

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

SÍNTESES DE DERIVADOS DE 2,5-DISSUBSTITUÍDOS 1,3,4-OXADIAZÓIS
COMO UNIDADE MESOGÊNICA

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

Geraldo Elis dos Passos

Florianópolis

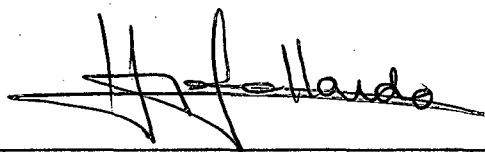
Santa Catarina - Brasil

Fevereiro - 1993

SÍNTESES DE DERIVADOS DE 1,3,4-OXADIAZÓIS 2,5-DISSUBSTITUÍDOS
COMO UNIDADE MESOGENICA

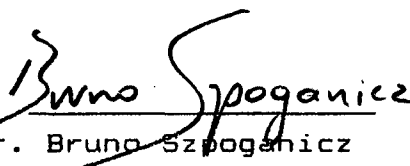
Geraldo Élis dos Passos

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



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

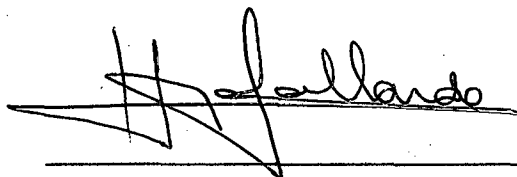
(orientador)



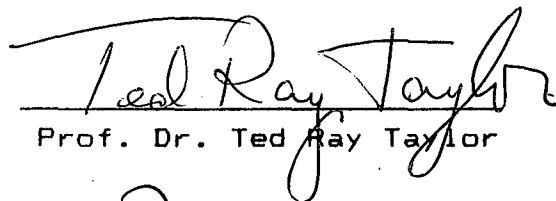
Prof. Dr. Bruno Szpoganicz

(coordenador)

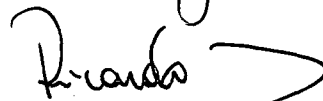
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo



Prof. Dr. Ted Ray Taylor



Prof. Dr. Ricardo Nunes

Aos Meus pais, irmãos,
esposa e filhos.

AGRADECIMENTOS

Um agradecimento todo especial ao professor orientador Hugo A.G.Olmedo pela amizade, compreensão, e dedicação durante o transcorrer do curso. A sua orientação e cololaboração foi de suma importância para conclusão desta obra, o meu sincero muito obrigado.

Agradeço também aos professores Ted Ray Taylor, Ricardo Nunes, Ademir Neves, Hédio Müller, e demais professores do Curso de Pós-Graduação em Química e aos professores do Grupo de Cristais Líquidos do Departamento de Física.

Finalmente, a todos meus colegas de curso principalmente aqueles que sempre nos apoiou e incentivou durante os momentos mais difíceis do nosso trabalho. Então, o meu sincero obrigado à Ieda Begnini, Aloir Melro, Ida Favarin, Décio Hartmman, Veroni Valenti, Edson Lobo, Alberto Aparecido Barbosa, Clovis.

Agradecimento pelo suporte financeiro cedidos pelo CNPQ e CAPES.

RESUMO

Neste trabalho apresenta-se um estudo de síntese e propriedades físico-químicas de compostos líquido cristalinos contendo o anel heterocíclico 1,3,4-oxadiazol como unidade mesogênica.

Foram sintetizados compostos do tipo : 2-(p-alcoxi-fenil)-5-(p-Y-fenil)-1,3,4-oxadiazol e 2-alkuil-5-(p-Y-fenil)-1,3,4- onde $Y = RO^-$, Br^- , CN , NO_2^- , utilizando-se dois métodos sintéticos na preparação destes compostos.

O desvio da linearidade em relação ao eixo molecular em compostos 2,5-dissubstituídos-1,3,4-oxadiazol, é a principal razão pela pouca ou nenhuma estabilidade mesomórfica na maioria dos compostos sintetizados.

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por métodos espectrocópicos de I.V. RMN de 1H e ^{13}C . Os compostos que apresentaram propriedades mesogênicas foram caracterizados por observações microscópicas e medidas suas entalpias de transição.

ABSTRACT

This work is a study of the synthesis and physical chemical properties of liquid crystalline compounds containing the heterocyclic ring 1,3,4-oxadiazol as a mesogenic unit.

Compound of the type 2-(p-alkoxyphenyl)-5-(p-Y-phenyl)-1,3,4-oxadiazol and 2-alkyl-5-(p-Y-phenyl)-1,3,4- where $Y = RO^-$, Br^- , CN^- , NO_2^- , were synthesized using two synthetic methods.

The non-linearity molecule of derivatives of 2,5-disubstitued 1,3,4-oxadiazol is the principal reason for the low or non existent mesomorphic stability of the synthesized compounds.

All of the compounds were characterized by IR. 1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopic. The compounds that were mesogens were characterized by use of the polarizing microscope and transition enthalpy was measured using a DSC.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I

1.1. - Introdução	01
1.2 - Cristais Líquidos	01
1.3 - Classificação dos Cristais Líquidos	02
1.3.1 - Cristais Líquidos Liotrópicos	02
1.3.2 - Cristais Líquidos Termotrópicos	03
1.4 - Classificação do tipo de Transição dos cristais Líquidos Termotrópicos	03
1.4.1 - Cristais Líquidos Monotrópicos	03
1.4.2 - Cristais Líquidos Enantiotrópicos	04
1.5 - Classificação das Mesofases	04
1.5.1 - Mesofase Nemática.....	04
1.5.2 - Mesofase Esmética.....	05
1.6 - Estrutura Molecular dos Cristais Líquidos	07
1.7 - Estudos das Propriedades Mesomórficas	09
1.7.1 - Fatores Estruturais	10
1.7.2 - Fatores Eletrônicos	11
1.8 - Aplicações Gerais dos Cristais Líquidos	11
1.9 - Propriedades Gerais e Estrutura do Anel 1,3,4-Oxadiazol e seus Derivados	12
1.9.1 - Introdução	12
1.9.2 - Estrutura Geometrica do Anel 1,3,4-Oxadiazol ..	13

1.9.3 - Aspectos e Propriedades Termodinâmicas	14
1.9.4 - Ataque Eletrofílico ao Nitrogênio do Anel Oxa- diazol	15
1.9.5 - Substituição Eletrofílico no Carbono do Anel Oxa- diazol	15
1.9.6 - Métodos Estrutrais	16
1.10. - Reações Químicas	16
1.10.1 - Introdução	16
1.10.2 - Reações de Alquilação	17
1.10.3 - Reação 1,3 Dipolar Aniônica	18
1.10.4 - Formação do Anel Tetrazol	19
1.10.5 - Tautomerismo	20
1.10.6 - Reação de Alquilação em Tetrazóis	21
1.10.7 - Reação de Formação do 2,5-Dissubstituído-1,3,4- Oxadiazol	22
1.10.8 - Acilação de Aminas	25
1.10.9 - Conversão de Ésteres em Hidrazidas	25
1.10.10 - Reação de Formação de N,N'-Diacilhidra- zina	26
1.10.11 - Reação de Ciclização de N,N'-Diacilhidra- zina	27
1.11 - Objetivos	28

CAPÍTULO II - RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.1 - Introdução	31
2.1.1 - Preparações dos Derivados de 2,5-Dissubstituído- 1,3,4-Oxadiazol	31
2.1.2 - Preparações do Ácido p-Cianobenzóico	32
2.1.3 - Preparações de Cloretos de Ácidos Aromáticos e Alifáticos	34
2.1.4 - Preparação do Ácido p-n-Alcóxibenzóico	36
2.2 - Rota Sintética I	37
2.2.1 - Síntese dos Compostos p-Alcóxibenzonitrila	39
2.2.2 - Síntese dos Compostos p-n-Alcóxi-5-Fenil Tetrazol	39
2.2.3 - Síntese do Composto 2-hexil 5-Feniltetrazol ...	40
2.2.4 - Sínteses dos Compostos 2,5- Dissubstituídos 1,3,4-Oxadiazol	41
2.3 - ROTA SINTÉTICA II	42
2.3.1 - Sínteses dos Compostos Derivados de Hidrazida .	44
2.3.2 - Sínteses dos Compostos Intermediários N,N'- Diacilhidrazinas	45
2.4 - Análises Espectroscópicas	45
2.4.1 - Introdução	46
2.5 - Análises Espectroscópicas dos Compostos 2-(p-Bromofe- nil)-5-(p-n-Alcoxifenil-) 1,3,4-Oxadiazol	46
2.5.1 - Análise de Infra Vermelho	46

2.5.2 - Análise de Ressonância Magnética	
Nuclear de ^1H	47
2.5.3 - Análise de Ressonância Magnética	
Nuclear de ^{13}C	47
2.6 - Análises Espectroscópicas do Composto 2-	
(p-Cianofenil)-5-(p-n-Deciloxifenil)-1,3,4-	
Oxadiazol	52
2.6.1 - Análise de Infra Vermelho	52
2.4.2 - Análise de Ressonância Magnética	
Nuclear de ^1H	52
2.4.3 - Análise de Ressonância Magnética	
Nuclear de ^{13}C	53
2.7 - Análises Espectroscópicas do Composto 2-hexil-5-	
(p-n-Deciloxifenil)tetrazol	58
2.7.1 - Análise de Infra Vermelho	58
2.7.2 - Análise de Ressonância Magnética	
Nuclear ^1H	59
2.7.3 - Análise de Ressonância Magnética	
Nuclear de ^{13}C	59
2.8 - Análise Espectroscópica do Composto 2-(p-n-	
Deciloxifenil)-5-(p-n-Deciloxifenil)-1,3,4-	
Oxadiazol	63
2.8.1 - Análise de Infra Vermelho	63
2.8.2 - Análise de Ressonância Magnética	
Nuclear de ^1H	64

2.8.3 - Análise de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C	65
2.9 - Análise e Discussão das Propriedades Mesomórficas	69
2.9.1 - Microscopia Óptica	69
2.9.2 - Análise das propriedades mesomórficas do composto 2-(p-Bromofenil)-5-(p-n-Alcoxifenil)-1,3,4-Oxadiazol	69
2.9.3 - Análise das propriedades Mesomórficas dos Compostos 2-(p-Cianofenil)-5-(p-n-Alcoxifenil)-1,3,4-Oxadiazol	70
2.9.4 - Análise das propriedades Mesomórficas dos Compostos 2-(p-Nitrofenil)-5-(p-n-Alcoxifenil)-1,3,4-Oxadiazol	71
2.9.5 - Análise das Propriedades Mesomórficas dos Compostos 2-(p-n-Alcoxifenil)-5-(p-n-Alcoxifenil)-1,3,4-Oxadiazol	72
2.10 - Análise Térmica	75
2.10.1 - Introdução	75
2.10.2 - Análise Térmica do Composto 2-(p-Bromofenil)-5-(p-n-Deciloxifenil)-1,3,4-Oxadiazol	77

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Aparelhagem e Reagentes	79
3.2 - Sínteses de Reagentes Precursores	80
3.2.1 - Síntese de p-Alcoxibenzonitrila (22)	
Método (1a)	80
3.2.2 - Síntese de Ácido p-n-Alcoxibenzoico (6)	
Método (2b)	81
3.2.3 - Síntese de 2-(Alquil)-5-(p-n-Alcoxifenil)-	
Tetrazol (23) Método (2c)	82
3.2.4 - Síntese de 5-(p-n-Alcoxifenil)tetrazol (24)	
Método (3a)	83
3.2.5 - Síntese de Hidrazidas a partir de Ésteres Ali-	
fáticos: n-Dezoil Hidrazina e p-bromobenzoil	
Hidrazina (Método Geral)	84
3.2.6 - Síntese de N-Aroil N'-Acil Hidrazina (11)	85
3.3 - Sínteses de Oxadiazóis	86
3.3.1 - Síntese de 2-(n-Hexil)-5-(p-deciloifenil)-	
1,3,4-Oxadiazol (8) Método (4a)	86
3.3.2 - Síntese de 2,5-Diaril-1,3,4-Oxadiazol (25)	
Método (4b)	87
3.3.3 - Síntese de 2-n-Alquil-5-Aril-1,3,4-Oxadiazol ..	91
BIBLIOGRAFIA	93

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática: fase isotrópica, meso- fase nemática (N), mesofase esmética-A (S_A), meso- fase esmética-C (S_C).	06
Figura 2 - Espectro de I.V. (KBr) do composto 2-(p-bromofenil)- 5-(p-n-decilo-xifenil)-1,3,4-oxadiazol	49
Figura 3 - Espectro de RMN 1H ($CDCl_3$) do composto 2-(p-bromo- fenil)-5-(p-n-decilo-xifenil)-1,3,4-oxadiazol	50
Figura 4 - Espectro de RMN ^{13}C ($CDCl_3$) do composto 2-(p-bromo- fenil)-5-(p-n-decilo-xifenil)-1,3,4-oxadiazol	51
Figura 5 - Espectro de I.V. (KBr) do composto 2-(p-ciano- fenil)-5-(p-n-decilo-xifenil)-1,3,4-oxadiazol	55
Figura 6 - Espectro de RMN 1H ($CDCl_3$) do composto 2-(p-ciano- fenil)-5-(p-n-decilo-xifenil)-1,3,4-oxadiazol	56
Figura 7 - Espectro de RMN ^{13}C ($CDCl_3$) do composto 2-(p-ciano- fenil)-5-(p-n-decilo-xifenil)-1,3,4-oxadiazol	57
Figura 8 - Espectro de I.V. (KBr) do composto 2-n-hexil- 5-(p-n-decilo-xifenil)tetrazol	60
Figura 9 - Espectro de RMN 1H ($CDCl_3$) do composto 2-n-hexil- 5-(p-n-decilo-xifenil)tetrazol	61
Figura 10 - Espectro de RMN ^{13}C ($CDCl_3$) do composto 2-n-hexil- 5-(p-n-decilo-xifenil)tetrazol	62
Figura 11 - Espectro de I.V. (KBr) do composto 2-(p-n-decilo- xifenil)-5-(p-n-decilo-xifenil)-1,3,4-oxadiazol . . .	66

Figura 12 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) do composto 2-(p-n-decilo-
loxfenil)-5-(p-n-deciloxfenil)-1,3,4-oxadiazol . 67

Figura 13 - Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) do composto 2-(p-n-deci-
loxfenil)-5-(p-n-deciloxfenil)-1,3,4-oxadiazol . 68

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Temperaturas de Transição de Fase (°C) da Série 2-(p-X-Fenil)-5-(p-n-Alcoxifenil)- 1,3,4-Oxadiazol	75
Tabela 2 - Entalpias de Transições de Fases (Cal/g) da Série 2-(p-X-Fenil)-5-(4-n-Alcoxifenil)- 1,3,4-Oxadiazol	78
Tabela 3 - Propriedades Físicas do p-n-Alcoxibenzo- nitrila	80
Tabela 4 - Propriedades Físicas do Ácido p-n-Alcoxibenzoico .	82
Tabela 5 - Propriedades Físicas do 5-(n-Alcoxifenil)- tetrazol	83
Tabela 7 - Propriedades Físicas do 2-(p-bromofenil)-5- (n-Alcoxifenil)-1,3,4-oxadiazol	87
Tabela 8 - Propriedades Físicas do 2-(p-cianofenil)-5- (n-Alcoxifenil)-1,3,4-oxadiazol	88
Tabela 9 - Propriedades Físicas do 2-(p-nitrofenil)-5- (n-Alcoxifenil)-1,3,4-oxadiazol	89
Tabela 10 - Propriedades Físicas do 2-(p-Alcoxifenil)-5- (n-Alcoxifenil)1,3,4-oxadiazol	90

CAPÍTULO I

1.1 - INTRODUÇÃO

No presente capítulo descreve-se alguns aspectos e propriedades gerais dos cristais líquidos e seu desenvolvimento. Durante o decorrer do trabalho discutiremos as reações e estruturas gerais que envolvam a preparação dos compostos necessários a obtenção final dos 2,5-dissubstituídos-1,3,4-oxadiazol, que serão utilizados como propostas de estudos em sínteses, propriedades mesogênicas e termodinâmicas.

1.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS

No século dezanove, mais precisamente no ano de 1888, Lehman e Reinitzer¹ observaram um estado líquido cristalino ou uma fase intermediária entre os estados sólido e líquido em alguns derivados do colesterol. Entretanto, a estrutura básica desses compostos não era ainda conhecida na época em que foram observadas tais características. Anos depois Gaterman² sintetizou os primeiros compostos com estrutura molecular conhecida, apresentando fases intermediárias entre o estado sólido e o estado líquido.

A partir desses novos conhecimentos foi dado o início à síntese de compostos orgânicos que apresentavam fases intermediárias. A esses compostos designaram o termo cristais líquidos ou

mesógenos.

A formação de fases intermediárias nos compostos recebe o nome específico de mesofases. As mesofases apresentam características de sólidos cristalinos, existindo ordem em sua estrutura que pode ser de maior ou menor alcance, dependendo do tipo de fase intermediária. Ao mesmo instante terá fluidez, característica básica dos líquidos, que depende igualmente do tipo de mesofase apresentada pelo respectivo composto líquido cristalino.

1.3 - CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Na tentativa de obter novos conhecimentos no campo dos cristais líquidos, são pesquisados compostos mesogênicos do tipo liotrópicos e termotrópicos. A diferença básica entre os dois tipos de cristais líquidos está nas suas composições e estruturas químicas, sendo a temperatura a principal variável desses compostos.

1.3.1 - Cristais Líquidos Liotrópicos

Cristais líquidos liotrópicos são moléculas anfifílicas ou surfactantes que podem gerar mesofases em solução, conferindo as substâncias propriedades anisotrópicas. As faixas de temperaturas nas quais os compostos mesomórficos existem, são determinadas pela concentração.

1.3.2 - Cristais Líquidos Termotrópicos

Atualmente os cristais líquidos termotrópicos são estudados com mais ênfase do que os cristais líquidos liotrópicos em decorrência de sua maior aplicabilidade³. Os cristais líquidos termotrópicos puros exibem suas mesofases em determinadas faixas de temperaturas, não dependendo de suas concentrações.

O aparecimento e a estabilidade termodinâmica do estado líquido cristalino estão associados a fatores eletrônicos e estéricos. Os fatores estéricos determinam a rigidez, linearidade e geometria anisotrópica das molécula, por outro lado, os fatores eletrônicos influem através da polaridade, e orientação de grupos de átomos na molécula. Portanto, a soma dos fatores estéricos e eletrônicos determinam a estabilidade termodinâmica dos cristais líquidos termotrópicos⁴.

1.4 - CLASSIFICAÇÃO DO TIPO DE TRANSIÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

A estabilidade termodinâmica dos cristais líquidos determina o tipo de transição existente dentro do estado líquido cristalino.

1.4.1 - Cristais Líquidos Monotrópicos

Cristais líquidos monotrópicos são compostos metaestáveis de pontos de fusão iguais ou superiores aos pontos de clareamento, devendo mostrar propriedades super resfriantes. Portanto, características estruturais no qual levariam ao fortalecimento da ligação no cristal e o enfraquecimento da ordem mesogênica são esperados em mesofases monotrópicas.

1.4.2 - Cristais Líquidos Enantiotrópicos

Cristais líquidos enantiotrópicos possuem maior estabilidade do que os cristais líquidos monotrópicos, as mesofases surgem logo após a ocorrência do ponto de fusão do composto, ao ser resfriado após ter alcançado o estado isotrópico exibe novamente essa mesma mesofase até atingir o ponto de cristalização.

1.5 - CLASSIFICAÇÃO DAS MESOFASES

Os cristais líquidos podem apresentar polimorfismo em suas mesofases. O efeito mesomórfico é verificado através de diferentes texturas observadas ao microscópio óptico de luz polarizada.

1.5.1 - Mesofase Nemática

A mesofase nemática é a fase mais simples do estado lí-

quido cristalino melhor identificada do que as diversos tipos de mesofases esméticas. A idéia básica inicial relativo a existência de compostos com características anisotrópicas, tem sido derivada de cristais líquidos nemáticos. O centro de gravidade molecular na fase nemática é desordenado como num líquido, porém as moléculas estão orientadas numa direção paralela em relação ao seu eixo diretor \vec{n} . A fase é móvel, sendo afetada consideravelmente por campos elétricos e magnéticos como forças externas. As moléculas possuem alto grau de liberdade e são capazes de movimentos rotacionais e translacionais.

1.5.2 - Mesofase Esmética

Vorländer e seus colaboradores foram os primeiros pesquisadores a sintetizar cristais líquidos com mesofases esméticas. Revelaram simultaneamente o polimorfismo existente nos cristais líquidos termotrópicos, sintetizando moléculas que exibiam uma fase nemática e duas esméticas respectivamente. As fases esméticas possuem maior grau de ordem do que as fases nemática. As moléculas estão dispostas em camadas paralelas. Dependendo da disposição das moléculas dentro camada, e a inclinação de uma camada em relação as outras, subdividimos as mesofases esméticas em S_A, S_B, \dots, S_I , onde os índices significam a ordem cronológica de descobrimento das fases.

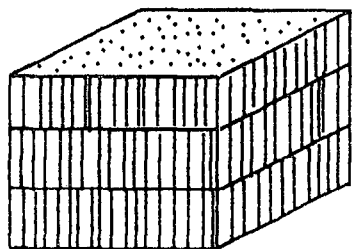
A figura 1 mostra uma representação esquemática da fase isotrópica e das mesofases nemática, esmética-A e esmética-C.



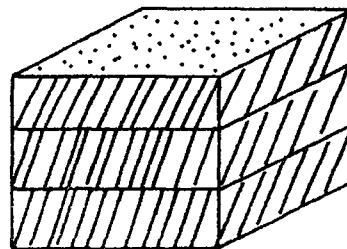
Isotrópico



Nemático



Esmética-A



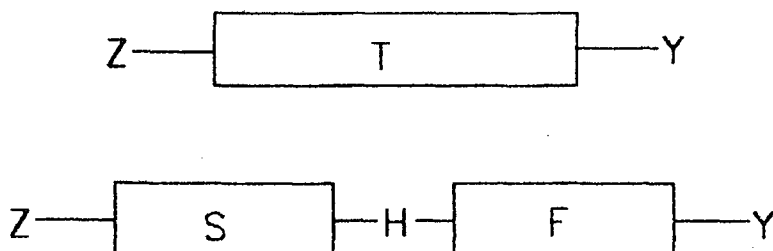
Esmética-C

Fig 1.- Representação esquemática: fase isotrópica, mesofase nemática (N), mesofase esmética-A (S_A), mesofase esmética-C (S_C).

1.6 - ESTRUTURA MOLECULAR DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Um estudo preliminar da geometria molecular é um fator relevante na obtenção de novos compostos de cristais líquidos termotrópicos. Antes de iniciar-se qualquer síntese de prováveis compostos com propriedades mesogênicas, devem ser observados alguns pontos relativos à sua estrutura molecular. Portanto, são realizadas investigações com relação à linearidade, rigidez e posição de grupos funcionais dentro da molécula. Com isto, pode-se prever de forma empírica em alguns casos, propriedades anisotrópicas em certas substâncias⁶.

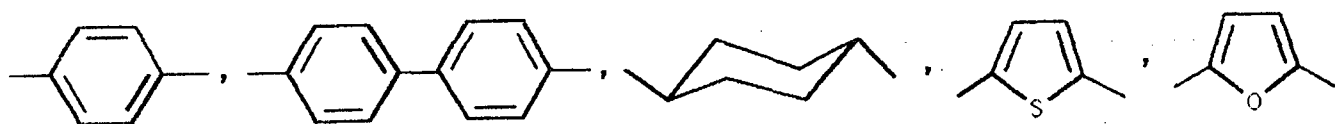
Em geral, a geometria molecular dos cristais líquidos termotrópicos seguem determinadas características estruturais em suas composições, podendo ser representadas nas seguintes formas:



Onde:

a) Y e Z são grupos terminais característicos, dando maior ou menor mobilidade e polaridade a molécula, entre os quais podemos citar: RO^- , R, $-CN$, $-NO_2$, entre outros.

b) T é a parte central rígida da molécula, apresentando grupos tais como:



responsáveis pela polarizabilidade e polaridade da molécula.

c)-H é um grupo ponte central rígido do tipo $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $HC\equiv N-$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -C- \\ | \\ \text{O} \end{array}$; entre outros responsáveis em parte pela polaridade e linearidade da molécula.

d)- Os grupos S e F ligados as extremidades do grupo ponte central, são responsáveis pela polarizabilidade, e parte da flexibilidade molecular. Os grupos S e F podem ter as seguintes representações:



Geralmente a mudança no comprimento das cadeias alquílicas e certos grupos polares, parece ser a forma mais simples de modificar a estrutura molecular de um determinado composto líquido cristalino. Essas mudanças possibilitam investigações de séries homólogas como instrumento de conexão entre as estruturas moleculares e as propriedades anisotrópicas.

1.7 - ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS

Desde o aparecimento dos primeiros compostos com características mesogênicas, muitos fenômenos mesomórficos referentes a formação e estabilidade térmica dos compostos foram elucidados. Entretanto, ainda existem fenômenos não explicáveis necessitando de estudos mais aprofundados para que possam ser compreendidos. Sabemos todavia, que o entendimento desses fenômenos passam por estudos relacionados com a soma de fatores estruturais e eletrônicos que pode existir em cada molécula.

A seguir serão discutidos brevemente alguns fatores responsáveis direto pela formação e estabilidade térmica das mesofases. A estabilidade mesomórfica dos cristais líquidos é predominantemente afetada por distúrbios térmicos em determinadas faixas de temperaturas, que enfraquecem as forças de interações também denominadas de forças de vander der Walls.

1.1.7.1 - Fatores Estruturais

O efeito estrutural enflui na formação de mesofases principalmente através das posições de átomos ou grupos de átomos ligados a cadeia molecular. Os compostos que apresentam características mesomórficas possuem em seus centros moleculares grupos de átomos rígidos que formam centros mesógenos apropriados. A estrutura molecular deve ser complementada com grupos polares e flexíveis em cada uma das extremidades. Portanto, este tipo de construção estrutural molecular será capaz de produzir substâncias com propriedades anisotrópicas⁴.

A linearidade das moléculas com relação ao eixo principal é extremamente importante na formação e estabilidade térmica dos compostos líquidos cristalinos. O desvio angular da linearidade apresentado em alguns compostos, por exemplo, os derivados do furano provocam a ausência total de mesofases. É considerado verdadeiro, que quanto mais linear for a molécula, maiores chances existirão de ser alcançadas substâncias com propriedades mesomórficas.

Compostos líquidos cristalinos que contenham os grupos fenil, bifenil, terfenil com substituição na posição para do anel possuem estabilidades mesomórfica, ao contrário de compostos derivados arílicos com substituição na posição meta, que possuem pouca ou nenhuma estabilidade^{8,9}.

1.7.2 - Fatores Eletrônicos

Os efeitos eletrônicos contribuem com parcela significativa na formação e estabilidade de substâncias mesogênicas. A introdução de átomos ou grupos de átomos polares nas moléculas produzem o vetor momento dipolar que pode estar orientado nos sentidos longitudinal e transversal. O tamanho e sentido do vetor momento dipolar depende basicamente de átomos ou grupos de átomos inseridos na estrutura molecular. Sabemos, por exemplo, que o grupo ciano é altamente polar, tendo o vetor geralmente orientado no sentido do eixo molecular. Por outro lado, o grupo carboxilato possui à princípio o vetor orientado no sentido transversal à molécula. A predominância do vetor momento dipolar pode condicionar o tipo mesofase presente em alguns compostos. O efeito da polarizabilidade em alguns grupos de átomos, principalmente em anéis aromáticos, facilitam o grau de conjugação dentro da molécula, aumentando as forças de interações de van der Waals responsáveis pela formação das mesofases.

1.8 - APLICAÇÕES GERAIS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

O desenvolvimento industrial dos materiais líquidos cristalinos em mostradores tem estimulado enormemente o desenho e sínteses de novos compostos mesógenos de baixos pontos de fusão. Do ponto de vista de aplicações são necessários compostos mesogê-

nicos de ampla faixa nemática à temperatura ambiente. Os diversos tipos de mesógenos podem ser produzidos, introduzindo determinados grupos funcionais na estrutura dos compostos ou simplesmente utilizando misturas de compostos para obterem tais propósitos¹⁰.

A aplicação de cristais líquidos em mostradores diminui acentuadamente o poder de consumo energético em aparelhos que os utilizam, além de não deteriorar a imagem sob luz solar. O emprego de cristais líquidos era inicialmente restrito a relógios de pulso e calculadoras, onde esta aplicabilidade era um tanto restrita. A invenção de novos efeitos visuais eletroópticos oferece cristais líquidos com alto conteúdo de informações, que são adaptados a aparelhos com mostradores na importante área de automação de escritórios, televisores, hodômetros de veículos, bombas de combustíveis dentre outras aplicações.

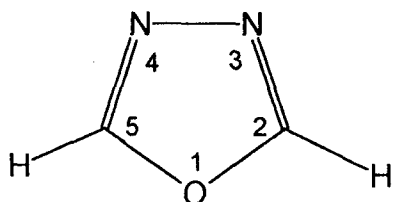
1.9 - PROPRIEDADES GERAIS E ESTRUTURA DO ANEL 1,3,4-OXADIAZOL E SEUS DERIVADOS

1.9.1 - Introdução

O anel aromático 1,3,4-oxadiazol vem sendo estudado aproximadamente há 80 anos, mas somente na última década intensificou-se as investigações neste campo¹¹. Isto deve-se inicialmente a utilização intensa de derivados do anel 1,3,4-oxadiazol nas sínteses de drogas e elaborações de materiais corantes e cinti-

lantes¹². O anel possui alta estabilidade térmica na maioria de seus compostos sintetizados, porém é extremamente lábil a ataques por agentes químicos. Reações que levariam a abertura do anel 1,3,4-oxadiazol podem ser alcançadas por meio de agentes redutores e nucleófilos. Em alguns casos especiais a abertura do anel poderá ocorrer tanto por fotólise ou termólise.

1.1.9.2 - Estrutura Geométrica do Anel 1,3,4-Oxadiazol¹³



Distância (Å)

$$r_{1-2} = 1.35 \quad r_{3-4} = 1.40$$

$$r_{2-3} = 1.30 \quad r_{4-5} = 1.30$$

$$r_{5-1} = 1.35$$

Ângulos (°)

$$5,1,2 = 102.0$$

$$1,2,3 = 113.4$$

$$2,3,4 = 105.4$$

1.9.3 - Aspectos e Propriedades Termodinâmicas

Os alquil derivados do 1,3,4-oxadiazol são todos líquidos à temperatura ambiente, por outro lado, os aril derivados são sólidos (2-fenil e 2,5 difenil 1,3,4-oxadiazóis tem pontos de fusão 34,5 e 138°C respectivamente).

Os alquil derivados de baixo peso molecular são solúveis em água, portanto a solubilidade decresce com o crescimento do peso molecular. A solubilidade em água decresce na série dos derivados 1,3,4-oxadiazóis da seguinte maneira: 2,5-dialquil, 2-aril, 2-alquil-5-aril, 2,5-diaril.

A estabilidade termodinâmica do anel 1,3,4-oxadiazol cresce particularmente quando os substituintes aril e perfluoralquil estão presentes na molécula. A abertura do anel está condicionada a ataques de agentes nucleofílicos, e a densidade eletrônica situada nos carbonos 2 e 5, que depende por sua vez dos tipos de substituintes nessas posições¹⁴.

Em geral, os substituintes aril oxadiazóis são menos sensíveis aos ataques de ácidos e bases do que os alquil oxadiazóis. Entretanto, é verificado que o ataque por hidrólise ao anel cresce com a solubilidade dos compostos em água. O composto 2,5-difenil oxadiazol, por exemplo, tem solubilidade de aproximadamente 0,03% em água, e quando tratado em ácido mineral não ocorre nenhuma hidrólise. Ao contrário do 2,5- difenil, o 2-alquil 5-aril 1,3,4-oxadiazol pode ser facilmente hidrolisado em

solução de ácido mineral para obter o correspondente N,N'-diacil-hidrazina.

A grande maioria das reações no anel 1,3,4-oxadiazol procede via ataque nucleofílico nos carbonos 2 e 5, seguido geralmente por quebra do anel e ataque eletrofílico sobre o átomo de nitrogênio, onde a densidade eletrônica é relativamente alta. Existem possibilidades de reações similares aquelas dos derivados de benzeno, tais como: halogenação em cadeia lateral alquímica e substituição eletrofílicas no grupo aril. Entretanto, as reações são limitadas pela sensibilidade do anel oxadiazol aos reagentes químicos usados¹².

1.9.4 - Ataque Eletrofílico ao Nitrogênio do Anel Oxadiazol

Alquil e aril 1,3,4-oxadiazóis são compostos neutros, e os derivados de 2-amino-1,3,4-oxadiazol são bases fracas. As reações em meio ácido facilitam a abertura do anel, pela provável protonação que ocorre no nitrogênio da posição três.

1.9.5 - Substituição Eletrofílica no Carbono do Anel Oxadiazol

A baixa densidade eletrônica no carbono, juntamente com a possibilidade de protonação no nitrogênio, faz a substituição eletrofílica no carbono difícil. Nenhum exemplo de nitração ou sulfonação no anel oxadiazol tem sido mencionados, bem como as tenta-

tivas de bromação que foram mal sucedidas¹⁵.

1.9.6 - Métodos Estrutrais

Nos últimos anos, os espectros de ressonância magnética nuclear e ultravioleta tem sido utilizados acentuadamente nas identificações de compostos derivados de 1,3,4-oxadiazóis. O espectro no infra vermelho do anel oxadiazol apresenta bandas de absorção nas regiões de 970 cm^{-1} e $1020 - 1030\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento -C-O-, na região $1560 - 1640\text{ cm}^{-1}$ decorrem da banda -C=N. O espectro eletrônico do sistema oxadiazol é equivalente ao anel benzênico. A maioria dos derivados de oxadiazol são apenas ligeiramente deslocados hipsocromicamente comparados ao anel benzênico. A forte absorção de muitos derivados de oxadiazóis e a possibilidade de produzir um deslocamento dentro de uma região particular no ultra violeta por substituintes especiais tem sido à base de procedimentos nas preparações de filtros de luzes¹⁶.

1.10 - REAÇÕES QUÍMICAS

1.10..1 - Introdução

Após expormos os aspectos químicos e físicos gerais dos derivados de 1,3,4-oxadiazóis, é necessário perfazer discussões referentes as reações que venham obrigatoriamente anteceder a

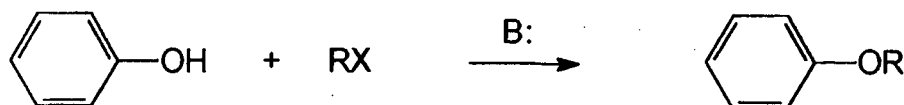
obtenção final dos compostos derivados de 1,3,4-oxadiazol. As reações possuem as seguintes denominações: reação de alquilação; reação 1,3 dipolar aniônica; reação de formação do 2,5-disubstituído-1,3,4-oxadiazol; reação de ésteres com hidrato de hidrazina; reação de acilação de hidrazidas; reação de ciclização de N,N'-diacilhidrazina.

1.10.2 - Reações de Alquilação

A formação de éteres alquilarílicos podem ser efetuadas basicamente através da síntese de Williamson e síntese de Claisen. Os compostos iniciais, fenóis e alcóois reagem em meio básico com haletos de alquila transformando-se em éteres, onde os solventes apróticos são os mais apropriados como meio reacional. As reações se processam basicamente por intermédio de mecanismo SN_2 , sendo os íons fenóxi e alcóxi os nucleófilos que deslocam o haleto.

Na síntese de Williamson as reações de substituição ocorrem em condições mais enérgicas com a utilização de solventes pontos de ebulição maiores, em meio básico. Portanto, a preferência da reação recai sobre os haletos de alquila primários, pois os haletos de alquila secundários e terciários, também formam produtos de reação de eliminação desfavorecendo a reação de substituição. A obtenção de éteres por intermédio da reação de Claisen também oferece bons resultados experimentais utilizando condições mais suaves. O uso de solventes com pontos de ebulição

mais baixos e bases fracas, aumenta a probabilidade de reação de substituição em haletos de alquila secundários e terciários, pois diminui apreciavelmente as chances de ocorrerem reações de eliminação que a princípio compete com a reação de substituição. A reação de Claisen apresenta o inconveniente de necessitar de maior tempo de reação do que a síntese de Williamson. A reação é mostrada na equação seguinte:

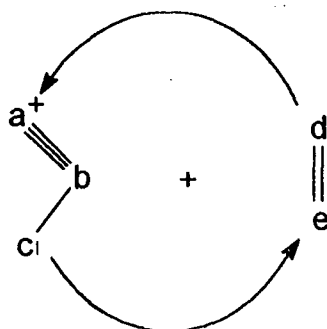


1.10.3 - Reação 1,3 Dipolar Aniônica

A reação convencional 1,3 cicloadição envolve a participação de moléculas 1,3 dipolares. A cicloadição de dipolos aniônicos constitui reações de um sistema 1,3 dipolar tal como o íon azida que possui múltiplas ligações. O dipolo aniônico pode passar por qualquer cicloadição direta ou indireta¹⁷.

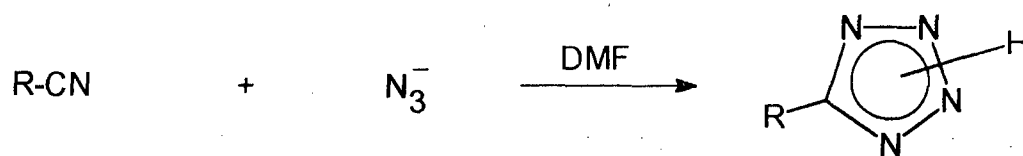
A adição 1,3 dipolar é a união de 1,3 dipolo, representado por "a-b-c", com um sistema de múltiplas ligações, representado por "d-e" chamado de dipolarófilo, fornece anéis de cinco membros. Um sistema com elétron sexteto com assistência da

carga positiva e um par de elétron desemparelhado no centro aniônico constitui o sistema 1,3 dipolar. A reação é representada no esquema seguinte:



1.10.4 - Formação do Anel Tetrazol

A adição do ion azida à nitrilas é a rota mais amplamente usada para obtenção de tetrazóis substituídos na posição cinco¹⁶. A reação pode ser altamente sensível à natureza do substituinte R do nitrila e funciona melhor quando este contém grupos que são sacadores de elétrons. As melhores condições de reação tendem a ser em solventes apróticos dipolares como dimetil formamida e dimetil sulfóxido, sendo o dimetil formamida o mais utilizado, por possuir o ponto de ebulição mais baixo. A azida de amônio é gerada em " situ " como fonte de ion azida. Esta reação representa-se no esquema a seguir.



onde:

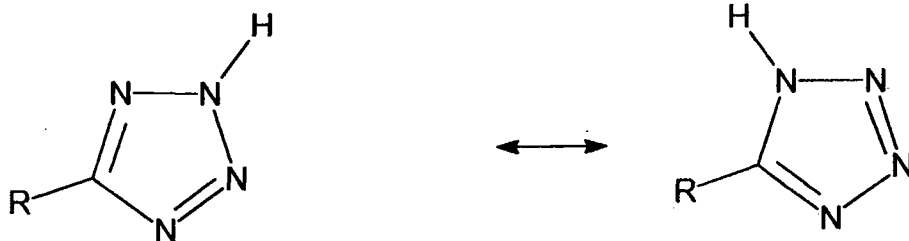
R = Aril

O mecanismo geral para as reações do íon azida com nitrilas, tem sido interpretado como um ataque do nucleófilo (íon azida) sobre o carbono do grupo nitrila, seguido por fechamento da iminoazida para formar o anel tetrazol. Aparentemente a carga parcial sobre o carbono da nitrila é necessária para que ocorra o ataque do íon azida, desde que as condições que acentuam a carga faça crescer a velocidade de reação.

1.10.5 - Tautomerismo

O possível tautomerismo anular 1 e 2 no tetrazol substituído na posição cinco, tem despertado considerável interesse,

desde que a controvérsia sobre o balanço tautomérico venha ser particularmente sensível ao meio. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de N^{15} e o momento dipolar (medidas e cálculos teóricos) são os dois principais métodos pelo qual o problema tem sido investigado.

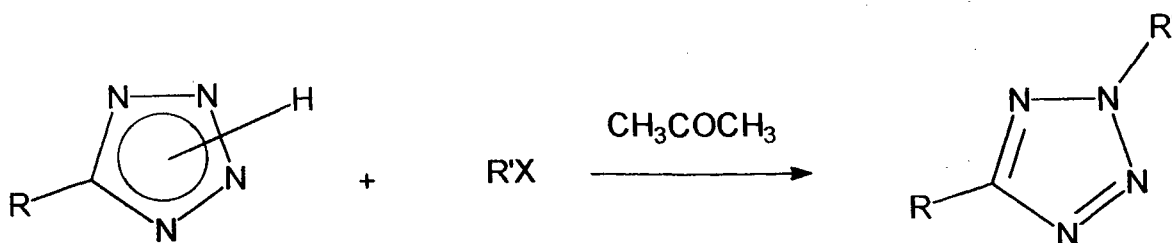


1.10.6 - Reação de Alquilação em Tetrazóis

Os tetrazóis substituídos na posição cinco podem reagir de maneira que envolva a quebra do anel com a consequente liberação de nitrogénio ou reações que simplesmente mantenham o anel aromático intacto, onde o exemplo mais importante é a reação de alquilação. Nessas reações muitas vezes são obtidas misturas de 1 e 2 alquil isômeros, sendo que a posição 1-N do anel é ligeiramente favorecida por átomos ou grupos de átomos subs-

tituantes doadores de elétrons. Entretanto, substituintes sacadores de elétrons tendem a favorecer a alquilação na posição 2-N do anel. A orientação do produto também é influenciada fortemente por fatores estéricos¹⁸.

É difícil antecipar qual a posição mais provável onde será mais ativa a substituição para determinados tetrazóis. Alguns exemplos tais como : 5-heterociclicotetrazóis; 5-ariltetrazóis; 5-ariloxialquiltetrazóis, são todos alquilados preferencialmente na posição 2 do anel. A reação é demonstrada conforme o esquema a seguir:



Onde:

R = Aril

R' = Aril, Alquil

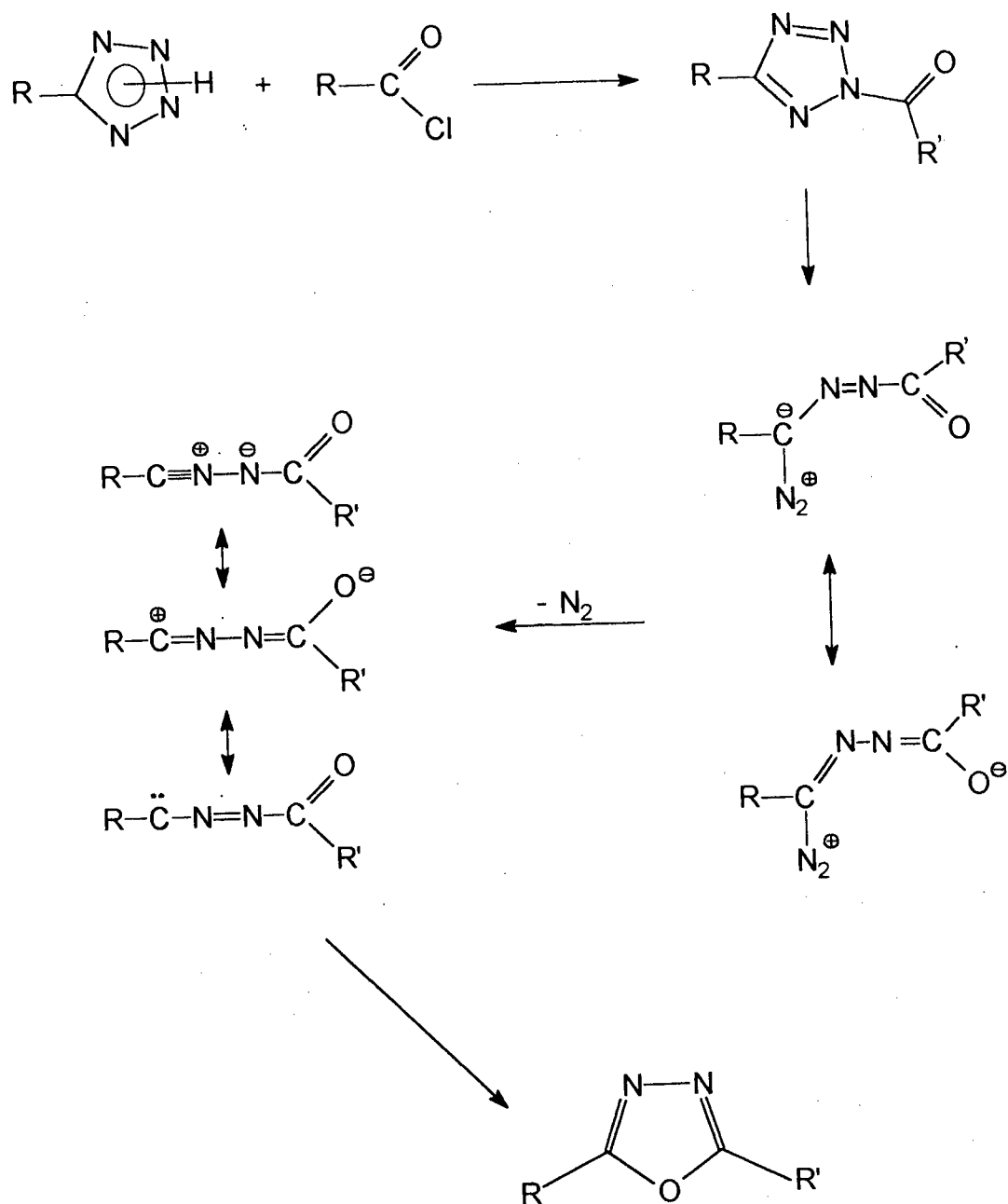
1.10.7 - Reação de Formação do 2,5-Dissubstituído 1,3,4-Oxadiazol

A acilação de tetrazóis substituídos na posição cinco, mostra-se como uma das formas sintéticas viáveis para formar o 2,5 dissubstituído-1,3,4-oxadiazol¹⁸. A reação entre tetrazóis e cloreto de ácidos envolve leve aquecimento, onde é possível inicialmente provar que o composto intermediário da reação é o N-acilado 5-substituído tetrazol devido a liberação única de ácido clorídrico no meio reacional. Todavia, com o aumento da energia do sistema através da temperatura ocorre o processo de termólise do anel tetrazol com a evolução imediata de nitrogênio e a consequente formação do anel 1,3,4-oxadiazol¹⁹.

Os tetrazóis N-acilados de cadeia acil alifática, apenas sofrem abertura do anel com a liberação de N₂ em temperaturas mais elevadas, comparados com os derivados de ácidos carboxílicos aromáticos. A reação necessita de maior tempo de aquecimento em piridina para que ocorra a transformação do 5-feniltetrazol em 2-alkil 5-fenil-1,3,4-oxadiazol. A reação de cloreto de ácidos alifáticos com tetrazóis, transforma-se sem dificuldades em derivados de 1,3,4-oxadiazóis quando em presença de solventes de alto ponto de ebulição. De forma conveniente, adiciona-se pequeno excesso de 5-substituído tetrazol que pode ser facilmente separado do derivado de oxadiazol com álcali.

Em condições suaves a acilação de 5-substituído tetrazol forma um novo heterocíclico, representado no esquema abaixo, onde é

demonstrada a concorrência mesomérica entre a formação da carbonamida e a ressonância aromática do anel tetrazol sobre o par eletrônico livre do nitrogênio na posição 2.



A abertura do anel aciltetrazol surge da capacidade do grupo carbonila em receber elétrons complementares para si causando a quebra do anel tetrazol. As diversas possibilidades mesoméricas do intermediário aberto, compensam já no estado de transição a abertura do anel e a perda da mesomeria do tetrazol. A liberação de nitrogênio conduz a um outro estado intermediário, o qual está em função de seu octeto de fórmulas limites zwitterion. As formas canônicas sextetas deixam-se estabilizar pelo fechamento do oxadiazol.

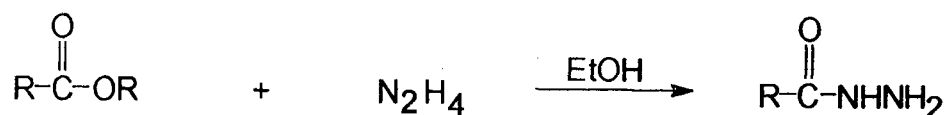
1.10.8 - Acilação de Aminas

As aminas primárias e secundárias reagem imediatamente com cloretos de ácidos ou ésteres para formar amidas. A reação é processada através da adição de nitrogênio nucleófilo da amina ao carbono carbonílico. As amidas são menos básicas do que as aminas correspondentes. A principal consequência da pouca basicidade é a acilação imediata das amidas por ésteres ou cloretos de ácidos, isto permite à princípio somente a monoacilação das amidas.

1.10.9 - Conversão de Ésteres em Hidrazidas

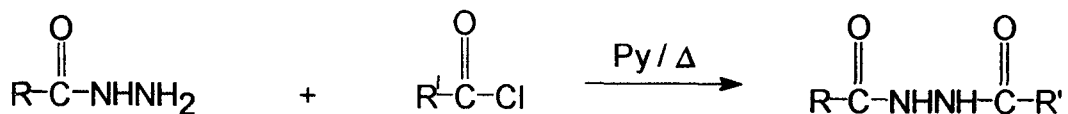
A conversão de ésteres etílicos ou metílicos em hidrazidas correspondentes torna-se uma reação particularmente simples de ser realizada. A reação é versátil principalmente pela

facilidade de preparação e obtenção de diferentes ésteres, onde as vezes os correspondentes cloretos de ácidos ou anidridos não são de fáceis preparações. A reação está representada no esquema a seguir:



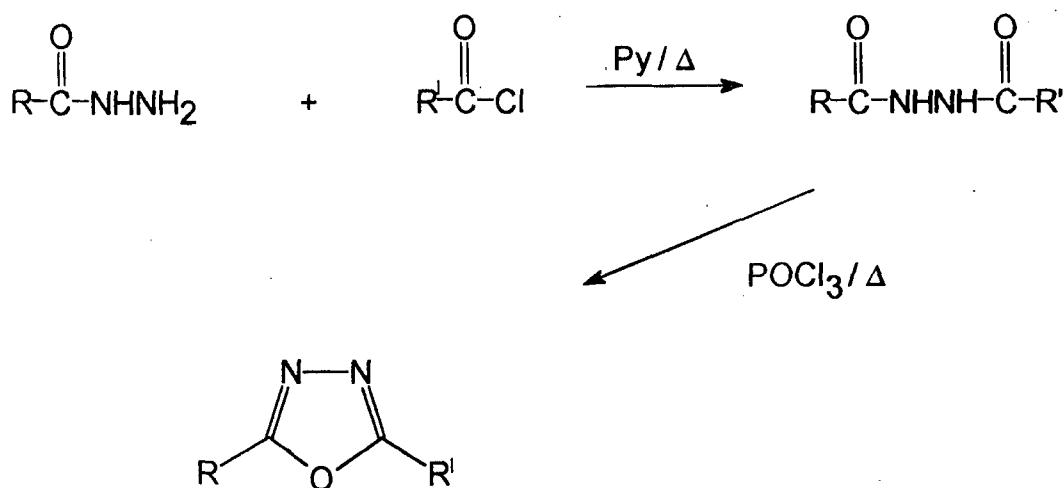
1.10.10 - Reação de Formação de N,N'-Diacilhidrazina

As N,N'-diacilhidrazinas também podem ser obtidas conforme o método de preparação das hidrazidas, ou seja, através da acilação das hidrazidas por cloreto de ácidos em piridina, conforme o esquema representado a seguir.



1.10.11 - Reação de Ciclização de N,N'-Diacilhidrazina

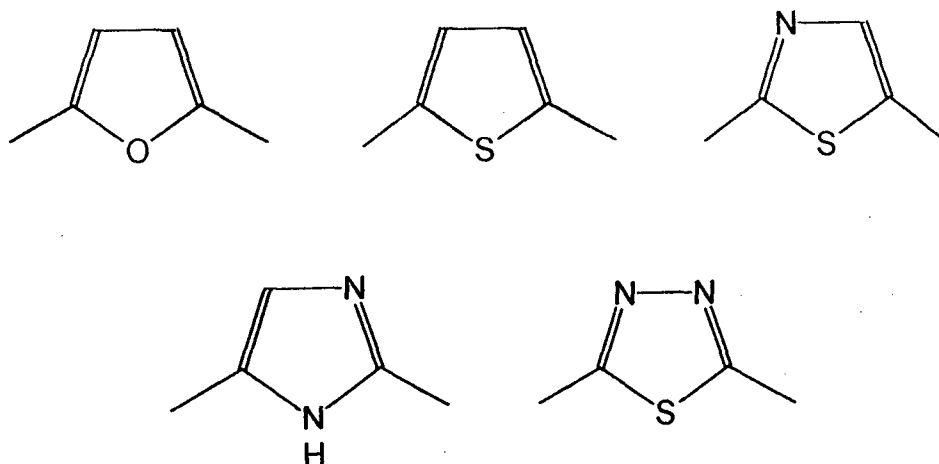
A rota sintética mais utilizada nas preparações dos compostos 2,5-dialquil, 2-alkil 5-aryl e 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazóis, está na ciclização dos compostos intermediários N,N'-diacilhidrazina. O método também pode ser usado na síntese de compostos monosubstituído derivados do 1,3,4-oxadiazol. A reação de ciclização completa-se com eliminação de uma molécula de água através de solventes desidratantes tais como: POCl_3 , SOCl_2 , ácido polifosfórico entre outros. O ácido polifosfórico produz ciclizações mais eficazes em menor tempo de reação do que os demais solventes, a reação está representada no esquema abaixo.



1.11. - Objetivos

A síntese de novos compostos com propriedades mesogênicas tem como finalidade descobrir novas unidades mesógenas. Anéis de cinco membros contendo um ou mais heteroátomo, estão sendo utilizados para alcançar tais propósitos.

Apresentamos alguns anéis heterocíclicos aromáticos usados como unidades mesogênicas.



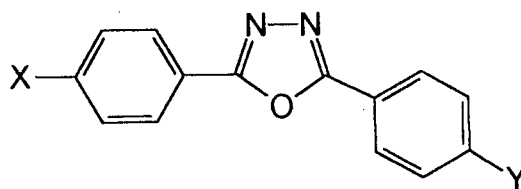
São comparados pontos de fusão e estabilidades termodinâmicas de mesofases de compostos que possuem dois ou três grupos fenilas como unidades mesógenas em relação a compostos que possuem anéis heterocíclicos de cinco membros. A substituição de anéis de seis membros por anéis de cinco membros em compostos com propriedades mesogênicas não diminui apreciavelmente o ponto de

fusão dos compostos, porém pode diminuir consideravelmente a estabilidade termodinâmica das mesofases.

Os derivados do 1,3,4-oxadiazol possuem inúmeras aplicações em diversos setores científicos e industriais, porém sua utilização na obtenção de novos compostos que apresentam mesofases ainda não tem sido comprovada. Os compostos derivados de 1,3,4-oxadiazóis deveriam ter comportamento mesomórfico semelhante aos demais anéis heterocíclicos, já que suas geometrias e estruturas eletrônicas são bastantes idênticas.

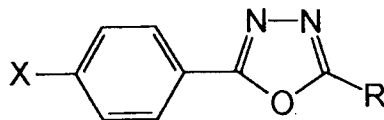
Os estudos relativos ao comportamento mesomórfico de novos compostos apresentando em seus centros mesógenos anéis aromáticos heterocíclicos de cinco membros, leva-nos aos seguintes objetivos.

- 1.- Estudos das propriedades mesomórficas, através de observações das temperaturas de transição e medidas de entalpia de transição.
- 2.- Caracterização das mesofases, através de observações das texturas, por intermédio de microscópio óptico de luz polarizada.
- 3.- Síntese de compostos 2,5-dissubstituído-1,3,4-oxadiazóis representados pelas seguintes estruturas gerais.



SÉRIE I

$X = n - C_{10}H_{21}O$	$Y = n - C_nH_{2n+1}$	$n = 0, 1, 5, e 10$
$X = n - C_nH_{2n+1}$	$Y = -CN, -NO_2, -Br$	$n = 5, 7, 8, 9, e 10$



SÉRIE II

$X = Br, CN, n - C_{10}H_{21}O -$	$R = n - C_7H_{15}, n - C_9H_{19}, n - C_{10}H_{21}O$
-----------------------------------	---

CAPÍTULO II

RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.1 - INTRODUÇÃO

O presente capítulo divide-se em duas partes. A primeira mostra os resultados de sínteses e caracterizações de todos os compostos preparados em laboratório. A segunda parte discute-se as propriedades mesomórficas e termodinâmicas dos compostos sintetizados.

2.1.1 - Preparações dos Derivados de 2,5-Dissubstituído 1,3,4-Oxadiazol

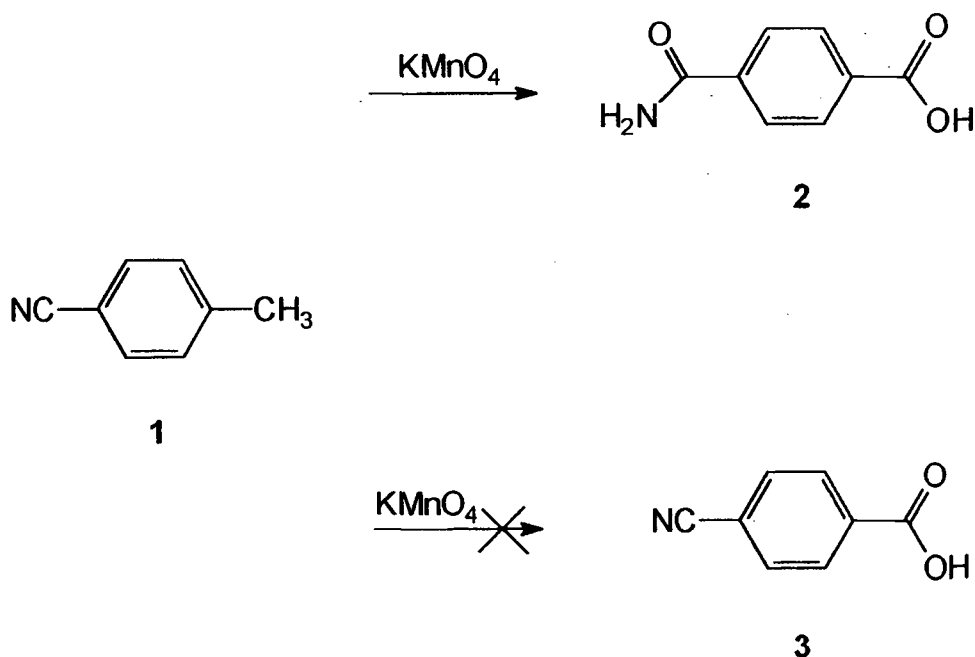
A obtenção de compostos derivados de 2,5-dissubstituído oxadiazol, exige a preparação de vários compostos intermediários sintetizados a partir de compostos tais como: p-hidróxibenzonitrila, hidrazidas, e cloretos de ácidos. Diversos métodos sintéticos podem levar a obtenção dos compostos derivados de 1,3,4-oxadiazol¹⁹. Entretanto, nesse trabalho são apresentadas duas rotas sintéticas. O método principal utilizado com vantagens, é o que envolve a reação de tetrazóis com cloretos de ácidos aromáticos e alifáticos, resultando na formação de um novo anel aromático de cinco membros, oxadiazol. O outro método sintético utilizado envolve a preparação de hidrazidas que reagem igualmente com

cloretos de ácidos, formando o composto intermediário N,N' diacilhidrazina que por desidratação cicliza formando também compostos derivados de 1,3,4-oxadiazóis.

Antes de comentarmos os esquemas de sínteses dos compostos terminais, vamos abordar a síntese e caracterização de alguns compostos precursores necessários a obtenção dos derivados de 1,3,4-oxadiazóis. Os próximos esquemas de sínteses mostram as preparações de compostos iniciais definidos como ácido p-ciano benzóico (3), ácido p-n-alcóxibenzóico (8), cloretos de ácidos alifáticos e aromáticos substituídos não disponíveis.

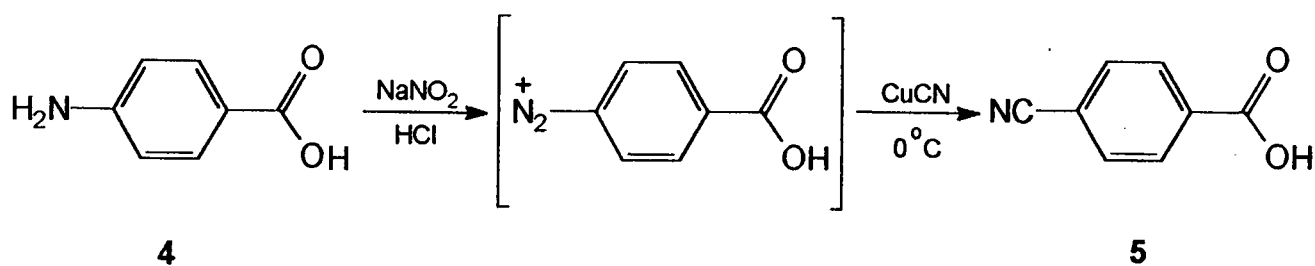
2.1.2 - Preparações do Ácido p-Ciano Benzóico (15)

Um dos métodos utilizados de preparação do ácido p-ciano benzóico descreve-se no esquema seguinte:



O método é baseado na oxidação do grupo metila do reagente inicial p-toluil nitrila por intermédio do agente oxidante permanganato de potássio. A caracterização do composto obtido através de infra vermelho mostra a transformação do grupo metila em carboxila devido ao desaparecimento da banda de absorção do grupo $-CH_3$ em 2895cm^{-1} e o aparecimento da banda de absorção da carbonila de ácido carboxílico, ao mesmo instante ocorre a oxidação grupo ciano em amida, onde podemos observar a ausência de absorção do grupo ciano em 2220cm^{-1} . Outra caracterização, como o ponto de fusão do composto não coincide com o do ácido p-cianobenzóico estabelecido em literatura. Portanto, o método empregado não foi adequado ao nosso propósito, de maneira que foi obtido por outra rota sintética.

O esquema de síntese (1), ilustra a preparação do ácido p-cianobenzóico a partir dos compostos p-aminobenzóico e cianeto de cobre. O método representado no esquema (1) é definido como a reação invertida de Sandermayer²⁰ apresentando resultados positivos ao contrário do método anterior. A aplicação deste método permite entre outros fatores, a diminuição do ataque do grupo amino sobre o sal de diazônio formado.

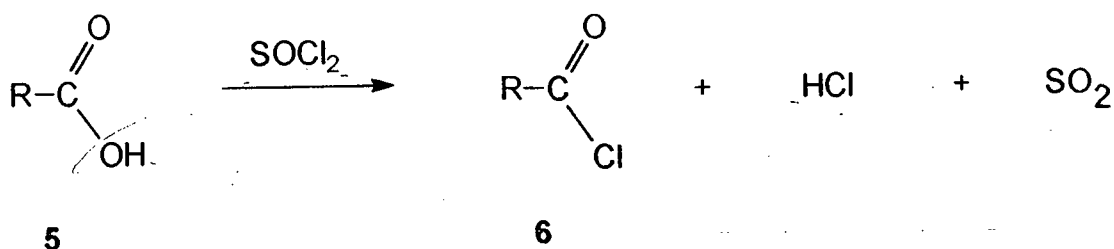


ESQUEMA 1

O processo sintético por sua vez é prolongado, resultante de inúmeras etapas existentes na reação. Durante o processo sintético existe a necessidade de manter a reação a baixa temperatura, afim de manter estável o sal de diazônio formado no meio reacional. O rendimento final do composto puro é de aproximadamente 45%, existindo perda apreciável de produto, consequência de sucessivas recristalizações envolvendo carvão ativado. Contudo, proporcionou maior pureza do composto obtido. O produto final de reação foi caracterizado através de infra vermelho, que mostra uma banda de absorção larga característica do grupo carboxílico entre 3300 e 2500cm^{-1} , mostra também a banda de absorção do grupo ciano em 2200cm^{-1} , na região de 1690cm^{-1} observa-se a banda de absorção da carbonila do grupo carboxílico, em 1600cm^{-1} observa-se a banda de absorção $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático.

2.1.3 - Preparações de Cloretos de Ácidos Aromáticos e Alifáticos

As preparações de cloretos de ácidos aromáticos e alifáticos (6) são feitas em excesso de cloreto de tionila em leve refluxo sendo representados no esquema de síntese (2).

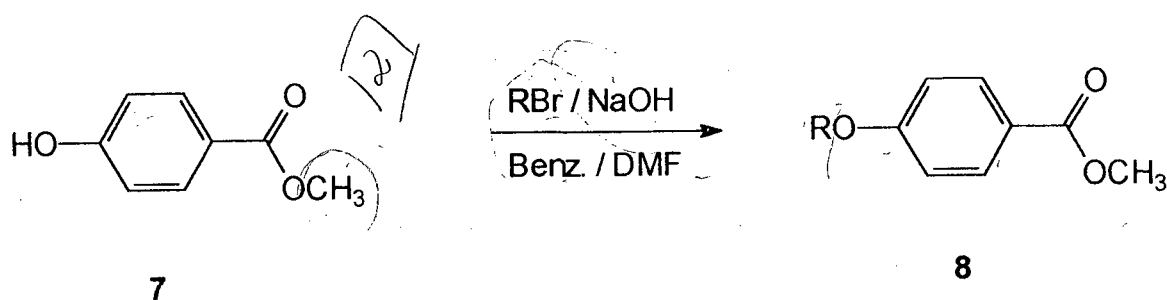


ESQUEMA 2

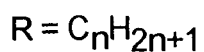
O método aplicado é simples e prático, pois permite a fácil obtenção de tais substâncias. Toda etapa de reação é necessariamente processada em sistema fechado, evitando a presença de umidade. A liberação de SO_2 e HCl também facilitam a obtenção do composto final, pois não precisa ser obrigatoriamente destilado. Entretanto, é necessário evaporar o excesso de SOCl_2 , SO_2 e HCl formados no meio reacional. A rápida decomposição de alguns desses compostos não permite seu armazenamento, sendo necessário sua utilização imediata. Os cloretos de p-nitrobenzoil e p-bromobenzoil sintetizados, podem ser armazenados antes de ser utilizados em reações.

2.1.4 - Preparação do Ácido p-n-Alcóxi-Benzóico

O processo de síntese envolvendo a preparação do ácido p-n-alcóxi-benzóico(8) através da alquilação do reagente p-hidróxi-benzoato de metila é mostrado no esquema de síntese (3). A utilização do composto inicial p-hidróxi-benzoato de metila torna-se necessário principalmente quando a alquilação é feita com mais de seis átomos de carbonos, pois diminui a chance de possível ataque do grupo alcóxi frente ao grupo carboxílico.



Onde:



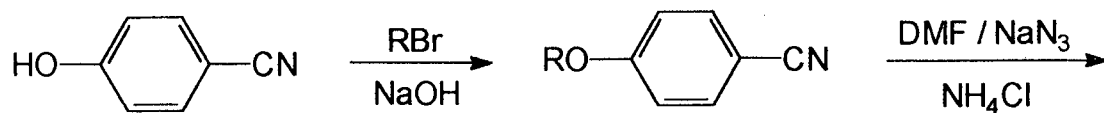
n = 5 a 10

ESQUEMA 3

Os diversos métodos sintéticos utilizam tipos diferentes de solventes apróticos como meio reacional, sendo os solventes dimetilformamida e benzeno os mais bem sucedidos experimentalmente para esta reação de alquilação, obtendo-se rendimento de aproximadamente 56%. Todos os compostos foram purificados através de sucessivas recristalizações. A identificação dos compostos foi feita através de microscópio óptico de luz polarizada, onde foi conferida as temperaturas de transição obtidas, com as descritas em literatura dos cristais líquidos.

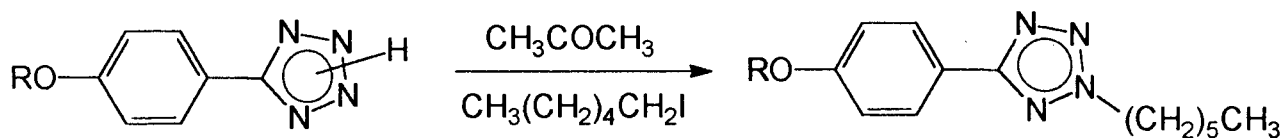
2.2 ROTA SINTETICA I

Depois de um breve relato sobre a preparação de alguns compostos precursores do anel 1,3,4-oxadiazol, comentaremos a rota sintética utilizada nas preparações dos derivados de 1,3,4-oxadiazóis, representada no esquema 4.



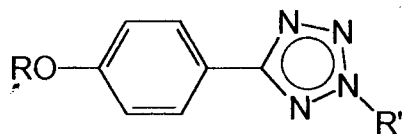
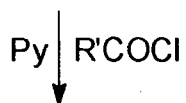
9

10



11

12



13

	R	R'	R''	
a)	$n-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$n = 5 \text{ até } 10$	Ph-	
b)	$n-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$n = 5 \text{ até } 10$	p-BrPh-	
c)	$n-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$n = 5 \text{ até } 10$	p-NCPh-	
d)	$n-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$n = 5 \text{ até } 10$	p-O ₂ NPh-	
e)	$n-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$n = 5 \text{ até } 10$	p-R''OPh-	$n-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ ($n = 7 \text{ e } 10$)
f)	$n-\text{C}_{10}\text{H}_{21}-$		$n-\text{C}_7\text{H}_{15}-$	

ESQUEMA 4

2.2.3 - Síntese dos Compostos p-n-Alcoxibenzonitrila (10)

A primeira etapa da rota sintética (Esquema 4), mostra inicialmente a preparação do composto inicial de partida p-n-alcoxibenzonitrila (10) a partir dos compostos brometo de n-alquila e p-hidroxibenzonitrila em meio alcalino.

Observou-se que a utilização de ciclohexanona como solvente ao invés de benzeno e dimetilformamida, traz vantagens no que diz respeito a maior rendimento do produto final. Os compostos p-n-decilóxi e nonilóxi benzonitrila são sólidos de baixos pontos de fusão. Entretanto, podem ser purificados sem maiores dificuldades através de destilação à vacuo como os demais p-n-alcóxi benzonitrilas preparados. Os rendimentos finais dos compostos encontram-se na parte experimental do trabalho (Tabela 3).

2.2.3 - Síntese dos Compostos 5-(p-n-AlcóxiFenil)tetrazol (11)

Seguindo o esquema de síntese 4, observa-se a preparação dos compostos derivados de tetrazol substituído na posição 5 a partir do composto p-n-alcóxi benzonitrila (10). Os derivados de 5 substituído tetrazol são utilizados na síntese de 1,3,4-oxadiazol substituído nas posições 2 e 5 do anel.

A preparação de tetrazóis aromáticos(11) a partir de p-n-alcoxibenzonitrila (10) e azidas inorgânica não produzem maiores dificuldades quanto a obtenção final do produto. Contudo, a reação

produz o inconveniente durante o período de refluxo, onde observa-se a sublimação da azida de amônia continuamente durante o processo de reação. A purificação dos compostos após o período reacional é simples, basta simplesmente derramar o composto depois de esfriado num recipiente com a mesma quantidade de água levemente acidificada, após deixar repousar o composto por algum tempo, filtra-se e recristaliza-se em seguida. O rendimento geral médio dos compostos encontra-se na parte experimental, (Tabela 5).

A reação de formação de tetrazóis com substituição alifática na posição 5 do anel, exige a preparação do composto alquil ciano a partir dos reagentes brometo de alquila e cianeto de sódio em meio aquoso ou em dimetilformamida. Ao contrário das obtenções de aril tetrazóis que produziu bons resultados, a obtenção de alquil tetrazóis não produziu bons resultados. Várias tentativas foram realizadas com o objetivo de obter o composto porém nenhuma obteve resultados prático.

2.2.4 - Síntese do Composto 2-Hexil 5-(p-n-Decilóxi)tetrazol (12)

O esquema de síntese 4 desenvolvido mostra após a preparação dos tetrazóis (11), duas possíveis reações frente ao anel do 5-substituído tetrazol. A primeira possibilidade está na reação do anel substituído com haletos de alquila, mais especificamente iodeto e brometo de n-hexila. Não há rompimento do mesomerismo

existente no anel aromático tetrazol, pois são realizadas alquilações nas posições 1 e 2 resultando em compostos isômeros. Entretanto, há possibilidades de ocorrer reação de alquilação quase única nas posições 1 ou 2 do anel. Efeitos eletrônicos e impedimento estérico influem diretamente nas posições onde deve ocorrer alquilações no substrato.

A identificação do composto por intermédio de infra vermelho e ressonância magnética nuclear de próton não podem determinar com exatidão a posição da cadeia alquílica no anel tetrazol. A exata posição de onde está localizada a cadeia alquílica, somente será determinada através de ressonância magnética nuclear de ^{15}N . Por outro lado, os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H mostram a existência de um composto único de ponto de fusão único, devendo apresentar a cadeia alquílica na posição 2 do anel, pois o grupo alcoxiaril impede por efeitos estéricos o ataque do grupo alcóxi na posição 1 do anel aromático tetrazol.

2.2.5 - Sínteses dos Compostos 2,5-Dissubstituído 1,3,4-Oxadiazol(13)

O seguimento da rota sintética (Esquema 4) mostra a segunda reação dos tetrazóis com dos cloretos de ácidos, formando os compostos derivados de 1,3,4-oxadiazóis(13). Contudo, neste caso é verificado a abertura do anel tetrazol e a formação do interme-

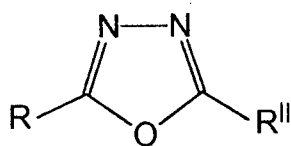
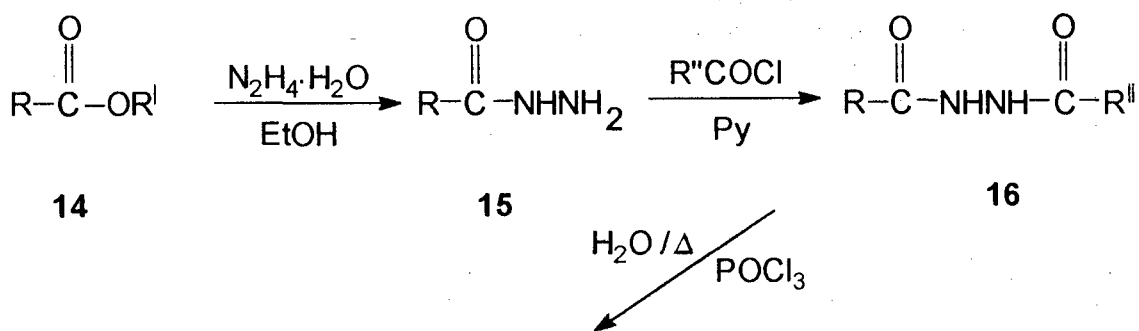
diário carbomida. A reação não depende de um período muito longo de aquecimento (30 minutos), porém a temperatura de ebulição deve permanecer constante durante o tempo de formação dos compostos. Isto significa que o processo sintético desenvolvido ocorre fundamentalmente através do processo de termólise do anel tetrazol, com liberação imediata de gás nitrogênio do meio reacional. O melhor meio de verificar o avanço da reação, é justamente observar o despreendimento ocorrido de gás nitrogênio por intermédio da colocação de um sistema coletor de gás adaptado ao sistema de reação.

O solvente piridina utilizado como meio reacional, possui temperatura de ebulição suficientemente alta para reagir os compostos iniciais. A purificação dos compostos esta condicionada a pequenas dificuldades em determinar os solventes adequados em suas recristalizações. Os rendimento e caracterização dos compostos encontram-se na parte experimental (Tabela 7).

2.3 - ROTA SINTÉTICA II

As dificuldades encontradas na síntese de tetrazóis com substituição alifática na posição 5 do anel, tornou necessário a utilização de um outro método sintético, esquema de síntese 5, entre os vários existentes com o objetivo de preparar os compostos derivados de 1,3,4-oxadiazol de cadeia alifática terminal. O método está baseado na preparação do composto intermediário

N,N'-diacilhidrazina, sendo possível através deste método, obter variedades de compostos derivados de oxadiazol.



13

Onde:

R	R	R
g) p-BrPh	Me	C ₉ H ₁₉
h) C ₁₀ H ₂₁	Et	p-CNPh

ESQUEMA 5

A utilização do método trouxe dificuldades no sentido de determinar o melhor procedimento sintético com o objetivo de obter os produtos finais de reação. Entretanto, as maiores dificuldades foram encontradas quando tentamos obter melhores rendimentos e purificações dos compostos intermediários e finais preparados.

2.3.1 - Síntese dos Compostos Derivados de Hidrazina

A rota sintética II, (Esquema 5), mostra o segundo método utilizado nas preparações dos compostos finais derivados de 1,3,4-oxadiazol. A rota sintética inicialmente ilustra a preparação de hidrazidas(15) por intermédio de derivados de ésteres alifático e hidrazina hidratada. A purificação dos compostos foi efetuada através de recristalizações sucessivas em etanol ou etanol diluído em água, resultando em um produto puro e cristalino. O rendimento obtido do produto é de aproximadamente 80% do teórico

A identificação da molécula foi possível através de espectro infra vermelho, onde as principais bandas características apresentam sinais em $3350-3290\text{cm}^{-1}$ referentes aos estiramentos dos grupos NH_2 da amina primária e secundária, estiramentos também referentes a cadeia alifática alquílica em $2985-2850\text{cm}^{-1}$, principalmente a banda característica da carbonila em 1750cm^{-1} .

2.3.2 - Sínteses dos Compostos Intermediários N,N'-Diacilhidrazinas (16)

Após a formação das hidrazidas(15), o esquema de síntese 5 apresentado anteriormente mostra a preparação do intermediário N,N'-diacilhidrazina(16) a partir das correspondentes hidrazidas e cloretos de ácidos. Diversos procedimentos foram pesquisados na

literatura²¹ com o objetivo de sintetizar o composto intermediário N,N'- diacilhidrazina, porém o procedimento que apresentou melhores condições de reação foi exatamente aquele onde os reagentes eram aquecidos à temperatura de 80°C durante o período de 1 hora, sendo colocado um leve excesso de hidrazida. Após o resfriamento, o composto foi precipitado em solução aquosa e recristalizado para o uso numa próxima etapa. Verificou-se através de pontos de fusão diferentes a presença de dois compostos, que foram separados através de misturas entre os solventes benzeno e etanol. Entretanto os compostos não foram totalmente purificados para a etapa final de reação, onde a correspondente ciclização ocorreu em presença de POCl_3 , resultando na formação de compostos derivados de 1,3,4-oxadiazol.

2.4 - ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

2.4.1 - Introdução

As séries homólogas sintetizadas foram analisadas espectroscopicamente por intermédio de infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e algumas com ^{13}C .

2.5 - ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DAS SÉRIE HOMÓLOGA 2-(p-BROMOFENIL)-5-(p-n-ALCÓXIFENIL)-1,3,4-OXADIAZOL (13b)

A primeira série homóloga analisada espectroscopicamente

compreende os compostos sintetizados 2-(bromofenil) 5-(p-n-alcóxi-fenil)-1,3,4-oxadiazol(13b), onde a variação do número de carbonos da cadeia alifática, é a única distinção existente entre os compostos da série.

2.5.1 - Análise de Infra Vermelho

O espectro de infra vermelho mostra a banda da absorção da deformação axial C-H simétrica e assimétrica em 2960, 2870, 2920, e 2850 cm^{-1} referente ao grupo metílico e grupos metilênicos, deformação axial -C=C- em 1600 cm^{-1} do anel benzênico; deformação axial da ligação C=N do anel oxadiazol em 1620, 1570 cm^{-1} , a presença de bandas de absorção em 1020 à 1060 cm^{-1} correspondentes ao grupo $\text{-OCH}_2\text{-}$ da cadeia alifática e a ligação -CO- do anel oxadiazol e a deformação angular assimétrica do grupo $\text{-CH}_2\text{-}$ em 720 cm^{-1} , representados na figura (2).

2.5.2 - Análise de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

O espectro de ressonância magnética de ^1H do composto 2-(p-bromofenil)-5-(p-n-decilóxi-fenil)-1,3,4-oxadiazol (13b), representado na figura (3) apresenta um conjunto de sinais diferentes na região de 0,85 à 8,01 ppm. Na região de campo baixo entre 8.01 e 7.01ppm, observa-se os dois sistemas aromáticos do tipo AA'XX' como quatro dupletos, centrado a 8.01(d, J = 8.7Hz, 2H);

7,99(d, J= 8.7Hz, 2H); 7.77(d, J = 7.0Hz, 2H) e 7.01(d, J = 6.9Hz, 2H). A região de 0,86ppm (t, J = 6,3 Hz, 3H) corresponde ao sinal do grupo $-CH_3$. Centrado em 1,81ppm (quint, J = 7,1Hz, 2H) existem cinco sinais referentes aos hidrogênios grupo $-\underline{CH}_2-CH_2-O-$, acoplados à dois metilênicos. Finalmente em 4,01ppm (t, J = 6,5 Hz, 2H) encontra-se o sinal do grupo $-OCH_2-$.

2.5.3 - Análise de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C referente ao composto 2-(p-bromofenil) 5-(p-n-decilóxifenil)-1,3,4 oxadiazol(13b), representado na figura (4) mostra 18 sinais na região de 13.96 à 164.48ppm. Entre 164.48 e 114.75ppm encontra-se 10 sinais correspondentes aos carbonos do tipo sp^2 , dos quais oito são carbonos benzênicos e dois do anel oxadiazol encontrados em: 164.48; 163.05; 161.88; 132.12; 128.42; 127.91; 125.88; 122.78; 115.83 e 114.75ppm, um sinal em 68.08ppm atribuído ao carbono metilênico ligado ao átomo de oxigênio, $-C-CH_2-O-$ Sete sinais na região de 31.73 e 22.52ppm que correspondem aos oito carbonos alifáticos, onde dois núcleos de carbonos são acidentalmente equivalente em 13.96 ppm um sinal atribuído ao grupo metila $-CH_3$.

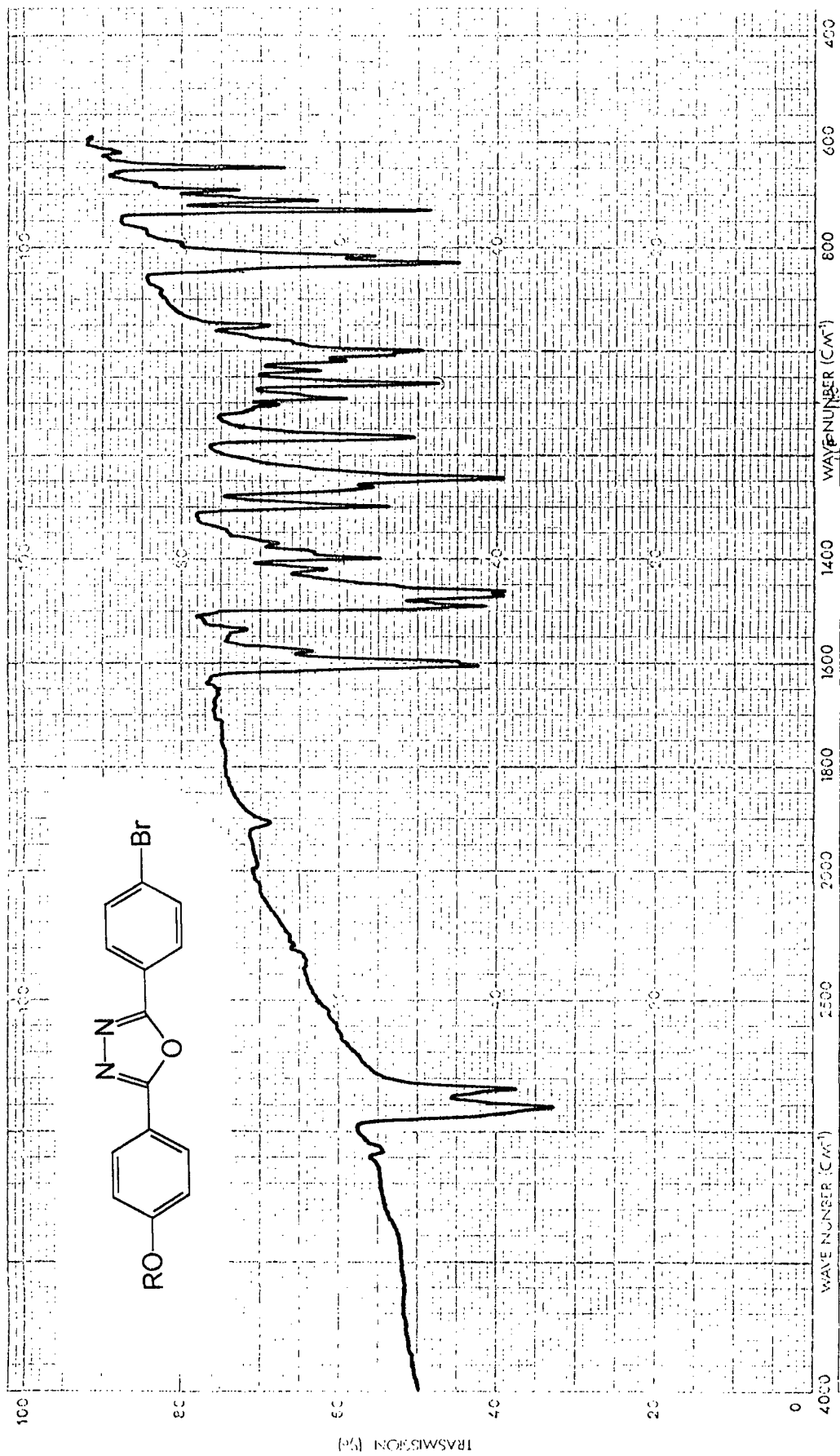


Fig. 2 Espectro de I.V. (KBr) do composto 2-(p-bromofenil)

5-(p-n-deciloxfenil)-1,3,4-oxadiazol, (13b).

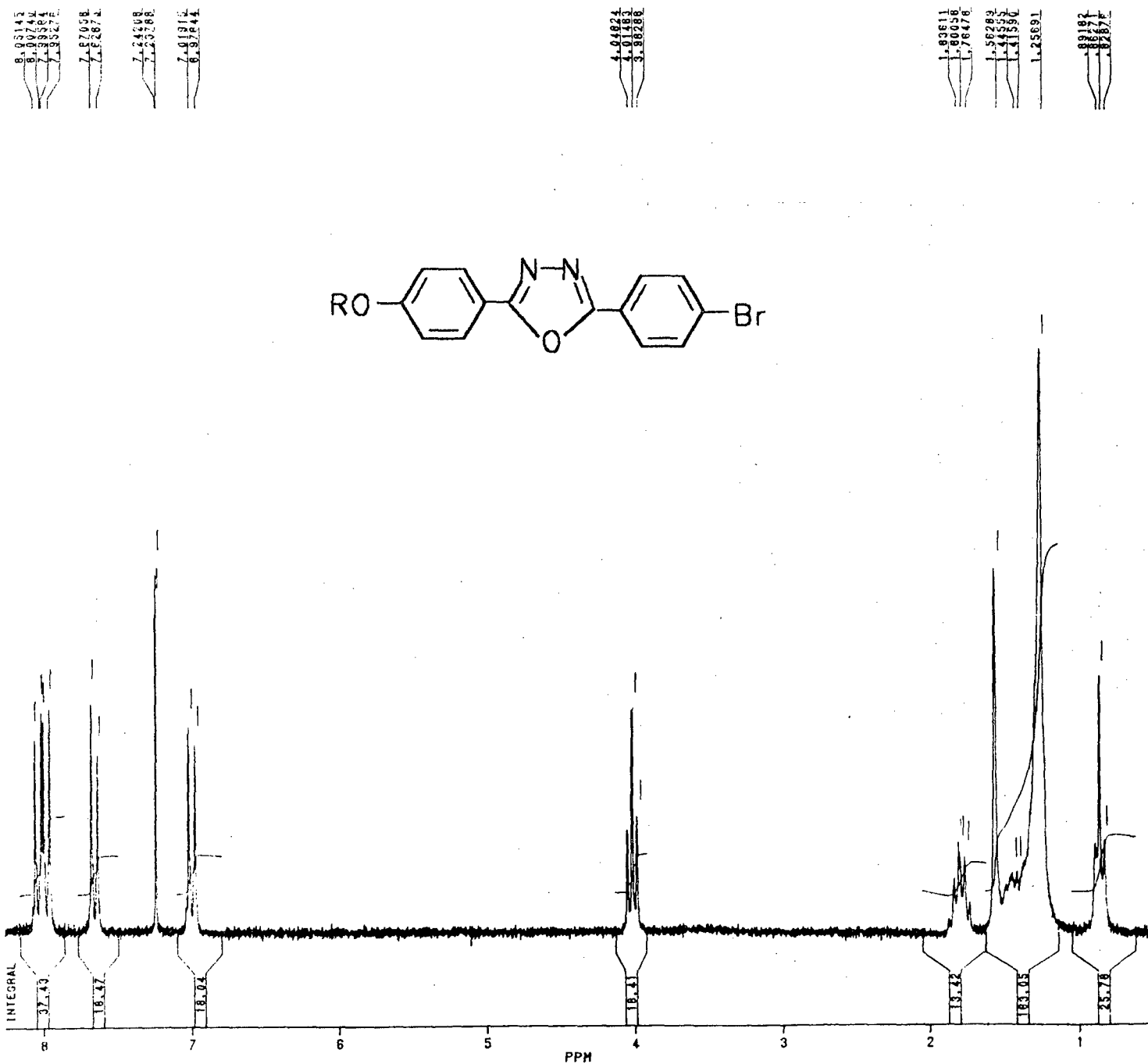


Fig. 3 Espectro de RMN ¹H, sol.CDCl₃, do composto 2-(p-bromofenil) 5-(p-n-deciloxyfenil)-1,3,4-oxadiazol, (13b).

166.177
166.167
166.157
166.147

132.120
128.118
127.116
126.114
125.112
115.830
114.752

77.881
77.865
77.849
88.086

31.720
30.718
29.716
28.714
27.712
26.710
25.708
24.706
13.964

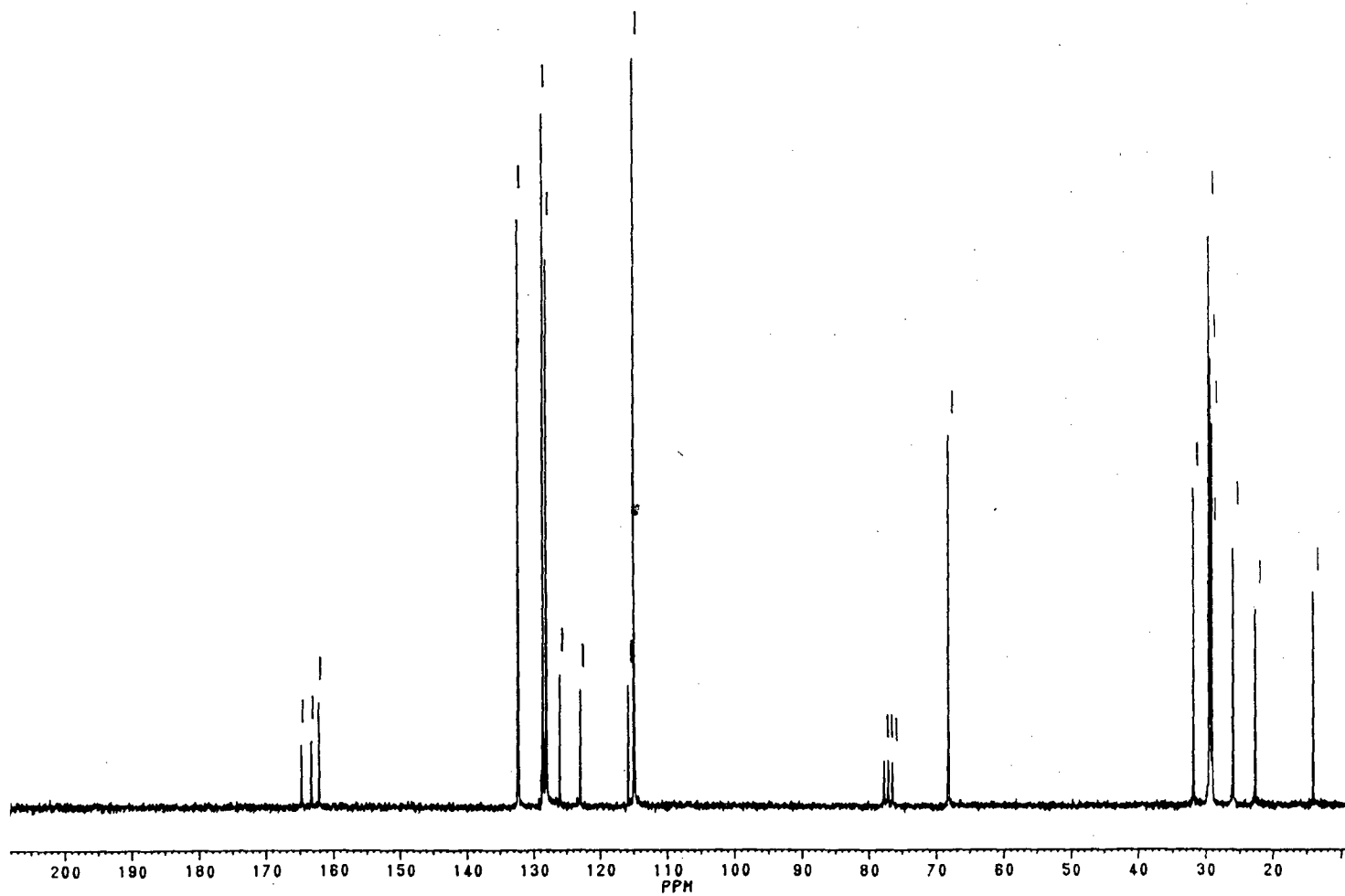
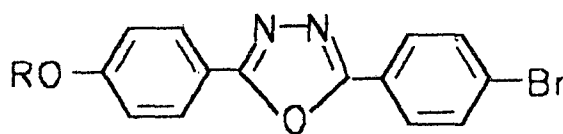


Fig. 4 Espectro de RMN ^{13}C , solv. CDCl_3 , do composto 2-(p-bromofenil) 5-(p-n-deciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol, (13b).

2.6 - ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DA SÉRIE HOMÓLOGA 2-(p-CIANOFENIL) 5-(p-n-DECILÓXIFENOL)-1,3,4-OXADIAZOL (13c)

2.6.1 - Análise de Infra Vermelho

A figura (5), mostra o espectro de infravermelho do composto 2-(p-cianofenil) 5-(p-n-decilóxifenil)-1,2,3-oxadiazol, (13b). Inicialmente o espectro mostra a banda de absorção da deformação axial -C-H simétrica e assimétrica referente ao grupo metílico -CH₃ na região de 2960cm⁻¹, deformação axial -C-H dos grupos metilênicos -CH₂- aparecem na região de 2850cm⁻¹, o grupo ciano apresenta banda de absorção de deformação axial característico na região de 2205 cm⁻¹, sinais dos sistemas benzênicos surgem na região de 1600cm⁻¹, a região de 1570cm⁻¹ mostra a banda característica da ligação -C=N pertencente ao anel oxadiazol. Finalmente outras bandas observadas correspondem a banda de absorção da ligação -C-O- do anel oxadiazol e banda de absorção da ligação -C-O- da cadeia alifática em 1010 à 1030cm⁻¹, em 835cm⁻¹ banda característica de 1,4-dissubstituição e em 720cm⁻¹ deformação angular C-H do grupo (-CH₂)_n.

2.6.2 - Análise de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

O espectro de ressonância magnética nuclear de ¹H do composto 2-(p-cianofenil)-5-(p-n-decilóxi)-1,3,4-oxadiazol repre-

sentado na figura (6), mostra um conjunto de sinais diferentes entre as regiões de 0,86 à 8,22ppm. Inicialmente o espectro mostra um tripleto centrado em 0,86(t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 3H) campo alto decorrente da presença do grupo $-\text{CH}_3$ na cadeia alifática; na região de 1,25ppm mostra um sinal intenso e largo atribuído aos grupos metilênicos da cadeia alifática, (m,16H); um quinteto que corresponde aos prótons do grupos $-\text{CH}_2-$ acoplado aos dois grupos metilênicos vizinhos da cadeia alifática, (quint, $J = 7,0\text{Hz}$, 2H); na região de 4,02ppm (t, $J = 6,5\text{Hz}$, 2H) aparece o tripleto referente ao grupo $-\text{OCH}_2-$ da cadeia alifática.

A região de campo baixo, correspondendo a faixa de 7,00 à 8,22ppm observa-se quatro dupletes que correspondem aos hidrogênios dos dois sistemas aromáticos benzênicos do tipo AA'XX'; em 7,00ppm (d, $J = 6,9\text{Hz}$, 2H) e 8,02ppm (d, $J = 7,0\text{Hz}$, 2H) correspondem a um dos sistemas AA'XX'. O outro sistema aromático observa-se na região de 7,80ppm (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 2H) e 8,22 ppm (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 2H).

2.6.3 - Análise de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do composto 2-(p-cianofenil)-5-(p-n-decilóxfenil)-1,3,4-oxadiazol (13b) representado na figura (7), mostra um conjunto de 21 sinais diferentes entre as regiões de 13.91 à 165.02ppm. Entre as regiões de 22.47 à 31.66ppm encontra-se 7 sinais correspondentes aos

átomos de carbonos metilênicos $-\text{CH}_2-$ pertencentes a cadeia alifática, onde dois núcleos são acidentalmente equivalentes, o grupo $-\text{OCH}_2-$ encontra-se em campo mais baixo 68.11ppm, decorrente da desblindagem ocasionada pelo átomo de oxigênio. Entre as regiões de 114.59 à 165.02ppm encontramos 10 sinais correspondentes aos átomos de carbonos do tipo sp^2 , dos quais 7 sinais correspondem aos átomos de carbonos aromáticos, onde dois núcleos devem ser acidentalmente equivalentes, três sinais atribuídos aos dois átomos de carbonos do anel oxadiazol e um átomo de carbono do grupo ciano.

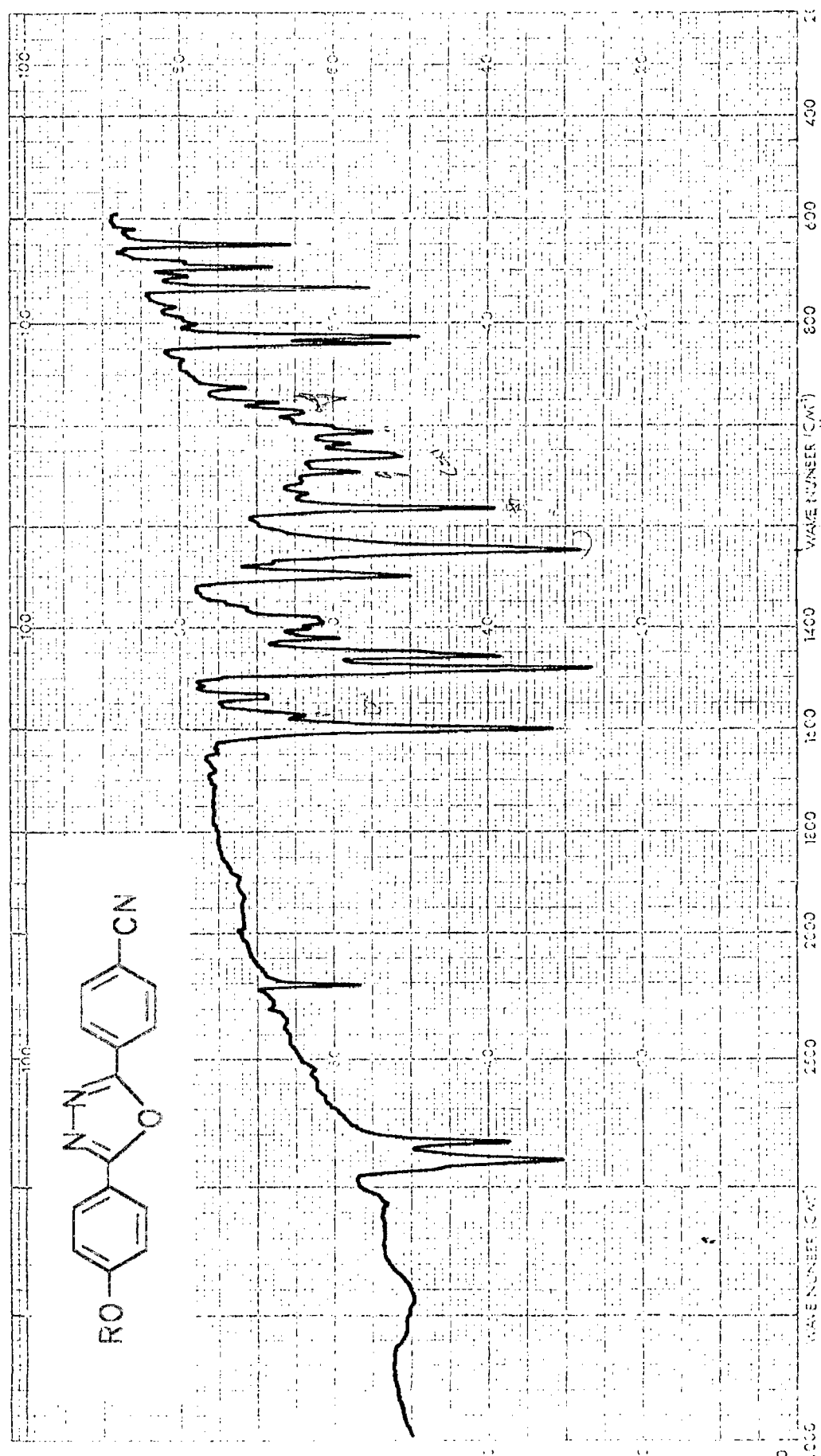


Fig. 5 Espectro de I.V. (KBr) do composto 2-(p-cianofenil)

5-(p-n-deciloxyfenil)-1,3,4-oxadiazol, (13c).

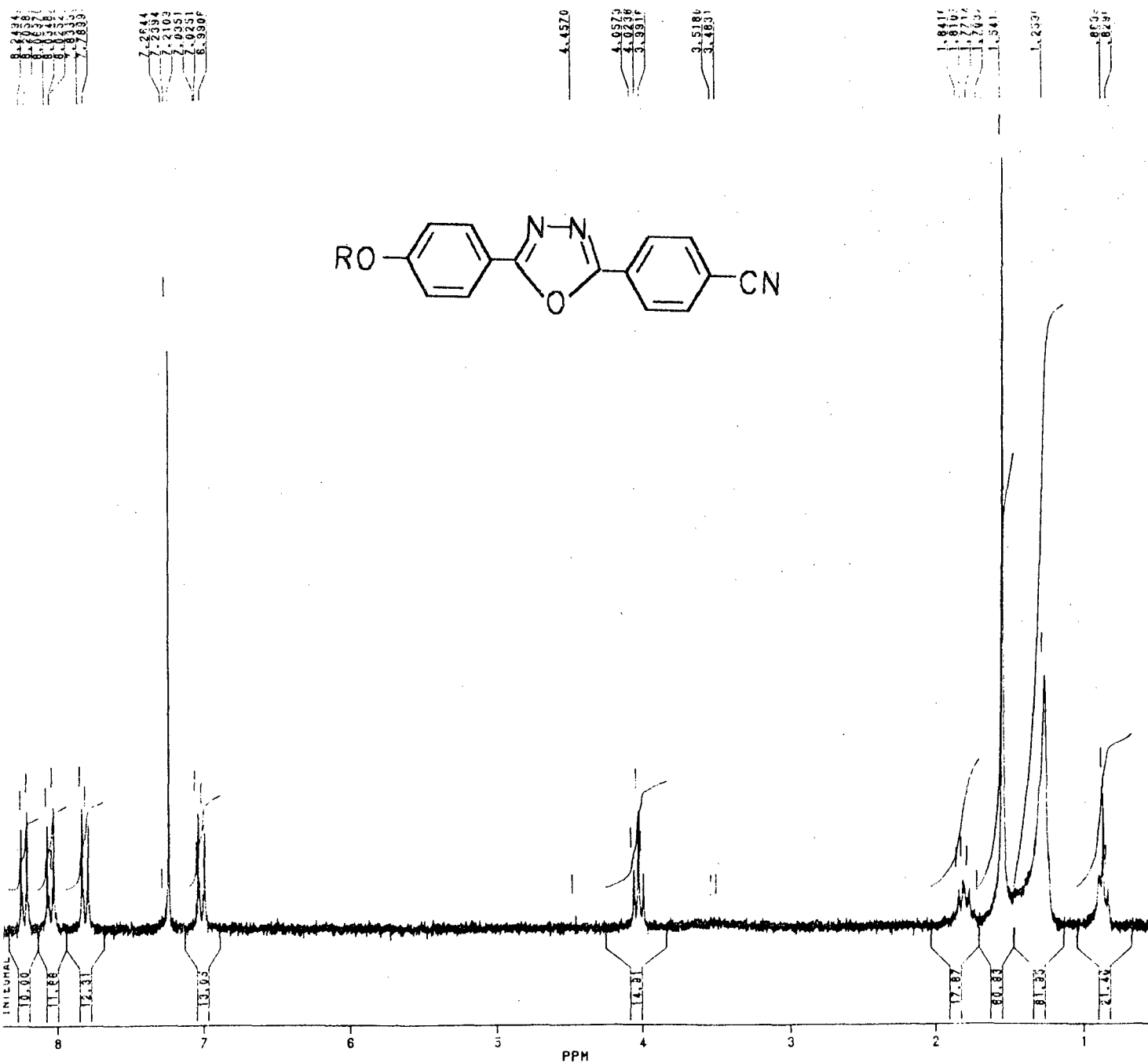


Fig. 6 Espectro de RMN ¹H, solv.CDCl₃, do composto 2-(p-ciano fenil) 5-(p-n-deciloxyfenil)-1,3,4-oxadiazol,(13c).

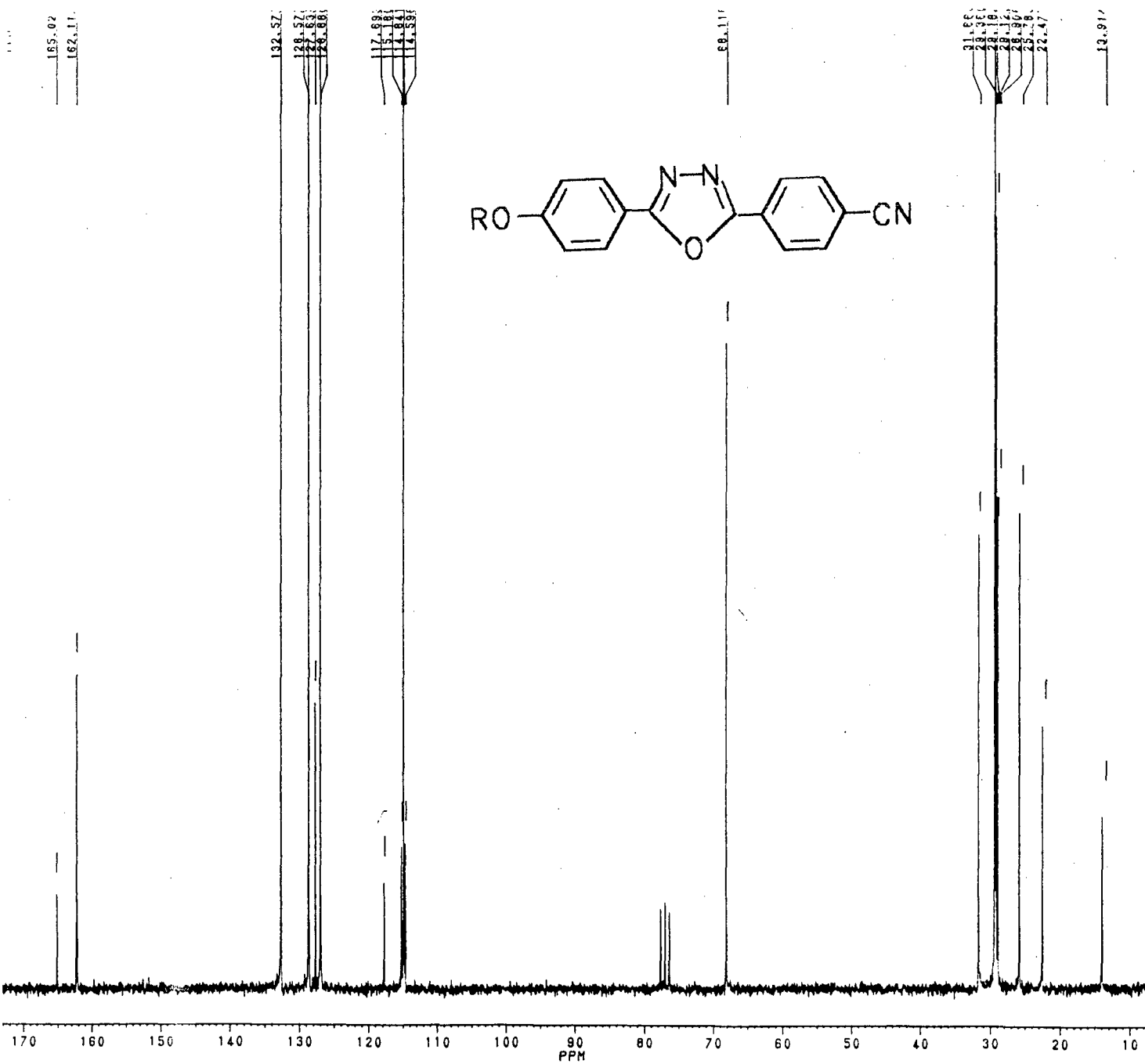


Fig. 7 Espectro de RMN ^{13}C , solv. CDCl_3 , do composto 2-(p-cianofenil) 5-(p-n-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol, (13c).

2.7 - ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DO COMPOSTO 2-n-HEXIL-5-(p-n-DECILOXIFENIL)TETRAZOL (12)

A análise espectroscópica de infra vermelho revela os principais grupos funcionais presentes na molécula 2-hexil 5-(p-n-deciloifenil) tetrazol. O espectro de ressonância magnética nuclear de H e C mostra os números de átomos de hidrogénios e carbonos quimicamente diferentes na molécula. Entretanto, a posição exata da cadeia alquílica não possível é determinar utilizando esses métodos espectroscópicos. Contudo, haveria necessidade da utilização de ressonância magnética nuclear de ^{15}N , onde é possível determinar através deste método a exata posição da cadeia alquílica.

2.7.1 - Análise de Infra Vermelho

A análise espectroscópica do composto por intermédio de infra vermelho, figura (8), mostra banda de absorção de deformação

axial -C-H na região de 2900 cm^{-1} referente ao grupo metila $-\text{CH}_3$, a região de 2820 cm^{-1} mostra a banda absorção de deformação axial -C-H dos grupos metilénicos $-\text{CH}_2$, sistemas aromáticos mostram banda de absorção da deformação axial $-\text{C}=\text{C}-$ na região de 1610 cm^{-1} , a região de 1530 cm^{-1} mostra a banda de absorção da ligação imino

do anel tetrazol.

2.7.2 - Análise de Ressonância Magnética Nuclear ^1H

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H representado na figura (9), mostra uma variedade de sinais localizados entre as regiões de 0,85 à 8,06ppm. Iniciando a análise do composto pela região de campo alto, verificamos um triplete centrado em 0,86 ppm (t, J = 7,0Hz, 6H) triplete dos prótons dos grupos terminais $-\text{CH}_3$ das duas cadeias alifáticas. Na região de 4,99ppm (t, J = 6,5Hz, 2H) observamos o triplete para os prótons metilênicos da ligação OCH_2 , em campo baixo na região de 4,59ppm (t, J = 7,0Hz, 2H), observamos o triplete do grupo $-\text{N}-\text{CH}_2-$, as regiões de 6,99ppm (d, J = 8,7Hz, 2H) e 8,03ppm (d, J = 8,7Hz, 2H) encontramos dupletes semelhantes a quartetos correspondentes aos hidrogênios do sistema AA'XX' do anel benzênico.

2.7.3 - Análise de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C representado na figura (10), mostra 21 sinais nas regiões compreendidas de 13.89 à 164.92ppm. Entre as regiões de 114.72 à 164.92ppm existem 5 sinais que correspondem aos carbonos do tipo sp^2 , 114.72; 119.93; 128.20; 160.75; 164.92. Em 68.07ppm está localizado o sinal do carbono metilênico $-\text{OCH}_2$; 53.03ppm

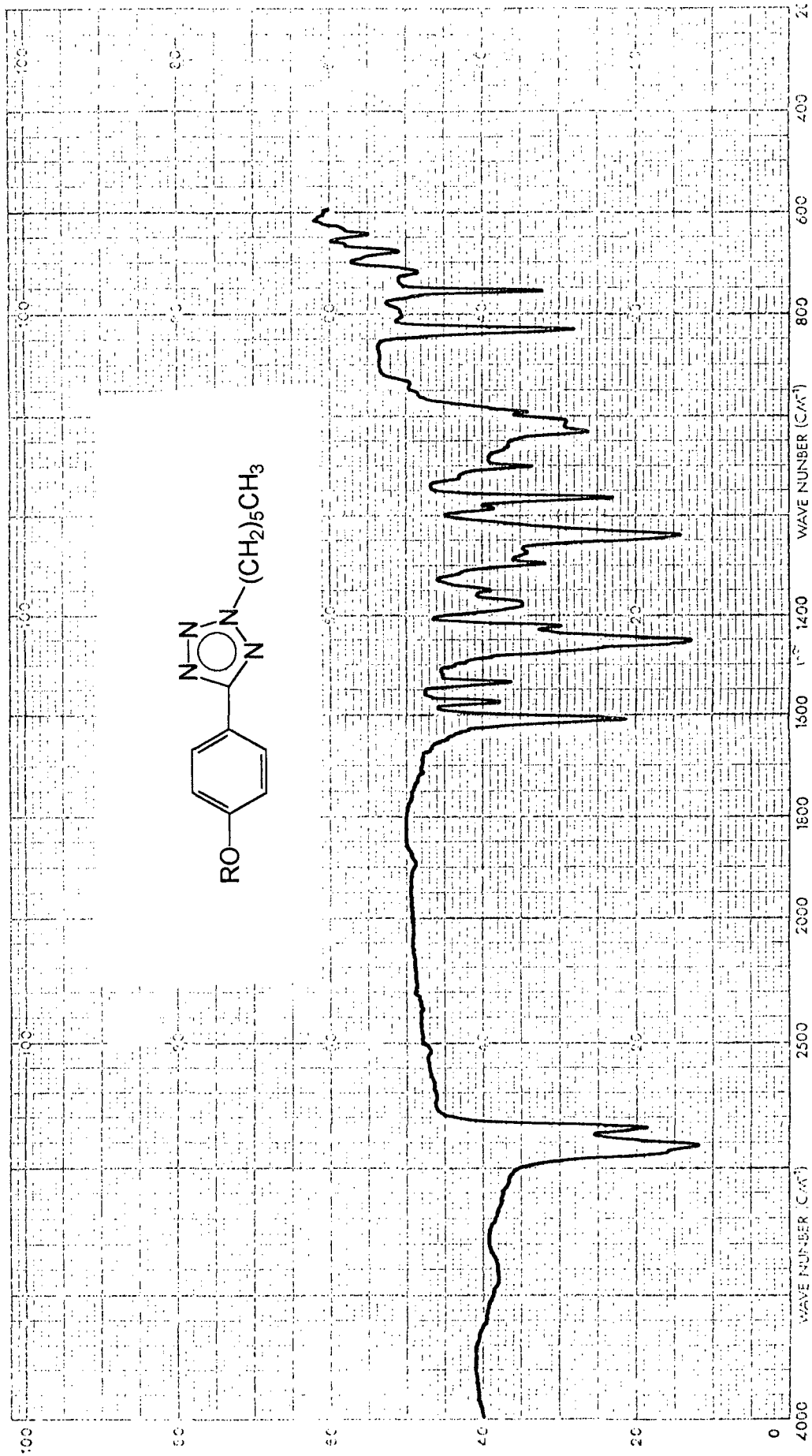


Fig. 8 Espectro de I.V. (KBr) do composto 2-n-hexil 5-(p-n-deciloifenil)tetrazol, (12).

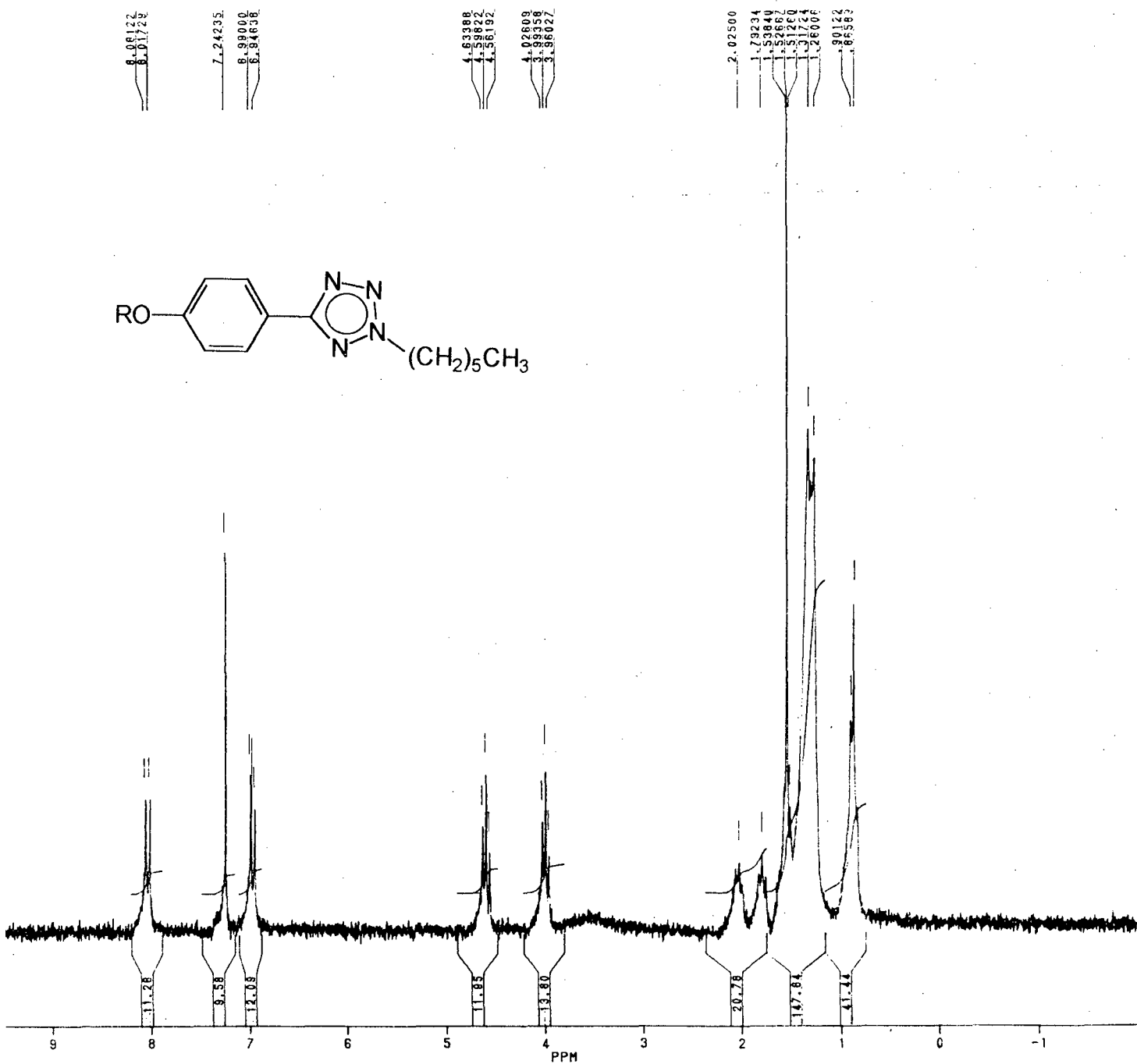


Fig. 9 Espectro de RMN de ^1H , solv. CDCl_3 , do composto 2-n-hexil 5-(p-n-deciloxyfenil)tetrazol, (12).

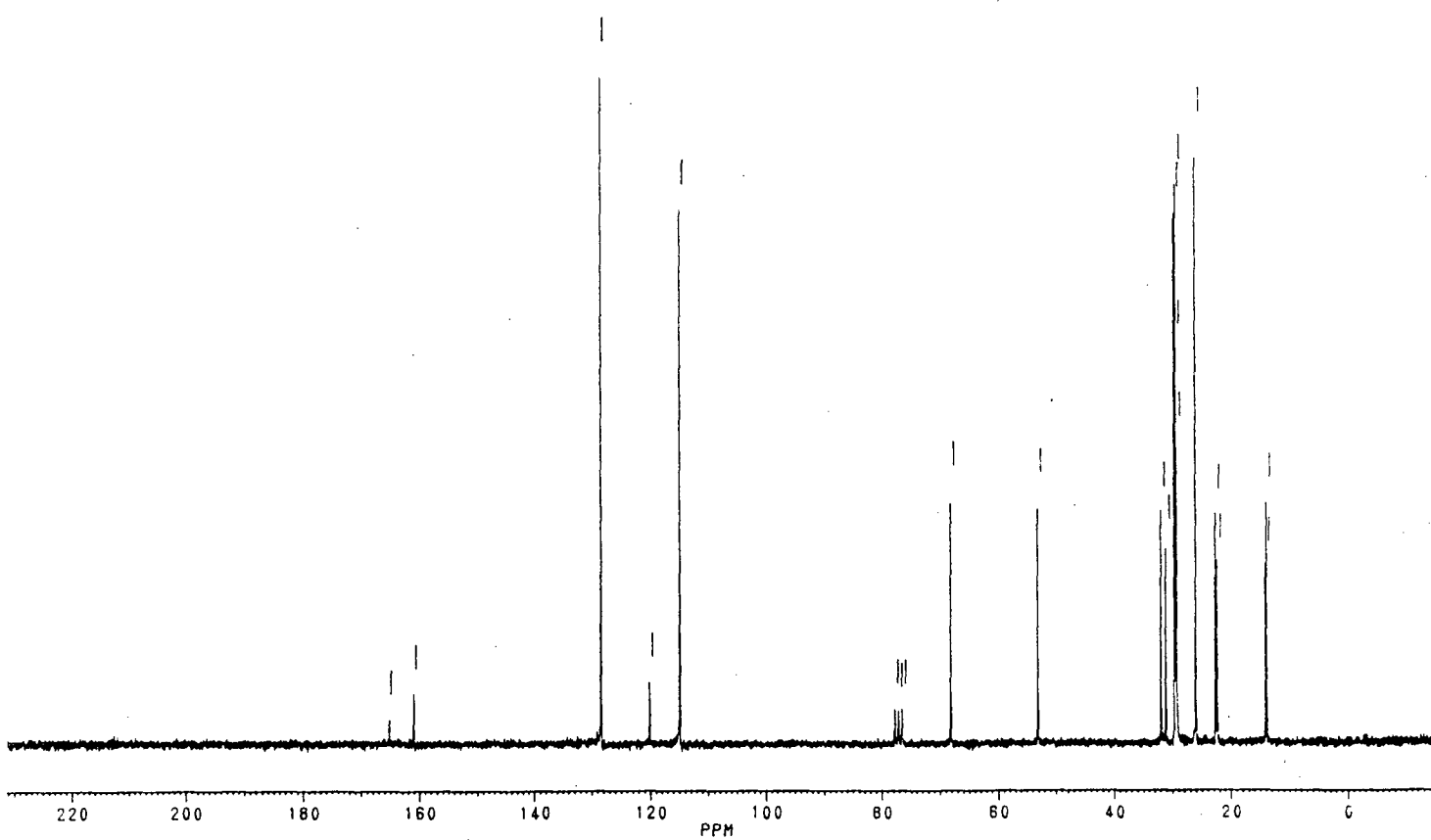
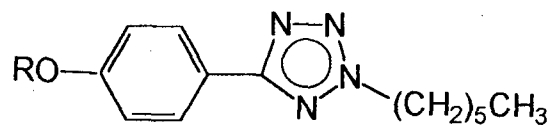
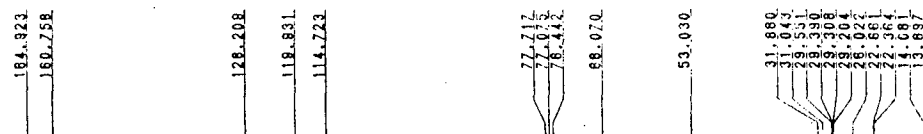


Fig. 10 Espectro de RMN ^{13}C , solv. CDCl_3 , do composto 2-n-hexil 5-(p-n-deciloxyfenil)tetrazol, (12).

$-\text{CH}_2\text{N}-$. As regiões de 13.89 e 14.08ppm encontram-se os carbonos dos grupos terminais $-\text{CH}_3$ da cadeia alifática. A região compreendida entre 22.36 à 31.88ppm existem 9 sinais que correspondem à 11 átomos de carbonos do tipo sp^3 ($-\text{CH}_2-$) da cadeia alifática, onde quatro núcleos são acidentalmente equivalentes.

2.8 - ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DA SÉRIE HOMÓLOGA 2-(p-DECILÓXIFENIL) 5-(p-n-DECILÓXIFENIL)-1,3,4-OXADIAZOL (13e)

O composto 2-(p-n-decilóxifenil)-5-(p-n-decilóxifenil)-1,3,4-oxadiazol (13e) é simétrico, possuindo dois núcleos benzênicos e duas cadeias alifáticas quimicamente equivalentes. O espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H apresenta um conjunto de sinais com uma razão de integração 2:2:2:2:16:3, que corresponde a metade do número de prótons presentes na molécula.

2.8.1 - Análise no Infra Vermelho

Espectro de infra vermelho representado na figura (11), mostra a banda de absorção da deformação axial $-\text{C}-\text{H}$ simétrico e assimétrico na região de 2900 cm^{-1} correspondentes aos hidrogênios do grupo $-\text{CH}_3$, deformação axial $-\text{C}-\text{H}$ dos grupos metilênicos $-\text{CH}_2$ em 2820 cm^{-1} , deformação axial $-\text{C}=\text{C}-$ em e 1600 cm^{-1} correspondentes aos sistemas aromáticos, na região de 1570 cm^{-1} banda de atribuída a absorção da ligação imino do anel oxadiazol

-C=N- , na região 1010 cm^{-1} a presença de bandas de absorção da ligação -OCH_2 da cadeia alifática e da ligação -CO- do anel oxadiazol.

2.8.2 - Análise de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

A análise do espectro de ressonância magnética de ^1H do composto 2-(p-n-decilóxifenil)-5-(p-n-decilóxifenil)-1,3,4-oxadiazol, mostra na região compreendida entre 0,87 a 8,02ppm um conjunto de sinais diferentes. Observando a região de campo alto encontramos um sinal centrado em 0,87 ppm (t, J = 6,3 Hz, 6H) mostrando um triplete correspondente a 6 hidrogênios dos grupos -CH_3 da cadeia alifática. Centrado em 1,77ppm (quint., J = 6,8Hz, 4H) mostra o quinteto decorrente do acoplamento com os prótons metilênicos da ligação $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$. A região de 4,00ppm (t, J = 6,7Hz, 4H), mostra um triplete referente ao acoplamento dos prótons metilênicos, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ da cadeia alifática, na região de campo baixo encontram-se dois dupletes correspondentes aos 8 prótons dois sistemas aromáticos equivalentes em 7,00ppm (d, J = 9,0Hz, 4H) e 8,02ppm (d, J = 9,0 Hz, 4H). Representado na figura (12).

2.8.3 - Análise de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

A simetria do composto 2-(p-n-deciloxifenil)-5-(p-n-deciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol, torna-se mais evidente quando anali-

sa-se o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , representado na figura (13).

As regiões que correspondem ao conjunto de sinais entre 14.08 à 164.05ppm, mostram um total de 13 sinais correspondentes aos 34 carbonos existentes na molécula. A região de 14.08ppm campo alto, mostra o sinal do carbono sp^3 , que corresponde ao grupo metila; entre as regiões de 22.64 e 31.85ppm existem 7 sinais referentes aos carbonos dos grupos metilênicos da cadeia alifática, sendo dois núcleos de carbonos acidentalmente equivalentes. Em 68.21ppm encontra-se o átomo de carbono do grupo metilênico $-\text{CH}_2\text{O}-$. As regiões de 114.87 e 164.05ppm encontra-se os sinais de carbonos sp^2 referentes aos sistemas aromáticos benzênicos e do anel oxadiazol.

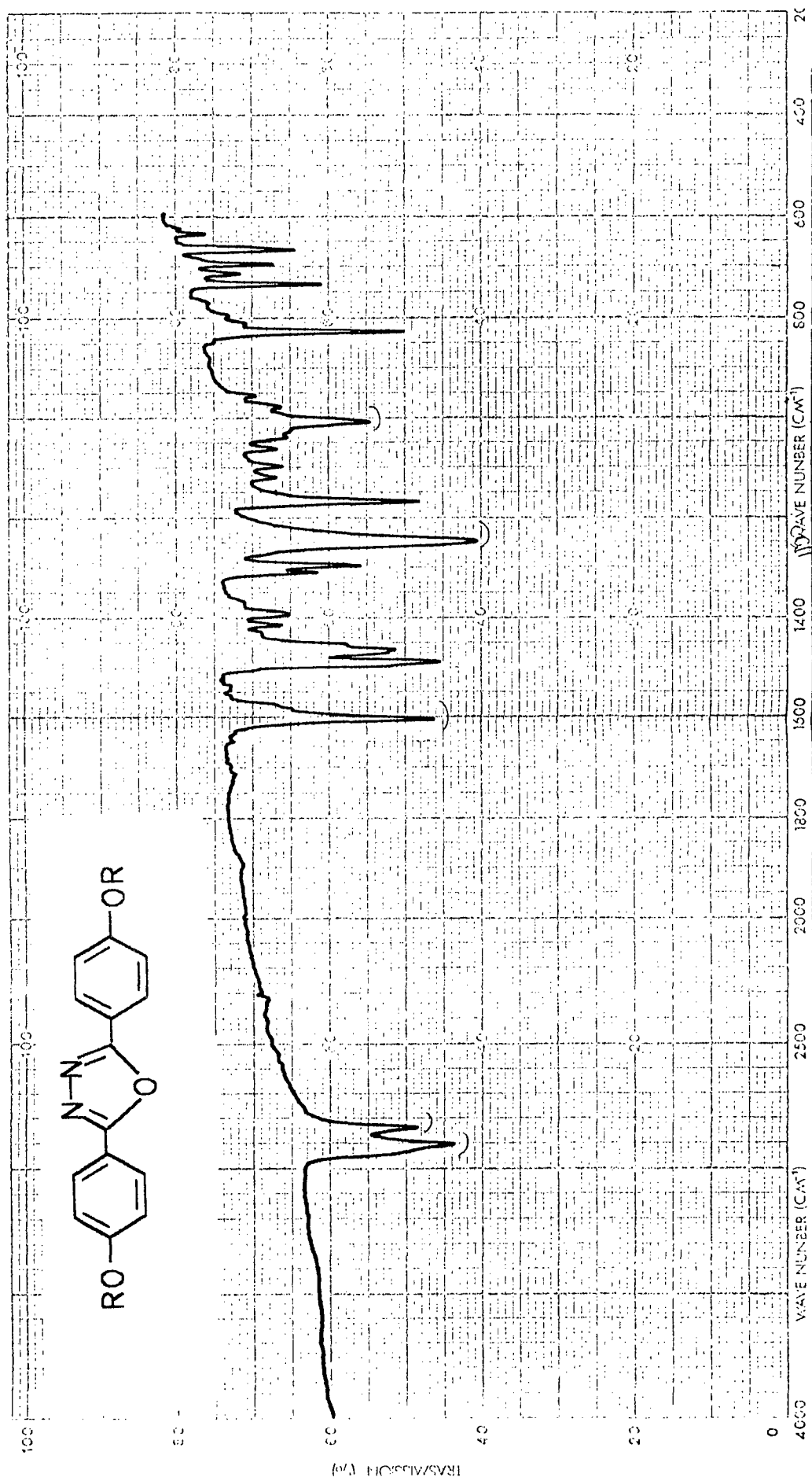


Fig. 11 Espectro de I.V. (KBr) do composto 2-(p-n-deciloxyfe-
nil) 5-(p-n-deciloxyfenil)-1,3,4-oxadiazol, (13e).

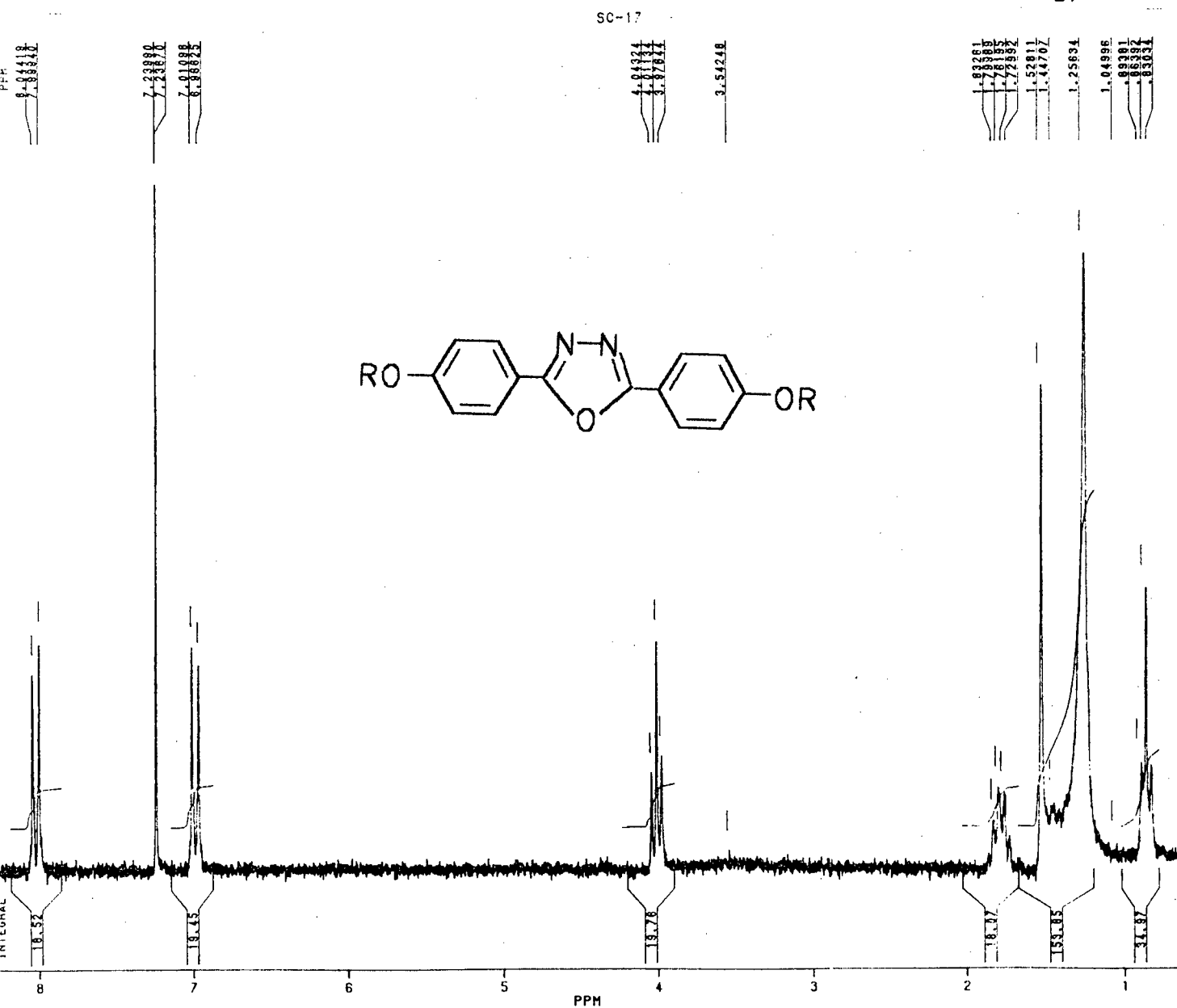


Fig. 12 Espectro de RMN de ^1H , solv. CDCl_3 , do composto 2-(p-n deciloxifenil) 5-(p-n-deciloxyfenil)-1,3,4-oxadiazol, (13e).

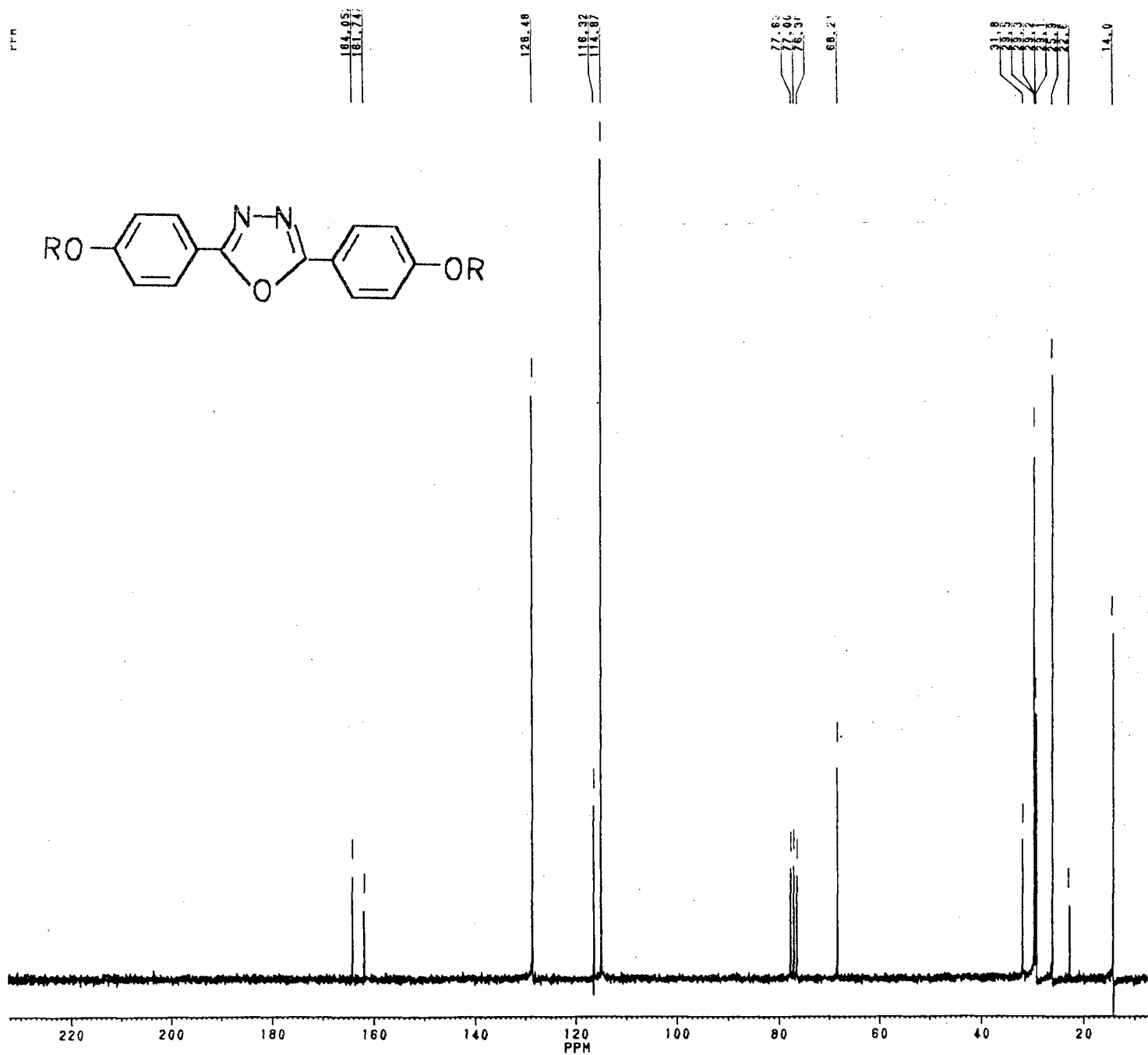


Fig. 13 Espectro de RMN de ^{13}C , solv. CDCl_3 , do composto 2-(p-n-deciloxyfenil)-1,3,4-oxadiazol, (13e).

2.9 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DAS PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS

2.9.1 - Microscopia Óptica

As temperaturas de transição para todos os compostos preparados, foram determinadas através de observações ópticas utilizando um microscópio de luz polarizada que possui acoplado um forno de estágio quente.

2.9.2 - Análise das Propriedades Mesomórficas da Série 2-(p-Bromofenil) 5-(p-n-Alcoxifenil)-1,3,4-Oxadiazol (13b)

A Tabela (1), mostra os dados de temperaturas de transição para a série 2-(p-bromofenil) 5-(p-n-alcoxifenil)-1,3,4-oxadiazol. Esta série homóloga foi que apresentou maior faixa de mesofase esmética em média $\Delta t = 14,5$ C. A mesofase foi caracterizada como esmética A, sendo possível observar uma textura focal cônica ou homeotrópica. A textura homeotrópica observada em luz convergente mostra uma cruz uniaxial positiva centrada.

Os pontos de fusão diminuem gradualmente a medida que aumenta a cadeia alifática. A partir do homólogo $n = 8$, observa-se comportamento mesomórfico. A formação e estabilidade de uma mesofase é complexa e depende de vários fatores que conjugam com os distúrbios térmicos das moléculas em determinadas faixas de tempe-

raturas, juntamente com as forças de interações moleculares, que são funções de fatores estruturais e eletrônicos.

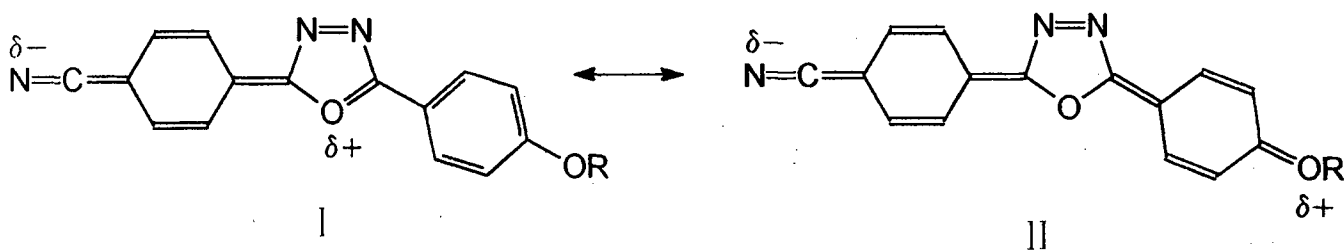
Esta série revela uma dependência no comportamento mesogênico com o comprimento da cadeia alifática. O aumento do número de carbonos na cadeia alifática aumenta a linearidade da molécula. O vetor momento dipolar transversal do anel oxadiazol, não é alterado pela presença do grupo terminal bromo, já que este não conjuga fortemente com restante da molécula. Portanto, prevalece vetor transversal, responsável pelas interações intermoleculares atrativas na formação e estabilidade das mesofases.

2.9.3 - Análise das Propriedades Mesomórficas da Série Homóloga 2-(p-Cianofenil) 5-(p-n-Alcoxifenil)-1,3,4-Oxadiazol(13c)

A Tabela (1), encontra-se as temperaturas de transição da série homóloga 2-(p-cianofenil)-5-(p-n-alcóxifenil)-1,3,4-oxadiazóis(13c). Nesta série somente os homólogos $n = 9$ e $n = 10$ apresentam mesofases esmélicas caracterizadas como S_A pelas observações de suas texturas focal-cônicas. No resfriamento da fase isotrópica observa-se a presença de bastonetes, seguido das texturas focal-cônicas.

A perda parcial do comportamento mesomórfico da 2-(p-cianofenil) 5-(p-n-alcoxifenil)-1,3,4-oxadiazol(13c), em relação a série 2-(p-bromofenil) 5-(p-n-alcóxifenil)-1,3,4-oxadiazol (13b) deve-se basicamente a presença do grupo terminal ciano, que inter-

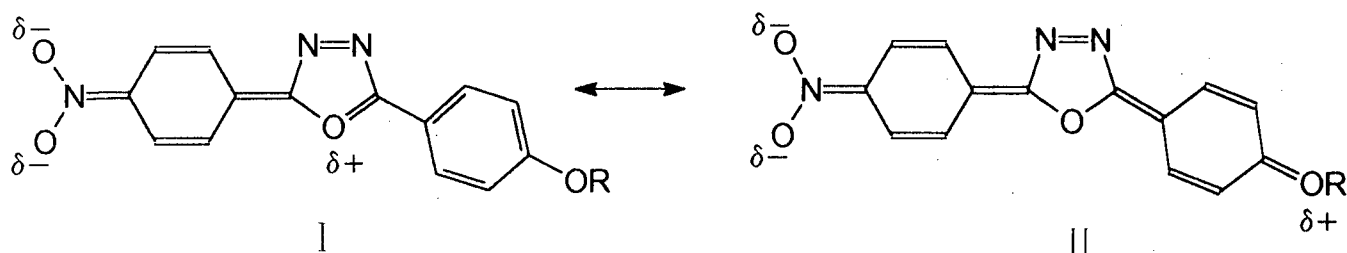
fere na forças de atrações transversal e na polarização do anel oxadiazol, responsável em parte pela formação da mesofase esmética. O grupo polar ciano é sacador de elétrons, isto facilita sua conjugação com os demais grupos aromáticos em duas formas ressonâtes (I) e (II). De tal forma que aumenta-se a polarização na direção do grupo ciano, diminuindo as interações laterais entre as moléculas. Uma consequência desta possibilidade é a diminuição da estabilidade da fase esmética.



2.9.4 - Análise das Propriedades Mesomórficas da Série Homóloga 2-(p-Nitrofenil) 5-(p-n-Alcóxifenil)-1,3,4-Oxadiazóis (13d)

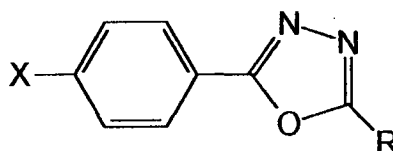
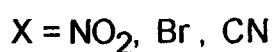
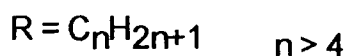
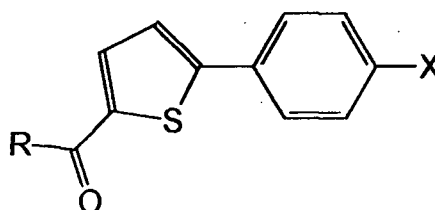
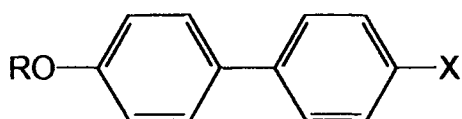
Os compostos 2-(p-nitrofenil)-5-(p-n-alcóxifenil)-1,3,4-oxadiazol(13d) não exibem nenhum tipo de mesofase durante o período de aquecimento. Esse comportamento pode ser explicado de duas maneiras usuais, isto é, os efeitos estruturais e eletrônicos estão interferindo diretamente no comportamento mesomórfico da molécula.

O grupo terminal nitro também é um substituinte que retira elétrons do anel oxadiazol, diminuindo acentuadamente a polarização do anel oxadiazol, devido a sua conjugação. Esta conjugação existente entre o grupo nitro e o restante da molécula, (I e II) faz com que as interações existentes entre as moléculas simplesmente diminuam ao máximo, inibindo o comportamento mesomórfico que poderia existir nos compostos.



2.9.5 - Análise das Propriedades Mesomórficas da Série Homóloga
2-(p-n-Alcoxifenil) 5-(p-n-Alcoxifenil)-1,3,4-Oxadiazol (13e).

Os compostos desta série, 2-(p-n-alcoxifenil)-5-(p-n-alcoxifenil)-1,3,4-oxadiazol(13e), não apresentaram propriedades mesogênicas, isto pode ser explicado comparando os seguintes compostos mesomórficos descritos na literatura^{22,23}, mostrados nas estruturas a seguir:



Nos derivados de bifenilas os substituintes ligados aos anéis são colineares, esta condição é a mais favorável para formação de mesofases²⁴. A dissustituição nas posições 2 e 5 do anel tiofeno produz um desvio da linearidade de aproximadamente 32 graus, porém ainda possuem um comportamento mesomórfico²². Entretanto, os derivados de 2,5-di-(p-n-alcoxifenil)-1,3,4-oxadiazol produzem um desvio da linearidade aproximadamente de 49 graus¹³. O desvio nos compostos derivados de oxadiazol é maior do que nos compostos que contém o anel tiofeno. A presença deste desvio nas moléculas que contém o anel oxadiazol como unidade mesogênica é responsável pela perda ou ausência do comportamento mesomórfico.

Os derivados 2,5-di-(p-n-alcoxifenil)-1,3,4-oxadiazol, (13e) também apresentam um isômerismo conformacional de geometria desfavorável à formação de cristais líquidos. A dissustituição nas posições 2 e 5 do anel oxadiazol produz uma curvatura na molécula. Neste caso o aumento da cadeia alifática inibe a formação de mesofases, devido a forte tendência de aumentar a curvatura nos isômeros conformacionais.

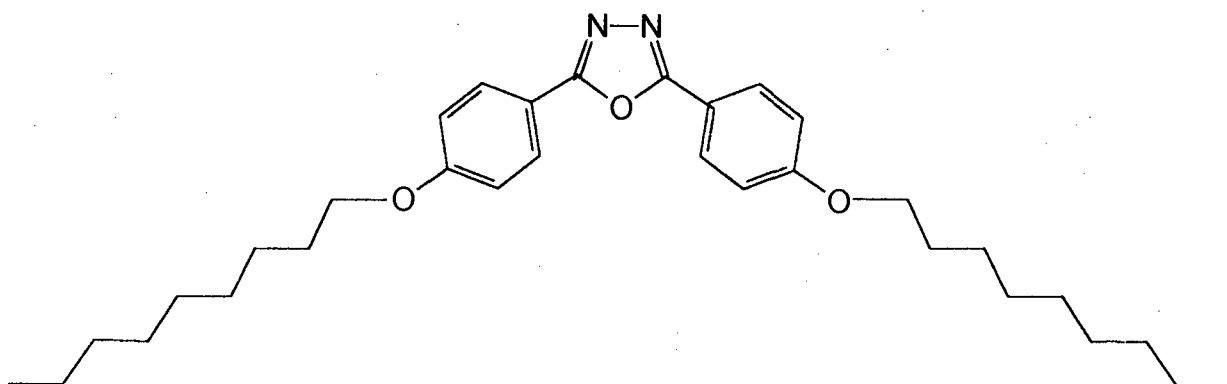


TABELA 1 Temperaturas de Transição de Fase (°C) da Série 2-(p-X-Fenil)-5-(p-n-Alcóxifenil)-1,3,4-Oxadiazol

X	n	K ₁	K ₂	K ₃	Sa	I
Br	10	• 66,5	--	• 104,0	• 116,5	•
Br	9	--	--	• 107,0	• 118,6	•
Br	8	--	--	• 109,5	• 113,5	•
CN	10	• 82,7	--	• 128,1	• 130,0	•
CN	9	• 71,6	• 88,0	• 128,6	• (124,5)	•

K₁ e K₂ = Temperatura de Transição Cristal-Cristal

K₃ = Temperatura de Fusão

Sa = Temperatura de Transição Esmética-A

() = Temperatura Esmética-A monotrópica

2.10 - ANÁLISE TÉRMICA

2.10.1 - Introdução

As medidas de entalpias de transições dos compostos com propriedades mesogênicas foram determinadas utilizando um aparelho denominado calorímetro diferencial de varredura (D.S.C.), e os valores encontram-se na tabela (2).

O uso de aparelho D.S.C. também facilitou a determinação dos valores de transição cristal-cristal (K K), e valores das temperaturas de fusão com maior precisão dos compostos sintetizados. Os valores das entalpias de fusão podem ser alterados em decorrência de erro de reprodução da linha base do pico do gráfico e na determinação dos valores de áreas por planímetro. O erro de leitura aumenta com a diminuição dos valores de entalpia de fusão encontrados.

O valor de entalpia ΔH foi encontrado utilizando seguinte equação:

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

Onde:

K = Constante de Calibração do Aparelho em $1/\text{cm}^2$

A = Area do pico em cm^2

R = Sensibilidade, medida em $\text{mcal} \cdot \text{cm}/\text{s}$

m = Massa da amostra em mg

v = Velocidade do papel em cm/s

Para determinar a constante K é necessário a utilização do elemento químico índio, com massa e entalpia já previamente conhecidas.

Durante o período de aquecimento da amostra observa-se pequenas transições que não podem ser observadas em microscópio óptico de luz polarizada.

2.10.2 - Análise Térmica do Composto 2-(p-Bromofenil) 5-(p-n-Deciloxifenil)-1,3,4-Oxadiazol

O gráfico representado na figura (14), mostra a análise térmica do composto 2-(p-bromofenil) 5-(p-n-decilóxifenil)-1,3,4-oxadiazol, onde o aquecimento da amostra revela o aparecimento da transição cristal-cristal, antes de atingir o ponto de fusão do composto. O primeiro pico de maior intensidade evidencia a energia necessária para mudança de fase do composto, seguido da linha base reta que indica a faixa de temperatura em que ocorre a transição mesomórfica, terminando no pico de transição esmético-isotrópico de menor intensidade, já que o arranjo estrutural é menor nesta fase de transição. Os valores determinados de entalpia de transição são diretamente proporcionais ao grau de ordenamento das moléculas na fase líquida cristalina. Os valores das entalpias de transição determinados para esses compostos são compatíveis com os valores observados em mesofases esméticas.

TABELA 2 Entalpias de Transições de fase (cal/g) da Série 2-(p-X-Fenil) 5-(p-n-Alcóxifenil)1,3,4-Oxadiazol.

X	n	m	K ₁	K ₂	K ₃	Sa	I
Br	10	2,64	--	--	• 14,30	• 3,37	•
		4,50	--	--	• 13,70	• 3,50	•
Br	9	2,70	--	--	• 23,50	• 3,50	•
		4,89	--	--	• 22,70	• 3,42	•
Br	8	3,42	--	--	• 13,20	• 3,05	•
		6,04	--	--	• 15,04	• 3,30	•
CN	10	2,33	--	--	• 16,70	• 2,30	•
		4,48	• 9,30	--	• 18,50	• 2,09	•
CN	9	2,10	• 11,50	--	• 21,50	• 4,10	•
		5,57	• 11,40	--	• 21,10	• 3,80	•

K₁ = Entalpia de Transição Cristal-Cristal

K₃ = Entalpia de Fusão

Sa = Entalpia de Transição Esmético-A-Isotrópico

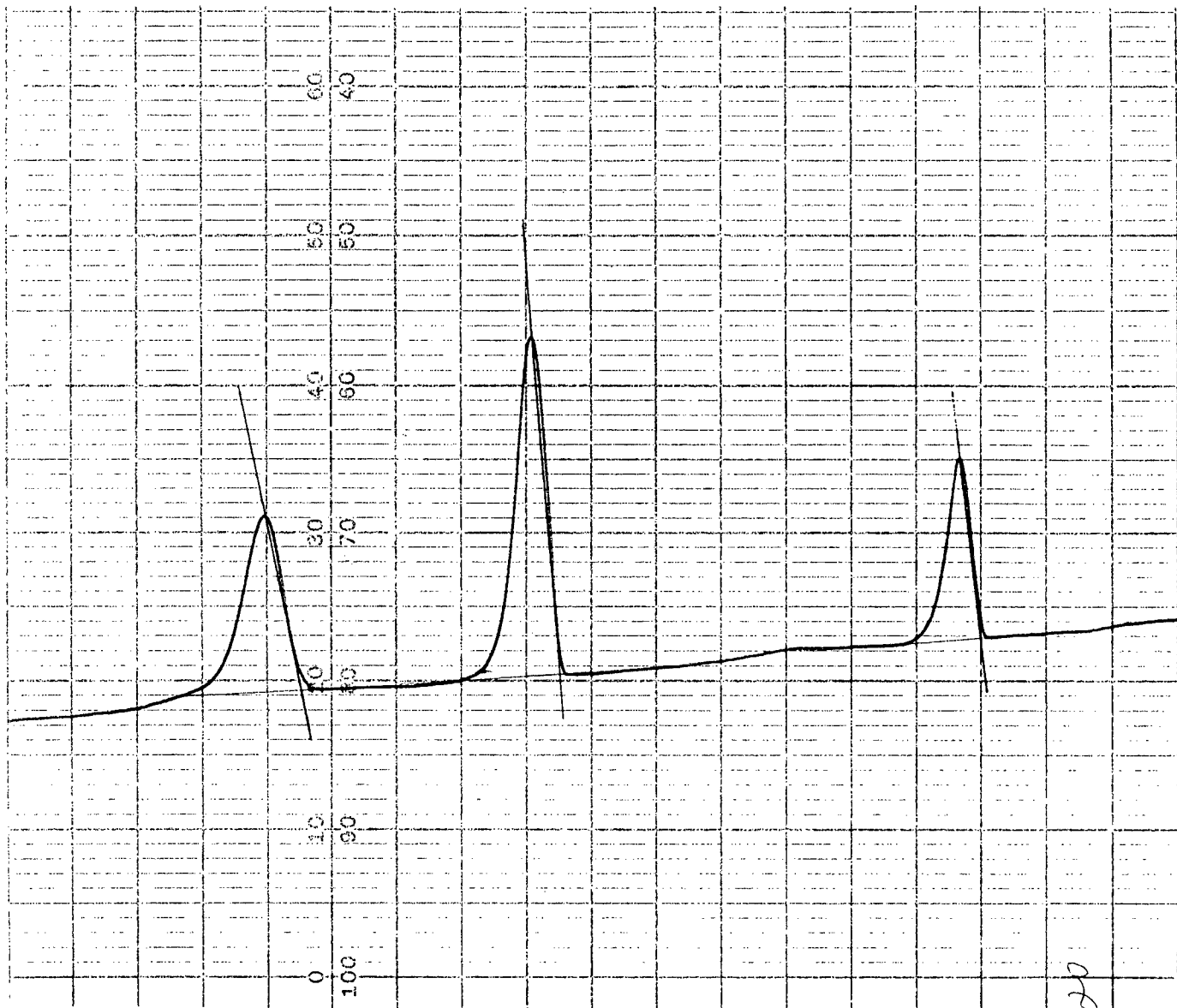


Figura 14. Termograma para o composto 2-(p-bromofenil) 5-(p-n-decilóxifenil)-1,3,4-oxadiazol, no aquecimento.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Aparelhagem e Reagentes

Os reagentes disponíveis em laboratório usados nas reações químicas eram todos de alto grau de pureza procedentes das marcas Merck, Aldrich, Reagem entre outras.

Os compostos foram identificados através de espectro de infra vermelho, aparelho de marca Perkins-Elmer modelo 781. Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C foram realizados em sua maioria em centros de pesquisas de outras universidades, utilizando um aparelho de marca Varian de 200MHz. Mais tarde a universidade federal de Santa Catarina adquiriu um aparelho de ressonância magnética nuclear de próton com frequência de 60MHz marca Varian, onde foram feitos os demais espectros.

Os pontos de fusão, temperaturas de transição e texturas de mesofases foram observadas e determinados com auxílio de microscópio óptico de luz polarizada marca Leitz Ortoluz, que possui acoplado uma máquina fotográfica e forno de estágio quente marca Metler FP-5.

As medidas de entalpia de transição foram determinadas através do instrumento denominado calorímetro diferencial de varredura marca Perkin-Elmer DSC-2, utilizando nitrogênio como gás

inerte, e o elemento índio como padrão de temperatura.

3.2 - SÍNTESES DE REAGENTES

3.2.1 - Síntese de p-Alcóxibenzonitrila (10) Método (1a)

Em um balão de fundo redondo de 125 ml mistura-se 0,25 moles de p-hidroxibenzonitrila com 0,27 moles de brometo de alquila e 0,25 moles de K_2CO_3 em 80 ml de ciclohexanona. A mistura é refluxada durante 22 horas. Após o resfriamento filtra-se a solução, em seguida remove-se o solvente no rotaevaporador. O composto é solubilizado em benzeno, lavando-se com água até pH neutro. A fase orgânica seca-se com Na_2SO_4 anidro, concentra-se novamente. Destila-se o composto sob pressão reduzida para obter-se o produto desejado.

TABELA 3 Propriedades Físicas do p-n-Alcoxibenzonitrila(10)

n	p.e.(°C) / p (mm Hg)	Rend.%	Método
5	130 0,6	69,5	1a
7	140 0,3	49,0	1a
8	152 0,7	60,7	1a
9	165 0,2	83,0	1a

Dados de Infra Vermelho do p-n-pentoxibenzonitrila.

ν_{max} (cm^{-1}), NaCl:

$\nu_{\text{C-H}}(\text{CH}_3)$: 2960-2870 $\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-)$: 2920-2850 $\nu_{\text{-CN}}$: 2210,
 $\nu_{\text{-C=C}}(\text{Arom})$: 1600 $\nu_{\text{-C-O-C}}(\text{ROAr})$: 1250 $\nu_{\text{C-H}}(\text{Ar-1,4 di})$: 835
 $\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2)_n$: 720.

3.2.2 - Síntese de p-n-Alcoxibenzoico (8) Método (2b)

Em um balão de fundo redondo com capacidade para 500 ml, colocou-se (0,60 moles de p-n-hidroxibenzoato de metila), (0,62 moles de brometo de alquila), (0,60 moles de NaOH) em 150 ml de benzeno e 150 ml de dimetilformamida). A mistura deixa-se reagir por um período de 6 horas sob refluxo). Em seguida filtra-se o composto e concentra-se no rotaevaporador para retirar todo benzeno e dimetilformamida, logo em seguida extrai-se com éter de petróleo em funil de separação, neutraliza-se com solução de NaHCO_3 a 10% e lava-se 3 vezes com água destilada. Finalmente a fase etérea seca-se com Na_2SO_4 anidro, concentra-se e purifica-se através de destilação ou recristalização.

/ Em um balão de fundo redondo com capacidade para 250 ml, coloca-se 0,119 moles de p-n-alcóxibenzoato de metila, 120 ml de etanol, 35,5 gr de KOH e 20 ml de água destilada. Aquece-se a mistura sob refluxo por um período de 3 horas. / Em seguida acidifica-se a solução com HCl conc., precipitando um sólido de cor branca. Filtra-se a solução e lava-se com água destilada. O produto é recristalizado em etanol.

TABELA 4 Propriedades Físicas do p-n-Alcoxibenzoico

n	K	Sc	N	I
5	• 124,1(124)	--	• 150(151)	•
10	• 97,6(97)	• 121.5(122)	• 143(142)	•

(...) = Dados da literatura²⁴

Dados de Infra Vermelho do p-n-pentoxibenzoico

ν_{\max} (cm⁻¹), KBr:

$\nu_{\text{OH}}(-\text{CO}_2\text{H})$: 3300-2540, $\nu_{\text{C-H}}(\text{CH}_3)$: 2960, $\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-)$: 2850,

$\nu_{\text{C=O}}(-\text{CO}_2\text{H})$: 1670, $\nu_{\text{-C=C-}}(\text{Arom.})$: 1600, $\nu_{\text{-C-O-C}}(\text{ROAr})$: 1250

$\nu_{\text{C-H}}(\text{Ar-1,4 di.})$: 835, $\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2)_n-$: 720

3.2.3 - Síntese de 2-(Alquil)-5-(p-n-Alcoxifenil)-Tetrazol (12)

Método (2c)

Em um balão de 125 ml equipado com condensador para refluxo, mistura-se 0,0125 moles de p-n-alcóxi 5-feniltetrazol com 0,013 moles de iodeto de alquila e 0,013 moles de K₂CO₃ em 40 ml de acetona anidra. A mistura é refluxada por 21 horas, após seu resfriamento filtra-se a solução e concentra-se no rotaevaporador. O composto é solubilizado em benzeno, lava-se com água suficiente até atingir pH neutro, a fase benzênica é seca em Na₂SO₄ anidro. Concentra-se novamente a solução e destila-se sob pressão reduzida ou recristaliza-se em etanol.

3.2.4. - Síntese de 5-(p-n-Alcóxifeniltetrazol) (11)

Método (3a)

Em um balão de 250 ml se solubilizam 0,15 moles de p-n-alcóxibenzonitrila, 39 gr (0,60moles) de azida sódica e 33 gr (0,6 moles) de NH_4Cl em 100 ml de dimetilformamida. A reação é refluxada por um período de 6 horas, resfria-se a temperatura ambiente e derrama-se sobre água e gelo precipitando um sólido de cor branca. O composto é separado da solução por filtração à vácuo. Recristaliza-se o composto numa mistura de água e álcool.

TABELA 5 Propriedades Físicas do 5-(n-Alcoxifenil)tetrazol

n	P.f.(°C)	Rend.%	Recrist.	Método
5	178	83,1	EtOH/H ₂ O	3a
10	155	69,0	EtOH/H ₂ O	3a

Dados de Infra Vermelho do 5-(p-n-pentoxifenil)tetrazol

ν_{max} (cm^{-1}), KBr:

$\nu_{\text{C-H}}$ (CH_3): 2960-2870, $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2-$): 2920-2850, $\nu_{\text{C=C}}$ (Arom.): 1600, $\nu_{\text{C-O-C}}$ (ROAr): 1250 $\nu_{\text{C-H}}$ (Ar-1,4 di): 850, $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$)_n: 720.

3.2.5 - Síntese de Hidrazinas a partir de Ésteres Alifáticos

n-Dezoil Hidrazina e p-Bromobenzoil Hidrazina

Método Geral

Em um balão de 125 ml equipado com condensador para refluxo é colocado 10 ml de hidrato de hidrazina (excesso), adiciona-se 0,032 moles de éster de metila ou etila gota a gota ou porções, aquecendo a mistura suavemente em refluxo por 15 minutos. Adiciona-se através do condensador etanol suficiente para produzir uma solução clara, refluxando por mais 2 ou 3 horas. Destila-se o álcool etílico e deixa-se esfriar, filtra-se os cristais de hidrazida ácida e recristaliza-se em etanol ou etanol diluído em água.

Propriedades Físicas do n-Dezoil Hidrazina

P.f. = 102°C; Rend. = 80%; Recrist. = EtOH/H₂O

Dados espectroscópicos do n-Dezoil Hidrazina

-I.V. $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹), KBr.

$\nu_{\text{N-H}}$ (NH₂): 3300-3280, $\nu_{\text{N-H}}$ (-NHR-): 3040, $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂-): 2920-2850, $\nu_{\text{C=O}}$ (CO): 1620, $\nu_{\text{-C=C-}}$ (Arom.): 1600, $\nu_{\text{C-N}}$: 1530, $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂)_n): 720.

Propriedades Físicas do p-Bromobenzoil Hidrazina.

P.f. = 163-166°C; Rend. = 75%; Recrist. = EtOH/H₂O

Dados espectroscópicos do p-Bromobenzoil Hidrazina

-I.V. $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹), KBr:

$\nu_{\text{N-H}}$ (NH₂): 3300 - 3280, $\nu_{\text{N-H}}$ (-NHR-): 3120, $\nu_{\text{C=O}}$ (CO): 1650, $\nu_{\text{-C=C-}}$ (Arom.): 1600, $\nu_{\text{C-N}}$: 1580, $\nu_{\text{C-H}}$ (1,4-disubst.): 850.

3.2.6 - Síntese de N-Aroil N'-Acil Hidrazina (16)

Coloca-se num balão de três bocas adaptado com condensador para refluxo e funil de separação 0,018 moles de hidrazida alifática e 30 ml de piridina seca, adiciona-se sob agitação 0,017 moles de cloreto de aroila. A mistura é refluxada por 60 minutos, esfriada e derramada sob água e gelo. O precipitado é filtrado à vácuo, recristaliza-se em etanol diluído em água.

Propriedades Físicas do N-p-Bromobenzoi N'-Dezoi Hidrazina.

P.f. = 162.0°C; Rend. = 80%; Recrist. = EtOH/H₂O

Dados espectrocópicos do N-p-Bromobenzoi N'-Dezoi Hidrazina

-I.V. $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹), KBr:

$\nu_{\text{N-H}}$ (-NH-): 3180, $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₃): 2910, $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂-): 2820, $\nu_{\text{C=O}}$ (CO): 1600, $\nu_{\text{C-N}}$: 1550, $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂)_n -: 720.

Propriedades Físicas do N-p-Cianobenzoi N'-Dezoi Hidrazina.

P.f. = 147.0°C; Rend. = 80%; Recrist. = EtOH/H₂O

Dados espectrocópicos do N-p-Cianobenzoi N'-Dezoi Hidrazina

-I.V. $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹), KBr.

$\nu_{\text{N-H}}$ (-NH-): 3180, $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₃): 2910, $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂-): 2820, $\nu_{\text{C≡N}}$: 2220, $\nu_{\text{C=O}}$ (CO): 1600, $\nu_{\text{C-N}}$: 1550, $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH₂)_n -: 720.

-RMN H¹, ppm., solv. CDCl₃, ref. interna TMS:

10.5(s, largo, 1H); 9.4(s, largo, 1H); 8.05(d, J = 7.9Hz, 2H); 7.7(d, J = 7,9Hz, 2H); 2.3(t, J = 6.5Hz, 2H); 1.8 - 1.25(m, 18H); 0.86(t, J = 6.3 Hz, 3H).

3.3 - SÍNTESES DE OXADIAZÓIS

3.3.1 - Síntese de 2-(n-Heptil) 5-(p-deciloifenil)-1,3,4-Oxadiazol (13) Método (4a)

Em um balão de 125 ml de fundo redondo equipado com condensador, são adicionados 0,015 moles de p-n-alcóxi 5-feniltetrazol que reage com 0,60 moles de cloreto de acila em 40 ml piridina fervente com 2 horas de duração. A solução escura é esfriada e tratada com hidróxi de sódio concentrado. Através de filtração à vácuo a piridina é separada da solução. Recristaliza-se o produto final em etanol. P.f. 45°C, Rend.59,5%.

Dados espectrocopicos do 2-(n-heptil) n-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol.

-I.V. $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}), KBr:

$\nu_{\text{C-H}}$ (CH_3): 2960-2870, $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2-$): 2920-2850, $\nu_{\text{C=C}}$ (Arom.): 1600, $\nu_{\text{C=N}}$ (anel oxadiazol): 1570 $\nu_{\text{C-O-C}}$ (ROAr): 1250 $\nu_{\text{C-O-C}}$ (anel oxadiazol) 1030 $\nu_{\text{C-H}}$ (Ar-1,4 di): 835, $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$)_n: 720.

-RMN H^1 , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna TMS: 7.90(d, J = 9.2Hz, 2H); 6.93(d, J = 9,2Hz, 2H); 3,99(t, J = 6,3Hz, 2H); 2,87(t, J = 6.2Hz, 2H); 1.77(m, 4H); 1.25(m, 20H); 0.86(m, 6H).

-RMN C^{13} , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna TMS:

166.30; 164.50; 161.63; 128.30; 116.26; 114.74(4C arom. e 2C oxadiazol); 68.05 (C, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 31.76; 31.48; 29.42; 29.23; 29.16; 28.99; 28.88; 28.66; 26.50; 25.87; 25.29; 22.54; 22.45; 13.90(14C, alif.).

3.3.2 - Síntese de 2-Ar11 5-Ar11-1,3,4-Oxadiazol (13)

Metodo (4b)

Em um balão de uma boca com capacidade para 125 ml é adaptado um condensador juntamente com um dispositivo capaz de captar a saída de gases da reação, coloca-se 0,02 moles de p-n-alcóxi 5-feniltetrazol em 30 ml de piridina seca, adicionando-se uma quantidade equimolar de cloreto de ácido correspondente. A mistura é refluxada fortemente entre 30 à 60 minutos, observando-se o despreendimento de gás nitrogênio. Deixa-se esfriar e derrama-se sobre água e gelo, deixando-se algum tempo em repouso. O composto é separado da solução através de filtração à vácuo, lavando-se com porções de água fria em seguida leva-se até a estufa para secar. Para obtenção de um produto puro recristalize 3 vezes.

TABELA 7 Propriedades Físicas do 2-(p-bromofenil) 5-(n-Alcoxi-fenil)-1,3,4-oxadiazol

n	P.f.(°C)	Rend%	Recrist.	Método
5	150	36,6	EtOH/Benzeno	4b
7	142	39.0	EtOH/Benzeno	4b
8	K109.5Sa113,5I	48.0	EtOH/Benzeno	4b
9	K107.0Sa118.6I	44.0	EtOH/Benzeno	4b
10	K104.0Sa120.0I	40.6	EtOH/Benzeno	4b

Dados espectrocópicos do 2-(p-bromofenil) 5-(p-n-deciloifenil)-
1,3,4-oxadiazol.

-I.V. ν_{msx} (cm^{-1}), KBr:

$\nu_{\text{C-H}}$ (CH_3): 2960-2870, $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2-$): 2920-2850, $\nu_{\text{C=C}}$ (Arom.):
1600, $\nu_{\text{C=N}}$ (anel oxadiazol): 1570 $\nu_{\text{C-O-C}}$ (ROAr): 1250 $\nu_{\text{C-O-C}}$ (anel
oxadiazol) 1030 $\nu_{\text{C-H}}$ (Ar-1,4 di): 835, $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$)_n: 720

-RMN H^1 , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna TMS:

8.01(d, J = 8.7Hz, 2H); 7.99(d, J = 8.7Hz, 2H); 7.77(d, J = 7.0Hz, 2H);
7.01(d, J = 6,9Hz, 2H); 4,01(t, J = 6.5Hz, 2H); 1.80(quint. J = 7.1Hz,
2H); 1.25 (m, 16H); 0.86(t, J = 6.3Hz, 3H).

-RMN C^{13} , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna TMS:

164.48; 163.05; 161.88; 132.12; 128.42; 127.91; 125.88; 122.78;
115.83; 114.75(8C, de tipo sp^2 benzênicos e 2C do anel oxadiazol);
68.08 (1C, $-\text{CH}_2-\text{O}$); 31.73; 29.41; 29.24; 29,17; 28.97; 25.83; 22.52
(Carbonos de tipo sp^3 , $-\text{CH}_2-$); 13.96(1C, CH_3).

TABELA 8 Propriedades Físicas do 2-(p-cianofenil) 5-(n-Alcoxi-
fenil)-1,3,4-oxadiazol

n	P. f. (°C)	Rend%	Recrist.	Método
8	127	30.0	EtOH	4b
9	K128.6Sa124.5I	44.6	EtOH	4b
10	K128.1Sa130.0I	41.3	EtOH	4b

Dados espectrocópicos do 2-(p-cianofenil) 5-(p-n-deciloifenil)-
1,3,4-oxadiazol.

-I.V. $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}), KBr:

$\nu_{\text{C-H}}$ (CH_3): 2960-2870, $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2-$): 2920-2850, $\nu_{\text{-CN}}$: 2205, $\nu_{\text{-C=C-}}$
(Arom.): 1600, $\nu_{\text{C=N}}$ (anel oxadiazol): 1570 $\nu_{\text{-C-O-C}}$ (ROAr): 1250,
 $\nu_{\text{C-O-C}}$ (anel oxadiazol) 1030, $\nu_{\text{C-H}}$ (Ar-1,4 di.): 835, $\nu_{\text{C-H}}$
($-\text{CH}_2$)_n): 720.

-RMN H^1 , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna TMS:

8.22(d, J = 8.7Hz, 2H); 7.80(d, J = 8.7Hz, 2H); 8.02(d, J = 7.0Hz, 2H);
7.00(d, J = 6,9Hz, 2H); 4,02(t, J = 6.5Hz, 2H); 1.81(quint. J = 7.1Hz,
2H); 1.25(m, 16H); 0.86(t, J = 6.3Hz, 3H).

-RMN C^{13} , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna TMS:

165.02; 162.11; 132.57; 128.57; 127.63; 126.88; 117.69; 115.18;
114.84; 114.59 (8C, de tipo sp^2 benzênicos e 2C do anel oxadiazol);
68.11(1C, $-\text{CH}_2-\text{O}$); 31.66; 29.36; 29.18; 29,12; 28.90; 25.78; 22.47
(Carbonos de tipo sp^3 , $-\text{CH}_2-$); 13.91(1C, CH_3).

TABELA 9 Propriedades Físicas do 2-(p-nitrofenil) 5-(n-Alcoxi-
fenil)-1,3,4-oxadiazol

n	P. f. (°C)	Rend%	Recrist.	Método
5	167	46.6	EtOH/Benzeno	4b
10	165	33.0	EtOH/Benzeno	4b

Dados espectrocópicos do 2-(p-nitrofenil)-5-(p-n-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol.

-I.V. $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}), KBr:

$\nu_{\text{C-H}}$ (CH_3): 2960-2870, $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2-$): 2920-2850, $\nu_{\text{-C=C-}}$ (Arom.): 1600, $\nu_{\text{C=N}}$ (anel oxadiazol): 1570, $\nu_{\text{N-O}}$ (NO_2): 1540, $\nu_{\text{N-O}}$ (NO_2): 1345
 $\nu_{\text{C-O-C}}$ (ROAr): 1250 $\nu_{\text{C-O-C}}$ (anel oxadiazol) 1030 $\nu_{\text{C-H}}$ (Ar-1,4 di): 835, $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2$)_n: 720.

-RMN H^1 , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna TMS:

8.2(s,4H); 7.9(d,J =8.0 Hz,2H); 6.9(d, J = 8.0Hz,2H); 4,0(t, J = 6.5 Hz,2H); 1.8 - 1.2(m,21H); 0.86(t,J = 6.3Hz,3H).

TABELA 10 Propriedades Físicas do 2-(p-Alcoxiifenil) 5-(n-Alcoxiifenil)1,3,4-oxadiazol

n	m	P.f.(°C)	Rend%	Recrist.	Método
0	10	99.0	70.0	EtOH	4b
1	5	102.0	68.0	MeOH/ H_2O	4b
1	10	100.0	82.0	EtOH	4b
10	10	129.7	79.5	EtOH/Benzeno	4b

Dados espectrocópicos do 2-(p-deciloifenil) 5-(p-n-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol.

-I.V. $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}), KBr:

$\nu_{\text{C-H}}$ (CH_3): 2960-2870, $\nu_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_2-$): 2920-2850, $\nu_{\text{-C=C-}}$ (Arom.):

1600, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (anel oxadiazol):1570, $\nu_{-\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ (ROAr): 1250, $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ (anel oxadiazol) 1030, $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (Ar-1,4 di): 835, $\nu_{\text{C}-\text{H}}(-\text{CH}_2)_n$: 720.

-RMN H^1 , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna TMS:

8.02(d, J = 9.0Hz, 4H); 7.00(d, J = 9.0Hz, 4H); 4.00(t, J = 6.7Hz, 4H);

1.77(quint. J = 6.8Hz, 4H); 1.25(m, 32H); 0.87(t, J = 6.3Hz, 6H).

-RMN C^{13} , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna TMS:

164.05; 161.75; 128.48; 116.33; 114.87; (4C, de tipo sp^2 benzênicos e 1C do anel oxadiazol); 68.21 (1C, $-\text{CH}_2-\text{O}$); 31.85; 29.52;

29.33; 29.27; 29.12; 25.97; 22.64 (7 Carbonos de tipo sp^3 , $-\text{CH}_2-$);

14.08 (1C, CH_3). Todos os sinais presentes correspondem aos 34C da molécula simétrica, sendo um átomo de carbono alifático acidentalmente equivalente.

3.3.3 - Síntese de 2-n-Alquil 5-Aril-1,3,4-Oxadiazol

Em um balão de 125 ml adaptado com condensador e tubo com cloreto de cálcio, coloca-se $4,1 \times 10^{-3}$ moles de N-aróil, N-acil hidrazida em 15 ml de POCl_3 (excesso), deixa-se refluxar por 24 horas. A mistura é esfriada e derramada sob água e gelo. Filtra-se o precipitado por sucção e recristaliza-se em álcool diluído em água.

Propriedades Físicas do 2-(n-nonil) 5-(p-Bromofenil)-1,3,4-Oxadiazol

P.f. = 70-72°C; Rend. = 80%; Recrist. = EtOH/ H_2O

Dados espectrocópicos do 2-(n-nonil)-5-(p-Bromofenil)-1,3,4-Oxadiazol.

-I.V. $\nu_{\text{m\grave{a}x}}$ (cm^{-1}), KBr:

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (Arom.): 3060, $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ($-\text{CH}_3$): 2910, $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ($-\text{CH}_2-$): 2820,
 $\nu_{-\text{C}=\text{C}-}$ (Arom.): 1600, $\nu_{\text{C}-\text{N}}$: 1580, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (anel oxadiazol): 1570
 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ (anel oxadiazol): 1030 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (Ar-1,4 di): 835,
 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ($-\text{CH}_2$)_n: 720.

-RMN H^1 , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna TMS:

7.85(d, J = 6.8Hz, 1H); 7.55(d, J = 6.8Hz, 2H); 2.8(t, J = 6.5Hz, 2H); 1.8 - 1.25(m, 16H); 0.86(t, J = 6.3Hz, 3H).

Propriedades Físicas do 2-(n-decil)-5-(p-Cianofenil)-1,3,4-Oxadiazol

P.f. = 120 C; Rend. = 80%; Recrist. = EtOH/ H_2O

Dados espectrocópicos do 2-(n-decil) 5-(p-Cianofenil)-1,3,4-Oxadiazol.

-I.V. $\nu_{\text{m\grave{a}x}}$ (cm^{-1}), KBr:

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (Arom.): 3060, $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ($-\text{CH}_3$): 2910, $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ($-\text{CH}_2-$): 2820,
 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 2220, $\nu_{-\text{C}=\text{C}-}$ (Arom.): 1600, $\nu_{\text{C}-\text{N}}$: 1580, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (anel oxadiazol): 1570
 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ (anel oxadiazol): 1030 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (Ar-1,4 di): 835,
 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ($-\text{CH}_2$)_n: 720.

-RMN H^1 , ppm., solv. CDCl_3 , ref. interna TMS:

8.15(d, J = 6.9Hz, 1H); 7.85(d, J = 6.9Hz, 2H); 2.90(t, J = 6.5Hz, 2H); 1.81 - 1.25(m, 16H); 0.86 (t, J = 6.3Hz, 3H).

BIBLIOGRAFIA

- 01 - KELKER, H., Suvey of the Early Hystory of liquid Crystals.
Mol. Cryst. Liq. Cryst. v. 165, p. 1-43, 1988.
- 02 - BROWN, G. H., WOLKEN, J. J. Liquid Crystals and Biological
Strutures. New York; Academic Press, 1979.
- 03 - SKOULIOS, A., Guillon, D. Amphiphilic Character and Liquid
Crystallinity. Mol. Cryst. Liq. Cryst, v. 165, p. 317-332,
1988.
- 04 - LIU, CHU-Tsin. Molecular Struture and Phase Transition of
Themotropic Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liquid. Cryst. 74,
p. 25-37, 1981.
- 05 - GRAY, G. W., GOODBY, J. W. Smetic Liquid Crystals Textures and
Strutures. Heyden and Son, Inc., Philadelphia, 1984.
- 06 - Demus, D. One hundred years of liquid-crystal chemistry:
thermotropic liquid crystals withj conventional and
unconventional molecular struture. Mol. Cryst. Liq.
Cryst.,v.5,p. 75-110, 1989.
- CAI, R., SAMULSKI, E.T., New Thermotropic Liquid Crystals
Derived from Thiofenes. Liq.Cryst. v. 9, n. 5, 1991.
- 07 - GIRDZIUNAITE, D., TSCHIERKE, C., NOVOTNA, E.,New Mesogenic
1,3,4-Oxadiazole Derivatives. Liq. Cryst. v. 10, n. 3, p.
397-407, 1991.
- DESTRADE, C., TINH, N. H., GASPARDUX, H., Mesogenic and non
Mesogenic Central Rigid Cores. Mol. Cryst. Liq. Cryst.,v.59

p. 273-288, 1980.

- 08 - FAVARIN, I. E Sínteses e Estudos de Propriedades Mesomórficas de Compostos Heterocíclicos: Furano e Tiofeno. Diss.(M.Sc), Curso de Pós Graduação em Química, UFSC, 1991.
- 09 - DEMUS, D. 100 Years Liquid Crystals Chemistry. Mol. Cryst Liq. Cryst., v. 165, p. 45-84, 1988.
- 10 - WILTON, Middlesbrough, The application of Liquid Crystal Polymer Properties. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v. 153, p. 415-422, 1987.
- 11 - BOYER, J. H., Heterocyclic Compound (R.C.Elderfield,ed.).v.7, p. 525, Wiley, New York, 1961.
- 12 - HYMAN, M. Jr., U.S. Pat.4017738. Chem. Abst.. v. 87, n. 30914 1977.
HETZHEIM, A., Recent Advances in 1,3,4-Oxadiazole Chemistry. Advances in Heterocyclic Chemistry. V. 7, 1966.
- 13 - Nygaard, L. Hansen, R. L., Nielsen, J. T., Rastrupandersen. J., Sorensen, G. O. and Steiner, P. A. Microwave spectra of Isotopic 1,3,4-oxadiazoles : Molecular Structures, ¹⁴N Quadrupole Coupling Constants, and Centrifugal Distortion Constants of 1,3,4-oxadiazole. J. Mol. Structure, 12, 59-69, 1972.
- 14 - GREKOV, A. P., AZEN, R. S., Zh. Obshch. Khim v. 31, n. 407, 1961.
- 15 - LIEBIGS, E. R., Ann. Chem. v. 159, 1977.
- 16 - SIEGRIST, A.E., MUELLER, W., ACKERMANN, F. Swiss Patent 364-

- 977, 1960; see Chem. Abstr., v.53, n. 22343, 1960.
- 17 - KADABA, P.K., Role of Protic and Dipolar Aprotic Solvents in Cycloaddition Reactions Involving Anionic 1,3-Dipoles. Actions Of Inorganic Azides on Imidoyl Chlorides. J. Org. Chem. v. 41, n. 6, 1976.
- 18 - HUISGEN, R., SAUER, J., STURM, H. J., MARKGRAF, J. H. DIE Bildung von 1,3,4-Oxdiazolen bei der Acylierrung 5-Substituierter Tetrazole. Chem. Ber., Jahrg, 1960.
- 19 - FINNEGAN, W. G., HENRY, R. A., LOFQUIST, R., J. Am. Soc. Chem. v.80, p. 3908-3912., 1958.
- SAUER, J., HUISGEN, R., STURM, H. J., Zur Darstellung von Polyarylen. Tetrahedron, v. 11, p. 241-251, 1960.
- 20 - MILLER, H.R., GISVOLD, O. An Improved Procedure for the Preparation of p-Cyanobenzoic acids. J. Am. Pharm. Assoc. v. 42,
- 21 - SIEGRIST, A.E., German Patents 1, 094, 753 (1960). Chem. Abst. v. 56, p. 486-10161, 1962.
- 22 - GALLARDO, H., and Favarin, I., Liq. Cryst., 13, 115-125, 1993.
- 23 - VORLANDER, D., Z. Phys. Chem. v. 105, 1923.
- 24 - DEMUS, D., ZOSCHBE, H., Flüssige Kristalle in Tabellen, German Democratic Republic, v.II, 1984.