



IX International Macromolecular
Colloquium

306628



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001
Centro de Convenções do Hotel Serrano
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

Adriana F. Vollmer, Tiago Eberle e Aloir A. Merlo

Instituto de Química da UFRGS [-aloir@if.ufrgs.br](mailto:aloir@if.ufrgs.br)

Synthesis and Characterization of Homopolymers Iminephenyloxyacrylate and Iminebenzoxyloxyacrylate

In this work we are presents the results of synthesis and a study of a structural relationship versus mesogenic property with variation of a alkylic-chain of homologues series Iminephenyloxyacrylate. The monomers showed enantiotropic mesomorphic behavior with smectic C (S_C) and smectic A (S_A) mesophase.

The side chain liquid crystalline homopolymers were synthesized and their mesomorphic behavior investigated. This new homopolymers exhibit a typical mesomorphism-smectic C. The characterization of the synthetic intermediates as well as monomers and corresponding liquid-crystalline homopolymers was done by ^1H NMR, ^{13}C NMR and the thermal analysis by DSC, GPC and optical microscopy.

The synthesis of the homologues series Iminebenzoxyloxyacrylate and corresponding homopolymers are in progress.

Introdução

Nos últimos anos tem-se observado um crescente interesse na síntese de novos polímeros líquido-cristalinos. Dentre os estudos realizados, têm-se dado grande relevância a questão da quiralidade presente nos compostos obtidos, pois apresentam mesofase denominada esméctica C quiral (S_C^*), apresentando propriedades ferroelétricas. Desta forma, abrindo a possibilidade de obtenção de novos materiais com aplicações diferenciadas das até então conhecidas.

Estudos sobre a relação estrutural e propriedades mesogênicas foram desenvolvidas, buscando-se uma melhor compreensão do fenômeno líquido-cristalino. Para o caso de ligações de cadeia rígida do tipo imina, estudos demonstram a presença de mesomorfismo termotrópico^{1,2,3,9}. Neste trabalho, estamos apresentando nossos resultados de síntese e um estudo da relação, estrutura versus propriedades mesogênicas com variação da cadeia alquila, para as série homóloga Iminofeniloacrilatos de acordo com o Figura 1.

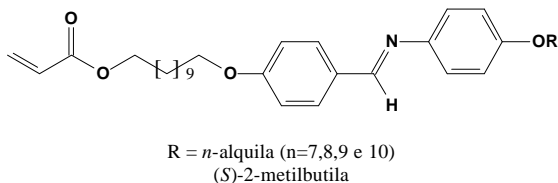
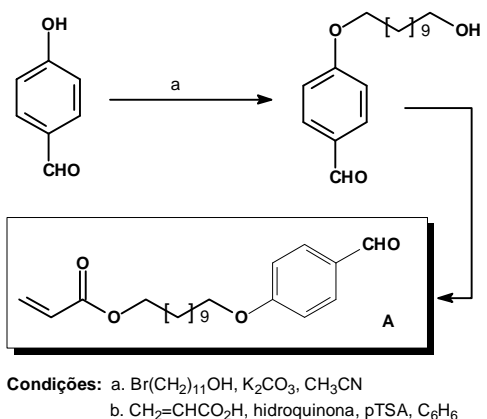


Figura 1: Estrutura geral do monômero líquido-cristalino sintetizado.

Com o objetivo de se obter polímeros líquido-cristalinos de cadeia lateral, bem como sua caracterização estrutural e térmica, foram sintetizados os homopolímeros correspondentes.

Resultados e Discussões

Os Esquemas de síntese 1, 2, e 3 descrevem as metodologias de síntese convergente seguida para obtenção dos monômeros líquido-cristalinos Iminofeniloacrilato.

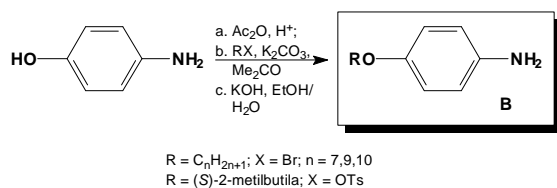


Esquema 1: Rota sintética de obtenção do monômero líquido-cristalino, fragmento A.

Na obtenção do aldeído **A**, parte-se do 4-hidroxibenzaldeído, que sofre uma alquilação com 11-bromo-1-undecanol, através da reação de substituição nucleofílica (S_N2) com rendimento de 88%⁴, seguida da reação de esterificação com ácido acrílico. O produto foi obtido com rendimento de 65%^{5,9}.

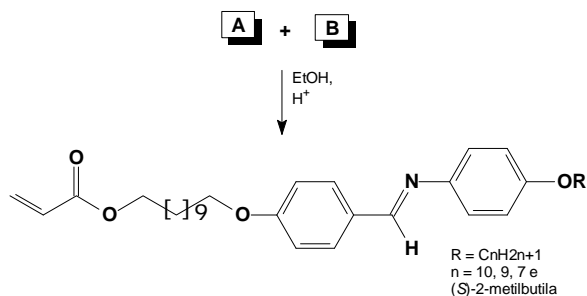
A *p*-alcoxianilina (**B**) foi obtida através da reação de proteção do grupo amina do *p*-aminofenol, com anidrido acético em meio ácido, com rendimento de 62%. A alquilação da amina protegida com brometo de alquila, onde R correspondente a cadeias alquílicas com 7, 9 e 10 átomos de carbonos⁶.

A síntese do monômero quiral foi feita a partir do reagente alquilante tosilato de (*S*)-2-metil-1-butila, obtido da reação de tosilatação do correspondente álcool quiral, com rendimento de 98%⁷. A etapa posterior foi a reação de desproteção do grupo amina em meio básico, para cadeias alquílicas de número de átomos de carbonos iguais a 7, 9 e 10, com rendimento de 97% e para o caso do composto quiral, a hidrólise foi realizada em meio ácido, com rendimento de 77%, de acordo com Esquema 2.



Esquema 2: Rota sintética de obtenção do monômero líquido-cristalino, fragmento **B**.

De posse dos intermediários aldeído - **A** e aminas homólogas - **B**, procedeu-se a reação de condensação entre esses intermediários através de uma reação adição-eliminação em meio ácido, fornecendo os compostos títulos, como apresentado no Esquema 3. Os rendimentos obtidos foram: n = 7 (79%); n = 9 (88%); n = 10 (66,%) e (*S*)-2-metilbutil, (48%).



Esquema 3: Rota sintética de obtenção do monômero líquido-cristalino.

As temperaturas de transições dos monômeros sintetizados estão apresentados na Tabela 1.

Os dados obtidos por DSC e microscopia mostram a presença de comportamento mesomórfico

enantiotrópico. Os homólogos com 7, 9 e 10 átomos de carbono na cadeia terminal dos homopolímeros apresentaram mesofases esmética C (S_C) e esmética A (S_A), respectivamente.

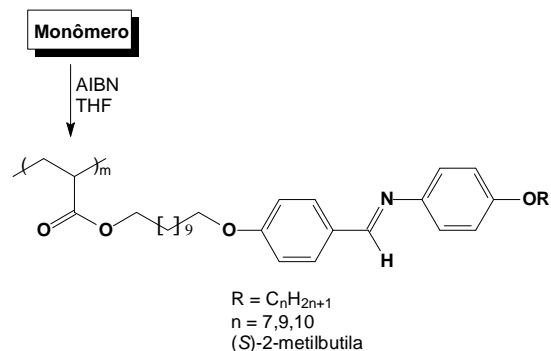
Tabela 1: Temperaturas de transição (°C) para os monômeros líquido cristalinos.

Monômero	K		S_C		S_A		I
7	•	71.8	•	80.5	•	85.0	•
9	•	77.8	•	87.8	•	92.3	•
10	•	81.0	•	89.8	•	93.7	•
5 ^a	•	80.0					•

^a (*S*)-2-metilbutil

Para o composto de cadeia alquílica quiral, contendo 5 átomos de carbonos, não foi observado comportamento mesomórfico.

As reações de homopolimerizações foram realizadas através de reação radicalar⁹, conforme Esquema 4.



Esquema 4: Reação radicalar de obtenção dos Homopolímeros desejados.

Na Tabela 2, são mostrados os dados referentes aos homopolímeros sintetizados, bem como as temperaturas de transição, observadas por análise de DSC (Calorimetria de Varredura Diferencial) e as texturas das mesofases observadas por microscopia óptica. As massas moleculares foram obtidas por análise de GPC (Cromatografia de Permeação em Gel). Rendimentos: n = 7 (93%); n = 9 (83%); n = 10 (66%) e (*S*)-2-metilbutil (94%).

Tabela 2: Dados referentes aos homopolímeros sintetizados.

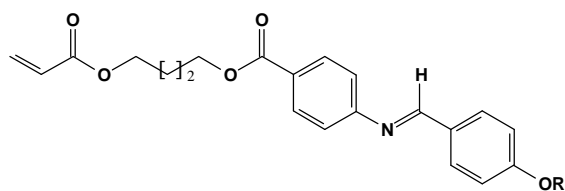
Amostra C_nH_{2n+1} n	Mn	Mw/Mn	Temperaturas de Transição (°C)				
			Tg		S_C	I	
7	6229	1.19	•	71.0	•	91.0	•
9	4827	1.18	•	84,5	•	93.4	•
10	4735	1.10	•	81,2	•	101.3	•
5* ^a	4454	1.09	•	^b	•		•

^a (S)-2-metilbutila; ^b em análise

As análises das propriedades térmicas e caracterização das texturas da amostra com o grupo terminal quiral estão em andamento.

A caracterização estrutural dos compostos obtidos, bem como de todos os intermediários, foi realizada por espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e carbono (RMN ¹³C). As texturas de mesofases foram identificadas por microscopia óptica de luz polarizada.

Para efeito comparativo, estamos desenvolvendo uma nova rota de síntese dos compostos homólogos Iminobenzoiloxiacrilatos de fórmula geral descrita na Figura 2 ^{5,6,7,8}. De posse dos monômeros proceder-se-á as homopolimerizações correspondentes e análise das propriedades mesomórficas das duas séries homólogas.



R = *n*-alquila (n=7,8,9 e 10)
(S)-2-metilbutila

Figura 2: Estrutura geral do monômero líquido-cristalino em síntese.

Experimental

A síntese dos monômeros foram realizadas conforme dados da literatura ^{4,5,6,7,8}. As homopolimerizações foram realizadas através de uma reação radicalar, conforme esquema 4, utilizando-se como iniciador o composto 2,2'-azobis(isobutironitrila) (AIBN), utilizando-se como solvente o Tetra-hidrofurano (THF) a uma temperatura constante de 65°C ⁹.

Conclusões

Neste trabalho apresentou-se a síntese de novos monômeros e homopolímeros líquido-cristalinos. Os monômeros foram sintetizados através de métodos sintéticos já descritos na literatura, apresentando mesomorfismo enantiotrópico, com mesofases S_A e S_C para os compostos com cadeia alquílica com número de átomos de carbono, n=7, 9, e 10. Não se observou mesomorfismo para o composto com cadeia alquílica com 5 átomos de carbono (derivado do (S)-2-metilbutila), o que demonstra a necessidade, dentre outros fatores estruturais, de uma cadeia alquílica com um número de carbonos suficientemente capaz de estabilizar a estrutura macroscópica da mesofase, a fim de proporcionar a esta propriedades mesomórficas.

Os homopolímeros foram obtidos através de reações radicalares com os correspondentes monômeros. Todos os homopolímeros apresentaram comportamento esméctico C.

Agradecimentos

Aos órgãos financiadores e a Capes pela bolsa (Vollmer, A. F.).



Referências Bibliográficas

1. R.B. Meyer; L. Liebert; L. Strzelecki; P. Keller *J.Phys. Lett.* **1975**, *36*, L-69.
2. R.B. Meyer *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *40*, 33.
3. B. Otterholm; M. Nilsson; S.T. Lagerwall; K. Skarp *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 757.
4. JR-Hong Chen; Chang Rong-Chi; Ging-Ho Hsiue; *Liquid Crystals.* **1995**, *18(2)*, 291-301.
5. M. Portugall; H. Ringsdorf; R. Zentel *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 2311-2321.
6. M.J. Whitcombe; F.J. Davis; A. Gilbert; R. Mitchell; *Polymer Communications.* **1991**, *32*, 380-381.
7. G.G Robert.; *Journal of the American Chemical Society*, **1973**, *95:15*, 4987-4990.
8. B. Neises, W. Steglich; *Angew. Chem. Int.Ed. Engl.*, **1978**, *17:7*, 522-523.
9. R.F. Magnago, A.A. Merlo, A.F. Vollmer, R.S. Mauler, F. Vargas, N.P. da Silveira *Polymer Bulletin.* **1999**, *42*, 551-557.