

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

SÍNTESES E ESTUDOS DE PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS DE COMPOSTOS
HETEROCÍCLICOS: FURANO E TIOFENO

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

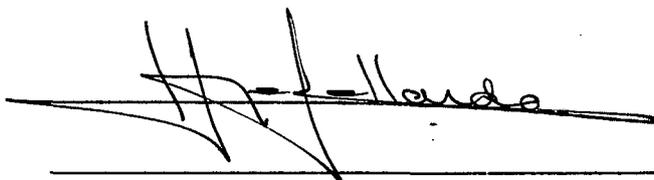
Ida Eunice Favarin

Florianópolis
Santa Catarina - Brasil
Agosto - 1991

SÍNTESES E ESTUDOS DE PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS DE COMPOSTOS
HETEROCÍCLICOS: FURANO E TIOFENO.

Ida Eunice Favarin

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

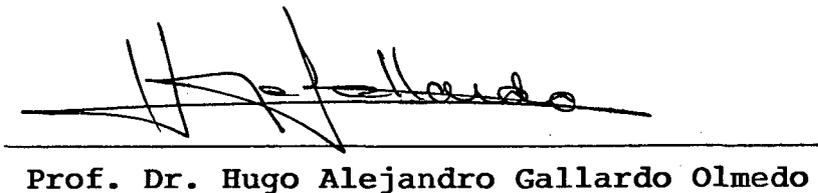


Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Orientador



Prof. Dr. Rosendo Augusto Yunes
Coordenador

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo



Prof. Dr. Marcos Caroli Rezende



Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera

Aos meus pais
e irmãos
pelo apoio e
incentivo

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar minha profunda gratidão a todos que colaboraram para a realização deste trabalho, em especial:

- Ao Prof. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, orientador desta tese, pelas sugestões, estímulo e ajuda, bem como a amizade desenvolvida ao longo deste trabalho.

- Aos professores do grupo de cristais líquidos do Departamento de Física, pela amizade e colaboração, em especial ao Prof. Hélio José Müller, pela ajuda na obtenção dos dados de Raio-X e DSC.

- Aos professores e colegas da Pós-Graduação, pela amizade e ensinamentos.

- Ao colega Edson Lobo, pela amizade e ajuda prestada.

- Aos colegas: Ieda Maria Begnini, Veroni Valenti, Aloir Antônio Merlo, Geraldo Elis dos Passos e Délcio Hartmann pelas sugestões, incentivos, colaboração e amizade desenvolvida durante a realização deste trabalho.

- Ao Aurelio Valentin Arrua Alum, pela compreensão e apoio.

- À Secretaria de Educação do Estado de Santa Catarina, por licenciar-me para frequentar o curso de Pós-Graduação, tornando possível a realização deste trabalho.

- Ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

ÍNDICE GERAL

Capítulo I

1.1 - Introdução.....	1
1.2 - Objetivos.....	2
1.3 - Cristais Líquidos.....	3
1.4 - Classificação dos Cristais Líquidos.....	4
1.5 - Cristais Líquidos Termotrópicos.....	5
1.6 - Polimorfismo em Cristais Líquidos Termotrópicos....	10
1.7 - Características Estruturais dos Cristais Líquidos Termotrópicos.....	11
1.8 - Aplicações dos Cristais Líquidos.....	12
1.9 - Reações Químicas.....	13
1.9.1 - Reação de Arilação de Meerwein.....	14
1.9.2 - Reação de Wittig.....	17
1.10 - Propriedades Físicas e Estruturas dos Heterocíclicos: Furano e Tiofeno.....	22

Capítulo II - Resultados e Discussão

2.1 - Sínteses e Caracterização.....	24
--------------------------------------	----

2.1.1 - 2-ciano-5-(p-n-alcoxiestiril) tiofeno.....	24
2.1.2 - 2-ciano-5-(p-etoxiestiril) furano.....	49
2.1.3 - 2-octanoil-5-(p-y-fenil) tiofeno.....	54
2.1.4 - 2-octanoil-5-(p-hexiloxifenil) furano.....	61
2.2 - Propriedades Mesogênicas.....	62
2.2.1 - Fatores estruturais que afetam a probabilidade de formação de Mesofase.....	63
2.2.2 - Propriedades Mesogênicas dos Derivados de Estiriltiofeno.....	64
2.2.2.1 - Propriedades Mesogênicas das Bases de Schiff.....	69
2.2.3 - propriedades dos Derivados de Estirilfurano.	74
2.2.4 - Propriedades Mesogênicas dos Derivados de Feniltiofeno.....	74
2.2.5 - Propriedades dos derivados de Fenilfurano....	81

Capítulo III - Parte Experimental

3.1. Instrumentação.....	87
3.2. Reagentes.....	88
3.3. Síntese de 2-ciano-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno.....	88
3.3.1 - Preparação dos p-n-alcoxibenzaldeídos.....	88
3.3.2 - Preparação dos álcoois p-n-alcoxibenzílicos....	89
3.3.3 - Preparação dos Brometos de (p-n-alcoxifenil)metiltrifenilfosfônio.....	90
3.3.4 - Preparação do Hidrobrometo de Trifenilfosfônio.....	91

3.3.5 - Preparação dos p-n-alcoxiestiril-2-tiofeno...	92
3.3.6 - Preparação do 2-tenaldeido.....	94
3.3.7 - Preparação dos 2-formil-5(p-n-alcoxiestiril)- tiofeno.....	94
3.3.7.1 - Preparação dos 2-(p-n-alcoxiestiril)tienili deno-5-(p-n-alcoxianilina).....	95
3.3.8 - Preparação das 2-hidroximinometil-5-(p-n-alco xiestiril)tiofeno.....	96
3.3.9 - Preparação da série 2-ciano-5-(p-n-alcoxiesti ril)tiofeno.....	98
3.4 - Síntese do 2-ciano-5-(-etoxiestiril) furano.....	99
3.4.1 - Preparação do álcool p-etoxibenzílico.....	99
3.4.2 - Preparação do brometo de (p-etoxifenil)metil- trifenilfosfônio.....	99
3.4.3 - Preparação do p-etoxiestiril-2-furano.....	99
3.4.4 - Preparação do 2-formil-5-(p-etoxiestiril) fura no.....	100
3.4.4.1 - Preparação do-2-(-etoxiestiril) furfurilide- no-5-(p-n-alcoxianilina).....	100
3.4.5 - Preparação da 2-hidroximinometil-5-(p-etoxies tiril) furano.....	101
3.4.6 - Preparação do 2-ciano-5-(p-etoxiestiril) fura- no.....	101
3.5 - Síntese das séries homólogas de 2-octanoil-5-(p-y-fe nil)tiofeno.....	102
3.5 - Preparação do 2-octanoiltiofeno.....	102

3.5.2 - Preparação dos 2-octanoil-5-(p-n-alcoxifenil)tiofeno.	102
3.5.3 - Preparação do 2-octanoil-5-(p-bromofenil)tiofeno....	104
3.5.4 - Preparação do 2-octanoil-5-(p-nitrofenil)tiofeno....	104
3.5.4.1 - Preparação do 2-octanoil-5-(p-aminofenil) tiofeno.....	105
3.5.4.2 - Preparação do p-heptoxibenzilideno-p-(2-oc tanoil-5-tienil)anilina.....	105
3.5.5 - Preparação do ácido p-(2-octanoil-5-tienil)benzôico	106
3.5.6 - Preparação do p-(2-octanoil-5-tienil)benzoato de p- cianofenila.....	106
3.6 - Síntese do 2-Octanoil-5-(p-n-hexiloxifenil)furano...	107
3.6.1 - Preparação do 2-octanoilfurano.....	107
3.6.2 - Preparação do 2-octanoil-5-(p-n-hexiloxife- nilfurano.....	108
BIBLIOGRAFIA.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da ordem molecular nas fases cristalina, nemática e isotrópica.....	06
Figura 2 - Representação esquemática da mesofase colestérica.....	06
Figura 3 - Representação esquemática das mesofases esmé- ticas.....	09
Figura 4 - Espectro I.V. (NaCl) do álcool p-n-pentoxibenzílico.....	28
Figura 5 - Espectro I.V (KBr) do p-n-nonoxiestiril-2-tio- feno.....	30
Figura 6 - Espectro RMN ¹ H (CDCl ₃) do p-n-nonoxiestiril-2- tiofeno. Região espectral de 0,8 a 4,4 ppm.....	32
Figura 7 - Espectro RMN ¹ H (CDCl ₃) do p-n-nonoxiestiril-2- tiofeno. Região espectral de 6,7 a 7,6 ppm.....	33

Figura 8 - Espectro 2D, correlação homonuclear H^1-H^1 do p-n-nonoxiestiril-2-tiofeno.....	36
Figura 9 - Espectro RMN ^{13}C ($CDCl_3$) do p-n-nonoxiestiril-2-tiofeno.....	38
Figura 10 - Espectro I.V. (KBr) da 2-hidroximinometil-5-(p-n-heptoxiestiril)tiofeno.....	41
Figura 11 - Espectro RMN ^{13}C ($CDCl_3$) da 2-hidroximinometil-5-(p-n-butoxiestiril)tiofeno.....	43
Figura 12 - Espectro de I.V. (KBr) do 2-ciano-5-(p-n-nonoxiestiril)tiofeno.....	45
Figura 13 - Espectro RMN 1H ($CDCl_3+D_3C-CO-CD_3$) do 2-ciano-5-(p-n-hexiloxiestiril)tiofeno.....	47
Figura 14 - Espectro RMN 1H do 2-ciano-5-(p-n-hexiloxiestiril)tiofeno. Região espectral de 6,85 a 7,50ppm.....	48
Figura 15 - Espectro RMN ^{13}C ($CDCl_3$) do 2-ciano-5-(p-n-hexiloxiestiril)tiofeno.....	50
Figura 16 - Espectro RMN 1H ($CDCl_3$) do p-etoxiestiril-2-furano.....	52

- Figura 17 - Espectro RMN¹H (CDCl₃) do 2-ciano-5-(p-etoxiestiril) furano..... 53
- Figura 18 - Espectro RMN¹H (CDCl₃) do 2-octanoil-5-(p-n-pentoxifenil) tiofeno..... 58
- Figura 19 - Espectro RMN¹³C (CDCl₃) do 2-octanoil-5-(p-bromofenil) tiofeno..... 60
- Figura 20 - Geometria Molecular do 2-ciano-5-(p-n-hexiloxiestiril) tiofeno..... 65
- Figura 21 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série 2-ciano-5-(p-n-alcoxiestiril) tiofeno..... 68
- Figura 22 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série 2-(p-n-alcoxiestiril) tenilideno-5-(-p-etoxianilina)..... 71
- Figura 23 - Gráfico das temperaturas de transição em função do nº de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série 2-(p-n-alcoxiestiril) tenilideno-5-(p-n-heptoxianilina)..... 73

- Figura 24 - Geometria molecular do 2-ciano-5-(p-n-hexiloxi-
estiril) furano..... 74
- Figura 25 - Gráfico das temperaturas de transição em função
do número de átomos de carbono(n) da cadeia alcóxi da série 2-octanoil-5-(p-n-alcoxifenil)tiofeno..... 78
- Figura 26 - Gráfico das entalpias em função do número de
átomos (n) da cadeia alcóxi da série 2-octanoil-5-(p-n-alcoxifenil)tiofeno..... 79
- Figura 27 - Geometria molecular do 2-octanoil-5-(p-n-hexiloxifenil)tiofeno..... 80
- Figura 28 - Geometria molecular do 2-octanoil-5-(p-n-hexiloxifenil) furano..... 83
- Figura 29 - Transição isotrópico-nemático do composto 2-ciano-5-(p-n-heptoxiestiril)tiofeno, na temperatura de 80,2°C. Aumento 40x..... 84
- Figura 30 - Transição nemático-esmético do composto 2-ciano-5-(p-n-nonoxiestiril)tiofeno, na temperatura de 83,5°C. Aumento 40x..... 84
- Figura 31 - Mesofase esmética "fan-shaped" do composto 2-ciano-5-(p-n-nonoxiestiril)tiofeno, na

- temperatura 82,2°C. Aumento 40x..... 85
- Figura 32 - Mesofase nemática "mármore" do composto 2-(p-n-nonoxiestiril) tenilideno-5-(p-n-heptoxianilina), na temperatura de 150,6°C. Aumento 40x.... 86
- Figura 33 - Transição isotrópico-esmético "batonnets" do composto 2-octanoil-5-(p-n-heptoxifenil)tiofeno na temperatura de 127,5°C. Aumento 40x..... 87
- Figura 34 - Mesofase esmética "fan-shaped" do composto 2-octanoil-5-(p-n-heptoxifenil)tiofeno na temperatura de 126,6°C. Aumento 40x..... 88

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1 - Temperatura (°C) de transição de fase da série
2-ciano-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno..... 67
- Tabela 2 - Temperatura de transição de fase (°C) da série
2-(p-n-alcoxiestiril)tenilideno-5-(p-etoxianili-
na 70
- Tabela 3 - Temperatura de transição de fase (°C) da série
2-(p-n-alcoxiestiril) enilideno-5-(p-n-hepto-
xianilina)..... 72
- Tabela 4 - Temperaturas (°C) e valores de entalpias de
transições de fases (Cal/g) da série 2-octa-
noil-5-(p-n-alcoxifenil)tiofeno..... 77
- Tabela 5 - Temperaturas de transições de fases (°C) dos
compostos 2-octanoil-5-(p-substituído-fenil)-
tiofeno..... 82
- Tabela 6 - Temperatura de ebulição a pressão reduzida e
rendimento dos p-n-alcoxibenzaldeídos..... 89

Tabela 7 - Rendimento e ponto de fusão dos álcoois p-n-alco- xibenzílicos.....	90
Tabela 8 - Rendimento e ponto de fusão dos brometos de (p-n- alcoxifenil)metiltrifenilfosfônio.....	91
Tabela 9 - Rendimento e ponto de fusão dos p-n-alcoxiesti- ril-2-tiofeno.....	93
Tabela 10 - Rendimento e ponto de fusão dos 2-formil-5-(p-n- alcoxiestiril)tiofeno.....	95
Tabela 11 - Rendimento e ponto de fusão das 2-hidroximinome- til-5-(alcoxiestiril)tiofeno.....	97

RESUMO

O comportamento mesomórfico pode ser alterado significativamente por pequenas mudanças estruturais. Com o objetivo de compreender e esclarecer este comportamento, o presente trabalho estuda as sínteses e as propriedades mesomórficas das unidades mesogênicas: estiriltiofeno, estirilfurano, feniltiofeno e fenilfurano, em comparação aos compostos estirilbenzenos e bifenilas; unidades estruturais capazes de formarem mesofases muito estáveis.

Os compostos sintetizados com as unidades mesogênicas: estiriltiofeno e feniltiofeno apresentaram propriedades de cristais líquidos, enquanto que as unidades, estirilfurano e fenilfurano não apresentaram tais propriedades.

A existência de mesofases nestes compostos está intimamente ligada a configuração (linearidade) das moléculas. O tiofeno 2,5-dissubstituído causa um desvio da linearidade de aproximadamente 32° . Este desvio é ainda maior para o furano ($\sim 54^\circ$).

Todos os compostos foram caracterizados por dados espectroscópicos.

ABSTRACT

The mesomorphic behavior can be altered significantly by small structural changes. The objective of the present work is to understand this behavior by the study of the synthesis and mesomorphic properties of the mesogenic units: styirilthiophene, styirilfuran, phenylthiophene and phenylfuran, and compare their behavior with structural units styirilbenzene and biphenyl; the last being structural units capable of forming very stable mesophases.

The compounds synthesized with the mesogenic units styirilthiophene and phenylthiophene presented liquid crystalline properties while the units, styirilfuran and phenylfuran did not present liquid crystalline properties.

The existence of mesophases in these compounds is closely associated to the configuration (linearity) of the molecules. Thiophene-2,5-disubstituted cause a deviation from linearity of about 32° . This deviation is even larger for furan ($\sim 54^\circ$).

All the compounds were characterized by spectroscopic methods.

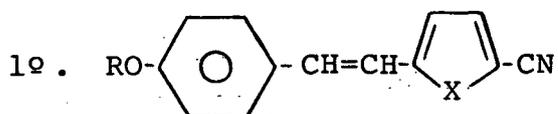
CAPÍTULO I

1.1. Introdução

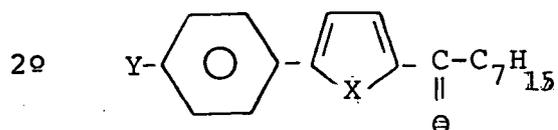
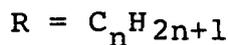
O presente trabalho dá continuidade a linha de pesquisa desenvolvida pelo grupo de Cristais Líquidos da Universidade Federal de Santa Catarina, envolvendo a síntese e caracterização de compostos heterocíclicos com propriedades mesomórficas.

Neste trabalho, desenvolveu-se a incorporação de aromáticos heterocíclicos que apresentam propriedades mesogênicas.

Os compostos propostos para as sínteses são os seguintes:

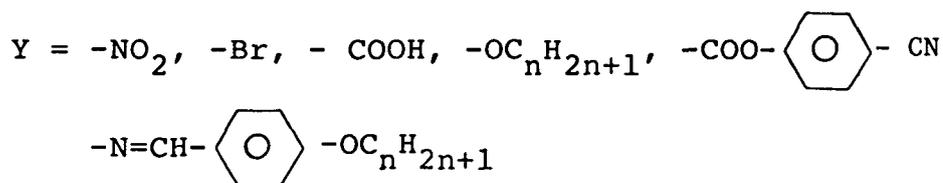


Onde: X = S ou O



Onde:

X = S ou O



Consideramos interessante sintetizar e pesquisar cristais líquidos que contenham as unidades mesogênicas feniltiofeno e fenilfurano, por serem unidades estruturais isoeletrônicas como o bifenila, unidade estrutural capaz de formar mesofases muito estáveis a baixas temperaturas.

Os heterocíclicos "tiofeno e furano" diferem dos benzenóides na presença de um momento dipolar permanente e por apresentarem menor linearidade.

O interesse deste estudo reside na importância que têm adquirido os Cristais Líquidos Termotrópicos, nestes últimos anos, por suas diversas aplicações, e também, como uma contribuição na elucidação dos fenômenos mesomórficos.

Neste capítulo, descrevem-se os cristais líquidos, enfatizando os cristais líquidos termotrópicos e algumas reações químicas correlacionadas. No capítulo II, apresentam-se os resultados e discussão de todo o processo de síntese e caracterização, e, finalmente no capítulo III, faz-se a descrição de toda a parte experimental.

1.2. Objetivos

- Sintetizar e estudar séries homólogas de derivados do estiriltiofeno e estirilfurano que apresentem propriedades mesomórficas.

- Sintetizar e pesquisar cristais líquidos que contenham a unidade mesogênica feniltiofeno e fenilfurano.

- Caracterizar os tipos de mesofases, temperaturas de transição e medidas de calores de transição.

1.3. Cristais Líquidos

O termo cristal líquido significa¹ um estado de agregação que é intermediário entre o estado sólido cristalino e o estado líquido amorfo. Como regra geral, a substância neste estado é altamente anisotrópica em algumas de suas propriedades, próprias do estado sólido, e ainda exibe um certo grau de fluidez, que em alguns casos é comparável com a de um líquido ordinário.

A descoberta^{2,3} de um estado intermediário da matéria, o estado líquido cristalino, foi atribuída a Friedrich Reinitzer. Trabalhando, em 1888, com ésteres de colesterol, observou que o benzoato de colesterila apresentava, dois "pontos de fusão" com diferentes propriedades: a 145,5°C, a estrutura sólida "fundia" para formar um líquido turvo (cristal líquido) e a 178,5°C, tornava-se transparente (líquido isotrópico); o processo era reversível. Estas observações mostraram que o benzoato de colesterila apresentava três fases distintas: sólido, cristal líquido e líquido.

Logo após, Lehmann (1904) fez um estudo sistemático de compostos orgânicos e descobriu que muitos deles exibiam propriedades similares ao benzoato de colesterila. Cada composto comportava-se como um líquido em suas propriedades mecânicas e

como sólido cristalino em suas propriedades ópticas. Lehmann mostrou que a fase intermediária turva tinha uma estrutura como cristal e originou o termo "cristal líquido".

Friedel (1922) salientou que o nome cristal líquido era contraditório, já que as substâncias não são nem cristais reais nem líquidos reais; sugeriu o nome de mesofase ou fase mesomórfica (mesomorfo: fase intermediária).

Um requisito essencial para a existência do mesomorfismo é que as moléculas devem ser altamente anisotrópicas em sua geometria, geralmente longas e relativamente estreitas.

1.4. Classificação dos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos classificam-se⁴ em duas categorias: liotrópicos e termotrópicos.

Sistemas de componente único ou misturas que mostram comportamento mesomórfico em uma faixa de temperatura definida são chamados termotrópicos.

Cristais líquidos liotrópicos, por outro lado, mostram comportamento mesomórfico em solução. A faixa de temperatura na qual esses cristais líquidos existem é principalmente determinada pela quantidade do solvente, ou seja, os C.L.L. tem como parâmetro principal a concentração. São preparados pela mistura de dois ou mais componentes; geralmente um dos componentes é um anfifílico (contendo uma cabeça polar ligada a uma ou mais cadeias carbônicas longas), e o outro é a água.

Sistemas mesomórficos liotrópicos geralmente são tão

sensíveis a mudanças de temperaturas quanto os sistemas termotrópicos.

1.5. Cristais Líquidos Termotrópicos

Seguindo a nomenclatura proposta originalmente por Friedel¹, os cristais líquidos termotrópicos podem ser classificados em três tipos: nemático, colestérico e esmétrico.

Os cristais líquidos nemáticos apresentam um alto grau de ordem orientacional de longo alcance das moléculas, mas não ordem translacional de longo alcance (fig.1). As moléculas são orientadas com seus longos eixos aproximadamente paralelos. A direção preferencial geralmente varia de ponto para ponto, mas uma amostra alinhada homogeneamente é opticamente uniaxial, positiva e fortemente birrefringente. Esta mesofase geralmente tem baixa viscosidade e flui como um líquido.

A mesofase colestérica é também um tipo de cristal líquido nemático, exceto que as moléculas são opticamente ativas. Como consequência, a direção preferida ao longo do eixo molecular não é constante em toda a amostra (como na fase nemática), mas dispõe-se numa rotação contínua, com um deslocamento através da amostra, ao longo do eixo óptico, de uma camada molecular para outra. Cada camada gira vagarosamente com respeito ao próximo grupo funcional, espacialmente acomodado, na qual estende-se fora do plano molecular de moléculas essencialmente planas. O efeito é cumulativo e resulta numa estrutura completamente helicoidal (fig. 2). São mais viscosas que as nemáticas. Compostos derivados do colesterol apresentam este tipo de mesofase.

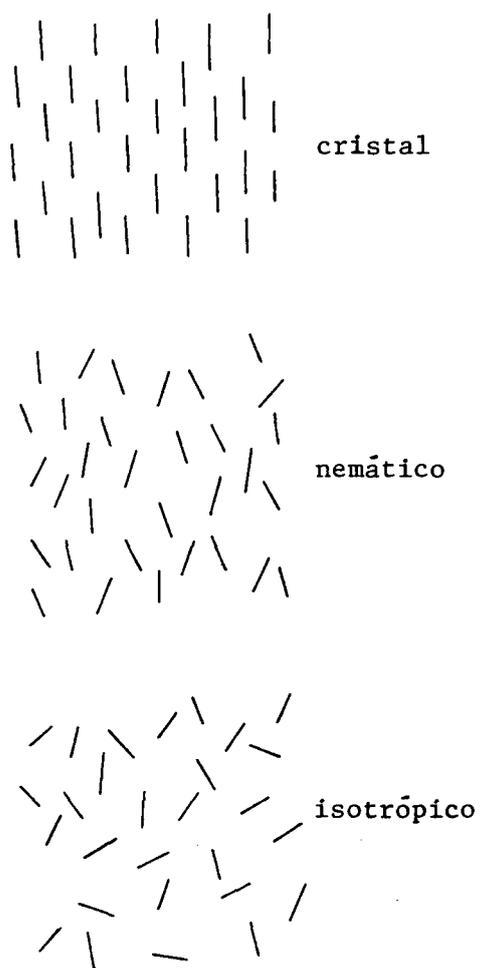


Fig. 1 - Representação esquemática da ordem molecular nas fases cristalina, nemática e isotrópica.

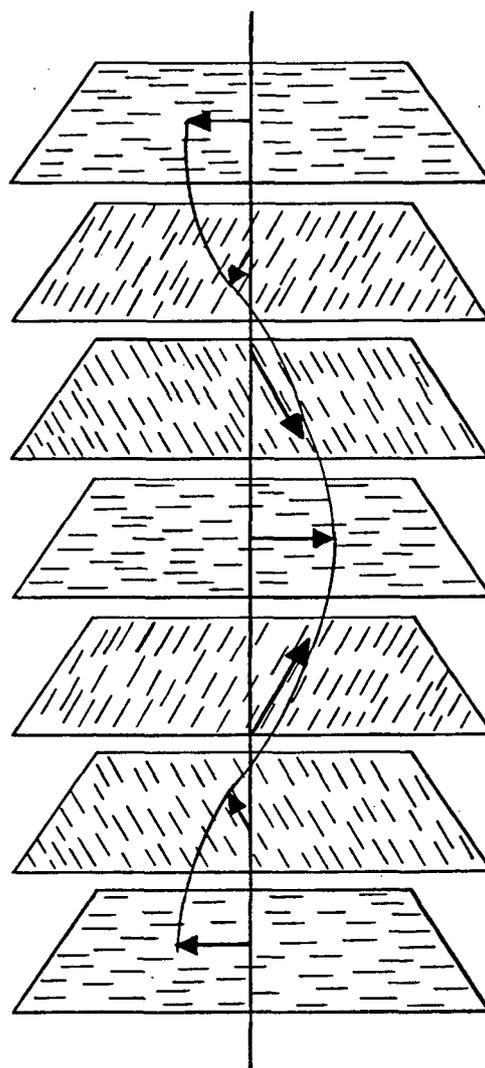


Fig. 2 - Representação esquemática da mesofase coletérica.

A mesofase esmética é a mais parecida com o estado sólido nas modificações de cristais líquidos. Nesta mesofase², as moléculas estão dispostas em camadas; seus longos eixos permanecem paralelos mutuamente nas camadas. Dentro das camadas, as moléculas podem ser arranjadas em cuidadosas fileiras ou podem ser distribuídas ao acaso.

Três métodos⁵ são usados na identificação das diferentes fases esméticas. O mais direto é a análise de raio-X, que dá informação da natureza do empacotamento das moléculas nos cristais. Contudo, o método físico-químico baseado na imiscibilidade das diferentes fases é também muito usado. Neste método, qualquer fase que não forma uma mistura homogênea com outra fase já identificada é classificada como uma nova fase. O método físico-químico é geralmente usado simultaneamente com observações de natureza da textura óptica correspondente em um microscópio (o método óptico). Cada fase tem sua aparência microscópica característica; sua textura. Os estudos de polimorfismos das fases esméticas por estes três métodos claramente estabelece a existência das seguintes fases: S_A , S_B , S_C , S_D , S_E , S_F , S_G e S_H . Além disso, fases S_I , S_J e S_K tem sido recentemente identificadas. Estas fases diferem⁴ na:

- Orientação da direção preferencial das moléculas com respeito ao plano da camada (fase esmética ortogonal ou inclinada);

- Organização dos centros de massa dentro das camadas.

A simbolização foi escolhida com base na ordem cronológica

da primeira observação.

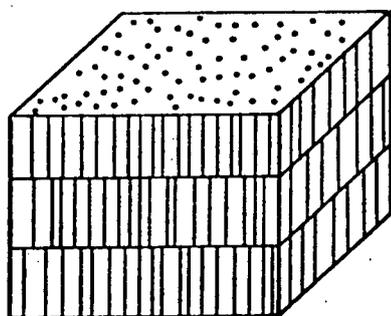
A sequência das fases conhecidas através da variação da temperatura $S_A > S_D > S_C > S_B > S_F > S_G > S_E > S_H$ correspondente ao fato que o ordenamento dentro da camada é o fator dominante, determinando a estabilidade térmica. A inclinação das moléculas desempenha um papel secundário, enquanto a presença de uma correlação entre as camadas vizinhas é de importância terciária.

As mesofases esméticas mais comuns são: esmética-A, esmética-B, e esmética-C.

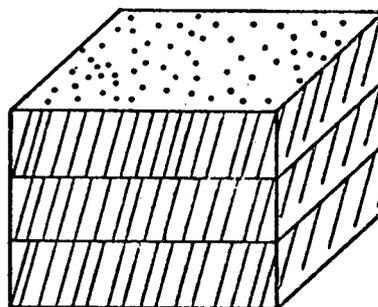
Na fase esmética-A⁶, as moléculas são paralelas e arranjadas em camadas com os longos eixos perpendiculares aos planos das camadas. (fig. 3.a). Dentro das camadas, os centros de gravidade das moléculas são ordenados ao acaso. A espessura de cada camada é da ordem do comprimento molecular. As moléculas dentro das camadas mostram uma mobilidade relativamente alta.

A estrutura da fase esmética-C é relativamente semelhante a estrutura da fase esmética-A. As moléculas são arranjadas em camadas, mas com os eixos longos inclinados ao plano das camadas (Fig. 3.b). Os centros de gravidade das moléculas são ordenados ao acaso (e as moléculas são livres para girar ao redor de seus longos eixos). A espessura da camada é menor que o comprimento molecular.

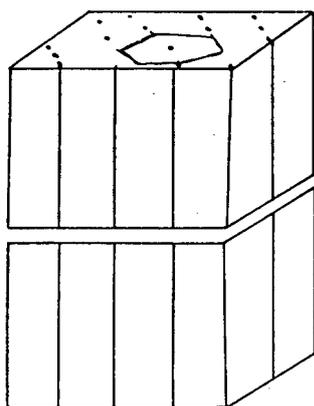
Na estrutura da fase esmética-B (fig. 3.c), as moléculas estão arranjadas em camadas, com os longos eixos perpendiculares aos planos das camadas. Dentro das camadas, os centros de gravidade das moléculas são arranjados num empacotamento centralizado



a) Esmética-A



b) Esmética-C



c) Esmética-B

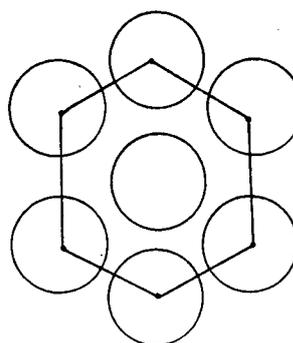


Figura 3 - Representação esquemática das mesofases esméticas.

de face hexagonal. As moléculas são livres para girar ao longo de seus eixos. A espessura da camada é da ordem do comprimento molecular.

1.6. Polimorfismo em Cristais Líquidos Termotrópicos

Muitos cristais líquidos termotrópicos apresentam⁸ mais de uma mesofase entre a fase sólida e a fase líquida isotrópica; são os chamados compostos "polimórficos".

O aumento da temperatura num cristal líquido termotrópico resulta na destruição progressiva da ordem molecular. Portanto, compostos que apresentam mesofases esmética e/ou nemática, a ordem de estabilidade, com o aumento da temperatura é dada pela sequência:

sólido → esmético → nemático → isotrópico.

Para compostos que apresentam mesofases colestérica e/ou esmética, a ordem é a mesma, exceto que a palavra "nemática" é substituída por "colestérica". Não são conhecidos exemplos de polimorfismo envolvendo ambas mesofases nemática e colestérica.

Também são conhecidos compostos de comportamento pouco comum nos cristais líquidos termotrópicos, onde a fase nemática precede a fase esmética, chamada de mesofase nemática reentrante⁷.

sólido → (nemático) → esmético → nemático → isotrópico.

As transições de fase que ocorrem durante a passagem do estado sólido a líquido isotrópico, podem ser¹:

- enantiotrópica - transição que ocorre reversivelmente no aquecimento e no resfriamento da substância.

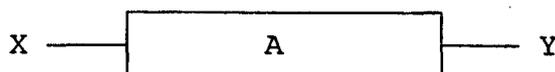
- monotrópica - quando, após a fusão, a transição à mesofase é obtida por resfriamento da substância (transição metaestável).

1.7. Características Estruturais dos Cristais Líquidos Termotrópicos.

Até o presente⁸, não há um caminho para predizer com certeza se uma dada molécula exibirá ou não mesofases de cristal-líquido. Contudo, a presença de fatores estruturais comuns na maioria dos mesógenos termotrópicos, torna possível certas generalizações a respeito do tipo de molécula mais provável para mostrar comportamento mesomórfico. Os dois fatores essenciais são:

- as moléculas devem ser alongadas;
- as moléculas devem ser rígidas.

Tais moléculas podem ser representadas⁹ esquematicamente como:

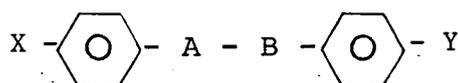


Os grupos X e Y podem ser iguais ou podem variar a partir de substituintes tais como: -Cl, -NO₂, -NMe₂, -CN, -Br, alquil ou alcóxi e outros. São grupos terminais característicos, dando maior ou menor polaridade à molécula.

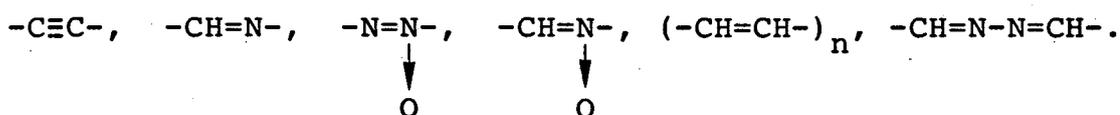
A rigidez da estrutura do núcleo central (A) é frequentemente obtida usando anéis aromáticos conectados diretamente



ou através de uma unidade ligante, a qual é representada por A-B em:



As unidades ligantes A-B geralmente contêm ligações múltiplas, sobre as quais a liberdade de rotação é restrita, preservando a rigidez e linearidade das moléculas. Tais ligações múltiplas devem conjugar com os anéis fenílicos, elevando a polarização anisotrópica. Exemplos mais comuns:



Também efetivo neste contexto são os grupos: $-\text{CO}_2\text{H}$ e $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$, que podem formar dímeros cíclicos, aumentando o comprimento molecular e mantendo a rigidez. A função éster também é efetiva já que as interações de ressonância confere caráter de ligação dupla na ligação C-O, restringindo o movimento rotacional.

1.8. Aplicações dos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos desempenham um papel relevante na investigação científica e tecnológica. O grande avanço na pesquisa dos compostos mesomórficos, nos últimos anos, deve-se principalmente às suas novas aplicações industriais.

A maior aplicação é no uso em displays eletro-ópticos. Displays de cristais líquidos (LCDs) são geralmente encontrados em mostradores e calculadoras portáteis pequenas.

Atualmente LCDs são usados¹⁰ em bombas de gasolina, relógios, tradutores, câmara, aparelhos de alta precisão, painéis industriais, hodômetro de automóveis, TV coloridas de bolso, computadores de bolso, instrumentação de aeronaves, equipamentos para testes eletrônicos, etc.

Compostos tais como 4-ciano-4'-alquil (ou alcóxi) - bifenilas são usados com vários outros cristais líquidos em displays na forma de misturas eutéticas. Misturas complexas adequadas para displays de calculadoras e de terminais de computadores, bem como outros projetos mais complexos são produzidos.

Outro grande produto em desenvolvimento inclui LCDs de esméticos para terminais de computadores e processamento de dados.

O principal uso da mesofase colestérica¹¹ encontra-se no campo da medicina. Os cristais líquidos colestéricos podem ser usados na diagnose de doenças do sistema circulatório ou na detecção de tumores.

1.9. Reações Químicas

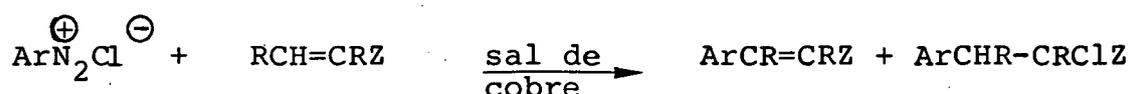
Para a obtenção dos cristais líquidos desejados foram realizadas, de modo geral, duas rotas sintéticas, cada uma envolvendo várias etapas de reações. Dentre estas, duas merecem destaques: reação de Meerwein e reação de Wittig. As demais serão comentadas e analisadas no capítulo referente aos resultados e

discussão (Capítulo II).

1.9.1. Reação de Arilação de Meerwein

A Reação de Meerwein²⁶ é uma reação de arilação entre um sal de diazônio aromático e um composto insaturado, incluindo olefinas, acetilenos, quinonas, oximas e heterociclos tais como: furano e tiofeno.

Esta reação procede melhor quando a dupla ligação encontra-se ativada por um grupo elétron-atraente Z (carbonila, ciano ou aril). O resultado desta reação, é a união do grupo aril, a partir do sal de diazônio, com o carbono β com relação ao grupo ativante, quer por substituição de um átomo de hidrogênio- β ou por adição do aromático e cloro na ligação dupla (equação 1).



(Equação 1)

A reação é um instrumento sintético valioso. Embora os rendimentos sejam frequentemente baixos (20-40%), tais rendimentos são compensados pela disponibilidade e baixo custo de uma ampla variedade de aminas aromáticas e compostos insaturados e, pela facilidade e simplicidade de executar a reação.

O mecanismo da reação de arilação de Meerwein não é conhecido com certeza, embora algumas características tenham sido estabelecidas.

O mecanismo pode ser explicado pelos seguintes fatos:

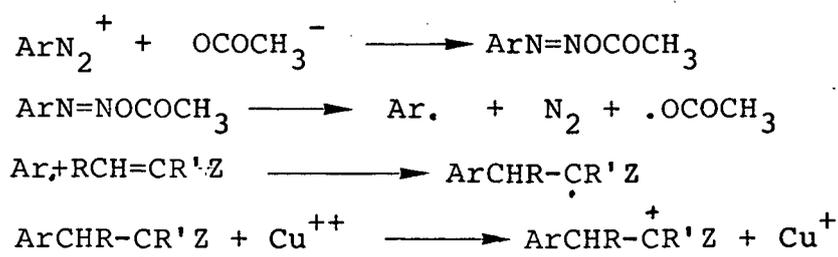
O mecanismo catiônico explica o efeito dos substituintes no sal de diazônio, os quais apresentam grupos elétron-atraentes, aumentando a eletrofilicidade do cátion. Contudo, falha para explicar a arilação de olefinas mais reativas: para aquelas duplas ligações tornadas deficientes de elétrons pelo grupo Z. Esses compostos são os menos reativos na adição eletrofílica típica. A polarização iônica normal da olefina torna o carbono β positivo (esquema II).



(ESQUEMA II)

b) Mecanismo de Radical Livre

Foi proposto por Koelsch-Boekelheide⁴⁴ e por Müller.⁴⁵ Em pH 3-5, o sal de diazônio está em equilíbrio com o acetato covalente diazo ou cloreto diazo, que se decompõe para um radical arila, o qual então pode adicionar-se à ligação dupla. O radical alquila é oxidado pelo íon cúprico para o cátion, o qual então adquire íon cloreto ou perde um próton para dar o produto. O íon cuproso é reoxidado pelo radical acetato (ou cloreto) para íon cúprico (Esquema III)



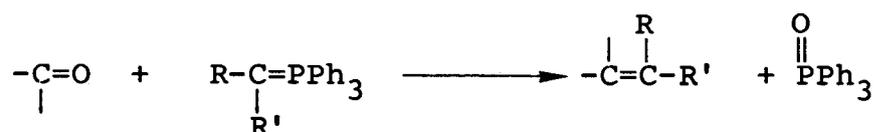


(ESQUEMA III)

Apesar do sucesso em explicar a posição ocupada pelo grupo atacante, pela estabilidade por ressonância dos possíveis radicais intermediários, o mecanismo de radical livre não pode ser aceito sem modificação. Muitas das olefinas ariladas na reação de Meerwein são monômeros vinil as quais são prontamente polimerizados por radicais autênticos.

1.9.2. Reação de Wittig

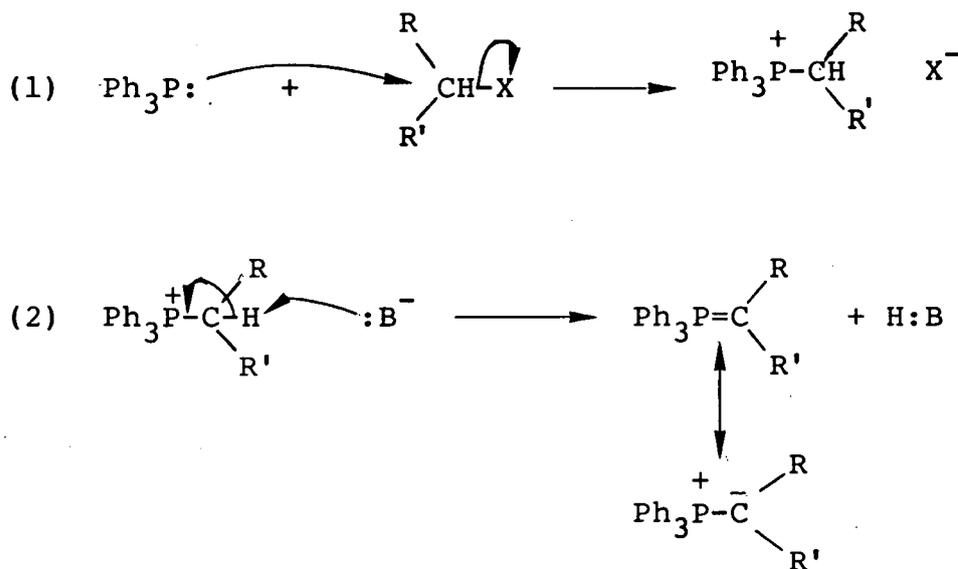
Os aldeídos e cetonas reagem^{12,13} com os ilídeos de fósforo formando alcenos e óxido de trifenilfosfina (equação 2).



(Equação 2)

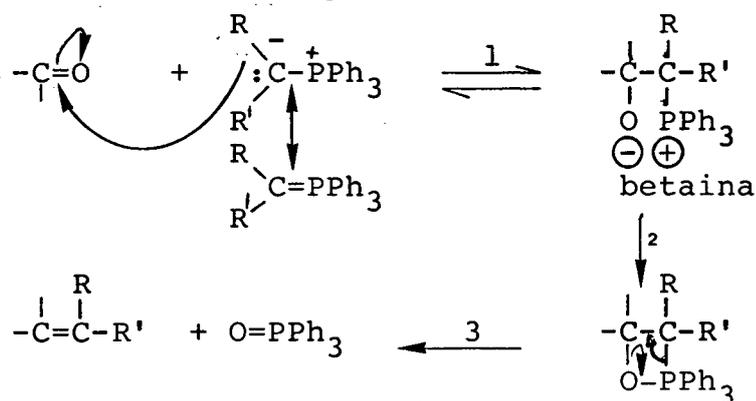
Esta reação, conhecida como reação de Wittig, é um método valioso para a preparação de olefinas, sendo aplicável a uma enorme variedade de compostos, oferecendo vantagem em relação à maioria das outras sínteses de alcenos por não apresentar ambiguidade em relação à localização da dupla ligação do produto.

Os ilídeos de fósforo, os quais são híbridos de duas estruturas de ressonância, são facilmente preparados a partir da trifenilfosfina (trialquilfosfina ou triarilfosfina) e haletos de alquila (Esquema IV). Sua preparação envolve duas reações:



(ESQUEMA IV)

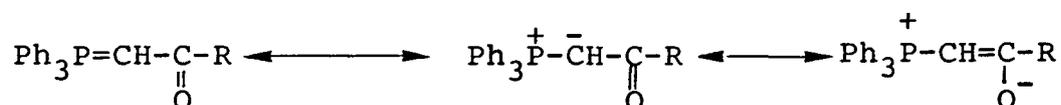
A primeira reação mostrada no esquema IV é uma reação de substituição nucleofílica. A trifenilfosfina age como um nucleófilo e desloca um íon haleto do haleto de alquila para formar um sal (alquiltrifenilfosfônio). A segunda, é uma reação ácido-base. Uma base forte (geralmente n-butil-lítio) remove um próton do carbono que está ligado ao fósforo, fornecendo o ilídeo. O íon carbânion, feito para a segunda estrutura do híbrido é responsável pelo ataque nucleofílico no carbono carbonílico. Esta etapa (Esquema V) forma um intermediário com separação de carga, chamada betaina que (em geral, espontaneamente) perde óxido de trifenilfosfina, fornecendo o alceno.



(ESQUEMA V)

Os compostos carbonílicos e os ilídeos podem conter uma vasta gama de substituintes.

A reatividade¹⁴ do ilídeo está associada com o centro carboniônico na estrutura dipolar, sendo diminuída quando a carga negativa está deslocalizada. Deslocalização da carga pode ser efetuada por ressonância devido a presença de um grupo elétron-atraente (-COR, -CN, -COOR, -CHO) ligado ao átomo do carbono metileno (esquema VI)



(ESQUEMA VI)

Esses ilídeos reagem prontamente com aldeídos, mas vagarosamente com cetonas. Em alguns casos o ilídeo é tão estável que não reage nem mesmo com aldeídos.

Ilídeos simples (R,R' = hidrogênio ou alquil), são altamente reativos.

Outro fator, é a presença de grupos elétron-doadores no fósforo. Estes grupos diminuem a carga positiva no fósforo e aumentam a reatividade do ilídeo.

Por outro lado, uma vez que a betaina é formada, esses fatores trabalham em direções opostas: grupos elétron-atraentes no carbono, aumentam a reatividade da betaina, por estabilizar a ligação dupla que formar-se-á; e substituintes elétron-doadores no fósforo diminuem a reatividade, por diminuir a carga positiva

no fósforo, tornando-o menos atrativo pelo oxigênio negativo.

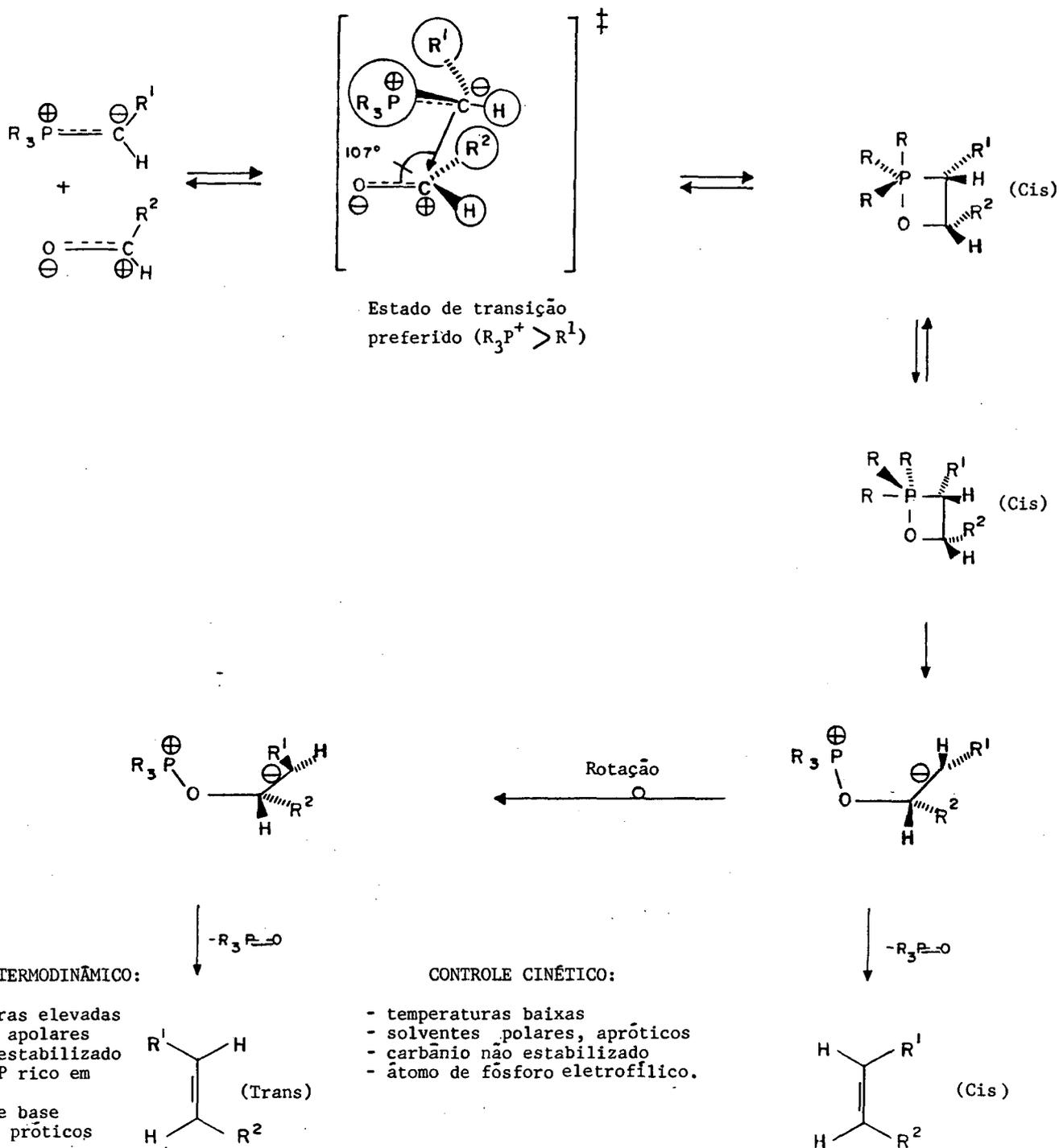
A reação de Wittig tem sido realizada com outros tipos de ilídeos, o mais importante sendo preparado a partir dos fosfonatos¹⁵.

Na reação envolvendo ilídeo substituído ($R^1CH=PPh_3$) com um aldeído (R^2CHO), observa-se um controle estereoseletivo. Muitos trabalhos foram realizados neste sentido.³³

A sugestão mais simples e direta origina-se a partir do experimento de Bestmann em solventes apolares a baixa temperatura. Ele afirma que numa reação com controle cinético entre um ilídeo e um composto carbonilado, a primeira etapa é a aproximação do átomo de carbono carregado negativamente com o átomo de carbono da carbonila. Este encontro ocorre formando um ângulo de 107° (esquema VII). A eritro-betaina- P^+O^- , a qual é supostamente formada como intermediário, tem vida curta. Esta cicliza imediatamente para um oxafosfetano, na qual ambos os carbonos R^1 e R^2 são cis.

Originalmente a ligação P-O é axial no fósforo pentacovalente (conformero menos impedido). A quebra da ligação C-P ocorre somente, se esta ligação torna-se axial por "pseudorotação" dos substituintes R do fósforo. A ligação C-P então quebra sem abrir simultaneamente a ligação C-O formando uma betaina P^+C^- . Se R^1 for um doador de elétrons, e se os substituintes do fósforo são grupos fenilas ($R = C_6H_5$), o tempo de vida da betaina é muito curto e o alceno cis será formado. Se, contudo, R^1 é um elétron acceptor (ex: $COOCH_3$), o isômero conformacional termodinamicamente mais estável será formado, o qual

dará a olefina trans.

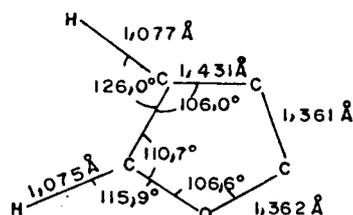


(ESQUEMA VII)

1.10. Propriedades Físicas e Estruturas dos Heterocíclicos: Furano e Tiofeno⁴¹

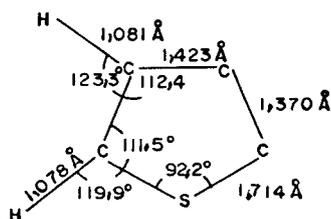
Furano é um líquido incolor, com ponto de ebulição entre 31-36°C, sendo levemente solúvel em água, mas miscível com muitos solventes orgânicos.

É uma molécula plana, apresentando os seguintes parâmetros moleculares:

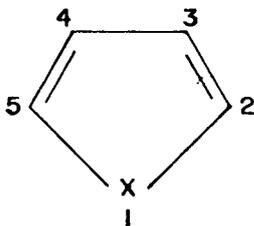


Tiofeno é também um líquido incolor, com ponto de ebulição de 84,1°C, o qual tem um odor muito similar ao benzeno, sendo levemente mais denso que a água, com a qual é imiscível, mas miscível com a maioria dos solventes orgânicos.

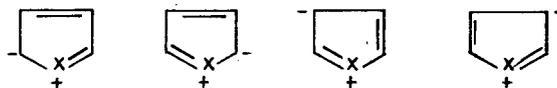
Suas dimensões são:



As posições nos anéis são geralmente numeradas como:



Os híbridos de ressonância de ambos podem ser representados por:



SENDO $X = O$ ou S .

Os dois primeiros híbridos são os mais importantes para várias reações. Estas estruturas são completamente conjugadas sendo, com isto, as mais estáveis.

Portanto, o ataque eletrofílico na molécula ocorre fácil e predominantemente nas posições 2 e 5.

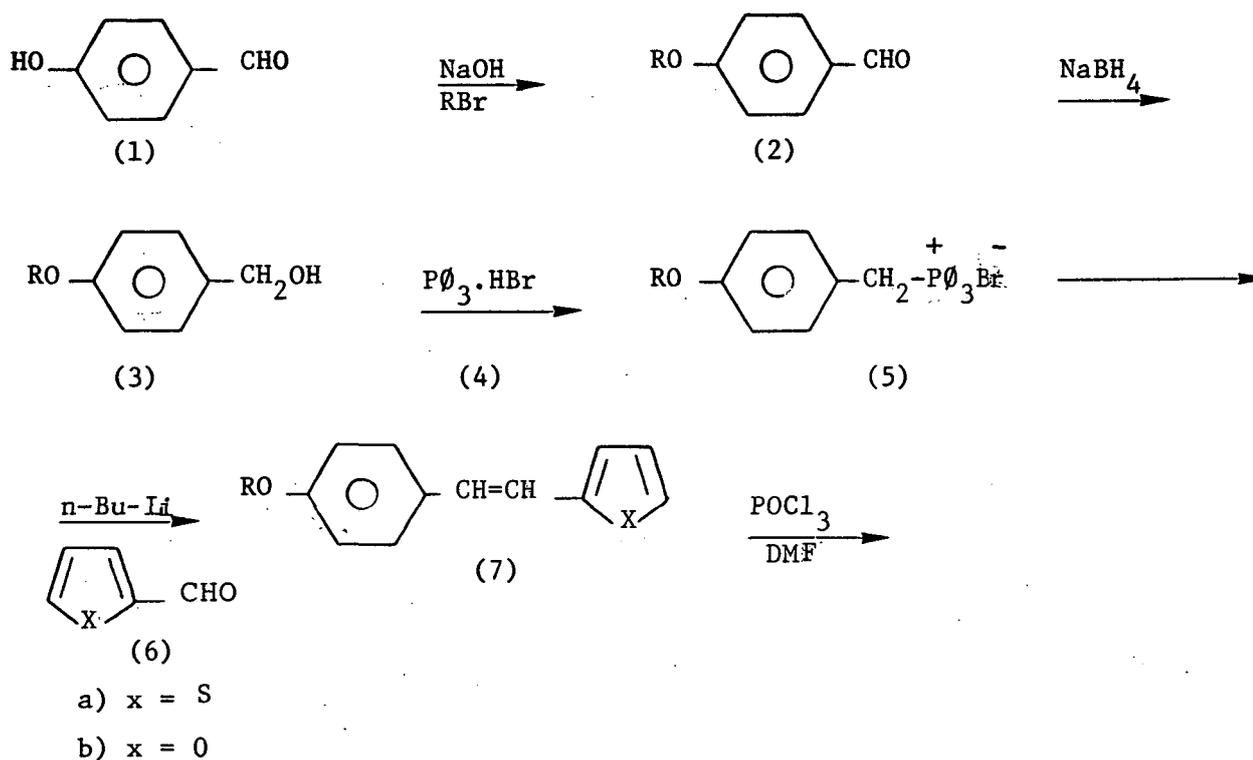
CAPÍTULO II

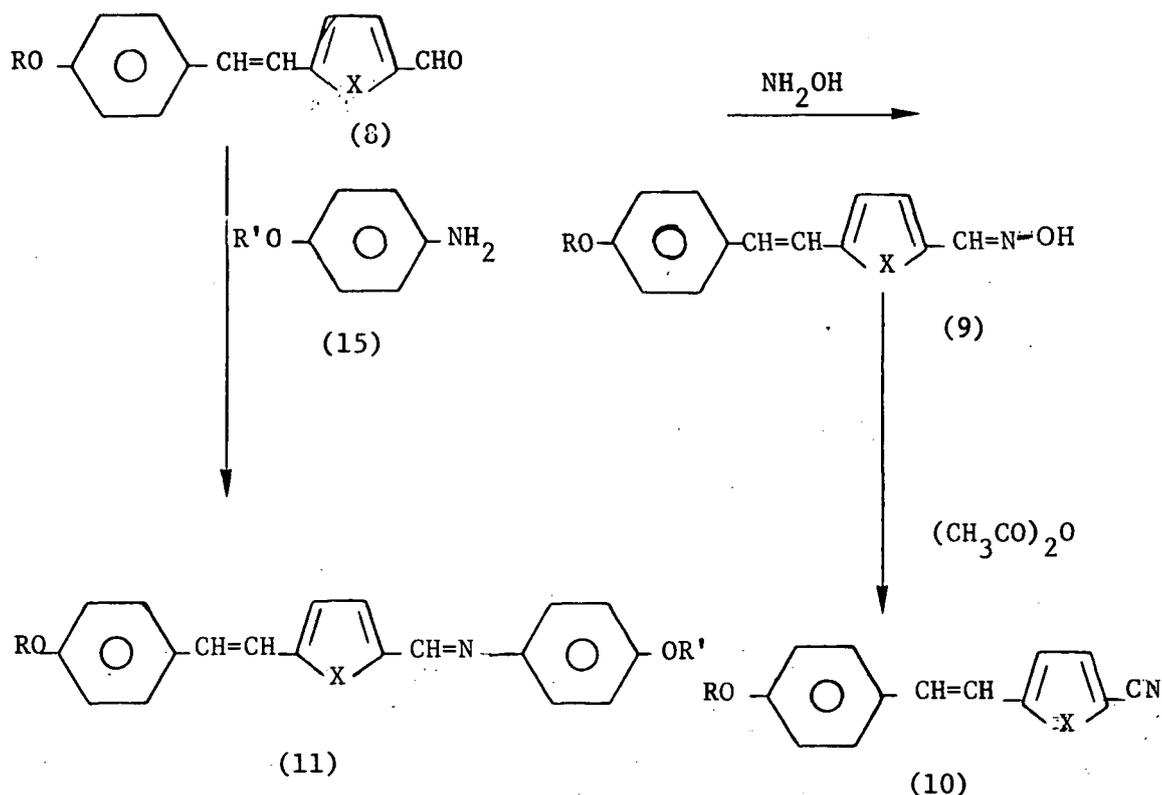
RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 - Sínteses e Caracterização

2.1.1 - 2-ciano-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno (10)

O esquema VIII mostra a rota sintética utilizada para a obtenção desta série homóloga.





Quando: $X = \text{S}$, $R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 4$ a 9) $R' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 2$ e 7).
 $X = \text{O}$, $R = \text{C}_2\text{H}_5$ $R' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 5$ e 9).

(ESQUEMA VIII)

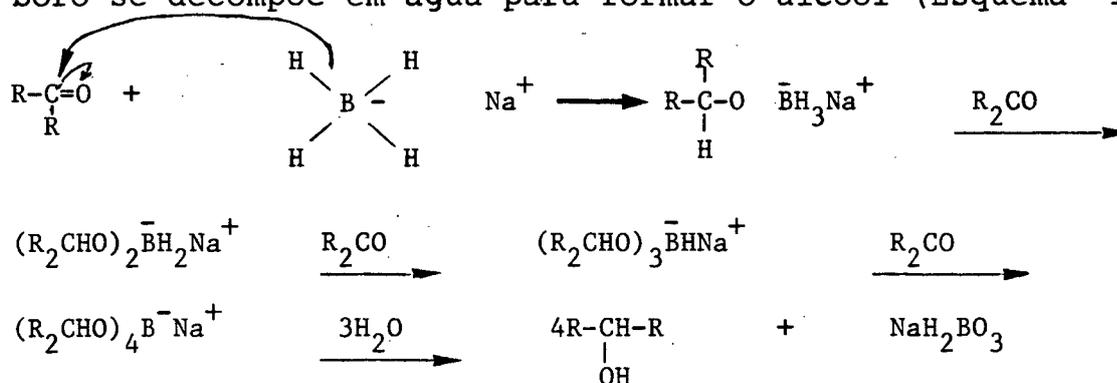
O p-hidroxibenzaldeído (1), primeiro reagente básico, apresenta um grupo hidroxila que pode ser facilmente alquilado (síntese de Williamson)²⁹, e um grupo aldeídico que leva ao álcool benzílico por meio de reação de redução.

Os hidretos metálicos complexos^{13,30} constituem-se no método mais conveniente para a redução de aldeídos e cetonas aos alcóois correspondentes. Os mais importantes dentre estes reagentes são: o hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4) e boro-hidreto de sódio (NaBH_4). Estes reagentes atuam como fontes de íon hidreto; um reagente redutor.

O hidreto de alumínio e lítio, um agente redutor - altamente ativo e poderoso, reduz rápida e eficientemente os grupos carbonila de aldeídos e cetonas, assim como numerosos outros grupos funcionais polares.

O boro-hidreto de sódio, um agente redutor bem mais suave, reduz rapidamente o grupo carbonila de aldeídos e cetonas, mas é inerte frente à maioria dos outros grupos funcionais.

A redução do grupo carbonila com hidreto de alumínio e lítio ou boro-hidreto de sódio ocorre de modo idêntico, cada etapa envolvendo a transferência de um íon hidreto do metal para o carbono carbonílico. Nesta transferência, o íon hidreto age como um nucleófilo. Os compostos de boro e de alumínio são ácidos de Lewis e, portanto reagem como eletrófilos junto ao oxigênio da carbonila e facilitam a transferência do hidreto. Esta etapa se repete até que todos os hidrogênios ligados ao boro sejam transferidos; e finalmente, o complexo de boro se decompõe em água para formar o álcool (Esquema IX).



(ESQUEMA IX)

O método de obtenção dos álcoois p-n-alcoxibenzílicos (3)

do esquema VIII, foi por meio de redução dos aldeídos correspondentes, com uso do boro-hidreto de sódio. Usou-se este reagente por ser potencialmente mais barato do que o hidreto de alumínio e lítio e pela comodidade em manuseá-lo.

A figura 4 mostra o espectro de IV. do álcool p-n-pentoxi benzílico. Em 3330cm^{-1} observa-se uma banda larga característica de álcool, atribuída a deformação axial do O-H em ligação de hidrogênio intermolecular; em 2910 e 2840cm^{-1} encontram-se as absorções características de C-H atribuída a cadeia alifática e, na região de 1600 a 1500cm^{-1} encontram-se as bandas de absorção C=C aromática.

Os sais fosfônicos (5) foram obtidos através da reação entre os álcoois p-alcoxibenzílicos (3) e o brometo de trifenilfosfônico(4).¹⁸

Na preparação desta série, constatou-se que aumentando-se a cadeia alifática, aumentava-se a dificuldade de purificação do produto. O problema foi mais acentuado para os compostos de cadeia alifática de oito e nove carbonos. Isto deve-se, em parte, a formação de compostos anfifílicos, similares aos detergentes. São higroscópicos e de difícil solidificação.

O passo seguinte foi a reação entre estes sais(5), e uma base forte (n-butil-lítio) para formar os ilídeos de fósforo. Esta base remove o próton do carbono que está ligado ao fósforo, fornecendo o ilídeo. As bases frequentemente usadas são n-butil-lítio, fenil-lítio, amida de sódio ou um alcóxido de sódio; embora bases mais fracas podem ser usadas se o sal for suficientemente ácido.

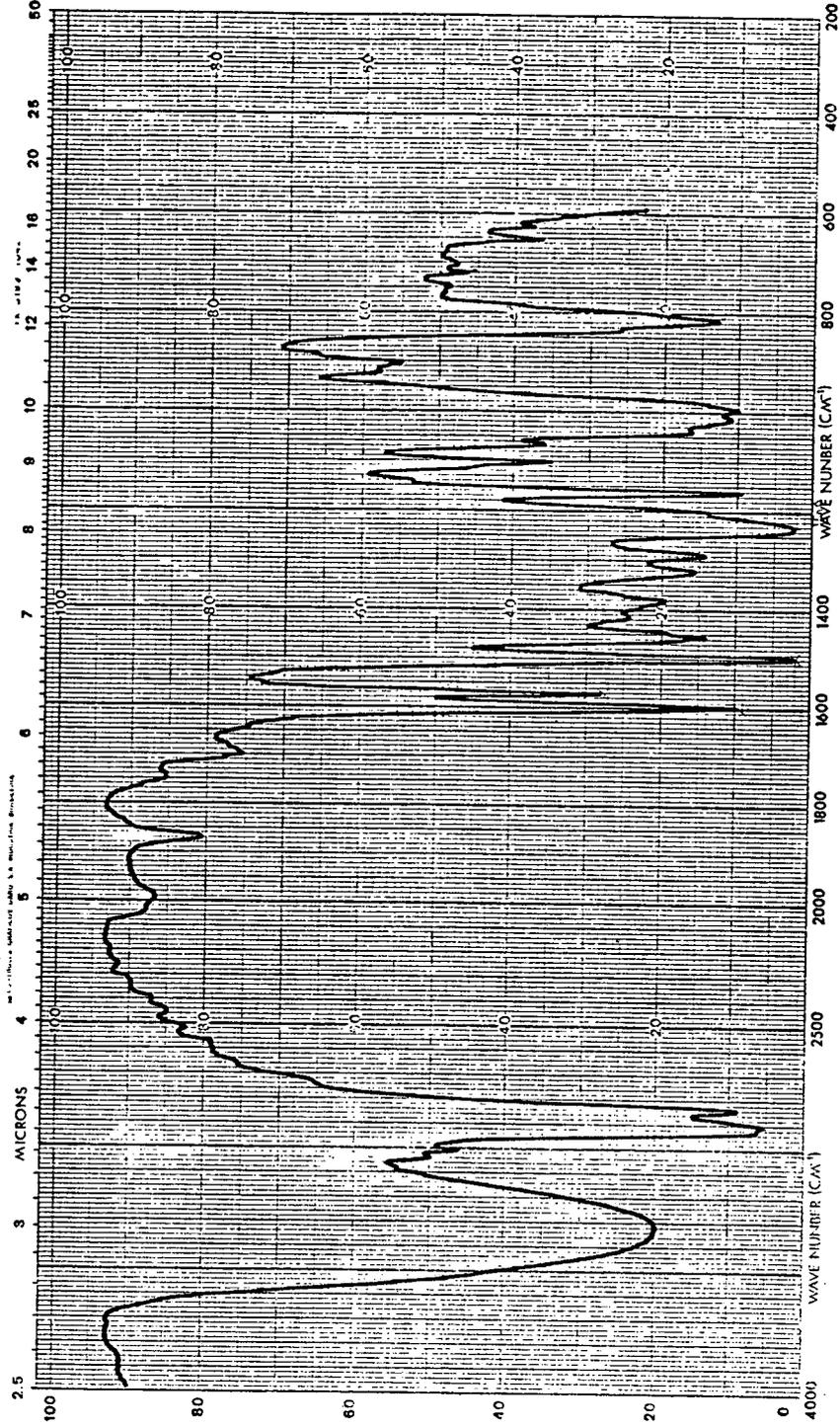
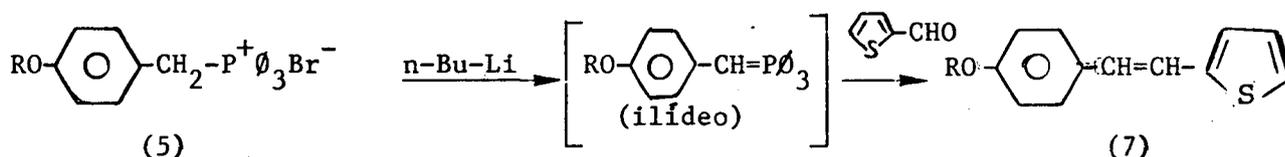


Figura 4 - Espectro I.V. (NaCl) do álcool p-n-pentoxibenzílico (3)

Os ilídeos foram produzidos "in situ". Imediatamente após sua geração, fez-se reagir com 2-tenaldeído²⁰ (6a) para dar o produto olefínico desejado (7) (Equação 3).



(EQUAÇÃO 3)

Esta reação, conhecida como Reação de Wittig tem a grande vantagem de não haver ambiguidade na localização da ligação dupla no produto. São de fácil execução, apenas tomando o cuidado para usar os reagentes e solvente completamente livres de umidade, porém pode-se obter misturas de isômeros cis e trans.

Os produtos obtidos foram caracterizados por dados espectroscópicos de I.V., RMN¹H e ¹³C.

A seguir far-se-á uma análise detalhada para o composto: p-n-nonoxiestiril-2-tiofeno.

O espectro de I.V (Figura 5) apresenta bandas características de: C-H da cadeia alifática em 2910 e 2840cm⁻¹; C=C aromática em 1590 cm⁻¹ e C=C do grupo trans vinílico em 950 Cm⁻¹

A região espectral do RMN¹H que compreende deslocamentos entre 0,8 a 4,4ppm, (Figura 6) apresenta os sinais correspondentes a prótons metílicos e metilênicos.

Na Figura (6.a) observa-se: um triplete de integração três, com J = 8Hz em 0,88ppm, corresponde aos prótons do grupo metila; um multiplete de integração doze, com deslocamentos

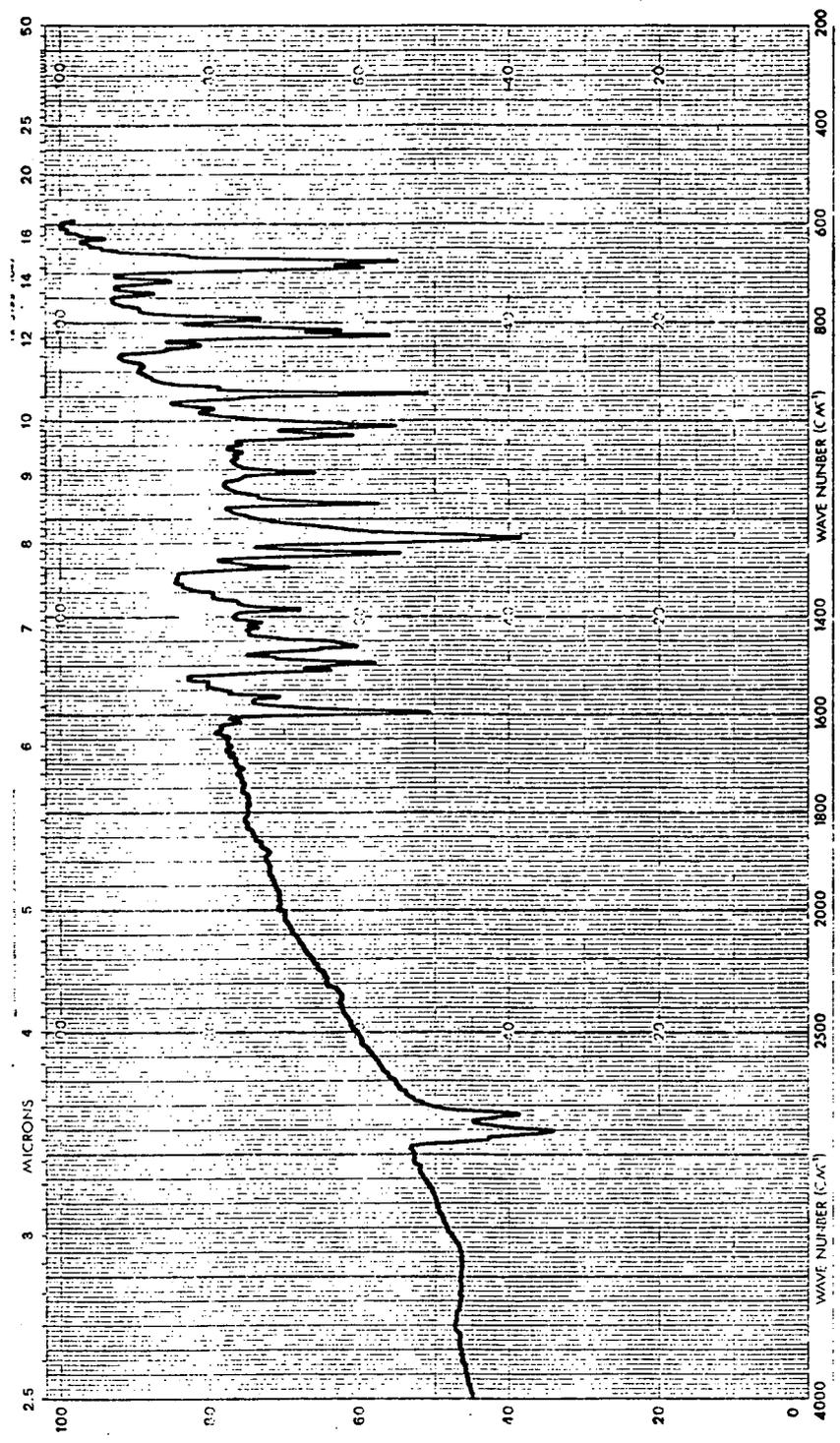


Figura 5 - Espectro I.V. (KBr) do p-n-nonoxyestiril-2-tiofeno(7)

entre 1,25 a 1,47ppm, correspondente aos prótons metilênicos (CH_2 - 3, 4, 5, 6, 7 e 8); um quinteto de integração dois, com $J = 8\text{Hz}$, que aparece entre 1,73 a 1,82ppm correspondente aos prótons metilênico (CH_2 -2).

Observa-se ainda, (Figura 6.b), um triplete de integração dois com $J=8\text{Hz}$, centrado em 3,95ppm, característico dos prótons do grupo metilênico próximo ao oxigênio.

Os sinais que apresentam-se com posições de ressonância acima de 6,8ppm (Figura 7) correspondem aos prótons dos grupos: fenila (Sistema A_2X_2), vinila (Sistema AB) e tienila (sistema ABX).

Os sinais com deslocamentos centrados em 6,86 e 7,38 com $J=7,5\text{Hz}$ correspondem aos quatro prótons aromáticos do grupo fenila (H-A e H-X, respectivamente). Apresentam-se em forma de duplos dubletes.

Os dubletes centrados em 6,87 e 7,08ppm, com $J=18\text{Hz}$ referem-se aos prótons do grupo vinila (H-A e H-B, respectivamente).

Os duplos dubletes centrados em 6,97ppm ($J=5\text{Hz}$), 7,01 (J=4Hz), 7,14ppm ($J=5\text{Hz}$), correspondem aos prótons do anel aromático tienila (H-B, H-A e H-X, respectivamente)⁴².

Também foi possível identificar as posições de ressonância de todos os prótons através dos picos de cruzamento traçados no espectro 2D, correlação homonuclear H^1-H^1 (COSY, figuras 8.a.b.)

O sinal (Figura 8.a.) 3,95ppm é atribuído aos prótons do grupo metilênico próximo ao oxigênio (CH_2 -1). Este sinal foi

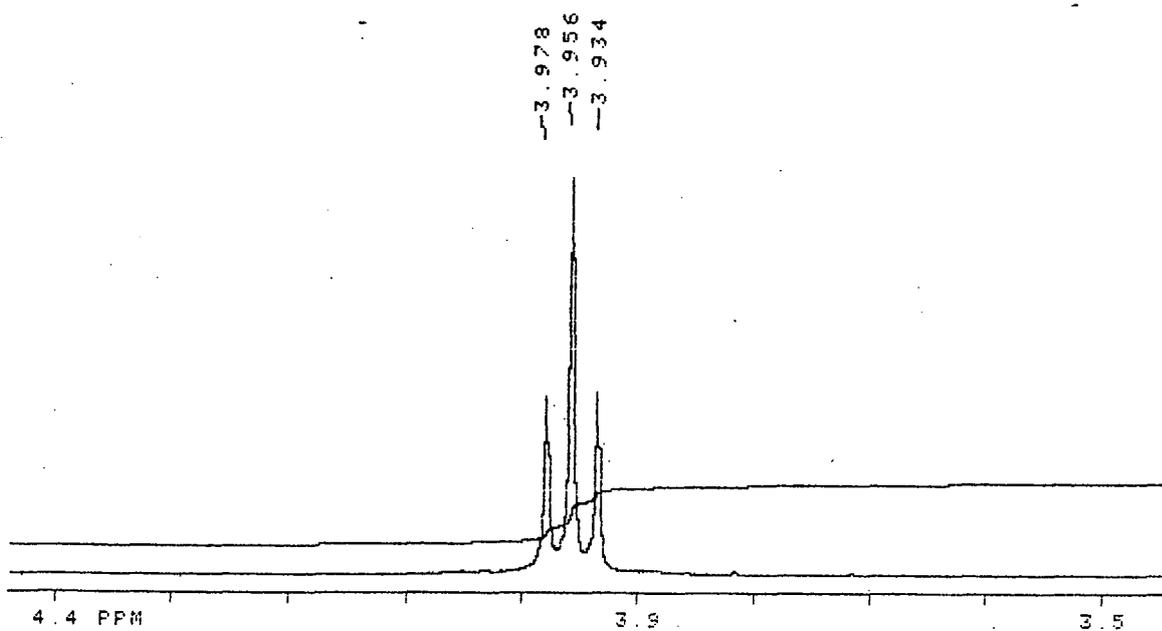
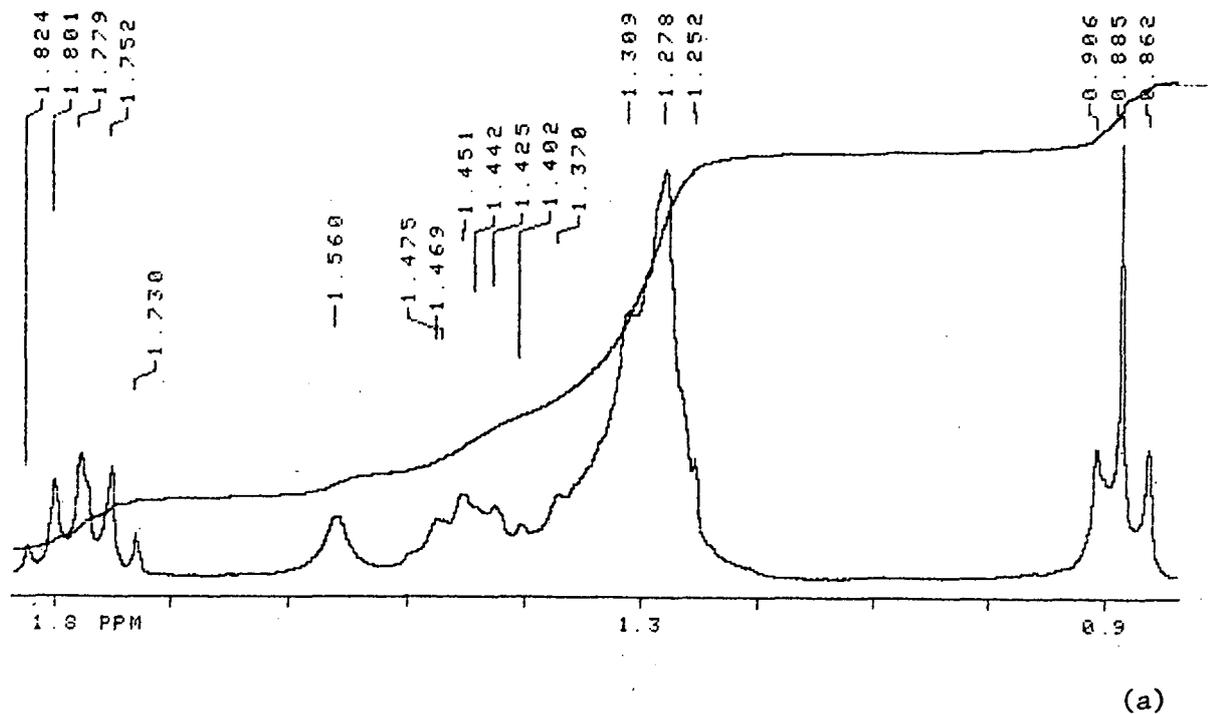


Figura 6 - Espectro RMN¹H (CDCl₃) do p-n-nonoxiestiril-2-tiofeno (7)

(a) região espectral de 0,8 a 1,9 ppm

(b) região espectral de 3,5 a 4,4 ppm

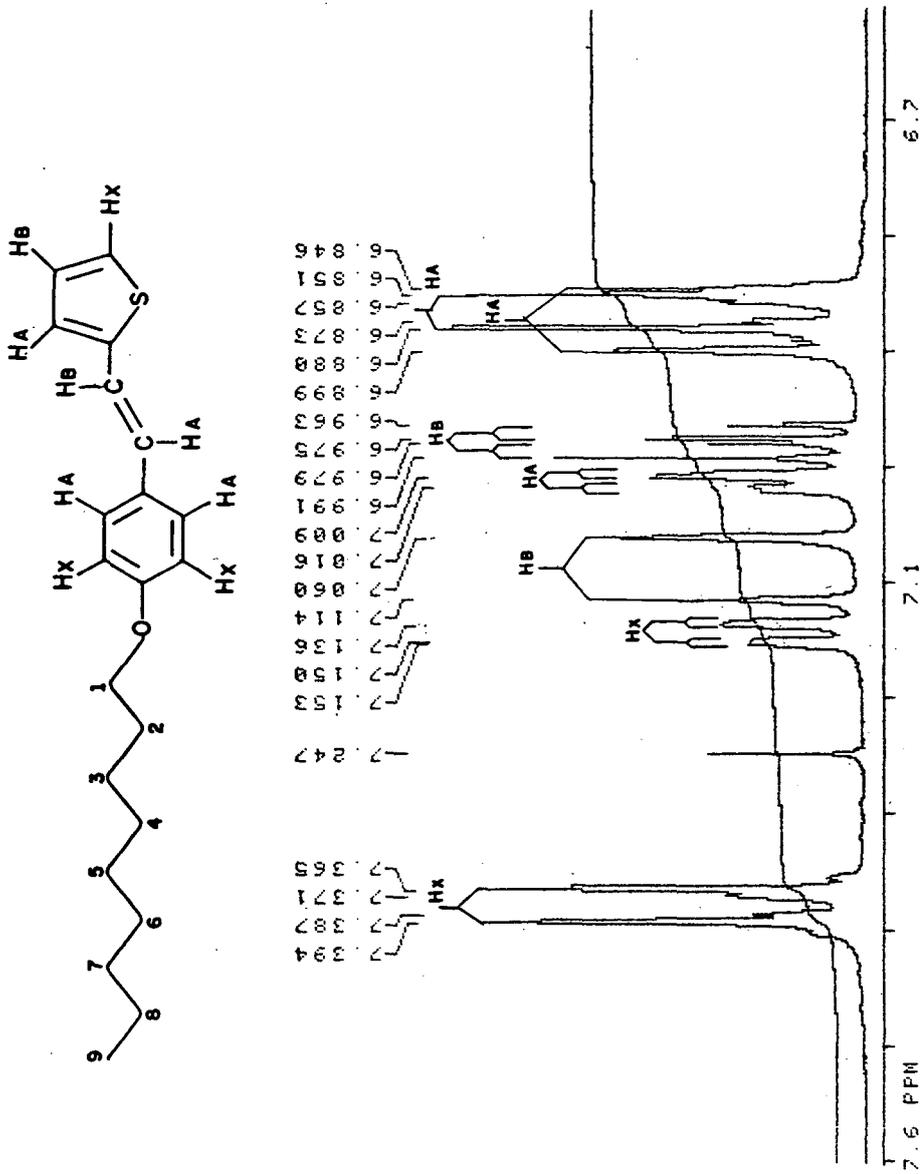


Figura 7 - Espectro RMN^1H (CDCl_3) do p-n-nonylstiril-2-tiofeno (7)
Região espectral de 6,7 a 7,6 ppm.

utilizado como ponto de partida para a identificação dos demais prótons da cadeia alifática, através da correlação molecular 2D, da seguinte forma: o sinal dos prótons CH_2-1 ($\delta = 3,95\text{ppm}$) apresenta um "pico de cruzamento" com o sinal dos prótons do grupo metilênico CH_2-2 a $\delta = 1,80\text{ppm}$. Este apresenta-se na forma de quinteto, pois acopla-se com os prótons CH_2-1 e com os prótons CH_2-3 . Os prótons CH_2-2 , por sua vez, apresentam correlação com o sinal do CH_2-3 . A partir do CH_2-3 , observa-se um grande número de picos de cruzamento (multiplete), referentes aos prótons do CH_2-4 , CH_2-5 , CH_2-6 , CH_2-7 e CH_2-8 . Finalmente, observa-se que o sinal dos prótons CH_2-8 apresenta um pico de cruzamento com o sinal dos prótons do grupo metila (CH_3), a $\delta = 0,88\text{ppm}$. Este apresenta-se em forma de triplete, pois acopla-se com os prótons do grupo metilênico (CH_2-8).

A atribuição dos sinais dos grupos: fenila, tienila e vinila, está representada na expansão do espectro 2D, COSY H^1-H^1 , na figura 8.b .

O sinal centrado em $\delta = 7,38\text{ppm}$ é atribuído aos prótons fenílicos H-X. que pode ser inequivocamente atribuído pelo seu típico deslocamento químico, pela forma de duplo dublete e pelas suas constantes de acoplamento ($J = 7,5\text{Hz}$). Este sinal foi utilizado como ponto de partida para a identificação dos demais prótons destas unidades.

O sinal dos prótons H-X. ($\delta = 7,38\text{ppm}$) apresenta um "pico de cruzamento" com o sinal dos prótons fenílicos H-A. a $\delta = 6,86\text{ppm}$. Este apresenta-se em forma de duplo dublete. Os prótons H-A. apresentam correlação com o sinal de H-A, do grupo

vinila, a $\delta = 6,87\text{ppm}$ que apresenta-se na forma de um dublete, resultante do acoplamento com H-B (vinílico). O H-A, por sua vez, apresenta correlação com o sinal H-B, a $\delta 7,08\text{ppm}$ que se constitui num dublete, devido ao forte acoplamento com H.A. O H-B apresenta correlação com o sinal de H-A (do grupo tienila) a $\delta = 7,01\text{ppm}$ que se constitui num duplo dublete resultante do acoplamento com H-B e H-X. O H-A apresenta correlação com o sinal de H-B a $6,97\text{ppm}$, que se constitui num duplo dublete, resultante do acoplamento com H-A e H-X. O H-B, por sua vez, apresenta correlação com o sinal de H-X a $\delta = 7,14\text{ppm}$, constituindo-se num duplo dublete, resultante do acoplamento com H-B e H-A.

O espectro de RMN¹³C em CDCl₃, com TMS como referência interna, mostra os sinais dos carbonos não equivalentes (Figura 9). Este apresentou dezessete sinais, distribuídos numa região espectral entre 14,0 a 159,0ppm. Desses sinais, dois devem indicar a presença de dois núcleos, para dar um total de dezenove átomos, que corresponde ao número de carbonos quimicamente e magneticamente diferentes, observado na estrutura.

A região espectral que compreende deslocamentos entre 14,0 a 68,0ppm apresenta os sinais correspondentes aos carbonos da cadeia alifática. Em 14,11ppm tem-se o sinal correspondente ao C-9; em 22,67, tem-se o sinal correspondente ao C-8; em 31,88 tem-se o sinal do C-7 e em 68,09ppm, tem-se o sinal do C-1. Os sinais em 26,05; 29,27; 29,41 e 29,54 referem-se aos demais carbonos da cadeia alifática, sendo que um deles indica a presença de dois núcleos.

Na região entre 114,0 a 159,0ppm encontram-se os sinais

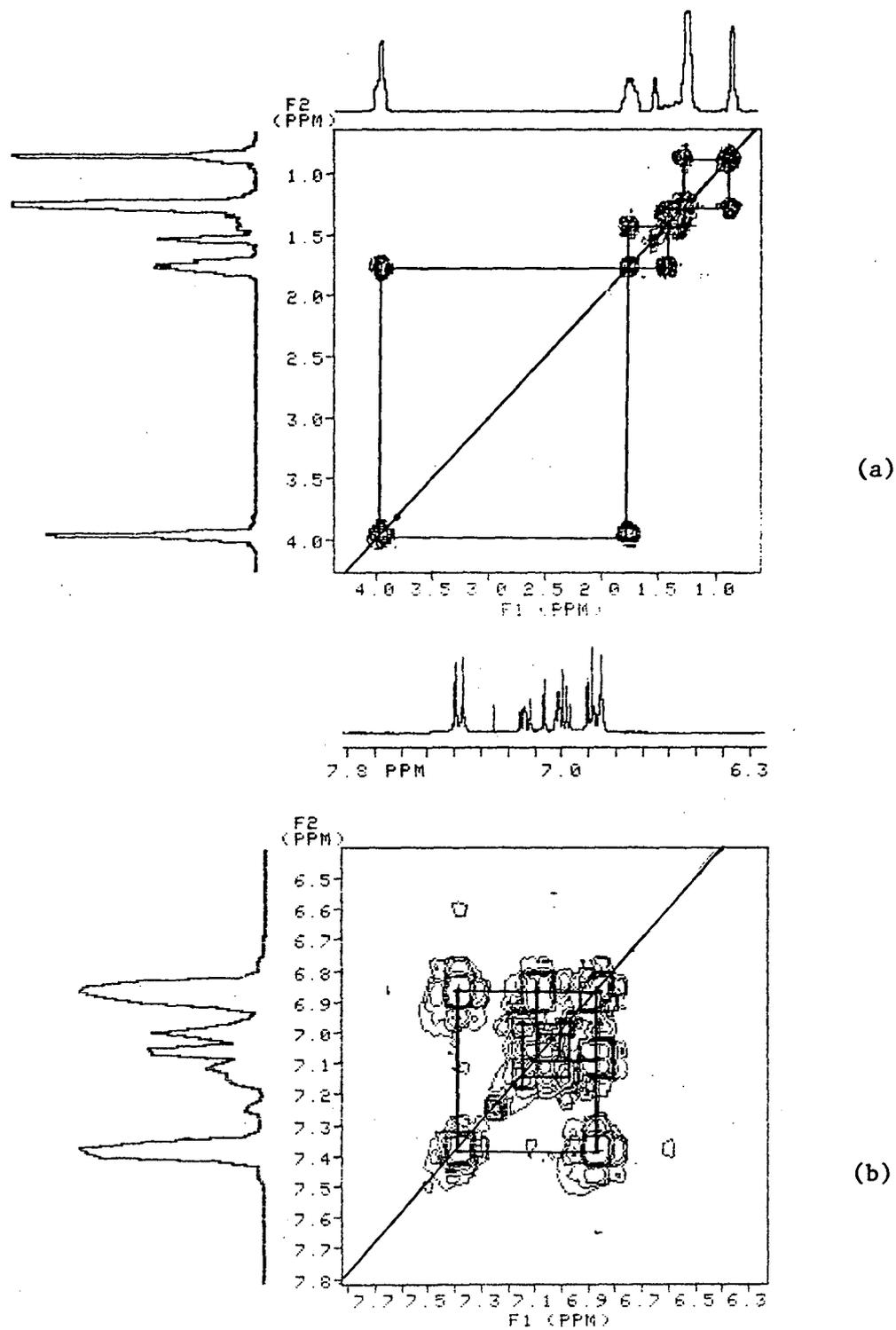


Figura 8 - Espectro 2D, correlação homonuclear H^1 - H^1 do p-n-nonyl-2-tiofeno (7)

- (a) região espectral de 0,5 a 4,5 ppm
 (b) região espectral de 6,3 a 7,7 ppm

correspondentes aos carbonos dos grupos: fenila, vinila e tienila. Os sinais em 158,89; 143,32 e 129,52 correspondem aos carbonos não protonados C-a, C-g e C-d, respectivamente.

Os sinais de maior intensidade em 114,74 e 127,48 referem-se ao quatro carbonos protonados do grupo fenila: C-b e C-c respectivamente. Os sinais em 128,08, 125,26, 123,63 e 119,61 referem-se aos dois carbonos do grupo vinila e três carbonos do grupo tienila, sendo que um sinal pode apresentar dois núcleos. Este carbono acidentalmente equivalente pode, entretanto, fazer parte do sinal em 127,48ppm, mas uma distribuição correta só seria possível fazendo uso de espectro 2D, correlação heteronuclear H^1-C^{13} .

Portanto, pode-se concluir que a estrutura molecular do composto obtido corresponde ao p-n-nonóxi-trans-estiril-2-tiofeno, devido aos dados espectroscópicos de I.V, apresentando o sinal do $CHR_1=CHR_2$ trans em 950cm^{-1} , e as constantes de acoplamento do RMN^1H sendo de $J = 18\text{Hz}$.

(Dados da literatura⁴³ Cis- $J=6-12\text{Hz}$.

trans- $J=12-18\text{Hz}$).

A formilação de compostos aromáticos consiste em introduzir um grupo aldeído, -CHO, no núcleo aromático. Existe uma variedade de métodos disponíveis: Reação de Duff³¹, Gattermann³², Reimer-Tiemann¹⁴ e Vilsmeier-Haack¹⁵ e ainda as formilações indiretas.

A reação com formamida dissubstituída e oxicloreto de fósforo (Reação de Vilsmeier-Haack) é um método adequado para as

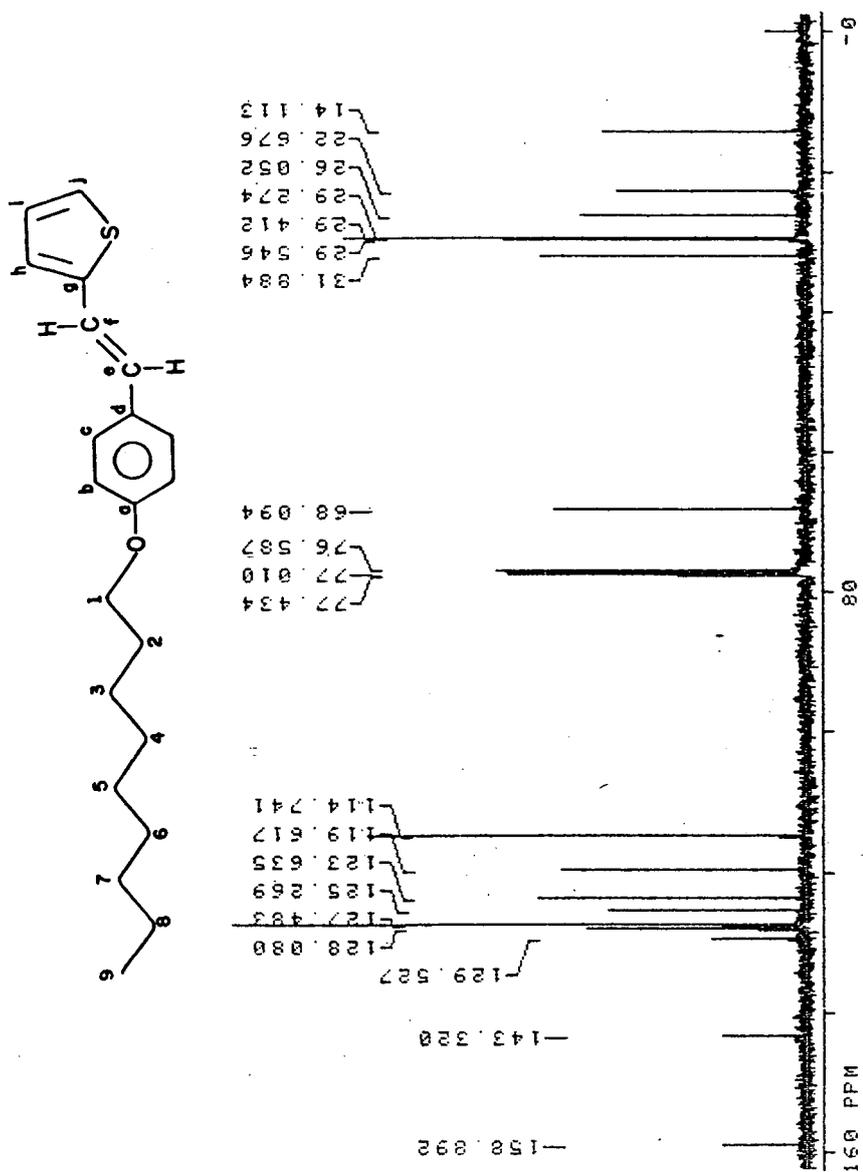


Figura 9 - Espectro RMN¹³C (CDCl₃) do p-n-nonoxiestiril-2-tiofeno (7)

formilações de anéis aromáticos. Contudo, é aplicada somente para substratos ativados. Heterociclos podem ser formilados desde que sejam mais reativos que o benzeno.

A série 2-formil-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno (8) do esquema VIII, foi obtida mediante esta reação, fazendo uso do oxicloreto de fósforo e dimetilformamida. É recomendável que seja feita a adição do oxicloreto de fósforo de maneira lenta, mantendo a mistura reacional bem resfriada.

Os produtos obtidos foram caracterizados por dados espectroscópicos de I.V. e RMN^1H .

Os espectros de I.V. apresentam bandas características de: cadeia alifática, em 2920 e 2850cm^{-1} , carbonila em 1650cm^{-1} e aromático em 1590 e 1500cm^{-1} .

No espectro de RMN^1H do 2-formil-5-(p-n-butoxiestiril)tiofeno em CDCl_3 , como solvente e TMS como referência interna, tem-se: em $9,8\text{ppm}$, um singlete de integração um, correspondente ao próton aldeídico; entre $7,75$ a $6,90\text{ppm}$, um multiplete de integração oito, correspondente aos prótons dos grupos: vinila, fenila e tienila; em $4,05\text{ppm}$ um triplete de integração dois, correspondente aos prótons do carbono próximo ao oxigênio e entre $2,00-0,95\text{ppm}$, um multiplete de integração sete, correspondente aos prótons dos grupos metilênicos e metila.

46

As oximas são frequentemente obtidas através da reação de aldeídos (ou cetonas) com sais de hidroxilamina, na presença de uma base, resultando as aldoximas (ou cetoximas). Esta reação pode formar dois produtos isoméricos: oxima-syn e

oxima-anti, os quais são frequentemente interconvertíveis e podem, algumas vezes, serem separados por recristalização.

Os compostos da série 2-hidroxiiminometil-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno (9) do esquema VIII foram obtidos fazendo uso dos aldeídos correspondentes com cloridrato de hidroxilamina na presença de um equivalente de hidróxido de sódio.

Os produtos obtidos foram caracterizados por dados espectroscópicos de I.V., RMN¹H e ¹³C.

No espectro de I.V (Figura 10) do 2-hidroxiiminometil-5-(p-n-heptoxiestiril)tiofeno, observam-se as bandas características de: -N-OH em 3580 e 3250cm⁻¹; C-H da cadeia alifática em 2900 e 2840cm⁻¹; C=C aromática em 1590 e 1500cm⁻¹ e C=C do grupo trans vinílico em 940cm⁻¹.

No espectro de RMN¹H da 2-hidroxiiminometil-5-(p-n-heptoxiestiril)tiofeno tem-se:

Um triplete, em 0,87ppm, de integração três, com J=6,4Hz, correspondente ao grupo metila;

Um multiplete entre 1,39-1,23ppm, de integração oito, correspondente aos prótons metilênicos (CH₂-6, 5, 4, e 3);

Um multiplete, entre 1,80-1,69ppm de integração dois, correspondente aos prótons metilênicos CH₂-2 e;

Um triplete, em 3,95ppm, de integração dois, com J=6,4Hz, correspondente aos prótons do grupo metilênico próximo ao oxigênio (CH₂-1);

Dois dubletes com deslocamentos centrados em 7,37 e

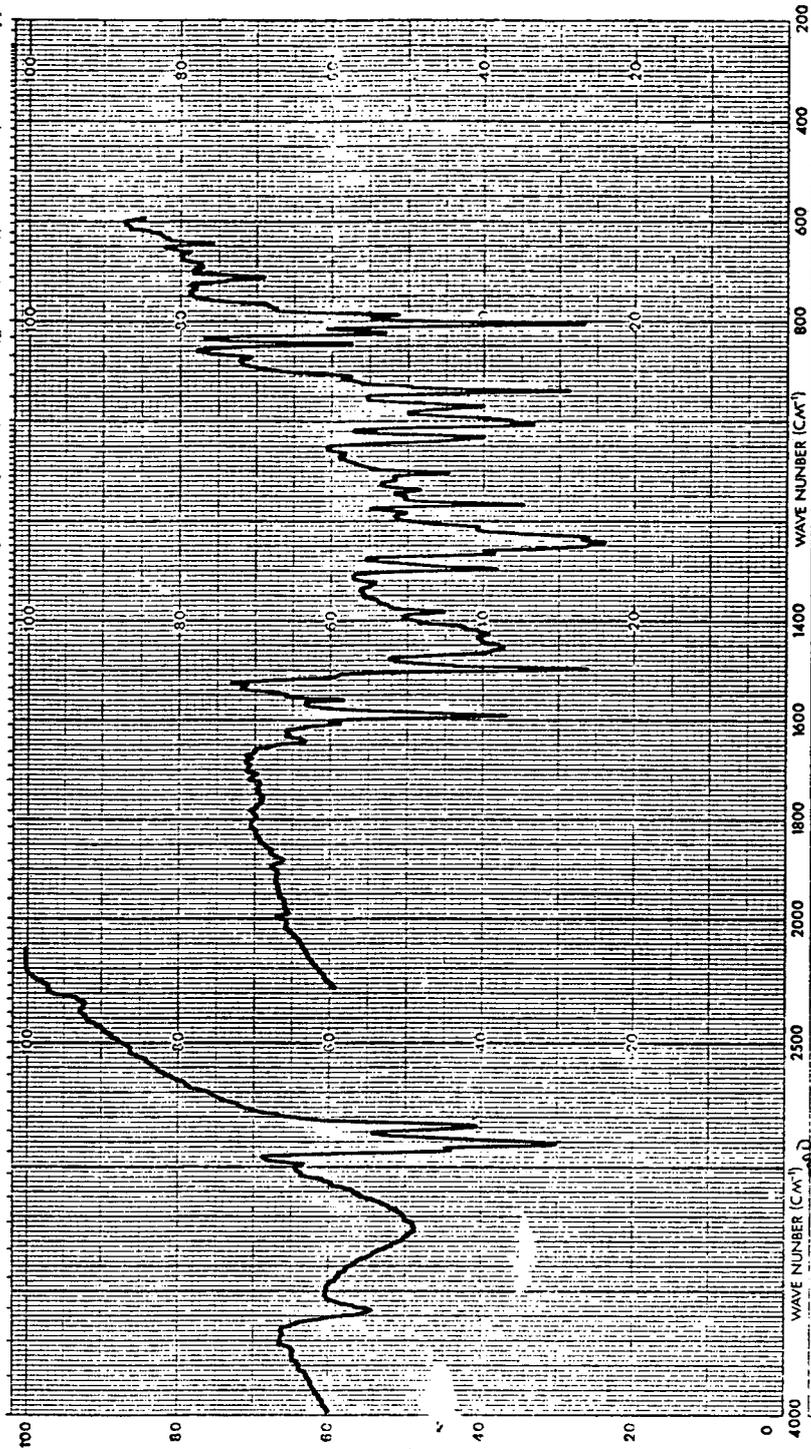


Figura 10 - Espectro I.V. (KBr) da 2-hidroximinometil-5-(p-n-Heptoxiestiril) tiofeno (9).

6,85ppm, com $J=8,6\text{Hz}$, correspondentes aos quatro prótons do grupo fenila (H-X e H-A, respectivamente);

Dois dubletes centrados em 7,04 e 6,91ppm, com $J=4,0\text{Hz}$, correspondentes aos prótons do grupo tienila H-M e H-A respectivamente);

Dois picos em 7,24 e 6,98 correspondentes aos dois prótons do grupo vinila (H-B e H-A) (Ver Figura 14);

Um singlete em 8,19ppm correspondente ao próton do grupo oxima (-CH=N-).

No espectro de RMN- C^{13} da 2-hidroximinometil-5-(p-n-butoxiestiril)tiofeno (Figura 11), observam-se quinze sinais distribuídos numa região entre 13,8 a 161,5ppm, os quais correspondem ao número de carbonos quimicamente e magneticamente diferentes observados na estrutura.

Os sinais em 13,84, 19,24, 31,28 e 67,78ppm correspondem aos carbonos da cadeia alifática: C-4, C-3, C-2 e C-1, respectivamente.

A região espectral que compreende deslocamentos entre 114,0 a 161,5ppm apresenta onze sinais, correspondentes aos carbonos dos grupos: vinila, fenila e tienila. O pico em 161,5ppm foi atribuído ao C-a por comparações com outros espectros da série das oximas.

Portanto, dos dados espectroscópicos constata-se que: no I.V. aparece duas bandas referentes ao grupo -N-OH em 3250 e 3580 cm^{-1} , as quais poderiam ser atribuídas à existência de dois produtos isoméricos: syn e anti. Porém, os dados de

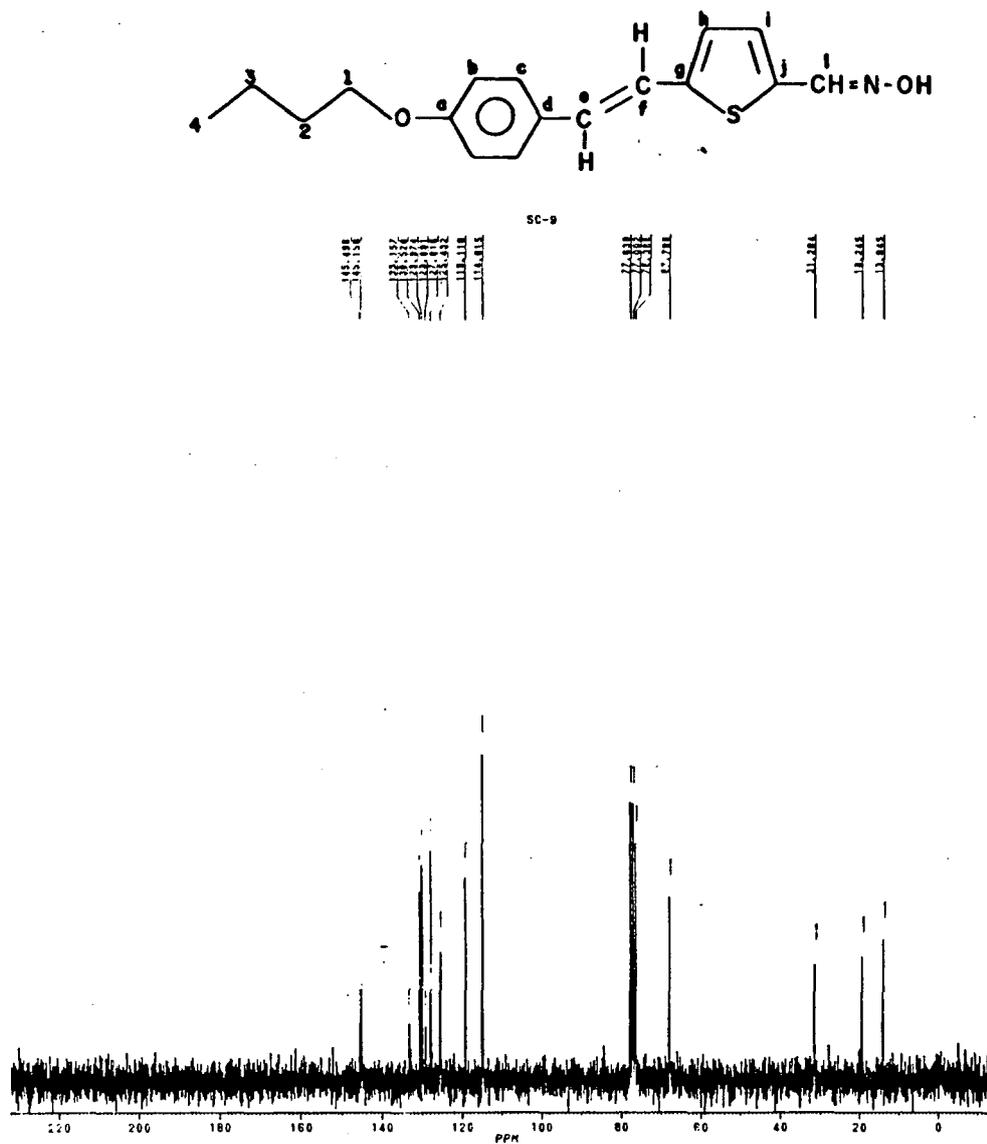


Figura 11 - Espectro RMN^{13}C (CDCl_3) da 2-hidroximinometil-5-(p-n-butoxiestiril)tiofeno (9)

RMN¹³C e RMN¹H indicam a existência de apenas um isômero, visto que não apresentam duplicidade de sinais. Isto leva a sugerir uma possível interconversão de um isômero em outro, ou que o isômero isolado seja o isômero anti, já que no isômero syn haveria grande repulsão eletrônica entre os elétrons do enxofre e nitrogênio.

A existência de duas bandas no I.V, referem-se, provavelmente, as ligações inter e intra-moleculares, presentes no estado sólido na oxima anti.

As aldoximas¹⁵ são desidratadas facilmente a nitrilas por vários agentes desidratantes dentre os quais anidrido acético é o mais comum.

A série 2-ciano-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno (10) do Esquema VIII foi preparada usando este agente desidratante. Os rendimentos variaram entre 58 a 69%.

A identificação foi através de suas propriedades físicas, bem como por dados espectroscópicos de I.V.; RMN¹H e RMN¹³C.

A Figura 12 mostra o espectro de I.V. do 2-ciano-5-(p-n-nonoxiestiril)tiofeno. Este exhibe bandas características de: cadeia alifática em 2900 e 2840cm⁻¹; grupo nitrila em 2200cm⁻¹; aromático em 1600cm⁻¹ e grupo trans vinílico em 940cm⁻¹.

Analisando o espectro de RMN¹H do 2-ciano-(p-n-hexiloxiestiril)-tiofeno (Figura 13) observa-se: em 0,88ppm, um triplete de integração três, com J=6,6Hz, correspondente ao grupo metila; entre 1,53-1,31ppm, um multiplete com integração seis, correspondente aos grupos metilênicos (CH₂-5, 4 e 3); em

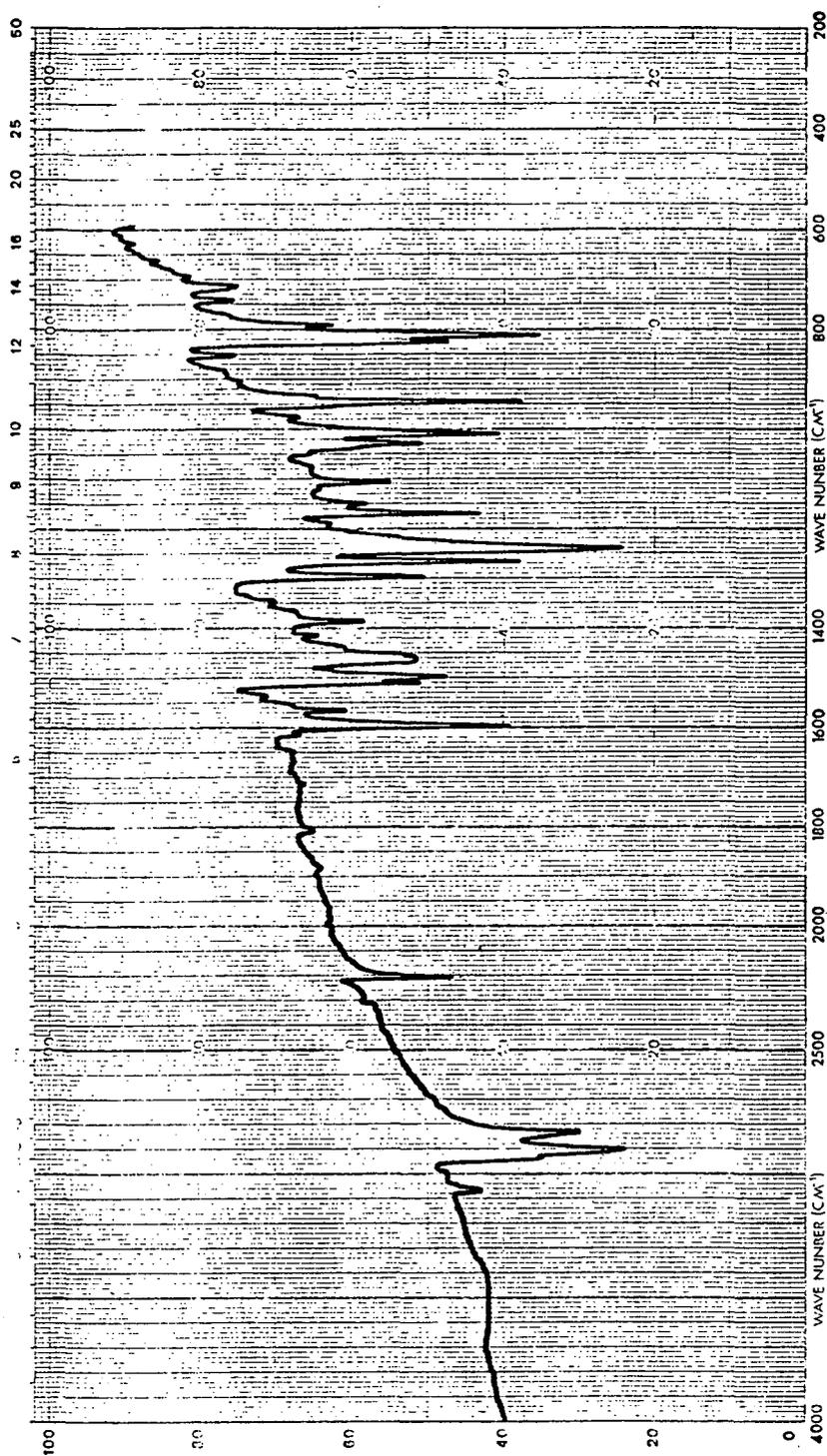


Figura 12 - Espectro de I.V (KBr) do 2-ciano-5-(p-n-nonoxyestiril)tiofeno (10)

1,77ppm, um quinteto, correspondente ao grupo metilênico CH_2 -2; em 3,95ppm, um triplete com integração dois, com $J=6,6\text{Hz}$, correspondente ao grupo metilênico $-\text{CH}_2-\text{O}-$.

A região espectral que compreende deslocamentos acima de 6,85ppm (Figura 14) corresponde aos prótons dos grupos: fenila, tienila e vinila.

Os dois dubletes centrados em 7,39 e 6,87ppm, com $J=8,6\text{Hz}$, correspondem aos quatro prótons do grupo fenila (H-X e H-A , respectivamente). Os dubletes centrados em 7,47 e 6,95ppm, com $J=4\text{Hz}$ referem-se aos prótons do grupo tienila (H-X e H-A , respectivamente).

Os sinais que aparecem em 7,23 e 6,99ppm referem-se aos dois prótons do grupo trans vinílico (H-B e H-A , respectivamente). Estes deveriam aparecer em forma de dois dubletes.

A provável explicação^{43,47} é que na medida em que aumenta a constante de acoplamento, os dubletes se aproximam, os dois picos internos aumentam de intensidade e os externos diminuem, chegando a não serem observados.

No espectro de RMN^{13}C do 2-ciano-5-(p-n-hexiloxiestiril)tiofeno (Figura 15), observam-se dezesseis sinais, distribuídos numa região entre 13,90 a 160ppm. Destes, um provavelmente indica a presença de dois núcleos para dar um total de dezesseis átomos, o qual corresponde ao número de carbonos quimicamente e magneticamente diferentes observados na estrutura.

Os sinais em 67,96, 31,42, 29,03, 25,54, 22,45 e 13,90ppm, correspondem aos carbonos da cadeia alifática: C-1, C-3, C-4, C-2, C-5 e C-6, respectivamente.

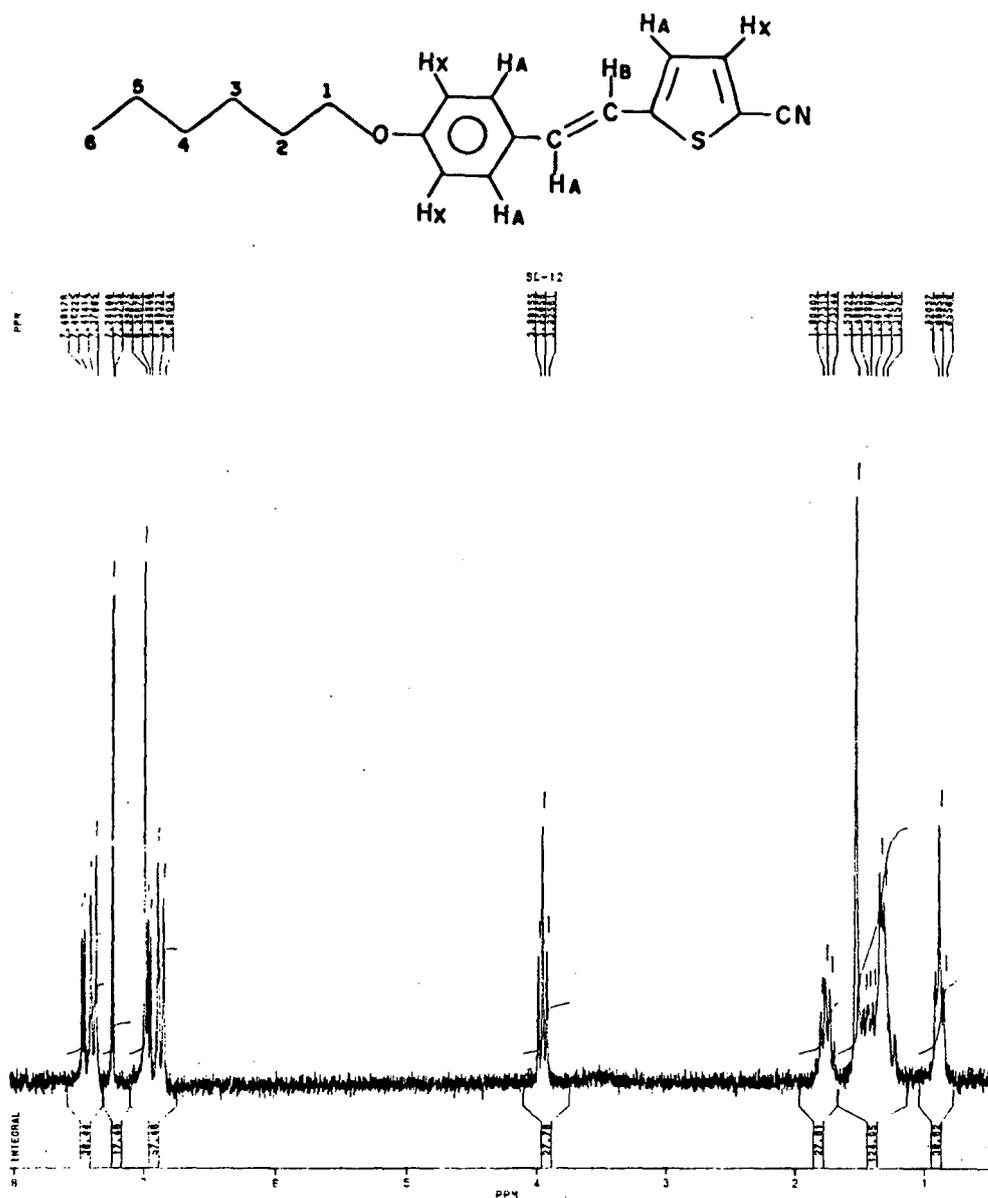


Figura 13 - Espectro RMN^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{D}_3\text{C-CO-CD}_3$) do 2-ciano-5-(p-n-hexiloxiestiril)-tiofeno (10).

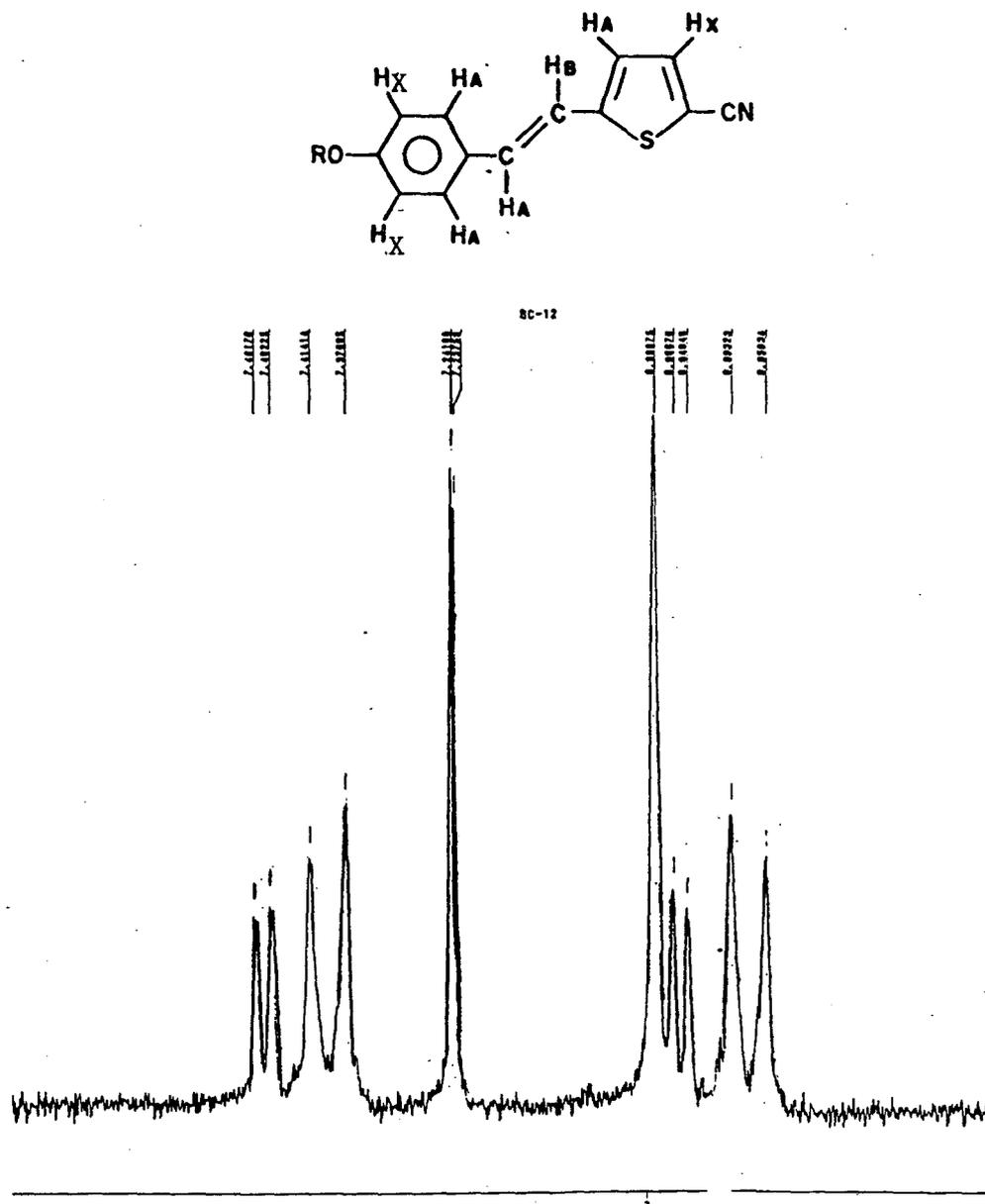


Figura 14 - Espectro RMN¹H do 2-ciano-5-(p-hexiloxiestiril)-tiofeno (10). Região espectral de 6,85 a 7,50ppm.

Na região espectral acima de 106ppm, encontram-se os sinais referentes aos carbonos dos grupos: vinila, fenila e tienila.

Os sinais em: 159,71ppm refere-se ao C-a; 150,41 ao C-g 114,72 ao C-b e em 106,10ppm, ao C-l. Os sinais 137,91, 132,18, 128,06, 127,97, 124,57 e 117,32ppm referem-se aos demais carbonos, sendo que um deles apresenta dois núcleos.

As reações que conduziram as bases de Shiff (11) na rota sintética do esquema VIII, foram realizadas através de reação de condensação dos aldeídos correspondentes (8) com p-n-alcoxi-anilina ^{24,25}, e ácido acético como catalisador.

Os produtos formaram-se rapidamente e os rendimentos foram altos (80 a 90%).

Os espectros de I.V. destes compostos apresentam bandas características de C-H da cadeia alifática em 2920cm^{-1} e 2850cm^{-1} e de C=C aromática em 1600cm^{-1} .

2.1.2 - 2-ciano-5-(p-etoxiestiril) furano

A rota sintética utilizada para a obtenção deste composto foi a mesma do item 2.1.1 - Esquema VIII, apenas variando em:

- o primeiro reagente básico sendo o p-etóxi-benzaldeído e
- $X=0$ e $R=C_nH_{2n+1}$, com $n=2$.

As identificações dos compostos intermediários e final foram feitas através de suas propriedades físicas, bem como por dados espectroscópicos de I.V e RMN¹H. Estes compostos apresentam

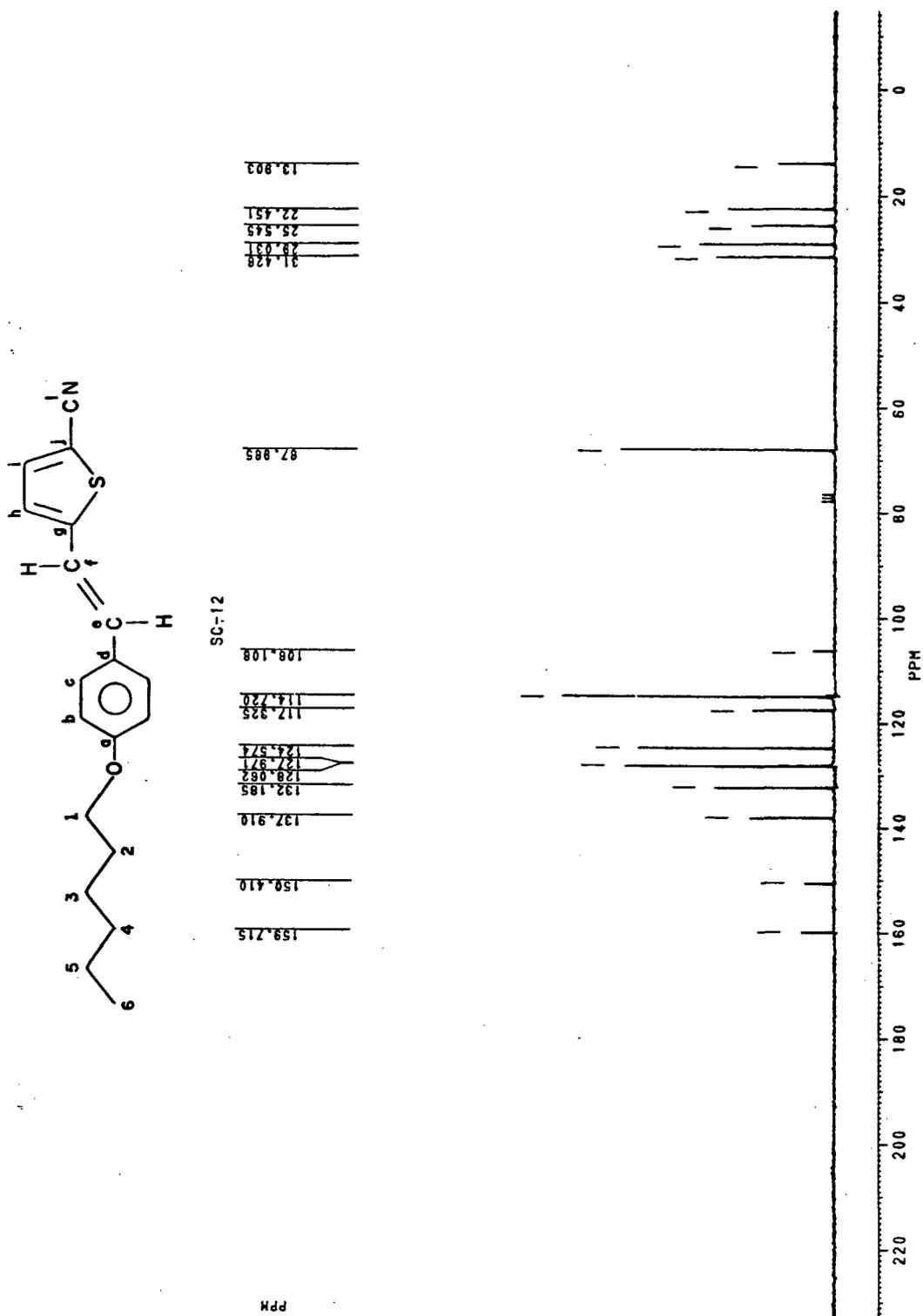


Figura 15 - Espectro RMN^{13}C (CDCl_3) do 2-ciano-5-(p-n-hexiloxiestiril)-tiofeno (10).

bandas de absorção de I.V semelhantes aos compostos correspondentes do esquema VIII, analisados no item 2.1.1. Os dados espectrais encontram-se no capítulo III - item 3.4.

A Figura 16 mostra o espectro de RMN^1H do p-etoxiestiril-2-furano (7).

Analisando o espectro de RMN^1H (Figura 17) do composto final 2-ciano-5-(p-etoxiestiril)furano (10), em CDCl_3 , com TMS como referência interna, observam-se os seguintes deslocamentos químicos: em 1,41ppm um triplete de integração três, com $J=7$ Hz, correspondente ao grupo metila; em 4,05ppm, um quarteto de integração dois, com $J=7$ Hz, correspondente aos prótons do grupo $-\text{CH}_2\text{O}-$; em 6,33ppm um dublete de integração um, com $J=3,6\text{Hz}$, correspondente ao próton do heterociclo próximo ao grupo vinílico. Entre 7,46 a 6,59 ppm tem-se um multiplete, de integração sete, correspondente aos prótons do anel aromático, grupo vinílico e ao próton de heterociclo, onde observa-se: em 6,69 ppm um dublete, com $J=16$ Hz, correspondente ao próton do grupo vinílico próximo ao anel aromático; em 6,87 ppm, um dublete, com $J=9$ Hz correspondente aos dois prótons do anel aromático próximos ao grupo vinílico; em 7,06 ppm, um dublete, com $J=3,6$ Hz, correspondente ao próton do heterociclo próximo a nitrila; em 7,18ppm, um dublete, com $J=16$ Hz, correspondente ao próton do grupo vinílico próximo ao heterociclo e, em 7,41 ppm, um dublete, com $J=9$ Hz, correspondente aos prótons do anel aromático próximos ao grupo alcóxi. Os sistemas são do tipo: anel aromático - A_2M_2 , grupo vinílico - AB e, Heterociclo - AX.

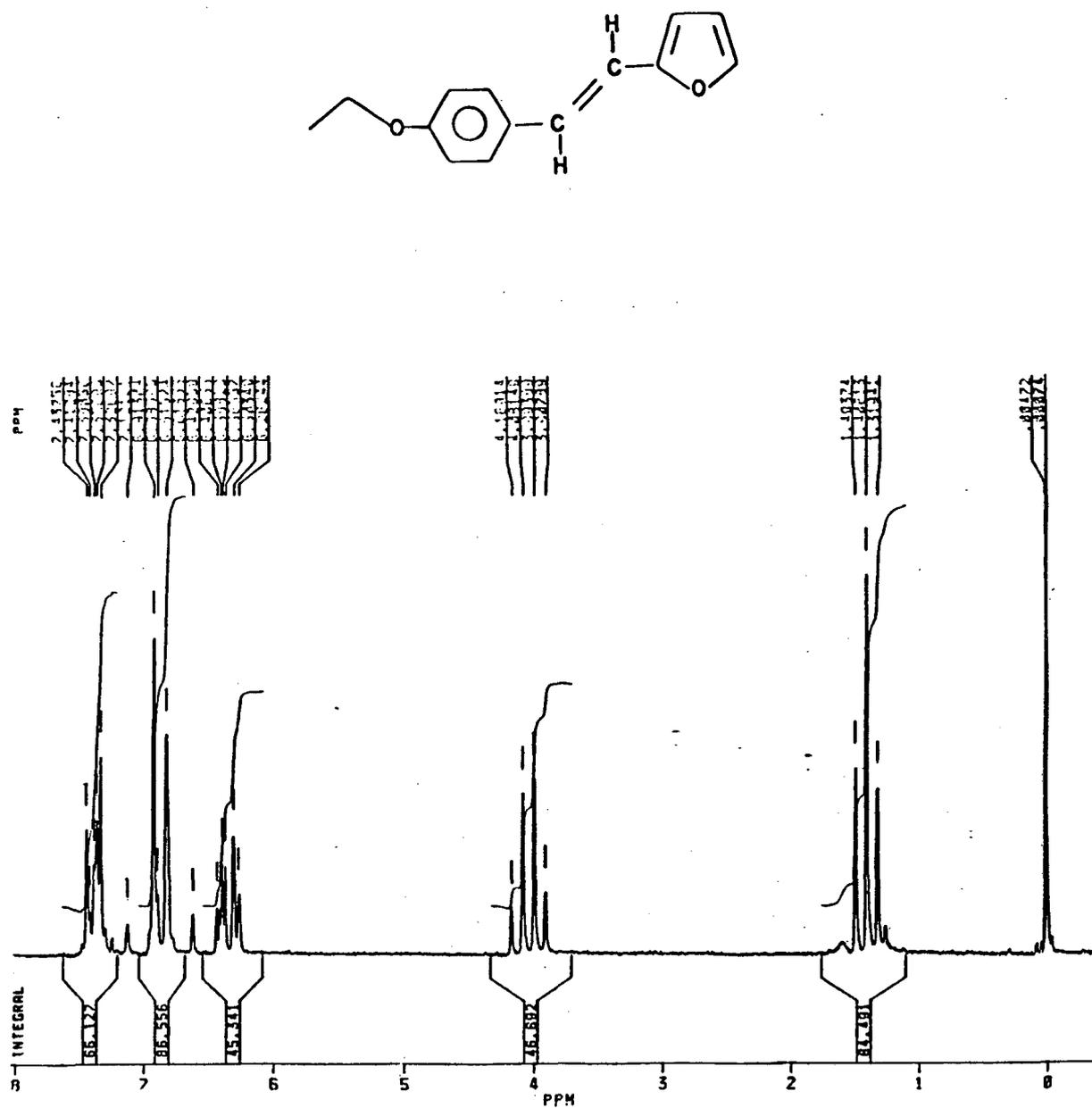


Figura 16 - Espectro RMN^1H (CDCl_3) do p-etoxiestiril-2-furano (7).

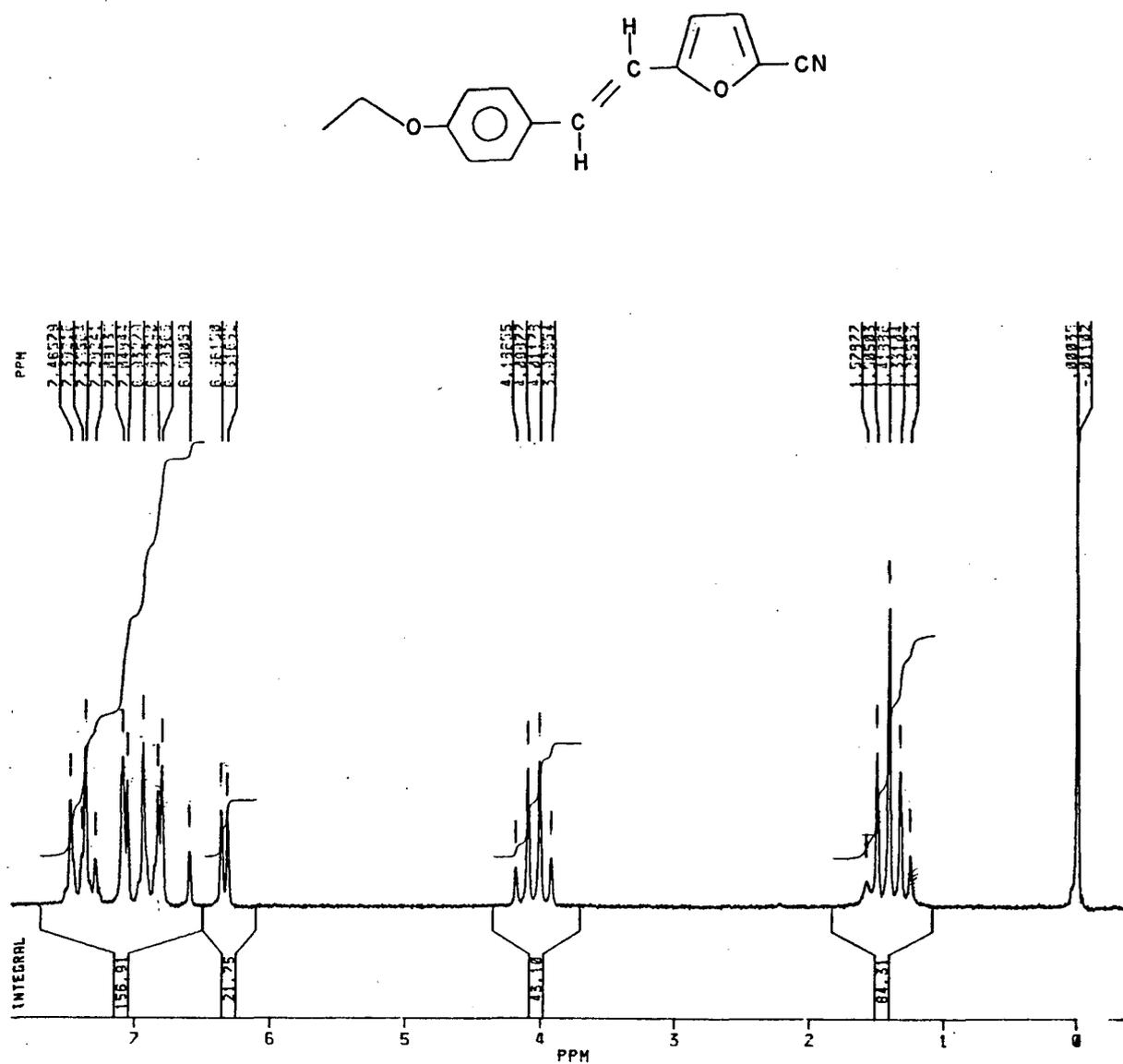
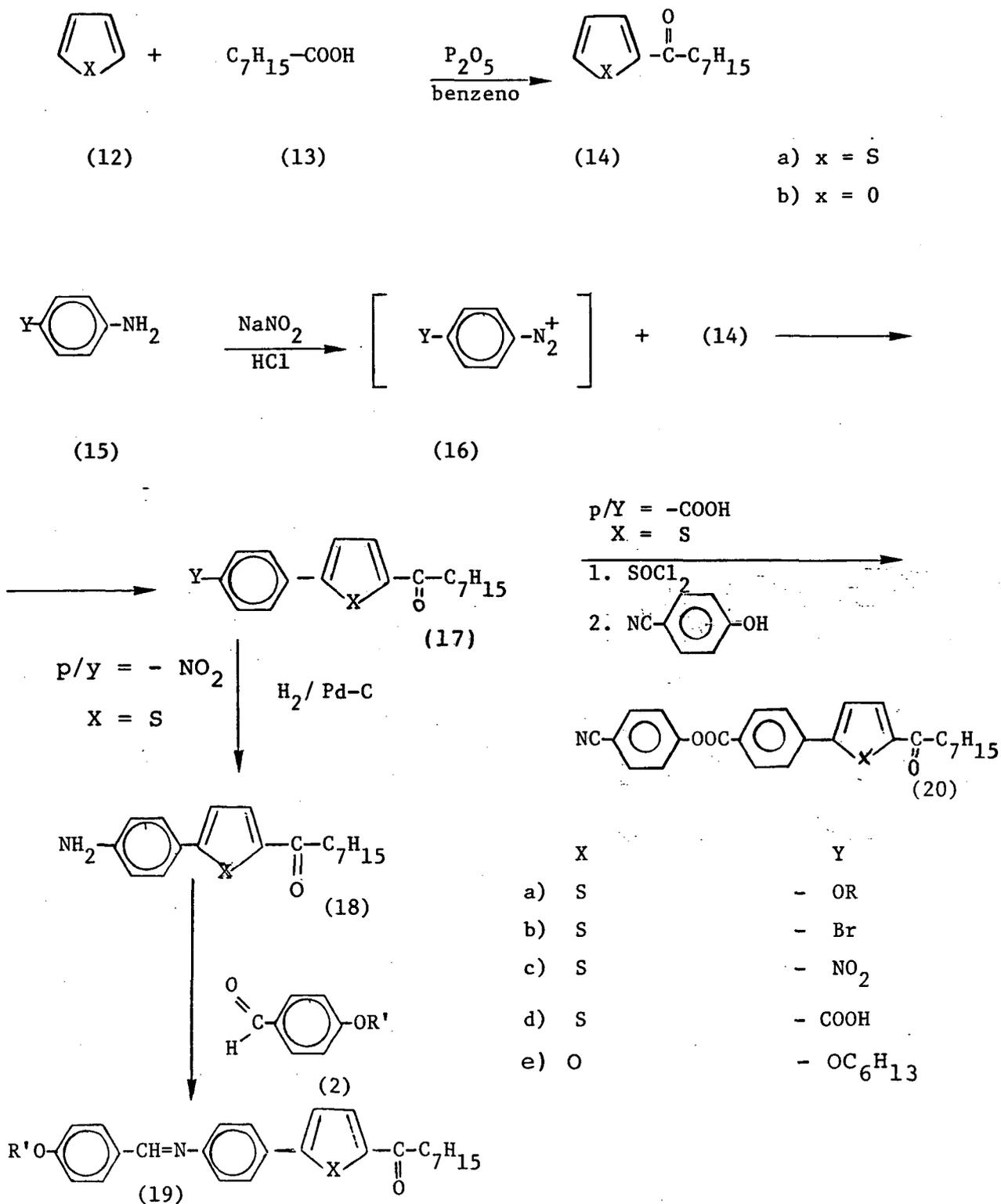


Figura 17 - Espectro RMN¹H (CDCl₃) do 2-ciano-5-(p-etoxiestiril)furano (10).

2.1.3 - 2-octanoil-5-(p-y-fenil)tiofeno (17)

O esquema X mostra a rota sintética utilizada para a obtenção destes compostos.



(ESQUEMA X)

A acilação ²³ de tiofeno e furano com ácidos orgânicos, pode ser efetuada numa operação por meio de pentóxido de fósforo. Este método é particularmente adaptável na preparação de alifáticos mais elevados e cetonas aromáticas, já que os haletos e anidridos dos ácidos apropriados são frequentemente caros e difíceis de obter no estado puro.

Tricloreto de fósforo, cloreto de tionila e cloreto de sulfurila falham para promover acilação de tiofeno e furano sob condições que dão bons rendimentos dos heterocíclicos acilados com pentóxido de fósforo.

O tiofeno (12), primeiro reagente básico, foi acilado fazendo uso do ácido octanóico e como catalisador, o pentóxido de fósforo. Este substituinte (octanoil) foi mantido durante todo o processo de síntese.

O espectro de I.V. do 2-octanoiltiofeno (14) apresenta bandas características de: C-H do heterociclo em 3080 cm^{-1} , C-H da cadeia alifática em 2910 e 2840 cm^{-1} , C=O em 1660 cm^{-1} e C=C do heterociclo em 1520 cm^{-1} .

O passo seguinte envolve as reações de arilação entre os sais de diazônio aromáticos e um heterociclo (Reação de arilação de Meerwein).

As aminas primárias aromáticas ¹³ reagem com ácido nitroso (preparado in situ), fornecendo os sais de diazônio arílicos; estes são mais estáveis do que os sais de diazônio alifáticos e não se decompõem a uma velocidade apreciável, quando a temperatura da reação é mantida abaixo de 50°C .

As reações de diazotação das aminas primárias aromáticas são de importância sintética considerável porque o grupo diazônio - $\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}$ -, pode ser substituído por uma variedade de outros grupos funcionais. A maior parte dos sais de arildiazônio são instáveis a temperaturas acima de 5-10°C, e muitos explodem quando secos. As soluções obtidas são usadas imediatamente sem isolar os sais.

Nesta síntese foram utilizadas as seguintes aminas: p-nitroanilina, p-bromoanilina, ácido p-aminobenzóico e p-alcóxi-anilina.^{24,25}

Estas reações são de fácil execução. O pH das soluções não foi controlado. Após a preparação dos sais de aril-diazônio, as soluções foram usadas imediatamente. Estas foram adicionadas a uma solução de acetona e 2-octanoiltiofeno (14), fazendo-se uso do cloreto cúprico como catalisador.

Os produtos destas reações de arilação foram: 2-octanoil-5-(p-n-alcóxifenil)tiofeno (17.a), 2-octanoil-5-(p-bromófenil)tiofeno (17.b), 2-octanoil-5-(p-nitrofenil)tiofeno (17.c) e ácido p-(2-octanoil-5-tienil)benzóico (17.d). Os rendimentos foram baixos, em torno de 20%, mas por serem reações terminais, estas tornaram-se convenientes, produzindo os compostos desejados em apenas uma etapa.

A confirmação dos compostos da série 2-octanoil-5-(p-n-alcóxifenil)tiofeno (17.a) foram dadas a partir de técnicas espectroscópicas de I.V e RMN¹H:

- o espectro de IV do composto 2-octanoil-5-(p-pentoxi-

fenil)tiofeno apresenta bandas características de cadeia alifática em 2900 e 2840 cm^{-1} , carbonila em 1640 cm^{-1} , aromático em 1600 cm^{-1} , éter fenólico em 1260 e 1020 cm^{-1} e de aromático - p-substituído em 800 cm^{-1} .

- o espectro de RMN^1H do composto 2-octanoil-5-(p-n-pentoxifenil)tiofeno (Figura 18), em CDCl_3 , com TMS como referência interna, apresenta: em 0,94 ppm um multiplete de integração seis, correspondente aos dois grupos metilas terminais; entre 1,79 e 1,32 ppm um multiplete, de integração dezesseis, correspondente aos prótons dos grupos metilenos; em 2,86 ppm um triplete de integração dois, com $J=6$ Hz, correspondente aos prótons do grupo $-\text{CH}_2\text{CO}-$; em 3,98 ppm um triplete, com $J=6$ Hz, de integração dois, correspondente aos prótons do grupo $-\text{CH}_2\text{O}-$; em 6,90 ppm um dublete de integração dois, com $J=9$ Hz, correspondente aos dois prótons do anel aromático próximos ao heterociclo; em 7,19 ppm um dublete de integração um, com $J=4$ Hz, correspondente ao próton do heterociclo próximo ao anel aromático. Entre 7,65 a 7,51 ppm tem-se um multiplete de integração três, onde observa-se em 7,56 ppm um dublete, com $J=9$ Hz, correspondente aos dois prótons do anel aromático próximos ao grupo alcóxi e em 7,63 ppm outro dublete com $J=4$ Hz, correspondente ao próton do heterociclo próximo a carbonila. Os sistemas são do tipo: anel aromático: A_2M_2 e heterociclo: AM.

A identificação do composto 2-octanoil-5-(p-bromofenil)tiofeno (17 b) foi feita através de dados espectroscópicos de I.V., RMN^1H e RMN^{13}C . As atribuições de sinais, em RMN^{13}C dos núcleos de átomos de carbono desta molécula foram feitas

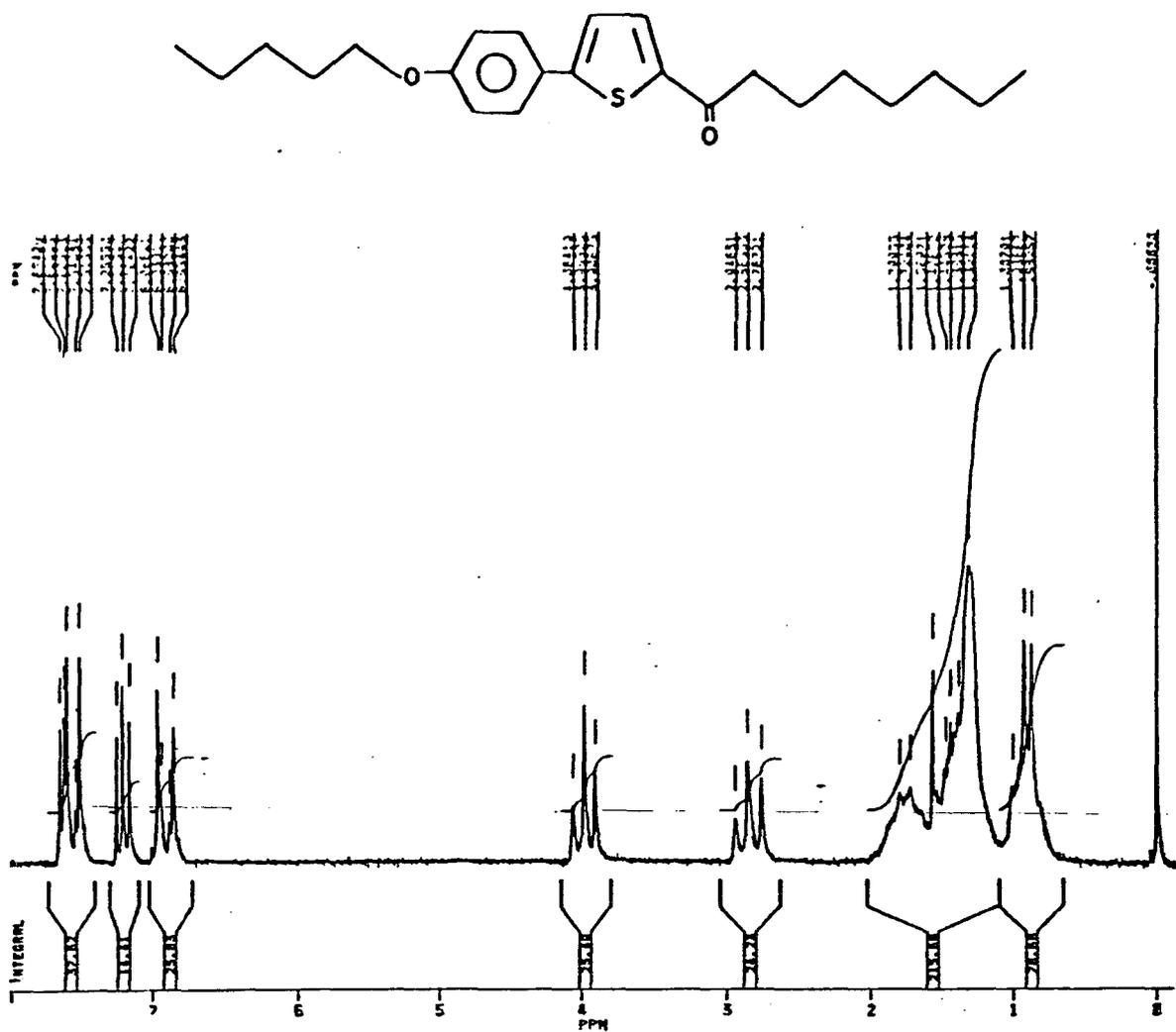


Figura 18 - Espectro RMN^1H (CDCl_3) do 2-octanoil-5-p-n-pentoxifenil)tiofeno (17.a)

através da utilização de espectro totalmente desacoplado (Figura 19). Este apresentou dezesseis sinais distribuídos numa região espectral entre 14,0 a 195,0ppm.

Em 194,0, 177,0, 151,0, 143,4 e 122,9ppm encontram-se os sinais de baixas intensidades, referentes aos carbonos não protonados, sendo o de campo mais baixo (194,0ppm) atribuído ao carbono carbonílico (C-8) e o de 122,9ppm atribuído ao C-16 (carbono ligado ao bromo). Entre 132,5 a 124,1 observam-se quatro sinais de maior intensidade, atribuídos aos carbonos do anel aromático e heterociclo.

A campo alto observam-se os sinais dos carbonos da cadeia alifática. Em 39,0 ppm tem-se o sinal do carbono metilênico unido ao Carbono carbonílico. Entre 31,6 a 22,5 ppm observam-se cinco sinais correspondentes aos carbonos: C-7, C-3, C-5, C-4, C-6 e C-2, respectivamente e a 14,0 ppm tem-se o sinal do carbono da metila (C-1). A atribuição detalhada dos sinais encontra-se na parte experimental - Capítulo III - ítem 3.5.3.

Para o 2-octanoil-5-(p-nitrofenil)tiofeno (17.c), o espectro de IV apresenta bandas características de: cadeia alifática em 2900 e 2830 cm^{-1} ; carbonila em 1650 cm^{-1} ; aromático em 1585 cm^{-1} ; N=O (NO_2) em 1505, 1325 e 740 cm^{-1} ; C-N (NO_2) em 845 cm^{-1} e de aromático p-substituído em 805 cm^{-1} . Este composto foi usado para preparar uma base de Schiff (19), fazendo-se redução do grupo nitro (hidrogenação catalítica com hidrogênio molecular) e, em seguida, sem isolar a amina, reação com o p-heptoxibenzaldeído. O composto final, p-heptoxibenzilideno-p-(2-octanoil-5-tienil)anilina, (19) foi identificado através



Figura 19 - Espectro RMN ^{13}C (CDCl_3) do 2-octanoil-5
(p-bromofenil)tiofeno (17b)

de suas propriedades físicas e por espectro de I.V. o qual demonstrou o aparecimento das bandas: C=N em 1610 cm^{-1} e -C-O- em 1250 cm^{-1} .

A confirmação do ácido p-(2-octanoil-5-tienil)benzóico (17.d) foi através de suas propriedades físicas bem como por espectro de IV, o qual apresentou bandas características de: grupo hidroxila na região de 3200 a 2500 cm^{-1} , característica de um ácido carboxílico, carbonila em 1680 e 1650 cm^{-1} referente aos grupos carbonila do ácido e cetona, respectivamente. Este composto foi usado para preparar o p-(2-octanoil-5-tienil)benzoato de p-ciano fenila (20) na reação de esterificação do cloreto de ácido com p-cianofenil, em presença de trietilamina e diclorometano.

O composto foi caracterizado por espectro de IV, onde observa-se a banda correspondente ao grupo nitrila em 2220 cm^{-1} .

2.1.4 - 2-Octanoil-5-(p-Hexiloxifenil)Furano (17 e)

A rota sintética utilizada para a obtenção deste composto foi a mesma do item 2.1.3 - Esquema X -, sendo $X=0$ e $Y=-OC_6H_{13}$.

As análises das sínteses encontram-se no item 2.1.3. A identificação dos compostos foi feita através de suas propriedades físicas e por espectro de IV.

O espectro de IV do composto 2-octanoilfurano apresenta bandas características de: C-H do heterociclo em 3110 cm^{-1} , cadeia alifática em 2900 e 2840 cm^{-1} , carbonila em 1670 cm^{-1} e de vibrações C=C do heterociclo em 1560 cm^{-1} .

O espectro do composto final (17.f) apresenta bandas características de C-H do heterociclo em 3100 cm^{-1} , cadeia alifática em 2900 e 2830 cm^{-1} , carbonila em 1640 cm^{-1} , C=C em 1600 e 1575 cm^{-1} , éter em 1240 e 1030 cm^{-1} e, de aromático p-substituído em 840 cm^{-1} .

2.2 - Propriedades Mesogênicas

As identificações das diferentes mesofases e as temperaturas de transição dos compostos foram feitas pelo método óptico, fazendo observações da natureza das texturas em um microscópio de luz polarizada. Suas determinações foram por comparações das texturas exibidas pelas amostras com as texturas apresentadas na literatura.^{6,34}

As medidas de temperaturas e dos calores de transição das séries sintetizadas foram determinadas usando um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC),³⁶ utilizando como referência o índio.

Os calores de transição foram determinados através da equação 4.

$$H = \frac{K.A.R}{m.V} \quad (\text{EQUAÇÃO..4...})$$

Onde:

K = constante calibração do instrumento

A = área do pico

R = sensibilidade (mcal/s)

m = massa da amostra

V = velocidade do papel (mm/min)

As áreas das transições foram medidas com planímetro de compensação marca KOIZUMI.

2.2.1 - Fatores Estruturais que Afetam a Probabilidade de Formação de Mesofase³⁵

A formação e a estabilidade térmica das moléculas representa uma situação complexa e delicada, envolvendo a interação e compensação da desordem térmica das moléculas numa dada faixa de temperatura com as forças de Van der Waals, as quais por sua vez, dependem de vários fatores estruturais, ambos eletrônicos e estéricos. E é a soma destes fatores estruturais - que determinam a magnitude das forças de Van der Waals e o comportamento térmico da mesofase.

Fatores eletrônicos:

- polaridade (vetor do momento dipolar: tamanho e direção);
- polarizabilidade (anisotropia, número de anéis aromáticos e grau de conjugação);
- orientação (grupo terminal e substituição no anel)

Fatores estereoquímicos:

- configuração (linearidade)
- conformação (rigidez)
- anisotropia geométrica (razão comprimento-largura).

2.2.2 - Propriedades Mesogênicas dos Derivados de Esti- riltiofeno.

As temperaturas de transições determinadas por DSC dos compostos da série homóloga 2-ciano-5-(p-alcoxiestiril)tiofeno, estão na Tabela 1 e na Figura 21 onde mostram a dependência da temperatura em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi.

O comportamento dos pontos de fusão da série é normal, mostrando uma tendência descendente, passando por um mínimo de 74,0°C para n=6 e sobe a seguir de forma gradual.

A série apresentou propriedades mesogênicas, excluindo o primeiro homólogo n=4, que não é cristal líquido. Os demais homólogos (n=5, a n=9) apresentaram características nematogênicas, sendo mesofases monotrópicas para n = 5, 8 e 9, enantiotrópicas para n = 6 e 7. Apenas o homólogo n = 9 apresentou um dimorfismo: esmético-A e nemático monotrópicos. Este composto ainda apresentou uma transição cristal-cristal.

As entalpias desta série não foram determinadas, devido as transições N-I serem pouco intensas.³⁷

Seu comportamento mesomórfico observado exhibe as alterações usuais par-ímpar da temperatura de transição nemático-isotrópico, mostrando ser uma série regular ascendente. Este comportamento pode ser explicado pelas diferentes conformações que a cadeia alifática pode adquirir com respeito ao eixo principal da molécula. As conformações estabilizantes de uma mesofase são aquelas onde as ligações C-C encontram-se de forma paralela ao eixo principal.

O aumento do número de átomos de carbono, numa série homóloga, estabiliza a fase esmética, em prejuízo da fase nemática.

A textura observada da fase nemática é do tipo "schlieren" com gotas no ponto de transição nemático-isotrópico (Figura 29);

A figura 30 mostra a transição da fase nemática-esmética para o homólogo $n = 9$. A textura esmética é do tipo "fan-shaped" (Figura 31).

O tipo de mesofase esmético pode ser um esmético-A pela característica da textura no microscópio de luz polarizada "fan-shaped", sua alta fluidez e tendência à formação de uma mesofase homeotrópica. Os dados encontrados revelam baixa estabilidade térmica das mesofases. Apesar dos fatores eletrônicos, e a conformação da molécula concordarem para a possível formação de mesofases, o fator linearidade (configuração) é prejudicado pela presença do tiofeno. Este causa um desvio de aproximadamente 32° em relação ao eixo principal da molécula, diminuindo a sua anisotropia geométrica (razão comprimento/largura) (Figura 20)

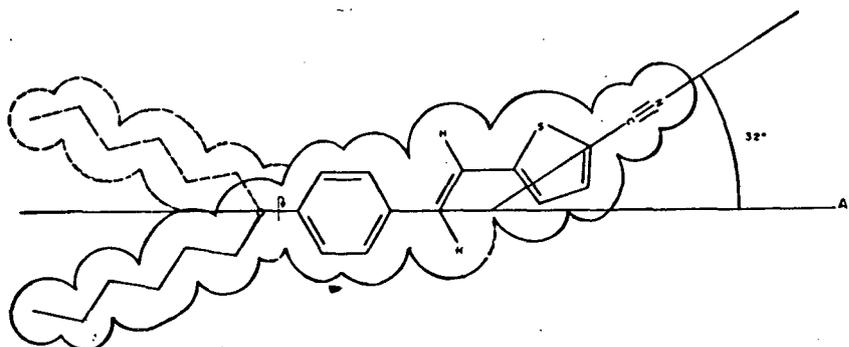
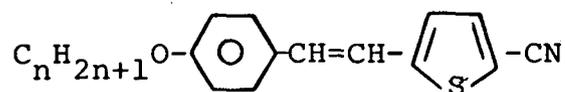


Figura 20 - Geometria molecular do 2-ciano-5-(p-n-hexilóxiestiril)tiofeno (10). Os círculos indicam os raios de Van der Waals para os respectivos átomos.

Ao fazermos comparações entre o comportamento das propriedades mesogênicas do composto 4-ciano(p-n-pentilestiril) benzeno ³⁸ com o composto 2-ciano-5-(p-n-pentoxiestiril)tiofeno, observa-se que o primeiro apresenta propriedade nematogênica com largo intervalo de temperatura nemático-isotrópico ($\Delta N = 45,5^{\circ}\text{C}$), ao passo que o segundo apenas apresenta uma mesofase nemática monotrópica (metaestável). Isto pode ser explicado levando-se em conta que os compostos estirilbenzeno são mais lineares, e o grupo terminal ciano possui o vetor momento dipolar paralelo ao eixo molecular. No caso do estiriltiofeno o vetor momento dipolar do grupo terminal ciano não está paralelo ao eixo molecular, desfavorecendo a estabilização da mesofase nemática.

Tabela 1 - Temperatura de transição de fase (°C) da série 2-ciano-5-(p-alcoxiestiril)tiofeno. (10)



n	K'	K''	S	N	I
4		. 99,5	-	-	.
5		. 77,5	-	. (74,5)	.
6		. 74,0	-	. 78,6	.
7		. 75,5	-	. 80,5	.
8		. 85,2	-	. (83,6)	.
9	. 82,7	. 85,4	. (82,5)	. (84,0)	.

K' - transição cristal - cristal

K'' - fusão

S - esmético (A)

N - nemático

I - isotrópico

() - temperatura de transição dos monotrópicos.

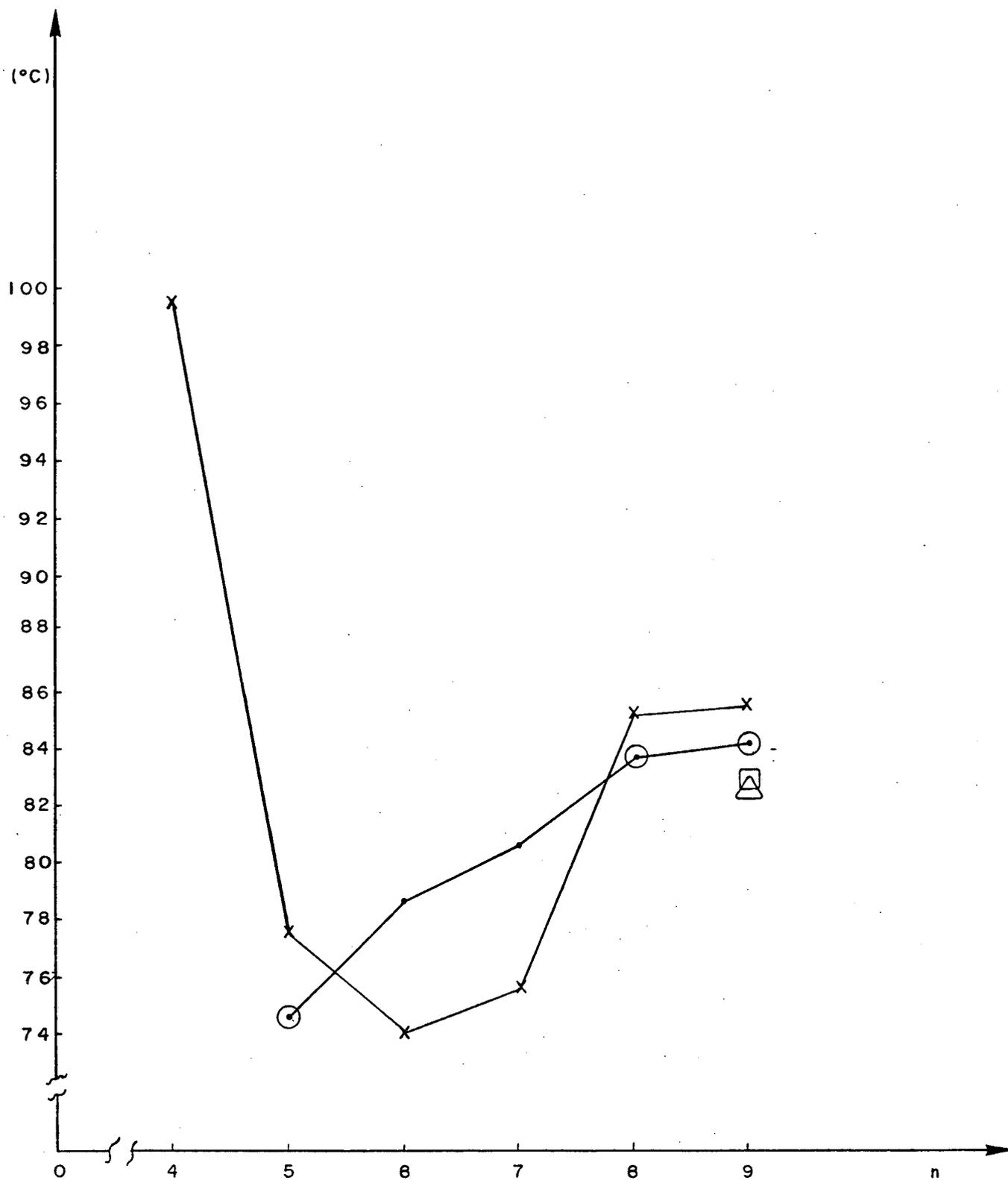


Figura 21 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série 2-ciano-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno.

- X - Temperatura de fusão
- - Transição nemática-isotrópica
- - Transição monotrópica nemática
- △ - Transição monotrópica esmética (A)
- - Transição cristal-cristal.

2.2.2.1 - Propriedades Mesogênicas das Bases de Schiff

Nas figuras 22 e 23 e nas tabelas 2 e 3 apresentam-se as temperaturas de transições em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi para os compostos das séries homólogas: 2-(p-n-alcoxiestiril)tenilideno-5-(p-etoxianilina) e 2-(p-alcoxiestiril)tenilideno-5-(p-n-heptoxianilina), respectivamente, variando de 4 a 9 o número de átomos de carbono.

Para a série 2-(p-n-alcoxiestiril)tenilideno-5-(p-étoxi-anilina), observou-se uma tendência descendente para os pontos de fusão, variando de 164,3°C para n=4 até 147,0°C para n=9. Esta apresentou somente mesofase nemática e as temperaturas de transição nemática-isotrópica mostraram ser um série regular descendente com alternância par-ímpar.

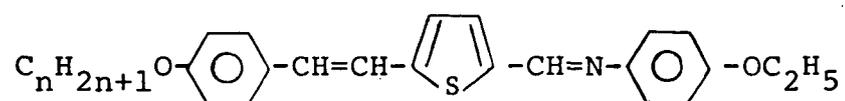
Para a série 2-(p-n-alcoxiestiril)tenilideno-5-(p-n-heptoxianilina), os pontos de fusão não seguem a tendência geral, mostrando uma anomalia. Esta tendência não está de acordo com outras séries homólogas já estudadas³⁹, onde o ponto de fusão mais baixo encontra-se entre 5-6 átomos de carbonos da cadeia alifática. Apresentou também somente temperaturas de transição nemático-isotrópico, mostrando ser uma série alternante descendente.

As texturas das mesofases nemáticas de ambas as séries são do tipo "mármore" (Figura 32), com forte tendência a formar textura homeotrópica.

Os dados encontrados, em ambas as séries, revelam uma alta estabilidade térmica e reversibilidade em suas temperaturas

de transição. Isto deve-se a um aumento da anisotropia geométrica das moléculas.

Tabela 2 - Temperatura de transição de fase (°C) da série 2-(p-n-alcoxiestiril)tenílideno-5-(p-etoxianilina) (11).



n	K	N	I
4	. 164,3	. 200,0	.
5	. 154,7	. 187,4	.
6	. 149,1	. 185,0	.
7	. 150,5	. 177,9	.
8	. 148,6	. 174,9	.
9	. 147,0	. 169,1	.

K - fusão

N - nemático

I - isotrópico

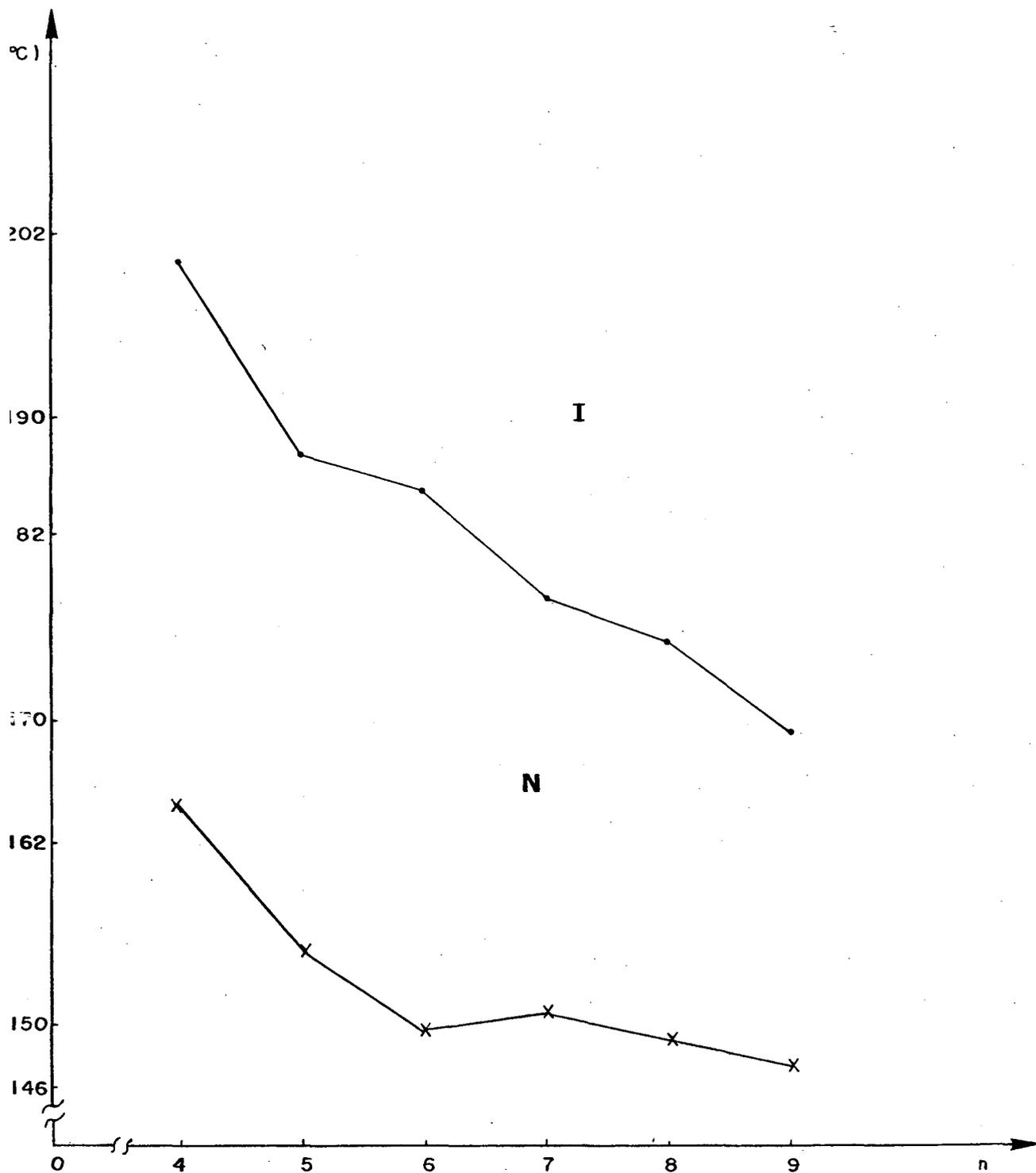
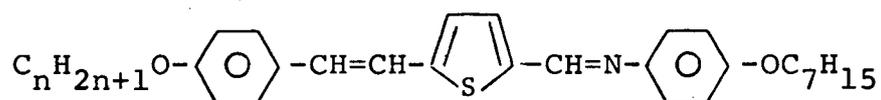


Figura 22 - Gráfico das temperaturas de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série 2-(p-n-alcoxiestiril)tenilideno-5-(p-etoxianilina).

X - temperatura de fusão

• - temperatura de transição nemático - isotrópico

Tabela 3 - Temperatura de transição de fase (°C) da série 2-(p-n-alcoxiestiril)tenilideno-5-(p-n-heptoxianilina).



n	K	N	I
4	. 144,8	. 166,8	.
5	. 144,8	. 159,2	.
6	. 155,5	. 160,0	.
7	. 157,5	. (155,3)	.
8	. 151,6	. 155,7	.
9	. 143,8	. 152,7	.

K - fusão

N - nemático

I - isotrópico

() - monotrópico

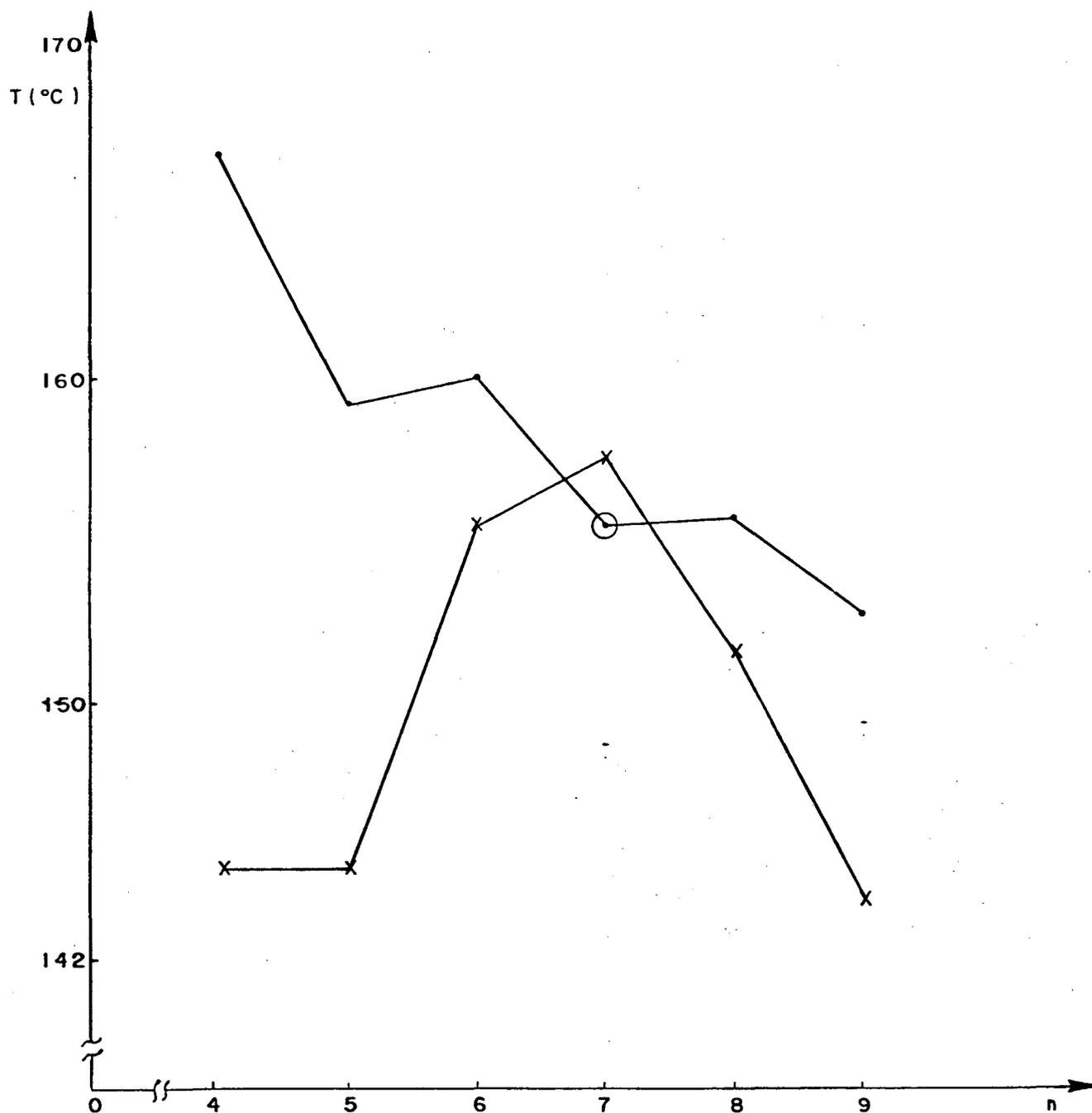


Figura 23 - Gráfico das temperaturas de transição em função do nº de átomos de carbono (n) da cadeia alcôxi da série 2-(p-n-alcoxiestiril)tenilideno-5-(p-n-heptoxianilina)

- X - temperatura de fusão
- - transição nemática - isotrópica
- ⊙ - transição monotrópica nemática.

2.2.3 - Propriedades dos Derivados de Estirilfurano

O composto 2-ciano-5-(p-etoxiestiril)furano não apresentou propriedades mesogênicas. Isto pode ser explicado devido a falta de linearidade da molécula, causada pela presença do anel furano, que causa um desvio, ainda maior que com o anel tiofeno. Este desvio é de aproximadamente 54° , com relação ao eixo principal da molécula (Figura 24)

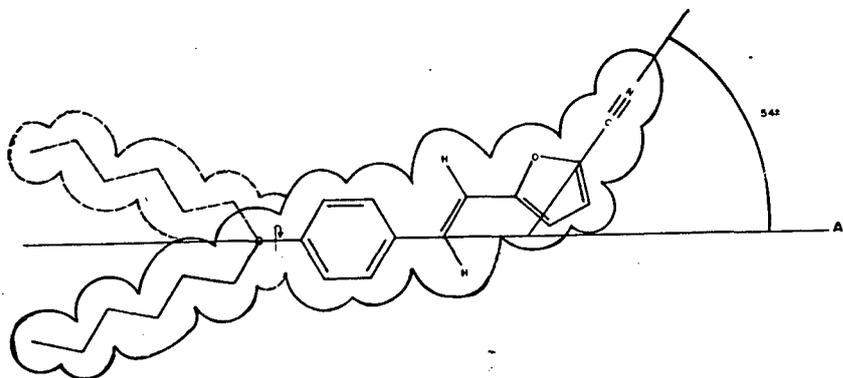


Fig. 24 - Geometria molecular do 2-ciano-5-(p-n-hexiloxiestiril)furano (30). Os círculos indicam os raios de Van der Waals para respectivos átomos.

Com a constatação de que este composto não apresentou propriedades mesogênicas, aumentou-se o comprimento molecular, com a obtenção das bases de Schiff (11): 2-(p-etoxiestiril)furfurilideno-5-(p-n-alcoxianilina), com $n=5$ e 9 .

Estes, tampouco apresentaram propriedades de cristais líquidos, devido ao grande desvio da linearidade causado pelo furano-2,5-disubstituído.

2.2.4 - Propriedades Mesogênicas dos Derivados de Feniltiofeno

Para esta unidade mesogênica, foram analisados vários substituintes no anel fenílico, mantendo-se fixo o substituinte terminal no tiofeno.

Fazendo-se uma análise da série 2-octanoil-5-(p-n-alcoxi-fenil)tiofeno, constata-se que esta apresenta características esmectogênicas enantiotrópicas (S_2), excluindo o primeiro homólogo $n=1$, que não é cristal líquido. O homólogo $n=3$ apresenta apenas uma mesofase monotrópica esmética-2. Para $n=12$ observa-se um dimorfismo: S_1 monotrópico e S_2 enantiotrópico. Os compostos com $n = 7, 8$ e 9 ainda apresentaram uma transição cristal-cristal.

As temperaturas e o calores de transição, determinados por DSC para os compostos da série homóloga estão na tabela 4. As figuras 25 e 26 mostram, respectivamente, a dependência da temperatura e dos calores de transição em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcoxi.

Analisando a figura 25 observamos que os valores das temperaturas na transição S_2 -I mostram uma alternância par-ímpar.

A maior estabilidade da mesofase encontra-se para o homólogo $n=12$.

Os pontos de fusão mostram uma anomalia com tendência crescente desde $n=1$, passando por um máximo de $127,6^\circ\text{C}$, para $n=4$ e desce a seguir de forma gradual.

As observações ópticas da textura da mesofase S_2 e os valores das entalpias de transição obtidos concordam com uma transição do tipo S_A -I. A textura observada no resfriamento

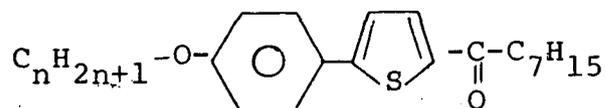
é de "batonnets". (Figura 33), característica de S_A na formação da textura "fan-shaped" (Figura 34).

Para a mesofase representada por S_1 , sua textura sugere ser uma mesofase esmética altamente estruturada, S_E (semelhante ao cristal), mas sua caracterização definitiva requer dados de raio-X e de miscibilidade de fases.

Ao fazermos comparações entre o comportamento das propriedades mesogênicas da série homóloga ⁴⁰ 4-n-alcóxi-4'-octanoil-bifenila, com a série homóloga 2-octanoil-5-(p-n-alcóxifenil)-tiofeno, observa-se que a primeira apresenta propriedades esmectogênicas com grande intervalo de temperatura para os primeiros homólogos, sendo o maior intervalo para $n = 4$, que é de $\Delta = 34,6^\circ\text{C}$. Este intervalo diminui a medida que aumenta a cadeia alifática. Observa-se ainda que esta série apresenta uma transição S_E-S_A . Esta é observada nos homólogos $n = 2$ a 5, sendo o último uma transição monotrópica.

Este comportamento é o inverso ao encontrado na série 2-octanoil-5-(p-n-alcóxifenil)tiofeno. Isto pode ser explicado pelo desvio da linearidade, causado pelo tiofeno. À medida que se aumenta a cadeia alifática, aumentam-se as interações dipolo-dipolo laterais, devido a presença do heteroátomo de enxofre. Este causa um aumento na polarizabilidade e polaridade da molécula, fazendo com que as interações laterais sejam as mais fortes, favorecendo a existência da mesofase esmética (Figura 27).

Tabela 4 - Temperaturas(°C) e valores de entalpias de transições de fases(Cal/g) da série 2-octanoil-5-(p-n-alcoxifenil)tiofeno.



n	K'	K''	S ₁	S ₂	I
1		109,8 (31,60)	-	-	.
2		120,8 (31,78)	-	123,1 (5,29)	.
3		124,4 (23,28)	-	122,8 6,13	.
4		127,6 (24,57)		130,9 (8,42)	.
5		120,5 (22,16)	-	127,4 (7,53)	
6		120,0 (22,99)		129,8 (7,09)	
7	105,0	113,0 (21,49)*	-	127,4 (7,68)	.
8	103,0	109,5 (18,07)*	-	126,2 (6,32)	
9	103,0	107,5 (11,31)*	-	123,8 (7,03)	
12		100,6 (23,67)	93,8 (3,27)	122,2 (8,82)	

K' Transição cristal-cristal

K'' Fusão

S₁ Esmétido E (provavelmente)

S₂ Esmético A

I Isotrópico

|...| Temperatura de transição dos monotrópicos

(...) Valores de entalpia

* Os valores correspondem a K' + K''

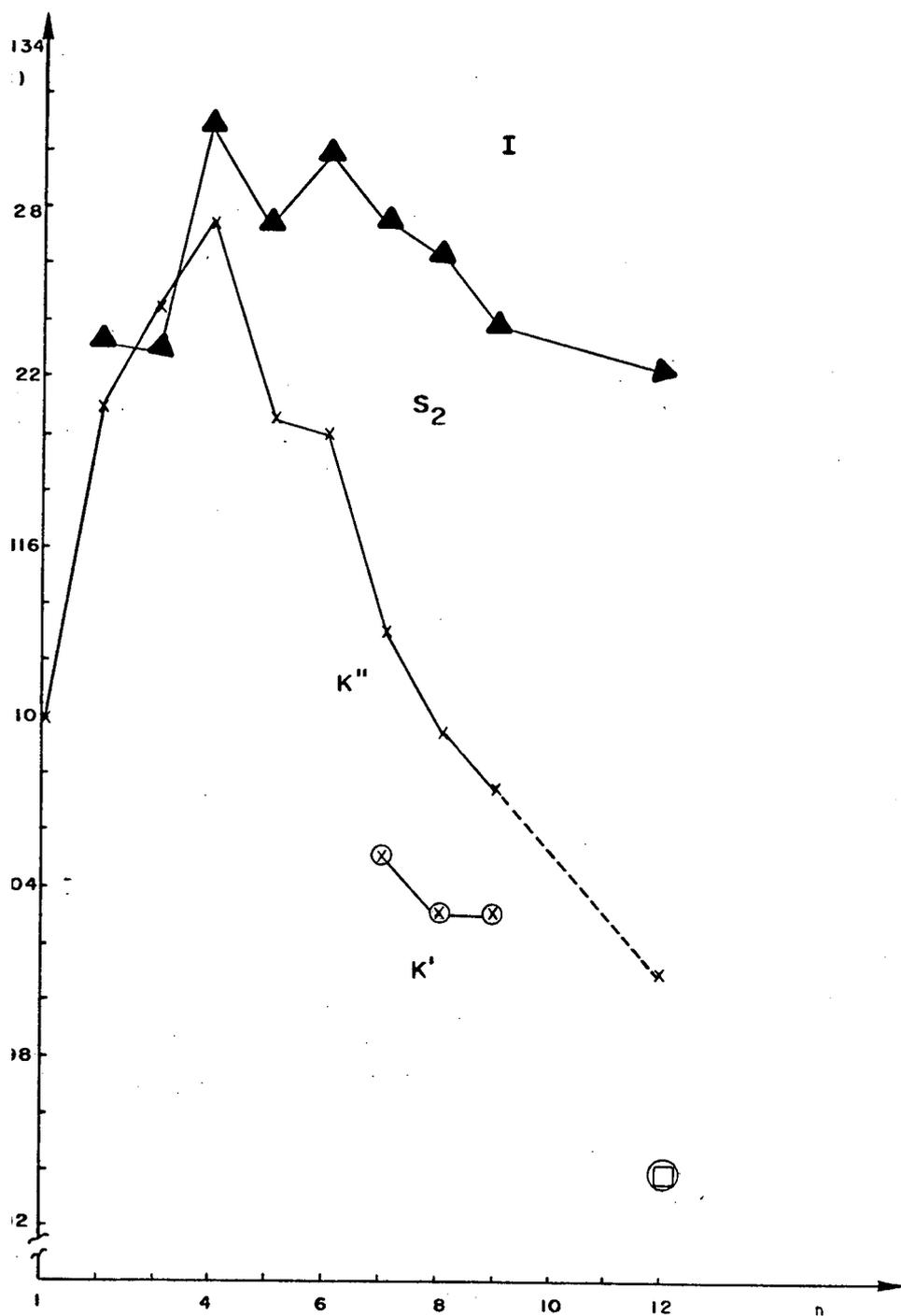


Figura 25 - Gráfico das temperaturas de transições em função do número de átomos de carbono (n) da cadeia alcóxi da série 2-octanoil-5-(p-n-alcóxifenil)tiofeno (17. a)

- ⊗ - Transição cristal-cristal
- X - Temperatura de fusão
- Δ - Transição esmética A - isotrópica
- - Transição monotrópica esmética (E)

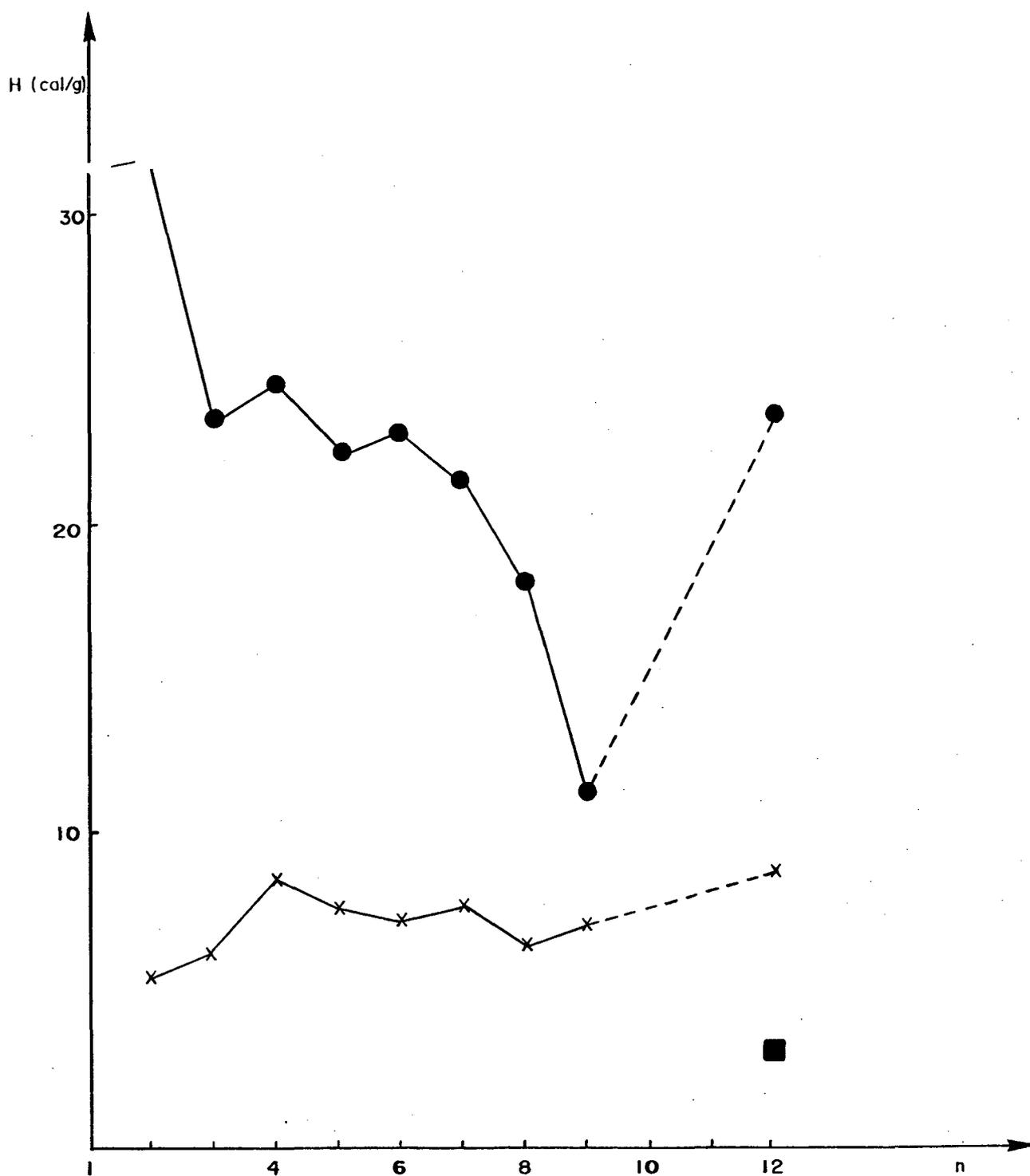


Figura 26 - Gráfico das entalpias em função do número de átomos (n) da cadeia alcoxi da série 2-octanoil-5-(p-n-alcoxifenil)tiofeno (17.a).

- - Entalpia de fusão
- X - Entalpia de transição esmética A - isotrópica
- - Entalpia de transição isotrópico-esmético E (monotrópica)

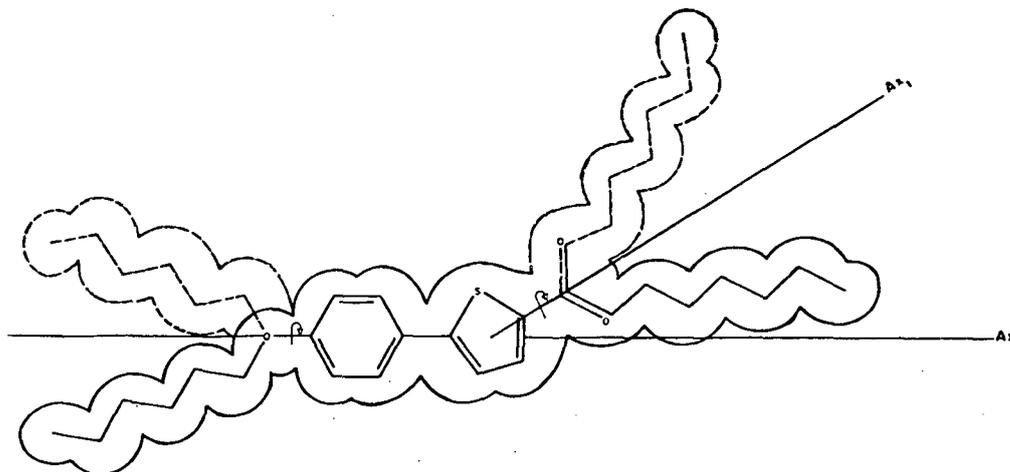


Fig. 27 - Geometria molecular 2-octanoil-5-(p-n-hexiloxifenil)tiofeno (17 a) Os círculos indicam os raios de Van de Waals para os respectivos átomos.

Para os membros da série homóloga 2-octanoil-5-(p-substituído-fenil)tiofeno (Tabela 5), constata-se que:

- Com o homólogo $-NO_2$, o composto não apresenta propriedades mesogênicas. Isto pode ser explicado pelo tamanho relativamente grande deste substituinte terminal.

- Com o homólogo $-Br$, o composto apresenta apenas uma mesofase esmética, com intervalo de transição S-I de $21,5^{\circ}C$. Esta mesofase foi caracterizada como esmética-A pelas características da textura no microscópio de luz polarizada e pela baixa viscosidade.

A espessura da camada (d) determinada por raio-X é de 20,8 Å, concordando com o comprimento molecular calculado (- 21,4 Å).

- Com o homólogo $\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$, o composto apresentou propriedades nematogênicas, com largo intervalo de transição ($\Delta N = 70,1^\circ\text{C}$), devido ao grupo terminal ciano. A textura observada foi do tipo "Schlieren"

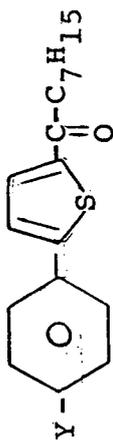
- Com o homólogo -COOH , observa-se um dimorfismo esmético, além de uma transição cristal-cristal. Estas mesofases não foram caracterizadas devido as altas temperaturas de transição e conseqüentemente decomposição do composto.

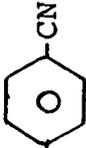
- Com o substituinte $\text{-N=CH-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_7\text{H}_{15}$ (base de Schiff), observa-se um trimorfismo esmético, além de uma transição cristal-cristal. Estas mesofases foram caracterizadas como esmético-B-esmético-C-esmético-A, respectivamente, apresentando uma textura "fan-shaped". Estas observações não são conclusivas para sua caracterização e esrequerem dados de raio-X e de miscibilidade.

2.2.5. Propriedades dos Derivados de Fenilfurano

O composto 2-octanoil-5-(p-hexiloxifenil) furano não apresentou propriedades mesogênicas. Apesar de possuir uma certa rigidez e comprimento adequado, o fator linearidade é drasticamente prejudicado pela presença do furano (Figura 28)

Tabela 5 - Temperaturas de transições de fases (°C) dos compostos:



Y	K'	K''	S ₁	S ₂	S ₃	N	I
-Br		116,5	125,0	-	-	-	•
-NO ₂		100,0	-	-	-	-	•
-COOH	151,0	228,0	236,0	261,7	-	-	•
- N=CH-  -OC ₇ H ₁₅	111,0	140,0	160,0	222,0	237,5	-	•
-COO-  -CN		149,0	-	-	-	219,1	•

K' transição cristal-cristal

S esmético

I isotrópico

K'' fusão

N nemático

Y grupo substituinte

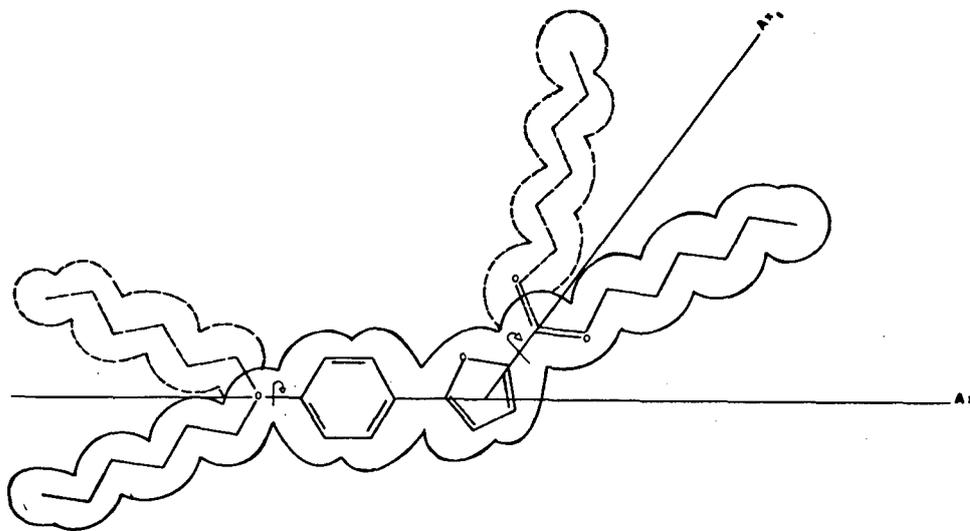


Fig. 28 - Geometria molecular do 2-octanoil-5-(p-n-hexiloxifenil)furano (17 e) Os círculos indicam os raios de Van der Waals para os respectivos átomos.

Este desvio ($\sim 54^\circ$) em relação ao eixo principal, faz mudar a razão entre comprimento e largura da molécula, prejudicando o aparecimento de mesofases.

A série toda não foi sintetizada, pois com a constatação da falta de linearidade e já analisados que os derivados de estiril)furano não apresentaram mesofases, eliminou-se a possibilidade de formação de Cristais Líquidos, com o aumento da cadeia alifática ou outro substituinte no anel benzênico.

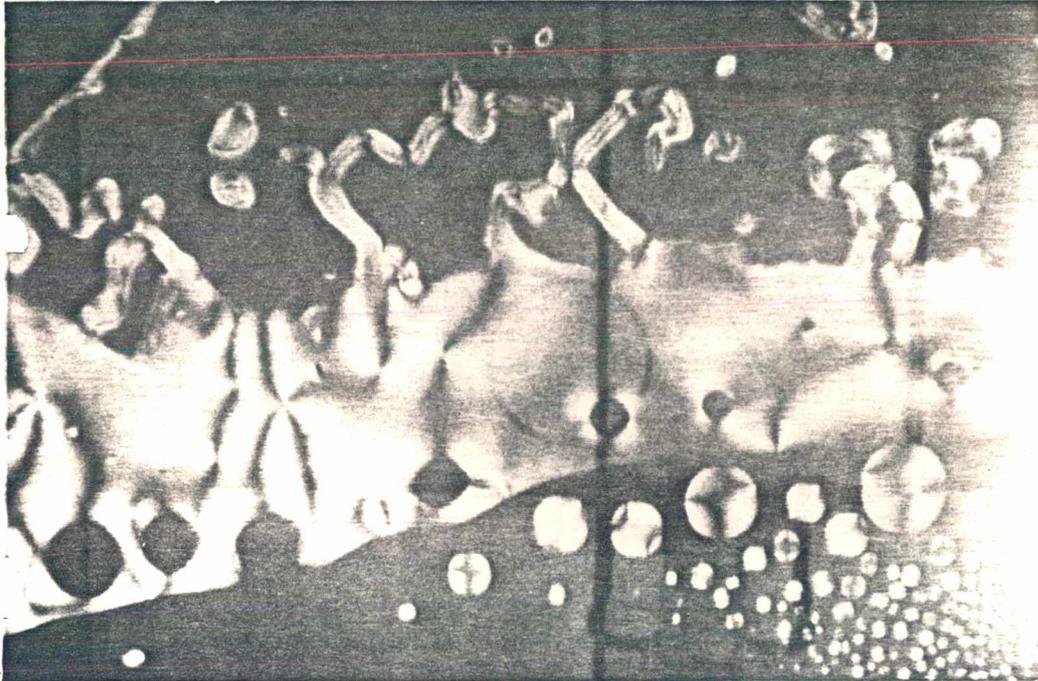


Fig. 29 - Transição isotrópico-nemático do composto 2-ciano-5-(p-n-heptoxiestiril)tiofeno, na temperatura de 80,2°C. Aumento de 40X.

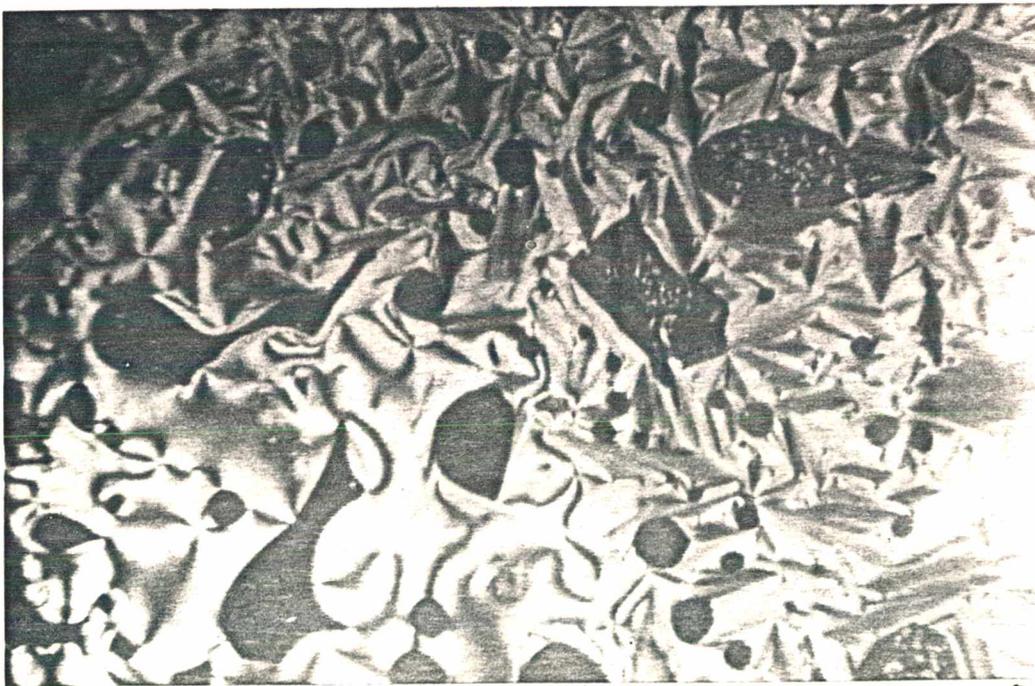


Fig. 30 - Transição nemático-esméctico do composto 2-ciano-5-(p-n-nonoxiestiril)tiofeno, na temperatura de 83,5°C. Aumento de 40X.

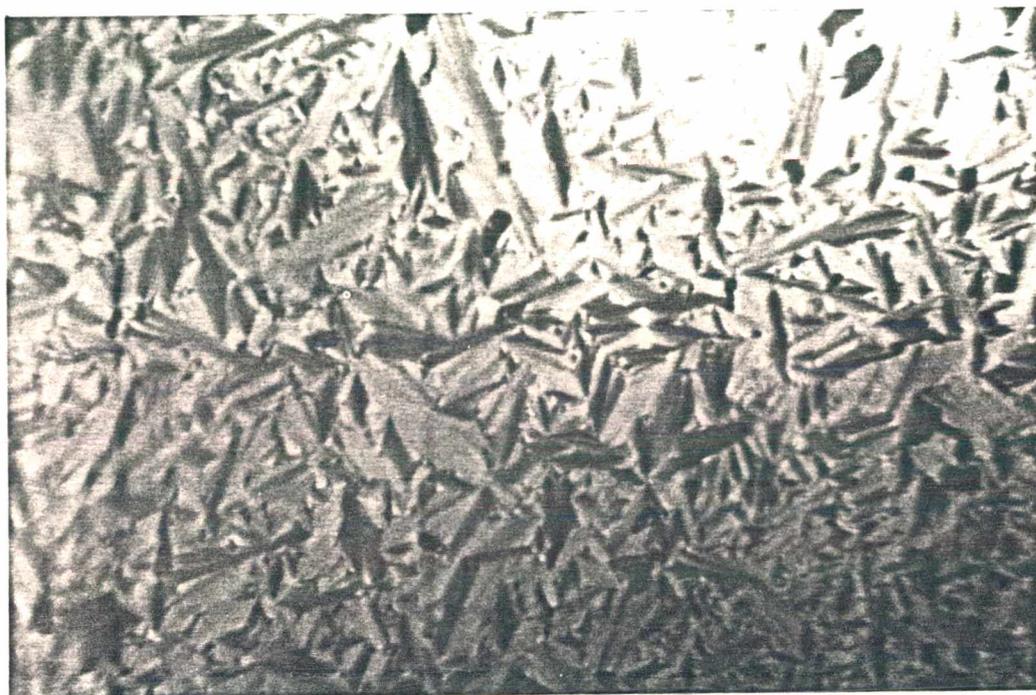


Fig. 31 - Mesofase esmética "fan-shaped" do composto 2-ciano-5-(p-n-nonyloxiestiril)tiofeno na temperatura de 82,2°C. Aumento 40X.



Fig. 32 - Mesofase nemática "mármore" do composto 2-(p-n-nonyloxiestiril)tenilideno-5-(p-n-heptoxianilina), na temperatura de 150,0°C aumento 40X.



Fig. 33 - Transição isotrópico-esmético "batonnets" do composto 2-octanoil-5-(p-n-heptoxifenil)tiofeno na temperatura de 127,5°C. Aumento 40X.



Fig. 34 - Mesofase esmética "fan-shaped" do composto 2-octanoil-5-(p-n-heptoxifenil)tiofeno na temperatura de 127,5°C. Aumento 40X.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Instrumentação

Os pontos de fusão, temperaturas de transição e propriedades mesogênicas dos compostos, foram determinados utilizando um microscópio de luz polarizada marca Leitz Ortholux com acessório para fotografia, acoplado a um forno marca Mettler FP-52 de estágio quente.

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

As análises espectroscópicas de RMN¹H e RMN¹³C foram feitas nos departamentos de Química das Universidades: UFRRJ-RJ, UNICAMP-SP, UFSM-RS e UFSC-SC, em espectrômetros de 300, 200, 80 e 60MHz.

Todos os deslocamentos químicos são dados em partes por milhão (p.p.m) relativo ao tetrametilsilano (TMS), como padrão interno de referência.

As temperaturas e os calores de transição foram determinados utilizando um calorímetro de varredura diferencial marca Perkin-Elmer DSC-2 com nitrogênio como gás inerte.

3.2 - Reagentes

Os reagentes utilizados apresentavam pureza analítica de procedência MERCK, ALDRICH CHEMICAL COMPANY e REAGEN.

3.3 - Síntese do 2-ciano-5- (p-n-ALCOXIESTIRIL)Tiofeno(10)

3.3.1 - Preparação dos p-n-ALCOXIBENZALDEÍDOS (2)¹⁶

Em um balão de fundo redondo de 1000ml, foram misturados 0,41 mol (50g) de p-hidroxibenzaldeído (1), 0,42 mol (16,8g) de hidróxido de sódio, 150ml de benzeno, 15ml de N,M-dimetilformamida e 0,41 mol do brometo de n-alquila apropriado. A mistura reacional foi refluxada por um período de 8 horas, filtrada e concentrada no rotavapor. Posteriormente, solubilizou-se o concentrado em benzeno, lavou-se com solução de carbonato de sódio a 10% e água destilada; secou-se com sulfato de magnésio anidro e finalmente o benzeno foi evaporado no rotavapor. Fez-se a purificação final do produto por destilação a pressão reduzida. Por este método foram preparados todos os p-n-alcóxi-benzaldeídos (TABELA 6).

TABELA 6 - Temperatura de ebulição a pressão reduzida e rendimento dos p-n-alcoxibenzaldeídos. (2)

R	P.E. (°C) / P (mmHg)	Rend (%)
C ₄ H ₉	110,0/1,0	59
C ₅ H ₁₁	116,0/0,35	46
C ₆ H ₁₃	140,0/2,0	53
C ₇ H ₁₅	142,0/0,8	70
C ₈ H ₁₇	160,0/2,0	52
C ₉ H ₁₉	160,0/0,8	61

Dados espectrais do I.V. ν máx. (cm⁻¹): 3050 (Ar-H); 2920,1420, 1380 (-CH₃); 2840,1460 (-CH₂); 2700 (C-H ald.); 1680 (C=O); 1590, 1570,1500 (C=C); 1250, (C-O-C); 820 (Ar-1,4 di); 720 (-CH₂, n ≥ 5).

3.3.2. Preparação dos Álcoois p-n-Alcoxibenzílicos(3)¹⁷

Em um becker de 500ml, foram misturados 0,31 mol do p-n-alcoxibenzaldeído (2) e 255ml de álcool metílico. Aos poucos, e sob agitação a temperatura ambiente, foram adicionados 8,9g (0,23mol) de borohidreto de sódio. Deixou-se agitando por 2 horas e após, acidificou-se com ácido acético, até $\text{pH}^{\text{P}}=6,0$ e adicionou-se 150ml de água. Fizeram-se extrações com éter de petróleo, secagem com sulfato de magnésio e concentração no rotavapor. Por este método foram preparados todos os álcoois benzílicos (TABELA 7).

TABELA 7 - Rendimento e ponto de fusão dos álcoois p-n-alcoxibenzílicos. (3)

R	Rend. (%)	P.F. (°C)
C ₄ H ₉	94	25,0-27,0
C ₅ H ₁₁	82	27,9
C ₆ H ₁₃	92	28,2-29,3
C ₇ H ₁₅	65	41,0-43,0
C ₈ H ₁₇	94	39,3-41,0
C ₉ H ₁₉	91	48,0-51,0

Dados espectrais do I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (NaCl, cm^{-1}): 3330 (-O-H); 3010 (Ar-H); 2910, 1380 (-CH₃); 2840, 1460 (-CH₂-); 1600, 1570, 1500 (C=C); 1235, (-C-O-C-); 1000 (C-O alc. prim.); (Ar-1,4 di) 720 (-CH₂-, $n \geq 5$) (Figura 4).

3.3.3. Preparação dos Brometos de (p-n-metiltrifenil)fosfônio ¹⁸(5)

Em um balão de fundo redondo de 1000ml, foram misturados 72,0g (0,21 mol) de hidrobrometo de trifenilfosfina(4), 0,2 mol de álcool p-n-alcoxibenzílico (3) e 400ml de acetonitrila. A mistura foi refluxada por 3 horas e trinta minutos. A solução foi resfriada e evaporada para um volume de 200ml através da qual um sólido branco precipitou. Adicionou-se acetado de etila (100ml) para eliminar as impurezas, e finalmente filtrou-se.

Todos os sais fosfônicos foram preparados por este método (TABELA 8).

TABELA 8 - Rendimento e ponto de fusão dos brometos de (p-n-alcoxifenil)metiltrifenilfosfônio. (5)

R	Rend. (%)	P.F. (°C)
C ₄ H ₉	85	201,0-202,5
C ₅ H ₁₁	64	188,6
C ₆ H ₁₃	85	190,4-193,5
C ₇ H ₁₅	40	148,0-151,0
C ₈ H ₁₇	-----*	-----*
C ₉ H ₁₉	-----*	-----*

* Os compostos com cadeia alifática de oito e nove carbonos formaram um "xarope" de coloração branca, não sendo possível purificá-los. Seguiu-se a rota sintética com eles neste estado e as quantidades de reagentes usadas foram baseadas nas reações anteriores.

Dados espectrais do I.V. $\nu_{\text{máx}}$ (NaCl, cm⁻¹): 3020 (Ar-H); 2910, 1385 (-CH₃); 2820, 1465 (-CH₂-); 1600, 1570, 1500 (C=C); 1420 (P-fenil); 830 (Ar-1,4 di); 735, 710 (Ar-monosubst.).

3.3.4. Preparação do Hidrobrometo de trifenilfosfônio(4)¹⁸

Em um becker de 1000ml foram misturados 350ml de ácido bromídrico a 48% e 131g (0,5 mol) de trifenilfosfônio. Após agitação a 70°C por cinco minutos, a solução foi resfriada, extraída com clorofórmio e secada com sulfato de magnésio. O solvente foi removido no rotavapor e o resíduo lavado com acetato de etila quente.

Rendimento lit.: 97 % Ponto de fusão lit.: 170-198°C
Rendimento exp.: 93 % Ponto de fusão exp.: 157-180°C

3.3.5. Preparação dos p-n-alcoxiestiril-2-tiofeno¹⁹ (7)

Em um balão de fundo redondo de 2000ml de três bocas, equipado com um agitador mecânico, um condensador de refluxo, um dessecador com cloreto de cálcio e um funil de decantação, 0,123 mol de brometo de (p-n-alcoxifenil)metiltrifenilfosfônio(5) foi disperso em éter anidro (800ml) e, uma solução de 1,6M de n-butil-lítio em n-hexano (86,9ml=0,139 mol) foi adicionado. A cor da mistura mudou para vermelho sangue quase instantaneamente. Após agitação por duas horas, a temperatura ambiente, 18,0g (0,16 mol) de 2-tenaldeído foi adicionado. A cor da mistura mudou para levemente marron e um precipitado branco formou-se. A mistura foi aquecida por quatro horas, resfriada a temperatura ambiente e agitada durante toda a noite. Mais éter foi adicionado e a mistura filtrada. A solução etérea foi lavada com água destilada, secada com sulfato de magnésio e concentrada no rotavapor. Finalmente o produto foi rescrystalizado em etanol.

Por este método foi preparada toda a série do estiril-tiofeno (TABELA 9).

TABELA 9 - Rendimento e ponto de fusão dos p-n-alcoxiestiril-2-tiofeno. (7)

R	Rend. (%)	P.F. (°C)
C ₄ H ₉	31	103,5-106,4
C ₅ H ₁₁	34	95,7-98,8
C ₆ H ₁₃	34	93,0-95,5
C ₇ H ₁₅	37	93,3-94,7
C ₈ H ₁₇	-----*	95,0-95,8
C ₉ H ₁₉	-----*	96,2-97,7

* Devido ao estado de "xarope" dos sais de cadeia alifática com oito e nove carbonos, não foi possível calcular os rendimentos dos mesmos.

Dados espectrais:

-I.V. ν máx. (NaCl, cm⁻¹): 2910; 1375(-CH₃); 2840, 1460(=CH₂-); 1590, 1490 (C=C); 1230 (C-O-C); 950 (CHR₁=CHR₂ trans); 820 (Ar-1,4 di) (FIGURA 5).

-RMN¹H do p-n-nonoxiestiril-2-tiofeno em ppm, solv. CDCl₃, ref. interna - TMS: 7,38 (dd, J=7,5Hz, 2H); 7,14 (dd, J=5,0Hz, 1H); 7,08 (d, J=18,0Hz, 1H); 7,01 (dd, J=4,0Hz, 1H); 6,97 (dd, J=5,0Hz, 1H); 6,87 (d, J=18,0Hz, 1H); 6,86 (dd, J=7,5Hz, 2H); 3,95 (t, J=8,0Hz, 2H); 1,82-1,73 (quinteto, J= 8,0Hz, 2H); 1,47-1,25 (m, 12H); 0,88 (t, J=8,0Hz, 3H) (FIGURAS 6 e 7).

-RMN¹³C do p-n-nonoxiestiril-2-tiofeno em ppm, solv. CDCl₃ e ref. interna - TMS: 158,89; 143,32; 129,52; 128,08; 127,48; 125,26; 123,63; 119,61; 114,74 (9C do tipo sp²); 68,09 (-OCH₂); 31,88; 29,54; 29,41; 29,27; 26,05; 22,67; 14,11 (7C do tipo sp³; alifáticos) (FIGURA 9).

3.3.6. Preparação do 2-Tenaldeído (6)²⁰

Sua preparação, a partir do tiofeno, foi realizada pelo método descrito no item 3.3.7.

Rendimento: 73% P.E. 102°C/12,0mmHg

Dados espectrais de I.V ν máx. (Cm^{-1}): 3070 (C-H, het.); 2800, 2760 (C-H, ald.); 1660 (C=O); 1500, 1400 ($\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{S}$. nel).

3.3.7. Preparação dos 2-Formil-5-(p-n-Alcoxiestiril)Tiofeno (8)²⁰

Em um balão redondo de três bocas de 125ml, equipado com um agitador mecânico, um condensador de refluxo, um dessecador com cloreto de cálcio e um funil de decantação, foi misturado 0,041 mol do p-n-alcoxiestiril-2-tiofeno(7) e 20ml de N,N-dimetilformamida. Resfriou-se, com agitação, e 8,1g (0,053 mol) de oxicloreto de fósforo foi vagorosamente adicionado, através do funil de decantação.

O frasco foi cuidadosamente aquecido em um banho de óleo à temperatura de 85°C por uma hora e trinta minutos, com agitação ocasional. Resfriou-se a temperatura ambiente e verteu-se, com agitação em um becker contendo 100g de gelo picado. A solução foi neutralizada com hidróxido de sódio a 10%, e filtrada. O produto foi recristalizado em etanol.

As formulações de toda a série foram feitas por este método (TABELA 10)

TABELA 10 - Rendimento e ponto de fusão dos 2-formil-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno. (8)

R	P.F. (°C)	Rend. (%)
C ₄ H ₉	87,6	93
C ₅ H ₁₁	80,3	68
C ₆ H ₁₃	84,3	80
C ₇ H ₁₅	89,6	70
C ₈ H ₁₇	90,0	73
C ₉ H ₁₉	90,3	57

Dados espectrais:

-I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (NaCl, cm⁻¹): 2920, 1385 (-CH₃); 2850, 1440 (-CH₂-); 1650 (C=O); 1590, 1500 (C=C); 940 (CHR₁=CHR₂ trans); 810 (Ar-1,4 di); 720 (-CH₂, n ≥ 5).

-RMN¹H do 2-formil-5-(p-n-butoxiestiril)tiofeno em ppm, solv. CDCl₃, ref. interna - TMS: 9,8 (s, C-H aldeídico); 7,75-6,90 (m, grupo vinila e anéis aromáticos, 8H). 4,15-3,95 (t, -CH₂O- 2H) 2,00-0,95 (m, cadeia alifática, 7H).

3.3.7.1. Preparação do 2-(p-n-Alcoxiestiril)tenilideno-5-(p-n-Alcoxianilina)11^{21, 25}

Em um balão de 100ml de fundo redondo, colocou-se 0,005mol de 2-formil-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno (8) 0,005 mol de p-n-alcoxianilina (15)^{24,25}, 30 ml de etanol e duas gotas de ácido acético. Refluxou-se durante 20 minutos. A mistura foi

resfriada à temperatura ambiente e o sólido filtrado. O produto foi purificado com carvão ativo em uma mistura de etanol e benzeno.

Os rendimentos variaram entre 80 a 95%.

Por este método foram preparadas todas as iminas. Os dados de temperatura de transição encontram-se no CAPÍTULO II, (TABELAS 2 e 3).

Dados espectrais:

-I.V. (NaCl, cm^{-1}): 2920, 1385 ($-\text{CH}_3$); 2850, 1465 ($-\text{CH}_2-$); 1600 (C=C); 1240 (C-O-C); 935 ($\text{CHR}_1=\text{CHR}_2$ trans); 810 (Ar-1,4 di).

- RMN¹H do 2-(p-n-butoxiestiril)tenilideno-5-(p-etoxianilina) em ppm, solv. CDCl_3 , ref. interna: TMS -8,50(s, C-H imínico, 1H); 7,50-6,70(m, grupo vinila e anéis aromáticos, 12H), 4,10-3,90 (2d, $-\text{CH}_2\text{O}$, 4H); 1,90-0,90 (m, cadeia alifática, 10H).

3.3.8. Preparação das 2-hidroximinometil-5-(p-n-Alcoxiestiril)tiofeno(9)²²

Em um balão de fundo redondo de 50ml, 0,01 mol de p-formil-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno(8) foi dissolvido em 15ml de etanol e, uma solução de 0,83g (0,012 mol) de hidrocloreto de hidroxilamina em 3ml de água foi adicionado. As duas soluções foram misturadas inteiramente, e uma solução de 0,6g (0,012 mol) de hidróxido de sódio em 4 ml de água foi introduzida. A mistura reacional foi colocada para refluxar por um

período de uma hora e trinta minutos. Após resfriamento, o produto foi filtrado e recristalizado em benzeno.

Toda série de oximas foi preparada por este método. (TABELA 11).

TABELA 11- Rendimento e ponto de fusão das 2-hidroxiiminometil-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno (9).

R	Rend. (%)	P.F. (°C)
C ₄ H ₉	48	163,7-165,5
C ₅ H ₁₁	79	154,6-157,4
C ₆ H ₁₃	78	150,1-153,0
C ₇ H ₁₅	79	146,8-149,6
C ₈ H ₁₇	62	150,5-153,1
C ₉ H ₁₉	89	151,6-154,0

Dados espectrais:

- I.V. \int máx. (NaCl, cm⁻¹): 3580, 3250 (-N-OH): 2900, 1385 (-CH₃); 2840, 1460, (-CH₂-); 1590, 1500 (C=C); 1250 (C-O-C); 940 (CHR₁=CHR₂ trans); 800 (Ar-1,4 di) (FIGURA 10).

- RMN¹H da 2-hidroxiiminometil-5-(p-n-heptoxiestiril)tiofeno em ppm, solv. CDCl₃ e D₃CCOCD₃, ref. interna: TMS-8,19 (s, -CH=N-, 1H); 7,37 (d J=8,6Hz, 2H); 7,24 (s, 1H); 7,04 (d, J=4,0 Hz, 1H); 6,98 (s, 1H); 6,91 (d, J=4,0Hz, 1H); 6,85 (d, J=8,6Hz, 2H); 3,95 (t, J=6,4Hz, 2H); 1,80-1,69 (m, 2H); 1,39-1,23 (m, 8H); 0,87 (t, J=6,4Hz, 3H).

-RMN¹³C da 2-hidroxiiminometil-5-(p-n-butoxiestiril)tiofeno em ppm, solv. CDCl₃, ref. interna - TMS: 161,50; 145,49; 145,15; 133,15; 130,52; 129,97; 129,09; 127,81; 125,43; 119,11; 114,81 (11C do tipo sp²); 67,78 (-OCH₂-); 31,28; 19,24; 13,84 (3C do tipo sp³, alifáticos) (FIGURA 11).

3.3.9. Preparação da Série 2-Ciano-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno(10)²²

Em um balão de 50ml de fundo redondo, colocou-se 0,0076 mol da 2-hidroxiiminometil-5-(p-n-alcoxiestiril)tiofeno(9) com 25ml anidrido acético. Aqueceu-se em refluxo por sete horas e verteu-se cuidadosamente, com agitação, em 100g de água-gelo. Filtrou-se e cristalizou-se em etanol.

Todas as nitrilas da série foram preparadas por este método. Os rendimentos variaram entre 58,0 a 69,0%. Os dados de temperatura de transição encontram-se no CAPÍTULO II, (TABELA 1).

Dados espectrais:

- I.V. $\nu_{\text{máx}}$ (KBr, cm⁻¹): 2900 (-CH₃); 2840 (-CH₂-); 2200 (-C≡N); 1600 (C=C); 1240 (C-O-C); 940 (CHR₁=CHR₂ trans); 810 (Ar-1,4 di) (FIGURA 12).

- RMN¹H do 2-ciano-5-(p-n-hexiloxiestiril)tiofeno em ppm, solv. CDCl₃ e D₃CCOCD₃, ref. interna-TMS: 7,47(d, J=4Hz, 1H); 7,39(d, J=8,6Hz, 2H); 7,23(s, 1H); 6,95(d, J=4Hz, 1H); 6,99(s, 1H); 6,87(d, J=8,6Hz, 2H); 3,95(t, J=6,6Hz, 2H); 1,77(m, 2H); 1,53-1,31(m, 6H); 0,88(t, J=6,6Hz, 3H) (FIGURA 13).

- RMN¹³C do 2-ciano-5-(p-n-hexiloxiestiril)tiofeno em ppm, solv. CDCl₃, ref. interna-TMS: 159,71; 150,41; 137,91; 132,18; 128,06; 127,97; 124,57; 117,32; 114,72; 106,10 (10C do tipo sp²); 67,96 (-OCH₂-); 31,42; 29,03; 25,54; 22,45; 13,90 (5C do tipo sp³, alifáticos) (FIGURA 15),

3.4 - Síntese do 2-ciano-5-(p-etoxiestiril)furano(7)

3.4.1 - Preparação do álcool p-etoxibenzílico. (3)¹⁷

Método descrito no item 3.3.2.

Rendimento: 80% P.E.: 116,0-118,0 0°C/0,4mmHg

Dados espectrais do I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (cm⁻¹): 3350 (C-OH); 2980 (C-H, Ar); 2920 (-CH₃); 2880 (-CH₂-); 1610 (C=C, Ar), 1240, (C-O-C); 1000 (C-O, alc.); 810 (Ar=1,4 di).

3.4.2 - Preparação do brometo de (p-etoxifenil)metiltrifetilfosfônio.¹⁸ (5)

Método descrito no item 3.3.3.

Rendimento: 96% P.F: 216,8°C

Dados espectrais do I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr, cm⁻¹): 2980 (C-H, Ar); 2880, 1380 (-CH₃); 2840, 1465 (-CH₂-); 1600 (C=C, Ar); 1430 (P-fenil); 1240 (C-O-C); 840 (Ar=1,4 di); 735, 710 (Ar-mono).

3.4.3 - Preparação do p-etoxiestiril-2-furano¹⁹ (7)

Método descrito no item 3.3.5.

Rendimento: 16% P.F.: 89,0°C

Dados espectrais: I.V. ν (KBr, cm^{-1}): 2980 (Ar-H); 2920, 1390 ($-\text{CH}_3$); 2880 ($-\text{CH}_2-$); 1600 ($\text{C}=\text{C}$, Ar); 1250 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 970 ($\text{CHR}_1=\text{CHR}_2$ trans); 820 (Ar-1, di).

- RMN¹H em ppm, solv. CDCl_3 , ref. interna - TMS: 7,36 (d, $J=1,8\text{Hz}$, 1H); 7,37 (d, $J=9,0\text{Hz}$, 2H); 7,22 (d, $J=16\text{Hz}$, 1H); 6,86 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H); 6,71 (d, $J=16\text{Hz}$, 1H); 6,39 (dd, $J=3,2\text{Hz}$, 1H); 6,28 (d, $J=3,2\text{Hz}$, 1H); 4,03 (q, $J=7\text{Hz}$, 2H); 1,41 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H) (FIGURA 16).

3.4.4 - Preparação do 2-formil-5-(p-etoxiestiril) furano (8)²⁰

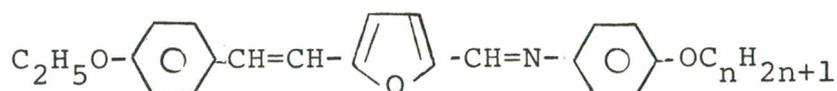
Método descrito no item 3.3.7.

Rendimento: 67%

P.F.: 93,0°C

Dados espectrais do I.V. ν (KBr, cm^{-1}): 2980 (Ar-H); 2920, 1380 ($-\text{CH}_3$); 2880 ($-\text{CH}_2-$); 1665 ($\text{C}=\text{O}$); 1600 ($\text{C}=\text{C}$, Ar); 1250 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 960 ($\text{CHR}_1=\text{CHR}_2$ trans); 825 (Ar-1,4 di).

3.4.4.1 - Preparação do 2-(p-etoxiestiril) furfurilideno-5-(p-n-alcoxianilina) (11)^{21,25}



Método descrito no item 3.3.7.1.

Ponto de fusão para: $n=5$, P.F.: 124,0°C

$n=9$, P.F.: 121,0°C

Dados espectrais I.V. ν (KBr, cm^{-1}): 2920, 1380 máx.

(-CH₃); 2860,1455 (-CH₂-); 1600 (C=C, Ar); 1240 (C-O-C); 950 (CHR₁=CHR₂ trans); 840, 810 (Ar-1,4 di).

-RMN¹H em ppm para n=5, solv. CDCl₃, ref. interna - TMS:
8,24(s, -CH=N-, 1H); 6,41-7,47(m, grupo vinila e anéis aromáticos, 12H); 3,97(m, -CH₂-O-, 4H); 1,68-0,93(m, cadeia alifática, 12H).

3.4.5 - Preparação da 2-hidroximinometil-5-(p-etoxiestiril) furano(9)²²

Método descrito no item 3.3.8.

Rendimento: 70,0% P.F.: 149,0°C

Dados espectrais do I.V. ν (KBr, cm⁻¹): 3200 (=N-OH); 2920 (-CH₃); 2850 (-CH₂); 1600 (C=C, Ar); 1250 (C-O-C); 950 (CHR₁ = CHR₄ trans); 800 (Ar-1,4 di).

3.4.6 - Preparação do 2-ciano-5-(p-etoxiestiril) furano(10)²²

Método descrito no item 3.3.9

Rendimento: 65,0% P.F.: 105,0°C

Dados espectrais I.V. ν máx. (KBr cm⁻¹): 2980 (Ar-H); 2920 (-CH₃); 2870 (-CH₂-); 2220 (C≡N); 1600 (C=C, Ar); 1250 (C-O-C); 955 (CHR₁=CHR₂ trans); 820 (Ar-1,4 di).

-RMN¹H em ppm, solv. CDCl₃, ref. interna-TMS: 7,41 (d, J=9,0Hz, 2H); 7,18 (d, J=16,0Hz, 1H); 7,06 (d, J=3,6Hz, 1H); 6,87 (d, J=9,0Hz, 2H); 6,69 (d, J=16,0Hz, 1H); 6,33 (d, J=3,6Hz, 1H); 4,05 (q, J=7,0Hz, 2H); 1,41 (t, J=7,0Hz, 3H) (FIGURA 17).

3.5 - Sínteses das séries homólogas de 2-octanoil-5-(p-y-fenil)tiofeno. (17)

Y = -OR, -Br, -NO₂, - COOH,

3.5.1 - Preparação do 2-octanoiltiofeno²³ (14.a)

142g (1 mol) de pentóxido de fósforo foi pesado diretamente dentro de um balão de três bocas de 2000ml, contendo 800ml de benzeno e 126g (1,5 moles) de tiofeno. Adaptou-se um agitador mecânico, um condensador de refluxo, um dessecador com cloreto de cálcio e um funil de decantação. A mistura foi agitada e 144g (1 mol) de ácido octanóico(13) foi vagarosamente adicionado. A mistura reacional foi refluxada por 6 horas, resfriada, lavada com solução de hidróxido de sódio a 10% e água destilada. Fez-se secagem com sulfato de magnésio e retirada do benzeno no rotavapor. O produto foi purificado por destilação a pressão reduzida.

Rendimento: 34,0%

P.E.: 126,0°C/0,65mmHg

Dados espectrais-I.V.) (cm⁻¹): 3080 (C-H,Het.); 2910, máx.
1370 (-CH₃); 2840, 1455 (-CH₂-); 1660 (C=O); 1520 (C=C).

- RMN¹H em ppm, solv. CDCl₃, ref. interna - TMS: 7,66 (m, 2H); 7,06 (m, 1H); 2,68 (t, 2H); 1,65-0,65 (m, 13H).

3.5.2 - Preparação dos 2-octanoil-5-(p-n-alcoxifenil)tiofeno²⁶ (17a)

Em um becker de 200ml, com agitação, 0,03 mol de p-n-alcó-xianilina (15)^{24,25} foi misturado com 25ml de ácido clorídrico 1:1 e 15g de gelo. Resfriou-se a $-4,0^{\circ}\text{C}$ e 7ml de solução aquosa de nitrito de sódio a 30% foi adicionado. A solução foi filtrada e adicionada de uma só vez a uma solução de 6,3g (0,03 mol) de 2-octanoiltiofeno (14a) e 90 ml de acetona. Em seguida, 0,8g (0,0045 mol) de cloreto cúprico di-hidratado foi adicionado. A mistura foi aquecida, com agitação, a 60°C por três horas. Após resfriamento, fez-se extração com éter etílico, secagem com sulfato de magnésio e concentração no rotavapor. O produto foi masserado com n-hexano e recristalizado em etanol. Toda série dos 2-octanoil-5-(p-n-alcóxifenil)tiofeno foi preparada por este método.

Os rendimentos foram em torno de 20%.

os dados de temperatura de transição encontram-se no CAPÍTULO II, TABELA Nº 4.

Dados espectrais:

- I.V ν (KBr, cm^{-1}): 2900 ($-\text{CH}_3$); 2840 ($-\text{CH}_2-$); 1640 ($\text{C}=\text{O}$); 1600 ($\text{C}=\text{C}$); 1260, 1020 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 800 (Ar-1,4 di).

-RMN¹H em ppm para n=5, solv. CDCl_3 , ref. interna - TMS: 7,63(d, J=4Hz, 1H); 7,56(d, J=9Hz, 2H); 7,19(d, J=4Hz, 1H); 6,90 (d, J=9Hz, 2H); 3,98(t, J=6Hz, 2H); 2,86(t, J=6Hz, 2H); 1,79 - 1,32(m, CH_2 , 16H); 0,94 (m, CH_3 , 6H) (FIGURA 18).

-RMN¹H em ppm para n=7 solv. CDCl_3 , ref. interna- TMS: 7,63(d, J=4Hz, 1H); 7,57(d, J=9Hz, 2H); 7,19(d, J=4Hz, 1H); 6,91 (d, J=9Hz, 2H); 3,98(t, J=6Hz, 2H); 2,86(t, J=6Hz, 2H); 1,79-

1,34 (m, $-\text{CH}_2$, 2OH); 0,88 (m, 2- CH_3 , 6H).

3.5.3 - Preparação do 2-octanoil-5-(p-bromofenil)tiofeno²⁶ (17b)

Método descrito no item 3.5.2.

Propriedades físicas: K 116,1 S₁ 123,8 I

Dados espectrais:

- I.V. ν (KBr, cm^{-1}): 2900, 1370 ($-\text{CH}_3$); 2820 ($-\text{CH}_2-$);
 máx.
 1650 (C=O); 1600 (C=C, Ar); 800 (Ar-1,4 di).

-RMN¹H em ppm, solv. CDCl_3 , ref. interna - TMS: 7,65 (d, J=4Hz, 1H); 7,53 (d, J=6Hz, 2H); 7,50 (d, J=6Hz, 2H); 7,29 (d, J=4Hz, 1H); 2,87 (t, J=7Hz, 2H); 1,78-1,28 (m, $-\text{CH}_2$, 10H); 0,88 (t, J=7Hz, 3H).

- RMN¹³C em ppm, solv. CDCl_3 , ref. interna - TMS: 194,0 (C₈); 177,0 (C₉); 151,0 (C₁₂); 143,4 (C₁₃); 132,5 (C₁₀); 132,1 (C₁₅); 127,6 (C₁₄); 124,1 (C₁₁); 123,0 (C₁₆); 39,0 (C₇); 31,6 (C₃); 29,2 (C₅); 29,0 (C₄); 24,8 (C₆); 22,5 (C₂); 14,0 (C₁) (FIGURA 19),

3.5.4 - Preparação do 2-octanoil-5-(p-nitrofenil)Tiofeno⁽²⁶⁾ (17c)

4,14g (0,03 mol) de p-nitroanilina (15) foi diazotado pelo método descrito no item 3.5.2. A solução foi filtrada e adicionada de uma só vez em uma solução de 6,3g (0,03 mol) de 2-octanoiltiofeno (14a) e 90ml de acetona. Em seguida, 0,8g (0,0045

mol) de cloreto cúprico di-hidratado foi adicionado. A mistura foi agitada a temperatura ambiente por três horas. Fez-se extração com éter etílico, secagem com sulfato de magnésio e concentração no rotavapor. O produto foi masserado com etanol gelado, filtrado e recristalizado em etanol.

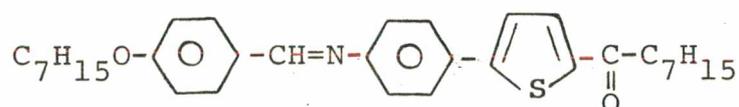
P.F.: 100,0°C Rend.: 20%

Dados espectrais do I.V. \checkmark (KBr, cm^{-1}): 2900, 1370 máx.
 (-CH₃); 2830, 1460 (-CH₂-); 1650 (C=O); 1585 (C=C); 1505, 1325, 740 (N=O, NO₂); 845 (C-N, NO₂); 805 (Ar-1,4 di).

3.5.4.1 - Preparação do 2-Octanoil-5-(p-Aminofenil) tiofeno²⁷ (18).

0,33g (0,001 mol) de 2-octanoil -5-(p-nitrofenil)tiofeno(17c) foi hidrogenado sobre Pd-C 10% em etanol/ácido acético a uma pressão de 3 atm, a temperatura ambiente, até que a quantidade teórica de hidrogênio fosse consumida. Terminada a reação, o catalisador foi removido por filtração, e o filtrado foi imediatamente utilizado na síntese do composto seguinte.

3.5.4.2 - Preparação do -p-Heptoxibenzilideno-p-(2-octanoil-5-tienil)anilina^{21,25} (19).



Método descrito no item 3.3.7.1.

Propriedades físicas:

K' 111,0 K'' 140,0 S₁ 160,0 S₂ 222,0 S₃ 237,5 I

Dados espectrais do I.V. \int máx. (KBr, cm⁻¹): 2900, 1380
 (-CH₃); 2830, 1460, 720 (-CH₂-); 1650 (C=O); 1610 (C=N); 1600,
 1560 (C=C, Ar); 1250 (C-O-C); 850, 800 (Ar-1,4 di).

3.5.5 - Preparação do ácido p-(2-octanoil-5-tienil)-benzói co²⁶ (17d).

O processo da mistura reacional foi descrito no item 3.5.2. Deixou-se agitando por duas horas a temperatura ambiente e aqueceu-se a 60°C por mais duas horas. Após resfriamento, filtrou-se. O produto foi recristalizado em etanol.

Rend.: 20%

Propriedades físicas:

K' 151,0 K'' 228,0 S₁ 236,0 S₂ 261,7 I

Dados espectrais de I.V. \int máx. (KBr, cm⁻¹): 3200-2500, 920
 (O-H); 2900 (-CH₃); 2810 (-CH₂-); 1680, 1650 (C=O); 1600 (C=C,
 Ar); 1420 (C-O-H); 1265 (C-O dímero); 800 (Ar-1,4 di).

3.5.6 - Preparação do p-(2-octanoil-5-tienil)benzoato de p-cianofenila²⁸ (20).

Em um balão de 50ml, equipado com um condensador de refluxo e um dessecador com cloreto de cálcio, foram misturados 0,2g (0,0006 mol) de ácido p-(2-octanoil-5-tienil)benzôico (17d) e 10ml de cloreto de tionila recentemente destilado. A mistura foi aquecida por uma hora e trinta minutos. O excesso de cloreto de tionila foi removido por evaporação no rotavapor. O cloreto de ácido residual foi diluído com 10ml de diclorometano

seco e resfriado. Enquanto agitava, uma solução resfriada de 0,07g (0,0006 mol) de p-cianofenol em 10ml de trietilamina e 10ml de diclorometano foi adicionado vagarosamente. Após a adição, a mistura foi aquecida a refluxo por duas horas, com agitação.

Resfriou-se e, na mistura reacional, adicionou-se uma pequena quantidade de éter etílico e o cloreto de trietilamina precipitou. Este foi, então, isolado por filtração. O filtrado foi lavado com água e secado com sulfato de magnésio. O solvente foi removido por evaporação no rotavapor e o produto foi recristalizado em etanol.

Rend.: 43%

Propriedades físicas:

K 149,0 N 219,1 I

Dados espectrais do I.V. ν máx. (KBr, cm^{-1}): 2900 ($-\text{CH}_3$); 2830 ($-\text{CH}_2-$); 2220 ($-\text{C}\equiv\text{N}$); 1740, 1650 ($\text{C}=\text{O}$); 1600 ($\text{C}=\text{C}$, Ar); 1270, 1170 ($\text{C}-\text{O}$); 800 (Ar-1,4 di).

3.6 - Síntese do 2-octanoil-5-(p-n-hexiloxifenil)furano

(17)

3.6.1 - Preparação do 2-octanoilfurano²³ (14.b)

142g (1 mol) de pentóxido de fósforo foi pesado diretamente dentro de um balão de três bocas de 2000ml, contendo 800ml de benzeno. Adaptou-se um agitador mecânico, um condensador de refluxo e um dessecador com cloreto de cálcio. Adicionou-se vagarosamente 144g (1 mol) de ácido octanóico (13). A mistura foi

refluxada por uma hora, resfriada a 20°C, e após, 102g (1,5 moles) de furano foi adicionado. Esta mistura foi agitada a temperatura ambiente por seis horas e, então, completada como descrito no item 3.5.1.

Rendimento: 24,0% P.E.: 118,0°C/2mmHg

Dados espectrais do I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (cm⁻¹): 3110 (C-H, fur.);
2900 (-CH₃); 2840 (-CH₂-); 1670 (C=O); 1560 (C=C).

3.6.2 - Preparação do 2-octanoil-5-(p-n-hexilòxifenilfuranó²⁶ (17f).

Método descrito no item 3.5.2.

P.F.: 68,9-70,3°C.

Rend.: 18%

Dados espectrais do I.V. $\nu_{\text{máx.}}$ (KBr, cm¹): 3100 (C-H, fur.);
2900 (-CH₃); 2830 (-CH₂-); 1640 (C=O); 1600, 1575 (C=C); 1240
(C-O-C); 840 (Ar-1,4 di).

BIBLIOGRAFIA

- 01 - CHANDRASEKHAR, S. Liquid Crystals. Raman Research Institute, Bangalore, 1973.
- 02 - BROWN, G. H., WOLKEN, J. Liquid Crystals and Biological Structures. New York, Academic Press, 1979.
- 03 - FINKENZELLER, U. Physical Properties of Liquid Crystals. Kontakte, n. 2, p. 7-14, 1988.
- 04 - VERTOGEN, G., DE JEU, G.H. Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals. Springer - Verlag, Berlin, 1988.
- 05 - BLINOV, Lev Mikhaylovich. Electro-Optical and Magneto-optical and Magneto-optical properties of Liquid Crystals. J. Wiley, New York, 1983.
- 06 - DEMUS, D., RICHTER, L. Textures of Liquid Crystals. Verlag Chemie, New York, 1978.
07. TINH, N. H., DESTRADE, C. Enantiotropic Tetramorphism $NS_A NS_A$ in the series of 4-cyanobenzoyloxy-4'-Alkyl (or alkoxyl) Benzoyloxy-p-Phenylene. Nouveau journal de chimie. v.5, n. 5/6, p. 337-342, 1981.
- 08 - PRIESTLEY, E.B. Introduction to Liquid Crystal, Plenum, New York, 1979.
- 09 - LUCKHURST, G.R., GRAY, G. M. The Molecular Physics of Liquid Crystals. Academic Press, 1979.
- 10 - Liquid Crystal Materials product information. BDH Chemicals Ltd., Broom Road, Poole BH12 4NN ENGLAND.

- 11 - MEIER, Gerhard. Applications of Liquid Crystals. Berlin, Springer-Verlag, 1975.
- 12 - MAERCKER, Adalbert. The Wittig Reaction. Org. Reactions, v. 14, p. 270-490, 1978.
- 13 - SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1982.
- 14 - FINAR, I. L. Organic Chemistry. 6. ed., New York, Longman Scientific e Technical, 1973, V.1.
- 15 - MARCH, J. Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mechanisms, and Structure. New York, Mcgraw-Hill, 1968.
- 16 - KOERICH, M. P. Sínteses e Estudos Mesomórficos de Estruturas Mesogênicas. Diss. (M.Sc.), Curso de Pós Graduação em Físico-Química, UFSC, 1986.
- 17 - CHAIKIN, S. W., BROWN, W. G. Reduction of Aldehydes, Ketones and Acid Chlorides by Sodium Borohydride. J. Am. Chem., v. 71, p. 122-125, 1949.
- 18 - ARNOLDI, A., CARUGHI, M. A Simple Synthesis of 2-substituted 1-Benzothiophenes and 3-substituted 2H-1-Benzothio pyrans. J. Synthetic Org. Chem., n. 2, p. 155-157, 1988.
- 19 - LIANG, J. C., CHEN, L. The Synthesis and Liquid Crystal Behavior of p-Benzotrifluoride Compounds. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 167, p. 253-258, 1989.
- 20 - COMPAIGNE, E., ARCHER, W. L. The Use of Dimethylformamide as a Formylation Reagent. J. Am. Chem. Soc., v. 75, p. 989-991, 1953.
- 21 - VOGEL, A. I. Química Orgânica. R.J., Ao Livro Técnico S.A., 1971.
- 22 - VERATRONITRILE. Coll. Org. Synth., v. 2, p. 622-623, 1943.
- 23 - HARTOUGH, H. D., KOSAK, A. I. Acylation Studies in the Thiophene and Furan Series. Direct Acylation With Carboxylic Acids and Phosphorus Pentoxide. J. Am. Chem. Soc.

- v. 75, p. 3098-3099, 1947.
- 24 - VOGEL, A. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 4. ed., New York, 1978.
- 25 - CRISWELL, T. R. KLANDERMAN, B. H. Alky Carbonato Terminally Substituted Anils. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 22, p. 211-238, 1973.
- 26 - RONDESTVEDT Jr., C.S. Arylation of Unsaturated Compounds by Diazonium Salts. Org. Reactions., v. 11, p. 189-223, 1975.
- 27 - TORRES, M. D. A. Síntese de 1-aril-2-aminopropanos com possível atividade simpatomimétrico. Diss. (M. Sc.), Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, 1990.
- 28 - GRAY, G. W., HOGG, C., LACEY, D. The Synthesis and Liquid Crystal Properties of Some Laterally Fluorinated Trans-Cyclohexane-1-carboxylate and Benzoate Esters. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 67, p. 1-24, 1981.
- 29 - MORRISON, R. T., BOYD, R. N. Química Orgânica. Fundo Educacional Interamericano S.A., 1976.
- 30 - ALLINGER, N. L. Química Orgânica. Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1978.
- 31 - FERGUSON, L. N. The Synthesis of aromatic aldehydes. Chem. Rev., v. 38, p. 230, 1946.
- 32 - TRUCE, W. E. The Gattermann Synthesis of Aldehydes. Org. Reat., v. 9, p. 37-72, 1975.
- 33 - FUHRHOP, J., PENZLIN, G. Organic Synthesis: concepts Methods, Starting Materials., VCH, 1986.
- 34 - SACKMANN, H., DEMUS, D. The Problems of Polymorphism in Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 21, p. 239-273, 1973.
- 35 - LIU, Chu-Tsin. Molecular Structure and Phase Transition of Thermotropic Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.

- 74, p. 25-37, 1981.
- 36 - MCNAUGHTON, J. L., MORTIMER, C.T. Differential Scanning Calorimetry, The Perkin-Elmer Corporation, NorWalk, U.S.A, 1975.
- 37 - MARZOTKO, D., DEMUS D. Calorimetric investigation of Liquid Crystals, n. 1, p. 189-213, 1975.
- 38 - DABROWSKI, R., ZYTYNSKI, E. Mesomorphic Properties of 4-n-Pentylbiphenyl Derivatives. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 87, p. 109-135, 1982.
- 39 - COATES, D., GRAY, G. W. Properties of the Liquid Crystals Formed by Some 4'-Substituted 4-(β -p-Substituted Aryl) biphenyls. J. C. S. Perkin Trans. II, v. 7, p. 863-868, 1976.
- 40 - DEMUS, Dietrich. Flüssige Kristalle in Tabellen, German Democratic Republic, 1974.
- 41 - ACHESON, R. M. An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds, Interscience Publishers, 2. ed. 1967.
- 42 - RAHMAN, Atta-ur. Nuclear Magnetic Resonance, Springer - Verlag, New York, 1986.
- 43 - SILVERSTEIN, R. M. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Editora Guanabara, 3. ed. 1987.
- 44 - MULLER, E. Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf ungesättigte Aliphatische Verbindungen. Angew. Chem., v. 61, p. 179-183, 1949.
- 45 - KOELSCH, C. F., BOEKELHEIDE, V. The Coupling of α , β - Unsaturated Compounds with Diazonium Salts. J. Am. Chem. Soc., v. 66, p. 412-414, 1944.
- 46 - PATAI, Saul. The Chemistry of the Carbon-nitrogen double bond, Interscience Publishers, 1970.
- 47 - WIBERG, K. B., NIST, B. J. The Interpretation of NMR Spectra, New York, 1962.