

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

**SÍNTESE DE INTERMEDIÁRIOS QUIRAIS
E DE CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DO
(S)-(-)-LACTATO DE ETILA**

por

Rachel Faverzani Magnago

sob a orientação do

Prof. Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para obtenção do grau de Mestre em Química.

Florianópolis -1996.

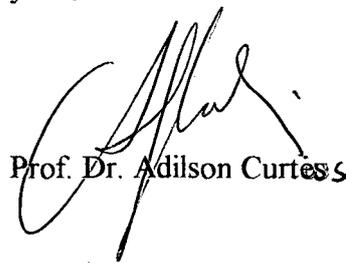
**SÍNTESE DE INTERMEDIÁRIOS QUIRAIS
E DE CRISTAIS LÍQUIDOS DERIVADOS DO
(S)-(-)-LACTATO DE ETILA**

Rachel Faverzani Magnago

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo
Orientador e membros da Banca Examinadora.



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo



Prof. Dr. Adilson Curtes

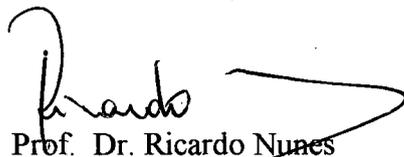
Banca examinadora:



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo



Prof. Dr. César Zucco



Prof. Dr. Ricardo Nunes

Florianópolis, 16 de agosto de 1996.

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

Aos meus pais, Rute e Irineu pela dedicação
para o meu desenvolvimento profissional.

AGRADECIMENTOS

O meu muito obrigado:

Ao professor Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, pela orientação.

Aos professores dos departamentos de Química e Física, que colaboraram para o meu crescimento profissional.

Aos colegas de laboratório: Iêda Maria Begnini, Cristina Weigert, Luciano da Silva e Emerson Meyer pelas discussões, bate-papos e amizade. Que permaneça o companheirismo, a lembrança dos bons momentos e o apoio nos períodos difíceis.

Aos demais colegas da pós-graduação da Química e Física, pelas rodas de chimarrão, cervejadas, coleguismo e aos que se dizem amigos.

Em particular ao meu amigo Adriano Andricopulo, pelo incentivo, apoio, colaboração e amizade.

Aos brasileiros por estarem em dia com seus impostos.

Ao CNPq, CAPES e UFSC pelo suporte financeiro.

A Deus.

RESUMO

O interesse pelos cristais líquidos ferroelétricos nos últimos anos é em virtude das importantes aplicações tecnológicas.

Neste trabalho descreve-se a síntese de novos precursores quirais a partir do reagente (S)-(-)-lactato de etila e as sínteses de novos compostos que apresentam mesomorfismo (mesofases nemática, esmética A e esmética C quirais). Faz-se também o estudo das propriedades mesomórficas, com o objetivo de melhor compreender a relação entre estrutura molecular e formação das mesofases.

Os precursores quirais obtidos ampliam as possibilidades na busca de cristais líquidos ferroelétricos, explorando um reagente de baixo custo e versátil.

As rotas sintéticas descritas levam aos compostos com bom rendimento e pureza química adequada, para estudos das propriedades físicas e mesomórficas (temperaturas de transições e texturas). Os compostos foram caracterizados por métodos espectroscópicos (infravermelho e ressonância magnética nuclear) e análise elemental.

A síntese dos homólogos da série de cristais líquidos e seus estudos fundamentais ficam como contribuição para elucidação dos fenômenos mesomórficos, formação e estabilidade térmica das mesofases.

ABSTRACT

There has been an increasing interest in ferroelectric liquid crystals in recent years, due to their important technological applications.

In this study we describe the syntheses of new chiral precursors from the reagent (*S*)-(-)-ethyl lactate and the synthesis of new compounds that show mesomorphism (chiral mesophases nematic smectic A and C). A study was also made of mesomorphic properties with the aim of better understanding the relation between molecular structure and the formation of mesophases.

The chiral precursors obtained broaden the scope of the search for ferroelectric liquid crystals, utilizing a low-cost and versatile reagent.

The synthetic processes described lead to compounds with a high yield and suitable chemical purity for studies of physical and mesomorphic properties (transition temperatures and textures). The compounds were characterized by spectroscopic methods (infrared and nuclear magnetic resonance) and elemental analysis.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. CRISTAIS LÍQUIDOS.....	01
2.1. Introdução.....	01
2.2. Cristais Líquidos Calamíticos.....	03
2.2.1. Mesofases Nemáticas.....	03
2.2.2. Mesofases Esméticas.....	06
2.2.2.1. Mesofase Esmética A.....	06
2.2.2.2. Mesofase Esmética B.....	07
2.2.2.3. Mesofase Esmética C.....	08
2.2.2.3.1. Mesofase Esmética C Quiral.....	09
2.3. Cristais Líquidos Discóticos.....	12
2.4. Cristais Líquidos Poliméricos.....	13
3. CARACTERÍSTICAS ESSENCIAIS PARA OBTER CRISTAIS LÍQUIDOS FERROELÉTRICOS.....	14
4. APLICAÇÕES.....	16
5. OBJETIVOS.....	18
6. METODOLOGIA.....	18

CAPÍTULO II

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	19
7.1. Síntese de Precursores e de Cristais Líquidos Quirais Derivados do (S)-(-)-Lactato de Etila.....	19
7.1.1. Síntese de precursores quirais derivados do (S)-(-)-lactato de etila.....	19

7.1.2. Síntese e caracterização de cristais líquidos quirais derivados do (<i>S</i>)-(-)-lactato de etila.....	24
7.1.2.1. Síntese da série homóloga (<i>R</i>)-4- <i>n</i> -alcoxianilina-4-(2-lactato de etila)benzilideno.....	25
7.1.2.2. Síntese da série homóloga (<i>R</i>)-4-(2-oxipropanoato de etila)- <i>N</i> -[(4- <i>n</i> -alcoxibenzoiloxi)benzilideno]anilina.....	31

CAPÍTULO III

8. SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	38
8.1. Instrumentação.....	38
8.2. Reagentes.....	38
8.3. Sínteses.....	39
9. BIBLIOGRAFIA.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da mesofase nemática.....	04
Figura 2 - Representação esquemática da mesofase nemática quiral.....	05
Figura 3 - Representação esquemática da mesofase S_A	07
Figura 4 - Representação esquemática da mesofase S_C	08
Figura 5 - Representação esquemática do passo da hélice na mesofase S_C^*	09
Figura 6 - Representação esquemática da mesofase S_C^*	10
Figura 7 - Operação de simetria C_2 , aplicada em uma camada S_C^*	11
Figura 8 - Representação esquemática de CLD, exemplo de mesofase colunar (a) e mesofase nemática (b).....	13
Figura 9 - Estrutura geral de mesógenos que levam a formação da mesofase S_C^*	14
Figura 10 - Mesógenos p -[(deciloxibenzilideno)amino]-2-metilbutil-cinamato e p -[(deciloxibenzilideno)amino]-1-metilbutil-cinamato.....	15
Figura 11 - Espectro de RMN H^1 do (<i>R</i>)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzaldeído (2), solvente $CDCl_3$	23
Figura 12 - Espectro de RMN H^1 do (<i>R</i>)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)nitrobenzeno (3), solvente $CDCl_3$	24
Figura 13 - Espectro de RMN H^1 da 4- <i>n</i> -deciloxianilina, solvente $CDCl_3$	28
Figura 14 - Espectro de RMN H^1 do (<i>R</i>)-4- <i>n</i> -deciloxi- <i>N</i> -4-[(2-oxipropanoato de etila)benzilideno]anilina (18), solvente $CDCl_3$	30
Figura 15 - Espectro de RMN H^1 do 4-(4- <i>n</i> -deciloxibenzoiloxi)benzaldeído (24), solvente $CDCl_3$	33
Figura 16 - Espectro de RMN H^1 (<i>R</i>)-4-(2-oxipropanoato de etila)- <i>N</i> -[(4- <i>n</i> -alcoxibenzoiloxi)benzilideno]anilina, solvente $CDCl_3$	35

LISTA DE TABELAS

Tabela I	- Propriedades Físicas dos intermediários.....	21
Tabela II	- Propriedades Físicas dos 4-n-alcoxianilina.....	27
Tabela III	- Propriedades físicas para os homólogos da série A.....	29
Tabela IV	- Temperaturas de transição ($^{\circ}\text{C}$) para os homólogos da série B.....	36
Tabela V	- Propriedades Físicas do (<i>S</i>)-(-)-2-(4-toluenosulfonyl)lactato de etila.....	39
Tabela VI	- Propriedades Físicas do (<i>R</i>)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzaldeído.....	40
Tabela VII	- Propriedades Físicas do (<i>R</i>)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)nitrobenzeno.....	41
Tabela VIII	- Propriedades Físicas do ácido (<i>R</i>)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzóico.....	42
Tabela IX	- Propriedades Físicas do (<i>R</i>)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)cianobenzeno....	42
Tabela X	- Propriedades Físicas do p-acetilaminofenol.....	43
Tabela XI	- Propriedades Física das 4-n-alcoxiacetanilidas.....	43
Tabela XII	- Propriedades Física das 4-n-alcoxianilinas.....	44
Tabela XIII	- Propriedades Mesogênicas dos Ácidos 4-n-alcoxibenzoicos.....	47
Tabela XIV	- Temperaturas de transição ($^{\circ}\text{C}$) 4'-(4-n-alcoxibenzoiloxi)benzaldeído.....	48
Tabela XV	- Propriedades Físicas da (<i>R</i>)-4-(2-oxipropanoato de etila)anilina.....	49

Abreviaturas Usadas

CL- cristal líquido

CLT- cristal líquido termotrópico

CLL- cristal líquido liotrópico

N- nemático

S- esmétrico

I- isotrópico

K- cristal

H- passo da hélice

P- polarização ferroelétrica

CLC- cristal líquido calamítico

CLD- cristal líquido discótico

DOBAMBC- p-[(deciloxibenzilideno)amino]-2-metilbutil-cinamato

DOBA-1-MBC- p-[(deciloxibenzilideno)amino]-1-metilbutil-cinamato

c- concentração

P.M.- peso molecular

[α]- desvio da luz polarizada

p.f.- ponto de fusão

p.e.- ponto de ebulição

ppm- parte por milhão

TMS- trimetilsilano

IV- infravermelho

RMN- ressonância magnética nuclear

δ - deslocamento químico

J- constante de acoplamento

s- singlete

d- duplete

t- triplete

q- quarteto

quint.- quinteto

Ar- aromático

Py- piridina

TsCl- cloreto de p-toluenossulfonila

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A larga aplicabilidade dos cristais líquidos tem unido esforços de químicos e físicos, na busca da compreensão da relação entre estrutura molecular e comportamento mesomórfico. Esta interdisciplinaridade busca a preparação de cristais líquidos que apresentem principalmente propriedades ferroelétricos. A utilização de cristais líquidos ferroelétricos tem sido restrita, apesar do grande número sintetizados. O principal motivo é o número ainda pequeno de cristais líquidos termotrópicos com mesofase estável e cujas temperaturas de transição sejam adequadas para as aplicações.

Neste primeiro capítulo descreve-se sobre cristais líquidos, com ênfase aos cristais líquidos termotrópicos. No segundo capítulo apresenta-se os resultados e discussões dos compostos sintetizados, com adequada caracterização. Finalmente no capítulo três descreve-se a parte experimental, com dados espectroscópicos de todos os compostos e análise elemental dos produtos finais.

2. CRISTAIS LÍQUIDOS

2.1. Introdução

Durante muitos anos acreditou-se que a matéria existia somente em três estados: sólido, líquido e gasoso. Atualmente, sabe-se que esta afirmação não é mais correta. Em particular certos materiais orgânicos mostram uma transição, não tão simples, do sólido para o líquido.

O botânico Reinitzer, em 1888¹, estudando a função do colesterol nas plantas e sintetizando ésteres deste composto, observou um “duplo ponto de fusão”, um fenômeno surpreendente para a época. Lemann denominou os compostos com “duplo ponto de fusão” de cristal líquido (CL), por apresentarem propriedades de simetria e mecânica intermediárias às do líquido isotrópico e às do sólido cristalino.

As moléculas nos cristais líquidos não apresentam a ordem descrita por um cristal clássico, vetores em três dimensões repetidamente, como também não se encontram ao acaso, como num líquido isotrópico. Levando em consideração este dualismo, deu-se origem ao termo comportamento mesomórfico (do grego, *mesos morphe*, forma entre dois estados). As moléculas em um cristal líquido combinam propriedades como a fluidez e mobilidade do estado líquido com anisotropia ótica e elétrica do estado sólido.

São conhecidas duas famílias distintas de cristais líquidos denominadas Termotrópico (CLT) e Liotrópico (CLL), os quais apresentam como principais parâmetros indutores de mesofase, a temperatura e a concentração do anfifílico, respectivamente.

Os cristais líquidos podem apresentar polimorfismo, ou seja, o composto passa por várias mesofases entre o sólido e o líquido isotrópico. A transição de fase pode ser termodinamicamente estável quando o mesomorfismo dá-se tanto no aquecimento como no resfriamento da amostra, denominada de enantiotrópica. Quando o mesomorfismo é observado apenas no resfriamento da amostra e abaixo do ponto de fusão a transição de fase é termodinamicamente instável, denominada de monotrópica.

Os cristais líquidos liotrópicos exibem mesomorfismo em uma mistura de dois ou mais componentes, sendo que um deve ser o anfifílico e o outro um solvente (comumente o solvente usado é a água). As unidades estruturais dos CLL são moléculas anisotrópicas ou aglomerados de moléculas (micelas). A faixa de temperatura na qual os CLL existem é determinada, principalmente pela quantidade de solvente. As mesofases apresentam mudanças na ordem orientacional com as variações de temperatura².

Os cristais líquidos termotrópicos apresentam as moléculas orgânicas como único componente necessário para gerar o mesomorfismo. Baseando-se nas unidades estruturais, os CLT podem ser classificados em calamítico e discótico. Nos cristais líquidos calamíticos, como sugere o nome, as moléculas apresentam-se na forma de bastão e nos cristais líquidos

discóticos as moléculas apresentam-se na forma de discos. Os CLT exibem o comportamento mesomórfico em uma definida faixa de temperatura^{2,3}.

Encontram-se compostos que apresentam termomorfismo quando puros, na presença de um solvente adequado apresentam liomesomorfismo, neste caso o composto é denominado anfotrópico.

2.2. Cristais Líquidos Calamíticos

Um grande número de cristais líquidos termotrópicos são gerados por moléculas orgânicas alongadas e apresentam uma variedade de polimorfismo. As estruturas das mesofases estão relacionadas com os aspectos posicionais e orientacionais das moléculas.

Friedel⁴ as subdivide em três grupos: nemático, colestérico e esmétrico. A classificação em mesofase nemática (N) e mesofase esmétrica (S) será adotada neste trabalho e reservando a denominação colestérico apenas para os derivados do colesterol.

2.2.1. Mesofases Nemáticas

Na mesofase nemática as moléculas têm ordem orientacional de longo alcance, não apresentam ordem posicional de longo alcance, isto é, seus centros de gravidade encontram-se ao acaso. As moléculas encontram-se com seus eixos maiores com uma direção preferencial, descrita por um vetor n , denominado diretor da fase. O eixo de simetria molecular (uniaxial) é paralelo ao vetor diretor n , levando a equivalência de n e $-n$, onde n é o parâmetro de ordem.

Deve-se tornar claro que existem dois tipos de nemáticos: os convencionais (nemáticos aquirais) e os quirais que são variantes dos nemáticos convencionais. Isto se dá através de critérios de simetria molecular ou das propriedades óticas. O nemático quiral é considerado como um tipo especial de nemático, sob o ponto de vista estrutural. O

nemático quiral muitas vezes leva o nome de colestérico, isto porque apresentam características comuns as encontrada nos derivados do colesterol.

Nos nemáticos convencionais a direção dos eixos moleculares é constante sobre toda a amostra (Figura 1). Não se observando a formação de camadas, portanto são mesofases não estratificadas. As moléculas que formam a mesofase devem ser aquirais ou uma mistura racêmica.

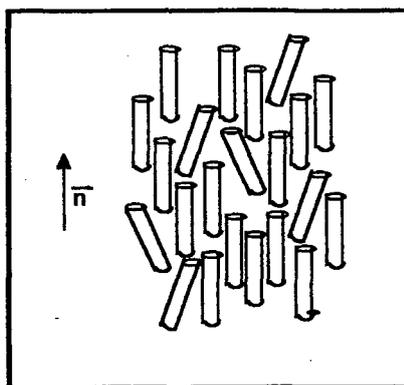


Figura 1 - Representação esquemática da mesofase nemática

As moléculas que compõem a mesofase nemática quiral são opticamente ativas e as mesofases encontram-se estratificadas. A direção preferida dos longos eixos moleculares em uma amostra orientada uniformemente não será constante sobre toda amostra, como seria em um nemático convencional. Nas camadas, uma mesofase nemática quiral é semelhante ao nemático comum, contudo, em virtude da presença de um centro quiral, as moléculas devem estar levemente torcidas uma em relação a outra de modo a ajustar-se espacialmente. Estas camadas deslocam-se formando uma estrutura helicoidal adquirindo uma torção espontânea e uniforme ao longo do eixo z , onde o diretor n não é constante no espaço (visto que n e $-n$ são novamente equivalentes), Figura 2.

A torção observada na mesofase pode ser tanto para direita como para esquerda, dependendo da conformação molecular^{2,3}.

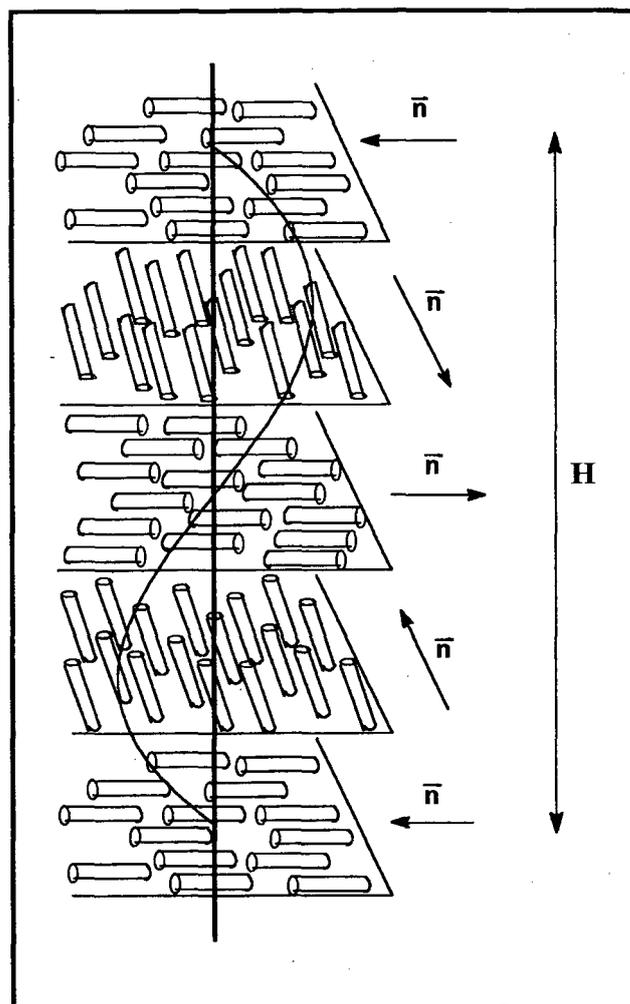


Figura 2 - Representação esquemática da mesofase nemática quiral.

O passo da hélice (H) é definido como sendo a distância longitudinal na qual o diretor n realiza uma revolução de 360° . O arranjo helicoidal das moléculas é responsável por propriedades óticas muito especiais, provoca uma grande variação no índice de refração da mesofase. As cores dos cristais líquidos podem mudar bruscamente num pequeno intervalo de temperatura, isto porque a longitude da onda dispersada depende da temperatura. Compostos que apresentam o passo da hélice curto, podem frequentemente apresentar entre o líquido isotrópico e a mesofase nemática quiral as mesofases intermediárias chamadas "blue phases". A faixa de temperatura em que as "blue phases" são estáveis é normalmente muito pequena, aproximadamente $1^\circ\text{C}^{2,3,5}$.

Devido as características estruturais os nemáticos quirais são mais viscosos que os nemáticos convencionais. Ambas mesofases, por serem as mais desordenadas, são observadas logo abaixo do isotrópico, no resfriamento^{3,5}.

2.2.2. Mesofases Esméticas

As mesofases esméticas apresentam ordem orientacional e posicional, em uma ou duas dimensões. O centro médio das moléculas está arranjado em planos equidistantes, formando assim, estrutura em camada. Dentro da camada as moléculas podem encontrar-se ortogonais ou inclinadas. No primeiro caso, as mesofases ortogonais (A, B, D e E), apresentam o diretor n perpendicular às camadas e paralelo ao eixo molecular e no segundo caso, as mesofases inclinadas (C, F, G, H, I e J), formam um ângulo (θ) entre o vetor diretor n e o eixo molecular normal à camada.

A mesofase esmética apresenta uma grande variedade de polimorfismo. O polimorfismo deriva de possíveis combinações dos arranjos moleculares dentro da camada. Reconhecemos a existência de pelo menos 10 tipos diferentes de mesofases esméticas. A classificação é crescente, segundo a ordem cronológica de seu descobrimento, S_A , S_B , S_C , etc. Os esméticos S_D , S_E , S_F , S_G , S_H e S_I , são mais complexos e incomuns em relação aos S_A , S_B , S_C . Quando a mesofase é formada por moléculas quirais é chamada mesofase quiral, para caracteriza-la usa-se um asterisco (*), por exemplo, S_C^* .

A identificação de uma nova classe se dá após vários experimentos, incluindo a difração de raio-X. O estudo microscópico das texturas, permanece como experimento prático para a classificação das mesofases em particular quando combinado com a investigação de miscibilidade^{6,7}.

2.2.2.1. Mesofase Esmética A

Estudos de difração de raio-X têm mostrado a mesofase esmética A como a menos estruturada das esméticas. As moléculas são arranjadas com seus longos eixos moleculares perpendiculares ao plano da camada. Não existe ordem posicional nas camadas, a

distribuição lateral das moléculas é ao acaso e as moléculas são capazes de girar livremente em torno de seus longos eixos^{6,7}. A mesofase S_A está representada na Figura 3.

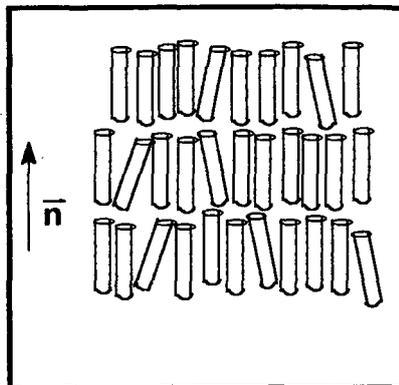


Figura 3 - Representação esquemática da mesofase S_A .

Apenas duas texturas importantes são exibidas pela mesofase S_A , a homeotrópica e a focal cônica. Quando a textura homeotrópica é observada através de um microscópio de luz polarizada e polarizadores cruzados acoplado a um forno, a textura é preta, isto porque as moléculas estão alinhadas perpendicularmente às camadas, impedindo a passagem de luz.

A textura focal cônica é provavelmente a mais comum observada nos S_A , notando-se linhas pretas na forma de elipse e hipérbole, consequência do particular arranjo das camadas⁷.

2.2.2.2. Mesofase Esmética B

As moléculas encontram-se ortogonais e estão arranjadas em camadas com os centros moleculares posicionados hexagonalmente, formando uma mesofase dita estruturada. A mesofase exibe duas texturas, a homeotrópica e a mosaico⁷.

2.2.2.3. Mesofase Esmética C

Estudos de difração de raio-X indicam que as moléculas numa mesofase esmética C estão inclinadas e arranjadas em camadas com o centro molecular ao acaso. O diretor n forma um ângulo θ com um eixo normal ao plano das camadas (tamanho da camada é menor que o comprimento da molécula; $d < l$). Sabe-se que as moléculas estão alinhadas na mesma direção dentro da camada (Figura 4) e a camada está sucessivamente repetida. A direção inclinada das moléculas não podem ser ao acaso, pois resultaria na média das inclinações zero, assim tornando-a igual a S_A ⁷.

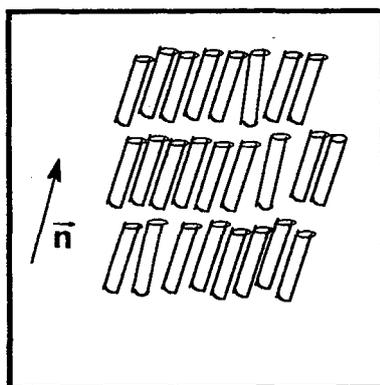


Figura 4 - Representação esquemática da mesofase S_C .

No resfriamento é possível obter a sequência de mesofase $S_A \rightarrow S_C \rightarrow S_B$, isto é, ortogonal \rightarrow inclinada \rightarrow ortogonal. Assim observamos que, quanto menos estruturada é a mesofase, esta vai existir em uma temperatura mais próxima do líquido isotrópico.

A mesofase S_C exibe duas texturas microscópicas, a textura *Schlieren* e a textura focal cônica (leque). A mesofase S_C pode ser obtida por resfriamento de três tipos de mesofases de cristais líquidos, o nemático, o esmético A e o esmético D⁷.

2.2.2.3.1. Mesofase Esmética C Quiral

A mesofase esméctica C exibida por compostos que são naturalmente quirais, e não racêmicos, é opticamente ativa e denominada esméctica C quiral (S_C^*). A estrutura da mesofase S_C^* é essencialmente a mesma da mesofase S_C , exceto a distribuição das direções de inclinação das camadas individuais, onde os diretores n inclinados formam uma distribuição helicoidal periódica ao redor de um eixo normal ao plano das camadas (Figura 5). O diretor n move-se no sentido do eixo z formando um cone com o movimento em espiral, onde a estrutura helicoidal vai apresentar um passo H , tal como nos nemáticos quirais^{7,8}.

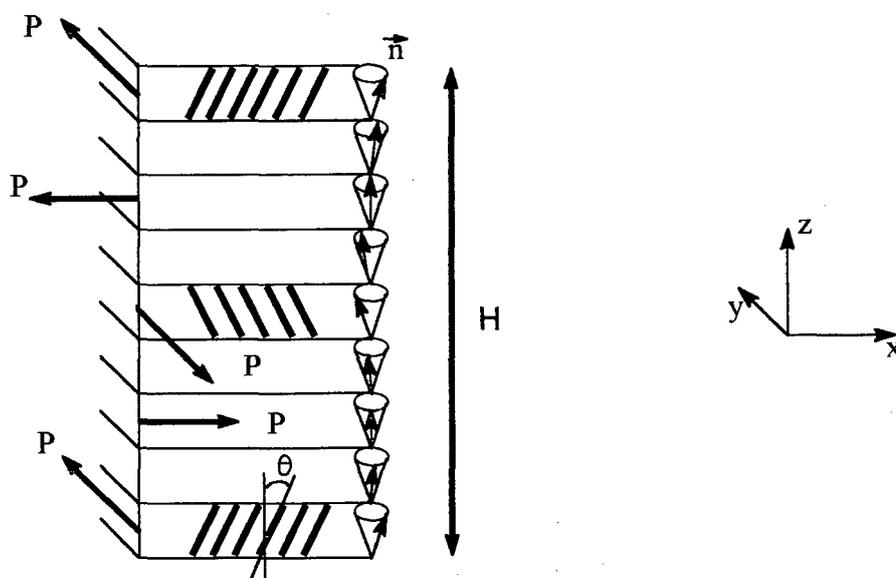


Figura 5 - Representação esquemática do passo da hélice na mesofase S_C^* .

Alguns materiais sólidos dielétricos exibem valor permanente e não zero da polarização elétrica, conhecida como polarização espontânea. Esta polarização existe mesmo na ausência de um campo externo. Se a direção da polarização puder ser mudada por um campo elétrico aplicado adota-se o termo material ferroelétrico, para denominar esta classe de materiais sólidos. Os cristais líquidos ferroelétricos são uma classe especial de substâncias que combinam polarização e anisotropia de cristais ferroelétricos com as propriedades hidrodinâmicas de líquidos.

A ferroeletricidade em materiais sólidos cristalinos tem sido estudada desde 1921, quando foi descoberto o sal de Rochelle.

Em 1974, o físico R. B. Meyer⁹ em conjunto com os químicos L. Liébert, L. Strzelecki e P. Keller¹⁰ demonstraram o fenômeno ferroelétrico em materiais líquido-cristalino. Foi demonstrada a existência da polarização espontânea nos estudos do comportamento mesomórfico do deciloxibenzilideno anilina metilbutil cinamato (**DOBAMBC**).

As mesofases C^* , F^* , I^* apresentam estrutura helicoidal, têm simetria necessária (grupo pontual C_2) para admitir a polarização espontânea, portanto estas mesofases podem ser ferroelétrica.

Por argumento de simetria molecular é possível prever se a mesofase será ou não ferroelétrica. Temos, numa mesofase S_C , a simetria C_{2h} , contém três elementos de simetria, o eixo C_2 normal ao plano inclinado, e ao longo do eixo x , um plano especular (σ_h) paralelo ao plano inclinado e um centro de inversão (i). Em 1974 Meyer⁹, considerando que, se as moléculas fossem quirais e não racêmicas (S_C^*), então a simetria da mesofase seria C_2 , não apresentando mais o plano especular e o centro de inversão. A baixa simetria da mesofase admite a existência do momento dipolar permanente e macroscópico, paralelo ao eixo C_2 e normal ao diretor n , à polarização ferroelétrica P (Figura 6)^{9,10,11}.

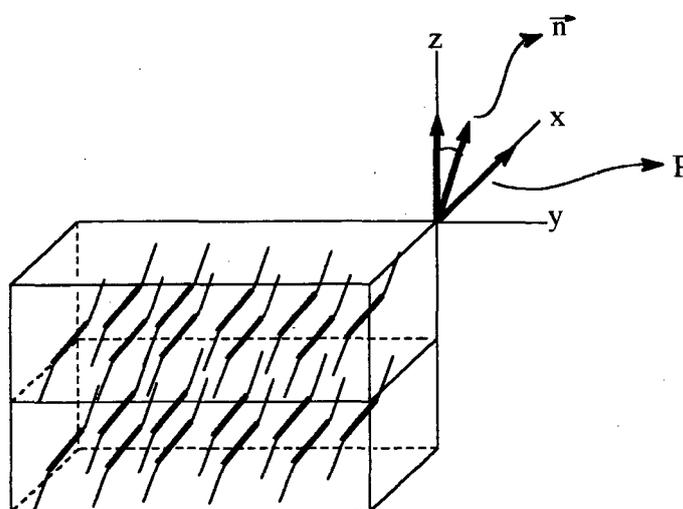
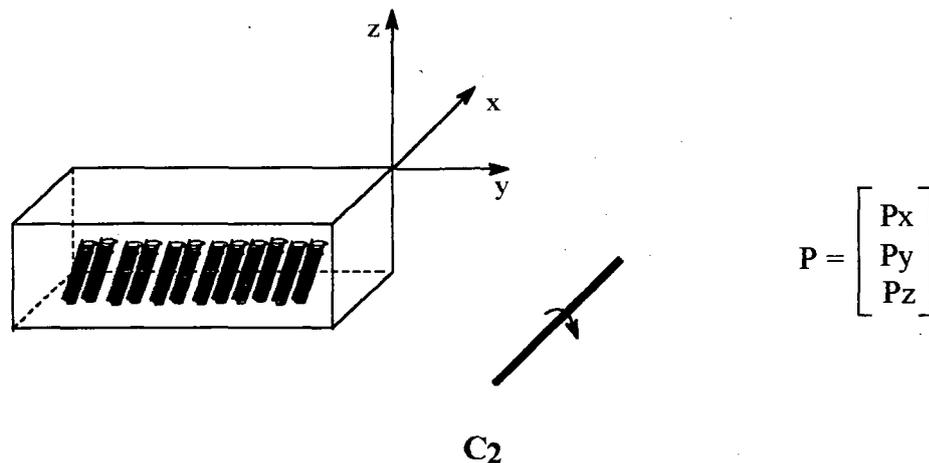


Figura 6 - Representação esquemática da mesofase S_C^* .

Na análise dos grupos pontuais deve-se considerar a simetria local da mesofase. Onde a polarização espontânea da mesofase S_C^* é somente uma propriedade local das camadas, globalmente (por exemplo, em uma amostra macroscópica do material) não existe dipolo. Na média a polarização ferroelétrica é zero, pelo fato de que a direção da polarização acompanha o movimento do diretor n .

O ambiente de uma molécula em uma estrutura S_C é monoclinico, associado à rotação do eixo C_2 . Se a molécula é aquiral, a principal orientação do dipolo permanente deve ser normal ao eixo C_2 . Contudo, se as moléculas são quirais, o plano de simetria é eliminado e as moléculas não apresentam mais um ambiente simétrico. A orientação preferida da molécula quiral na cela monoclinica inclui uma direção arbitrária do momento dipolar. Entretanto, a forma 'skewed' da molécula quiral força o dipolo permanente a apresentar uma componente paralela ao eixo C_2 . Se todas as moléculas são idênticas isto produz uma polarização líquida de alguns Debye por molécula. A idéia da direção da polarização espontânea é reforçada se aplicarmos uma operação de simetria (rotação em torno do eixo C_2 - Figura 7) em uma camada, então verifica-se que a única componente do vetor polarização (P) que não desaparece é na direção do eixo C_2 ^{9,11}.



$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} \xrightarrow{C_2} \begin{bmatrix} -P_x \\ P_y \\ -P_z \end{bmatrix} \longrightarrow P = \begin{bmatrix} 0 \\ P_y \\ 0 \end{bmatrix}$$

Figura 7 - Operação de simetria C_2 , aplicada em uma camada S_C^* .

A magnitude da polarização espontânea pode ser afetada por dois grupos de interações moleculares envolvidos na formação da hélice. No primeiro, como no nemático quiral, existe uma espontânea torção devido à quiralidade molecular. No segundo a torção espontânea é resultante da simetria polar da estrutura. Juntos estes fatores podem adicionar-se construtivamente ou não. Portanto, variando as condições termodinâmicas, a torção da hélice vai a zero enquanto a polarização espontânea permanece finita ou vice-versa. Em uma mistura racêmica tanto a torção como a polarização espontânea desaparecem.

O fundamental requisito para a ferroeletricidade requer duas condições, a polarização espontânea e a habilidade para reorientar a polarização dentro do composto com um pequeno estímulo externo (campo elétrico). As condições são satisfeitas pelos cristais líquidos, sendo que a segunda, a fluidez (viscosidade) presente nas mesofases S_C^* , admite a reorientação das moléculas em resposta ao campo externo aplicado^{9,10,12}.

2.3. Cristais Líquidos Discóticos

Em 1977 foram preparados e identificados por Chandrasekhar¹³ os primeiros cristais líquidos discóticos (CLD). Desde então, um grande número de compostos com propriedades semelhantes têm sido sintetizados e uma variedade de mesofases discóticas têm sido descobertas. A unidade fundamental são moléculas semelhantes a discos. Estruturalmente a maioria divide-se em duas categorias: a colunar e a nemática. A fase colunar consiste na formação de pilhas de discos; estas encontram-se ortogonais (Figura 8 (a)) ou inclinadas. As inclinadas formam um ângulo entre o diretor e o eixo da coluna. Encontram-se variantes estruturais da mesofase colunar, tais como: hexagonal e retangular e o empacotamento das moléculas na coluna pode ser regular (representada pela letra 'o') ou irregular (representado pela letra 'd'). As moléculas na forma de discos, na mesofase nemática apresentam um arranjo onde o diretor n é perpendicular à face plana dos discos,

(Figura 8 (b)). Nos cristais líquidos discóticos observa-se também a formação da mesofase nemática quiral (N_D)¹⁴.

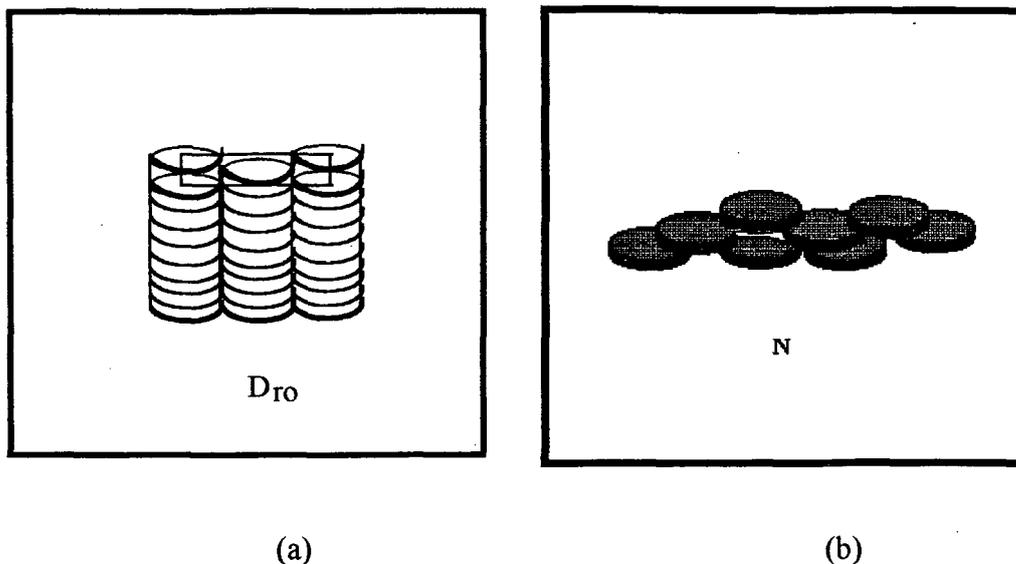


Figura 8 - Representação esquemática de CLD, exemplo de mesofase colunar (a) e mesofase nemática (b).

O arranjo molecular nos CLD podem ser bastante variados. Podemos encontrar núcleos rígidos em forma de tigelas^{15, 16}, pirâmides e gaiolas¹⁷.

2.4. Cristais Líquidos Poliméricos

As unidades monoméricas básicas são mesógenos de baixo peso molecular em formato de bastão ou disco, os quais ligam-se levando a construção da cadeia polimérica. Dependendo dos grupos terminais são capazes de formar polímeros de cadeia principal ou de cadeia lateral, assim denominados por apresentarem o monômero na cadeia principal ou fixado no lado da cadeia principal do polímero, respectivamente¹⁸. Unidades repetidas em formato de bastão apresentam mesofases similares aos tipos: nemático, nemático quiral e

esmético. Repetidos monômeros das moléculas em formato de discos originaram polímeros de cristais líquidos, onde se observou a formação de novos tipos de mesofases².

3. CARACTERÍSTICAS ESSENCIAIS PARA OBTER CRISTAIS LÍQUIDOS FERROELÉTRICOS.

Para obter-se compostos com propriedades ferroelétricas, o material deve exibir uma mesofase esmética inclinada, preferencialmente à mesofase esmética C quiral. Devem ser feitas algumas considerações a respeito da estrutura química dos compostos que levam à formação da mesofase S_C^* . Para melhor ilustrar, foi considerada a estrutura geral do mesógeno representada na Figura 9.

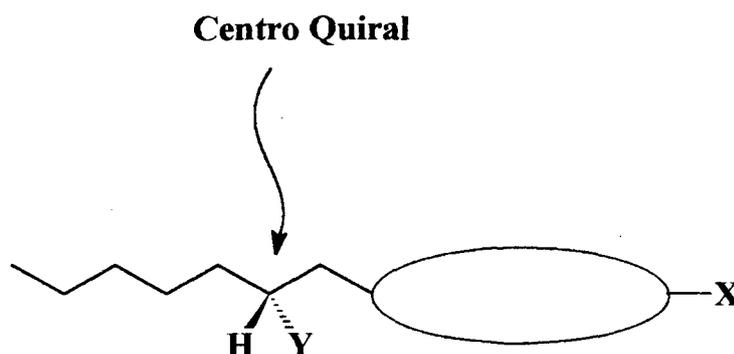


Figura 9 - Estrutura geral de mesógenos que levam a formação da mesofase S_C^* .

As moléculas no formato de bastão devem apresentar:

→ Um núcleo rígido, por exemplo benzilidenoamino, fenilbenzoato e bifenila, representado na figura pela área circular.

→ O grupo X deve ser uma cadeia terminal longa, no mínimo com 7 átomos de carbono, grupo alquil ou alcóxi. Se necessário X pode ser um grupo polar, tal como, - Cl, - CN, -NO₂.

→ O centro quiral deve estar localizado próximo ao núcleo rígido. Substituindo o grupo 2-metilbutil (no DOBAMBC, Fig. 10) pelo 1-metilbutil (no DOBA-1-MBC, Fig. 10), aumenta 10 vezes a polarização da molécula. Então, movendo o centro quiral para perto do núcleo pode aumentar a polarização do composto⁸.

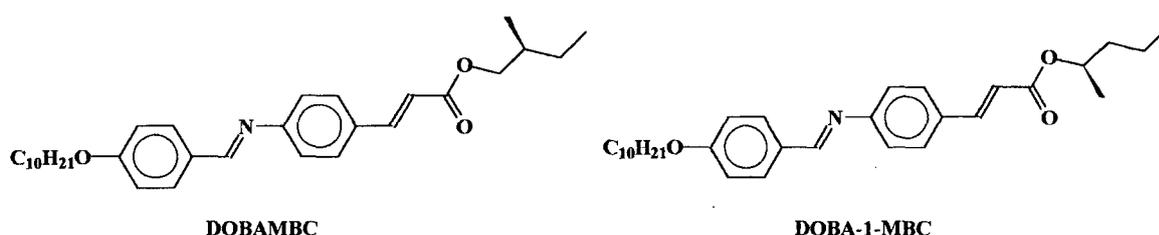


Figura 10 - Mesógenos p-(((decilóxi)benzilideno)amino)-2-metilbutil-cinamato (DOBAMBC) e p-(((decilóxi)benzilideno)amino)-1-metilbutil-cinamato (DOBA-1-MBC).

→ O substituinte Y pode ser um grupo polar compacto, tal como Cl, OH, CH₃. Grupos polares ligados ao centro quiral devem aumentar a polarização espontânea da molécula.

Em adição à busca da mesofase esméctica inclinada tem-se a otimização de outras propriedades, tais como: a polarização espontânea, viscosidade, anisotropia dielétrica, birefringência, ângulo de inclinação das camadas (θ) e o passo da hélice.

Segundo Keller¹⁹ e Sakurai²⁰ um cristal líquido ferroelétrico “ideal” deve possuir as seguintes propriedades: (1) grande estabilidade química e longo tempo de vida útil, (2) elevada polarização ferroelétrica espontânea, (3) baixas temperaturas de transição com ampla faixa e (4) baixa viscosidade. Com base nestas propriedades dá-se continuidade a busca de cristais líquidos ideais.

4. APLICAÇÕES

Em 1888, Reinitzer e Lehmann descobriram o estado líquido cristalino. Passados 30 anos, Mauguin²¹ descobre e descreve a estrutura nemática torcida, que se tornou mais tarde, matéria prima dos marcadores.

As propriedades que os cristais líquidos apresentam são a base de numerosas aplicações práticas. Estas não se encontram no estado líquido e nem no sólido. Por exemplo, a ordem molecular pode ser modificada por um campo elétrico externo com pequenas quantidades de energia. Outros produzem mudança de cor ao variar a temperatura.

Apesar do grande número de materiais sintetizados, nem todos tem aplicabilidade, isto se dá pelo pouco conhecimento em relação a formação e a estabilidade térmica das mesofases. Mas torna-se viável o desenvolvimento desta tecnologia devido ao baixo consumo de energia.

O interesse em cristais líquidos ferroelétricos intensificou-se devido ao grande número de aplicações práticas, como em dispositivos eletroóticos de rápida resposta, superando as aplicações tecnológicas dos dispositivos com cristais líquidos nemáticos. Os cristais líquidos podem ter ainda aplicações na medicina, na detecção de tumores e monitoria do sistema circulatório^{23,24}.

Uma das maiores descobertas é uma estável e homogênea mistura de cristais líquidos produzida por vários compostos líquidos cristalinos puros, que pode operar em uma faixa de temperatura, inclusive a temperatura ambiente. Entre as aplicações importantes estão os relógios e calculadoras portáteis, os marcadores numéricos para instrumentos, visores de TV e terminais de computadores^{21,22}.

Os primeiros compostos sintetizados com propriedades ferroelétricas foram as Bases de Schiff, devido a baixa estabilidade térmica e química estes compostos tem sido substituídos por outros termodinamicamente mais estáveis, por exemplo ésteres. Com base

nos requisitos fundamentais para o 'desenho' de cristais líquidos ferroelétricos, desenvolveu-se um *display* de cristal líquido ferroelétrico multicolor, que já vem sendo aplicado em produtos comercializados²⁵. Uma das vantagens do uso de cristais líquidos ferroelétricos é a rápida resposta (da ordem de micro segundos) e são bi-estáveis²⁵. Empregados em mostradores de TV à cores e terminais de computadores.

O progresso deste campo depende da colaboração de físicos e químicos, esta interdisciplinariedade proporcionará a ampliação das aplicações tecnológicas.

5. OBJETIVOS

- ◆ Síntese de intermediários quirais a partir do (*S*)-(-)-lactato de etila, para a obtenção de compostos mesogênicos ferroelétricos.
- ◆ Síntese de novas séries homólogas visando o entendimento da relação estrutura molecular e comportamento mesomórfico.
- ◆ Caracterização dos precursores quirais e dos cristais líquidos derivados do (*S*)-(-)-lactato de etila.

6. METODOLOGIA.

Os métodos sintéticos utilizados e descritos neste trabalho foram métodos sintéticos informados na literatura ou com modificações, quando necessárias, para adequarem-se às condições sintéticas.

CAPÍTULO II

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

7.1. Síntese de Precursores e de Cristais Líquidos Quirais Derivados do (*S*)-(-)-Lactato de Etila.

Neste trabalho desenvolve-se a síntese de compostos quirais precursores de cristais líquidos ferroelétricos, bem como a síntese de uma nova série homóloga de cristais líquidos. As sínteses dos precursores fizeram-se necessárias, já que estes dificilmente estão disponíveis no mercado. Os precursores devem ser preparados a partir de materiais de fácil acesso. Neste trabalho o uso do reagente opticamente puro é uma estratégia vantajosa, desde que se planeje uma rota sintética eficiente.

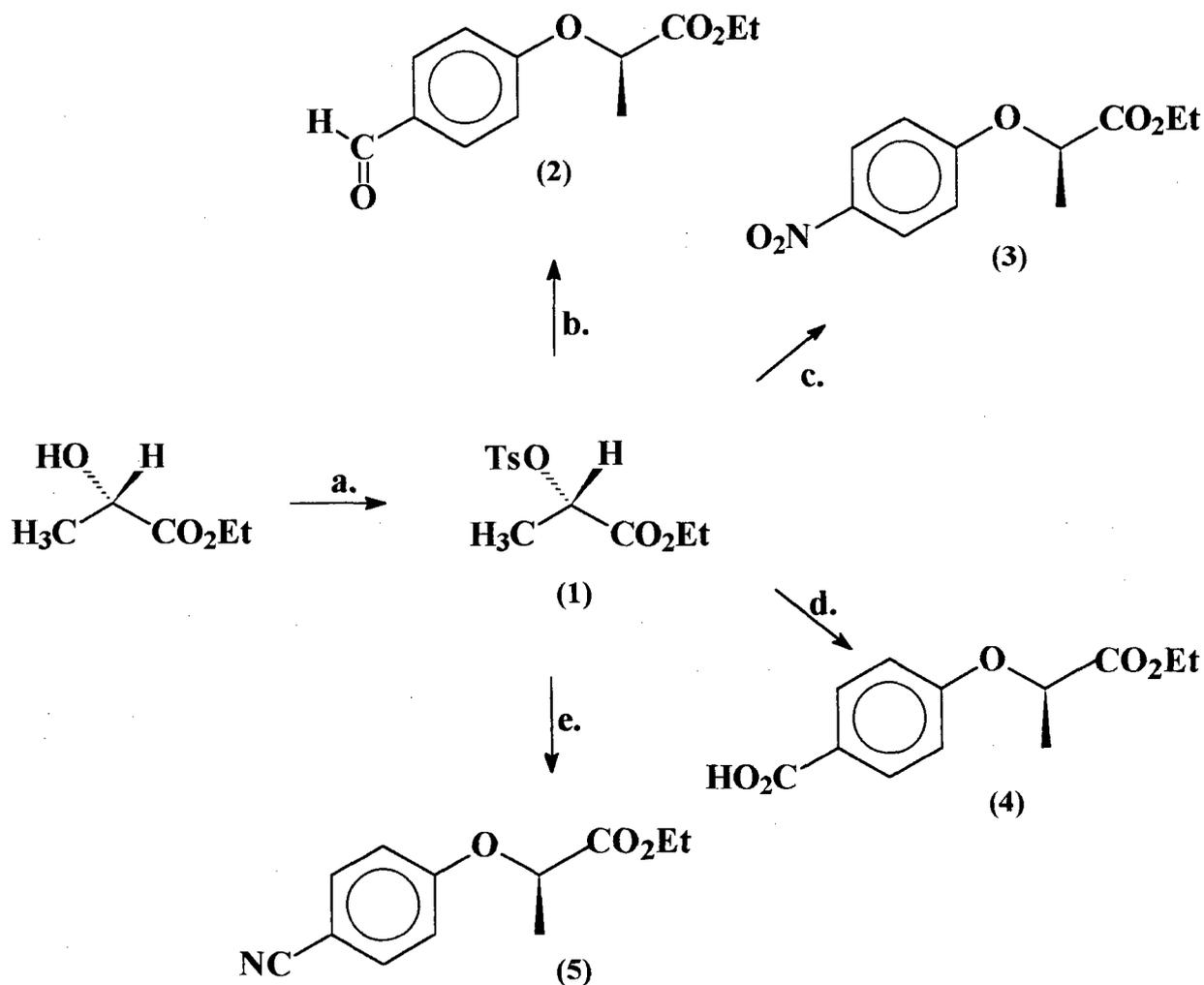
Acompanham as etapas de sínteses o estudo da quiralidade. A obtenção de compostos enantiomericamente puros é fundamental para a construção de novos materiais líquidos cristalinos com propriedades ferroelétricas²⁶.

A síntese destes novos materiais tem como intuito dar seguimento aos estudos do fenômeno ferroelétrico realizados pelo grupo. A escolha do reagente (*S*)-(-)-lactato de etila permitiu obter novos compostos com propriedades mesomórficas através de reações de interconversão de grupos funcionais.

7.1.1. Síntese de precursores quirais derivados do (*S*)-(-)-lactato de etila.

Com interesse em sintetizar cristais líquidos ferroelétricos, faz-se necessário a preparação de intermediários. O reagente de partida (*S*)-(-)-lactato de etila é bastante

indicado por seu fácil acesso às duas formas enantioméricas puras, de alta pureza ótica, de baixo custo e de grande versatilidade para sua transformação em precursores de cristais líquidos. O esquema I apresenta estratégias sintéticas que leva a formação de quatro intermediários (2, 3, 4 e 5) óticamente ativos. Todas as quatro rotas tem um intermediário sintético comum, (1).



a) TsCl, py, 0°C; b, c, d, e) p-HO-C₆H₄-X, K₂CO₃, acetona.
onde, X= -CHO, -NO₂, -CO₂H, -CN,

ESQUEMA I

O tosilado (1) foi obtido da reação do (*S*)-(-)-lactato de etila, $[\alpha]_D^{19} = -11,3^{\circ}$, com cloreto de *p*-toluenossulfonila em piridina, com rendimento de 88%, e retenção da configuração, $[\alpha]_D^{25} = -33,2^{\circ}$ (c 5,05, CHCl_3), lit.²⁷.

Na etapa seguinte os produtos foram obtidos pela reação de substituição nucleofílica com os fenóis desejados, carbonato de potássio e acetona como solvente. Seguem um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular, os produtos apresentam inversão da configuração. Através dos métodos utilizados observou-se que os intermediários quirais (2, 3, 4 e 5) preparados são opticamente ativos. Os rendimentos dos compostos sintetizados (2, 3, 4 e 5) dependem do reagente empregado e estão descritos na Tabela I.

Tabela I - Propriedades Físicas dos intermediários.

$\text{p-X-C}_6\text{H}_4\text{-O-}\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array}\text{CO}_2\text{Et}$ onde X =	P.M. g/mol	p.e. °C	$[\alpha]_D^{25}$	Rend. %
-CHO (2)	222	118-122 (0,4 mmHg)	+2,4	78
-NO ₂ (3)	239	140 (0,4 mmHg)	+4,24	48
-CO ₂ H (4)	238	157 (0,5 mmHg)	—	10
-CN (5)	219	150 (0,4 mmHg)	+77,8	85

As metodologias sintéticas empregadas neste trabalho envolveram poucas etapas, fornecendo compostos com bons rendimentos, reagentes de baixo custo e com a vantagem de ser estereoseletiva. Os compostos assim obtidos servem de intermediários chave para a construção de moléculas que possam apresentar propriedades líquido cristalino ferroelétrica.

As modificações dos grupos funcionais dos compostos obtidos, por este método, abrem um vasto campo de ação, em virtude das possíveis combinações existentes, tais como: a transformação de grupos nitro e aldeído em Base de Schiff⁸, a formação de amidas e ésteres a partir do grupo ciano e do ácido carboxílico e ainda a possível obtenção do grupo tetrazol a partir do grupo ciano. A possibilidade de obter compostos com cadeia terminal longa ou a formação de ésteres e amidas por modificações no grupo éster é também uma possibilidade de grande potencial sintético.

Através da análise dos espectros de infravermelho e ressonância magnética nuclear de próton foi feita a identificação dos produtos.

Na identificação do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzaldeído (2), através de dados espectroscópicos de infravermelho, foi observada as seguintes bandas características: em 2988 e 2940 cm^{-1} deformação axial assimétrica e simétrica dos grupos CH_2 e CH_3 alifático; em 2830 - 2740 cm^{-1} deformação axial do C-H do aldeído, duplete de Fermi; em 1745 cm^{-1} deformação axial C=O do éster; em 1694 cm^{-1} deformação axial C=O do aldeído; em 1600 cm^{-1} deformação axial de C=C do anel aromático; em 1252 cm^{-1} deformação axial de C-O-C; em 834 cm^{-1} deformação fora do plano C-H do aromático, indicando a substituição na posição para.

O espectro de RMN ^1H (Figura 11) do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzaldeído (2), tendo como referência interna tetrametilsilano e como solvente clorofórmio deuterado (CDCl_3), observa-se os seguintes deslocamentos químicos: 9,81 ppm (s, 1H, CHO); 7,75 - 6,89 ppm (dd, sistema aromático AA'-XX', J= 7,0 Hz, 4H); 4,78 ppm (q, J= 6,9Hz, 1H, CH); 4,16 ppm (q, J= 7,3Hz, 2H, CH_2); 1,58 ppm (d, J= 6,8Hz, 3H, CH_3); 1,18 ppm (t, J= 7,1Hz, 3H, CH_3).

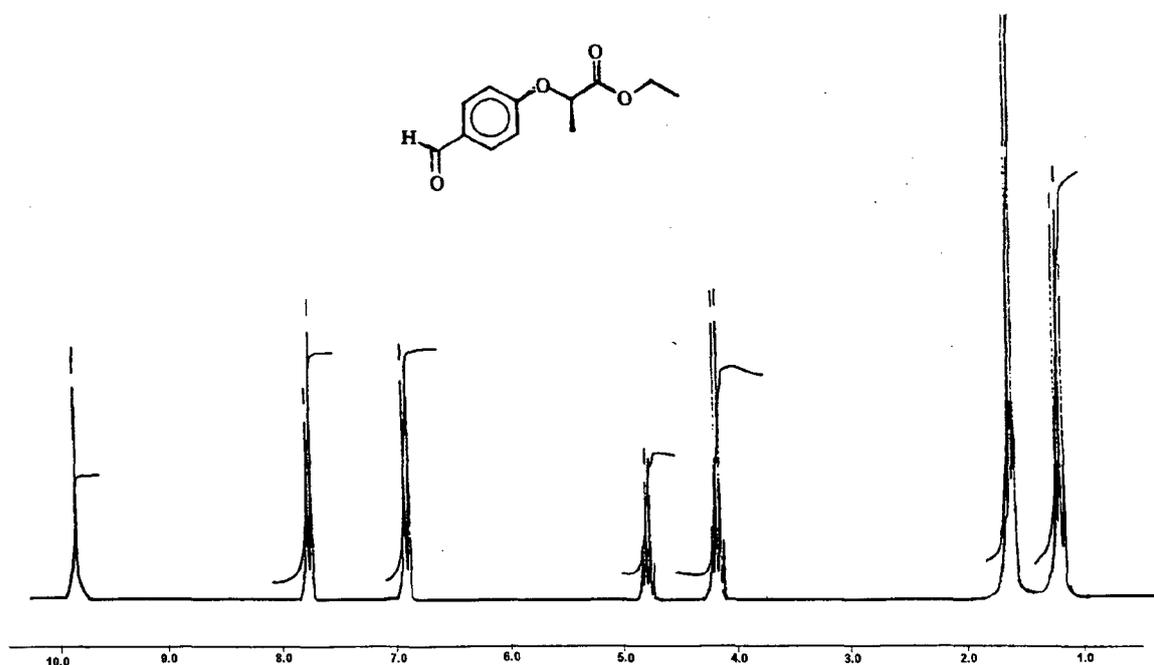


Figura 11- Espectro de RMN ^1H do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzaldeído (2), solvente CDCl_3 .

Para o composto (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)nitrobenzeno (3) a identificação através de dados espectroscópicos de infravermelho, verifica-se as seguintes bandas características: em 2988 e 2940 cm^{-1} deformação axial assimétrica e simétrica dos grupos CH_2 e CH_3 alifático; em 1748 cm^{-1} deformação axial $\text{C}=\text{O}$; em 1594 cm^{-1} deformação axial $\text{C}=\text{C}$; em 1516 e 1344 cm^{-1} deformação axial $\text{N}=\text{O}$; em 1258 cm^{-1} deformação axial $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ e 850 cm^{-1} deformação fora do plano $\text{C}-\text{H}$, indicando a substituição na posição para.

O espectro de RMN ^1H (Figura 12) do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)nitrobenzeno (3), tendo como referência interna tetrametilsilano e como solvente clorofórmio deuterado (CDCl_3), observa-se os seguintes deslocamentos químicos: $8,15 - 6,90$ ppm (dd, sistema aromático $\text{AA}'-\text{XX}'$, $J = 7,1\text{ Hz}$, 4 H); $4,83$ ppm (q, $J = 6,8\text{ Hz}$, 1 H , CH); $4,20$ ppm (q, $J = 6,9\text{ Hz}$, 2 H , CH_2); $1,64$ ppm (d, $J = 6,8\text{ Hz}$, 3 H , CH_3); $1,23$ ppm (t, $J = 6,9\text{ Hz}$, 3 H , CH_3).

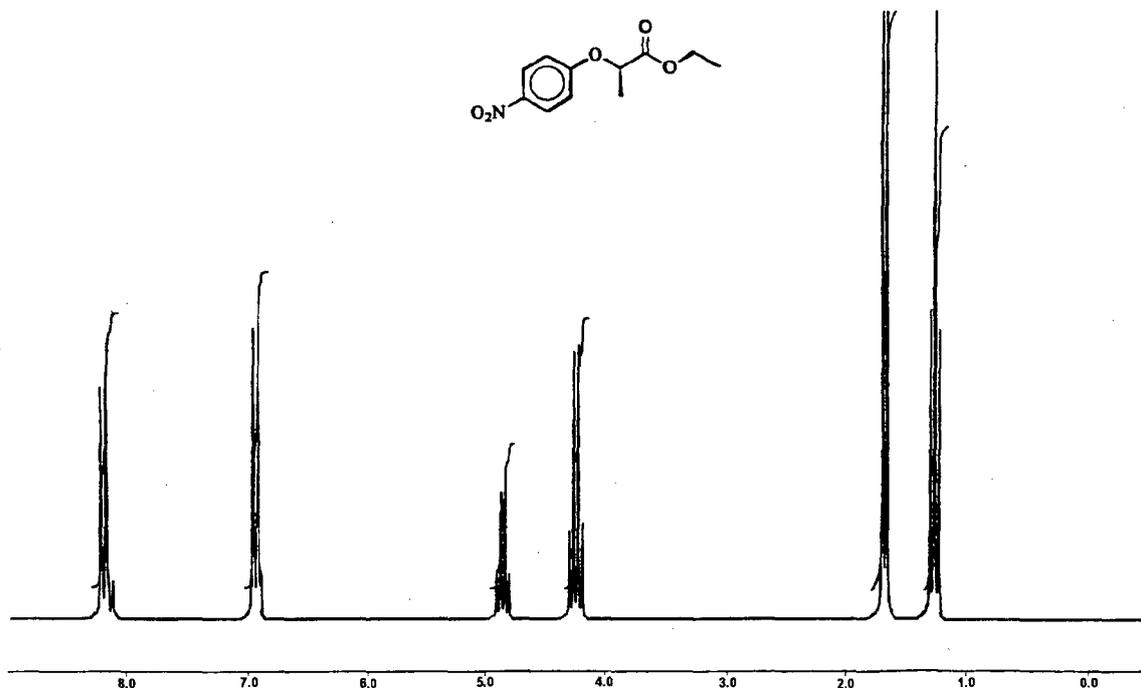


Figura 12- Espectro de RMN ¹H do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)nitrobenzene (3), solvente CDCl₃.

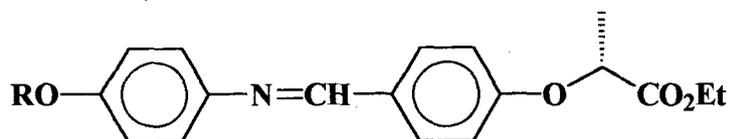
Os dados espectroscópicos para os demais compostos estão descritos na seção experimental (Capítulo III), e estão de acordo para cada composto sintetizado.

7.1.2. Síntese e caracterização de cristais líquidos quirais derivados do (*S*)-(-)-lactato de etila.

As estratégias sintéticas usadas na preparação das duas séries (A e B), combinam simplicidade das reações com materiais de partida acessíveis e produtos com bons rendimentos. Os esquemas II, III, IV e V, descrevem os caminhos sintéticos seguidos para a obtenção das duas séries homólogas.

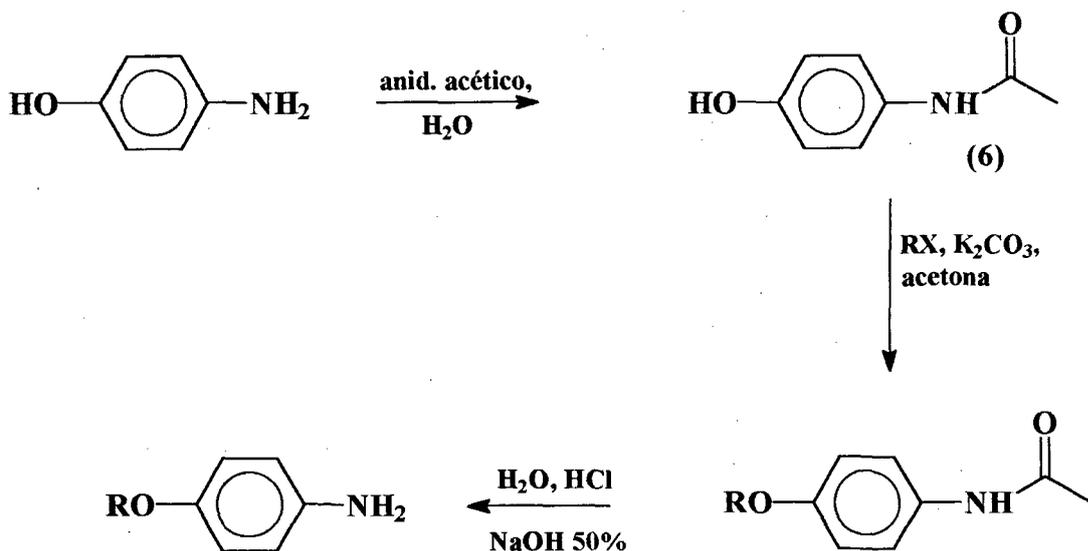
7.1.2.1. Síntese da série homóloga (*R*)-4-*n*-alcoxi-N-[(2-oxipropanoato de etila)benzilideno]anilina.

As estratégias sintéticas utilizadas para obtenção dos homólogos da série A estão descritas nos esquemas II e III.



Série A (R= C_nH_{2n+1}, n= 7, 8, 9, 10)

Foram preparadas as 4-*n*-alcoxi-anilinas (11, 12, 13 e 14) variando-se a cadeia alcoxi e o (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzaldeído (2), a síntese destes compostos esta descrita nos esquemas II e III, respectivamente.



$n = 7$ (número 11)

$n = 8$ (número 12)

$n = 9$ (número 13)

$n = 10$ (número 14)



$n = 7$ (número 7)

$n = 8$ (número 8)

$n = 9$ (número 9)

$n = 10$ (número 10)

ESQUEMA II

Na preparação das 4-n-alcóxianilina (11, 12, 13 e 14), fez-se uma acetilação do p-hidroxianilina, com rendimento de 80%. A etapa seguinte uma alquilação com o brometo de alquila desejado e por último uma hidrólise^{28, 29}. Os rendimentos das 4-n-alcóxianilinas sintetizadas são observados na Tabela II, e são em torno de 50 %.

Tabela I I- Propriedades Físicas das 4-n-alcoxianilinas.

R	p.f. °C	p.e. °C	Rend. %
C ₇ H ₁₅ (11)	41,7-42,8	136 (0,6 mmHg)	48
C ₈ H ₁₇ (12)	42,3-43,3	135 (0,6 mmHg)	50
C ₉ H ₁₉ (13)	44,2-45,3	145 (0,3 mmHg)	56
C ₁₀ H ₂₁ (14)	40,4-41,1	160 (0,5 mmHg)	50

Os produtos foram caracterizados por análise dos dados espectroscópicos de infravermelho e ressonância magnética nuclear de prótons. Analisando o I.V. do homólogo 4-n-decilo-xianilina (14), tem-se as seguintes bandas características: banda larga em 3402 cm⁻¹ corresponde a deformação axial assimétrica e simétrica do grupo NH₂; 2934 e 2848 cm⁻¹ deformação axial assimétrica e simétrica dos grupos CH₂ e CH₃ alifáticos; 1512 cm⁻¹ deformação axial C=C; 1230 cm⁻¹ deformação axial C-O; 824 cm⁻¹ deformação fora do plano CH, indicando a substituição na posição para e 720 cm⁻¹ indicando os demais CH₂ para cadeia alifática.

Analisando o espectro de RMN ¹H (Figura 13) da 4-n-decilo-xianilina (composto 14), tendo como referência interna tetrametilsilano e como solvente clorofórmio deuterado (CDCl₃), observa-se os seguintes deslocamentos químicos: 6,68 - 6,57 ppm (dd, sistema aromático AA'-BB', J= 8,8Hz, 4H); 3,82 ppm (t, J= 6,6Hz, 2H, CH₂); 3,00 (s largo, 2H, NH₂); 1,68 ppm (quint., J= 6,56Hz, 2H, CH₂); 0,83 ppm (t, J= 6,43Hz, 3H, CH₃).

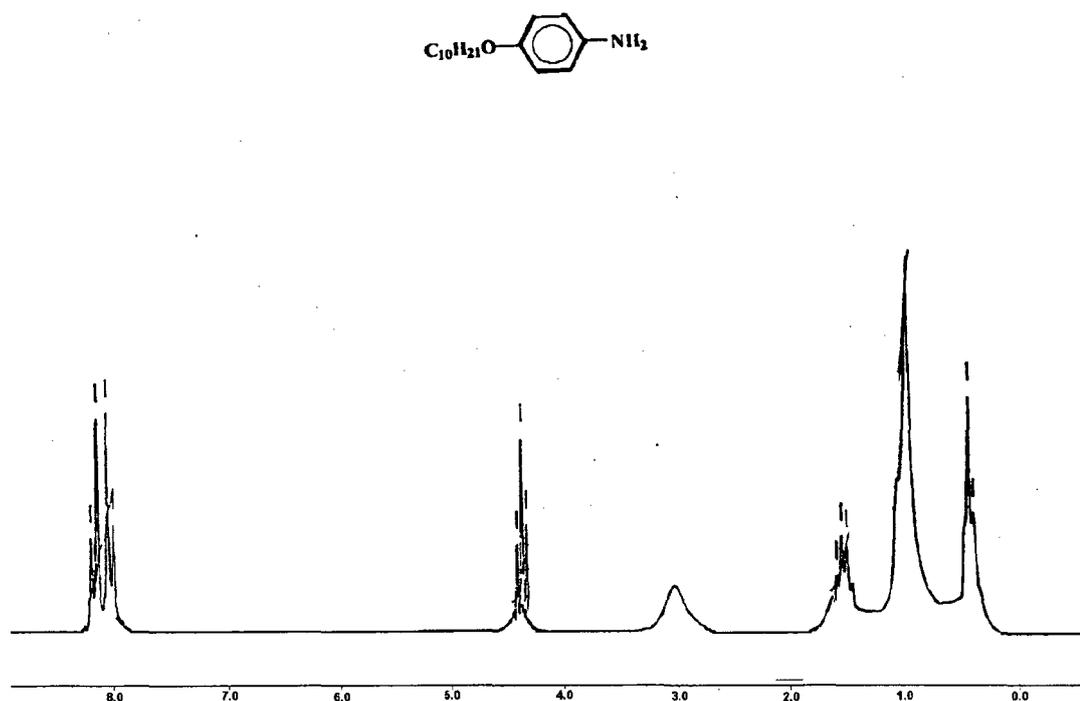
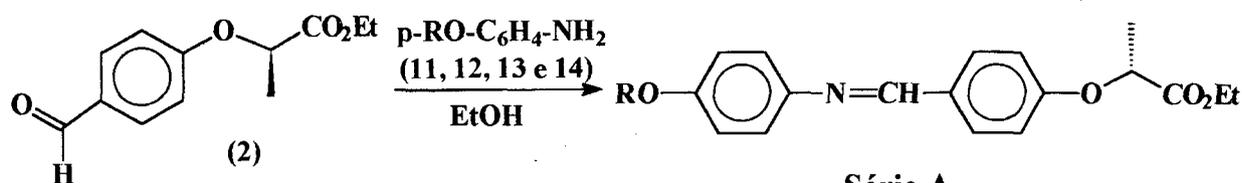


Figura 13- Espectro de RMN ^1H da 4-n-deciloanilina (14), solvente CDCl_3 .

A análise dos espectros de infravermelho e ressonância magnética nuclear de prótons para os de mais homólogos (11, 12 e 13) estão de acordo em cada caso.

O esquema de síntese III apresenta a rota seguida para obtenção dos homólogos da série A. A síntese do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzaldeído (2), foi realizada a partir do reagente (*S*)-(-)-lactato de etila. O tosilato foi preparado a partir do (*S*)-(-)-lactato de etila, e seguido da substituição com p-hidroxibenzaldeído com rendimento de 78%, e $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +2,4$ (puro).



n= 7 número 15

n= 8 número 16

n= 9 número 17

n= 10 número 18

R = C_nH_{2n+1}, n = 7, 8, 9 e 10

ESQUEMA III

A etapa final é a reação entre o (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzaldeído (2) e as 4-*n*-alcoxianilinas (11, 12, 13 e 14) levando a formação das Bases de Schiff correspondentes (compostos 15, 16, 17 e 18). Os compostos da série A foram obtidos com rendimentos em torno de 87% e estão descritos na Tabela III. Estes compostos foram purificados por sucessivas recristalizações em metanol e etanol, para fornecer os homólogos da série A (15, 16, 17 e 18) com pureza adequada para estudos das propriedades mesomórficas, como pode ser verificado na análise elemental (Tabela III).

Tabela III - Propriedades físicas para os homólogos da série A (15, 16, 17 e 18).

R	P.M. g/mol	p.f. °C	Rend. %	Análise Elemental					
				Calculado			Experimental		
				C %	H %	N %	C %	H %	N %
C ₇ H ₁₅ (15)	411	34,6 - 36,8	85	72,64	7,99	3,39	73,05	8,16	3,57
C ₈ H ₁₇ (16)	425	41,1 - 42,8	87	73,07	8,20	3,28	73,18	8,27	3,31
C ₉ H ₁₉ (17)	439	44,9 - 46,6	90	73,47	8,39	3,17	73,56	8,41	3,19
C ₁₀ H ₂₁ (18)	453	45,8 - 46,9	87	73,85	8,57	3,07	73,86	8,78	3,29

A caracterização do homólogo (*R*)-4-*n*-deciloxi-*N*-4-[(2-oxipropanoato de etila)benzilideno]anilina (18) através de dados espectroscópicos de infravermelho, tem-se presente as seguintes bandas características: em 2922 e 2854 cm^{-1} deformação axial assimétrica e simétrica dos grupos CH_2 e CH_3 ; em 1738 cm^{-1} deformação axial $\text{C}=\text{O}$; em 1624 cm^{-1} deformação axial $\text{N}=\text{CH}$; em 1606 cm^{-1} deformação axial $\text{C}=\text{C}$; em 1248 cm^{-1} deformação axial $\text{C}-\text{O}$ e 838 cm^{-1} deformação fora do plano $\text{C}-\text{H}$, indicando a substituição na posição para.

Analisando o espectro de RMN ^1H (Figura 14) do (*R*)-4-*n*-deciloxi-*N*-4-[(2-oxipropanoato de etila)benzilideno]anilina (18), tendo como referência interna tetrametilsilano e como solvente clorofórmio deuterado (CDCl_3), observa-se os seguintes deslocamentos químicos: 8,33 ppm (s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$); 7,75 - 6,89 ppm (dd, sistema aromático $\text{AA}'-\text{XX}'$, $J = 8,6\text{Hz}$, 4H); 7,13 - 6,85 ppm (dd, sistema aromático $\text{AA}'-\text{XX}'$, $J = 8,8\text{Hz}$, 4H); 4,76 ppm (q, $J = 6,8\text{Hz}$, 1H, CH); 4,16 ppm (q, $J = 7,0\text{Hz}$, 2H, CH_2); 3,90 ppm (t, $J = 6,6\text{Hz}$, 2H, CH_2O alquil); 1,69 ppm (quint., $J = 6,6\text{Hz}$, 2H, CH_2 alquil); 1,57-1,16 ppm (sinal largo para os demais sinais de CH_2 e CH_3); 0,82 ppm (t, $J = 7,0\text{Hz}$, 3H, CH_3).

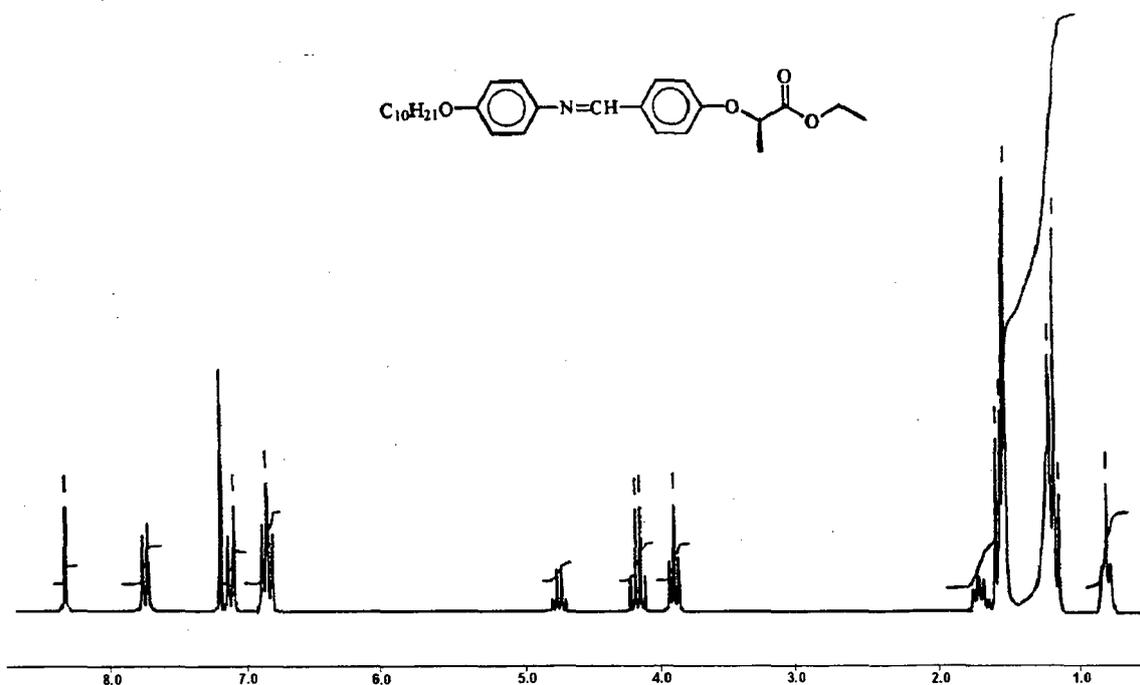


Figura 14- Espectro de RMN ^1H do (*R*)-4-*n*-deciloxi-*N*-4-[(2-oxipropanoato de etila)benzilideno]anilina (18), solvente CDCl_3 .

Os dados espectroscópicos para os demais homólogos (15, 16 e 17) estão de acordo em cada caso.

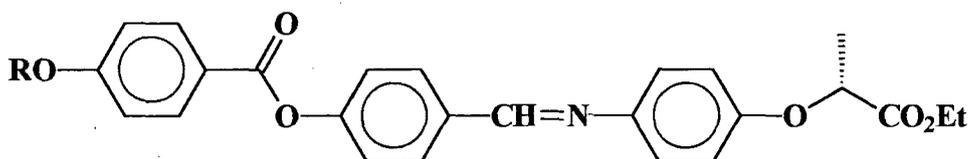
Os pontos de fusão para os compostos (15, 16, 17 e 18) estão descritos na Tabela III. Os compostos não apresentam mesomorfismo, isto porque, o estado mesomórfico da matéria é promovido pelas interações e contrabalanço dos distúrbios térmicos das moléculas em uma determinada temperatura, com as forças intermoleculares de van der Waals. Os efeitos resultantes da força de van der Waals dependem de vários fatores estruturais, eletrônicos e estéricos. Entre os fatores estruturais destaca-se nos fatores estéricos a importância da anisotropia geométrica (razão entre comprimento e largura da molécula), para a formação das mesofases. O composto apresenta cadeia terminal ramificada, a anisotropia geométrica não é suficiente para gerar o mesomorfismo.

Nos compostos da série A o comprimento da molécula é muito pequeno para gerar o mesomorfismo. A instabilidade térmica impede a formação de mesofases, assim apenas obtém-se uma transição sólido-líquido isotrópico. O baixo ponto de fusão dos compostos da série A surgem da presença de grupos polares fracos. A soma dos fatores estruturais, eletrônicos e estéricos das moléculas são responsáveis pela incidência e estabilidade das mesofases.

A introdução de um grupo do tipo benzoato, em compostos similares aos sintetizados na série A, aumenta o comprimento da molécula, aumentando também a anisotropia geométrica, podendo gerar o mesomorfismo.

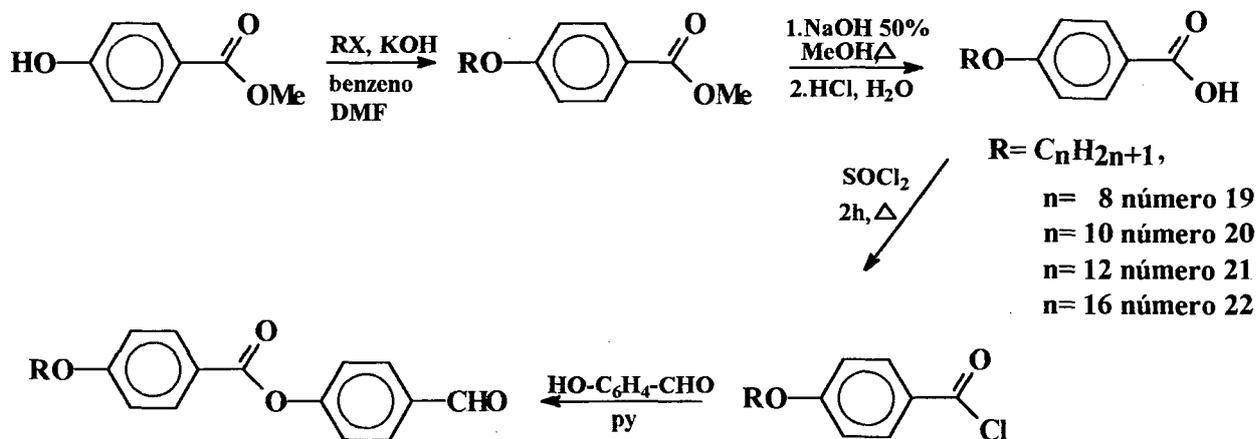
7.1.2.2. Síntese da série homóloga (*R*)-4-(2-oxipropanoato de etila)-N-[(4-n- alcoxibenzoiloxi)benzilideno]anilina.

O procedimento sintético para a obtenção dos homólogos da série B, estão descritos nos esquemas IV e V.



Série B ($R = C_nH_{2n+1}$, $n = 8, 10, 12, 16$)

No esquema IV foi delineada a síntese dos 4-(4-n-alcoxibenzoiloxi)benzaldeídos (23, 24, 25 e 26), necessários para as sínteses dos (*R*)-4-(2-oxipropanoato de etila)-*N*-[(4-n-alcoxibenzoiloxi)benzilideno]anilina (28, 29, 30 e 31).



$R = C_nH_{2n+1}$,

$n = 8$ número 23

$n = 10$ número 24

$n = 12$ número 25

$n = 16$ número 26

ESQUEMA IV

As metodologias usadas para preparação dos homólogos 4-(4-n-alcoxibenzoiloxi)benzaldeído (23, 24, 25 e 26) estão descritas na literatura³⁰. Os ácidos 4-n-alcoxibenzóicos (19, 20, 21 e 22) foram obtidos a partir do p-hidroxibenzoato de metila sob condições de eterificação de Williamson, seguido de hidrólise em meio básico. Os correspondentes cloretos de ácidos foram preparados por tratamento dos ácidos com

cloreto de tionila recém destilado. Na última etapa, agregou-se o p-hidroxibenzaldeído, conhecida como esterificação de Schotten-Baumann.

Na caracterização do homólogo 4-(4-n-deciloibenzoiloxi)benzaldeído, composto 24 através de dados espectroscópicos de infravermelho, tem-se presente as seguintes bandas características: em 2918 e 2845 cm^{-1} deformação axial assimétrica e simétrica dos grupos CH_2 e CH_3 ; em 1732 cm^{-1} deformação axial $\text{C}=\text{O}$, do éster; 1688 cm^{-1} deformação axial $\text{C}=\text{O}$, do aldeído; 1606 cm^{-1} deformação axial $\text{C}=\text{C}$; em 1288 e 1256 cm^{-1} deformação axial $\text{C}-\text{O}-\text{C}$; em 848 e 760 cm^{-1} deformação fora do plano CH , indicando a substituição na posição para.

Analisando o espectro de RMN ^1H (Figura 15), do 4-(4-n-alcoxibenzoiloxi)benzaldeído (24) tendo como referência interna o tetrametilsilano e como solvente clorofórmio deuterado (CDCl_3), observa-se os seguintes deslocamentos químicos: 9,94 ppm (s, 1H, CHO); 8,06 - 6,91 ppm (dd, sistema aromático AA'-XX', $J=8,8\text{Hz}$, 4H); 7,89 - 7,32 ppm (dd, sistema aromático AA'-XX', $J=8,5\text{Hz}$, 4H); 3,97 ppm (t, $J=6,6\text{Hz}$, 2H, CH_2); 1,75 ppm (quint., $J=6,6\text{Hz}$, 2H, CH_2); 1,18 - 0,81 ppm (sinais correspondentes aos demais prótons dos CH_2 e do CH_3 , alifáticos).

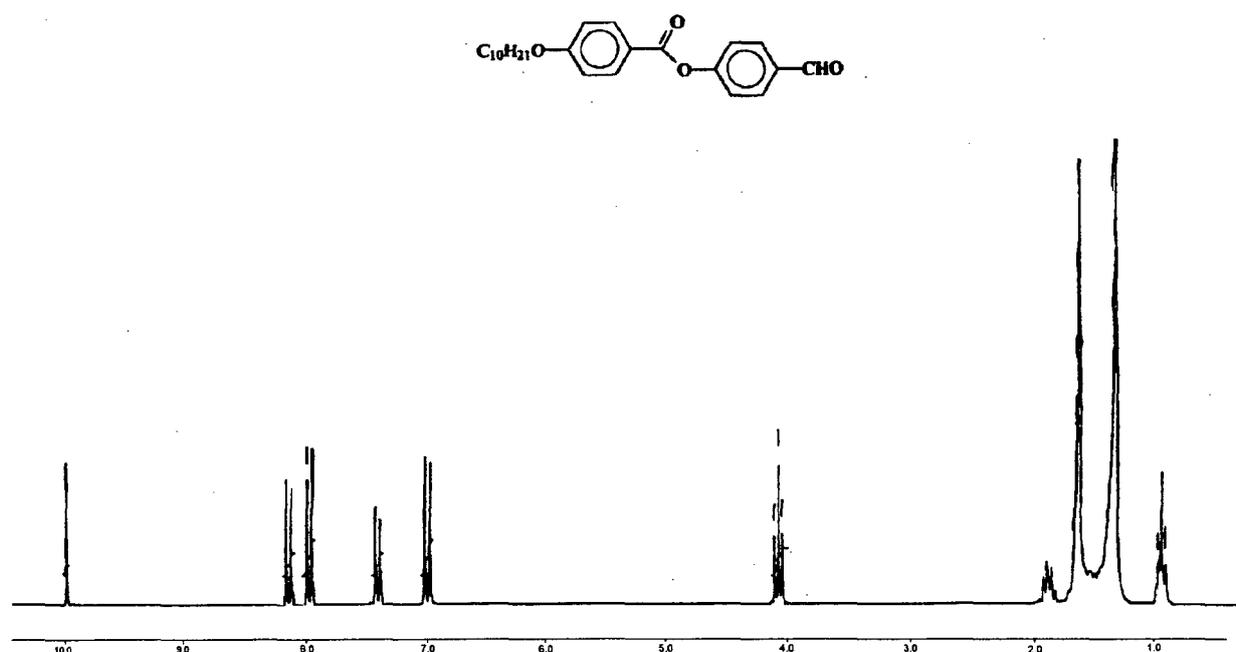


Figura 15- Espectro de RMN ^1H do 4-(4-n-alcoxibenzoiloxi)benzaldeído (24), solvente CDCl_3 .

Na caracterização do homólogo (*R*)-4-(2-oxipropanoato de etila)-*N*-[(4-*n*-deciloxibenzoiloxi)benzilideno]anilina (29), analisando o espectro de RMN ^1H (Figura 16), tendo como referência interna tetrametilsilano e como solvente clorofórmio deuterado (CDCl_3), observa-se os seguintes deslocamentos químicos: 8,40 ppm (s, 1H, CHO); 8,07 - 6,84 ppm (dd, sistema aromático AA' - XX', $J = 8,9\text{Hz}$, 4H, Ar I); 7,87 - 7,23 ppm (dd, sistema aromático AA' - XX', $J = 8,6\text{Hz}$, 4H, Ar II); 7,14 - 6,90 ppm (dd, sistema aromático AA' - BB', $J = 8,9\text{Hz}$, 4H, Ar III); 4,68 ppm (q, $J = 6,8\text{Hz}$, 1H, CH); 4,16 ppm (q, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, CH_2); 3,98 ppm (t., $J = 6,6\text{Hz}$, 2H, CH_2); 1,76 ppm (quint., $J = 6,6\text{Hz}$, 2H, CH_2); 1,55 - 0,8 ppm (sinais correspondentes aos demais prótons dos CH_2 e CH_3 , alifáticos).

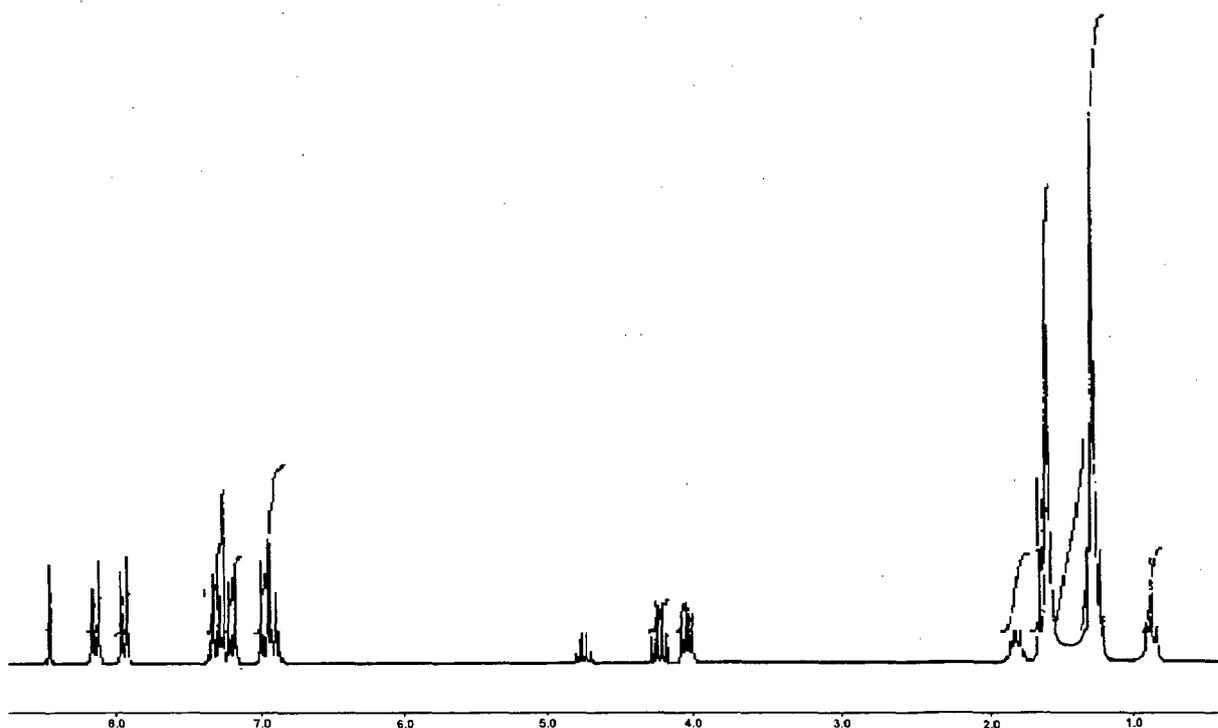


Figura 16- Espectro de RMN ^1H (*R*)-4-(2-oxipropanoato de etila)-*N*-[(4-*n*-deciloxibenzoiloxi)benzilideno]anilina (29), solvente CDCl_3 .

Os dados espectroscópicos para os demais homólogos (28, 30 e 31) estão de acordo para cada caso como o ilustrado acima, para o homólogo (29).

O comportamento mesomórfico dos novos materiais com propriedades líquido cristalino estão descritos na Tabela IV.

Tabela IV - Temperaturas de transição ($^{\circ}\text{C}$) para os homólogos da série B.

n	K	S_C^*	S_A	N^*	I				
8 (28)	•	80,4	•	99,9	•	112,0	•	140,7	•
10 (29)	•	70,9	•	95,5	•	103,2	•	131,0	•
12 (30)	•	97,0	•	117,6	•	126,2	•	136,0	•
16 (31)	•	57,0	•	60,0	•	109,2	•	112,7	•

Todos os homólogos (28, 29, 30 e 31) apresentaram um rico polimorfismo. Foram observadas as mesofases nemática quiral, esmética A e esmética C quiral e todas as mesofases são termodinamicamente estáveis. Observa-se que ocorre uma redução de mais de 30°C no ponto de fusão do homólogo com 8 átomos de carbono para o homólogo com 16 átomos de carbono da cadeia alcóxi.

Foram confirmadas as expectativas de que aumentando a anisotropia geométrica da molécula gera o mesomorfismo. Confirma-se também, que introduzindo grupos com momento dipolar transversal ao eixo molecular, tal como benzoato, induz a formação de mesofases esméticas e a presença do grupo quiral leva a formação da mesofase esmética C quiral. As temperaturas de transição relativamente elevadas, resultantes da conjugação entre o anel aromático com o oxigênio do grupo alcoxi e da presença de grupos polares, fazem com que aumente a anisotropia de polarização e as atrações intermoleculares.

Sistemas do tipo fenil benzoato e benzilideno fornecem estruturas com linearidade necessária para a formação de cristais líquidos 'ideais' e geralmente apresentam baixa viscosidade. Na série B os compostos não se enquadram nos requisitos necessários para um cristal líquido 'ideal'. Pode-se fazer esta afirmação mesmo sem conhecer os valores de polarização espontânea. Os compostos apresentam as temperaturas de transição relativamente elevadas e baixa estabilidade química, as amostras quando submetidas ao aquecimento prolongado sofrem decomposição térmica, típico de Bases de Schiff²⁶.

A presença da mesofase S_C^* , desperta interesse para estudos das propriedades líquido cristalina destes compostos. A medida dos parâmetros físicos (ângulo de inclinação e passo da hélice) podem trazer mais informações para o desenho e síntese de próximos materiais mesógenos com propriedades ferroelétricas.

Para a aplicação de novos cristais líquidos sintetizados é necessário a combinação de muitos fatores. A utilização das Bases de Schiff é muito restrita, em virtude dos problemas térmicos e químicos. Com base na literatura sabe-se que os primeiros cristais líquidos ferroelétricos foram de compostos contendo o grupo Imino ($C=NH$). Mesmo verificando-se que os compostos não se enquadram nos requisitos para interesse prático, o estudo dos compostos sintetizados foi de fundamental importância para melhor compreender as relações estrutura molecular e comportamento mesomórfico.

As texturas das mesofases foram observadas através do microscópio de luz polarizada acoplado a um forno e comparadas com a literatura que conferem pela similaridade com as existentes.

CAPÍTULO III

8. SEÇÃO EXPERIMENTAL

8.1. Instrumentação:

A caracterização das texturas dos compostos sintetizados, tal como as temperaturas de transição e os pontos de fusão, foram determinados utilizando-se um microscópio de luz polarizada Leitz Ortholuz acoplado a uma platina de temperatura controlada (Mettler FP-52).

As medidas da rotação específica foram feitas em um polarímetro Polartronic E, Schmidt + Haensch.

Os espectros de infravermelho foram feitos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 781 ou Bomem Hartmann & Braun.

As análises espectroscópicas de RMN ^1H e ^{13}C foram realizadas em um espectrômetro Brücker AC 200 MHz, onde todos os deslocamentos químicos foram dados em partes por milhão (ppm), sendo que foi usado como padrão de referência interna tetrametilsilano (TMS).

A análise elemental dos compostos foram realizadas em um analisador de C, H, N Perkin-Elmer 2400.

8.2. Reagentes:

O reagente quiral de partida (*S*)-(-)-lactato de etila foi adquirido da Merck com pureza de 98%. Os demais reagentes e solventes foram adquiridos das seguintes empresas:

Aldrich Chemical Company, Merck, Reagen, Vetec - Química Fina Limitada, Labsynth - Produtos para Laboratórios Limitada, Nuclear, Quimex e Grupo Química.

Os solventes orgânicos secos, quando necessário para as sínteses, foram preparados por métodos tradicionais descritos na literatura.

8.3. Sínteses:

Preparação do (S)-(-)-2-(4-toluenosulfonil)lactato de etila (1):

Em um balão de três bocas de 500 ml e fundo redondo equipado com agitador, foi adicionado (S)-(-)-lactato de etila (22,6 ml, 0,21 mol) em piridina seca (150 ml) e resfriado a 0° C em banho de gelo. Foi adicionado cloreto de p-toluenossulfonila (47,7 g, 0,25 mol) em pequenas porções, durante 15 min, resultando em uma solução amarela, que foi mantida por 16 horas a -5° C. Deixou-se voltar a temperatura ambiente, foi vertido sobre gelo e água (200 ml). Extraíu-se com éter etílico (3x 150 ml) em um funil de separação. As fases orgânicas foram reunidas e lavadas com ácido clorídrico 10% (3 x 100 ml) e água (3 x 100 ml). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, o composto foi filtrado e o solvente concentrado no rotavapor.

Tabela V - Propriedades Físicas do (S)-(-)-2-(4-toluenosulfonil)lactato de etila.

Fórmula Molecular	P.M. g/mol	p.f. °C	$[\alpha]_D^{25}$	Rend. %
C ₁₂ H ₁₆ O ₅ S	272	31	-33,2 (c 5,05, CHCl ₃)	88

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$: $\delta = 7,75 - 7,30$ (AA'-XX', $J = 8,4\text{Hz}$, 4H, Ar); 4,86 (quart., $J = 6,9\text{Hz}$, 1H, CH); 4,06 (quart., $J = 7,1\text{Hz}$, 2H, CH₂); 2,39 (s, 3H, CH₃); 1,45 (d, $J = 6,9\text{Hz}$, 3H, CH₃); 1,15 (t, $J = 7,1\text{Hz}$, 3H, CH₃)^{31,32}.

Preparação do (R)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzoaldeído (2):

Em um balão de três bocas e fundo redondo de 500 ml equipado com condensador de refluxo, aquecedor e agitador, foi adicionado o composto 1 (11,5 g, 42,3 mmol), p-hidroxibenzaldeído (5,2 g, 42,3 mmol) e carbonato de potássio (4,5 g, 42,3 mmol) em 150 ml de acetona. A mistura foi refluxada por 56 horas, aguardou-se voltar a temperatura ambiente e o sólido formado foi filtrado. Após, o solvente foi evaporado no rotavapor. O material obtido foi solubilizando em éter etílico e em um funil de separação lavou-se com solução de hidróxido de sódio 1N (2 x 100 ml) e água (2 x 100 ml). O composto foi seco com sulfato de sódio anidro, então filtrou-se o secante e o solvente foi evaporado no rotavapor. O líquido obtido, de coloração levemente amarelada, foi destilado a pressão reduzida.

Tabela VI - Propriedades Físicas do (R)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzoaldeído.

Fórmula Molecular	P.M. g/mol	p.e. ^o C (0,4 mmHg)	$[\alpha]_D^{25}$	Rend. %
C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222	118-122	+2,4	78

I.V. (filme) ν_{max} : 2988 e 2940 (CH), 2830-2740 (CH do aldeído, com overtone da banda CH, dublete de Fermi), 1745 (C=O, éster), 1694 (C=O, aldeído), 1600 (C=C), 1252 (C-O-C) e 834 (deformação fora do plano CH) cm^{-1} .

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$: $\delta = 9,81$ (s, 1H, CHO); 7,75 - 6,89 (AA'-XX', $J = 7,0\text{Hz}$, 4H, Ar); 4,78 (quart., $J = 6,9\text{Hz}$, 1H, CH); 4,16 (quart., $J = 7,3\text{ Hz}$, 2H, CH₂); 1,58 (d, $J = 6,8\text{Hz}$, 3H, CH₃); 1,18 (t, $J = 7,1\text{Hz}$, 3H, CH₃).

Preparação do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)nitrobenzeno (3):

Na síntese do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)nitrobenzeno usou-se o procedimento descrito para a síntese do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzoaldeído (composto 2), substituindo o reagente p-hidroxibenzaldeído pelo p-nitrofenol. O composto destilado forneceu um líquido amarelo.

Tabela VII - Propriedades Físicas do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)nitrobenzeno.

Fórmula Molecular	P.M. g/mol	p.e. °C (0,4 mmHg)	$[\alpha]_D^{25}$	Rend. %
C ₁₁ H ₁₃ O ₅ N	239	140	+4,24	48

I.V. (filme) ν_{\max} : 2988 e 2940 (CH), 1748 (C=O), 1594 (C=C), 1516 e 1344 (N=O), 1258 (C-O-C) e 850 (deformação fora do plano CH) cm⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃): δ = 8,15 - 6,90 (AA'-XX', J= 7,1Hz, 4H, Ar); 4,83 (quart., J= 6,8Hz, 1H, CH); 4,20 (quart., J= 6,9Hz, 2H, CH₂); 1,64 (d, J= 6,8Hz, 3H, CH₃); 1,23 (t, J= 6,9Hz, 3H, CH₃).

Preparação do ácido (*R*)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzoico (4):

A síntese do ácido (*R*)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzoico foi realizada seguindo o procedimento descrito para a síntese do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzoaldeído (composto 2), substituindo o reagente p-hidroxibenzaldeído pelo ácido p-hidroxibenzoico e usando 2 eq. g. de K₂CO₄.

Tabela VIII - Propriedades Físicas do ácido (*R*)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzoico.

Fórmula Molecular	P.M. g/mol	p.e. °C (0,5 mmHg)	$[\alpha]_D^{25}$	Rend. %
C ₁₂ H ₁₄ O ₅	238	157	—	10

Preparação do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)cianobenzeno (5):

Na síntese do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)cianobenzeno usou-se o procedimento descrito para a síntese do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzaldeído (composto 2), substituindo o reagente p-hidroxibenzaldeído pelo p-cianofenol. O composto obtido foi destilado à pressão reduzida.

Tabela IX- Propriedades Físicas do (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)cianobenzeno.

Fórmula Molecular	P.M. g/mol	p.e. °C (0,4 mmHg)	$[\alpha]_D^{25}$	Rend. %
C ₁₂ H ₁₅ O ₃ N	219	150	+77,8	85

I.V. (filme) ν_{\max} : 2986 e 2936 (CH), 2226 (CN), 1748 (C=O), 1604 (C=C), 1506 (fenil), 1254 (C–O–C) e 838 (deformação fora do plano CH) cm⁻¹.

H¹ RMN (CDCl₃): δ = 7,50 - 6,85 (AA'-XX', J= 11,0Hz, 4H, Ar); 4,75 (quart., J= 6,7Hz, 1H, CH); 4,15 (quart., J= 6,9Hz, 2H, CH₂); 1,58 (d, J= 6,7Hz, 3H, CH₃); 1,15 (t, J= 6,9Hz, 3H, CH₃).

Preparação do p-acetilaminofenol (6):

Em um erlenmeyer de 250 ml equipado com agitador e aquecedor, adicionou-se 11 g de p-aminofenol, 12 ml de anidrido acético e 30 ml de água. Esta suspensão foi agitada

vigorosamente e aquecida em banho-maria. Após 10 min do sólido ter-se dissolvido, foi desligado o aquecedor e aguardou-se voltar a temperatura ambiente. O sólido formado foi filtrado a vácuo na trompa de água, recristalizado em água (cerca de 75 ml) e secou ao ar.

Tabela X - Propriedades Física do p-acetilaminofenol.

Fórmula Molecular	P.M. g/mol	p.f. °C	Rend. %
C ₈ H ₆ O ₂ N	148	169	80

Preparação do 4-n-alcoxiacetanilida (7, 8, 9 e 10):

Em um balão de 3 bocas de 500 ml e fundo redondo, equipado com agitador, aquecedor e condensador de refluxo, adicionou-se p-acetilaminofenol (0,18 mol) composto 6, brometo de alquila desejado (0,18 mol mais um excesso de 10%) e carbonato de potássio (0,18 mol) em acetona. O sólido inorgânico formado, após permanecer em refluxo por 24 h, foi filtrado a vácuo (ainda quente) e então foi adicionado quantidade suficiente de água para precipitar o composto e novamente filtrado a vácuo.

Tabela XI - Propriedades Físicas das 4-n-alcoxiacetanilidas.

R	P.M. g/mol	p.f. °C	Rend. %
C ₇ H ₁₅ (7)	250	86,3- 88,2 (87-88)	64
C ₈ H ₁₇ (8)	264	91,8- 94,1 (92-93)	60
C ₉ H ₁₉ (9)	278	67,8- 69,6 (68-70)	57
C ₁₀ H ₂₁ (10)	292	87,9-90,5	63

(....) valores teóricos²⁹

Preparação das 4-n-alcóxianilinas (11, 12, 13 e 14):

Em um balão de 250 ml e fundo redondo, equipado com agitador, aquecedor e condensador de refluxo, adicionou-se 4-alcóxiacetanilida (7-10, 0,114 mol), 55 ml de água e 33 ml de ácido clorídrico concentrado que permaneceu sob agitação durante uma noite a 90-95°C. Após retornar a temperatura ambiente, a mistura foi tornada básica com solução de hidróxido de sódio 50%, tomando-se o cuidado de manter à temperatura ambiente. O produto oleoso foi extraído com éter etílico. As fases orgânicas foram reunidas, secas com sulfato de sódio anidro (agente secante). Após serem filtradas o solvente foi retirado no rotavapor. Os produtos foram destilados à pressão reduzida.

Tabela XII - Propriedades Físicas das 4-n-alcóxianilinas.

R	P.M. g/mol	p.f. °C	p.e. °C	Rend. %
C ₇ H ₁₅ (11)	207	41,7-42,8	136 (0,6 mmHg)	94
C ₈ H ₁₇ (12)	221	42,3-43,3	135 (0,6 mmHg)	92
C ₉ H ₁₉ (13)	235	44,2-45,3	145 (0,3 mmHg)	89
C ₁₀ H ₂₁ (14)	249	40,4-41,1	160 (0,5 mmHg)	90

Para o homólogo 4-n-decioxianilina (14):

I.V. (filme) ν_{\max} : 3402, 3320 e 3222 (NH₂), 2934 e 2848 (CH), 1512 (C=C), 1230 (C-O) e 824 (deformação fora do plano CH) cm⁻¹.

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$: $\delta = 6,68 - 6,57$ (AA'-BB', $J = 8,8\text{Hz}$, 4H, Ar); 3,82 (t, $J = 6,6\text{Hz}$, 2H, CH_2); 3,00 (NH_2); 1,68 (quint., $J = 6,6\text{Hz}$, 2H, CH_2); 0,83 (t, $J = 6,4\text{Hz}$, 3H, CH_3).

SÉRIE A - Preparação (*R*)-4-*n*-alcoxi-N-4-[(2-oxipropanoato de etila)benzilideno]

anilina (15, 16, 17 e 18):

Uma solução de 4-*n*-alcoxi-anilina (11, 12, 13 e 14, 0,5 eq. g.) em etanol (10 ml) foi vertida a uma solução de (*R*)-(+)-4-(2-oxipropanoato de etila)benzoaldeído (0,5 eq. g.) em etanol (10 ml). A mistura permaneceu em refluxo por 30 minutos. Após o resfriamento o composto precipitou, o sólido foi filtrado e recristalizado em metanol. Foram preparados os homólogos heptil, octil, nonil e decil com rendimento de 85 a 95%. As análises espectroscópicas foram similares para todos os homólogos.

Para o homólogo 18:

I.V. (KBr) ν_{max} : 2922 e 2854 (C-H), 1738 (C=O), 1624 (N=CH), 1606 (C=C), 1248 (C-O) e 838 (deformação fora do plano C-H) cm^{-1} .

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$: $\delta = 8,33$ (s, 1H, N=CH); 7,75 - 6,89 (AA'-XX', $J = 8,6\text{Hz}$, 4H, Ar); 7,13 - 6,85 (AA'-XX', $J = 8,8\text{Hz}$, 4H, Ar); 4,76 (quart., $J = 6,8\text{Hz}$, 1H, CH); 4,16 (quart., $J = 7,0\text{Hz}$, 2H, CH_2); 3,90 (t, $J = 6,6\text{Hz}$, 2H, CH_2O alquil); 1,69 (quint., $J = 6,6\text{Hz}$, 2H, CH_2 alquil); 1,57-1,16 (para os demais sinais de CH_2 e CH_3); 0,82 (t, $J = 7,0\text{Hz}$, 3H, CH_3).

Análise elemental:

$C_{26}H_{35}O_4N$ (%)	Valor calculado (%)	Valor experimental
	C 73,41	C 73,86
	H 8,24	H 8,78
	N 3,29	N 3,29

Preparação do ácido 4-n-alcoxibenzóico (19, 20, 21 e 22):

Em um balão de três bocas e fundo redondo de 500 ml equipado com agitador, aquecedor e condensador de refluxo adicionou-se p-hidroxibenzoato de metila (30,4 g, 0,2 mol) em uma mistura de benzeno e dimetilformamida (1:1, 140 ml) contendo hidróxido de sódio (8,4 g, 0,21 mol). Após 15 minutos de aquecimento a 50°C, foi adicionado o brometo de alquila desejado (0,21 mol). A mistura foi refluxada por 6 horas, resultando um sólido que foi filtrado por sucção e a solução concentrada no rotavapor. O resíduo obtido foi dissolvido em éter etílico (100 ml) e lavado com bicarbonato de sódio 5% (2 x 100 ml) e água (100 ml). Foi adicionado sulfato de sódio anidro, após 20 min foi filtrado o secante e o éter etílico removido no rotavapor, obtendo-se um material sólido que corresponde ao éster alquilado.

A este sólido foi adicionado hidróxido de sódio (12,0 g, 0,30 mol), água (100 ml) e metanol (100 ml). A mistura permaneceu em refluxo por 4 horas. Após retornar a temperatura ambiente o conteúdo foi transferido para um béquer contendo gelo e ácido clorídrico concentrado. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água e recristalizado em etanol, fornecendo o ácido correspondente. Foram preparados quatro ácidos onde foram usados brometo de octila, decila, dodecila e hexadecila, respectivamente. Os compostos obtidos apresentaram rendimento de 48 a 51%.

Tabela XIII - Propriedades Mesogênicas dos Ácidos 4-n-alcóxibenzóicos.

R	K	S _C	N	I
C ₈ H ₁₇ (19)	• 99 (101)	• 106 (108)	• 145 (147)	•
C ₁₀ H ₂₁ (20)	• 95 (97)	• 121 (122)	• 141 (142)	•
C ₁₂ H ₂₅ (21)	• 94 (95)	• 128 (122)	• 136 (137)	•
C ₁₆ H ₃₃ (22)	• 85 (85)	• 134 (134)	• —	•

(...) valores teóricos³³.

Para o homólogo ácido 4-n-decioxibenzóico (20):

I.V. (K Br) ν_{\max} : 3.000-2.400 (OH, banda larga), 2918 e 2848 (CH), 1682 (C=O), 1604 (C=C), 1252 (C-O-C) e 846 (deformação fora do plano CH) cm⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃): δ = 8,04 - 6,92 (AA'-XX', J=8,8Hz, 4H, Ar); 4,02 (t, J=6,6Hz, 2H, CH₂); 1,80 (quint., J=6,6Hz, 2H, CH₂); 1,25 - 0,87 (sinais correspondentes aos demais prótons dos CH₂ e do CH₃, alifáticos).

Preparação dos 4-(4-n-alcóxibenzoiloxi)benzaldeídos (23, 24, 25 e 26):

Em um balão de três bocas e fundo redondo de 250 ml equipado com agitador, aquecedor e condensador de refluxo, foi adicionado lentamente cloreto de tionila em excesso (25 ml) ao ácido 4-n-alcóxibenzóico (0,02 mol). Permanecendo em refluxo por 2 horas. O excesso de cloreto de tionila foi removido no rotavapor e ao material obtido agregou-se p-hidroxibenzaldeído (2,4 g, 0,02 mol) em piridina seca (30 ml). A solução foi agitada por 2 horas a 60°C, seguindo com agitação por 12 horas a temperatura ambiente e

finalizando por 1 hora a 60⁰C. A mistura foi vertida em gelo e ácido clorídrico concentrado (10 ml). O precipitado formado foi filtrado, lavado com bicarbonato de sódio 5% (2 x 100 ml), água (100 ml) e recristalizado em etanol. Os compostos obtidos apresentaram rendimentos em torno de 60%.

Tabela XIV - Temperaturas de transição (⁰C) 4-(4-n-alcóxibenzoíloxi)benzaldeído.

R	K		N		I
C ₈ H ₁₇ (23)	•	56,8	•	68,0	•
C ₁₀ H ₂₁ (24)	•	61,9	•	75,5	•
C ₁₂ H ₂₅ (25)	•	65,9	•	75,0	•
C ₁₆ H ₃₃ (26)	•	78,0	•	86,8	•

Para o homólogo 4-(4-n-deciloxi)benzaldeído (24):

I. V. (K Br) ν_{\max} : 2918 e 2845 (CH), 1732 (C=O, do éster), 1688 (C=O, do aldeído), 1606 (C=C), 1288 e 1256 (C-O-C), 848 e 760 (deformação fora do plano CH) cm⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃): δ = 9,94 (s, 1H, CHO); 8,06 - 6,91 (AA'-XX', J= 8,8Hz, 4H, Ar); 7,89 - 7,32 (AA'-XX', J=8,5Hz, 4H, Ar); 3,97 (t, J= 6,6Hz, 2H, CH₂); 1,75 (quint., J=6,6Hz, 2H, CH₂); 1,18 - 0,81 (sinais correspondentes aos demais prótons dos CH₂ e do CH₃, alifáticos).

Preparação do (R)-4-(2-oxipropanoato de etila)anilina (27):

O composto 3 (10 g, 41,8 mmol) foi dissolvido em etanol (60 ml) e hidrogenado usando como catalisador Pd/C 10% (1 g). Após o término da reação, quando não consumiu mais hidrogênio, o catalisador foi removido por filtração e a solução foi concentrada no rotavapor. O produto resultante foi purificado por destilação.

Tabela XV - Propriedades Físicas do (*R*)-4-(2-oxipropanoato de etila)anilina.

Fórmula Molecular	P.M. g/mol	p.e. ^o C (0,1 mmHg)	$[\alpha]_D^{25}$	Rend. %
C ₁₁ H ₁₅ O ₃ N	209	120	—	92

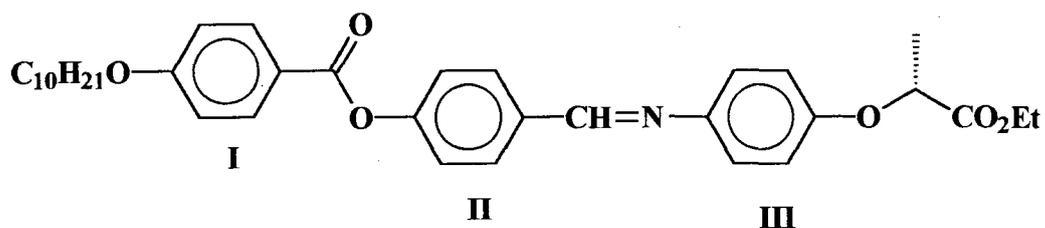
I.V. (filme) ν_{\max} : 3442 e 3364 (N-H), 2984 e 2936 (C-H), 1744 (C=O), 1626 (deformação NH₂), 1510 (C=C), 1228 (C-O-C) e 828 (deformação fora do plano C-H) cm⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃): δ = 6,73 - 6,60 (AA'-BB', J= 9,0Hz, 4H, Ar); 4,6 (quart., J= 6,7Hz, 1H, CH); 4,2 (quart., J= 7,1Hz, 2H, CH₂); 3,31 (banda larga, 2H, NH₂); 1,55 (d, J= 6,7Hz, 3H, CH₃); 1,24 (t, J= 7,1Hz, 3H, CH₃).

SÉRIE B - Preparação do (*R*)-4-(2-oxipropanoato de etila)-N-[(4-n-alcoxibenzoiloxi)benzilideno]anilina (28, 29, 30 e 31):

Uma solução de 4-(4-n-alcoxibenzoiloxi)benzaldeído (23, 24, 25 e 26, 0,5 eq. g.) em etanol (10 ml) foi vertida a uma solução de (0,5 eq. g.) (*R*)-4-(2-oxipropanoato de etila)anilina (27) em etanol (10 ml). A mistura permaneceu em refluxo por 30 minutos. Após o resfriamento o composto precipitou, o sólido foi filtrado e recristalizado em etanol. Foram preparados os homólogos octil, decil, dodecil e hexadecil com rendimento de 75 à 85%. As análises espectroscópicas foram similares para todos os homólogos.

Para o homólogo 29:



$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$: $\delta = 8,40$ (s, 1H, CH=O); 8,07 - 6,84 (AA'- XX', J= 8,9Hz, 4H, Ar I); 7,87 - 7,23 (AA'- XX', J= 8,6Hz, 4H, Ar II); 7,14 - 6,90 (AA'- BB', J= 8,9Hz, 4H, Ar III); 4,68 (quart., J= 6,8Hz, 1H, CH); 4,16 (quart., J= 7,2Hz, 2H, CH₂); 3,98 (t., J= 6,6Hz, 2H, CH₂); 1,76 (quint., J= 6,6Hz, 2H, CH₂); 1,55 - 0,8 (sinais correspondentes aos demais prótons dos CH₂ e CH₃, alifáticos).

Análise elemental:

$\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{O}_6\text{N}$ (%)	Valor calculado (%)	Valor experimental
	C 73,3	C 74,27
	H 7,5	H 7,62
	N 2,44	N 2,37

9. BIBLIOGRAFIA

1. Kelker, H., Survey of the Early History of Liquid Crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 165,1.
2. Chandrasekhar, F. R. S. S., *Liquid Crystals*, **1992**, 2nd Edition.
3. Vertogen, G. and De Jeu, W. H., *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer Verlag, **1988**.
4. Fried, F., Molecular Motions in Four Medium-size Cyclic Ketones. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1973**, 1.
5. Hornreich, R. M. and Shtrikman, Landau Theory of Blue Phases, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 165, 183.
6. Gennes, P. G., *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, **1974**, 7-17.
7. Gray, G. W. and Goodby, J. W. G., *Smectic Liquid Crystals*, **1984**.
8. Walba, D. M., Slater, S.C., Thurmes, W. N., Clark, N.A., Handschy M. A. and Supon, F., Design and Synthesis of a New Ferroelectric Liquid Crystal Family. Liquid Crystals Containing a Nonracemic 2-Alkoxy-1-propoxy Unit, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5210.
9. Meyer, R. B., Ferroelectric Liquid Crystals; A Review, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1977**, 40, 33.
10. Meyer, R.B., Liébert, L., Strzelecki, L. and Keller, P., Ferroelectric Liquid Crystals, *Le Journal de Physique - LETTRES*, **1975**, 36, L-69.
11. Lagerwall, S. T., Otterholm, B. and Skarp, K., Material Properties of Ferroelectric Liquid Crystals and Their Relevance for Applications and Devices, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1987**, 152, 503.
12. Yoshizawa, A., Kikuzaki, H. and Fukumasa, M., Microscopic organization of molecules in smectic A and chiral (racemic) smectic C phases: Dynamic molecular deformation effect on the S_A to S_C^* (S_C) transition, *Liquid Crystals*, **1995**, 3, 351.
13. Destrade, C., Foucher, H., Gasparoux H., Tinh, N.H., Levelut, A. M. and Malthete, J., Disc-Like Mesogen Polymorphism. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, 121
14. Destrade, C., Gasparoux, H., Babeau, A. and Nguyen, H. T., Truxene Derivatives: A New Family of Disc-Like Liquid Crystals With an Inverted Nematic-Columnar Sequence, **1981**, 69, 37.

15. Leung, K. M., Phase Transitions of Bowlic Liquid Crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1987**, 146, 41.
16. Lei, L., Bowlic Liquid Crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1987**, 146, 41.
17. Espinet, P., et. al., Transition Metal Liquid Crystals, **1992**, 229.
18. Finkelmann, H., Thermotropic Liquid Crystalline Polymers, *Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal*, 238.
19. Costellano, J. A. Liquid Crystal Display Applications: The First Hundred years, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 165, 389.
20. Schadt, M., Nematic Liquid Crystals and Electro-optical Effects: Display Applications, **1987**, 347.
21. Keller, P., Synthesis of Stable and Low Melting Ferroelectric Liquid Crystals of the Ester Family, *Ferroelectrics*, **1984**, 58, 3.
22. Sakurai, T., et. al., Synthesis and Ferroelectric Properties of New Series of Ferroelectric Liquid Crystals, *Ferroelectrics*, **1984**, 58, 21.
23. Meier, G., Sackmann E. and Grabmaier J. G., Applications of Liquid Crystals, Springer Verlag, **1975**, 84 a 95.
24. Ulrich, D. C. and Elston, S. J., Multi-Dimensional Switching and Low-Dimensional Modelling in Ferroelectric Liquid Crystals, **1994**, 181.
25. Clark, N. A. and Lagerwall, S. T., Submicrosecond bistable eletro-optic switching in crystals, *Appl. Phys. Lett.*, **1980**, 36(11), 899.
26. Gallardo, H. e Merlo, A. A., (S)-(-)-Ethyl Lactate as a Convenient Precursor for Synthesis of Chiral Liquid Crystals, *Synthetic Communications*, **1993**, 23(15), 2159.
27. Johnston, B. D. and Slessor, K. N., Facile synthesis of the enantiomers of sulcatol, *Can. J. Chem.*, **1979**, 57, 233.
28. Vogel, A. I., Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa, **1966**, 3^ª ed, 611.
29. Criswell, T. R. and Klanderma, B. H., Alkyl Carbonato Terminally Substituted Anils, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **1973**, 22, 231.
30. Neubert, M. E. and Laskos, S. J., Preparation of Liquid Crystals Intermediates: Substituted Alkoxybenzenes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1978**, 44, 197.
31. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. and Morrill, T. C., Spectrometric Identification of Organic Comounds, **1973**, 73-1

32. Lambert, J. B., Shurvell, H. F., Verbit, L., Cooks, R. G. and Stout, G. H., *Organic Structural Analysis*, 1976, 50-115 e 233-250.
33. Demus, D., *Flüssige Kristalle in Tabellen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.