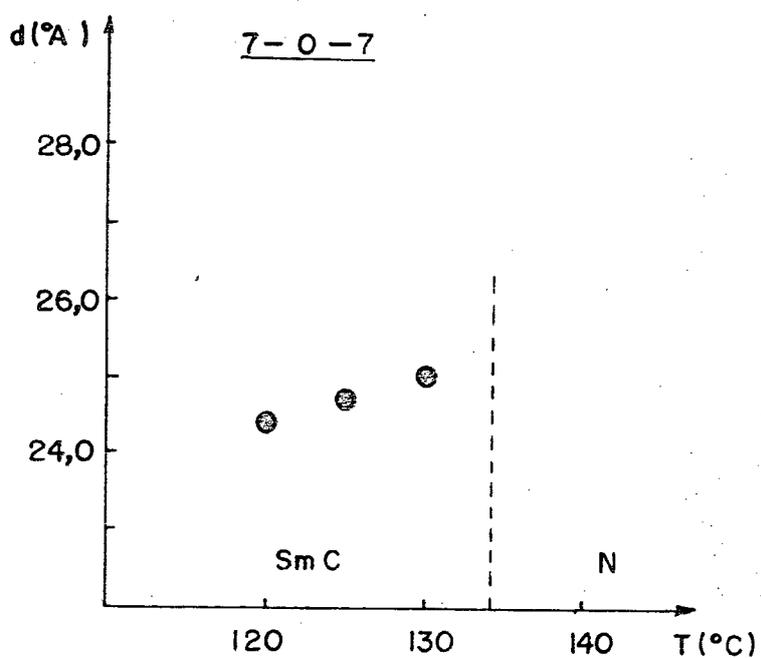


GRÁFICO N.º 6

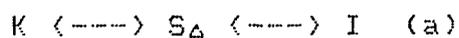
VARIAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA ESMÉTICA C, ATÉ A MESOFASE NEMÁTICA DO [3,5] DI-P-HEPTILOXIFENIL ISOXAZOL, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

V. CONCLUSÃO

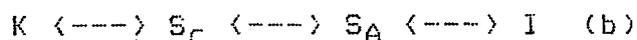
Os compostos sintetizados na Universidade de Concepción (Chile), tinham como diferença principal o fato de que os anéis benzênicos estavam ligados numa série pelo anel heterocíclico pirazol e, na outra, pelo anel heterocíclico isoxazol. Tanto o pirazol como o isoxazol, são denominados de grupos conectantes e estão ligados diretamente aos anéis aromáticos. Esta disposição é responsável pela rigidez conferida a estrutura do corpo da molécula (34). A geometria molecular é, no caso dos cristais líquidos termotrópicos, um dos fatores mais importantes na determinação da estabilidade da mesofase como também do seu arranjo molecular (33).

V.1. Compostos do [3,5] Di-*p*-Alcoxifenil Pirazol

Os compostos pertencentes a série do [3,5] Di-*p*-Alcoxifenil Pirazol apresentaram polimorfismo esmético C e/ou A, dependendo do número *n* de átomos de carbono nas cadeias terminais, conforme podemos verificar na Tabela 1, da página 44. Assim, quando *n*=5 as transições de fase obedeciam a seguinte sequência:



e, para $n = 6$ e 7 as transições de fase ocorriam do seguinte modo:



Tanto as sequências (a) como (b) ocorriam durante o processo de aquecimento como de resfriamento, caracterizando os compostos estudados, além de polimórficos como enantiotrópicos.

As transições de fase de esmético C para esmético A observadas nos compostos que possuíam 6 e 7 átomos de carbono nas cadeias terminais, forneceram picos muito pequenos para permitirem-nos, através do processo planimétrico utilizado, o cálculo das entalpias de transição. Tal fato, pode sugerir que ali estejam ocorrendo transições de fase quase de 2ª ordem (31, 32).

O fato de utilizar-se conjuntamente a microscopia ótica, a calorimetria e a difração de raios-X, permite classificar as mesofases observadas. Entretanto, outros procedimentos experimentais que fornecessem informações mais completas sobre a anisotropia ótica (índices de refração), suscetibilidade magnética, permissividade dielétrica bem como a utilização dos critérios de miscibilidade, poderiam de forma mais completa enriquecer o estudo realizado.

A varredura com raios-X só foi possível para dois compostos (um de cada série), embora fosse nossa intenção estender essa análise para todos os cristais líquidos estudados.

Além disso, a utilização da lei de Bragg para os esméticos não estruturados (A e C), que os membros da série exibiam (quando $n=7$) mostrava um anel externo difuso e um anel interno nítido, o que permitiu o cálculo da espessura da camada em função da temperatura. Entretanto, no estudo por raio-x de algumas mesofases esméticas, existem autores que sugerem correções na lei de Bragg, adotando n na equação (2) como um número não-inteiro (14, 16), para o cálculo da distância intermolecular através do anel externo. Mas, no cálculo da espessura d das camadas, (pelo anel interno) a sua utilização com $n=1$ é satisfatória (11, 13, 14, 16).

Assim, quando o número de átomos de carbono nas cadeias terminais era igual a sete ($n=7$), obtivemos as nossas melhores chapas de raios-X, o que permitiu (para ambas as séries estudadas) a elaboração dos gráficos de n^o3 e n^o6.

Aproveitamos, então, para fazer o cálculo do comprimento da molécula utilizando uma construção geométrica conveniente, através de um modelo planar adequado e também utilizando o método da adição das distâncias inter-atômicas constituintes da mesma (35, 36, 37, 39, 42, 43, 44, 45, 51, 52). Este assunto encontra-se ilustrado e discutido no item II do Apêndice. Com o valor de l (comprimento molecular calculado), e os obtidos pela difração de raios-X (gráfico n^o3), foi possível estimar-se a variação angular do eixo diretor da mesofase esmética C, identificada pela sua textura, no intervalo de temperatura entre 150°C e 170°C, até alcançar a mesofase esmética A, em que o diretor é, em média, perpendicular ao plano das camadas. Observa-se assim,

uma variação angular, no que diz respeito a inclinação das moléculas na mesofase esmética C, até alcançar a mesofase esmética A. Ou seja, as camadas esméticas C, com o acréscimo de temperatura, variaram de espessura entre $28,3\text{Å} \pm 1,4\text{Å}$ (para uma temperatura de 150°C) até $29,0\text{Å} \pm 1,4\text{Å}$ (onde a temperatura era de 170°C). A variação angular do diretor ficou entre $31,5^{\circ}$ e $29,1^{\circ}$, porque a medida que a temperatura aumenta, a orientação do diretor vai tendendo a uma situação de perpendicularismo, em relação ao plano das camadas, o que deve ocorrer em 172°C (conforme a tabela 1), quando o composto atinge a mesofase esmética A.

O gráfico número 1, da página 61, ilustra-nos um aumento na temperatura de transição a medida que aumenta o número n de átomos de carbono das cadeias terminais, quando os compostos passam da mesofase esmética A para líquido isotrópico. Quando a transição é da fase cristalina para as mesofases esméticas, há um acréscimo na temperatura de transição, quando n varia de 5 para 6, e um decréscimo quando n passa de 6 para 7. Isto pode caracterizar uma alternância do tipo par-ímpar mas, para melhor concluir sobre este comportamento deveríamos analisar mais membros desta série.

No que diz respeito a transição de esmético C para esmético A, a linha obtida mostra-nos um acréscimo na temperatura de transição com o aumento de n , quando o número de átomos de carbono das cadeias terminais passa de 6 para 7.

Com relação ao gráfico nº 2, da página 62, verificamos que ali também há uma alternância par-ímpar, da entalpia de transição em relação ao número n de átomos de carbono das ca-

deias terminais, quando os compostos passam da fase cristalina para as mesofases esmélicas C ou A.

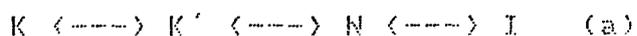
Na transição de esmélico A para líquido isotrópico há um aumento na entalpia em função de n , mas, como foram estudados apenas tres compostos, também poderia existir uma alternância par-ímpar, que o nosso trabalho não permite concluir. Os compostos passam da mesofase esmélica menos ordenada (mesofase esmélica A) para líquido isotrópico, envolvendo mais energia no processo. Isto pode parecer razoável, mas, pelo número reduzido de membros analisados, poderia perfeitamente existir novamente uma alternância do tipo par-ímpar, que podem ocorrer nas séries homólogas de cristais líquidos termotrópicos.

Deve-se ressaltar, também, que a mesofase esmélica A apresenta também uma textura homeotrópica que é escura, ocorrendo após a transição de esmélico C para esmélico A uma coloração mais acinzentada.

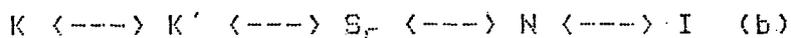
V.2. Compostos do [3,5] Di-p-Alcoxifenil Isoxazol

Os compostos pertencentes a série do [3,5] Di-p-Alcoxifenil Isoxazol apresentaram polimorfismo esmélico C e nemático, dependendo do número n de átomos de carbono nas cadeias terminais, conforme podemos verificar na tabela 2, da página 53.

Assim, quando $n=5$ as transições de fase obedeciam a seguinte sequência:



enquanto que para $n = 6$ e 7 as transições de fase processavam-se da seguinte maneira:



As sequências (a) e (b) ocorriam tanto no aquecimento como no resfriamento, caracterizando, então, os compostos estudados como polimórficos e enantiotrópicos.

Tal como citado na conclusão referente a série anterior, valem aqui as mesmas observações, no que diz respeito a possibilidade de enriquecer-se o estudo com a utilização de outras técnicas experimentais, além da microscopia ótica, da calorimetria e da difração de raios-X, que foram as utilizadas.

Devido ao fato de que os melhores difratogramas de raios-X, ocorreram para o [3,5] di-*p*-heptiloxifenil isoxazol, que possui sete átomos de carbono nas cadeias terminais (que eram idênticas), realizamos uma medida do comprimento da molécula através de uma construção geométrica adequada, ou seja, por intermédio da confecção de um modelo obtido pela adição das distâncias inter-atômicas constituintes da mesma (35, 36, 37, 39, 42, 43, 44, 45, 51, 52), ilustrado no Apêndice II. Obtemos, então o valor de l (comprimento molecular calculado) e, com os valores experimentalmente conseguidos pela técnica da difração de raios-X (gráfico nº6), foi possível estimar-se a inclinação do eixo diretor da mesofase esméctica C, no intervalo de temperatura

compreendido entre 120°C e 130°C, até quase chegar-se na mesofase nemática (o que, de acordo com a tabela 2, ocorre em 136,4°C). A variação angular do eixo diretor da mesofase esmética C, dentro do intervalo de temperatura mencionado, variou entre 43,7° até 42,5°. Isto é, as camadas esméticas C, com o acréscimo de temperatura, variaram a sua espessura de $24,5\text{Å} \pm 1,4\text{Å}$ (para uma temperatura de 120°C) até aproximadamente $25,0\text{Å} \pm 1,4\text{Å}$ (na temperatura de 130°C). Como a mesofase esmética C é não-estruturada e, o eixo diretor encontra-se inclinado em relação a uma direção ortogonal ao plano das camadas, esta variação parece ser fisicamente razoável, uma vez que na mesofase nemática o eixo diretor aponta (em relação ao sistema de moléculas) na direção média do eixo molecular da orientação mais populada (preferencial) das moléculas e, este deve estar numa orientação perpendicular ao plano das camadas da mesofase anterior. Esta tendência, no alinhamento do eixo diretor, da maneira citada parece plausível uma vez que na mesofase nemática não temos camadas definidas (6).

O gráfico nº 4, da página 64, revela-nos uma alternância relacionada com o acréscimo de temperatura do tipo par-ímpar (em função do número n de átomos de carbono das cadeias terminais), quando os compostos passam das mesofases nemáticas, e tornam-se líquido isotrópico. Este comportamento também verifica-se nas transições do tipo cristal-cristal. A transição de uma fase cristalina para uma mesofase esmética C, parece indicar que com o aumento do número n de átomos de carbono das cadeias terminais, há uma diminuição nas temperaturas de transição. Compor-

tamento inverso ocorre, quando n é igual a 6 e 7, na transição de esmétrico C para nemático. Ou seja, há um acréscimo de temperatura a medida que n aumenta.

Estudando-se, agora, o gráfico nº 5, da página 65, verifica-se uma alternância par-ímpar, da entalpia de transição em relação ao número n de átomos de carbono das cadeias terminais, quando os compostos fazem uma transição cristal-cristal. Da mesofase nemática, para líquido isotrópico há um aumento na entalpia de transição a medida que n sofre um acréscimo unitário. Quando os compostos com $n = 6$ e $n = 7$, passam de uma fase cristalina para a mesofase esmétrica C, há igualmente um acréscimo na entalpia de transição.

Comparando-se ambos os membros estudados de cada série (tabelas 1 e 2), verificamos que o intervalo de temperatura em que ocorrem as mesofases dos compostos do [3,5] di-p-Alcoxifenil pirazol é menor, o que pode significar, por exemplo, uma maior atração lateral entre as moléculas dos anéis heterocíclicos pirazólicos que são os responsáveis pela existência das mesofases esmétricas A daqueles compostos.

As conclusões, quando se trata de Cristais Líquidos, devem ser bastante cautelosas. Por exemplo, durante o estudo da difração de raios-X, em cristais líquidos termotrópicos, A. De Vries (Mol. Cryst. Liq. Cryst. 131. 125 (1984)), propõe fórmulas diferentes para a aplicação da Lei de Bragg, na interpretação dos difratogramas de alguns nemáticos e esmétricos. Mas, trata-se de uma abordagem própria do autor e de alguns outros (13, 14, 15, 16, 17, 18). Na maior parte dos trabalhos, envolvendo a di-

fração de raios-X em Cristais Líquidos (9, 11, 12, 23) adota-se a utilização da Lei de Bragg da forma usual, com $n = 1$, isto é, $2 \cdot d \cdot \sin \theta = \lambda$. Tal fato, apenas ilustra as enormes possibilidades que o fenômeno "cristal líquido" oferece aos seus estudiosos.

APENDICE

I - TRATAMENTO MATEMÁTICO DAS MEDIDAS

Como os valores obtidos durante a realização das medidas, refletem uma limitação das mesmas, deve-se ter sempre o cuidado de não introduzir nos resultados valores que careçam de significado.

Considere-se, por exemplo, uma grandeza y que é dependente de várias outras grandezas $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ medidas durante o experimento, ou seja:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (11)$$

A variação de y , em função de cada uma das variações dos x_i , é dada pela diferencial exata de y :

$$dy = \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right| dx_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \right| dx_2 + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| dx_i + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right| dx_n \quad (12)$$

Também é possível, por analogia, substituir as variações (representadas pelas diferenciais exatas) pelos desvios das variáveis, obtendo-se:

$$dy = \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \right| \Delta x_2 + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \Delta x_i + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right| \Delta x_n \quad (13)$$

Uma vez que as diversas derivadas parciais podem ter sinais opostos e, portanto anularem-se, deve-se proceder a uma análise criteriosa encarando essa possibilidade. Como o nosso objetivo consiste em determinar o máximo erro provável devemos, então, considerar a pior situação possível, na qual todos os erros atuam num mesmo sentido e devem, portanto, ser somados. Devido a esse fato é que tomamos o módulo das derivadas parciais, obtendo-se assim a Equação do Erro Propagado (ou Indeterminado):

$$\Delta y = \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \right| \Delta x_2 + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \Delta x_i + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right| \Delta x_n \quad (14)$$

Um refinamento na utilização da equação, anterior é obtido quando se usa a Lei de Gauss (46, 47, 48, 49, 50):

$$\Delta f = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right) \Delta x_1 \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right) \Delta x_2 \right]^2 + \dots + \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right) \Delta x_n \right]^2} \quad (15)$$

onde $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_i, \dots, \Delta x_n$ podem ser encarados como os maiores desvios das variáveis $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$, sendo expressos genericamente por:

$$\Delta x_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}} \quad (16)$$

em que:

x_i é a i-ésima medida da variável x ;

\bar{x} é o valor médio de x_i ;

N é o número de vezes que mediu-se x_i .

CÁLCULO DO ERRO EXPERIMENTAL NA UTILIZAÇÃO DA LEI DE BRAGG:

A lei de Bragg, pode ser expressa como:

$$d = \frac{2n\lambda}{\text{sene } \theta} \quad (17)$$

onde d é função de λ e θ (vamos considerar n igual a 1(um) e fazer a suposição de que não há nenhum erro associado ao seu valor). A Lei de Gauss (5), para este caso, pode ser escrito como:

$$\Delta d = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial d}{\partial \lambda}\right) \Delta \lambda\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial d}{\partial \theta}\right) \Delta \theta\right]^2} \quad (18)$$

resultando:

$$\Delta d = \sqrt{\left(\frac{4}{\text{sen}^2 \theta}\right) \Delta \lambda^2 + (4\lambda^2 \sec^2 \theta \cot^2 \theta) \Delta \theta^2} \quad (19)$$

Tomando os maiores desvios possíveis para λ e θ como sendo respectivamente $\Delta \lambda$ e $\Delta \theta$, podemos estimar através da equação (19), o erro que é cometido na determinação da espessura das camadas esméticas (através das medidas realizadas no anel interno dos difratogramas), da distancia intermolecular (pelo diâmetro obtido para o anel externo) ou, então, o próprio comprimento

molecular experimental das moléculas na mesofase nemática.

Conforme a disposição geométrica ilustrada na figura 12, torna-se necessária a leitura das distâncias x e y . Para isso, utilizamos uma régua milimetrada cuja menor divisão era igual a 0,5 mm. Adotando-se, então, $\Delta x = \Delta y = \frac{0,5 \text{ mm}}{2}$ (ou seja, metade da menor divisão da escala utilizada), é possível usar-se as equações (9) e (13) para o cálculo do erro propagado na medida do ângulo θ , obtendo-se a seguinte expressão para o módulo de $\Delta\theta$:

$$\Delta\theta = \frac{1}{2} \cdot \frac{y}{(x^2+y^2)} \cdot \Delta x + \frac{1}{2} \cdot \frac{x}{(x^2+y^2)} \cdot \Delta y \quad (20)$$

A título de ilustração do tratamento matemático das medidas, vamos tomar como exemplo dois valores típicos obtidos nas medições do anel interno e externo de um difratograma, bem como avaliar as diversas possibilidades que aparecem no uso da eq. (19) dependendo dos valores que são adotados para $\Delta\lambda$ e $\Delta\theta$.

1^o) ERROS DAS MEDIDAS REALIZADAS NO ANEL INTERNO

$$y = 3,3 \text{ mm}$$

$$x = 64,0 \text{ mm}$$

e, através da eq. (9):

$$\tan 2\theta = \frac{y}{x} = \frac{3,3 \text{ mm}}{64,0 \text{ mm}} \cong 0,0516$$

resultando:

$\theta \cong 1,47^\circ$ (o que implicaria para d um valor de 29,9 angstroms).

Considerando-se para λ dois valores possíveis: 1,54 Å ou 1,542 Å teremos $\Delta\lambda = 0,01 \text{ Å}$ ou $0,001 \text{ Å}$. Entretanto, pela teoria dos algarismos significativos o valor mais plausível para $\Delta\theta$ é $0,01^\circ$, mas a utilização da eq. (20), fornece uma imprecisão angular idêntica a $0,002^\circ$. Assim, existem quatro possibilidades:

$$1^{\text{a}}) \lambda = 1,54 \text{ \AA} \quad ; \quad \Delta\lambda = 0,01 \text{ \AA}$$

$$\theta = 1,47^{\circ} \quad ; \quad \Delta\theta = 0,01^{\circ}$$

e, pela eq. (19):

$$\Delta d = \sqrt{\left[\frac{4}{\sin^2 1,47^{\circ}} \right] (0,01)^2 + 4(1,54)(\sec^2 1,47^{\circ})(\cot^2 1,47^{\circ})(0,01)^2}$$

resultando:

$$\Delta d = \sqrt{0,608 + 1,441} \cong 1,4 \text{ \AA}$$

$$2^{\text{a}}) \lambda = 1,54 \text{ \AA} \quad ; \quad \Delta\lambda = 0,01 \text{ \AA}$$

$$\theta = 1,470^{\circ} \quad ; \quad \Delta\theta = 0,002^{\circ}$$

e, pela eq. (19):

$$\Delta d = \sqrt{0,608 + 0,058} \cong 0,8 \text{ \AA}$$

$$3^{\text{a}}) \lambda = 1,542 \text{ \AA} \quad ; \quad \Delta\lambda = 0,001 \text{ \AA}$$

$$\theta = 1,47^{\circ} \quad ; \quad \Delta\theta = 0,01^{\circ}$$

e, pela eq. (19):

$$\Delta d = \sqrt{0,006 + 1,441} \cong 1,2 \text{ \AA}$$

$$4^{\text{a}}) \lambda = 1,542 \text{ \AA} \quad ; \quad \Delta\lambda = 0,001 \text{ \AA}$$

$$\theta = 1,470^{\circ} \quad ; \quad \Delta\theta = 0,002^{\circ}$$

e, pela eq. (19):

$$\Delta d = \sqrt{0,006 + 0,058} \cong 0,3 \text{ \AA}$$

2^a) ERROS DAS MEDIDAS REALIZADAS NO ANEL EXTERNO

$$y = 10,7 \text{ mm}$$

$$x = 64,0 \text{ mm}$$

e, através da eq. (9):

$$\tan 2\theta = \frac{y}{x} = \frac{10,7 \text{ mm}}{64,0 \text{ mm}} \cong 0,167$$

resultando:

$\theta \cong 4,73^\circ$ (o que implicaria para d um valor de 9,3 angstroms).

Fazendo-se as mesmas considerações das medidas realizadas no anel interno, também teremos quatro possibilidades:

$$\begin{array}{ll} 1^{\text{a}}) \lambda = 1,54 \text{ \AA} & ; \quad \Delta\lambda = 0,01 \text{ \AA} \\ \theta = 4,73^\circ & ; \quad \Delta\theta = 0,01^\circ \end{array}$$

e, pela eq. (19):

$$\Delta d = \sqrt{\left[\frac{4}{\sin^2 4,73^\circ} \right] (0,01)^2 + 4(1,54)^2 (\sec^2 4,73^\circ) (\cot^2 4,73^\circ) (0,01)^2}$$

$$\Delta d = \sqrt{0,059 + 0,140} \cong 0,4 \text{ \AA}$$

$$\begin{array}{ll} 2^{\text{a}}) \lambda = 1,54 \text{ \AA} & ; \quad \Delta\lambda = 0,01 \text{ \AA} \\ \theta = 4,730^\circ & ; \quad \Delta\theta = 0,002^\circ \end{array}$$

onde, pela eq. (19):

$$\Delta d = \sqrt{0,059 + 0,006} \cong 0,3 \text{ \AA}$$

$$\begin{array}{l} 3^{\text{a}}) \lambda = 1,542 \text{ \AA} \quad ; \quad \Delta\lambda = 0,001 \text{ \AA} \\ \theta = 4,73^{\circ} \quad ; \quad \Delta\theta = 0,01^{\circ} \end{array}$$

onde, pela eq. (19):

$$\Delta d = \sqrt{0,001 + 0,140} \cong 0,4 \text{ \AA}$$

$$\begin{array}{l} 4^{\text{a}}) \lambda = 1,542 \text{ \AA} \quad ; \quad \Delta\lambda = 0,001 \text{ \AA} \\ \theta = 4,730^{\circ} \quad ; \quad \Delta\theta = 0,002^{\circ} \end{array}$$

onde, pela eq. (19):

$$\Delta d = \sqrt{0,001 + 0,006} \cong 0,1 \text{ \AA}$$

Após a análise de todas as possibilidades acima discutidas, optamos por adotar em nossos cálculos os seguintes valores: $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$; o ângulo de Bragg, θ , com três algarismos significativos (uma vez que nenhuma medida alcançou os dez graus);

$\Delta\lambda = 0,01 \text{ \AA}$ e $\Delta\theta = 0,01^{\circ}$. Assim, foram utilizados os seguintes valores para os desvios de Δd :

1^o) $\Delta d = \pm 1,4 \text{ \AA}$ nas medidas realizadas no anel interno;

2^o) $\Delta d = \pm 0,4 \text{ \AA}$ nas medidas efetuadas no anel externo.

Estes valores correspondem, de acordo com os nossos cálculos, aos maiores erros que podem ser experimentalmente cometidos nas medições efetuadas nos difratogramas de raios-X.

II - CALCULO DOS COMPRIMENTOS MOLECULARES E ESTIMATIVA DOS ERROS COMETIDOS NA AVALIAÇÃO DOS MESMOS

Construindo-se montagens planas dos modelos estruturais dos compostos que apresentavam 7(sete) átomos de carbono nas cadeias alquílicas, bem como fazendo os desenhos, em escala, através dos valores fornecidos pela literatura (35, 36, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 51, 52) tornou-se possível efetuar o cálculo dos comprimentos moleculares do [3,5] di-p-heptiloxifenil-pirazol e do [3,5] di-p-heptiloxifenil-isoxazol.

Algumas dificuldades, para a estimativa dos comprimentos moleculares, por constituírem-se em causas de erro merecem ser explicitamente mencionadas:

- 1^o) Conhecimento da posição exata do eixo molecular, que implica num erro da ordem de 1,5 Å, no comprimento de cada molécula, devido as diversas disposições geométricas possíveis;
- 2^o) Disposição angular exata, ao longo do eixo molecular, dos anéis heterocíclicos e benzênicos que compõe as moléculas. Este erro não é inferior a 0,7 Å, pelos mesmos motivos expostos no item anterior;
- 3^o) Erro devido a limitação do material utilizado para o desenho das estruturas moleculares (escalas, régua, esquadros, transferidor, espessura dos grafites, etc.), confeccionadas em papel milimetrado. A estimativa para tal erro é da ordem de 0,5 Å, considerando-se para isso o maior cuidado possível no desenho das moléculas.

Admitindo-se que o erro máximo cometido é igual a soma dos tres fatores acima mencionados, podemos avaliar o desvio ao

efetuar-se o cálculo dos comprimentos moleculares como:

$$\Delta l = \pm 2,7 \text{ \AA}.$$

Assim, podemos escrever:

COMPRIMENTO MOLECULAR CALCULADO:

I) [3,5] di-p-heptiloxifenil-pirazol:

a) $l = (33,2 \pm 2,7) \text{ \AA}$, pelo desenho da molécula

b) $l = 33,6 \text{ \AA}$, pelo modelo estrutural plano.

II) [3,5] di-p-heptiloxifenil-isoxazol:

a) $l = (33,9 \pm 2,7) \text{ \AA}$, pelo desenho da molécula.

b) $l = 33,7 \text{ \AA}$, pelo modelo estrutural plano.

Para efeitos de quaisquer cálculos que necessitassem do valor do comprimento molecular calculado, optamos pelo obtido através do desenho, em escala, com os dados fornecidos pela literatura, isto é, os valores de $33,2 \text{ \AA} \pm 2,7 \text{ \AA}$ para o [3,5] di-p-heptiloxifenil-pirazol e $33,9 \text{ \AA} \pm 2,7 \text{ \AA}$ para o [3,5] di-p-heptiloxifenil-isoxazol.

A representação geométrica das estruturas moleculares estudadas (para $n = 7$, isto é, os heptiloxifenil), encontra-se representada nas figuras das páginas finais deste apêndice.

Através desses valores foi possível calcular a variação do ângulo θ na transição de esmétrico C para nemático, no caso do [3,5] di-p-heptiloxifenil-isoxazol e a transição de esmétrico C para esmétrico A, no caso do [3,5] di-p-heptiloxifenil-pirazol.

Mediante a varredura por difração de raios-X, em função da temperatura, foi possível construir os gráficos 3 e 6, das páginas 63 e 66 respectivamente.

A fórmula utilizada para o cálculo de θ foi:

$$\theta = \text{arc cos}(l/d) \quad (21)$$

onde:

θ = Ângulo de inclinação do diretor na mesofase esmética C, em relação a um eixo ortogonal às camadas.

l = comprimento molecular calculado pelas medidas realizadas em uma escala adequada com os valores fornecidos na literatura (35, 36, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 51, 52).

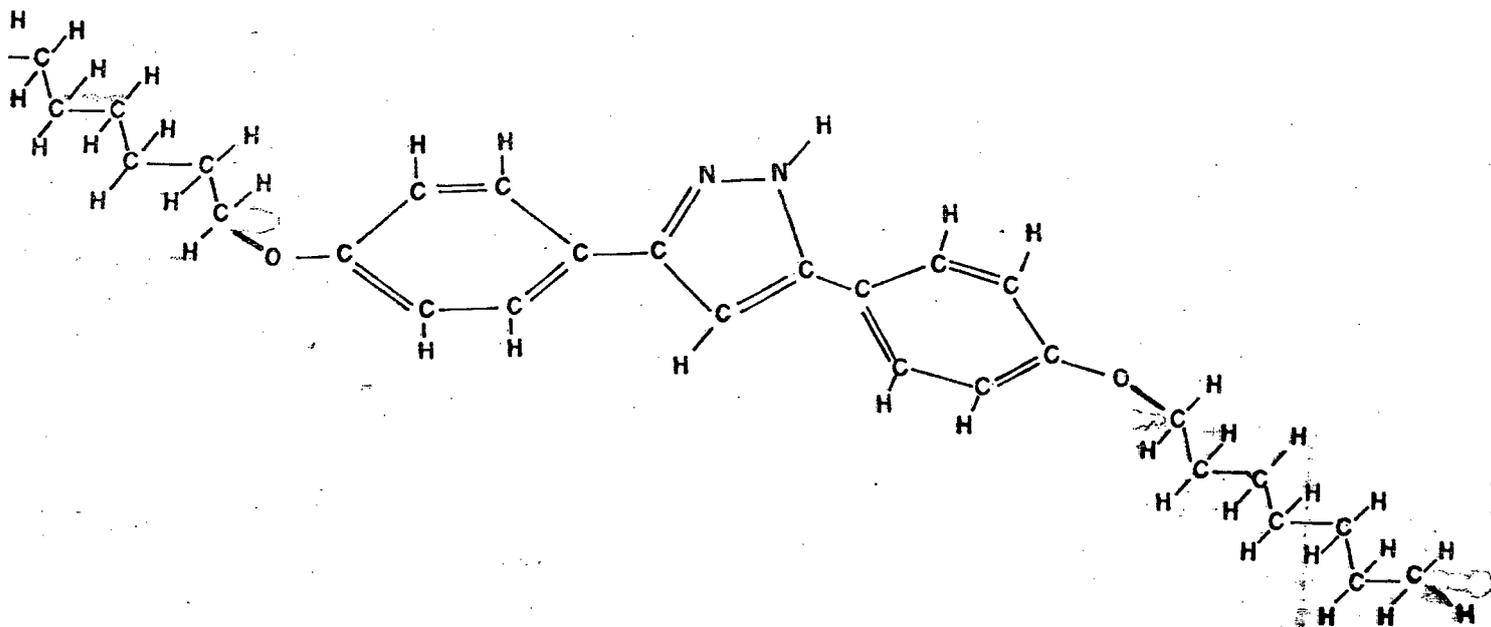
d = comprimento da camada obtido experimentalmente, através da difração de raios-X, pelas medidas efetuadas no anel interno.

Da mesma forma, os valores obtidos para d (em angstroms) de acordo com as considerações e cálculos efetuados no Apêndice I, foram sempre expressos da seguinte maneira:

$$d \pm \Delta d$$

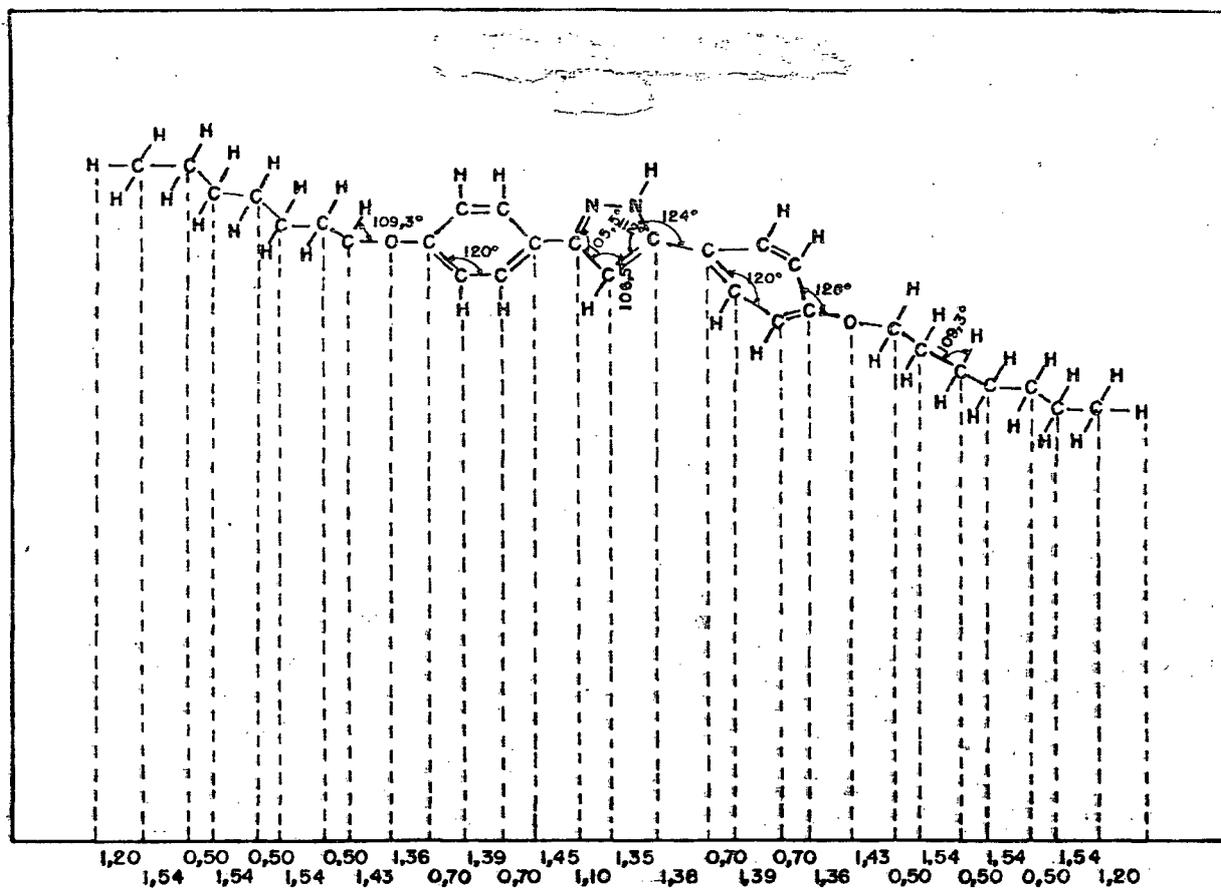
onde: $\Delta d = \pm 1,4 \text{ \AA}$, para as medidas realizadas no anel interno.

[3,5] Di-p-ALCOXIFENIL PIRAZOL

n = 7

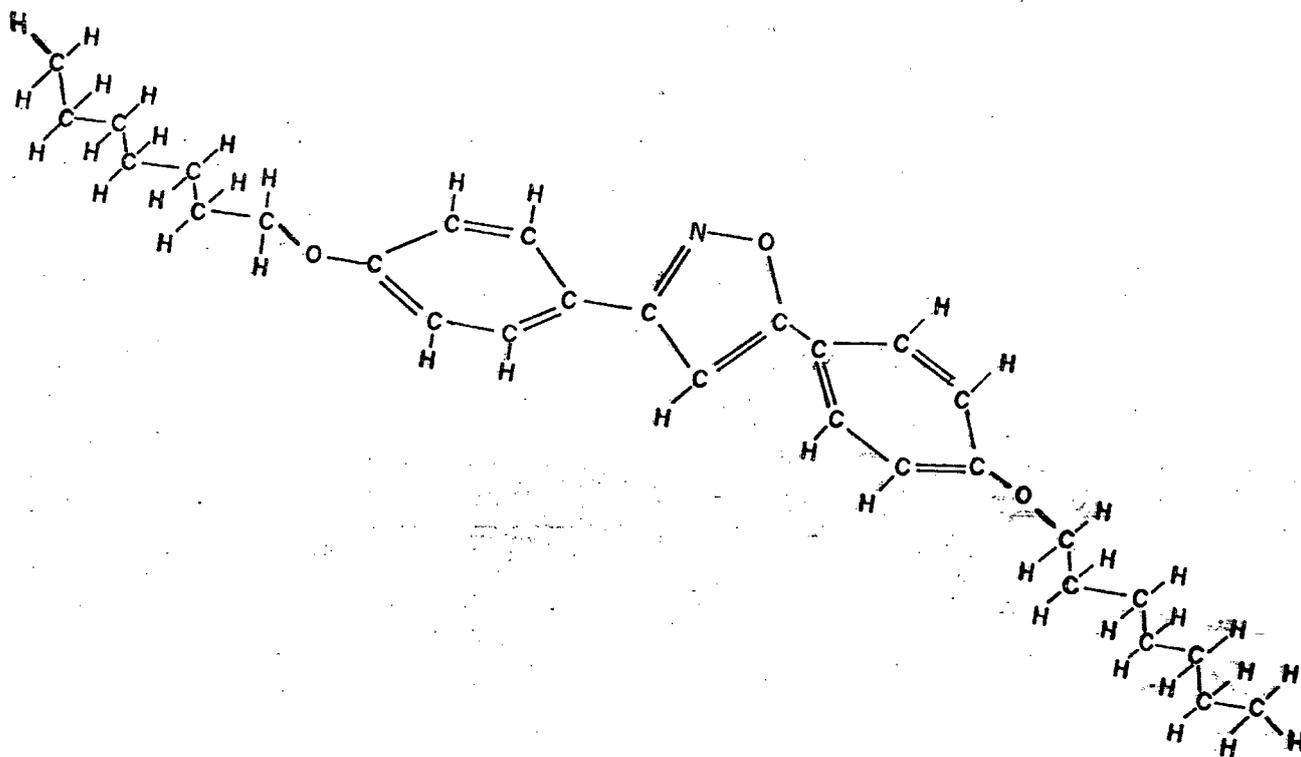
[3,5] Di-p-ALCOXIFENIL PIRAZOL

$$n = 7$$



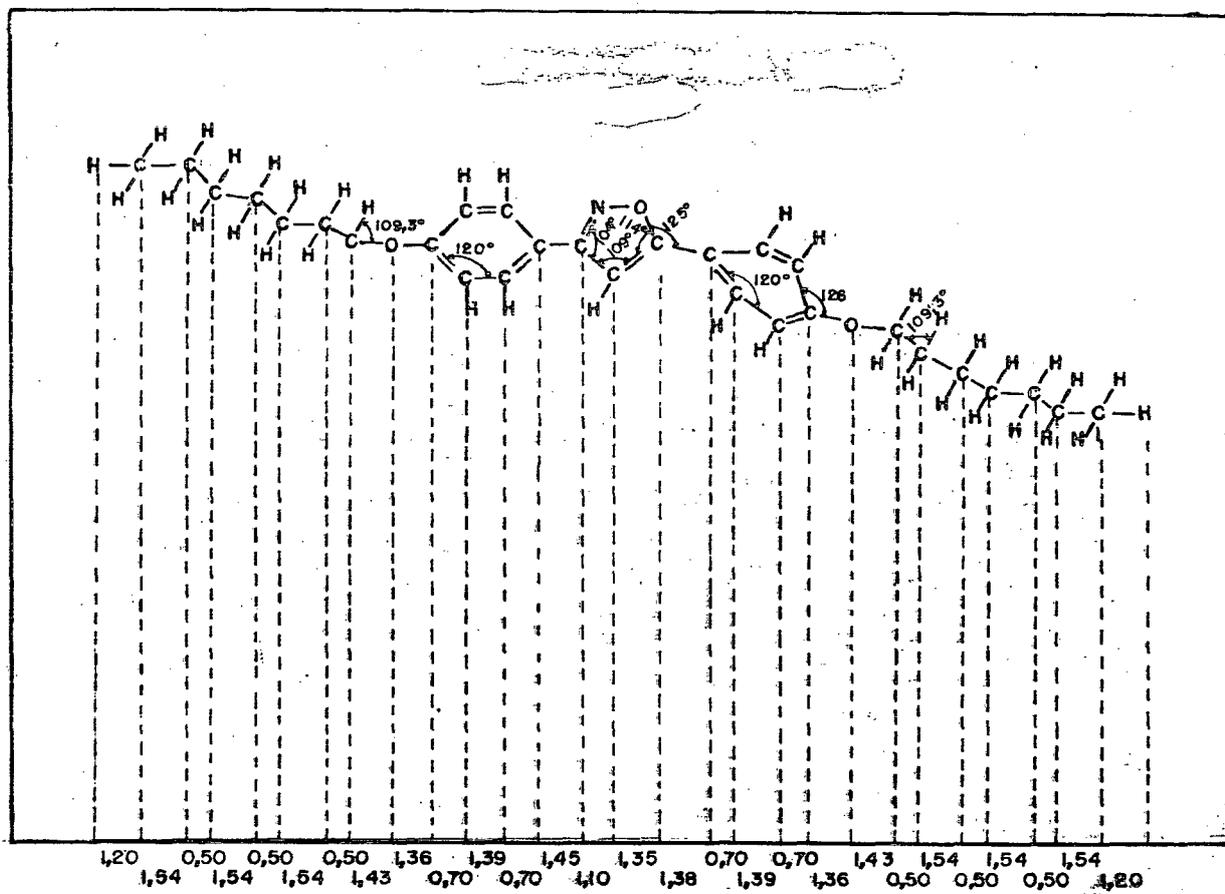
Comprimento Molecular: $l = 33,2\text{Å} \pm 2,7\text{Å}$

[3,5] Di-p-ALCOXIFENIL ISOXAZOL

n = 7

[3,5] Di-p-ALCOXIFENIL ISOXAZOL

$$n = 7$$



Comprimento Molecular: $l = 33,9\text{\AA} \pm 2,7\text{\AA}$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. F. REINITZER, *Montash Chem*, 9, 421 (1888).
2. O. LEHMANN, *Z. Krist.* 18, 464 (1890).
3. G. FRIEDEL, *Ann. Physique*, 18, 273 (1922).
4. M. SCHADT, *Chimia*, 41, 347 (1987).
5. R.J. HAWKINS and E.W. APRIL, *Advances in Liquid Crystals*, 6 (1983).
6. S. CHANDRASEKHAR, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press (1977).
7. D. DEMUS and L. RICHTER, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie (1978).
8. P.G. DE GENNES, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon, Oxford (1975).
9. J. DOUCET, P. KELLER, A.M. LEVELUT and P. PORQUET. *J. Phys. (Orsay, Fr.)* 39, 548 (1978).
10. P. KELLER, A. ZANN, J.C. DUBOIS and J. BILLARD. *Chem. Phys.* 11, 57 (1980).
11. L.V. AZAROFF, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 60, 73 (1980).
12. B.D. CULLITY, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading-Mass (1956).
13. A. De VRIES, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 60, 73 (1980).
14. A. De VRIES, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 10, 219 (1970).
15. A. De VRIES, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 20, 119 (1973).
16. A. De VRIES, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 11, 361 (1970).
17. A. De VRIES, *Pärama, Suppl.*, n^o 1, 93 (1975).
18. A. De VRIES, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 63, 215 (1981).
19. J. DOUCET, A.M. LEVELUT and M. LAMBERT, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 24, 317 (1973).
20. A.J. LEADBETTER and E.K. NORRIS, *Mol. Phys.* 38, 669 (1978).
21. S. DIELE, P. BRAND and H. SACKMANN, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 16, 105 (1972).
22. S. DIELE, P. BRAND and H. SACKMANN, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 17, 163 (1972).

23. T.R. TAYLOR, J.L. FERGASON and S.L. ARORA, *Phs. Rev. Lett.* 24, 359 (1970).
24. R.S. POTTER, E.M. BARRAL and J.F. JOHNSON, *Accounts Chem Res.* 2, 53 (1969).
25. J.F. JOHNSON, R.S. POTTER and E.M. BARRAL, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 8, 1 (1969).
26. W. MAYER and A. SAUPE, *Z. Naturforsch.* 14 A, 882 (1959).
27. E.E. WAHLSTROM, "Optical Crystallography", John Wiley - New York (1969).
28. N.H. HARTSHORNE and STUART, *Crystals and the Polarising Microscope*, Edward Arnold - London (1970).
29. MODEL DSC-2 - Differential Scanning Calorimeter, Norwalk, Perkin - Elmer - Connecticut (1978).
30. P.R. MACHADO, Determinação de Arranjos Moleculares em Cristais Líquidos Nemáticos Utilizando Difração de Raios-X, Dissertação de Mestrado em Físico-Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (1984).
31. E. PELLA and M. NEBULONI, *Journal of Thermal Analysis*, 3, 228 (1971).
32. D. MARZOTKO and D. DEMUS, Paraná, Suppl. n^o 1, 189 (1975).
33. S. TAKENAKA, H. MORITA, M. IWANO, S. KUSABAYASHI, T. IKEMOTO, Y. SAKURAI and H. MIYAKE, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 166, 167 (1989).
34. G.R. LUCKHURST and G.W. GRAY, *The Mol. Phys. of Liquid Cryst.*, Academic Press, (1979).
35. R. MORRISON e R. BOYD, "Química Orgânica", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 7^a ed. (1973).
36. G. PIMENTEL e R. SPRATLEY, "Química: Um Tratamento Moderno", Ed. Edgard Blucher Ltda., (1974).
37. A.D. MIGHELL and C.W. REIMANN, *J. Phys. Chem.*, 71 (7) 2375 (1967).
38. P.A.C. GANE, A.J. LEADBETTER and P.G. WRIGHTON, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 66, 247 (1981).
39. P.O. SULLIVAN, J. De LA VEGA, H.F. HAMEKA, *Chem Phys. Lett.* 5 (9), 576, (1970).

40. G.W. GRAY e J.W. GOODBY, "Smectic Liquid Crystals", Leonard Hill - USA/CAN: Heyden e Son Inc., Philadelphia, (1982)
41. H.W.W. EHRLICH, Acta Cryst. 13 (1966) 946.
42. Y. YUKAWA, ED., Handbook of Organic Structural Analysis (Benjamin, New York, 1965) p. 535.
43. R.M. ACHESON, "An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic compounds" (Interscience, New York, 1960) p. 78, 52.
44. T. FERENC, H. AGNES, P. PETER, Theor. Chim. Acta, 32 (2), 145 (1973).
45. S. MARTINEZ, ACTA CRYST. 20, 183 (1966)
46. W.V. ALBUQUERQUE, H.H. YOE, R.M. TOBELEM, E.P.S. PINTO, "Manual de Laboratório de Física", Ed. Mc. Graw-Hill do Brasil, (1980).
47. V.P. SPIRIDONOV, A.A. LOPATKIN, "Tratamiento Matemático de Datos Físico-Químicos", Ed. Mir - Moscu (1973).
48. N.H. COOK, E. RABINOWICZ, "Physical Measurement and Analysis", Addison Wesley, Massachusetts, (1963).
49. B.L. WORSNOP, H.T. FLINT, "Curso Superior de Física Prática", Ed. Eudeba, Buenos Aires (1964).
50. M. BASSIERE, E. GAIGNEBET, "Métrologie Générale", Ed. Dunod, Paris (1966).
51. KATRITZKY and REES, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press (Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris - Frankfurt) vol. 5, 9-11, vol. 6, 3-12 (1984).
52. A.R. KATRITZKY and A.J. BOULTON, Advances in Heterocyclic Chemistry, 25, Academic Press, New York, 200 (1979).