

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Sérgio Augusto Antunes Sanches

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MESÓGENOS AZO
AROMÁTICOS**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Sérgio Augusto Antunes Sanches

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MESÓGENOS AZO
AROMÁTICOS**

Trabalho de conclusão apresentado junto
à atividade de ensino “Trabalho de
Conclusão de Curso - QUI” do Curso de
Química, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. Renato Arthur Paim Halfen
Orientador

Porto Alegre, 2012

RESUMO

Um estado intermediário entre os líquidos ordinários e os sólidos tridimensionais, os cristais líquidos são materiais com propriedades de auto-organização cuja classificação estabelece três classes: nemáticas, colestéricas e esmélicas. Compostos azo-aromáticos do tipo azobenzeno são extremamente interessantes tanto pela sua alta estabilidade térmica quanto pelo os efeitos foto-induzidos que podem sofrer e são conhecidos mesógenos, isto é, exibem propriedades líquido-cristalinas, sendo usados largamente na área de cristais-líquidos. Também chamam atenção por suas aplicações potenciais em diversos campos: displays de cristal líquido, sistemas de armazenamento óptico, óptica não-linear. Por tudo isto, este trabalho apresenta a síntese de uma série de compostos azo-aromáticos usando a reação de azo-acoplamento e a reação de Williamson, a caracterização das propriedades mesogênicas e a influência do número de carbonos nas transições de fase destas moléculas.

Os resultados mostraram que os grupos –OH fenólicos dos precursores foram O – alquilados e que um grupo reativo bromo foi posicionado na terminação da cadeia alquílica com rendimentos moderados. O estudo do comportamento mesomórfico mostrou mesofases do tipo esmélica A e C quando a cadeia terminal é longa (C10) ou curta (C1) e fases nemáticas para as cadeias médias (C7). Também que a inserção de um átomo de bromo nas cadeias alquílicas laterais induz a formação de mesofase. Possibilitou ainda observar que o tamanho da cadeia alquílica terminal influi na organização das moléculas nas fases líquido-cristalinas.

Palavras-chave: Azo composto. Mesógeno. Cristal-líquido. O-alkilação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estados físicos da matéria	p.7
Figura 2 – Estrutura de mesofase nemática	p.8
Figura 3 – Estrutura de mesofase colestérica	p.8
Figura 4 – Estrutura de mesofase esmética	p.8
Figura 5 – Exemplos de corantes azo compostos	p.9
Figura 6 – Esquema de diazotação	p.9
Figura 7 – Esquema geral para síntese dos azo compostos	p.18
Figura 8 – Síntese dos 4-((4-alcooxifenil)diazenil)fenóis	p.19
Figura 9 – Equilíbrio mesomérico do íon diazônio	p.19
Figura 10 – Mecanismo de formação do íon nitrosônio	p.20
Figura 11 – Mecanismo de formação do íon diazônio	p.20
Figura 12 – Mecanismo de formação dos diazocompostos	p.21
Figura 13 – ¹ H RMN do composto 2b	p.22
Figura 14 – Espectro de IV do composto 2b	p.23
Figura 15 – Gráfico de espectro de massas de 2b	p.24
Figura 16 – Síntese dos (4-(2-bromoalcooxi)fenil)-2-(4-alcooxifenil)diazenos 5a-i	p.24
Figura 17 – Mecanismo S _N 2 na síntese de Williamson	p.25
Figura 18 – ¹ H RMN do composto 5e	p.26
Figura 19 – Subproduto dimérico da reação de Williamson	p.27
Figura 20 – Espectro de massas do composto 5b	p.27
Figura 21 – Espectro de IV para 5h	p.28
Tabela 1 – Comportamento térmico de 2a-c	p.29
Tabela 2 – Comportamento térmico de 5a-i	p.29

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
1.1 HISTÓRICO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS E DEFINIÇÕES GERAIS	6
1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	7
1.3 AZOCOMPOSTOS	9
2 OBJETIVOS	12
3 METODOLOGIA	13
3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	13
3.2 SÍNTESES	13
3.2.1 Síntese dos diazocompostos (n = 0, 6, 9)	13
3.2.2 Síntese dos diazobromados (n = 0, 6, 9; m = 2, 4, 6)	14
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 VISÃO GERAL	18
4.2 SÍNTESE DOS DIAZOCOMPOSTOS	19
4.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS BROMADOS	24
4.4 TRANSIÇÕES DE FASE	28
5 CONCLUSÃO	32
REFERÊNCIAS	33

1. INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRICO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS E DEFINIÇÕES GERAIS

Apresentando um estado intermediário entre os líquidos ordinários e os sólidos tridimensionais os cristais líquidos são fluídos com propriedades de auto-organização também chamados fluídos complexos e representam um campo de investigação que abrange interesses da pesquisa básica até as aplicações tecnológicas.

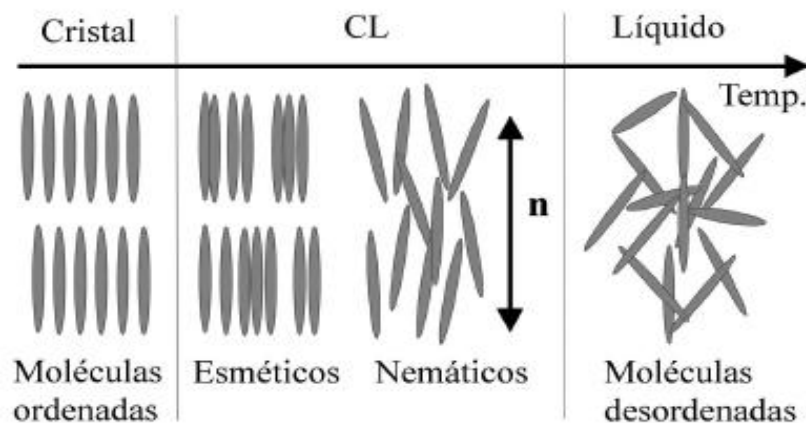
Os cristais-líquidos estão estabelecidos na pesquisa básica, em especial na ciência dos materiais, devido ao fato que são materiais modelo para se estudar a conexão entre a estrutura química e as propriedades físicas de um material, além de fornecerem pistas sobre certos fenômenos em sistemas biológicos. No campo da tecnologia eles têm papel preponderante na criação de displays e visores, acarretando assim uma demanda maior de conhecimento sobre esse tipo de tecnologia, cada vez mais presente no dia-a-dia.

A descoberta dos cristais líquidos é creditada para Friedrich Reinitzer um botânico austríaco da Universidade Germânica de Praga que em 1888 relatou suas experiências sobre o benzoato de colesterila o qual ele observou que apresentava 2 pontos de fusão distintos: em 145,5°C o material se tornava fluido turvo e em 178,5°C tornava-se um fluido transparente. Em seu artigo, Reinitzer cita os experimentos de outros pesquisadores que antes dele observaram fenômenos de cor curiosos (semelhantes aos que ele mesmo havia visto) em sistemas colesterila, mas a sua contribuição para a ciência dos cristais líquidos foi o relato da propriedade de duplo ponto de fusão e a conexão entre a mudança de coloração e o aumento/decréscimo de temperatura da amostra. O físico alemão Otto Lehmann, da Escola Politécnica de Aachen, em 1889 observou que o oleato de amônio, durante a sua fusão, apresentava um estado intermediário que era birrefringente. No seu artigo “*Über fließende Kristalle*” para a *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Lehmann usou o termo cristais líquidos pela primeira vez, chamados assim pela idéia que a diferença única entre estes materiais e os cristais comuns seria o grau de fluidez.

Os cristais líquidos, conforme definição atual, são um estado intermediário da matéria que reside entre os cristais e os líquidos isotrópicos. Estes materiais exibem diversas propriedades próprias do estado líquido como alta fluidez e formação de gotículas, ao mesmo tempo que mostram similaridades com os cristais no que se refere a anisotropia nas suas propriedades magnéticas, elétricas, mecânicas e ópticas. A anisotropia é considerada a

característica primordial de um material líquido cristalino. Em relação ao ordenamento caracterizam-se por apresentarem ordem molecular intermediária, entre a orientacional e posicional de longo alcance dos cristais, e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases.

Figura 1. Estados físicos da matéria de acordo com o grau de ordem em função da temperatura. O grau de desordem aumenta com o aumento da temperatura.



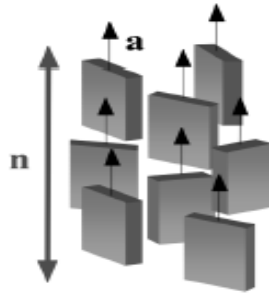
1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos (CL's) podem ser classificados em duas grandes famílias: termotrópicos e liotrópicos. Os CL's termotrópicos são aqueles em que a transição de fases ocorre devido à variação de temperatura; os liotrópicos são constituídos por moléculas anfifílicas em um solvente e caracterizam-se pela transição de fases ser induzida pela variação da concentração do solvente.

As mesofases foram classificadas por Friedel, com base nas propriedades estruturais dos CL's e na sua ordem molecular. Essa classificação estabelece três classes: nemáticas, colestéricas e esmélicas.

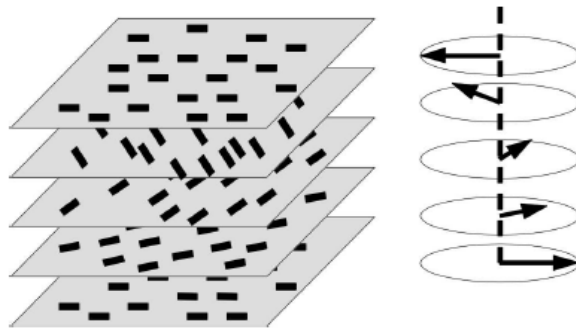
Mesofase nemática: possui ordem orientacional de longo alcance. Na média a orientação das moléculas é paralela entre si. A direção média de orientação das moléculas é representada por um vetor médio chamado de *diretor* (\mathbf{n}).

Figura 2. Representação da estrutura de uma mesofase nemática.



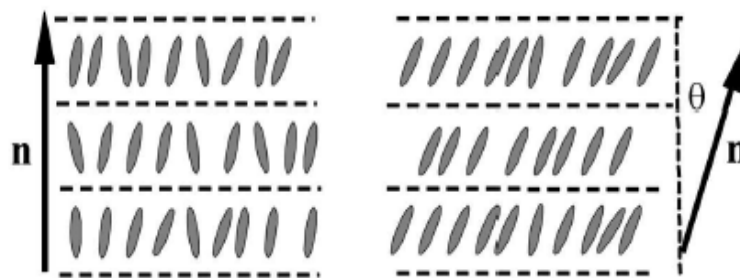
Mesofase colestérica: formada por moléculas quirais. Cada camada tem uma ordem orientacional local de acordo com uma direção preferencial da estrutura helicoidal do vetor diretor.

Figura 3. Representação de mesofase colestérica.



Mesofase esmética: exibe ordem posicional de curto alcance ao longo de uma dimensão. A organização das moléculas se dá em camadas periódicas com ordem orientacional bem definida.

Figura 4. Representação de mesofases esméticas.



Além destas classificações existem outras maneiras de se referir à sistemas líquidos cristalinos: calamíticos (moléculas em forma de bastão), discóticos (forma de disco),

colunares (formados por empilhamento de moléculas em coluna), polícatenários (núcleo rígido alongado com cadeias flexíveis ao longo), tipo banana (moléculas alongadas em ângulo), etc.

1.3 AZO COMPOSTOS

Azo compostos são caracterizados por uma dupla ligação entre nitrogênios ($-N=N-$) e não apresentam caráter básico, ao contrário das aminas.

Os compostos azo-aromáticos, $R-N=N-R$, onde R = arila, são estáveis e conhecidos por suas cores intensas, o que possibilitou seu uso como corantes de baixo custo por mais de um século (figura 5). A síntese destes compostos se dá pelo ataque nucleofílico de uma espécie aromática rica em elétrons ($Ar-O^-$ ou $Ar-NR_2$) a um eletrófilo fraco, o sal de diazônio ($R-N_2^+$). A figura 6 mostra um exemplo simples da reação de acoplamento, também chamada de reação de diazotação.

Figura 5. Exemplos de corantes azo-compostos.

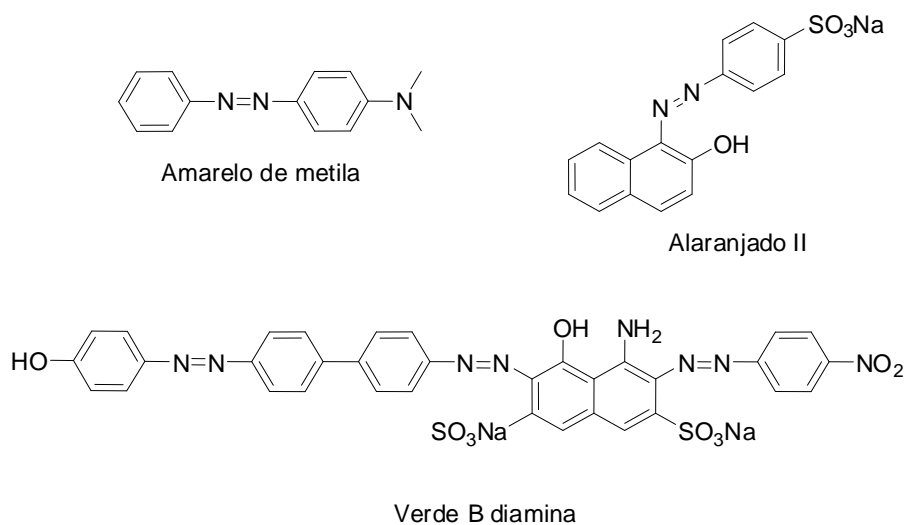
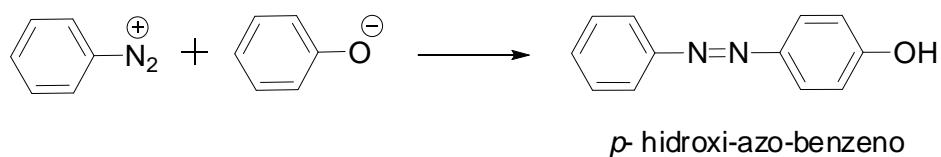


Figura 6. Esquema de diazotação com fenol.



A facilidade de síntese dos azo-compostos faz deles uma ótima escolha para a síntese de muitas moléculas que apresentam grupos arila, uma vez que o método se mostra prático o bastante para a introdução de variados grupos funcionais em anéis aromáticos (ALLINGER, 1978, p.529).

Devido a natureza da dupla ligação entre os átomos de nitrogênio, os compostos azo-aromáticos exibem isomeria *cis-trans*. A configuração *trans*, mais estável, converte-se na forma *cis*, de maior energia, através da irradiação com luz ultravioleta. Energia na forma de calor faz o isômero *cis*-azo-aromático reverter ao isômero *trans*. Isto leva à afirmação que os compostos do tipo azobenzeno são umas das moléculas com fotoisomerização mais efetiva quando expostas a radiação UV (KUMAR, 1989, p.1915 & IRIE, 1990, p.27).

Compostos azo-aromáticos, especialmente do tipo azobenzeno, são conhecidos mesógenos fotoativos usados largamente na área de cristais-líquidos principalmente na síntese de cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral (CLPCL). Sua grande utilização como unidade mesogênica acontece porque a mudança de forma induzida pela luz em moléculas fotoisomerizáveis (ou em cromóforos) pode se traduzir em mudanças drásticas nas propriedades de um material hospedeiro (efeito *host-guest*). (BARRETT, 2007, p.1249 & YELAMAGGAD, 2001, p.48). O grupamento do tipo azobenzeno também é explorado no controle do alinhamento de superfície e da ancoragem de cristais-líquidos através do conceito de “superfície de comando”, modulação óptica das transições das mesofases, devido à sua característica fotoresponsiva. Esta possibilidade de fotocromismo e fotoisomerização também tem resultado em muitos trabalhos que utilizam a ligação azo ($-N=N-$) na síntese de moléculas mesogênicas com geometria curva (*bent-core*). (PRASAD, 2001, p.145 & FOLCIA, 2006, p.4617)

São extremamente interessantes tanto pela sua alta estabilidade térmica quanto pelo os efeitos foto-induzidos que podem sofrer. Também chamam atenção por suas aplicações potenciais em diversos campos: displays de cristal líquido, sistemas de armazenamento óptico, óptica não-linear, interruptores foto refrativos e holografia. Todas estas aplicações dos compostos azoaromáticos são baseadas no efeito liga-desliga reversível opticamente induzido.

Mesmo com todo esse interesse em compostos azo-aromáticos, o estudo das propriedades mesogênicas destes compostos em si e a influência do número de carbonos dos alcoxilas em posição *para* aos anéis benzênicos, nestas propriedades, não tem sido muito explorados. Com isto em mente, este trabalho apresenta a síntese de uma série de compostos

azo-aromáticos, a caracterização de suas propriedades mesogênicas e a influência do número de carbonos nas transições de fase destas moléculas.

2. OBJETIVOS

Sintetizar uma série homóloga de diazocompostos aromáticos com cadeias terminais e espaçadoras variáveis a partir de alcooxianilinas usando metodologias reacionais clássicas na síntese orgânica: reação de azo-acoplamento e reação de Williamson (eterificação).

Possibilitar a utilização destas moléculas para outras reações pela utilização de grupo terminal reativo bromo.

Caracterizar os produtos formados através de técnicas espectroscópicas disponíveis: espectroscopia na região no infravermelho, espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

Caracterizar o comportamento mesomórfico dos compostos por microscopia óptica de luz polarizada e identificar a influência do tamanho das cadeias neste comportamento.

3. METODOLOGIA

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As análises de ^1H RMN foram realizadas em equipamento Varian Inova 300 e Varian VNMRs 300 da Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS. Os deslocamentos químicos (δ) estão em ppm em relação ao padrão interno tetrametilsilano (TMS). Entre parênteses encontram-se indicados a multiplicidade de sinais (s = singlete, d = dubleto, dd = duplo dubleto, t = tripleto, dt = duplo tripleto, q = quadrupleto, m = multipleto) e o número de hidrogênios.

Os espectros de IV foram obtidos em um Espectrofotômetro modelo IR Prestige-21 da Shimadzu. Os espectros foram registrados na região de frequência entre 4000 a 400 cm^{-1} , com pastilhas preparadas em KBr.

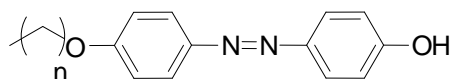
A análise por espectrometria de massas foi realizada em um CGMS QP2010S Shimadzu (Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS) utilizando o método de inserção direta de amostra.

O comportamento térmico das moléculas foi observado em microscópio óptico de luz polarizada Olympus BX 41 acoplado a um forno de aquecimento Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage (Mettler Toledo FP 90 Central Processor), utilizando rampa de aquecimento de 10°C/min.

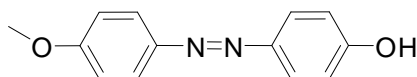
Os compostos denominados **5g** e **5i** ainda não foram analisados, por isso serão omitidos nesta seção.

3.2 SÍNTESES

3.2.1 Síntese dos diazocompostos (n = 0, 6, 9)

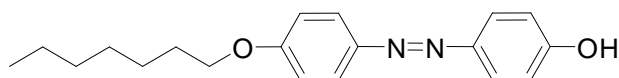


Síntese do 4-((4-metoxifenil)diazenil)fenol **2a**



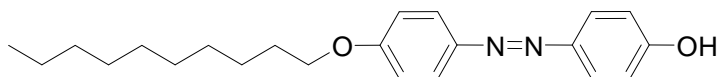
Dissolver 3mmol de 4-metoxianilina em 4mL de HCl 6M à 0°C. Enquanto mantém a temperatura entre 0 – 5°C adicionar uma solução gelada de NaNO₂ (4,8 mmol) em água (1,5 mL) sob agitação. À solução de sal de diazônio formada, adicionar uma solução gelada de fenol (3,6 mmol) em 2,5 mL NaOH 7M mantendo a temperatura entre 0 – 5°C. Deixar agitando por 30 min (no mínimo) e acidificar a mistura resultante com HCl concentrado; o precipitado resultante é filtrado, lavado com água e seco ao ar. Depois de seco o sólido resultante é lavado com éter de petróleo. Sólido avermelhado. Rendimento: 92%. p.f.= 137 – 140 °C. IV (KBr, cm⁻¹): 3414 (-OH); 2846 (-CH₃, v); 1599, 1490, 1435 (aromático, C=C); 1460 (-CH₃, δ); 1240 (C-O). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): 3,88 (s, 3H); 6,97 – 7,02 (m, 4H, *meta* ao -N=N-); 7,85 – 7,90 (m, 4H, *orto* ao -N=N-). EM (m/z): 228

Síntese do 4-((4-heptiloxifenil)diazenil)fenol **2b**



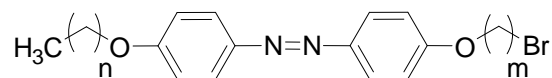
Procedimento idêntico ao 2a, utilizando 4-heptiloxianilina. Sólido avermelhado. Rendimento: 54%. p.f.= 92 – 94 °C. IV (KBr, cm⁻¹): 3465 (-OH); 2921 (-CH₃, v); 1600, 1584 (aromático, C=C); 1473 (-CH₃, δ); 1249 (C-O). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): 0,79 – 0,83 (t, 3H); 1,23 – 1,40 (m, 8H); 1,69 – 1,74 (t, 2H, CH₂-CH₂-O); 3,89 – 3,93 (t, 2H, CH₂-O); 6,85 – 7,10 (m, 4H, *meta* ao -N=N-); 7,71 – 7,79 (m, 4H, *orto* ao -N=N-). EM (m/z): 312

Síntese do 4-((4-deciloifenil)diazenil)fenol **2c**



Procedimento idêntico ao 2a, utilizando 4-deciloixianilina. Sólido avermelhado. Rendimento: 40%. p.f.= 100 – 108 °C. IV (KBr, cm⁻¹): 3430 (-OH); 2930 (-CH₃, v); 1605, 1584 (aromático, C=C); 1470 (-CH₃, δ); 1251 (C-O). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): 0,80 – 0,88 (t, 3H); 1,29 – 1,43 (m, 14H); 1,73 – 1,78 (t, 2H, CH₂-CH₂-O); 3,90 – 4,10 (t, 2H, CH₂-O); 7,0 – 7,35 (m, 4H, *meta* ao -N=N-); 7,71 – 7,83 (m, 4H, *orto* ao -N=N-). EM (m/z): 354

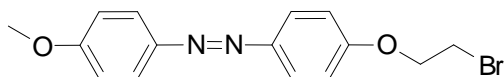
3.2.2 Síntese dos diazocompostos bromados (n = 0, 6, 9; m = 2, 4, 6)



Procedimento geral para a síntese dos 1-(4- ω -bromoalcooxi)fenil)-2-(4-alcooxifenil)diazenos

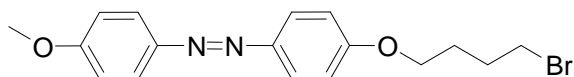
4-((4-alcooxifenil)diazenil)fenol (0,5 mmol) e K_2CO_3 anidro (1,6 mmol) são dissolvidos em acetona num balão com sistema de refluxo e sob agitação por 15 minutos. α,ω -dibromoalcano (3 mmol) é adicionado gota-a-gota na mistura reacional e o sistema é refluxado por um período entre 15 e 48h aproximadamente (acompanhamento por CCD). Após o período de reação a solução ainda quente é filtrada e lavada com acetona quente. Os filtrados são coletados e rotaevaporados; aos extratos concentrados é adicionado éter de petróleo gelado e o precipitado resultante é filtrado e lavado 3x com o mesmo solvente. Recristalizar em etanol com algumas gotas de água.

Síntese do 1-(4-(2-bromoetoxi)fenil)-2-(4-metoxifenil)diazeno **5a**



Utilizando 2a e 1,2-dibromoetano; 48h de reação. Sólido amarelo-dourado. Rendimento: 61%. p.f.= 126 – 130 °C (I 113,5 SmC 94 C). IV (KBr, cm^{-1}): 2960 ($-CH_3$, ν); 1615, 1590 (aromático, $C=C$); 1477 ($-CH_3$, δ); 1255 (C-O); 560 (C-Br). 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$): 3,80 – 3,91 (m, 5H, CH_3 , CH_2 -Br); 4,23 (t, 2H, CH_2 -O); 6,95 – 7,10 (m, 4H, *meta* ao $-N=N-$); 7,79 – 7,92 (m, 4H, *orto* ao $-N=N-$). EM (m/z): 334

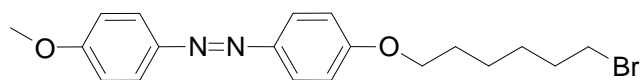
Síntese do 1-(4-(4-bromobutoxi)fenil)-2-(4-metoxifenil)diazeno **5b**



Utilizando 2a e 1,4-dibromobutano; 17h de reação. Cristais amarelo-dourados. Rendimento: 63%. p.f.= 108 – 110 °C (I 100,5 N 67 C). IV (KBr, cm^{-1}): 2950 ($-CH_3$, ν); 1610, 1588 (aromático, $C=C$); 1470 ($-CH_3$, δ); 1251 (C-O); 556 (C-Br). 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$):

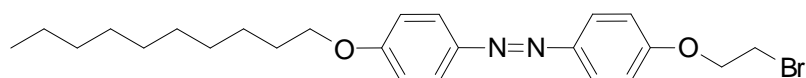
1,89 – 2,17 (m, 4H); 3,53 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 3,83 (s, 3H); 4,08 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 6,89 – 7,03 (m, 4H, *meta* ao -N=N-); 7,81 – 7,92 (m, 4H, *orto* ao -N=N-). EM (m/z): 362

Síntese do 1-(4-((6-bromohexil)oxi)fenil)-2-(4-metoxifenil)diazeno **5c**



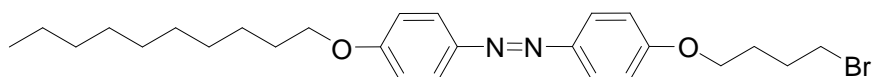
Utilizando 2a e 1,6-dibromohexano; 24h de reação. Cristais dourados. Rendimento: 80%. p.f.= 100 – 102 °C (I 95 N 83 C). IV (KBr, cm^{-1}): 2965 (-CH_3 , v); 1618, 1593 (aromático, C=C); 1473 (-CH_3 , δ); 1254 (C-O); 555 (C-Br). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): 1,28 – 1,44 (m, 4H, CH_2); 1,75 – 1,90 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$); 3,56 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 3,90 (s, 3H); 4,12 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 6,90 – 7,05 (m, 4H, *meta* ao -N=N-); 7,82 – 7,92 (m, 4H, *orto* ao -N=N-). EM (m/z): 390

Síntese do 1-(4-(2-bromoetoxi)fenil)-2-(4-(deciloxi)fenil)diazeno **5d**



Utilizando 2c e 1,2-dibromoetano; 48h de reação. Sólido amarelo escuro. Rendimento: 61%. p.f.= 97 – 102 °C (I 81 N 78 C). IV (KBr, cm^{-1}): 2935 (-CH_3 , v); 1610, 1587 (aromático, C=C); 1470 (-CH_3 , δ); 1251 (C-O); 557 (C-Br). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): 0,81 – 0,87 (t, 3H); 1,20 – 1,43 (m, 14H); 1,71 – 1,78 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$); 3,75 – 3,82 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 4,02 – 4,09 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 4,41 (t, 2H, $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$); 6,95 – 7,10 (m, 4H, *meta* ao -N=N-); 7,79 – 7,92 (m, 4H, *orto* ao -N=N-). EM (m/z): 460

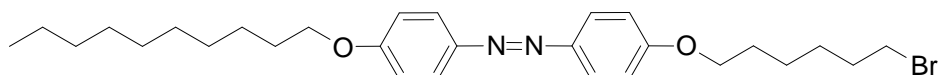
Síntese do 1-(4-(4-bromobutoxi)fenil)-2-(4-deciloifenil)diazeno **5e**



Utilizando 2c e 1,4-dibromobutano; 16h de reação. Sólido amarelo-ocre. Rendimento: 37%. p.f.= (C 100 SmA 110 N 112 I). IV (KBr, cm^{-1}): 2935 (-CH_3 , v); 1610, 1587 (aromático, C=C); 1470 (-CH_3 , δ); 1251 (C-O); 557 (C-Br). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): 0,87 (t, 3H);

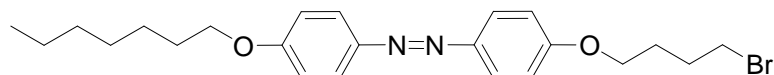
1,25 – 1,54 (m, 14H); 1,75 – 2,08 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$); 3,55 – 3,59 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 4,02 – 4,15 (dt, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 6,97 – 7,02 (dd, 4H, *meta* ao -N=N-); 7,85 – 7,92 (d, 4H, *orto* ao -N=N-). EM (m/z): 488

Síntese do 1-(4-((6-bromohexil)oxi)fenil)-2-(4-(deciloxi)fenil)diazeno **5f**



Utilizando 2c e 1,6-dibromohexano; 24h de reação. Sólido dourado. Rendimento: 57%. p.f.= (C 84 SmA 105 N 109 I). IV (KBr, cm^{-1}): 2930 (-CH_3 , ν); 1609, 1587 (aromático, C=C); 1472 (-CH_3 , δ); 1250 (C-O); 556 (C-Br). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): 0,86 (t, 3H); 1,26 – 1,44 (m, 18H); 1,75 – 1,89 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$); 3,52 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 4,07 (dt, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 7,01 – 7,10 (dd, 4H, *meta* ao -N=N-); 7,86 – 7,92 (d, 4H, *orto* ao -N=N-). EM (m/z): 516

Síntese do 1-(4-(4-bromobutoxi)fenil)-2-(4-heptiloxifenil)diazeno **5h**



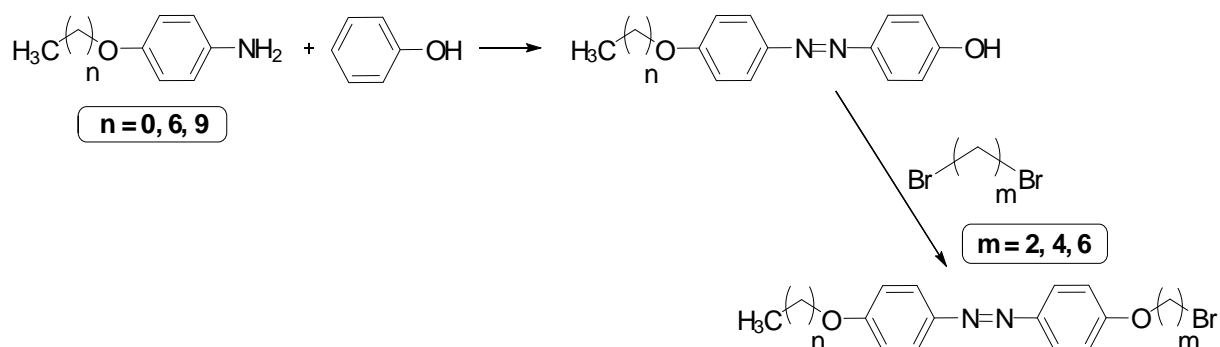
Utilizando 2b e 1,4-dibromobutano; 20h de reação. Sólido amarelo. Rendimento: 36%. p.f.= (C 97 N 114 I). IV (KBr, cm^{-1}): 2942 (-CH_3 , ν); 1610, 1590 (aromático, C=C); 1480 (-CH_3 , δ); 1250 (C-O); 560 (C-Br). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): 0,88 (t, 3H); 1,20 – 1,49 (m, 8H); 1,75 – 1,83 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$); 3,52 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 3,99 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 6,86 – 6,99 (m, 4H, *meta* ao -N=N-); 7,85 (dd, 4H, *orto* ao -N=N-). EM (m/z): 446

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 VISÃO GERAL

A síntese dos azo-compostos se deu pela utilização de duas metodologias clássicas na área da química orgânica: *O*-alquilação e diazotação. O esquema básico para a síntese é mostrado na figura 7.

Figura 7. Esquema geral para síntese dos azo-compostos.



Partindo-se das 4-alcooxianilinas realizou-se a etapa de diazotação, também chamada “acoplamento”, com o fenol previamente purificado por recristalização em éter de petróleo, para a obtenção dos 4-((4-alcooxifenil)diazenil)fenóis correspondentes. A etapa seguinte é uma *O*-alquilação utilizando α,ω – dibromoalcanos e carbonato de potássio (K_2CO_3) sob refluxo em acetona.

As alcooxianilinas com 7 e com 10 carbonos foram gentilmente cedidas pelo doutorando Joel Passo e usadas como recebidas. A alcooxianilina com grupo metila, 4-metoxianilina (*p*-anisidina) é obtida comercialmente e foi utilizada sem nenhuma purificação prévia. Nenhum dos solventes recebeu atenção especial e foram usados diretamente das fontes comerciais.

A etapa de diazotação, na qual se forma uma dupla ligação entre os átomos de nitrogênio, é crucial para a formação dos mesógenos uma vez que é o grupamento ($-N=N-$) o responsável por conferir as propriedades líquido-cristalinas aos compostos preparados.

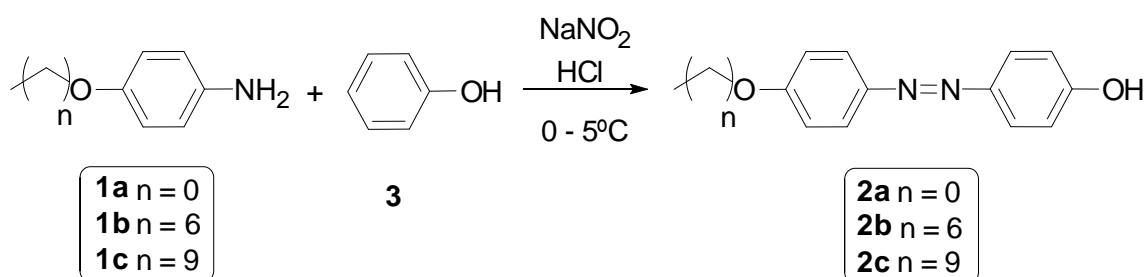
A síntese de Williamson utilizando α,ω – dibromoalcanos leva a um produto com grupo terminal reativo ($-Br$) possibilitando a realização de reações subseqüentes, como por exemplo, Barbier, Arbuzov, Williamson ou qualquer outra que utilize alquilbrometos como

substrato reacional; e ainda introduz na molécula uma cauda alquílica que contribui para a flexibilidade da mesma, característica desejável em cristais-líquidos.

4.2 SÍNTESE DOS DIAZOCOMPOSTOS

A figura 8 mostra a preparação dos 4-((4-alcooxifenil)diazenil)fenóis **2a-c** a partir das 4-(alcooxi)anilinas **1a-c** usando o fenol **3** como nucleófilo. A reação de diazotação, também conhecida como “azo acoplamento”, é um clássico exemplo de reação de substituição eletrofílica aromática (SEAr) na qual o eletrófilo efetivo é o cátion diazônio (SYKES, 1985, p. 146).

Figura 8. Síntese dos 4-((4-alcooxifenil)diazenil)fenóis.



Os azocompostos são formados em condições específicas de pH pois o íon diazônio formado *in situ* no meio reacional existe como um zwitterion que está em equilíbrio (figura 9) com a quinona diazida, sua forma mesomérica.

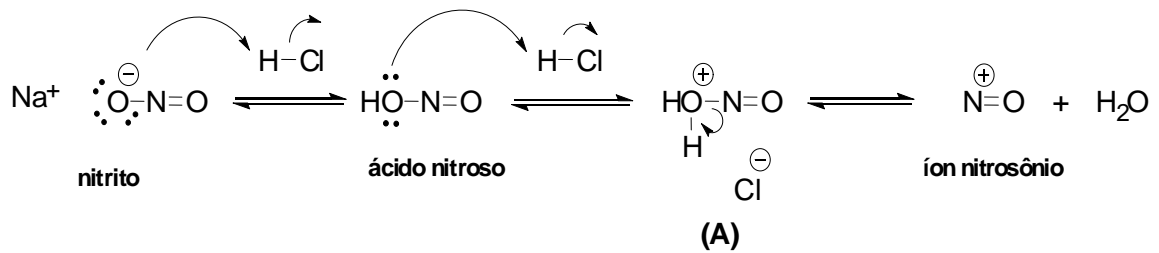
Figura 9. Equilíbrio mesomérico do íon diazônio.



FONTE: PATAI, 1996

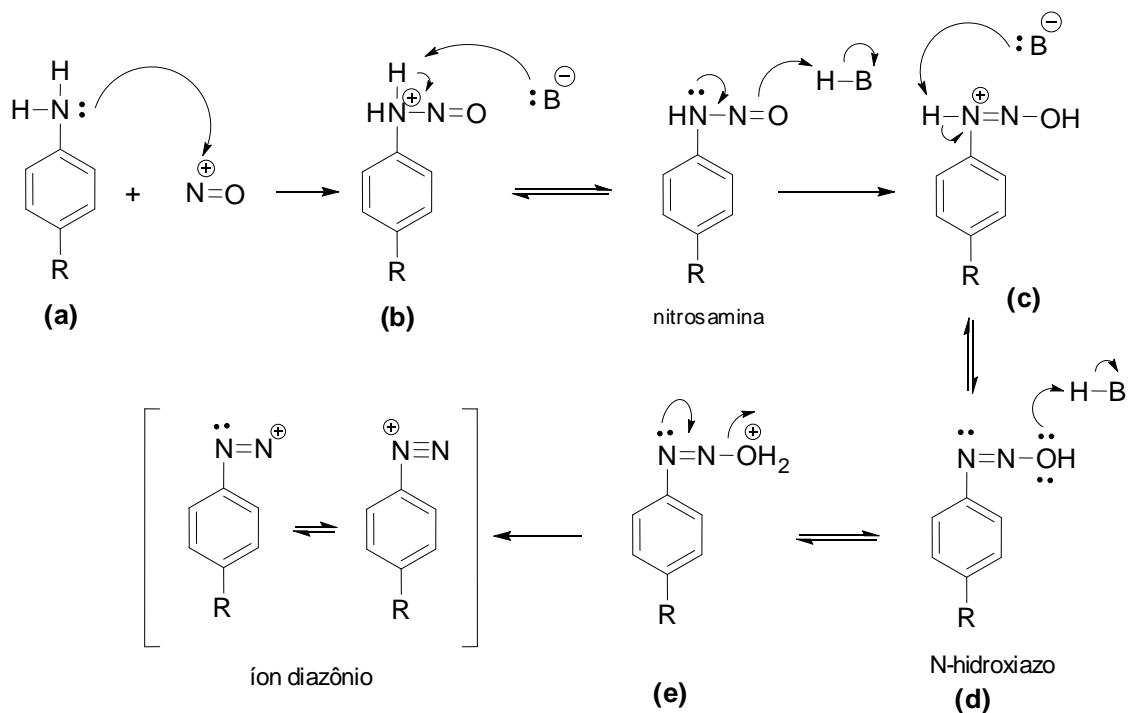
A reação de diazotação inicia-se pela formação do íon nitrosônio, conforme mostrado na figura 10: o ácido clorídrico é desprotonado pelo ânion nitrito formando o ácido nitroso no meio. O par de elétrons da hidroxila resultante por sua vez ataca outra molécula de HCl gerando a espécie iônica (**A**) que ao perder água gera o íon nitrosônio. Essa é uma etapa reacional totalmente em equilíbrio.

Figura 10. Mecanismo de formação do íon nitrosônio.



A etapa seguinte é a formação do íon diazônio (figura 11), que é a espécie eletrofílica responsável pela reação SEAr que gera o diazocomposto desejado. O par de elétrons livre do nitrogênio da alcooxianilina **a** ataca o nitrogênio positivamente carregado do íon nitrosônio formando o cátion **b** que tem um hidrogênio abstraído pela base (NaOH), o que resulta na nitrosamina. A espécie **c**, resultante da formação de uma dupla ligação de nitrogênio pelo par de elétrons da nitrosamina, sofre um ataque nucleofílico por parte da base levando a formação do N-hidroxiazocomposto **d** que se encontra em equilíbrio com a molécula **e**; esta, de forma irreversível, gera o íon diazônio pela expulsão de uma molécula de água.

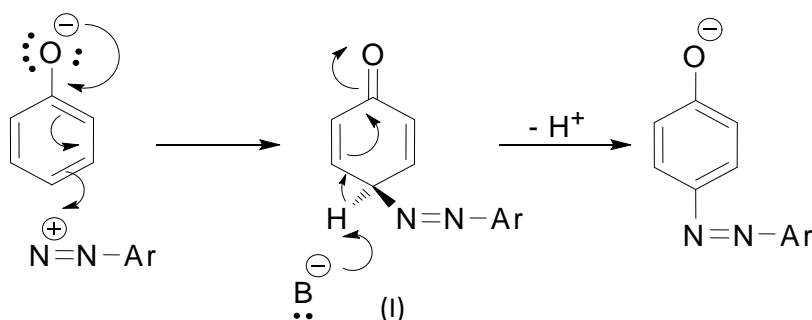
Figura 11. Mecanismo de formação do íon diazônio.



O íon arenodiazônio é um eletrófilo muito fraco se comparado a outras espécies eletrofílicas, como por exemplo o $^+\text{NO}_2$, e devido a isso só pode atacar espécies aromáticas altamente reativas (fenóis, anilinas, N-alquilanilinas), ou seja, aquelas que apresentem grupos doadores de elétrons. Segundo Sykes (1985, p. 146): “A introdução de grupos retiradores de elétrons nas posições *orto*- e *para*- do cátion diazônio melhora seu caráter eletrofílico pelo aumento da carga positiva no grupo diazo”. No caso dos íons arenodiazônio formados a partir das 4-(alcooxi)anilinas **1a-c** a presença de grupos doadores de elétrons (grupamentos alcooxila) não diminui a reatividade do grupo diazo, apesar do empobrecimento de seu caráter eletrofílico pelos mesmos, já que a espécie nucleofílica (fenol) é por si só altamente reativa.

A terceira etapa da reação de azo acoplamento é o ataque do íon arenodiazônio ao fenol, mostrado na figura 12. O átomo de oxigênio do íon fenolato doa densidade eletrônica para a ligação $\text{C}_{\text{sp}^2} - \text{O}$ deslocando os elétrons do sistema π do anel benzênico e criando uma carga negativa na posição *para*- do anel. O anel assim ativado sofre ataque do íon diazônio formando uma dienona (I) que será desprotonada na posição γ -carbonílica o que restabelece a aromaticidade do anel e leva aos 4-((4-alcooxifenil)diazenil)fenóis **2a-c**.

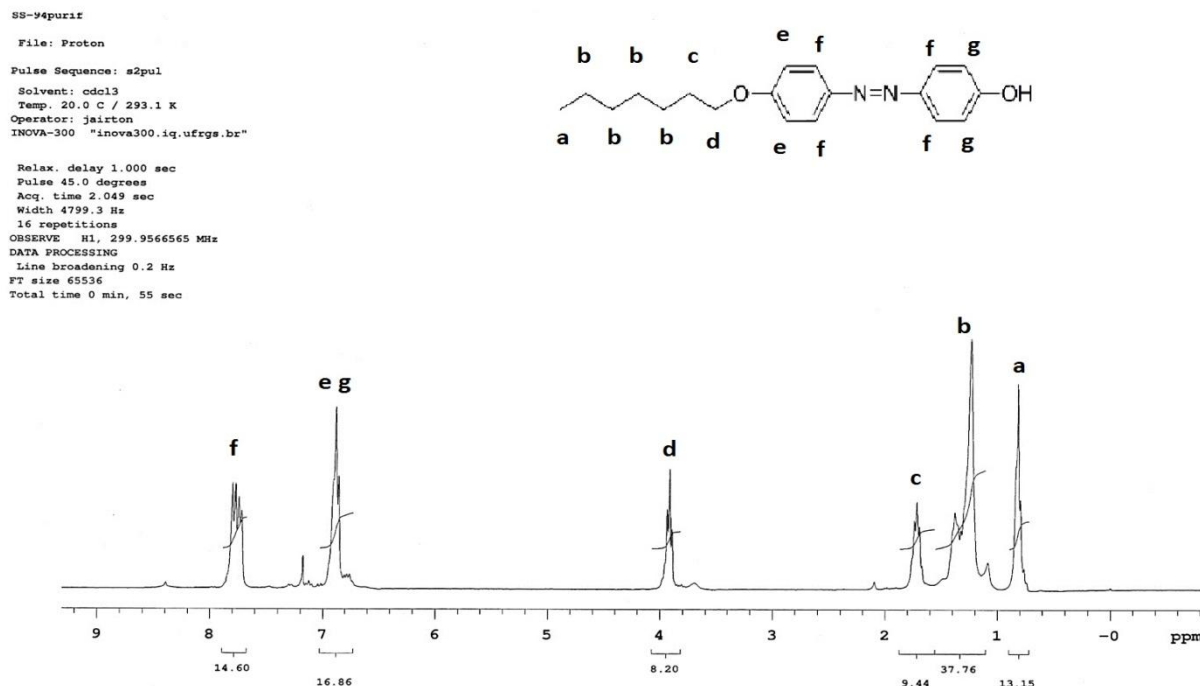
Figura 12. Mecanismo de formação diazocompostos.



Uma vez que a espécie eletrofílica é muito volumosa, devido ao anel benzênico e substituintes alcooxila, o acoplamento se dá na posição menos impedida estericamente do fenol, a posição *para*- ao grupo ativante, mesmo que a posição *orto*- do nucleófilo esteja disponível. A substituição em *orto*- só se daria caso a posição *para*- do fenol estivesse bloqueada, o que não é o caso.

A análise dos produtos de azo acoplamento feita por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN), mostrada na figura 13, apresenta deslocamentos químicos apropriados à estrutura de composto do tipo azo-aromático proposta [predição ChemBioDraw Ultra].

Figura 13. ^1H RMN (CDCl_3 , 300MHz) do composto **2b**.



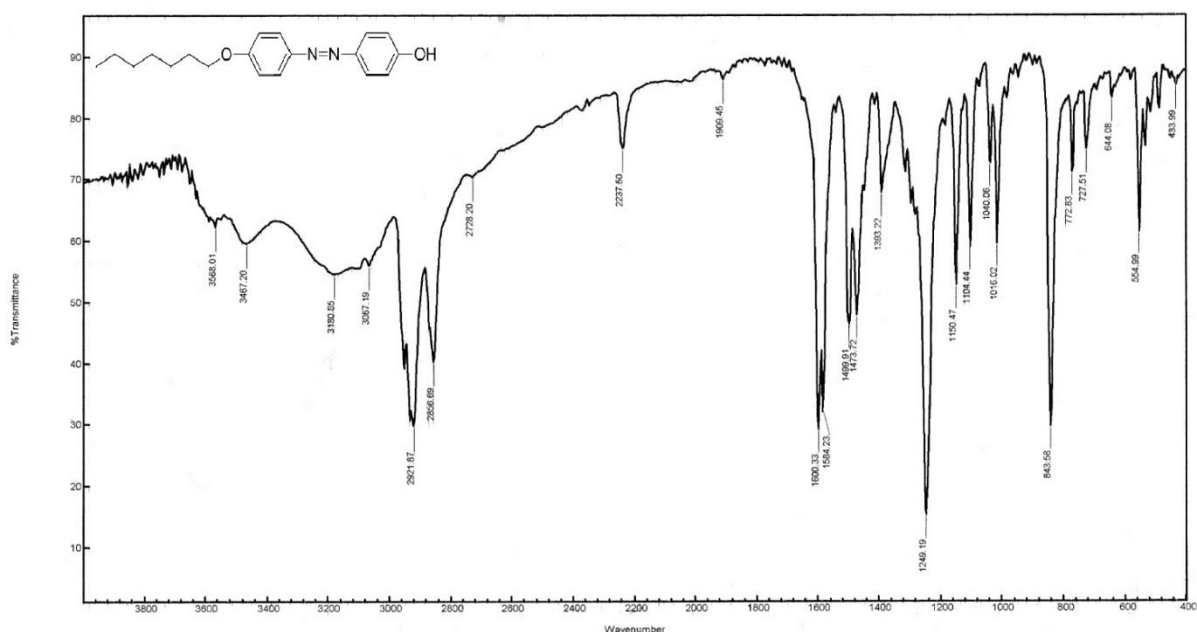
Um deslocamento químico importante para a identificação do produto é o relativo aos hidrogênios amínicos ($\text{Ph} - \text{NH}_2$), que indicariam o fracasso da reação. Porém estes hidrogênios têm deslocamento químico variável assim como a possibilidade de desaparecimento do pico correspondente, devido tanto à troca protônica quanto a um grande momento quadrupolar do nitrogênio, resultando em atribuições imprecisas (PAVIA, 2001). Então um pico significativo para a análise da reação é o referente ao hidrogênio do anel em posição *para*- à hidroxila. Em caso de reação falha, o fenol não reagido estaria presente como um “contaminante” e o espectro apresentaria um sinal referente a esse hidrogênio *para*- em aproximadamente 6,9 ppm (muito próximo aos sinais dos H em posição *orto* do fenol) sendo então a integral de área equivalente a 3 hidrogênios (2 H *orto* e 1 H *para*) e não aos 4 hidrogênios (**e,g**), como se vê no espectro da figura 13.

Pode-se inferir que o ^1H RMN corresponde ao produto **2b** devido às integrações de área dos picos as quais indicam números de hidrogênios de cada tipo compatíveis com a molécula esperada. Os demais compostos azo aromáticos (**2a** e **2c**) apresentarão espectros de RMN de hidrogênio similares.

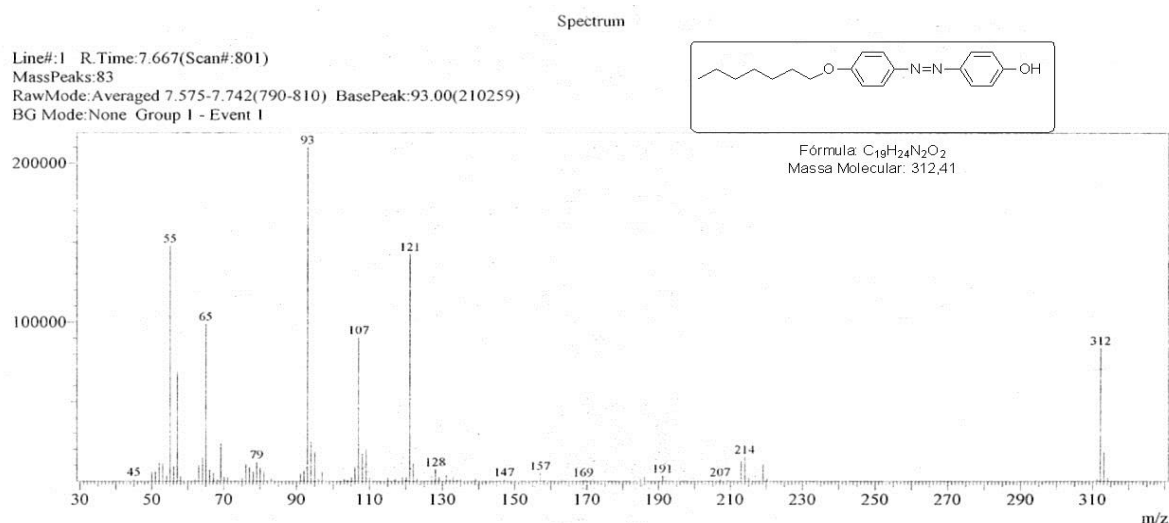
Uma análise adicional para verificar a formação desta molécula é a espectroscopia de infravermelho (IV-TF), a qual mostra as energias vibracionais das ligações e os grupos funcionais correspondentes.

Nota-se no espectro de IV mostrado na figura 14 a banda larga característica de estiramento O – H em 3467 cm^{-1} e a banda de estiramento C – O em 1249 cm^{-1} . Não se vê banda característica de N – H, cuja região de absorção se sobrepõe à de OH, indicando a ausência de amina, o que confirma a obtenção da molécula desejada **2b**. Uma absorção útil para a determinação de **2b** seria a do estiramento N = N, porém devido à simetria na molécula alvo, com um grupo fenila oposto à dupla ligação, não apresenta mudança do momento de dipolo o que torna incapaz de absorver radiação na região do infravermelho (PAVIA, 2001, p. 14 e 15 & HOLLAS, 2004, p. 138-141).

Figura 14. Espectro de IV do azocomposto **2b**.

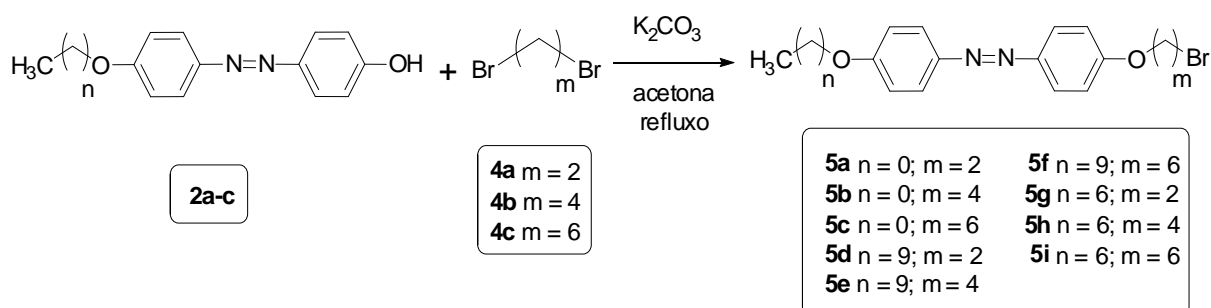


A análise por espectrometria de massas (ES) por inserção direta de amostra mostra uma relação carga-massa (m/z) de 312 para o íon molecular, com pico base de 93 correspondendo à formação do íon radical $\text{HO} - \text{Ph}^{\bullet+}$. A análise é mostrada na figura 15.

Figura 15. Gráfico de espectrometria de massas para **2b**.

4.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS BROMADOS

Na figura 16 é mostrada a preparação dos 1-(4-(2-bromoalcooxi)fenil)-2-(4-alcooxifenil)diazenos **5a-i** partindo-se dos 4-((4-alcooxifenil)diazenil)fenóis **2a-c** através de uma síntese de Williamson utilizando os α,ω – dibromoalcanos **4a-c** como eletrófilos. Essa síntese é um exemplo específico de uma reação S_N2, na qual uma base (K₂CO₃) é usada para desprotonar o fenol formando o alcóxido reativo que deslocará o grupo de saída bromo resultando no éter desejado. Essa reação também é comumente chamada de “O – alquilação” uma vez que a cadeia alquílica do eletrófilo se liga ao átomo de oxigênio do fenóxido.

Figura 16. Síntese dos 1-(4-(2-bromoalcooxi)fenil)-2-(4-alcooxifenil)diazenos **5a-i**.

O mecanismo da síntese de Williamson é do tipo S_N2 com o eletrófilo (dibromoalcano) e o nucleófilo (diazenilfenol) formando um estado de transição pentacoordenado onde o carbono sp³ ligado ao bromo muda sua hibridização para sp², estando os grupos de entrada e de saída entrosados com o orbital p e organizados de modo perpendicular ao plano formado

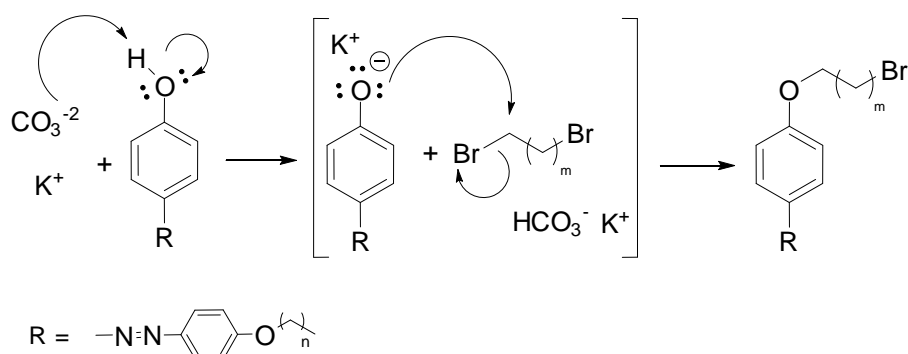
pelos outros três orbitais do carbono. As duas ligações sofrem formação (C-O) e quebra (C-Br) simultâneas, o que leva a dizer que a reação é concertada (ou sincronizada). O ataque nucleofílico se dá pela retaguarda do carbono sp^3 :

[...] Quando o nucleófilo aproxima-se do haleto de alquila, o orbital molecular não-ligante ocupado (HOMO) do nucleófilo precisa interagir com o orbital molecular σ^* vazio (LUMO) associado com a ligação C-Br. [...] Consequentemente a melhor sobreposição de orbitais é conseguida através de um ataque pela retaguarda. De fato, um nucleófilo sempre se aproxima de um carbono sp^3 pela retaguarda (BRUCE, 2007, p.364)

A figura 17 detalha o mecanismo da reação de Williamson.

Na reação de síntese dos diazenos **5a-i**, o nucleófilo sendo um fenol é suficientemente ácido ($pK_a = 8-11$) para possibilitar a utilização de uma base mais fraca como o K_2CO_3 para a formação do fenóxido, que é efetivamente a espécie atacante do carbono ligado ao grupo de saída (Br). A acidez do fenol deve-se a estabilização do ânion fenóxido, que é a base conjugada do fenol, por efeito de ressonância ao longo do anel aromático.

Figura 17. Mecanismo S_N2 na síntese de Williamson.



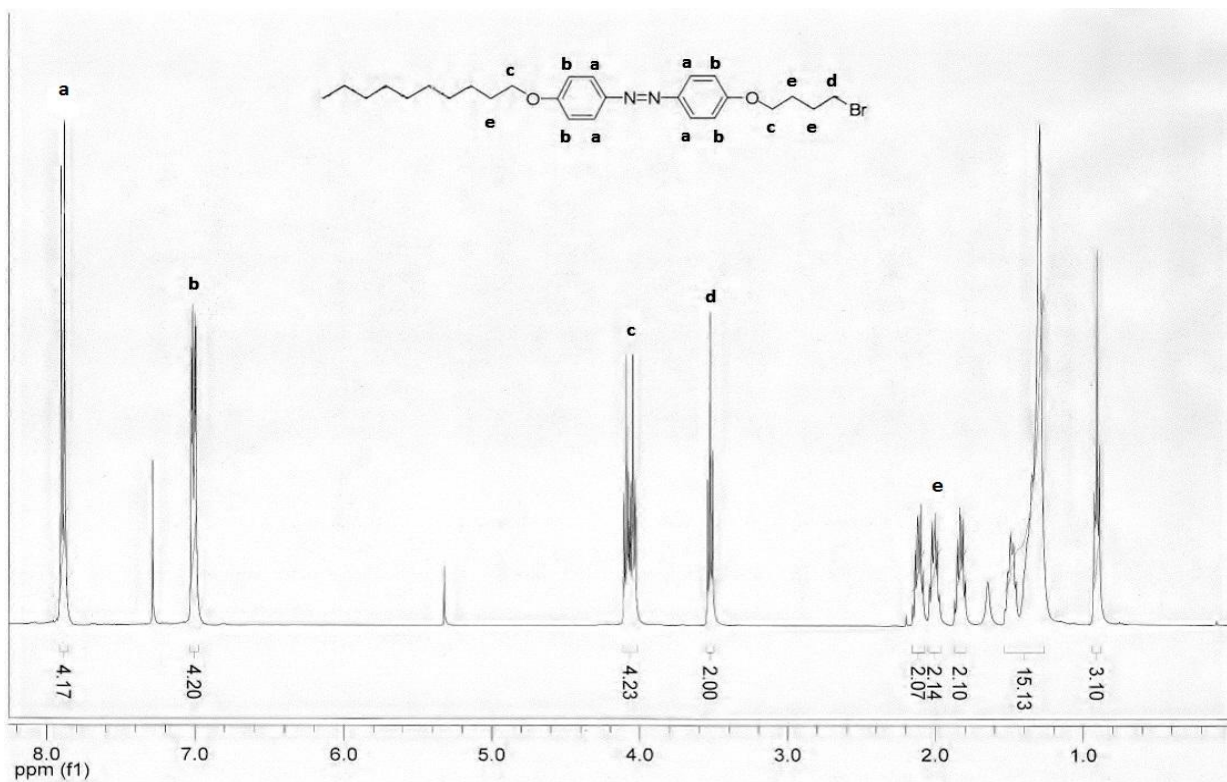
O fenol é desprotonado pelo íon carbonato levando a formação do fenolato de potássio. Esta base conjugada, altamente estabilizada pela ressonância do anel, ataca o carbono ligado ao bromo pela retaguarda onde a sobreposição orbitalar do HOMO do fenóxido com o LUMO do carbono C-Br é máxima. A ligação carbono-bromo se quebra ao mesmo tempo em que a ligação oxigênio-carbono se forma (reação concertada) e o grupo de saída (Br) é expulso. Embora o bromo não seja um excelente grupo de saída, os demais parâmetros da reação (nucleófilo bastante ácido; solvente polar aprótico) são suficientes para que a S_N2 se dê.

Um parâmetro importante nesta reação em particular é a relação molar nucleófilo/eletrófilo, já que existe a possibilidade de dupla alquilação devido ao uso de um substrato α,ω – dibromado. Na literatura é reportado o uso de uma relação 1:6 (nucleófilo/eletrófilo), no mínimo, para minimizar a formação de subproduto dimérico. (ATTARD, 2006).

A análise de ^1H RMN da molécula **5e** (figura 18) mostra os sinais relativos aos hidrogênios do anel em posição *orto* à ligação dupla $\text{N}=\text{N}$, marcados como **a**, em campo mais baixo do que os sinais dos hidrogênios *meta* (marcados como **b**) ao átomo de nitrogênio. Isto se deve ao efeito de blindagem que os átomos de oxigênio, por serem mais eletronegativos que os N, exercem sobre os hidrogênios *meta* fazendo com que estes sejam mais blindados em relação aos hidrogênios *orto*.

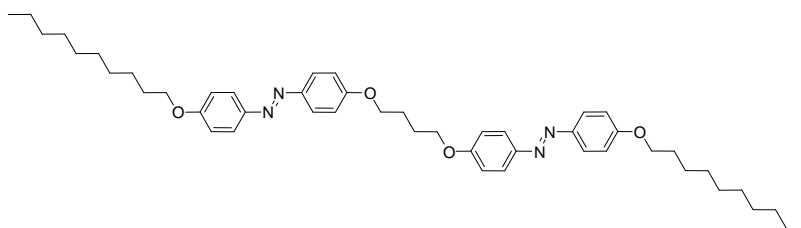
Um pico de suma importância para a análise das moléculas alvo **5a-i** é o tripleto em 3,5 ppm, marcado como **d** no espectro, que indica hidrogênios metilênicos ($-\text{CH}_2-$) adjacentes a um átomo de bromo.

Figura 18. ^1H RMN (CDCl_3 , 300MHz) da molécula **5e**.



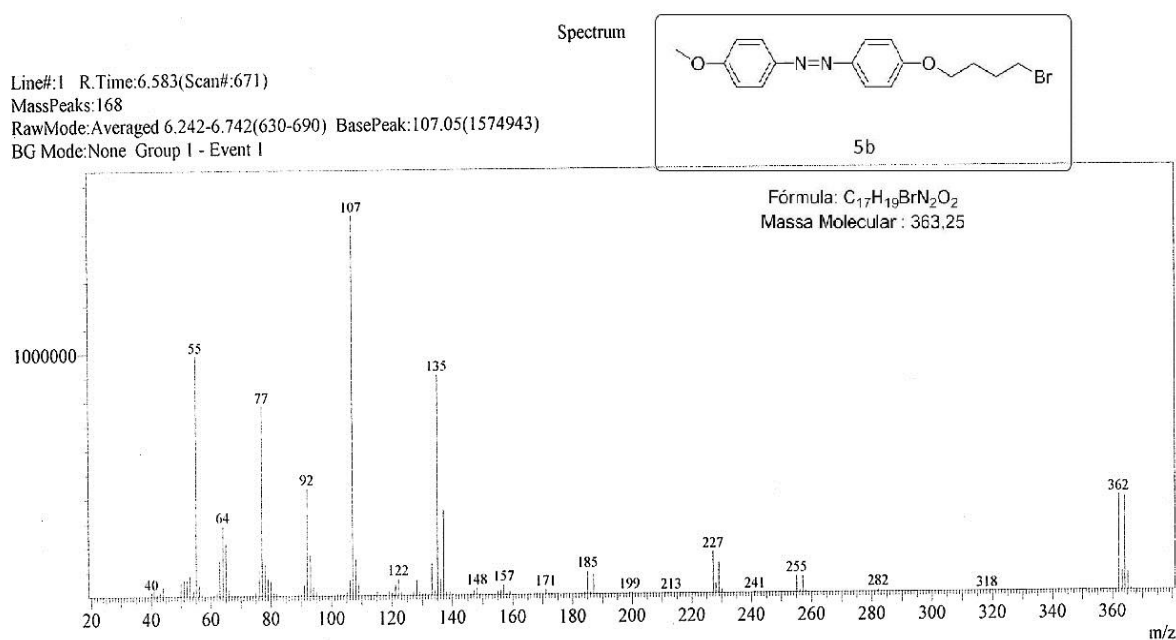
Se o produto isolado fosse o subproduto dimérico (figura 19) o pico **d** não estaria presente no ^1H RMN, sendo assim identificado de imediato. Por esse sinal ser tão específico e marcante as análises de hidrogênio foram suficientes para a determinação, dispensando análises de ^{13}C RMN.

Figura 19. Dímero formado como subproduto da reação de **2c** com **4b**.



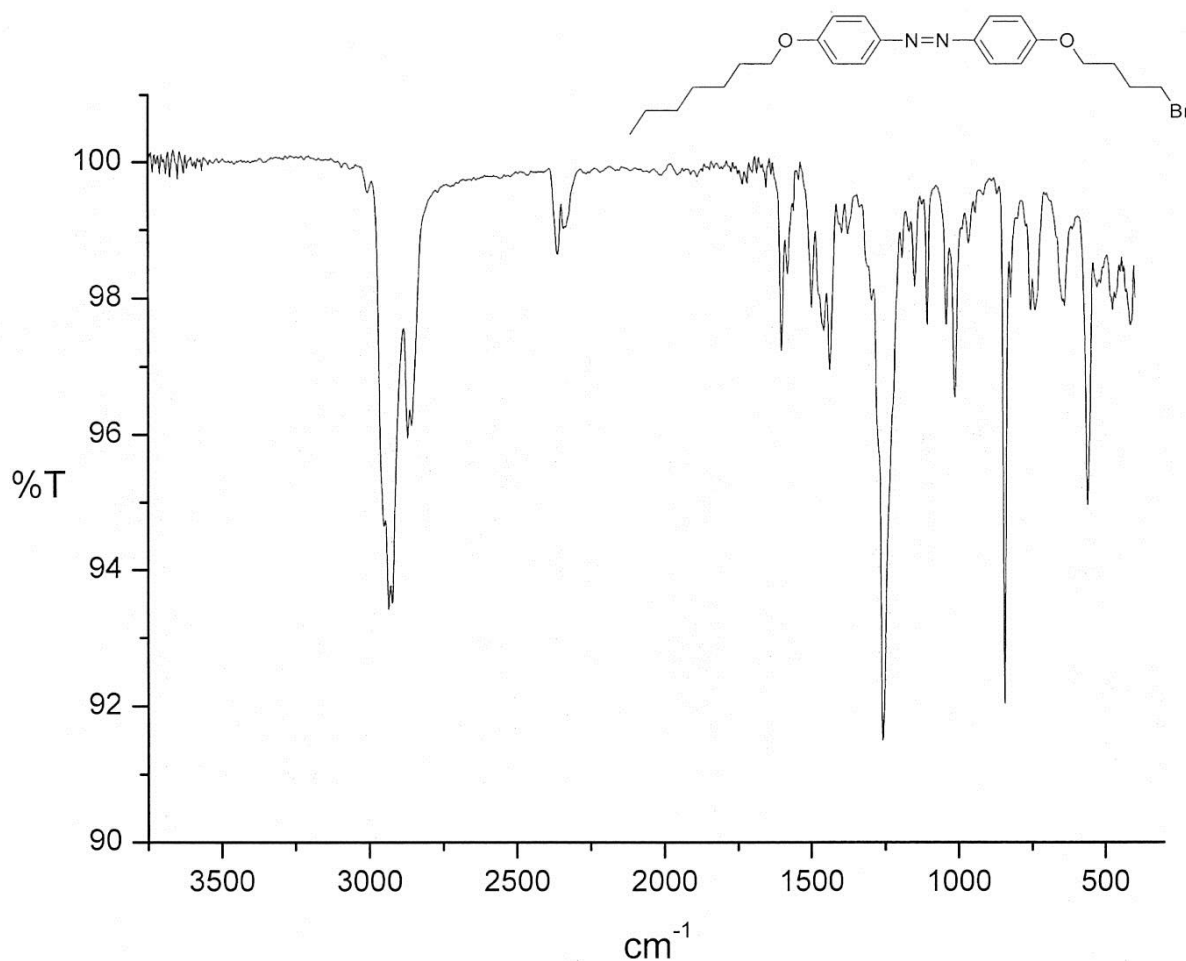
Para confirmar a obtenção da molécula bromada, foi realizada a análise por espectrometria de massas pelo método de inserção direta. Na análise de massas mostrada na figura 20 observa-se claramente os picos referentes aos íons moleculares M^{+1} ($m/z = 364$) e M^{-1} ($m/z = 362$), de intensidades semelhantes, que são ocasionados pela presença de bromo na molécula. Essa “duplicidade” de íon molecular é devida aos isótopos ^{79}Br e ^{81}Br e suas abundâncias relativas (PAVIA, 2001 p. 402). O pico base de m/z 107 corresponde a formação do íon radical $\text{MeO} - \text{Ph}\cdot^+$.

Figura 20. Espectro de massas para a molécula **5b**.



O espectro de infravermelho do composto **5h** (figura 21) indica a formação de ligação O – alquila uma vez que a banda característica de estiramento O – H (3467 cm^{-1}) da figura 14, referente ao seu precursor **2b**, não está mais presente. A análise confirma a síntese do mesógeno **5h** a partir da molécula **2b** com sucesso.

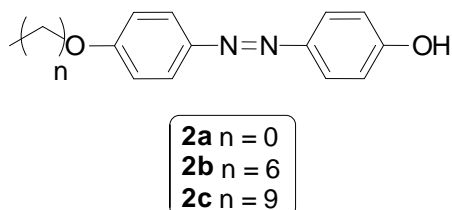
Figura 21. Espectro de infravermelho para o mesógeno **5h**.



4.4 TRANSIÇÕES DE FASE

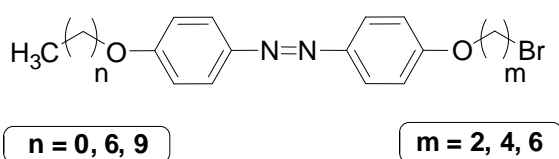
Os compostos azoaromáticos são reconhecidamente estruturas mesogênicas fotoativas largamente utilizadas na síntese de polímeros líquido-cristalinos de cadeia lateral (IMRIE, 1997, p.4951).

Resolveu-se avaliar o comportamento das moléculas bromadas **5a-i** em relação a transições de fases e comportamento mesomórfico pois estruturas similares apresentam este tipo de característica (KIM, 2008, p. 120; CRAIG, 1998, p. 1197; IMRIE, 1993, p.545).

Tabela 1. Comportamento térmico dos precursores **2a-c**.

Produto	Ponto de fusão (°C)	Rendimento (%)
2a	137 – 140	92
2b	92 – 94	54
2c	100 – 108	40

Primeiramente deve-se notar da tabela 1 que os precursores **2a-c** não exibem comportamento mesogênico, apresentando apenas pontos de fusão. A inserção de um grupo espaçador entre o núcleo molecular, a porção -Ph – N = N – Ph-, e um átomo eletronegativo (Br) muda o dipolo magnético da molécula como um todo aumentando sua anisotropia, que é característica essencial de um material líquido-cristalino (BECHTOLD, 2005, p. 333). O comportamento mesomórfico de um material depende da arquitetura molecular sendo que pequenas mudanças na geometria da molécula resultam em mudanças consideráveis nas suas propriedades mesomórficas.

Tabela 2. Comportamento térmico dos mesógenos **5a-f e 5h**.

Produto	Temperatura de transição (°C)	Rendimento (%)
5a	n=0; m=2 126 – 130 ^(a) I 113,5 SmC 94 C	61
5b	n=0; m=4 108 – 110,5 ^(a) I 100,5 N _s 67 C	63
5c	n=0; m=6 102 ^(a) I 94,7 N _s 89,5 C	80
5d	n=9; m=2 97 – 102 ^(a) I 81 N _s 78 C	61
5e	n=9; m=4 C 100 SmA 110,7 N 112 I ^(a) I 109,6 N 107,9 SmA 97 C	37
5f	n=9; m=6 C 84 SmA 105 N _h 109 I ^(a) I 105,8 N _{h/s} 102 SmA 62 C	57
5h	n=6; m=4 C 96,8 N _h 113,8 I ^(a)	36

C – cristal; N_h – nemático homeotrópico; N_s – nemático Schlieren; SmA – esmétrico A; SmC – esmétrico C; I – isotrópico . (a) – transições durante aquecimento [10°C/min]

A tabela 2 apresenta as transições de fase dos azocompostos bromados durante o aquecimento e resfriamento das amostras. As amostras **5g** e **5i** foram omitidas por estarem em processo de purificação.

Das transições de fase mostradas é interessante notar que o composto **5a** apresenta comportamento líquido-cristalino, mesmo sendo a menor molécula sintetizada. A inclusão de apenas dois carbonos como espaçador alquílico entre o núcleo rígido e o átomo de bromo já causa mudança anisotrópica suficiente para a aparição de mesofase nesta molécula. Isto é indicativo de que o bromo é um átomo de grande utilidade para a síntese de CLs.

A fase apresentada por **5a** é do tipo esmétrica C na qual as moléculas se encontram organizadas em camadas e orientadas segundo um vetor diretor n em ângulo θ em relação a normal. A pequena flexibilidade da molécula devido a suas cadeias laterais curtas promove o ordenamento das camadas segundo uma direção preferencial fornecida pelo vetor n . A fase esmétrica C é a mais organizada dentre aquelas vistas nas moléculas que foram sintetizadas. O pequeno tamanho e a relativa robustez do mesógeno colabora para a organização rápida dos estratos moleculares durante as transições; isto se nota ao observar que o mesógeno **5a** é o único que não apresenta mesofase nemática.

Comparando-se as transições de fase de **5a** e **5c** nota-se a influência do tamanho da cadeia espaçadora no ordenamento das moléculas. O acréscimo de quatro átomos de carbono no espaçador de **5c** em relação a **5a** diminui a capacidade de ordenamento rápido levando ao aparecimento apenas de mesofase nemática – caracterizada por ordem orientacional de longo alcance e falta de estratificação.

Pode-se ver o efeito da cadeia alquílica “caudal” comparando as transições de **5a** (C₁H₃) e **5d** (C₁₀H₂₁). Nos dois casos o espaçador entre o núcleo rígido e o bromo é composto por 2 átomos de carbono. O primeiro aspecto a se notar é o decréscimo nas temperaturas de transição de **5d** em relação a **5a**. As temperaturas necessárias para desordenar as moléculas para um estado de maior grau de liberdade são mais baixas na molécula **5d** que apresenta maior tamanho de cadeia alquílica terminal. A flexibilidade que este grupo confere para o mesógeno facilita a desorganização da estrutura cristalina devido aos estados vibracionais e rotacionais que uma cadeia deste tipo pode apresentar.

Em segundo lugar observa-se o aparecimento de mesofase nemática em **5d**. Isto pode ser consequência das possibilidades conformacionais que uma cadeia alquílica muito longa pode apresentar: as várias possibilidades de conformação da cadeia, somados aos possíveis níveis translacionais e vibracionais dos átomos da cadeia impossibilitam a organização das moléculas do mesógeno em camadas estratificadas sendo que o único ordenamento possível seria o orientacional de longo alcance, típico das fases nemáticas.

De acordo com Imrie e col. (1998, p. 1197) o ambiente anisotrópico que dá margem a formação de cristais líquidos seleciona preferencialmente os confôrmeros mais alongados a fim de maximizar a interação dos grupos mesogênicos entre si. Esta afirmação pode explicar o aparecimento de uma mesofase estruturada como a esmética C em uma molécula pequena como **5a**. Embora a molécula em si não seja tão grande em comprimento quanto às demais, a pequena possibilidade conformacional aumenta a interação mesógeno-mesógeno que se dá por π -stacking.

O mesmo comportamento visto na série sintetizada **5a-i** foi encontrado por Attard et al (2006, p. 1455) para cristais líquidos diméricos não-simétricos onde moléculas com cadeias terminais longas e curtas apresentaram comportamento esmético, enquanto moléculas com números intermediários de carbonos não (a variação no número de carbonos no caso foi de 0 a 10). Com isso foi proposta uma nova estrutura de intercalação para a fase esmética A apresentada por cadeias curtas e uma estrutura de interdigitação para as cadeias longas. O que resultaria uma estrutura de intercalação seria a interação mesógeno-mesógeno, conforme já mencionado, e para uma estrutura interdigitada a força motriz seria a interação eletrostática entre um grupamento polar e um polarizável de moléculas vizinhas e a fase esmética sendo resultado da não-homogeneidade advinda das longas cadeias alquílicas terminais.

Esta idéia pode ser aplicada aos mesógenos **5a-i**: sendo o átomo de bromo o grupo polar e o Ph-N o grupo polarizável, chega-se no comportamento apresentado por **5e**, **5f** e **5h**. A interação mesógeno-mesógeno seria então responsável pelo comportamento mesomórfico do composto **5a** que apresenta fase esmética mesmo tendo cadeias alquílicas curtas.

5. CONCLUSÃO

Sintetizou-se uma série de diazo compostos aromáticos de cadeia lateral variável **5a-i** a partir dos precursores **2a-c** usando metodologias conhecidas e obtendo rendimentos de razoáveis a bons. As análises espectroscópicas mostraram que os grupos –OH fenólicos dos precursores foram O – alquilados e que um grupo reativo bromo foi posicionado na terminação da cadeia alquílica o que possibilita o uso posterior destas moléculas em outras reações que envolvam haletos de alquila.

O estudo do comportamento mesomórfico indicou mesofases organizadas do tipo esméctica nos compostos de cadeia terminal longa e curta e fases nemáticas nos compostos de cadeia média. Mostrou também que a inserção de um átomo de halogênio nas cadeias alquílicas das moléculas induz a formação de mesofase. Possibilitou ainda observar que o tamanho da cadeia alquílica terminal influi na organização das moléculas nas fases líquido-cristalinas.

Tem-se como perspectivas o refinamento do estudo das transições de fase por técnica de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e o acoplamento dos mesógenos sintetizados à moléculas quirais visando formação de mesofases colestéricas.

REFERÊNCIAS

- ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.; STEVENS, C.L. **Química Orgânica**. 2.ed. LTC, 1978
- ATTARD, G.S. et al. Non-symmetric dimric liquid crystals. The preparation and properties of the *a*-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)-*w*-(4-*n*-alkylanilinebenzylidene-4'-oxy)alkanes. **Liquid Crystals**, v. 33, n.11-12, p.1455-1485, 2006
- BARRETT, C.J. et al. Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials. **Soft Matter**, v. 3, p.1249, 2007
- BECHTOLD, I.H. Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n.3, p.333-342, 2005
- BRUCE, P.Y. **Organic Chemistry**. 4th edition. 2007
- CRAIG, A.A. et al. Synthesis, thermal characterization and rheological properties of a homologous series of polymethacrylate-based side-chain liquid crystal polymers. **Polymer**, v.39, n.5, p. 1197-1205, 1998
- FOLCIA, C.L. et al. Achiral bent-core liquid crystals with azo and azoxy linkages: structural and nonlinear optical properties and photoisomerization. **Chemistry of Materials**, v.18, p.4617, 2006
- HOLLAS, J.M. **Modern Spectroscopy**. 4th edition. John Wiley & Sons, 2004
- IMRIE, C.T. et al. Comparison of the mesogenic properties of monomeric, dimeric, and side-chain polymeric liquid crystals. **Macromolecules**, v.26, n.3, p.545-550, 1993
- IMRIE, C.T. et al. Synthesis, thermal characterization and rheological properties of a homologous series of polymethacrylate-based side-chain liquid crystal polymers. **Polymer**, v.39, n.5, p. 1197-1205, 1998
- IMRIE, C.T.; CRAIG, A.A. Side-chain liquid crystal copolymers containing electron rich and electron deficient mesogenic groups. The synthesis and characterization of the poly[*w*-(4-cyanobiphenyl-4'-oxy)alkylmethacrylate]*s*-co-poly[6-(4-butylazobenzene-4'-oxy)hexyl methacrylate]*s*. **Polymer**, v.38, n.19, p. 4951-4957, 1997
- IRIE, M. Photoresponsive polymers. **Advances in Polymer Science**, v.94, p.27, 1990
- KIM, T.H. et al. Synthesis of symmetric liquid crystal dimmers based on azo and imine groups and investigation of phase behavior by varying alkoxy terminal chain length. **Molecular Crystals Liquid Crystals**, v.492, p. 102/[466]-116/[480], 2008
- KUMAR, G.S.; NECKERS, D.C. Photochemistry of azobenzene-containing polymers. **Chemical Reviews**, v.89, p.1915, 1989
- PATAI, S.(Editor). **The chemistry of amino, nitroso, nitro and related groups. Part 1**. John Wiley & Sons, 1996
- PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. **Introduction to Spectroscopy**. A guide for students of organic chemistry. 3rd edition. Brooks/Cole, 2001

PRASAD, V. Liquid crystalline compounds with V-shaped molecular structures: synthesis and characterization of new azo compounds. **Liquid Crystals**, v.28, p.145, 2001

SYKES, P. **A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry**. 6th edition. Longman, 1985

YELAMAGGAD, C.V. et al. Effect of light on the polarization of a banana-shaped achiral compound doped with a photoactive azobenzene material. **Journal of Applied Physics**, v.90, p.48, 2001

YELAMAGGAD, C.V. et al. Monodispersive unsymmetrical tetramers exhibiting a columnar phase. **Molecular Crystals Liquid Crystals**, v.397, p. 207/[507]-229/[529], 2003