

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese de Novos Cristais Líquidos Fotoluminescentes Derivados  
de Selenoésteres**

**Dissertação de Mestrado**

**Daniel da Silveira Rampon**

**Porto Alegre, 2009**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

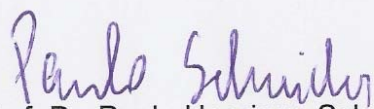
Esta Dissertação de Mestrado descreve o trabalho de pesquisa realizado no período de maio de 2008 a novembro de 2009, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider e co-orientação do Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo.

Título:

**SÍNTESE DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS  
FOTOLUMINESCENTES DERIVADOS DE SELENOÉSTERES**

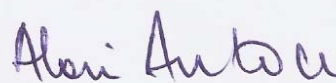
DANIEL DA SILVEIRA RAMPON

Esta dissertação foi julgada e aprovada pelo orientador, co-orientador e demais membros da Banca Examinadora.



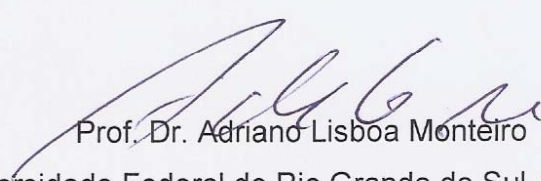
Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider

Orientador



Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

Co-Orientador




Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS



Profa. Dra. Leandra Franciscato Campo

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS



Prof. Dr. Marco Antonio Ceschi

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

*Esta  
Dissertação é dedicada  
Aos meus pais (Valmor e Angela).  
Obrigado por seus genes, pela educação,  
Pelos valores morais que formam um Homem  
E pelo incentivo e confiança depositados em mim.*

*“O futuro  
Pertence àqueles  
Que acreditam na  
Beleza de seus sonhos”  
Eleanor Roosevelt*

## **AGRADECIMENTOS**

**DEUS**, obrigado por iluminar meu caminho, proporcionando saúde, garra, perseverança e força de vontade, na busca pelo conhecimento.

Aos meus pais, pelo amor e dedicação durante toda minha formação pessoal e acadêmica.

Aos meus irmãos, Caroline e Fernando, pelo apoio, carinho e amizade nos momentos mais difíceis.

Aos meus orientadores, Prof. Paulo e Prof. Aloir, meu reconhecimento pelos grandes ensinamentos e compreensão, bem como pela dedicada e competente orientação, sempre estando presentes quando se fez necessário. Muito obrigado!

Ao Prof. Tales Leandro Costa Martins, meu eterno mestre, por ter me apresentado a Química Orgânica e pelo apoio e amizade durante toda minha jornada acadêmica.

Aos Profs. Arno Bayer e Edson Roberto Oaigen, pelos grandes ensinamentos sobre pesquisa, e modelos de pessoas íntegras e perseverantes, que contribuíram para meu amadurecimento profissional.

Aos Profs. Fabiano Rodembusch, Ivan Bechtold e Paulo Gonçalves pelas grandes contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Marco Antonio Ceschi, pelo reconhecimento e incentivo durante o mestrado, bem como na prestigiosa avaliação deste trabalho.

Aos colegas do laboratório K 202, pela amizade, companheirismo e auxílio na execução dos trabalhos.

Ao Prof. Rogério Lourega, pelo suporte no início das atividades laboratoriais do mestrado, bem como pelo grande companheirismo a qualquer momento.

A Profa. Juliana Schneider pela contribuição no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos grandes e velhos amigos Daniel e Cássio, pelo companheirismo e apoio para todas as horas, na alegria e na tristeza, na saúde e na doença.

A Giovana Tesser pelo amor, grande carinho e compreensão na finalização deste trabalho.

Aos meus familiares, pela compreensão nos momentos que se fez necessária minha ausência; pela companhia acalentadora, incentivo e amor em todos os momentos.

A todos os funcionários do Instituto de Química da UFRGS que contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida e ao CNPQ e FAPERGS pelo auxílio financeiro para a realização desta pesquisa.

## CONGRESSOS

RAMPON, D. S.; BACH, M. F.; SCHNEIDER, P. H.; MERLO, A. A. Synthesis of a new class of chiral liquid crystals based on 2-thiazoline heterocycles. 13th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, 2009, São Pedro.

RAMPON, D. S.; RODEMBUSCH, F. S.; RAMBO, R. S.; STEFANI, V.; SCHNEIDER, P. H.; MERLO, A. A. Estudo Fotofísico de Novos Materiais Líquido-Cristalinos Fluorescentes Derivados de Selenoésteres. 32<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza.

RAMPON, D. S.; SCHNEIDER, P. H.; MERLO, A. A.; SCHNEIDER, J. M. F. M.; LOUREGA, R.; BACH, M. F. Síntese de Selenol Ésteres como Materiais Líquido-Cristalinos. XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau.

## ARTIGO

RAMPON, D. S.; SCHNEIDER, P. H.; MERLO, A. A.; RODEMBUSCH, F. S.; SCHNEIDER, J. M. F. M.; BECHTOLD, I. H.; GONÇALVES, P. F. B. Novel selenoesters fluorescent liquid crystalline exhibiting a rich phase polymorphism. *Journal of Materials Chemistry*. **2010**, *20*, 715.



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1 HISTÓRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS .....	3
2.2 DEFINIÇÕES SOBRE CRISTAIS LÍQUIDOS .....	5
2.2.1 Classificação dos Cristais Líquidos .....	7
2.2.2 Planejamento de Cristais Líquidos Termotrópicos .....	13
2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA.....	21
2.4 QUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGANOCALCOGÊNIOS.....	26
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>40</b>
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	40
3.1.1 Síntese e caracterização dos compostos <b>1a</b> e <b>1b</b> .....	40
3.1.2 Caracterização térmica dos compostos <b>1a</b> e <b>1b</b> .....	40
3.1.3 Caracterização fotofísica dos compostos <b>1a</b> e <b>1b</b> .....	41
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>42</b>
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SELENOÉSTERES <b>1a</b> e <b>1b</b> .....	42
4.2 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS SELENOÉSTERES <b>1a</b> e <b>1b</b> .....	54
4.3 COMPORTAMENTO FOTOFÍSICO DOS SELENOÉSTERES <b>1a</b> e <b>1b</b> .....	63
<b>5 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>68</b>
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS .....	70
4.1.1 Síntese do 1-bromo-4-n-octiloxibenzeno ( <b>10</b> ) (Alquilado) .....	70
4.1.2 Síntese do 4-(4-n-octiloxifenil)-2-metil-3-butin-2-ol ( <b>8</b> ) (Alcinol) .....	70
4.1.3 Síntese do 4,4-(octiloxifeniletinil)benzoato de metila ( <b>4</b> ) (Éster).....	71
4.1.4 Síntese do ácido 4,4-(octiloxifeniletinil)benzóico ( <b>2</b> ) (Ácido) .....	72
4.1.5 Síntese dos selenoésteres <b>1a</b> e <b>1b</b> .....	73
4.1.6 Síntese dos disselenetos.....	74
<b>6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	<b>76</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>78</b>
<b>8 ANEXOS</b> .....	<b>88</b>

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1:</b> Exemplos da estabilização de (a) carbocátions e (b) carbânions na posição $\alpha$ -selênio .....	27
<b>Esquema 2:</b> Exemplo do emprego de compostos de organoselênio em reações estereosseletivas .....	27
<b>Esquema 3:</b> (a) Obtenção de disselenetos a partir de reagentes de Grignard. (b) Obtenção de disselenetos a partir de disseleneto de sódio e haletos de alquila ..	28
<b>Esquema 4:</b> Aplicações sintéticas de espécies nucleofílicas e eletrofílicas de selênio geradas a partir de selênio elementar. ....	29
<b>Esquema 5:</b> Formação de cetonas a partir de selenoésteres e organocupratos de lítio .....	29
<b>Esquema 6:</b> Exemplos de processos inter e intramoleculares de acilação de Friedel-Crafts utilizando selenoésteres .....	30
<b>Esquema 7:</b> Exemplos de reações radiculares envolvendo selenoésteres.....	31
<b>Esquema 8:</b> Preparação de selenoésteres a partir de cloretos de acila e sais metálicos.....	31
<b>Esquema 9:</b> Síntese de selenoésteres a partir disselenetos e cloretos de acila, empregando (a) iodeto de índio e (b) índio metálico.....	32
<b>Esquema 10:</b> Síntese de selenoésteres a partir de disselenetos e cloretos de acila, utilizando zinco metálico e cloreto de alumínio.....	33
<b>Esquema 11:</b> Metodologia para preparação de selenoésteres a partir de aldeídos .....	33
<b>Esquema 12:</b> Síntese de selenoésteres a partir de ésteres, empregando reagentes de alumínio.....	34
<b>Esquema 13:</b> Síntese de selenoésteres a partir de ácidos carboxílicos mediante uso de tributílfosfina e disseleneto de fenila.....	34
<b>Esquema 14:</b> Mecanismo proposto para a reação entre ácidos carboxílicos e disselenetos de arila, empregando fosfinas terciárias .....	35
<b>Esquema 15:</b> Análise retrossintética para síntese dos selenoésteres <b>1a</b> e <b>1b</b> ....	42
<b>Esquema 16:</b> Síntese do alquilaril éter <b>10</b> .....	43
<b>Esquema 17:</b> Síntese do alcinol <b>8</b> .....	45
<b>Esquema 18:</b> Síntese do éster metílico <b>4</b> .....	47
<b>Esquema 20:</b> Síntese dos selenoésteres finais <b>1a</b> e <b>1b</b> .....	51

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido cristalino (a), estado líquido-cristalino (b) e estado líquido isotrópico (c).....	6
<b>Figura 2:</b> Exemplo de um cristal líquido calamítico .....	8
<b>Figura 3:</b> Organização molecular de cristais líquidos termotrópicos calamíticos em diferentes mesofases .....	9
<b>Figura 4:</b> Exemplo de organização da mesofase nemática.....	9
<b>Figura 5:</b> Representação esquemática da organização nas mesofases esmélicas A e C .....	10
<b>Figura 6:</b> Representação esquemática da mesofase esmélica B .....	11
<b>Figura 7:</b> Exemplo de uma molécula de cristal líquido discótico e representações ilustrativas, onde $d > l$ .....	12
<b>Figura 8:</b> Representação de um cristal líquido liotrópico organizado em micelas	13
<b>Figura 9:</b> Representação esquemática dos requisitos estruturais para a síntese de um cristal líquido termotrópico .....	14
<b>Figura 10:</b> Estrutura molecular com variação dos grupos ligantes elaborados por Seto e colaboradores .....	16
<b>Figura 11:</b> Estrutura molecular dos cristais líquidos derivados dos fenil ou naftilolanos .....	17
<b>Figura 12:</b> Estrutura molecular dos cristais líquidos tolanos e <i>N</i> -heterotolanos sintetizados por nosso grupo de pesquisa .....	18
<b>Figura 13:</b> Estrutura molecular dos cristais líquidos oligoméricos baseados no núcleo tolano.....	19
<b>Figura 14:</b> Estruturas dos cristais líquidos nemáticos derivados do grupo tolano sintetizados por Kelly e colaboradores, e suas conformações: (a) plano x-y ao longo do eixo z (b) plano x-z ao longo do eixo y .....	20
<b>Figura 15:</b> Diagrama de Perrin-Jablonski .....	23
<b>Figura 16:</b> Estrutura do cristal líquido fluorescente derivado do antraceno.....	25
<b>Figura 17:</b> Estrutura dos cristais líquidos fotoluminescentes derivados anéis 2,5-oxadiazóis com formato bastão de <i>hockey</i> .....	25
<b>Figura 18:</b> Exemplos de macrociclos contendo o átomo de selênio, usados na química de coordenação.....	36
<b>Figura 19:</b> Estrutura dos derivados 5,2':5',2" – tiofenos .....	36
<b>Figura 20:</b> Cristais Líquidos calamíticos semicondutores; (a) hexalquiltotriifenilenos e (b) ditienil benzeno.....	37
<b>Figura 21:</b> Polímero semiconductor baseado em anéis selenofenos.....	37

<b>Figura 22:</b> Exemplo do único cristal líquido derivado de selenoésteres descrito na literatura.....	38
<b>Figura 23:</b> Estruturas dos compostos da série homóloga <b>1a</b> e <b>1b</b> .....	40
<b>Figura 24:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do intermediário <b>10</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz).....	44
<b>Figura 25:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do alcinol <b>8</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) .....	45
<b>Figura 26:</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C do intermediário <b>8</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75,5 MHz).....	46
<b>Figura 27:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do intermediário éster metílico <b>4</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz). .....	48
<b>Figura 28:</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C do éster metílico <b>4</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75,5 MHz).....	49
<b>Figura 29:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do intermediário ácido carboxílico <b>2</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 300 MHz) .....	50
<b>Figura 30:</b> Espectro no Infravermelho representativo do selenoéster <b>1b</b> .....	52
<b>Figura 31:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do selenoéster <b>1a</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz).....	53
<b>Figura 32:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do selenoéster <b>1b</b> (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz).....	53
<b>Figura 33:</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C representativo do selenoéster <b>1b</b> (CDCl <sub>3</sub> , 75,5 MHz). .....	54
<b>Figura 34:</b> Curva de DSC do selenoéster líquido-cristalino <b>1a</b> a 10°C min <sup>-1</sup> no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento; Cr – Cristal; N – Mesofase Nemática; I – Líquido Isotrópico.....	55
<b>Figura 35:</b> Textura <i>thread-like</i> da mesofase nemática planar do selenoéster <b>1b</b> no resfriamento (10x), 164°C .....	57
<b>Figura 36:</b> (a) Textura <i>schlieren</i> granulada na mesofase esmética C do selenoéster <b>1b</b> , resfriamento (10x), 144°C. (b) Textura do tipo <i>schlieren</i> na mesofase esmética I com linhas de descontinuidade em curvas do selenoéster <b>1b</b> , resfriamento (10x), 105°C .....	57
<b>Figura 37:</b> Textura mosaico paramórfica da mesofase esmética I no selenoéster <b>1b</b> , resfriamento (10x), 82°C.....	58
<b>Figura 38:</b> Curva de DSC do selenoéster líquido-cristalino <b>1b</b> à 10°C min <sup>-1</sup> no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento; Cr – Cristal; N – Mesofase Nemática; SmC – Mesofase Esmética C; SmI – Mesofase Esmética I; SmX – Mesofase Esmética X; I – Líquido Isotrópico .....	58
<b>Figura 39:</b> (a) Textura mosaico da mesofase esmética I no selenoéster <b>1b</b> , resfriamento (10x), 100,5°C. (b) Textura mosaico da mesofase SmX no selenoéster <b>1b</b> , resfriamento (10x), 58°C .....	59
<b>Figura 40:</b> Padrão de difração de raio-X da mesofase SmC do composto <b>1b</b> . Internamente, a fase cristal do mesmo composto após o resfriamento, a 30°C ...	60
<b>Figura 41:</b> Padrões de difração de raio-X do selenoéster <b>1b</b> com indicação dos índices de Miller. (a) Mesofase SmC a 150°C e (b) Mesofase esmética a 80°C. Internamente é enfatizada a região de alto ângulo .....	61
<b>Figura 42:</b> Espaçamento inter-camadas em função da temperatura ao longo das mesofases esméticas até a solidificação do selenoéster <b>1b</b> .....	62

<b>Figura 43:</b> Dimensões estimadas por simulação da estrutura molecular do selenoéster líquido-cristalino <b>1b</b> .....	63
<b>Figura 44:</b> Espectro de absorção normalizado dos selenoésteres líquido-cristalinos <b>1a</b> e <b>1b</b> em diclorometano (linha preta) e dioxano (linha vermelha) ....	64
<b>Figura 45:</b> Espectros de excitação e emissão de fluorescência normalizados dos selenoésteres líquido-cristalinos <b>1a</b> e <b>1b</b> em diclorometano.....	66
<b>Figura 46:</b> Espectros de excitação e emissão de fluorescência normalizados dos selenoésteres líquido-cristalinos <b>1a</b> e <b>1b</b> em dioxano .....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Valores da $T_{N-I}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os compostos com os grupos ligantes X na estrutura abaixo .....	18
<b>Tabela 2:</b> Tipos de luminescência e seus modos de excitação .....	21
<b>Tabela 3:</b> Temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) e valores de entalpia ( $\Delta H = \text{kcal.mol}^{-1}$ ) de transição de fase para os selenoésteres líquido-cristalinos <b>1a</b> e <b>1b</b> . .....	56
<b>Tabela 4:</b> Dados de UV-Vis e emissão de fluorescência dos selenoésteres líquido-cristalinos <b>1a</b> e <b>1b</b> .....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS

Abs. – Absorção  
AIBN – Azobisisobutironitrila  
CDCl<sub>3</sub> – Clorofórmio deuterado  
Ch – Mesofase Colestérica  
CI – Conversão Interna  
CL – Cristal Líquido  
CIS – Cruzamento Inter-Sistemas  
Cr – Fase cristalina  
<sup>13</sup>C RMN – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono  
<sup>13</sup>C RMN (APT) – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono Acoplado  
<sup>1</sup>H RMN – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio  
DFT – Teoria da Densidade Funcional  
DMF – *N,N*-dimetilformamida  
DMSO-d<sub>6</sub> – Dimetilsulfóxido deuterado  
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura  
Em. – Emissão  
Exc. – Excitação  
HOMO – Orbital molecular ocupado de mais alta energia  
I – Líquido Isotrópico  
IV – Infravermelho  
KDA – Diisopropilamido de Potássio  
LCD – Mostrador de Cristal Líquido  
LDA – Diisopropilamido de Lítio  
LUMO – Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia  
Mebinol – 2-metil-3-butin-2-ol  
MOLP – Microscopia Óptica de Luz Polarizada  
N – Mesofase Nemática  
*n*-BuLi – *n*-butillítio  
OLED – Diodo Orgânico Emissor de Luz  
SmA – Mesofase Esmética A  
SmB – Mesofase Esmética B

SmC – Mesofase Esmética C  
SmF – Mesofase Esmética F  
SmI – Mesofase Esmética I  
SmX – Mesofase Esmética X  
ST – Deslocamento de Stokes  
TGA – Análise termogravimétrica  
THF – Tetrahidrofurano  
TLC – Cromatografia em camada delgada  
TMS – Tetrametilsilano  
TN – Nemático Torcido  
UV-Vis – Espectroscopia no Ultravioleta-Visível  
 $\Delta H$  – Variação de entalpia  
 $\Delta T$  – Variação de temperatura  
 $\epsilon_{\max}$  – Absorvidade molar máxima  
 $\Phi_f$  – Rendimento quântico de fluorescência



## RESUMO

Um procedimento simples e eficiente para a síntese de uma nova classe de selenoésteres líquido-cristalinos **1a** e **1b** foi desenvolvida neste trabalho. Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raio-X demonstram que o selenoéster **1a**, com uma cadeia alquílica curta, apresenta uma ampla mesofase nemática ( $\Delta T = 110,7$  °C), enquanto o composto **1b** com uma cadeia alquílica longa demonstra um rico polimorfismo. A seqüência de mesofases durante o aquecimento foi Cr→SmI→SmC→N→I, e I→N→SmC→SmI→SmX→Cr durante o resfriamento. Além disso, para o selenoéster **1b** foi observada uma grande faixa de temperatura de 135,7 °C entre o cristal e a fase líquida isotrópica. Adicionalmente, UV-Vis, emissão de fluorescência e excitação no estado estacionário em solução foram aplicados de forma a caracterizar o comportamento fotofísico destes selenoésteres. Os compostos **1a** e **1b** são fluorescentes na região do azul, e apresentaram um deslocamento de Stokes em torno de 80 nm e 39 nm em diclorometano e dioxano, respectivamente.

## ABSTRACT

A simple and efficient procedure for the synthesis of a new class of selenoesters **1a** and **1b** was developed. Polarized-light optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC), and X-ray diffraction showed that the selenoester **1a** with a shorter alkyl chain displayed a wide nematic range ( $\Delta T = 110.7$  °C), while **1b** with a longer alkyl chain possesses a rich phase polymorphism: Cr→SmI→SmC→N→I mesophase sequence during heating cycle and I→N→SmC→SmI→SmX→Cr transition on cooling. For **1b**, a large range of temperature of the 135.7 °C from crystal to isotropic phase can be observed. In addition, UV-Vis, steady-state fluorescence emission and excitation spectra in solution were also applied in order to characterize their photophysical behaviour. Compounds **1a** and **1b** are fluorescent in the blue region and present a Stokes' shift at around 80 nm and 39 nm in dichloromethane and dioxane, respectively.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais orgânicos contendo propriedades diferenciadas é uma das áreas de grande interesse da química orgânica sintética. A demanda crescente da indústria eletrônica por novos materiais, que possuam características interessantes do ponto de vista tecnológico, torna esta área um importante campo de investigação. Dentro deste contexto, os cristais líquidos apresentam destaque, devido a sua ampla utilização como mostradores ópticos (*displays*), em compostos cromotérmicos de aplicação médica ou industrial, em semicondutores orgânicos e em polímeros eletroluminescentes, constituindo uma forma refinada, racional e eficiente do uso de novos materiais.

Materiais funcionais podem ser obtidos através da união entre as características de auto-organização de cristais líquidos e propriedades luminescentes em uma mesma molécula. Esta combinação leva a mesógenos intrinsecamente luminescentes, que emitem luz no estado sólido ou em solução, e que podem levar a formação de agregados supramoleculares ordenados, com elevada mobilidade de carga, para a aplicação em dispositivos eletroluminescentes. A união do comportamento líquido-cristalino, com propriedades fotoluminescentes, em uma única substância, pode aumentar significativamente o campo de aplicação, uma vez que estes materiais possuem propriedades promissoras para a aplicação em novos dispositivos eletrônicos, tais como mostradores informativos líquido-cristalinos emissores de luz, lasers orgânicos polarizados e OLED's (diodos orgânicos emissores de luz) anisotrópicos.

Neste contexto, a síntese orgânica apresenta-se como ferramenta fundamental para construção de materiais orgânicos com propriedades diferenciadas, pois trata do planejamento e construção de novas estruturas moleculares a partir de átomos ou outras moléculas, usando ferramentas já conhecidas, ou por vezes criando novas soluções para alvos complexos.

Com inspiração nos fenômenos de automontagem e auto-organização da natureza, como observado em membranas celulares, fibras bio-poliméricas, vírus, etc, a ciência tem nos levado na direção de arquiteturas moleculares com base em

estruturas orgânicas que sejam capazes de sofrer processos através de interações não covalentes, tais como ligações de hidrogênio, empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , forças de van der Waals e interações eletrostáticas, tornando-os capazes de responder reversivelmente a estímulos externos (químicos, eletroquímicos ou fotoquímicos). Esta incessante busca contribui para o desenvolvimento da ciência como um todo, suprimindo a demanda por novas tecnologias e pelo bem estar da sociedade.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 HISTÓRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

O botânico austríaco Friederich Reinitzer, atuando no Instituto de Fisiologia da Universidade Germânica de Praga, em seu artigo,<sup>1,2b</sup> descreveu suas observações sobre o fenômeno de cor ocorrido na fusão de acetatos e benzoatos de colesterila. Além disso, relatou o duplo ponto de fusão destes compostos, em que a 145,5°C os cristais transformavam-se em um fluido turvo, que repentinamente tornava-se claro a 178,5°C. O subsequente resfriamento destes compostos gerava um comportamento similar. Hoje sabemos que estes fenômenos de mudança de cor relatados por Reinitzer são características de muitas fases de cristais líquidos, e que as múltiplas transições são resultado das mudanças de fases líquido-cristalinas nestes compostos.

Além disso, Reinitzer conhecia o excelente trabalho do físico alemão Otto Lehmann da Escola Politécnica de Aachen, no desenvolvimento de microscópios com luz polarizada, observando que Lehmann poderia auxiliar na compreensão do comportamento óptico dos ésteres de colesterila. De fato, Lehmann foi muito conclusivo em seus estudos, onde utilizando um microscópio com luz polarizada e uma placa de aquecimento, observou que a fase em que o líquido era turvo a substância era homogênea, contudo, seu comportamento sob luz polarizada era igual ao verificado em um cristal. A descoberta científica gerou controvérsias no meio acadêmico. Alguns achavam que as observações de Reinitzer e Lehmann eram fruto de impurezas nas amostras. Contudo, em 1889,<sup>2a</sup> o fenômeno da birrefringência observado por Lehmann nestes compostos levou-o a cunhar pela primeira vez o termo **Cristal Líquido**.

A descoberta refere-se a compostos que conhecemos hoje como cristais líquidos termotrópicos, onde as fases líquido-cristalinas surgem a partir do aquecimento de cristais ou do resfriamento de líquidos isotrópicos, sendo consequência de efeitos térmicos. Em consequência destes fatos, Reinitzer foi reconhecido como o grande descobridor destes novos materiais, sendo a data do evento de 14 de março de 1888, data da publicação de seu artigo.<sup>2b</sup>

Seguindo sua publicação em 1889, Lehmann continuou seu trabalho com cristais líquidos, dominando a cena no final do século XIX, com a descoberta de muitos outros materiais líquido-cristalinos, e continuando a publicar trabalhos sobre este tema até o ano de seu falecimento, em 1922. Em 1907, Lehmann reconheceu que nem todos os cristais líquidos eram iguais, examinando o primeiro material que exibiu duas fases líquido-cristalinas. Este composto tinha o que mais tarde foi denominado como uma fase esméctica A (SmA) e uma fase colestérica (Ch).

O entendimento inicial sobre a relação estrutura e propriedades de cristais líquidos é atribuído ao químico alemão Daniel Vorländer,<sup>2c</sup> que em 1908 propôs uma regra empírica: “A fase de cristal líquido pode ser formada por moléculas extremamente lineares”. Esta regra lançou luz ao entendimento e desenvolvimento de novos estudos, no sentido de compreender mais a relação da formação das fases líquido-cristalinas com a estrutura molecular do composto.

Em 1922,<sup>2d</sup> Georges Friedel publica um trabalho em que descreve as diferentes fases de um cristal líquido, surgindo então a classificação destes materiais como esmécticos, nemáticos e/ou colestéricos. Friedel também explica a razão da existência de linhas na observação de cristais líquidos em microscopia óptica de luz polarizada, sendo estas correspondentes a bruscas variações na orientação das moléculas. Além disso, concluiu que nos cristais líquidos esmécticos existe uma estrutura em camadas, e pela primeira vez observou a mudança na orientação destes materiais através da aplicação de um campo elétrico.

Os anos seguintes não apresentaram avanços significativos nesta área, até que por volta dos anos 60, os trabalhos inovadores de James Ferguson e Ted Ray Taylor apresentaram uma interessante aplicação para os cristais líquidos, com a demonstração que derivados colestéricos eram apropriados para utilização como indicadores de temperatura. Um dos idealizadores deste trabalho foi o pesquisador Ted Ray Taylor, que atualmente é professor aposentado da Universidade Federal de Santa Catarina, sendo um dos grandes contribuintes para o desenvolvimento da área de materiais líquido-cristalinos.

Em 1966/67 a Radio Corporation of America (RCA) fez a primeira demonstração prática da aplicação de cristais líquidos em mostradores ópticos.

Contudo, estes ainda não eram viáveis, uma vez que os dispositivos operavam somente sob temperaturas iguais ou superiores a 80°C. Somente em 1968, em um encontro realizado em Princeton, a comunidade científica demonstrou interesse sobre os cristais líquidos, a partir do potencial destes materiais na aplicação como dispositivos eletro-ópticos, que foi novamente relatado nos estudos do grupo de pesquisadores da RCA, sendo apresentado o primeiro mostrador informativo de cristal líquido operando à temperatura ambiente.

No início dos anos de 1970, Martin Schadt e Wolfgang Helfrich, do centro de pesquisas da Hoffmann-LaRoche, criaram a primeira patente de mostrador líquido-cristalino baseado no efeito de campo nemático torcido (TN). Com base neste protótipo, surgiram vários equipamentos eletrônicos, como relógios e calculadoras com displays de tamanho pequeno. Contudo, foi apenas no final da década de 1980, que mostradores de cristais líquidos com fase nemática de maior tamanho, como televisores, surgiram como alternativa aos mostradores informativos da época.<sup>3</sup>

Estes novos materiais possuem uma grande aplicação tecnológica, como também grande interesse do ponto de vista científico, estando presentes no nosso cotidiano em relógios, telefones celulares, computadores, calculadoras, etc. A síntese de cristais líquidos vem crescendo continuamente, a partir da melhor compreensão e controle dos fenômenos envolvidos, bem como de suas relações com a estrutura molecular dos compostos. Isto proporciona a possibilidade da junção de suas propriedades de auto-organização com outras propriedades, como por exemplo, semicondução ou fotoluminescência, que podem resultar no desenvolvimento de novos materiais.

## 2.2 DEFINIÇÕES SOBRE CRISTAIS LÍQUIDOS

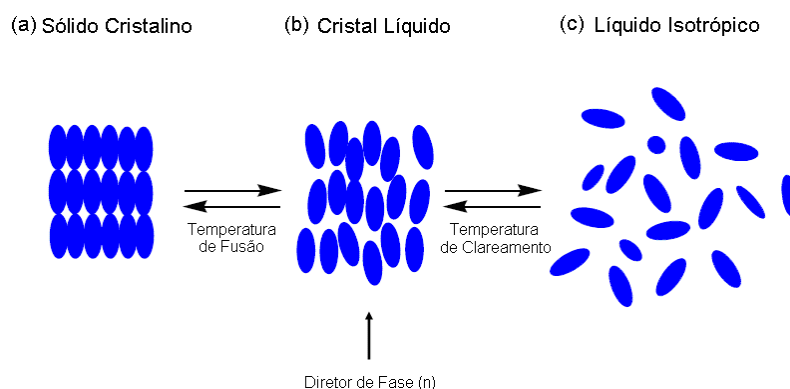
Cristais líquidos são compostos que apresentam propriedades intermediárias, com relação à simetria e estrutura, entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico.<sup>4</sup> De fato, é um estado único, que combina as propriedades de ordem e anisotropia óptica de um sólido cristalino com a fluidez e tensão superficial do estado líquido.

Em um sólido cristalino as moléculas apresentam organização em uma rede espacial, com alta ordem orientacional e posicional. Em um líquido isotrópico não há

ordem de orientação molecular, com isso, as moléculas movem-se espacialmente de forma aleatória.

Na fase líquido-cristalina, as propriedades surgem das interações de longo alcance entre os seus constituintes, sendo responsáveis pelo grau de ordem orientacional unidirecional do sistema. Nestes sistemas também podem surgir interações de curto alcance, que resultam na formação de camadas na fase intermediária. O ordenamento observado é suficiente para transmitir algumas características da fase sólida para o fluido, entretanto, não é capaz de evitar a fluidez observada.

Nos cristais líquidos as moléculas movem-se com tendência a apontar em uma única direção, segundo um vetor de ordem orientacional denominado diretor de fase ( $\eta$ ). Por isso, as moléculas são mais ordenadas do que no estado líquido, porém, menos ordenadas do que nos cristais. As fases com um ordenamento orientacional de longo alcance, e/ou posicional de curto alcance, em uma ou duas dimensões são denominadas de **mesofases**. A ordem posicional pode ser reduzida ou completamente perdida dependendo do tipo de mesofase. A figura 1 representa esquematicamente o estado sólido cristalino (a) com completo ordenamento molecular, o estado líquido-cristalino (b) apenas com ordenamento orientacional e o estado líquido isotrópico sem qualquer tipo de ordenamento (c).<sup>5</sup>



**Figura 1:** Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido cristalino (a), estado líquido-cristalino (b) e estado líquido isotrópico (c).



## 2.2.1 Classificação dos Cristais Líquidos

A maioria dos cristais líquidos são substâncias orgânicas, onde a mesofase pode ser induzida de duas formas: através da mudança de temperatura ou da concentração do solvente. Estes tipos de compostos são exemplos de materiais mesogênicos, onde o comportamento líquido-cristalino é gerado a partir de condições apropriadas.

Os cristais líquidos obtidos através da mudança da temperatura são chamados de **Termotrópicos**, e os derivados de mudanças na concentração do solvente são chamados de **Liotrópicos**. A seguir, será abordado mais detalhadamente cada uma destas classes.

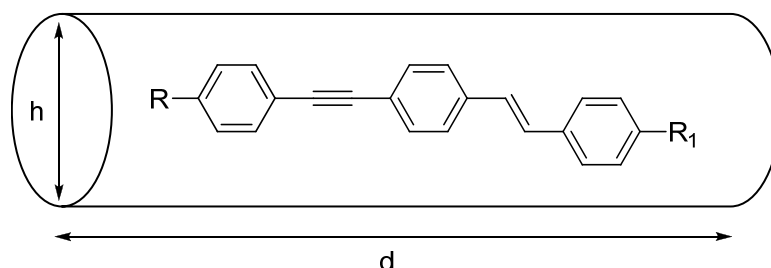
### 2.2.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Neste tipo de cristal líquido a unidade geradora do mesomorfismo é a estrutura molecular, com a existência da mesofase sendo induzida termicamente. A partir do aquecimento, o cristal funde para uma mesofase, onde a ordem posicional do sólido é parcialmente ou totalmente perdida, entretanto, mantendo certo grau de ordem orientacional molecular. Isto é resultado do aumento da agitação molecular com a temperatura, que tornam gradativamente menores as interações orientacionais e posicionais intermoleculares, até chegar ao líquido isotrópico, onde qualquer tipo de organização molecular é perdida. As mesofases que podem ser observadas tanto na rampa de aquecimento quanto na de resfriamento são chamadas de *enantiotrópicas*. Além disso, existem mesofases que surgem somente durante o resfriamento, sendo chamadas de *monotrópicas*. Estas são observadas sob temperaturas inferiores ao ponto de fusão verificado no aquecimento, devido ao efeito de estereose encontrado neste tipo de material.

Com respeito à forma, os cristais líquidos termotrópicos podem ser classificados em dois grupos principais: *calamíticos* e *discóticos*.<sup>3</sup>

**Cristais Líquidos Calamíticos:** São sistemas de cristais líquidos que possuem estruturas moleculares lineares na forma de bastão, exibindo o eixo do comprimento molecular ( $d$ ) maior do que a altura ( $h$ ) (figura 2). Neste tipo de

composto, é necessária rigidez molecular para que seja mantida a forma alongada, permitindo interações que favoreçam o alinhamento molecular. Entretanto, certa flexibilidade é necessária, visando manter o ponto de fusão baixo e estabilizar o alinhamento molecular dentro da estrutura da mesofase.

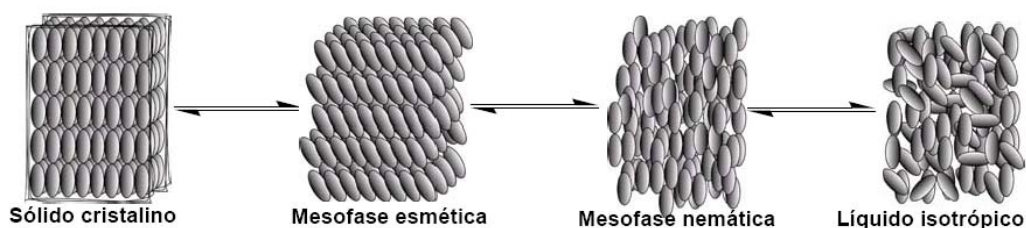


**Figura 2:** Exemplo de um cristal líquido calamítico.<sup>6</sup>

Existem inúmeros cristais líquidos na forma de bastão descritos na literatura, cada um apresentando combinações estruturais diferentes, que lhes conferem propriedades físico-químicas diferenciadas, bem como aplicações tecnológicas específicas.

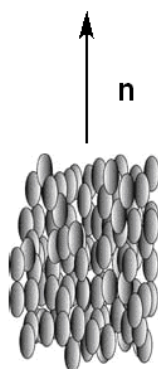
Recentemente, uma nova subclasse de cristais líquidos calamíticos com arquitetura não-convencional, na qual a forma anisotrópica é distorcida dos bastões clássicos, vem sendo investigada. Tais materiais formam bastões curvados (*bent*), que despertaram grande interesse científico, pois mesmo não possuindo centros quirais, podem exibir mesofases ferroelétricas.<sup>7</sup>

Os cristais líquidos calamíticos podem ser classificados de acordo com o grau de ordem observado. Assim, duas classificações básicas são propostas: *Nemática* (N) e *Esmética* (S), como observado na figura 3. Existe ainda a mesofase *Colestérica* (Ch), que ordena-se de forma helicoidal na fase nemática.



**Figura 3:** Organização molecular de cristais líquidos termotrópicos calamáticos em diferentes mesofases.

A mesofase nemática caracteriza-se por apresentar moléculas com ordem orientacional de longo alcance, e nenhuma ordem posicional, com as moléculas girando livremente em torno de seu eixo. Como resultado, esta é a mesofase mais próxima do líquido isotrópico com relação ao ordenamento molecular e a temperatura de transição, proporcionando baixa viscosidade e alta fluidez, sendo muito usados em mostradores de cristais líquidos (LCDs). As moléculas estão orientadas na disposição unidimensional, com seus longos eixos paralelos entre si, em uma direção preferencial, definido por um vetor  $\mathbf{n}$ , chamado de diretor de fase (figura 4).

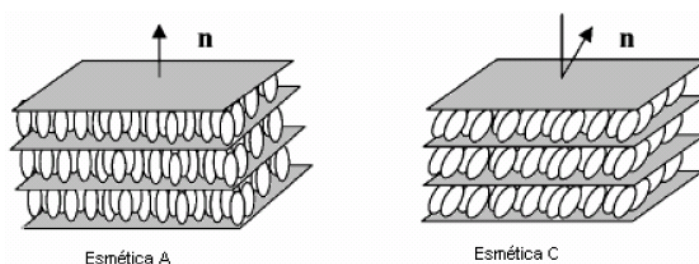


**Figura 4:** Exemplo de organização da mesofase nemática.

A mesofase esmética está mais próxima do estado sólido cristalino do que do líquido isotrópico, quanto ao ordenamento molecular. Esta mesofase apresenta ordem orientacional de longo alcance e posicional de curto alcance, demonstrando baixa fluidez, quando comparada com a mesofase nemática. Nesta fase, as moléculas estão alinhadas em uma direção, formando camadas que podem deslizar livremente umas sobre as outras, diferindo do estado sólido cristalino, onde as

moléculas não possuem liberdade para movimentação.<sup>4</sup> Um fenômeno interessante ocorre neste tipo de mesofase. Quando as camadas se auto-organizam, as moléculas podem apresentar uma inclinação com relação a camada, observando-se a formação de um ângulo entre o eixo perpendicular à camada (eixo normal) e o eixo diretor de fase.

Desta forma, a mesofase esmética é mais ordenada que a nemática, e considerando que existe apenas uma fase nemática, isto implica que as fases esméticas podem exibir polimorfismo, com a maior possibilidade de estruturas organizacionais associadas. Estas diferentes fases esméticas tem sido nomeadas com as letras A, B, C...K de acordo com a ordem cronológica de sua descoberta. As mais comuns são a esmética A (SmA) e a esmética C (SmC) ( figura 5).

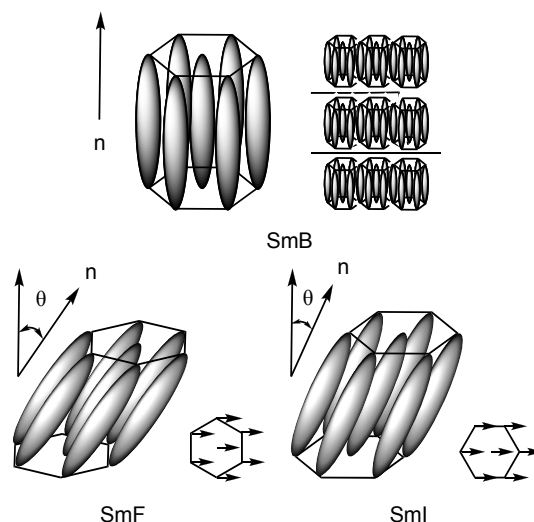


**Figura 5:** Representação esquemática da organização nas mesofases esméticas A e C.

Existem ainda mesofases esméticas ditas de maior ordem:  $SmC_{\text{anticlínica}}$ , SmB, SmI e SmF, pois além de possuírem eixo de orientação e camadas, organizam-se de forma hexagonal (hexáticas), onde cada molécula na forma de bastão está localizada em um eixo do hexágono. Estas mesofases possuem ordem de longo alcance orientacional e de curto alcance posicional, reduzindo a mobilidade molecular e aumentando a viscosidade.

Podemos observar (figura 6) os exemplos das mesofases hexáticas SmB, SmF e SmI. A fase esmética B não possui ângulo de inclinação com relação aos planos esméticos. As mesofases esméticas I e F são versões análogas a mesofase esmética B, contudo, possuindo ângulo de inclinação com relação ao eixo normal dos planos lamelares. A diferença entre as duas mesofases reside no sentido do eixo de inclinação das moléculas. Na mesofase esmética I o eixo diretor de fase  $n$  está inclinado com relação ao vértice da aresta do hexágono, e na esmética F o eixo

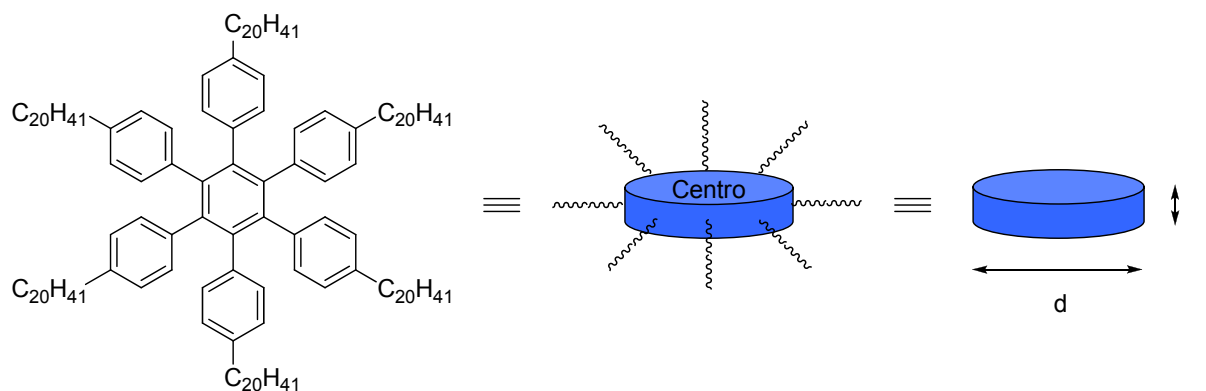
diretor está orientado com relação ao centro da face do hexágono, proporcionando um maior ângulo de inclinação para a mesofase esmética F e conseqüentemente menor espessura lamelar.



**Figura 6:** Representação esquemática da mesofase esmética B.

Além disso, existem as mesofases denominadas cristais esméticos: Cr J, Cr G, Cr E, Cr H e Cr K, que possuem ordem posicional de longo alcance, sendo muito próximas das estruturas de um cristal. Isto reduz mais a mobilidade molecular e aumenta a viscosidade, quando comparadas com as mesofases esméticas hexagonais. Muitas vezes, tais mesofases são chamadas de cristais desordenados.

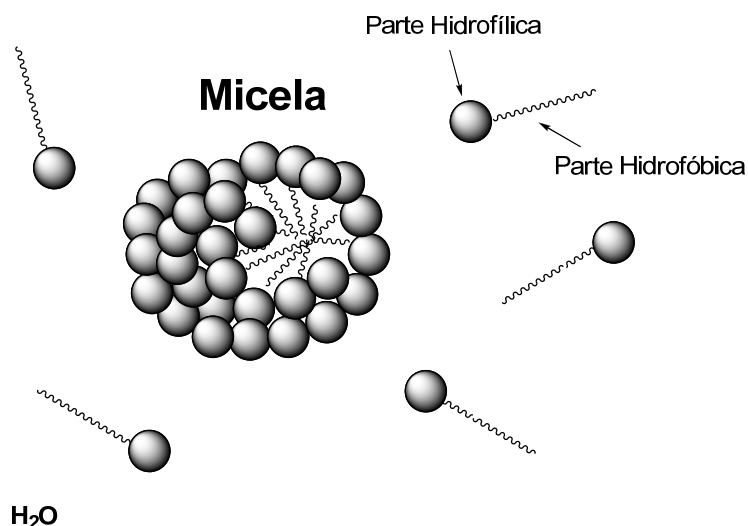
**Cristais Líquidos Discóticos:** São compostos líquidos-cristalinos baseados em estruturas moleculares na forma de disco, onde o eixo preferencial é muito menor do que o secundário. Nesse caso, a rigidez no centro molecular é requerida para permitir o alinhamento do ponto de vista macroscópico, o que é muito importante para o comportamento mesomórfico. Por isso, tais moléculas discóticas normalmente são constituídas de um centro aromático policíclico em forma de disco, rodeado por cadeias alifáticas em sua periferia (figura 7).



**Figura 7:** Exemplo de uma molécula de cristal líquido discótico<sup>8</sup> e representações ilustrativas, onde  $d \gg l$ .

### 2.2.1.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

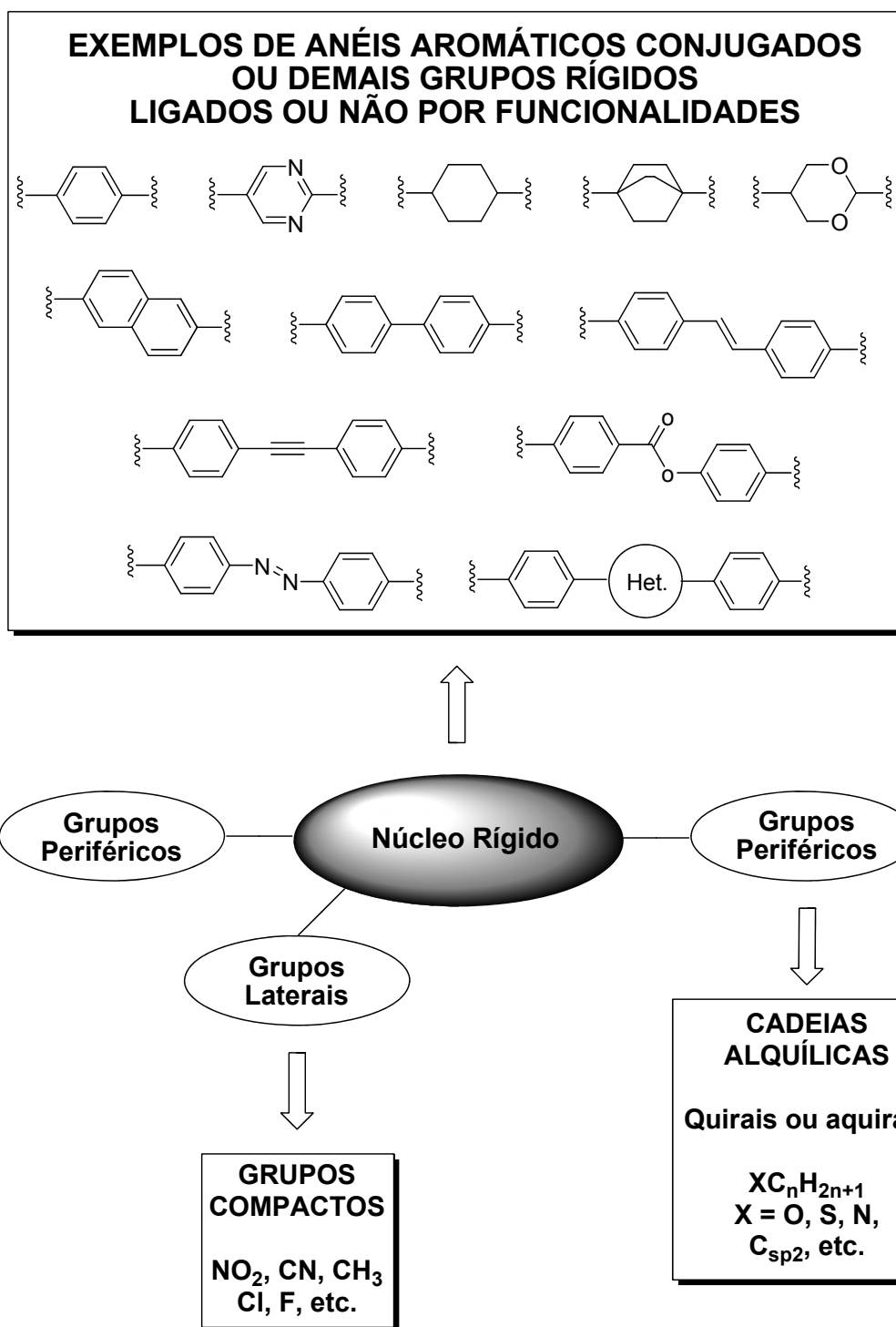
Cristais líquidos liotrópicos são soluções constituídas de moléculas anfílicas, onde a indução da mesofase ocorre pela variação da concentração da solução e/ou da temperatura. Tais moléculas possuem uma parte polar e outra apolar, assim como sabões e detergentes. A parte apolar é constituída de cadeias alquílicas longas, e a parte polar por grupos do tipo sal de carboxilato ou sulfato. Ao ser induzida a mesofase por um solvente, o cristal líquido liotrópico se organiza em micelas. Caso o solvente indutor da mesofase seja polar, a parte polar ficará para fora da micela e a parte apolar para dentro (figura 8). Se o solvente for apolar teremos uma micela reversa, onde a parte apolar ficará para fora da micela e a parte apolar em contato com o solvente.



**Figura 8:** Representação de um cristal líquido liotrópico organizado em micelas.

### 2.2.2 Planejamento de Cristais Líquidos Termotrópicos

Para que uma molécula possa exibir mesofases termotrópicas estáveis, certos requisitos estruturais devem ser satisfeitos. O contínuo desenvolvimento na área de cristais líquidos possibilitou uma melhor compreensão destes requisitos, possibilitando desta forma, o desenho e a síntese de compostos que possuam comportamento mesomórfico. Conhecendo estas premissas, podemos representar esquematicamente os aspectos estruturais necessários para o desenvolvimento de um cristal líquido termotrópico (figura 9).<sup>8</sup>



**Figura 9:** Representação esquemática dos requisitos estruturais para a síntese de um cristal líquido termotrópico.

O núcleo rígido central é responsável pela anisotropia e rigidez do sistema. Geralmente são utilizados anéis aromáticos como benzeno, naftaleno, ou também ciclos, como ciclohexano, ciclohexeno e heterociclos. Estes núcleos rígidos podem estar unidos por um conector de núcleo, ao qual efetua a junção entre ambos.



Podem ser ligações simples, duplas ou triplas, um carboxilato ou grupo azo, que visam manter a linearidade, anisotropia e polarização do grupo rígido ao longo do maior eixo molecular.

Os grupos periféricos conferem flexibilidade ao sistema. Pode-se usar grupos terminais quirais ou aquirais em cadeias alquílicas lineares ou ramificadas. Além disso, utiliza-se grupos polares como nitrila, nitro ou átomos de flúor, visando aumentar a polarização ao longo do eixo molecular. A conexão do núcleo rígido com os grupos periféricos pode ser realizada através de conectores que favoreçam a ressonância no sistema, conferindo uma maior estabilidade a mesofase. Geralmente são usados grupos éter, tioéter ou éster.

Os substituintes laterais são usualmente utilizados para diminuir as temperaturas de transição, devido a diminuição da eficiência no empacotamento molecular lateral entre as moléculas de cristal líquido. A presença destes grupos laterais não é fundamental para que o composto apresente mesomorfismo, contudo, é uma peça importante para a modulação da faixa de temperatura da mesofase.

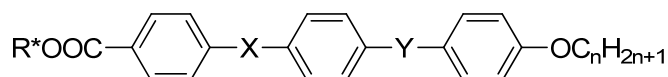
Cristais líquidos são importantes materiais para a construção de displays informativos. O conhecimento dos requisitos estruturais para a arquitetura destes compostos nos permite buscar a otimização dos parâmetros de um mostrador, tais como tempo de resposta, brilho e ângulo de visão. Para isso, uma alta birrefringência é necessária, sendo que esta depende da anisotropia polar do material.

Desta forma, grupos com elevada polarizabilidade, apresentando alta densidade eletrônica, com conjugações ao longo do seu comprimento molecular, como anéis benzênicos e grupos com conectores acetilênicos, apresentam alta anisotropia óptica, sendo muito interessantes como núcleos rígidos em cristais líquidos.

Materiais baseados no grupo difenilacetileno (tolano) e seus derivados possuem amplas aplicações.<sup>9</sup> São conhecidos como tradicionais blocos de construção na síntese de polímeros,<sup>10</sup> bem como estruturas rígidas aromáticas em muitas classes de cristais líquidos.<sup>11</sup> Amplas faixas de temperatura e altas temperaturas de clareamento são demonstrados pelo grupo tolano e seus derivados,

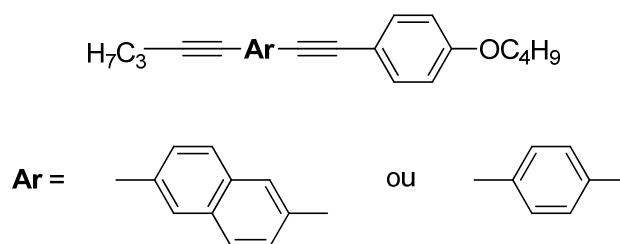
quando incorporados na estrutura de cristais líquidos. A partir destas propriedades, os tolanos tornaram-se estruturas comumente usadas como núcleos rígidos na construção de cristais líquidos calamíticos.

Em 1990, Seto e colaboradores<sup>12</sup> relataram a síntese e o comportamento mesomórfico de uma série de cristais líquidos quirais contendo o núcleo rígido tolano (figura 10). Foram variadas as posições dos grupos ligantes entre dois anéis aromáticos, onde X e Y eram grupos carboxilato ou ligação tripla, observando-se as mudanças nas propriedades mesomórficas que essas mudanças causavam. Contudo, a grande contribuição do trabalho foram as comparações realizadas entre um grupo tolano e seu homólogo bifenílico, ou seja, as mudanças no comportamento das mesofases quando uma tripla ligação é inserida entre dois anéis benzênicos. Constatou-se que o núcleo tolano forma mesofases mais estáveis que o grupo bifenílico, pois a estrutura do difenilacetileno é mais longa do que grupos rígidos contendo bifenilas, fornecendo uma maior interação lateral entre as moléculas.



**Figura 10:** Estrutura molecular com variação dos grupos ligantes elaborados por Seto e colaboradores.<sup>12</sup>

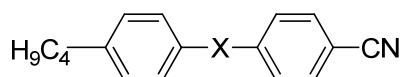
Gray e colaboradores, em 1993,<sup>13</sup> apresentaram a síntese e o comportamento mesomórfico de uma série de cristais líquidos com o grupo tolano, utilizando diferentes anéis aromáticos, tais como benzeno e naftaleno (figura 11). Este trabalho foi de grande importância, devido a comparação entre muitos compostos frente às propriedades líquido-cristalinas. Foi observado que as amostras possuindo o grupo naftiltolano apresentavam temperaturas de transição mais elevadas que seu homólogo difeniltolano, devido a maior rigidez, conjugação eletrônica e área de empacotamento lateral que o anel naftaleno proporciona. Além disso, observou-se que o naftiltolano gera uma maior estabilidade para a mesofase, tornando enantiotrópico o comportamento monotrópico de seu análogo difenilacetileno.



**Figura 11:** Estrutura molecular dos cristais líquidos derivados dos fenil ou naftiltolanos.<sup>13</sup>

Em 2000, o grupo de Goodby<sup>14</sup> relatou um estudo apresentando uma comparação mais ampla dos grupos ligantes entre anéis aromáticos frente ao comportamento líquido-cristalino (tabela 1). Foram sintetizadas séries de cristais líquidos contendo como conectores entre núcleos rígidos ligações simples, duplas, triplas, carboxilato e propiolato. Os autores observaram que a molécula possuindo uma ligação simples entre duas fenilas apresentava comportamento mesomórfico monotrópico. Contudo, com a inserção de uma ligação dupla, surgiu uma mesofase nemática enantiotrópica, com temperatura de fusão e clareamento mais elevadas. Através da adição de uma ligação tripla entre dois anéis aromáticos, a mesofase nemática enantiotrópica foi preservada, no entanto, com temperatura de clareamento menor que seu análogo estilbeno. Os autores atribuíram esta diferença ao maior caráter  $p$  dos átomos de carbono hibridizados  $sp$  no centro do grupo tolano, o qual conserva mais efetivamente a densidade eletrônica, reduzindo a extensão da conjugação e polarizabilidade ao longo do eixo molecular, quando comparados com seus análogos bifenílico e estilbeno.

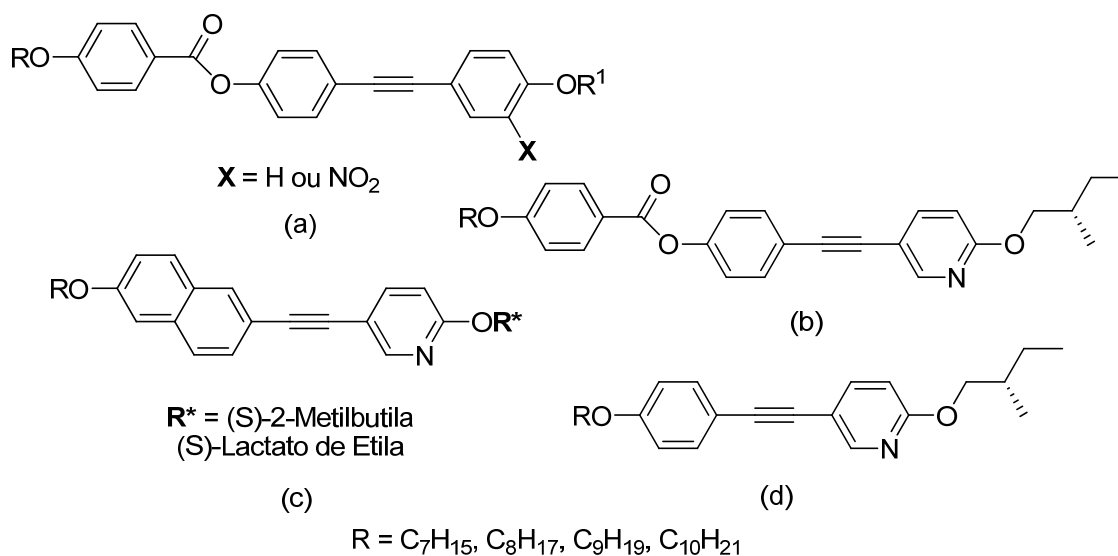
**Tabela 1:** Valores da  $T_{N-I}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os compostos com os grupos ligantes X na estrutura abaixo.<sup>14</sup>



Conector de núcleos X	Valor $T_{N-I} / ^{\circ}\text{C}$
Ligação Simples	(75,5)
<i>trans</i> -CH=CH-	140
-C≡C-	111
-CO <sub>2</sub> -	87,1
<i>trans, trans</i> -CH=CH-CH=CH-	186
-C≡C-C≡C-	193,9
<i>trans</i> -CH=CH-CO <sub>2</sub> -	144,5
-C≡C-CO <sub>2</sub> -	(69,6)

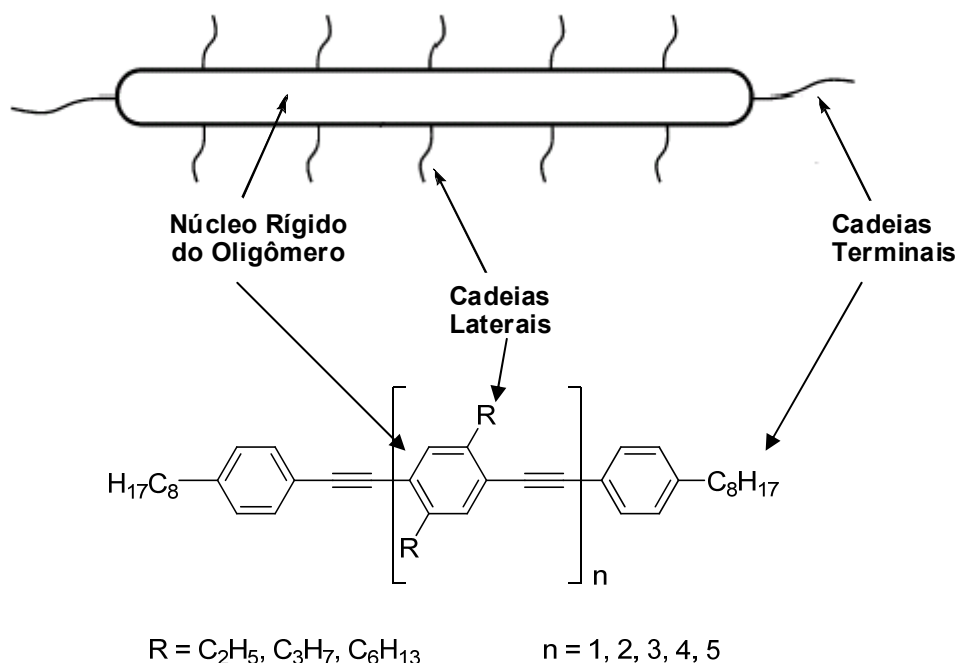
( ) Transição Monotrópica

Nosso grupo de pesquisa publicou em 2000 (a),<sup>15a</sup> 2005 (b),<sup>15b</sup> 2006 (c)<sup>15c</sup> e 2008 (d)<sup>15d</sup> a síntese e o comportamento mesomórfico de diversos tolanos e *N*-heterotolanos quirais e aquirais. Além disso, foi relatado o estudo térmico comparativo de *N*-heterotolanos frente aos tolanos (figura 12). Observou-se que o átomo de nitrogênio no cristal líquido *N*-heterotolano reduz a simetria molecular, reduzindo as interações entre as moléculas de cristal líquido, e com isso diminuindo a estabilidade da mesofase, quando comparados com os análogos tolanos.



**Figura 12:** Estrutura molecular dos cristais líquidos tolanos e *N*-heterotolanos sintetizados por nosso grupo de pesquisa.<sup>15</sup>

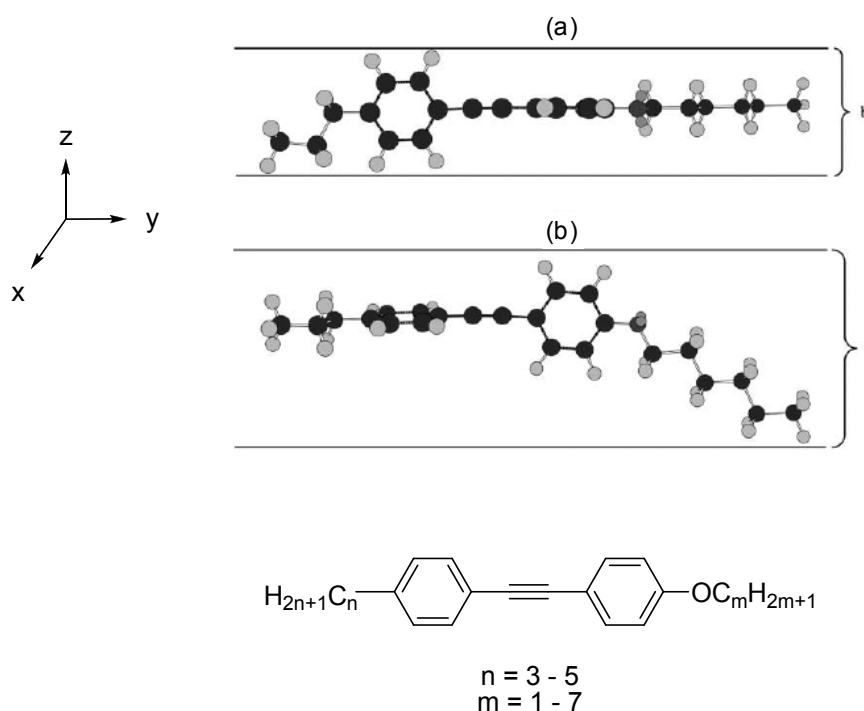
Adicionalmente, novos materiais oligoméricos conjugados de baixa massa molecular, baseados no núcleo tolano, vêm sendo investigados quanto a suas propriedades líquido-cristalinas.<sup>16</sup> Uma série de compostos foi sintetizada (figura 13), variando-se o comprimento do núcleo rígido, bem como a quantidade e extensão das cadeias alquílicas laterais, buscando analisar seus efeitos nas propriedades mesomórficas. A formação das mesofases demonstrou ser fortemente afetada pelas modificações estruturais no oligômero, tais como: (1) comprimento do núcleo rígido, (2) comprimento, quantidade e posição das cadeias alquílicas laterais e (3) comprimento das cadeias terminais. Quando  $n = 2$  e  $R = C_2H_5$ , o composto exibe mesofase nemática monotrópica. O aumento da extensão do núcleo ( $n = 3$ ), com diversos grupos alquila laterais e terminais, proporciona a estabilização da mesofase nemática, que tornam-se enantiotrópicas. No entanto, os demais derivados ( $n = 1, 4, 5$ ) não apresentaram comportamento líquido-cristalino.



**Figura 13:** Estrutura molecular dos cristais líquidos oligoméricos baseados no núcleo tolano.<sup>16</sup>

Os difenilacetilenos também foram estudados quanto a sua forma, conformação e rigidez das cadeias terminais alquílicas, frente ao comportamento mesomórfico. Em 2003, Kelly e colaboradores<sup>17</sup> sintetizaram uma série de cristais líquidos nemáticos contendo o grupo tolano (figura 14), também utilizando dados da

literatura, como padrões de comparação. Os anéis aromáticos do difenilacetileno automaticamente geram uma estrutura linear, devido à tripla ligação no centro da estrutura. Através de cálculos de modelagem molecular, observa-se um alto grau de rotação das ligações  $\sigma$  intra-anulares, e como consequência, os anéis adotam um ângulo de diedro de  $90^\circ$  como conformação de menor energia. A simulação das temperaturas da transição nemática-isotrópica demonstrou-se de acordo com a proposta das cadeias alquílicas lineares adotando a conformação totalmente estendida, com as ligações *trans*. Estes dados sugerem que as moléculas constituintes da mesofase nemática são entidades dinâmicas, que consistem de um núcleo rígido, com as cadeias alquílicas terminais na conformação antiperiplanar, sendo um suave balanço entre flexibilidade e rigidez.



**Figura 14:** Estruturas dos cristais líquidos nemáticos derivados do grupo tolane sintetizados por Kelly e colaboradores,<sup>17</sup> e suas conformações: (a) plano x-y ao longo do eixo z (b) plano x-z ao longo do eixo y.

Nas últimas duas décadas, muitos outros trabalhos relacionados à síntese de cristais líquidos tolanos e análogos foram publicados, visando o desenvolvimento de cristais líquidos aquirais, ferroelétricos, como também poliméricos, com propriedades diferenciadas.<sup>18</sup>

Além disso, os tolanos possuem sítios ativos para a coordenação com metais, possibilitando o uso em novos cristais líquidos, derivados de complexos metálicos contendo a ligação metal-alcino.<sup>19</sup> O interesse por essas moléculas reside no desejo de preparar novos cristais líquidos contendo metais, que vem crescendo nos últimos anos.<sup>20</sup>

## 2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

Luminescência é a propriedade de emissão de luz (fótons) de um material qualquer, a partir de um estado eletrônico excitado.<sup>21</sup> A palavra luminescência tem origem no latim (*lumen* = luz), sendo primeiramente introduzida pelo físico e historiador Eilhardt Wiedemann em 1888, para descrever todos os fenômenos de luz que não estão condicionados ao aumento da temperatura, ou seja, o oposto da incandescência.<sup>22</sup>

A luminescência de materiais orgânicos é essencialmente gerada a partir das transições eletrônicas entre os orbitais  $\pi$ - $\pi^*$ .<sup>23</sup> Os vários tipos de luminescência são classificados segundo a forma de excitação (tabela 2).

**Tabela 2:** Tipos de luminescência e seus modos de excitação.<sup>22</sup>

<b>Tipo de Luminescência</b>	<b>Modo de Excitação</b>
Fotoluminescência (Fluorescência e Fosforescência)	Absorção luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação (raios-X, partículas $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )
Cátodoluminescência	Feixe de elétrons
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento
Quimiluminescência	Reação química
Bioluminescência	Processo biológico (organismos vivos)
Triboluminescência	Fricção e forças eletrostáticas
Sonoluminescência	Ultrassom

O modo de excitação na fotoluminescência é a absorção de fótons, que promovem elétrons do estado fundamental no orbital ligante para um orbital antiligante, gerando um estado excitado. O retorno do elétron para o estado fundamental pode ser acompanhado de emissão de luz, geralmente com

comprimento de onda menor ao da absorção, embora outros processos de dissipação não radiativos estejam competindo com a emissão de luz. A diferença de energia entre comprimento de onda máximo de absorção e o máximo de emissão é chamado de deslocamento de Stokes, em homenagem ao seu primeiro observador, Sir. G. G. Stokes, em 1852.

A partir de um estado excitado, um composto pode liberar a energia absorvida para voltar ao estado fundamental de diversas formas. Por exemplo, a molécula pode dissipar a energia absorvida através da vibração de suas ligações, que é precedido pelo processo de conversão interna (retorno ao estado fundamental sem emissão de luz), ou também pode apresentar um cruzamento inter-sistemas, que leva à população de estados triplete, responsáveis pelos fenômenos de fosforescência e fluorescência atrasada. Além disso, outros caminhos de relaxação podem ocorrer, como por exemplo, mudanças conformacionais, transferência de carga intermolecular, transferência de elétrons, transformação fotoquímica e formação de excímeros.

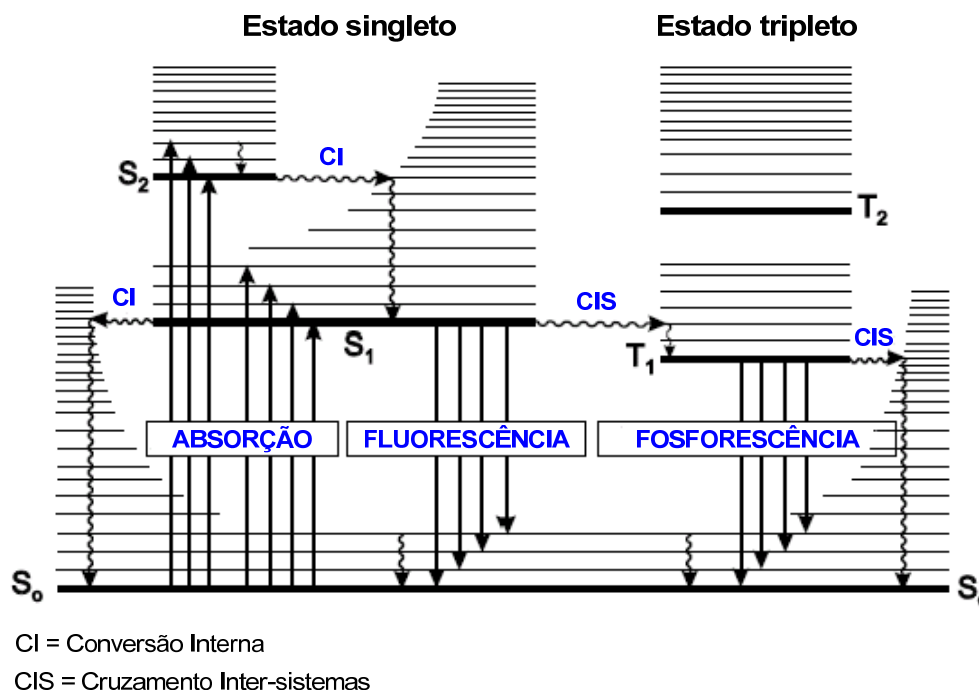
A fluorescência e a fosforescência são casos particulares de fotoluminescência, que dependem da natureza do estado excitado. Os fenômenos que ocorrem entre a absorção e a emissão de fótons são ilustrados pelo diagrama de Perrin-Jablonski, oferecendo um ponto de partida para a discussão destes processos.

Um diagrama de Perrin-Jablonski típico é apresentado na figura 15. As linhas mais grossas representam diferentes níveis de energia ou estados eletrônicos de uma molécula. Em cada um destes níveis, o fluoróforo (grupo responsável pela fluorescência) pode existir em diversos estados vibracionais, associados às linhas mais finas. As transições entre os estados energéticos são apresentadas como linhas verticais.

Os estados  $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_2$  são denominados singletos, com  $S_0$  representando o estado fundamental, ou seja, o orbital ocupado de mais alta energia (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*). Estes estados possuem a terminologia singletos, pois o elétron excitado conserva seu spin na promoção até o orbital vazio de menor energia (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), que pode ser



representado por  $S_1$ . Desta forma, é mantida a multiplicidade ( $M = 2S + 1$ ) igual a 1 no estado excitado. A transição correspondente a absorção do fóton, também chamada de transição singlete-singlete, ocorre em um intervalo de tempo  $10^{-15}$  s.



**Figura 15:** Diagrama de Perrin-Jablonski.

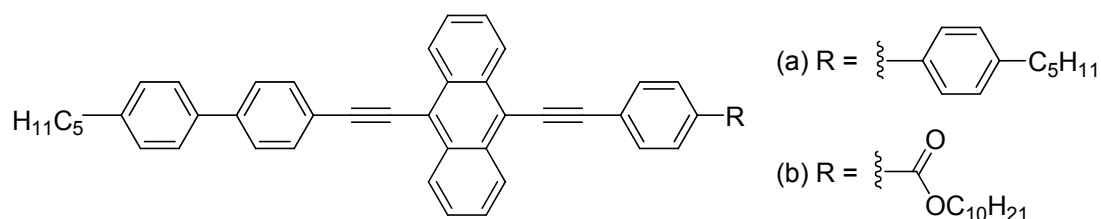
Como apresentam as setas onduladas no diagrama, os estados singletos  $S_1$  ou  $S_2$  podem decair para outros estados de energia com mesmo spin através de transições não radiativas, como a Conversão Interna (CI) seguida de relaxações vibracionais. O retorno do estado  $S_1$  para o fundamental  $S_0$  acompanhado de emissão de luz é chamado de fluorescência, com tempo de vida do estado excitado entre  $10^{-10} - 10^{-7}$  s.

Além disso, algumas moléculas podem exibir outra forma de transição não radiativa entre estados vibracionais isoenergéticos com diferentes multiplicidades. Tais transições são chamadas de Cruzamentos Inter-Sistemas (CIS). Neste processo ocorre a inversão do spin do elétron durante a transição, gerando um estado tripleto ( $T_1$  ou  $T_2$ ), com multiplicidade de spin igual a 3. O retorno de  $T_1$  ou  $T_2$  ao estado fundamental  $S_0$  por meio da emissão de um fóton é chamado de fosforescência, com um tempo de vida maior no estado excitado, em torno de  $10^{-6} - 1$  s. Ou seja, a diferença fundamental entre os fenômenos de fluorescência e

fosforescência está no tempo entre a absorção e emissão do fóton. Na fluorescência, a emissão do fóton ocorre em tempo muito curto, enquanto na fosforescência o intervalo de tempo é mais longo.

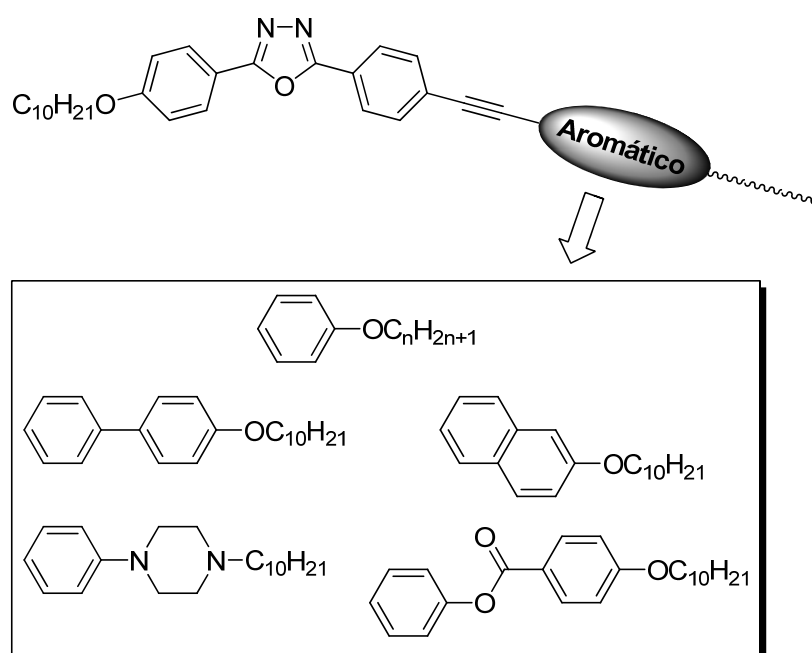
Materiais funcionais podem ser obtidos através da união entre as características de auto-organização de cristais líquidos e propriedades luminescentes em uma mesma molécula.<sup>24</sup> Esta combinação leva a mesógenos intrinsecamente luminescentes, que emitem luz no estado sólido ou em solução, e que podem levar a formação de agregados supramoleculares ordenados, com elevada mobilidade de carga, para a aplicação em dispositivos eletroluminescentes. Compostos fluorescentes líquido-cristalinos devem possuir em sua estrutura química intensa conjugação  $\pi$ , através de vários anéis aromáticos ligados diretamente entre si, ou conectados por espaçadores, como duplas ou triplas ligações.

Um dos grandes desafios científicos neste campo é conciliar a eficiência de luminescência com a estabilidade mesomórfica. O aumento da rigidez molecular proporciona o aumento do rendimento quântico, no entanto, moléculas muito rígidas e planares possuem elevado ponto de fusão. Com isso, o material decompõe-se antes de atingir o líquido isotrópico, o que torna difícil sua aplicabilidade. Por outro lado, a necessidade de cadeias alquílicas lineares para reduzir o ponto de fusão e aumentar a estabilidade das mesofases líquido cristalinas, proporciona maiores graus de liberdade para relaxações vibracionais a partir do estado excitado, diminuindo a rigidez do sistema, e conseqüentemente o rendimento quântico. Por exemplo, o cristal líquido fluorescente derivado do antraceno (a) (figura 16) apresenta rendimento quântico de fluorescência ( $\phi_{fl}$ ) igual a 0,75 e ponto de fusão a 240°C, decompondo-se dentro da mesofase nemática a 270°C. A troca do grupo R aromático por um éster alifático (b) reduz o ponto de fusão e clareamento para 147°C e 209°C respectivamente, entretanto, diminui a eficiência de luminescência em torno de 10%.<sup>25</sup>



**Figura 16:** Estrutura do cristal líquido fluorescente derivado do antraceno.<sup>25</sup>

Em 2006,<sup>7b</sup> foi apresentada a síntese de uma série de cristais líquidos fotoluminescentes com formato bastão de *hockey*, incorporando anéis heterociclos oxadiazóis 2,5-dissubstituídos (figura 17). Os compostos apresentaram mesofases características de cristais líquidos calamíticos. Além disso, a fluorescência em solução destas moléculas exibe uma forte emissão em comprimentos de onda na região do azul ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 390 - 460 \text{ nm}$ ), com rendimentos quânticos em torno de 0,50-0,85.



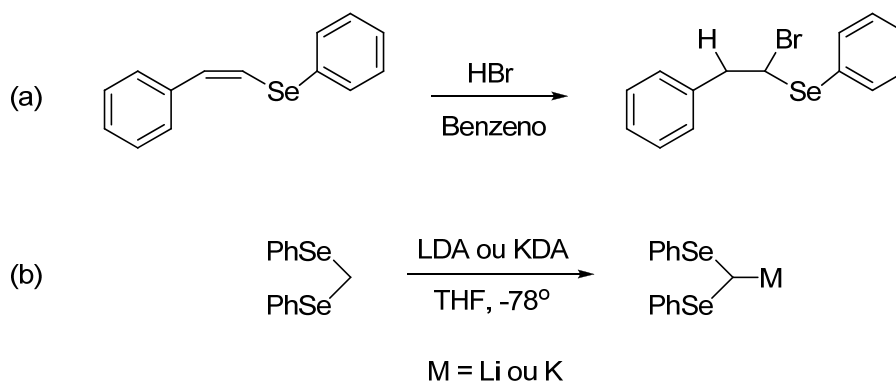
**Figura 17:** Estrutura dos cristais líquidos fotoluminescentes derivados anéis 2,5-oxadiazóis com formato bastão de *hockey*.<sup>7b</sup>

## 2.4 QUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGANOCALCOGÊNIOS

O selênio faz parte do grupo de elementos conhecido como calcogênios. Juntamente com o oxigênio, enxofre, telúrio e polônio, estão situados no grupo 16 da tabela periódica. O selênio possui número atômico 34 e configuração eletrônica [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>4</sup>. Encontra-se presente na forma de seis isótopos estáveis de ocorrência natural (<sup>74</sup>Se, <sup>76</sup>Se, <sup>77</sup>Se, <sup>78</sup>Se, <sup>80</sup>Se e <sup>82</sup>Se), sendo o mais abundante <sup>80</sup>Se (49,6%).<sup>26</sup> Sob condições normais de temperatura e pressão, em seu estado elementar, apresenta-se como um sólido de cor cinza escura. Dentre os demais elementos, o selênio situa-se em 66º lugar em abundância na crosta terrestre, cerca de 0,05 ppm, comparável as contribuições da Ag e Hg, que possuem abundância terrestre em torno de 0,08 ppm.<sup>26</sup>

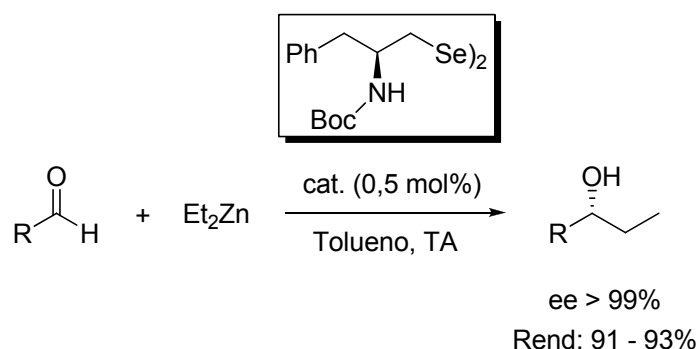
O elemento selênio foi descoberto pelos químicos suíços J. J. Berzelius e J. G. Gahn em 1817,<sup>27</sup> e desde então são conhecidos diversos derivados orgânicos do mesmo. Compostos organocalcogênios, dentre eles os compostos de organoselênio, começaram a despertar grande interesse na química orgânica desde a descoberta de sua grande aplicação em síntese.<sup>28</sup> Como consequência, a química dos compostos orgânicos de selênio vem apresentando grandes avanços nas últimas décadas.

O átomo de selênio, uma vez incorporado ao substrato orgânico, confere uma série de propriedades específicas, como a de estabilizar carbocátions e carbânions na posição  $\alpha$  (esquema 1a e b).<sup>29</sup> Em 1983, Comasseto<sup>29d</sup> observou que ao se tratar o 1-fenilseleno-2-feniletano com brometo de hidrogênio em benzeno, o único produto obtido foi o 1-fenilseleno-2-feniletano, sugerindo uma maior aptidão do átomo de selênio em estabilizar intermediários carbocátions em relação ao grupo fenila (esquema 1a). Por outro lado, o tratamento de selenoacetals com LDA ou KDA, que possuem menor nucleofilicidade que um organolítio (tal como *n*-BuLi), fornecem por desprotonação os  $\alpha$ -lítio- $\alpha$ -fenilseleno carbânions (esquema 1b).<sup>29e</sup>



**Esquema 1:** Exemplos da estabilização de (a) carbocátions e (b) carbânions na posição  $\alpha$ -selênio.

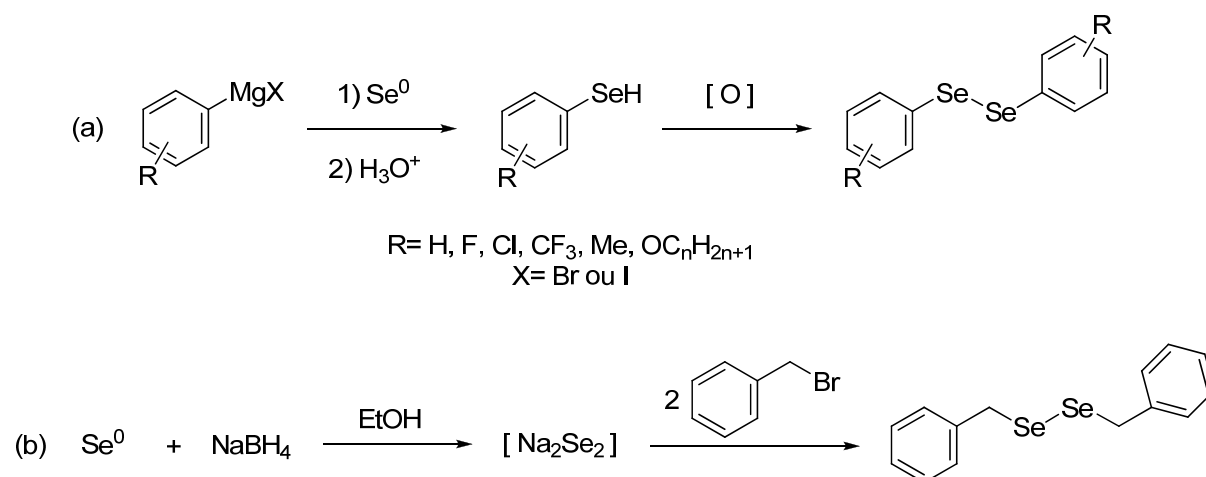
Tais características únicas tornaram os compostos orgânicos de selênio alvos sintéticos interessantes, com ampla aplicação em diferentes reações, incluindo formações de ligações carbono-carbono sob condições brandas. As metodologias baseadas em compostos de organoselênio permitem controle químico, régio e estereosseletivo,<sup>31</sup> bem como tolerância a diversos grupos funcionais, prevenindo, em certos casos, o uso da química de grupos protetores em uma estratégia sintética.<sup>29c,31b,32</sup> Em outra aplicação, compostos orgânicos contendo selênio foram usados como catalisadores quirais em diversas reações estereosseletivas.<sup>33</sup> Neste contexto, disselenetos derivados de aminoácidos foram empregados com sucesso como catalisadores quirais na adição de dietilzinco à aldeídos aromáticos, produzindo álcoois secundários com ótimos rendimentos e altos excessos enantioméricos (esquema 2).<sup>33c</sup>



**Esquema 2:** Exemplo do emprego de compostos de organoselênio em reações estereosseletivas.<sup>33c</sup>

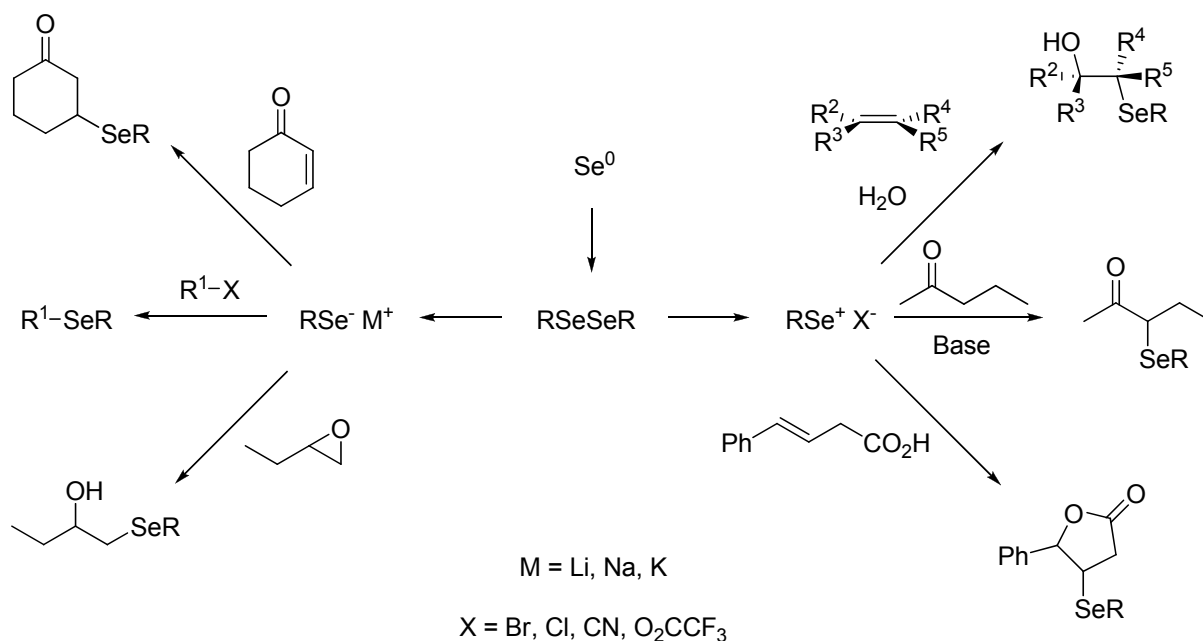
Os reagentes de selênio, obtidos a partir do selênio elementar,<sup>32f</sup> podem ser manipulados sem dificuldade, de modo a originar espécies nucleofílicas e

eletrofílicas advindas de compostos estáveis como os disselenetos. As formas mais conhecidas para a obtenção dos disselenetos são a partir de reagentes de Grignard ou de disselenetos alcalinos e agentes alquilantes (esquema 3a e b). A reação de compostos de Grignard com selênio elementar (esquema 3a) ocorre facilmente e com ótimos rendimentos, fornecendo, após acidificação, o selenol correspondente.<sup>35</sup> Entretanto, os selenóis são oxidados ao disseleneto, devido a sua facilidade de manuseio e maior estabilidade. Essa oxidação é efetuada usando-se vários reagentes, sendo o O<sub>2</sub> (ar) o mais utilizado.<sup>35,36</sup> Por outro lado, disseleneto de sódio pode ser gerado *in situ*, adicionando-se etanol absoluto a uma mistura de borohidreto de sódio e selênio elementar.<sup>37</sup> Com a posterior adição de um haleto de alquila, ocorre a formação do disseleneto (esquema 3b).



**Esquema 3:** (a) Obtenção de disselenetos a partir de reagentes de Grignard. (b) Obtenção de disselenetos a partir de disseleneto de sódio e haleto de alquila.<sup>32f,37</sup>

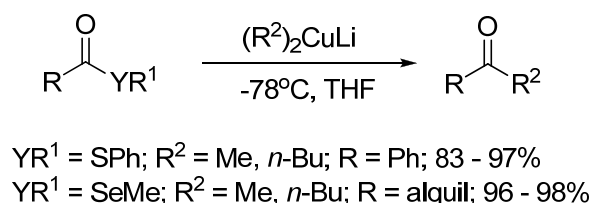
O átomo de selênio pode ser adicionado a um substrato orgânico de forma nucleofílica ou eletrofílica.<sup>34,32f</sup> Ânions de selênio são ótimos nucleófilos, sendo usualmente preparados *in situ* devido a sua sensibilidade a oxidações frente ao ar. Por serem nucleófilos moles, são amplamente empregados em reações de substituição nucleofílica, abertura de epóxidos, adições de Michael e muitas outras. Por outro lado, compostos de selênio ligados a bons grupos de saída, como por exemplo, -Cl, -Br e -O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>, podem servir como eletrófilos extremamente moles e reativos em reações de adição, formando os mais variados substratos (esquema 4).



**Esquema 4:** Aplicações sintéticas de espécies nucleofílicas e eletrofílicas de selênio geradas a partir de selênio elementar.

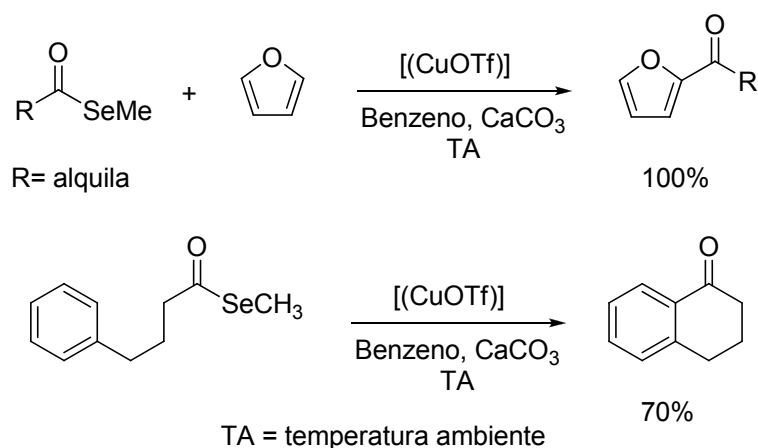
Além destas propriedades, o átomo de selênio pode ser facilmente removido de substratos orgânicos,<sup>38</sup> adaptando-se as mais variadas utilidades em síntese, o que torna essas espécies úteis na construção de substratos e moléculas funcionais complexas, principalmente na área de produtos naturais.

Dentre os organocalcogênios, os selenoésteres representam um importante papel na síntese orgânica, sendo usados como intermediários chave em diversas transformações.<sup>31,39,40</sup> Estes compostos podem proporcionar a formação de ligações carbono-carbono através do uso de organocupratos de lítio (esquema 5), desta forma produzindo cetonas.<sup>40a</sup> Compostos de organo-manganês também podem ser empregados.<sup>40c</sup>



**Esquema 5:** Formação de cetonas a partir de selenoésteres e organocupratos de lítio.<sup>40a</sup>

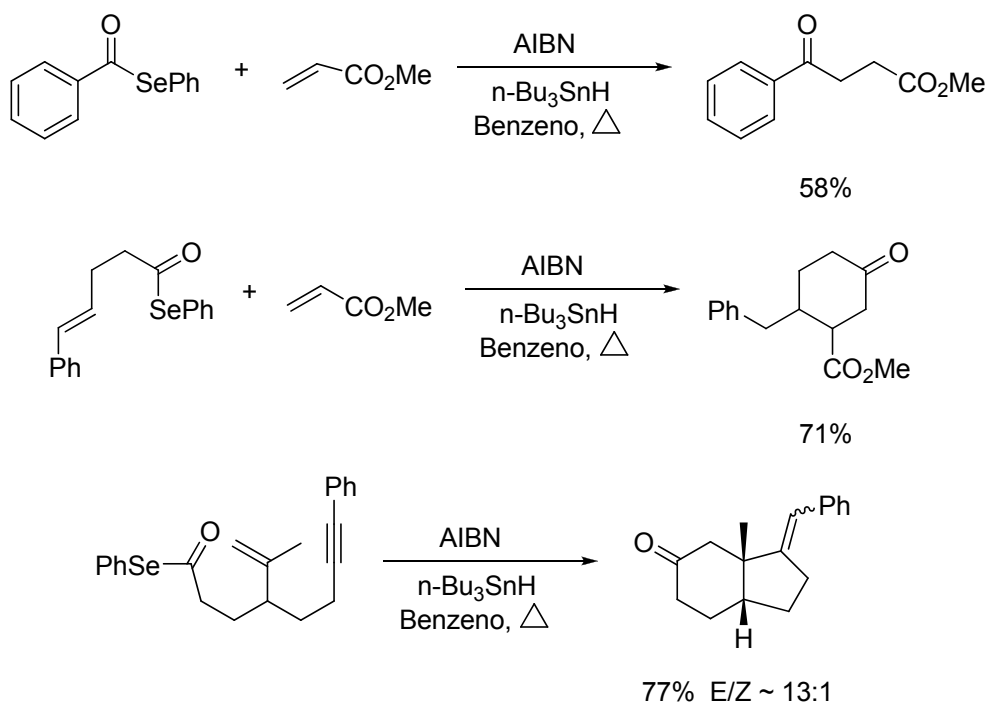
Os selenoésteres também participam em processos de acilação de Friedel-Crafts de compostos aromáticos de maneira intra e intermoleculares (esquema 6).<sup>40d,40e</sup> Nesta reação, mediante a presença de triflato de cobre, o selenoéster produz o cátion acila, que pode agir em qualquer reação de substituição eletrofílica aromática.



**Esquema 6:** Exemplos de processos inter e intramoleculares de acilação de Friedel-Crafts utilizando selenoésteres.<sup>40d,40e</sup>

Além disso, através do tratamento sob condições radiculares, os selenoésteres reagem com uma ampla variedade de olefinas simples ou ativadas (esquema 7). Estas transformações ocorrem com bons rendimentos e alta seletividade, sendo aplicadas em diversas sínteses totais de forma inter e intramoleculares.<sup>40f-1</sup> Alguns exemplos envolvem a produção de policiclos multissubstituídos, mediante ciclizações em cascata.<sup>40k</sup>

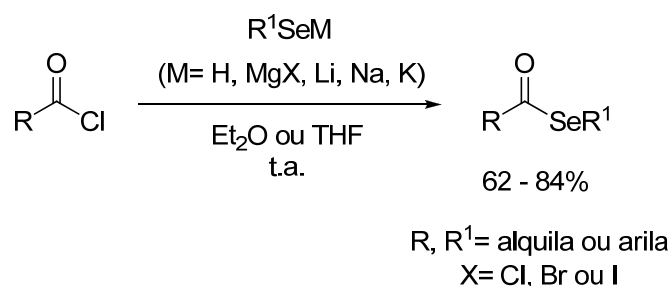




**Esquema 7:** Exemplos de reações radiculares envolvendo selenoésteres.<sup>40f-1</sup>

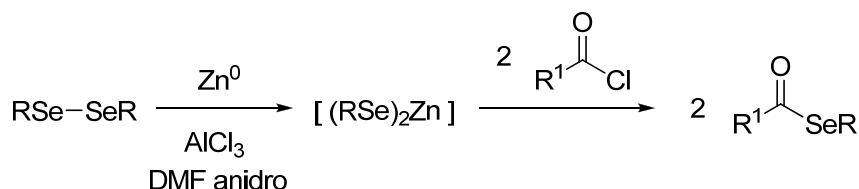
Os selenoésteres, por sua vez, podem ser sintetizados através de diversos métodos estabelecidos na literatura.<sup>41-47</sup> A escolha da metodologia mais apropriada deve levar em conta diversos aspectos, como os grupos funcionais presentes em um substrato complexo, a disponibilidade de reagentes, o preço, bem como sua toxicidade e os rendimentos esperados, sempre buscando a metodologia com menores desafios experimentais.

Uma grande variedade de metodologias tem sido desenvolvidas para a preparação de selenoésteres a partir de cloretos de acila. Entre elas, um dos métodos mais gerais é o de acilação com calcogenóis ( $RSeH$ ,  $RSH$ ) ou seus sais, como apresentado no esquema 8.<sup>41</sup>



**Esquema 8:** Preparação de selenoésteres a partir de cloretos de acila e sais metálicos.

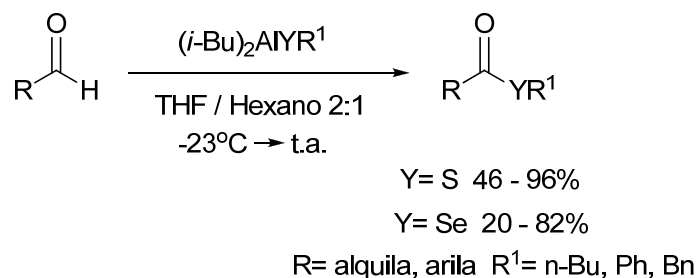




**Esquema 10:** Síntese de selenoésteres a partir de disselenetos e cloretos de acila, utilizando zinco metálico e cloreto de alumínio.<sup>43</sup>

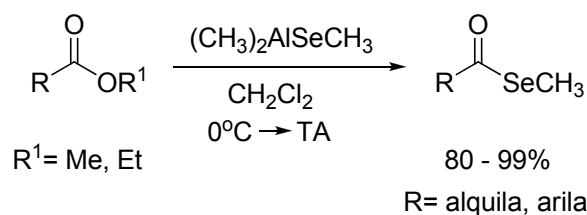
Muitos outros métodos são descritos na literatura para a preparação de selenoésteres a partir de haletos de acila.<sup>44</sup> Estes substratos demonstram-se muito versáteis, uma vez que continuamente tem-se buscado novos protocolos utilizando-os como materiais de partida para a síntese de selenoésteres.

Adicionalmente, é observado que selenoésteres podem ser obtidos através de aldeídos alifáticos ou aromáticos.<sup>45</sup> Os organoil calcogenolatos de diisobutil alumínio reagem com os aldeídos formando calcogenol ésteres de enxofre e selênio em bons rendimentos. Pela reação direta do hidreto de diisobutil alumínio com o dicalcogeneto de diorganoila, obtêm-se o reagente de alumínio, que é empregado *in situ* na reação posterior com o aldeído (esquema 11). No entanto, as condições reacionais requisitadas limitam a aplicabilidade da metodologia.



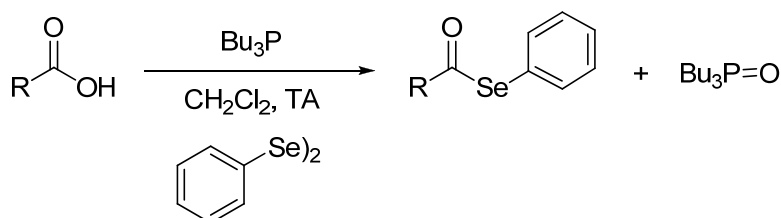
**Esquema 11:** Metodologia para preparação de selenoésteres a partir de aldeídos.<sup>45</sup>

Selenetos de alumínio como  $(\text{Me})_2\text{AlSeR}$  e  $\text{Al}(\text{SeR})_3$ , reagem facilmente com uma variedade de ésteres para formar calcogenol ésteres. A seguir (esquema 12), podemos observar que a reação entre dimetil alumínio metilselenolato com diversos ésteres, e também lactonas, leva a obtenção de selenoésteres em excelentes rendimentos.<sup>40a,40b</sup> Apesar de ser uma metodologia muito interessante, observa-se que é aplicável somente a selenolatos de alquila, devido a sua maior basicidade.



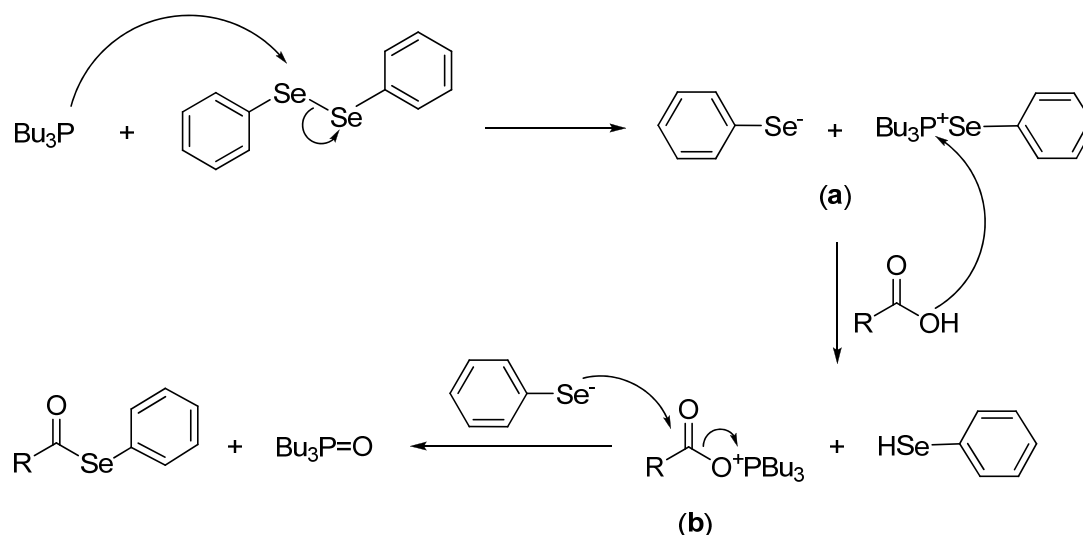
**Esquema 12:** Síntese de selenoésteres a partir de ésteres, empregando reagentes de alumínio.<sup>40a,40b</sup>

A conversão de fosfinas terciárias em óxidos de fosfinas é a base de muitas reações sintéticas úteis de compostos orgânicos contendo o grupo hidroxila. Estas fosfinas agem na ativação do grupo hidroxila, desta forma, tornando-o um bom grupo de saída em diversos tipos de reações. Em destaque, estão as transformações envolvendo a conversão de ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos em tio e selenoésteres, mediados por fosfinas terciárias e na presença de dissulfetos e disselenetos de arila. Dentre as diversas técnicas apresentadas, a síntese de selenoésteres a partir de ácidos carboxílicos demonstra-se uma das metodologias mais simples e eficientes, bem como tolerantes a diversos grupos funcionais presentes em uma molécula complexa (esquema 13).<sup>46</sup>



**Esquema 13:** Síntese de selenoésteres a partir de ácidos carboxílicos mediante uso de tributilfosfina e disseleneto de fenila.<sup>46</sup>

Embora estas reações não tenham sido alvo de estudos mecanísticos detalhados, ao contrário da reação de Mitsunobu que possui o sal de acilóxfosfônio como intermediário em comum,<sup>47</sup> acredita-se que o mecanismo proceda via formação inicial do sal de arilselenofosfônio (a), como apresentado no esquema 14. O respectivo sal é convertido pelo ácido carboxílico em um sal de acilóxfosfônio (b), que sendo um éster ativado, segue uma reação de substituição com o ânion selenolato, formando óxido de tributilfosfina e o selenoéster.<sup>48</sup> Estas reações são facilmente realizadas, sob condições brandas, gerando os respectivos selenoésteres em excelentes rendimentos.<sup>46a,48,49</sup>

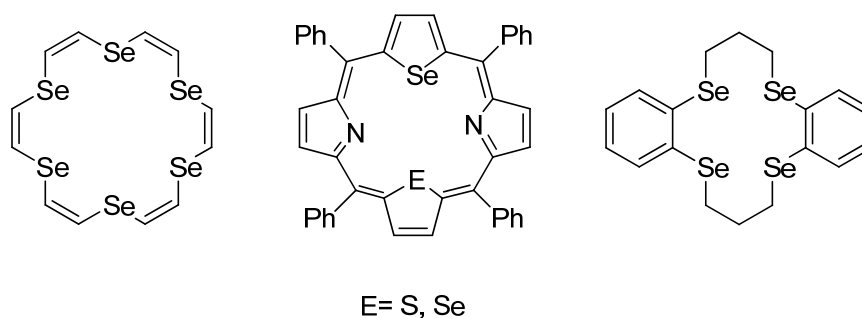


**Esquema 14:** Mecanismo proposto para a reação entre ácidos carboxílicos e disselenetos de arila, empregando fosfinas terciárias.<sup>46d</sup>

A literatura apresenta muitas outras técnicas para a preparação de selenoésteres a partir de ácidos carboxílicos.<sup>46a,46d,49</sup> Além disso, existem outras metodologias descritas para a síntese de selenoésteres, como por exemplo a partir de selenoacetilenos,<sup>50</sup> ceteno selenoacetais<sup>51</sup> e carbonil selenetos<sup>52</sup>.

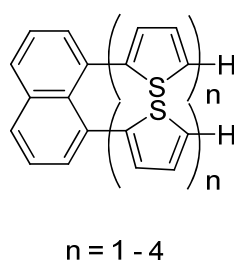
Além das aplicações sintéticas, os compostos de organoselênio possuem interessantes características do ponto de vista biológico. As propriedades medicinais e biológicas dos compostos de orgânoselênio são cada vez mais investigadas, sobretudo pelas suas características antioxidantes, antivirais, antimicrobianas e antitumorais.<sup>30,53,54</sup> A síntese de peptídeos contendo o aminoácido selenocisteína rapidamente despertou interesse científico após a descoberta da participação fundamental do selênio no sítio ativo da enzima *Glutathione peroxidase*,<sup>30</sup> bem como de várias proteínas contendo este aminoácido.

Por outro lado, outros derivados de compostos de organoselênio, como selenofenos e selenetos cíclicos, foram recentemente estudados na construção de macrociclos.<sup>55</sup> A inclusão destes grupos na estrutura molecular do macrociclo contribui para mudança do tamanho da cavidade molecular, proporcionando um comportamento interessante na química de coordenação, devido a possibilidade da coordenação seletiva com centros metálicos de tamanho adequado (figura 18).



**Figura 18:** Exemplos de macrociclos contendo o átomo de selênio, usados na química de coordenação.<sup>55</sup>

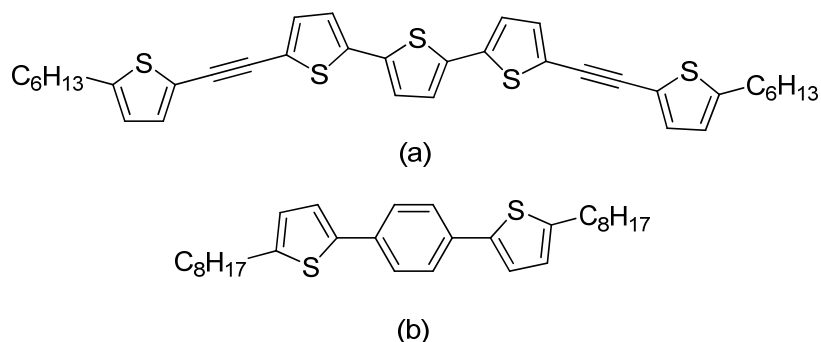
Demais derivados de organocalcogênios têm sido extensivamente estudados devido às excelentes propriedades elétricas. Por exemplo, oligômeros derivados de calcogenofenos (figura 19) são compostos de contínuo interesse, e o tipo alfa 5,2':5',2"-tertiofeno ( $n = 3$ ), produz politiofenos cristalinos e eletro condutores em polimerizações eletroquímicas.<sup>56</sup>



**Figura 19:** Estrutura dos derivados 5,2':5',2"-tiofenos.<sup>56</sup>

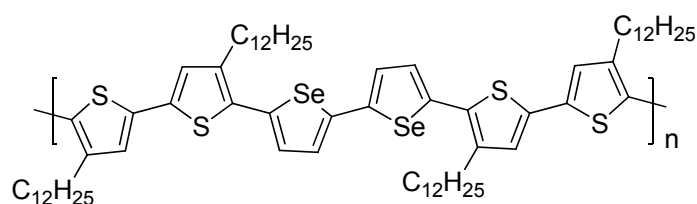
Desta forma, uma ampla variedade de oligômeros de compostos organocalcogênios tem sido sintetizados, principalmente buscando a obtenção de materiais precursores para dispositivos moleculares e polímeros eletro condutores.

Neste sentido, na área de semicondutores, cristais líquidos calamíticos contendo átomos de calcogênios, tais como derivados de hexalquiltiofenilenos e ditienil benzeno (figura 20), demonstram alta mobilidade transportadora de carga nas mesofases, estando em torno de  $10^{-1} - 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>57a</sup>



**Figura 20:** Cristais Líquidos calamíticos semicondutores; (a) hexalquilitrifênileno e (b) ditiênil benzeno.<sup>57a</sup>

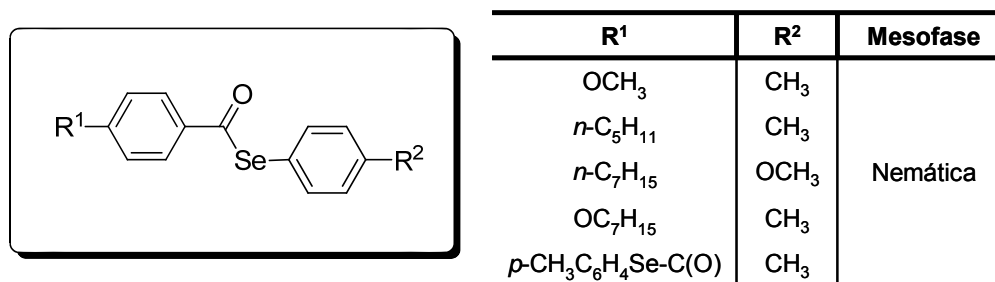
Recentemente, uma nova classe de polímeros semicondutores contendo anéis selenofenos foi sintetizada (figura 21).<sup>57b</sup> Nestes compostos, foram observadas interessantes propriedades ópticas e elétricas, com mobilidade transportadora de carga em torno de  $0,03 - 0,04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 21:** Polímero semicondutor baseado em anéis selenofenos.<sup>57b</sup>

Além disso, estudos anteriores mostram que diferentes átomos calcogênios em uma série de compostos também podem induzir mudanças nas propriedades fotofísicas.<sup>58</sup>

Entretanto, são raros os exemplos em que compostos orgânicos de selênio, especialmente selenoésteres, foram reportados como materiais líquido-cristalinos,<sup>59</sup> apesar das promissoras propriedades fotofísicas para a aplicação em dispositivos ópticos, tais como displays líquido-cristalinos emissores de luz, lasers orgânicos polarizados e OLED's anisotrópicos. Na figura abaixo (figura 22) é apresentado o único estudo relatado na literatura utilizando selenoésteres na estrutura de cristais líquidos.



**Figura 22:** Exemplo do único cristal líquido derivado de selenoésteres descrito na literatura.<sup>59</sup>

Dentre as diversas pesquisas buscando compreender as relações estrutura e propriedades de cristais líquidos, poucos foram realizados explorando o efeito de átomos de calcogênio na estrutura molecular, como também os efeitos destes átomos no seu comportamento fotofísico, tornando esta área um importante campo de investigação.

A junção de diversas propriedades em um único material é cada vez mais almejada no desenho e síntese de novos cristais líquidos. Esta união pode proporcionar diferentes aplicações, bem como o aperfeiçoamento de características interessantes do ponto de vista tecnológico. Com relação aos materiais líquido-cristalinos, o agrupamento de propriedades mesomórficas com características fotoluminescentes proporcionam a aplicação destes compostos em dispositivos ópticos, tais como displays líquido-cristalinos emissores de luz, lasers orgânicos polarizados e OLED's anisotrópicos. Além disso, busca-se cada vez mais compreender o efeito de átomos calcogênios na estrutura molecular de cristais líquidos,<sup>60</sup> como também os efeitos destes átomos no seu comportamento fotofísico.

Desta forma, estamos propondo um trabalho envolvendo o desenho e a síntese de uma nova classe de selenoésteres, permitindo explorar os efeitos do átomo de selênio na estabilidade e na ordem de empacotamento das mesofases líquido cristalinas, como também no comportamento fotofísico destes compostos. Esta é a primeira vez que estes tipos de selenoésteres foram investigados com relação as suas propriedades líquido-cristalinas e fotofísicas.

De modo a situar o leitor, primeiramente será feita a apresentação dos objetivos desta pesquisa. De forma semelhante, posteriormente é apresentada a discussão sobre a síntese dos selenoésteres, em seguida, realizando a discussão



dos resultados frente ao comportamento líquido-cristalino e fotofísico. Ao final, serão discutidas as conclusões e perspectivas.

### 3 OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo geral o desenho, síntese, caracterização estrutural, térmica e fotofísica de uma nova classe de derivados de selenoésteres líquido-cristalinos com estrutura molecular na forma de bastão (calamíticos). Além disso, buscamos analisar os efeitos das cadeias terminais alquílicas e do núcleo molecular rígido na estabilidade e na ordem de empacotamento das fases líquido-cristalinas, através de técnicas de difração de raio-X, microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Espera-se que os derivados de selenoésteres possuam uma maior estabilidade das mesofases, comparativamente aos seus análogos calcogênicos (O e S), uma vez que bons resultados já foram obtidos com selenoésteres frente as propriedades mesomórficas.<sup>59</sup> A incorporação do átomo de selênio na estrutura molecular de um cristal líquido pode proporcionar a mudança nos momentos de dipolo longitudinal e lateral em uma molécula na forma de bastão, devido a grande polarizabilidade deste átomo, e menor eletronegatividade quando comparado ao oxigênio. Tais modificações influenciam diretamente na ordem e no empacotamento das mesofases, tornando estes compostos interessantes do ponto de vista dos materiais mesomórficos.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

##### 3.1.1 Síntese e caracterização dos compostos 1a e 1b.

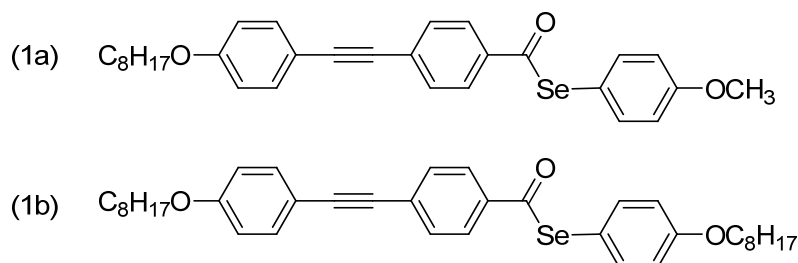


Figura 23: Estruturas dos compostos da série homóloga 1a e 1b.

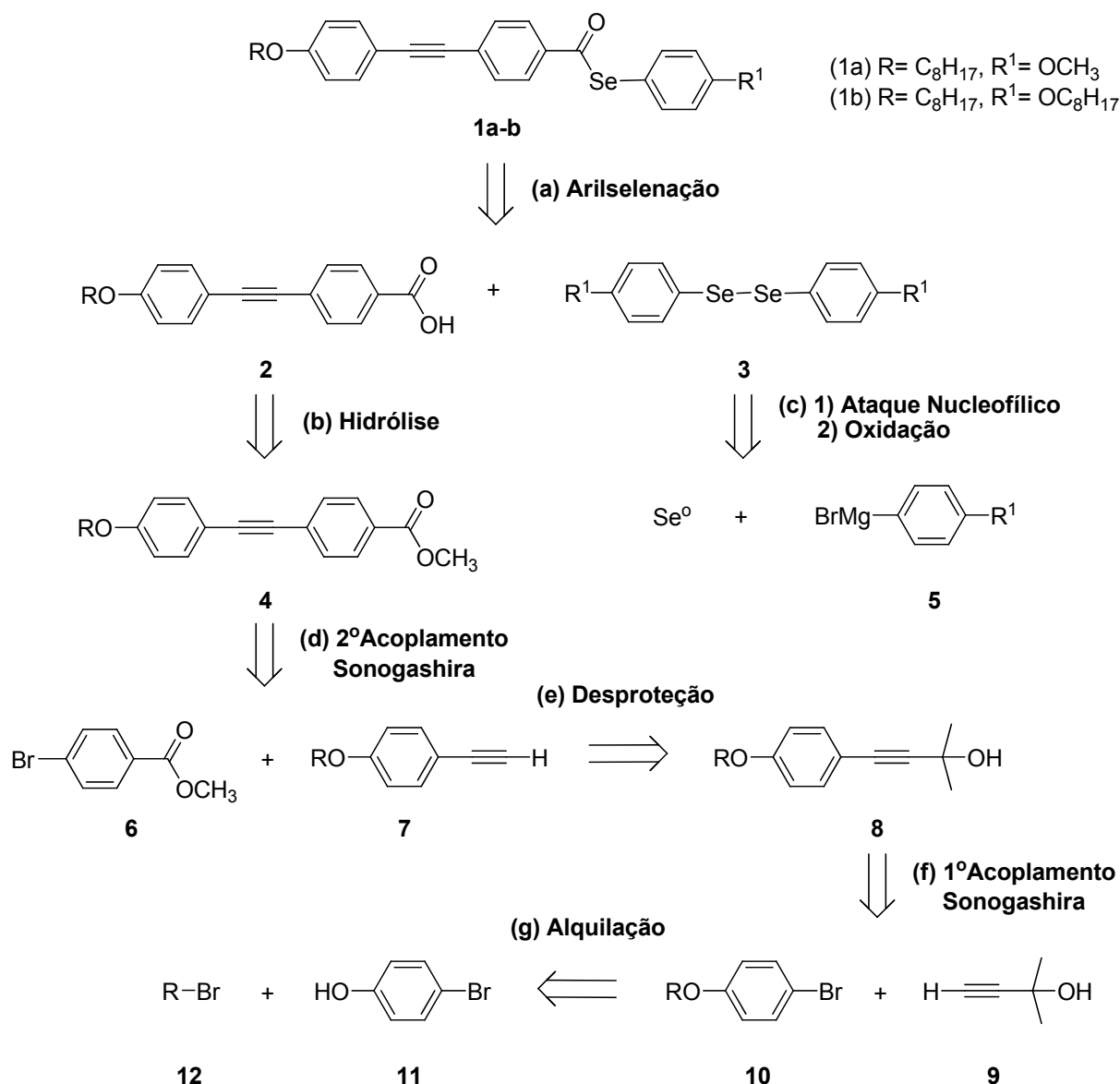
##### 3.1.2 Caracterização térmica dos compostos 1a e 1b.

### **3.1.3 Caracterização fotofísica dos compostos 1a e 1b.**

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SELENOÉSTERES 1a e 1b

O esquema 15 apresenta o caminho retrossintético proposto para a preparação dos derivados de selenoésteres **1a** e **1b**.



**Esquema 15:** Análise retrossintética para síntese dos selenoésteres **1a** e **1b**.

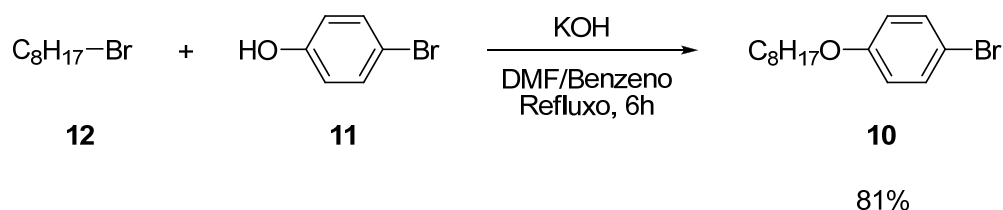
A rota sintética linear é sugerida, uma vez que estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa observaram que outras vias para a construção dos grupos

difenilacetilenos geram intermediários de difícil purificação, diminuindo muito os rendimentos reacionais.<sup>15</sup>

Partindo-se do 4-bromofenol (**11**) e haletos de alquila, pode-se realizar uma alquilação para a obtenção de alquilaril éteres (**10**). A seguir, buscando a inserção do grupo conector acetilênico na estrutura molecular, propõe-se um acoplamento de Sonogashira entre **10** e o 2-metil-3-butin-2-ol (**9**). Após uma desproteção, o alcino terminal formado (**7**) pode ser empregado para a preparação do núcleo tolano, submetendo-o a outro acoplamento de Sonogashira com o 4-bromobenzoato de metila (**6**). A hidrólise do éster (**4**) produz o respectivo ácido carboxílico (**2**), que possibilita a inserção do átomo de selênio através de uma etapa de arilselenação utilizando diaril disselenetos e tributílfosfina.

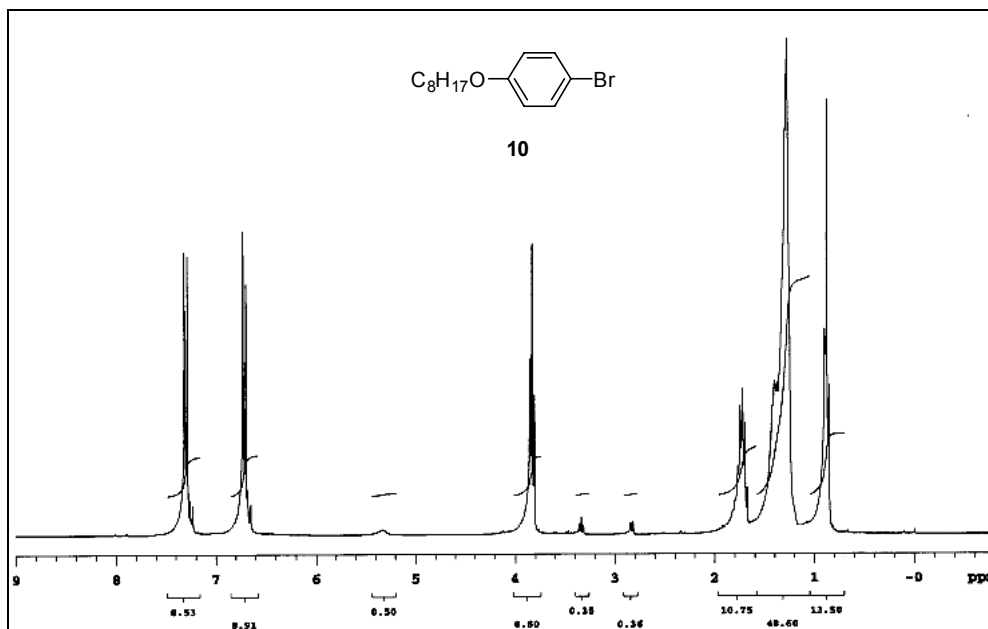
A escolha do grupo tolano como núcleo rígido base para a construção dos selenoésteres líquido-cristalinos tem origem no comportamento que estas estruturas moleculares possuem na formação de mesofases. A estrutura molecular longa e rígida proporciona uma alta anisotropia óptica, bem como maiores faixas de temperatura, quando comparados aos núcleos rígidos bifenílico e estilbeno. Além disso, amplas faixas de temperatura e altas temperaturas de clareamento são demonstradas por este grupo e seus derivados, quando incorporados na estrutura de cristais líquidos. A partir destas propriedades, os tolano tornam-se estruturas muito importantes na pesquisa de novos materiais mesomórficos.

A síntese até o intermediário **7** já foi descrita previamente.<sup>15</sup> Buscando o desenvolvimento dos derivados de selenoésteres com a estrutura molecular **1**, partimos de uma reação de alquilação entre o 4-bromofenol (**11**) e o 1-bromooctano (**12**), produzindo o alquilaril éter (**10**) (esquema 16). Após filtração, o líquido restante foi concentrado e destilado sob vácuo, obtendo-se bom rendimento (81%).



**Esquema 16:** Síntese do alquilaril éter **10**.

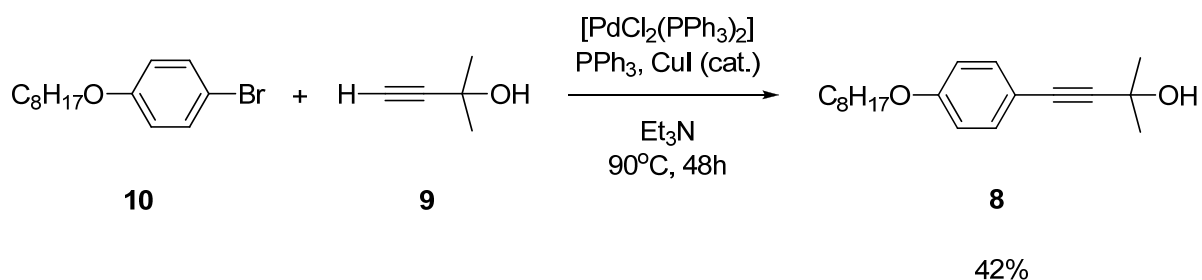
A identificação do composto **10** foi realizada por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , onde no espectro RMN de  $^1\text{H}$  (figura 24) observa-se o aparecimento de um tripleto na região de 3,8 ppm, sinal característico dos hidrogênios  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OR}$ .



**Figura 24:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do intermediário **10** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

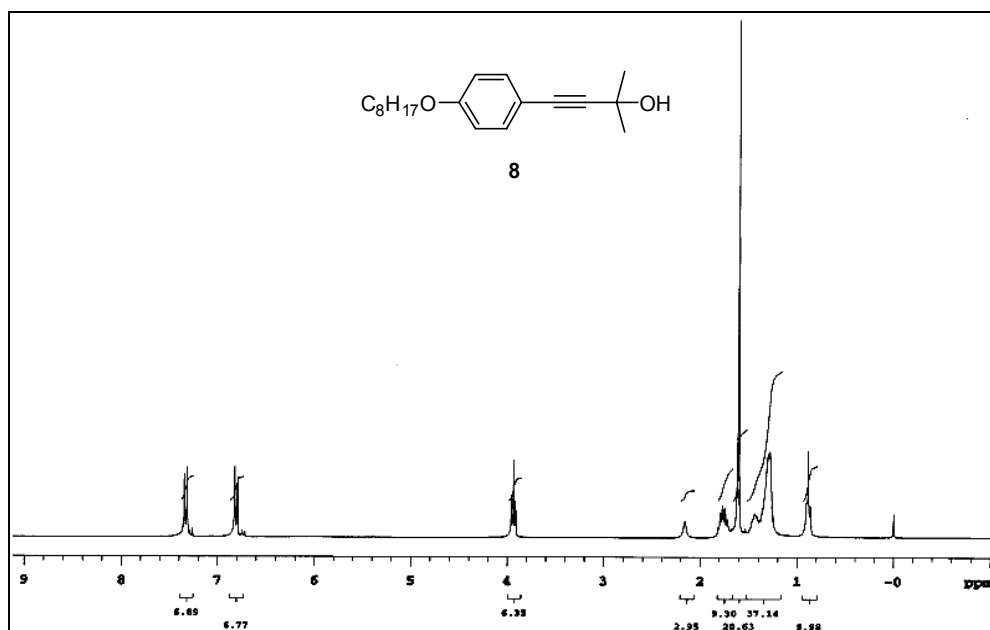
Durante as duas últimas décadas, enormes avanços têm sido realizados na área de acoplamentos cruzados para a síntese orgânica. Nos dias de hoje, essas reações são consideradas ferramentas fundamentais para arquitetura molecular.<sup>61</sup> Dentre elas, as reações de acoplamento  $\text{sp}^2\text{-sp}$  catalisadas por paládio entre haletos de arila, vinila, ou triflatos e alcinos terminais, com ou sem presença de cobre (I) como co-catalisador, tornaram-se as mais importantes metodologias para preparar arilalcinos e eninos conjugados, precursores de produtos naturais, fármacos e materiais orgânicos moleculares.<sup>62</sup>

Desta forma, através do acoplamento de Sonogashira, nas condições originais propostas pelo próprio autor,<sup>63</sup> pode-se inserir uma tripla ligação na estrutura molecular, utilizando-se o produto alquilado (**10**) e o 2-metil-3-butin-2-ol (**9**) (Mebinol). O alcinol **8** foi obtido com rendimento de 42% (esquema 17).



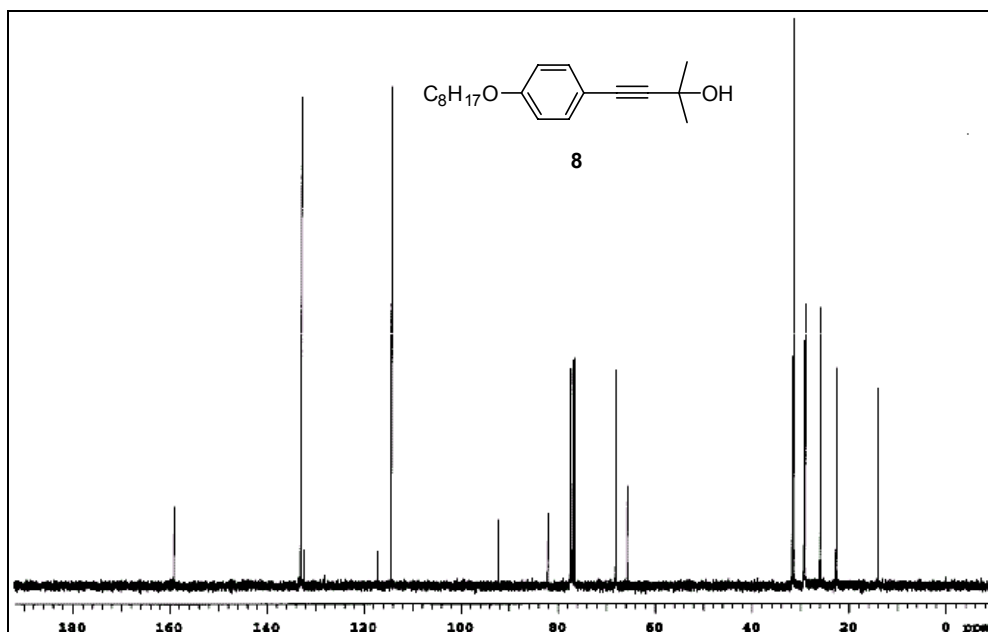
**Esquema 17:** Síntese do alcinol **8**.

O produto **8** foi identificado através de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 25), observou-se o surgimento de um singlete relativo a seis hidrogênios sob baixa freqüência, sendo o sinal característico das duas metilas do alcinol. Além disso, observa-se os hidrogênios aromáticos em deslocamentos químicos característicos entre 6,5-7,5 ppm.



**Figura 25:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do alcinol **8** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

A figura 26 apresenta o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **8**, no qual ressaltamos dois sinais pouco intensos na região entre 80-95 ppm, típico de carbonos acetilênicos, desta forma caracterizando o alcinol **8**.



**Figura 26:** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do intermediário **8** (CDCl<sub>3</sub>, 75,5 MHz).

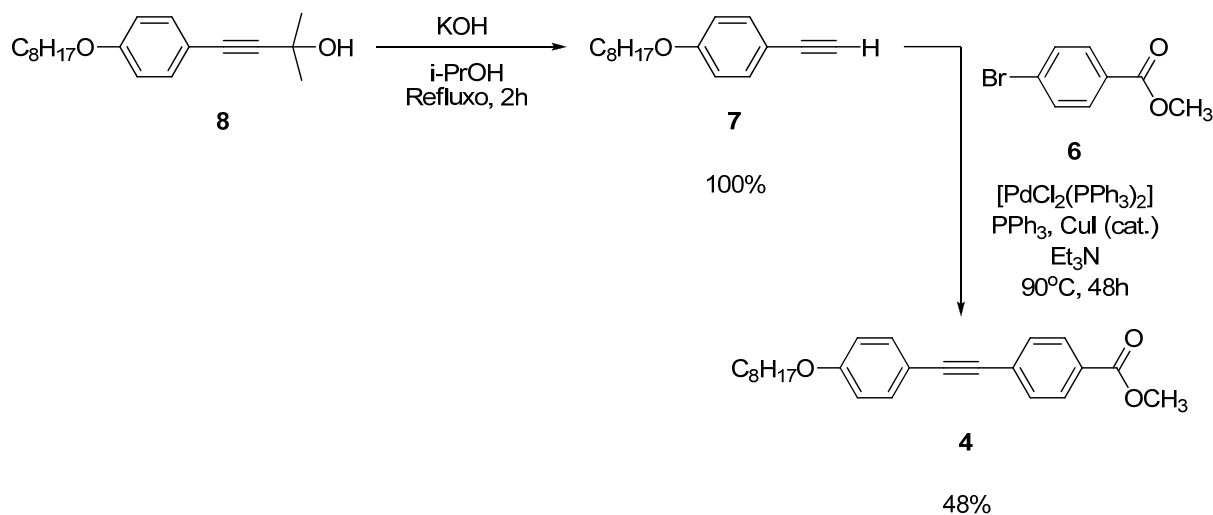
Porém, como qualquer outra reação, a metodologia de Sonogashira possui algumas desvantagens. Dependendo da amina usada, a temperatura da reação pode ser relativamente alta. Como subproduto, há a formação do diino, através do homoacoplamento do alcino terminal. Considerando a proposta mecanística mais aceita para ciclo catalítico de Sonogashira,<sup>61a</sup> a formação do diino é necessária para a formação da espécie reativa de paládio (0). Além disso, a presença de oxigênio no meio reacional pode aumentar a produção do diino, pois a presença de Cu (I) no meio reacional pode proporcionar um acoplamento de Glaser entre os alcinos terminais.<sup>61b</sup>

Se o haleto orgânico é ativado, ou seja, um sistema pobre em elétrons, a reação é muito favorecida, caso contrário, a reação é desfavorecida. Este comportamento diminui o escopo da metodologia, e demonstra que nesta reação existe influência direta da força da ligação C-X (X = haleto). Desta forma, cloretos de arila, que são matérias-primas mais baratas, se não forem fortemente ativados, representam um verdadeiro desafio para qualquer tipo de acoplamento cruzado.<sup>64</sup>

A seguir, uma reação de desproteção do alcinol **8** é realizada, utilizando KOH e isopropanol. Após extração com diclorometano, seguido de lavagens com água, secagem e concentração, foi observado a formação do alcino terminal (**7**), na forma

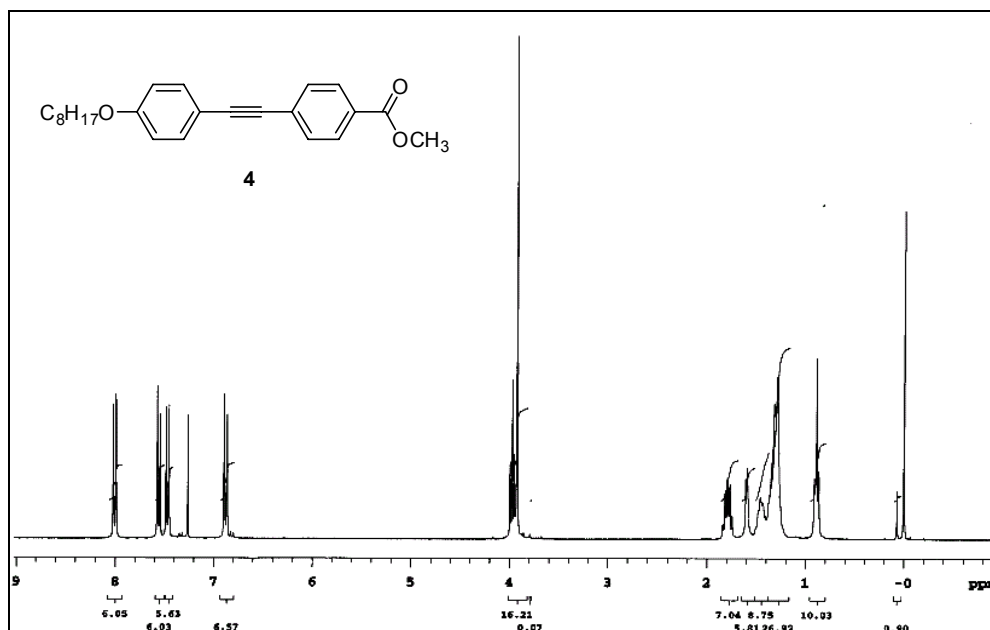


de um óleo amarelo, com rendimento quantitativo. Através de um novo acoplamento de Sonogashira entre o alcino terminal e o 4-bromobenzoato de metila, é formado o éster com estrutura molecular **4** com bom rendimento (48%) (esquema 18).



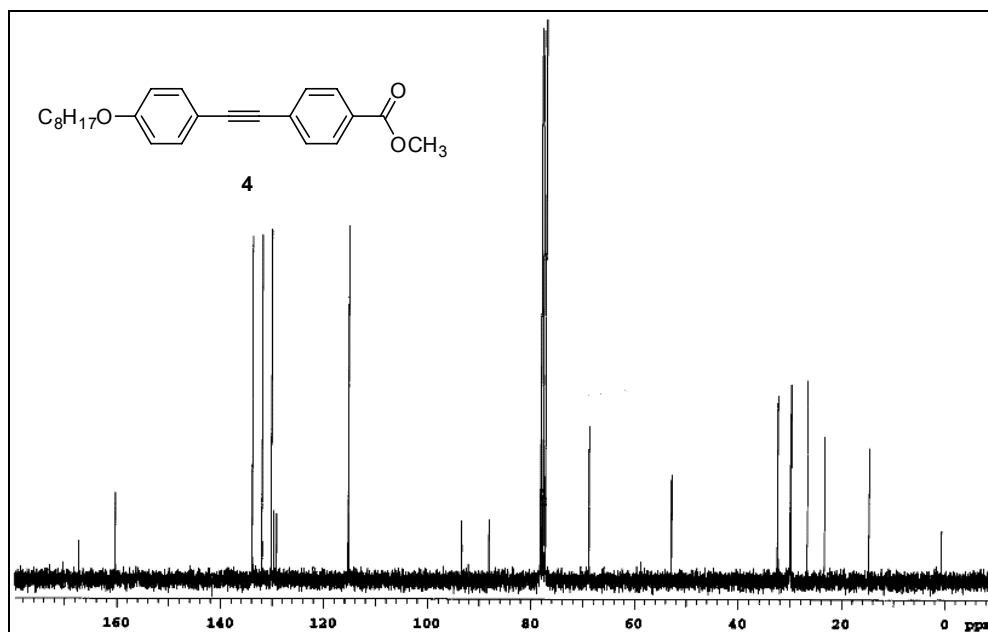
**Esquema 18:** Síntese do éster metílico **4**.

O produto foi identificado utilizando espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. No espectro de <sup>1</sup>H do composto **4**, destaca-se os quatro dubletos referentes aos hidrogênios aromáticos com substituição 1,4, bem como o singlete do éster metílico com deslocamento químico característico na região de 3,9 ppm (figura 27).



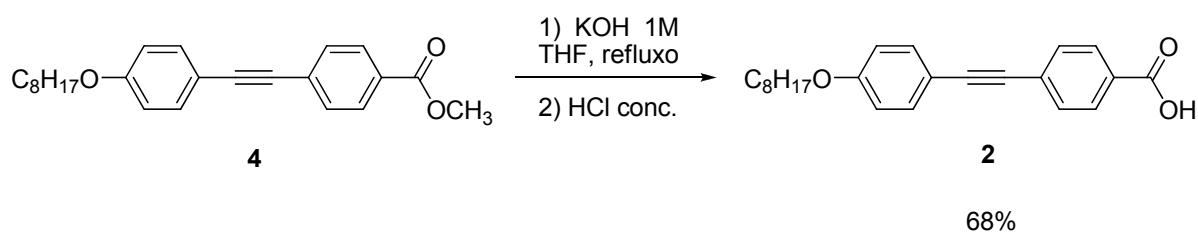
**Figura 27:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do intermediário éster metílico **4** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).

No espectro de <sup>13</sup>C, podemos observar os sinais dos carbonos do composto **4**, enfatizando os sinais dos dois carbonos acetilênicos entre 80-95 ppm, como também o sinal referente ao carbono carbonílico do éster metílico com deslocamento químico de 160 ppm (figura 28). O intermediário éster metílico, bem como seu respectivo ácido carboxílico apresentaram fluorescência na região do azul quando submetidos à radiação UV com comprimento de onda de 365 nm.



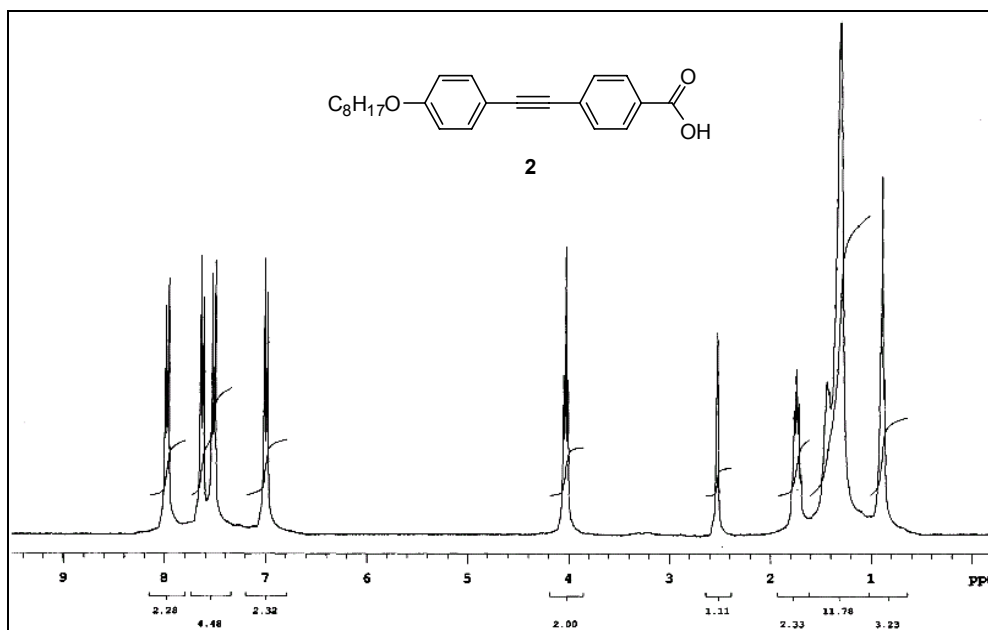
**Figura 28:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do éster metílico **4** ( $\text{CDCl}_3$ , 75,5 MHz).

Em seguida, o éster metílico foi submetido a uma hidrólise, visando a obtenção do respectivo ácido, que será utilizado na etapa de arilsenação (esquema 19). Foram testadas várias condições reacionais, contudo, a metodologia que se mostrou mais eficiente empregou KOH 1M/THF sob refluxo durante 24h, com rendimento de 68%.<sup>65</sup>



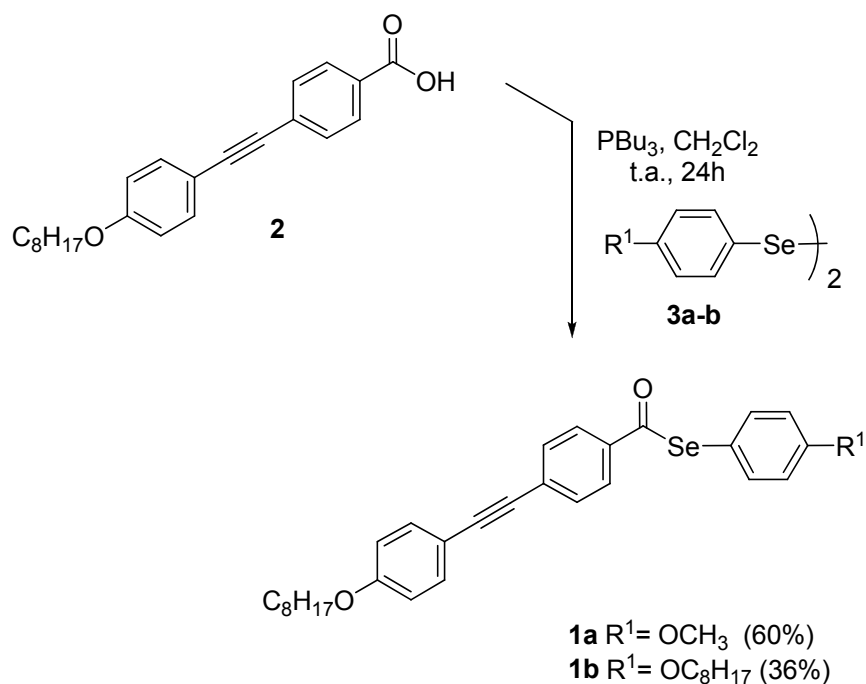
**Esquema 19:** Síntese do ácido carboxílico **2**.

Por sua vez, o ácido carboxílico também foi caracterizado por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Na figura 29 é apresentado o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ácido carboxílico **2**, onde observou-se o desaparecimento do singlete referente aos hidrogênios metílicos do éster (**4**), evidenciando assim a formação do produto de hidrólise.



**Figura 29:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do intermediário ácido carboxílico **2** (DMSO- $d_6$ , 300 MHz).

A adição de grupos contendo o átomo de selênio em moléculas orgânicas pode ser realizada via reagentes nucleofílicos e eletrofílicos.<sup>30,34</sup> No que compete a obtenção de selenoésteres, existem muitos métodos estabelecidos na literatura,<sup>41-52</sup> como observado na revisão bibliográfica. As condições mais convenientes encontradas dentro da rota sintética proposta, bem como com menores desafios experimentais, foram pelo tratamento de ácidos carboxílicos com tributílfosfina e o respectivo disseleneto.<sup>46b,46d</sup> Desta forma, o ácido carboxílico (**2**) foi convertido nos selenoésteres **1a** e **1b** em bons rendimentos (esquema 20).

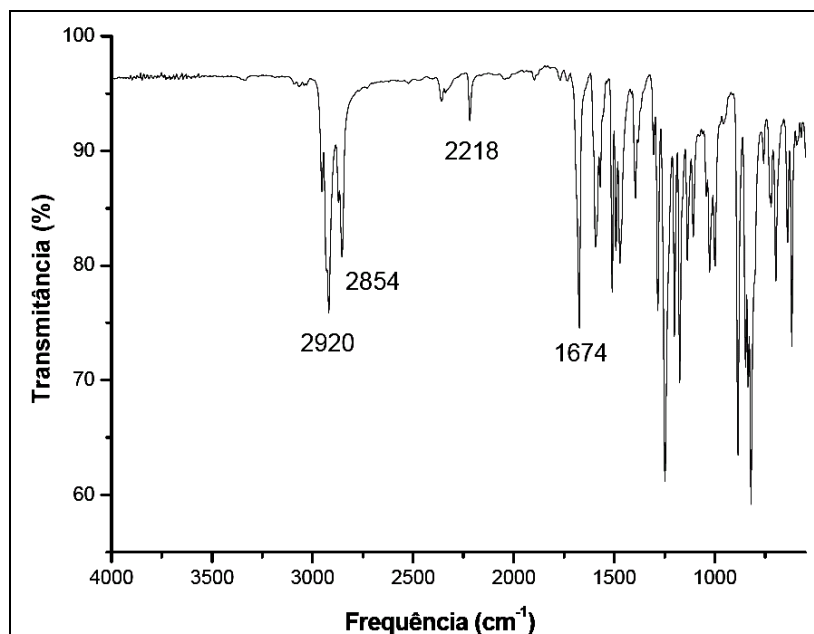


**Esquema 20:** Síntese dos selenoésteres finais **1a** e **1b**.

A reação para síntese dos produtos finais tem como vantagem a boa reatividade da fosfina usada e a facilidade de purificação, já que o óxido de tributilfosfina resultante da reação é facilmente removido com água. A reação demonstrou notável versatilidade, sendo bastante simples, rápida e eficiente para a produção dos cristais líquidos contendo selênio.

Os disselenetos empregados para a síntese dos selenoésteres foram obtidos através de métodos convencionais descritos na literatura, onde utiliza-se a reação entre reagentes de Grignard e selênio elementar, com posterior acidificação e oxidação.<sup>35,36</sup>

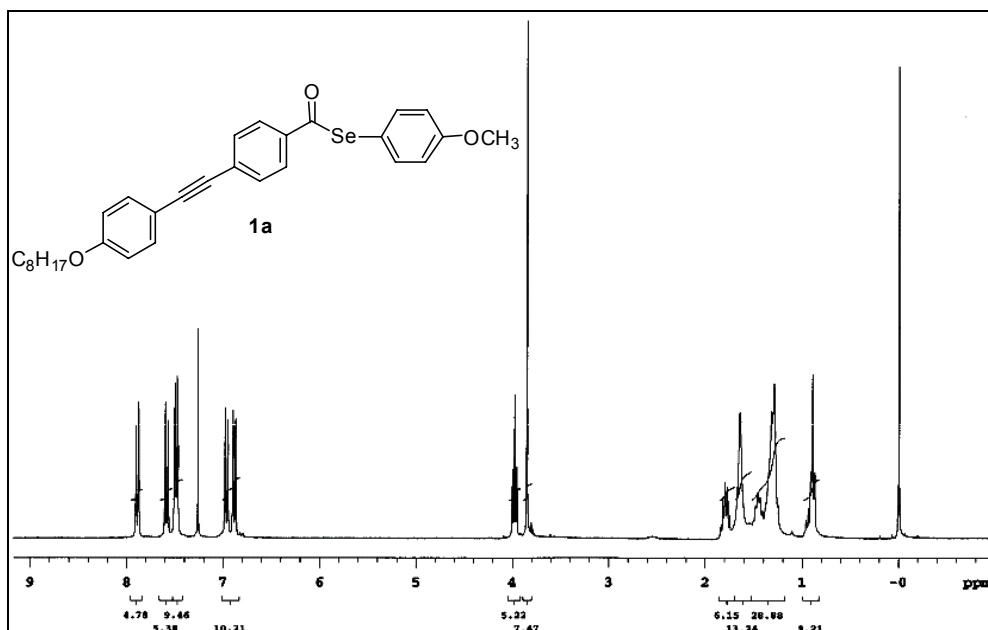
Os produtos finais **1a** e **1b** foram caracterizados por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia de IV e análise elementar. As análises elementares, bem como todos dados espectrais, foram consistentes com as estruturas moleculares propostas. A seguir observa-se o espectro no Infravermelho representativo do selenoéster **1b** (figura 30).



**Figura 30:** Espectro no Infravermelho representativo do selenoéster **1b**.

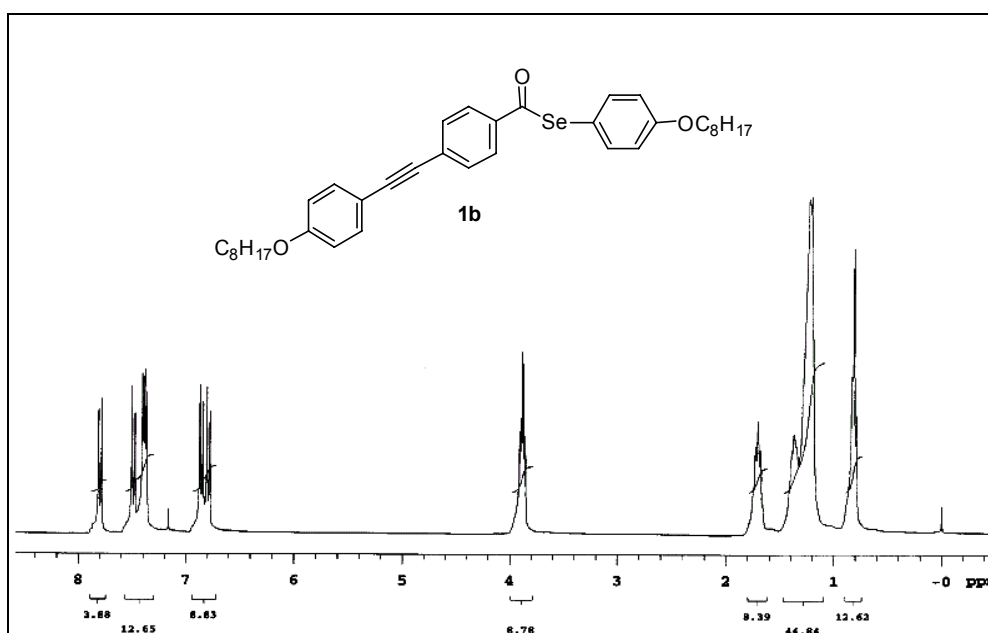
No infravermelho, os selenoésteres apresentaram espectro onde a banda de estiramento da carbonila é observada na faixa de  $1670\text{ cm}^{-1}$ . Normalmente, verifica-se que a banda de estiramento C=O em selenoésteres alifáticos situa-se em frequências em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Esta redução na frequência de vibração da ligação se deve a intensa conjugação ao longo da estrutura molecular do material líquido-cristalino. Além disso, observou-se a presença do estiramento da ligação tripla de alcinos em frequências de  $2218\text{ cm}^{-1}$ , bem como os estiramentos das ligações carbono-hidrogênio alifáticos e aromáticos entre  $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , desta forma, contribuindo para a identificação dos selenoésteres **1a** e **1b**.

Na figura 31, apresenta-se o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do selenoéster **1a**, no qual se observa o surgimento de sinais na região dos hidrogênios aromáticos, resultado da inserção de um anel benzênico na estrutura molecular, bem como o singlete referente aos hidrogênios do grupo metoxila, com deslocamento químico característico em 3,8 ppm.



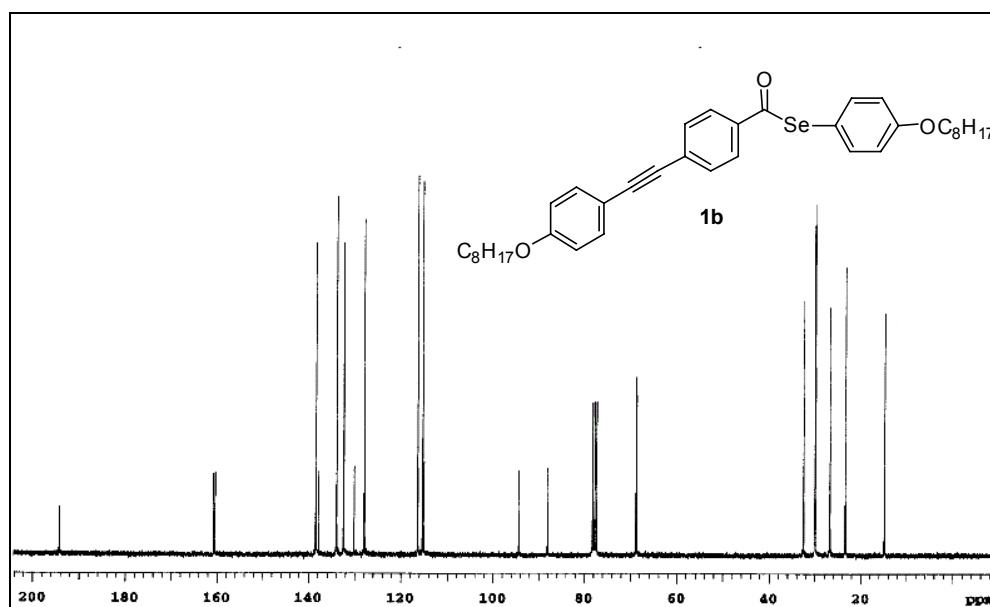
**Figura 31:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do selenoéster **1a** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).

A seguir, no espectro de RMN de <sup>1</sup>H do selenoéster **1b** (figura 32), podemos destacar o aumento do valor das integrais na região dos hidrogênios alquílicos, com deslocamento químico entre 1-2 ppm. Além disso, observa-se o mesmo comportamento no tripleto característico dos hidrogênios CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OR, sendo resultado das cadeias longas idênticas dos grupos alcoxila desta molécula.



**Figura 32:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do selenoéster **1b** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).

Com relação ao espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos produtos finais, a formação dos selenoésteres pode ser acompanhada pela mudança para maiores frequências no deslocamento químico do sinal referente ao carbono carbonílico, estando entre 195-205 ppm (típico destes carbonos quaternários) (figura 33).



**Figura 33:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  representativo do selenoéster **1b** ( $\text{CDCl}_3$ , 75,5 MHz).

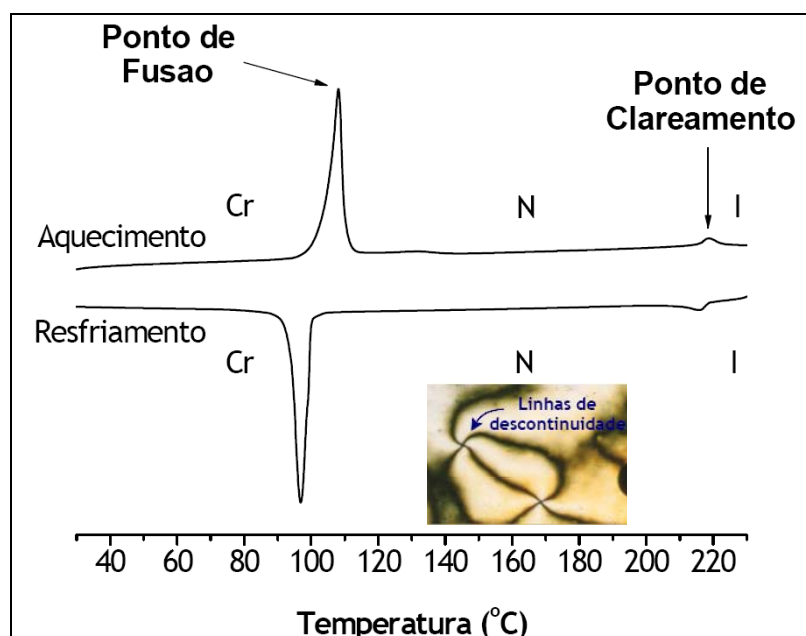
O comportamento fotoluminescente observado nos intermediários éster (**4**) e ácido carboxílico (**2**) foi conservado nos produtos finais **1a** e **1b**. Desta forma, os selenoésteres apresentados demonstram-se ótimos candidatos para o desenvolvimento de materiais funcionais, através da união de propriedades líquido-cristalinas e fotoluminescentes, possuindo propriedades promissoras para a aplicação em novos dispositivos eletrônicos.

#### 4.2 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS SELENOÉSTERES **1a** e **1b**

O comportamento térmico dos selenoésteres líquido-cristalinos **1a** e **1b** foi investigado por meio de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Difração de raio-X. As temperaturas de transição e valores de entalpias ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) estão apresentadas na tabela 2. As figuras relevantes dos compostos **1a** e **1b**, bem como os termogramas de DSC realizados estão apresentados nas figuras 34-39.



Os termogramas de DSC claramente indicam a presença de dois picos endotérmicos para o cristal líquido **1a** e quatro picos endotérmicos para o cristal líquido **1b** durante o aquecimento. Sob resfriamento, a curva de DSC do composto **1a** demonstrou o mesmo comportamento observado no ciclo de aquecimento. Entretanto, o composto **1b** apresentou cinco picos durante o ciclo de resfriamento. Em ambos os selenoésteres líquido-cristalinos é observado estereose de aproximadamente 11°C durante o ciclo de resfriamento. A temperatura de estereose na recristalização do composto **1b** permite o aparecimento de uma mesofase esméctica monotrópica adicional, observada na curva de DSC a 62,3°C. Todas as mesofases foram identificadas durante o ciclo de resfriamento.



**Figura 34:** Curva de DSC do selenoéster líquido-cristalino **1a** a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento; Cr – Cristal; N – Mesofase Nemática; I – Líquido Isotrópico.

O selenoéster **1a** somente apresentou uma mesofase nemática, o que é esperado para derivados com cadeia alquílica curta. A curva de DSC do composto **1a** demonstra dois picos reversíveis (figura 34), o que está de acordo com a análise da textura e temperatura de transição sob microscopia óptica de luz polarizada. Sob resfriamento, o líquido isotrópico entra na mesofase nemática em  $216,1^{\circ}\text{C}$  com um extenso intervalo de temperatura ( $\Delta T = 110,7^{\circ}\text{C}$ ). A ampla faixa de temperatura ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) em que a mesofase nemática é estável no cristal líquido **1a** é notavelmente interessante (tabela 3). O valor da entalpia de  $0,11 \text{ kcal.mol}^{-1}$  da transição entre a

mesofase nemática e o líquido isotrópico (N-I) é consistente com mesofases nemáticas que possuem menor ordenamento. Uma ilustração da textura observada nesta mesofase é apresentada no canto direito inferior da figura 34, em que a textura *schlieren* é claramente identificada, como indicado pelo ponto onde as quatro linhas de descontinuidade se agrupam.

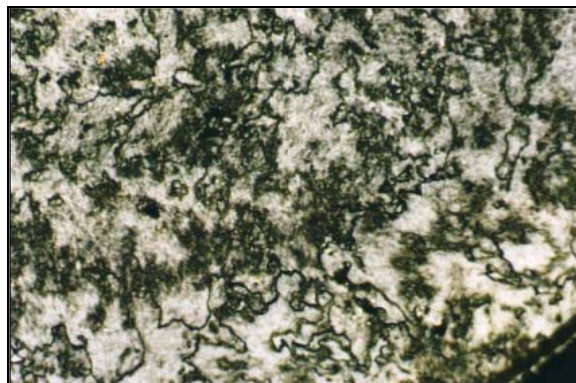
**Tabela 3:** Temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) e valores de entalpia ( $\Delta H = \text{kcal.mol}^{-1}$ ) de transição de fase para os selenoésteres líquido-cristalinos **1a** e **1b**.

CL	Ciclo	Seqüência de Fases	$\Delta T^a$
<b>1a</b>	Aquecimento	Cr 108,1 N 218,8 I	110,7
	Resfriamento	I 216,1 N 97,0 Cr	
	Entalpias <sup>b</sup>	Cr 5,00 N 0,11 I	
<b>1b</b>	Aquecimento	Cr 66,8 SmI 121,7 SmC 163,3 N 202,5 I	135,7
	Resfriamento	I 199,7 N 159,7 SmC 118,7 SmI 62,3 SmX 53,2 Cr	
	Entalpias <sup>b</sup>	Cr 7,52 SmX 0,31 <sup>c</sup> SmI 0,63 SmC 0,08 N 0,29 I	

<sup>a</sup> Valores totais; <sup>b</sup> Sob aquecimento; <sup>c</sup> Valores de entalpia obtidos no ciclo de resfriamento.

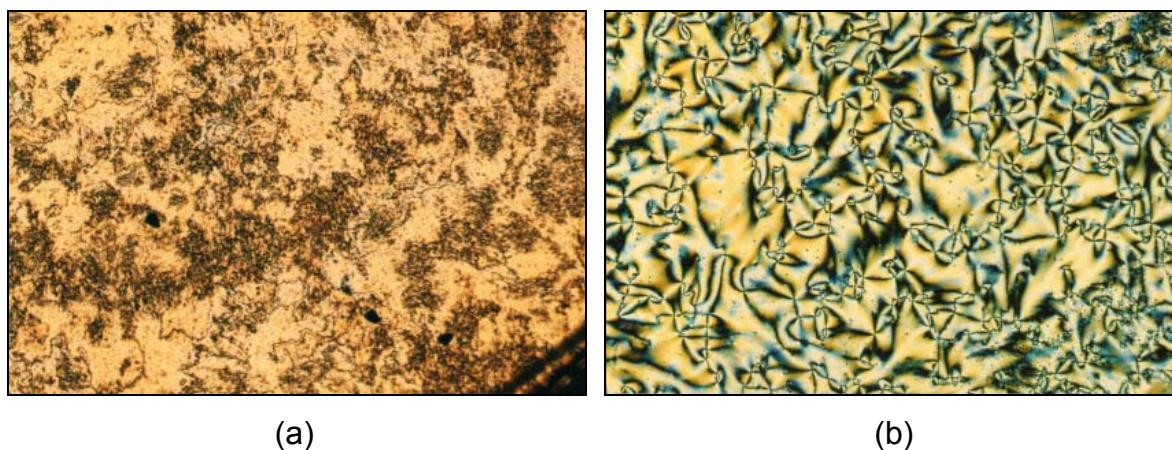
O selenoéster homólogo **1b** exibe um rico polimorfismo esmétrico, como apresentado na tabela 3 e nas figuras 35, 36, 37, 38 e 39. As análises por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), juntamente com dados de DSC revelaram que o composto **1b** é um cristal líquido, exibindo quatro picos e três mesofases durante o ciclo de aquecimento, e cinco picos com quatro mesofases no resfriamento. Estes picos estão associados com as transições I  $\rightarrow$  N a  $199,7^{\circ}\text{C}$ ; N  $\rightarrow$  SmC a  $159,7^{\circ}\text{C}$ ; SmC  $\rightarrow$  SmI a  $118,8^{\circ}\text{C}$ ; SmI  $\rightarrow$  SmX a  $62,3^{\circ}\text{C}$ ; SmX  $\rightarrow$  Cr a  $53,2^{\circ}\text{C}$ . Surpreendentemente, o selenoéster **1b** apresentou três mesofases esmétricas inclinadas. O aparecimento de mesofases inclinadas (SmC, SmI e SmX) neste composto é consequência das longas cadeias alquílicas nas posições terminais dos grupos fenil.<sup>66</sup>

Sob resfriamento, o líquido isotrópico sofre uma transição com pequeno valor de entalpia associado (tabela 3). A amostra sob esta transição de temperatura é muito fluída e birrefringente, exibindo textura nemática planar, como podemos observar na figura 35.



**Figura 35:** Textura *thread-like* da mesofase nemática planar do selenoéster **1b** no resfriamento (10x), 164°C.

A análise por difração de raio-X adquirida nesta fase demonstrou somente picos amplos e difusos, confirmando que o composto **1b** se auto organiza em uma mesofase nemática. Adicionalmente, sob resfriamento, o selenoéster **1b** seguiu por três transições de fase distintas consecutivamente. Abaixo da temperatura de transição da mesofase nemática, este composto demonstra uma típica textura *schlieren* na mesofase esmética C (figura 36a). Os valores de entalpia de 0,08 kcal.mol<sup>-1</sup> associados a esta transição de fase sugerem uma transição de primeira ordem entre a mesofase nemática e a esmética C.



**Figura 36:** (a) Textura *schlieren* granulada na mesofase esmética C do selenoéster **1b**, resfriamento (10x), 144°C. (b) Textura do tipo *schlieren* na mesofase esmética I com linhas de descontinuidade em curvas do selenoéster **1b**, resfriamento (10x), 105°C.

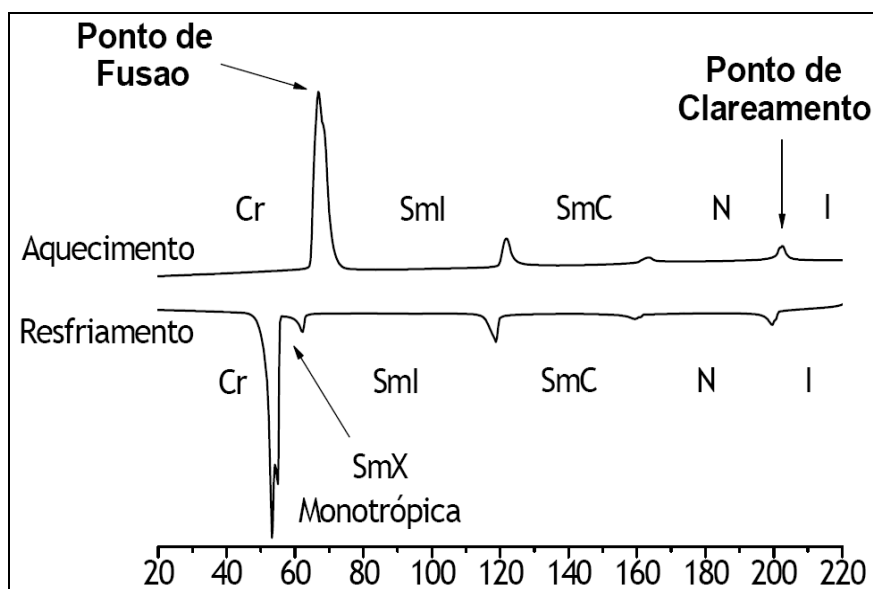
Quando a amostra **1b** passa pela transição SmC→SmI uma súbita mudança na textura *schlieren* é observada (figuras 36a→b). Os pontos de defeito e as linhas de descontinuidade se tornam mais claros e com melhor resolução. Na Figura 37,

podemos observar uma textura mosaico formada durante a mesofase esmética I a 82°C do selenoéster **1b**. O valor alto de entalpia ( $\Delta H = 0,63 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) para esta transição indica um aumento da ordem local na mesofase esmética I.



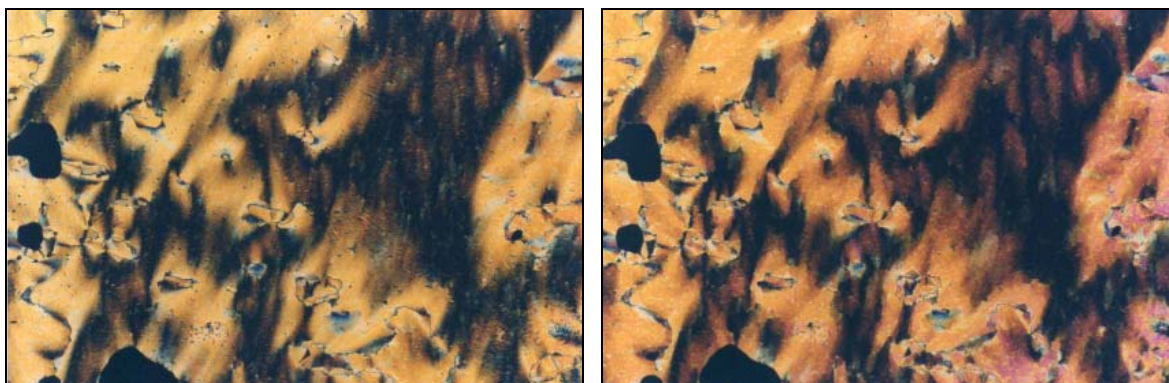
**Figura 37:** Textura mosaico paramórfica da mesofase esmética I no selenoéster **1b**, resfriamento (10x), 82°C.

A redução adicional da temperatura induz o aparecimento da quarta mesofase, como observado no termograma de DSC (figura 38), com valor de entalpia de  $0,31 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .



**Figura 38:** Curva de DSC do selenoéster líquido-cristalino **1b** à  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento; Cr – Cristal; N – Mesofase Nemática; SmC – Mesofase Esmética C; Sml – Mesofase Esmética I; SmX – Mesofase Esmética X; I – Líquido Isotrópico.

Sob polarizadores cruzados, uma pequena mudança na textura mosaico pode ser observada dentro dos domínios desta transição. Entretanto, sob resfriamento, a amostra é mais birrefringente, como observado pela contínua mudança de cor dentro deste domínio (figuras 39a→b).



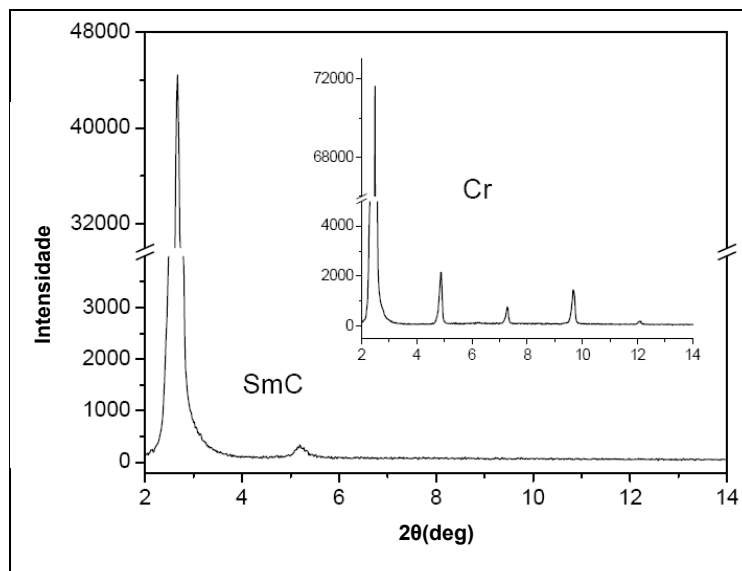
**Figura 39:** (a) Textura mosaico da mesofase esméctica I no selenoéster **1b**, resfriamento (10x), 100,5°C. (b) Textura mosaico da mesofase SmX no selenoéster **1b**, resfriamento (10x), 58°C.

Este comportamento sugere uma natureza líquido-cristalina esméctica, que foi confirmada através das análises de difração de raio-X do composto **1b**, onde a distância inter-camada permanece constante em  $32,8 \pm 1$  Å. Esta mesofase foi atribuída como esméctica X.

Os experimentos de difração de raio-X foram realizados no composto **1b** visando investigar as mesofases esmécticas. Todos os padrões coletados contêm um pico fino na região de baixo ângulo, decorrentes da reflexão do feixe de raio-X nas camadas esmécticas, e correspondendo aos picos de maior ordem. O espaçamento inter-camadas foi obtido pela aplicação da lei de Bragg ao primeiro pico máximo.

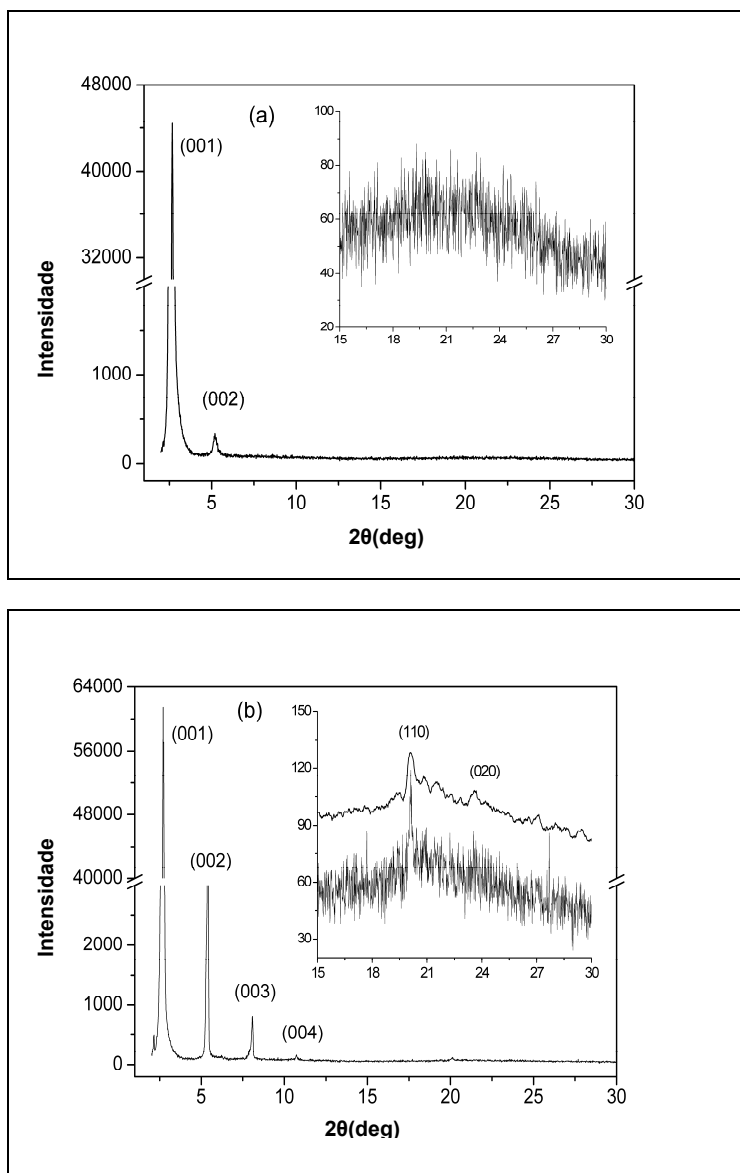
A figura 41 apresenta o padrão do composto **1b** na mesofase SmC a 150°C e na mesofase esméctica a 80°C, onde em ambos os casos o ordenamento esméctico foi confirmado pela razão dos valores obtidos para as distâncias inter-camadas relacionadas com (001), ou seja, o pico de maior ordem. É bem conhecido que esta razão deve obedecer a relação 1:2:3:4... nas mesofases esmécticas. A alta intensidade de difração dos picos, e o aparecimento de picos secundários, indica que a mesofase esméctica a 80°C é mais organizada, se propagando a maiores distâncias no meio. Além disso, os resultados de difração de raio-X demonstram que

a organização das mesofases esmétricas aumenta com a redução da temperatura, e a ordem esmétrica é preservada mesmo após a solidificação, como observado na figura 40.



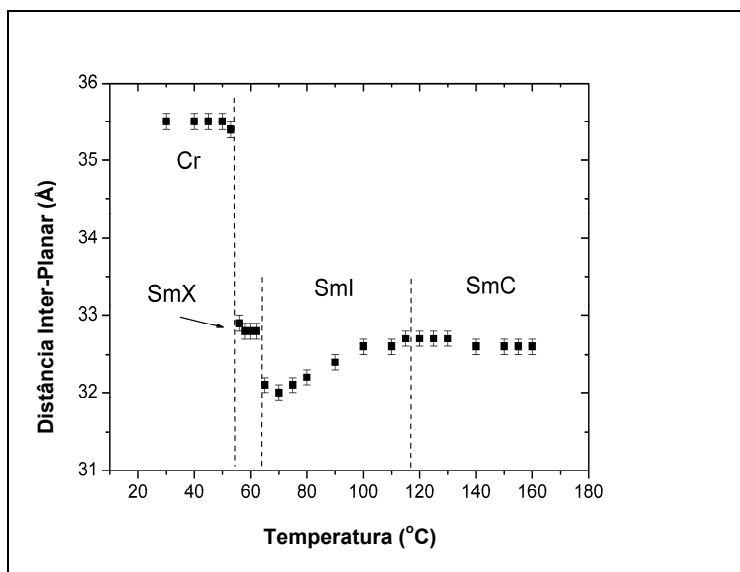
**Figura 40:** Padrão de difração de raio-X da mesofase SmC do composto **1b**. Internamente, a fase cristal do mesmo composto após o resfriamento, a  $30^\circ\text{C}$ .

Dentro das figuras 41a e 41b é mostrada em detalhes uma banda ampla e difusa em torno de  $4,1 \text{ \AA}$ , que é relacionada ao ordenamento próximo ao do líquido entre as cadeias alifáticas. Na figura 41b é possível observar o aparecimento de dois sinais adicionais nesta mesma região, que pode ser interpretado no sentido de uma mesofase Sml, com as reflexões (110) e (020) relacionadas a cela unitária monoclinica dentro de uma camada (a linha superior foi suavizada para reduzir o ruído).<sup>67</sup> A partir da lei de Bragg,  $d_{110} = 4,4 \text{ \AA}$  e  $d_{020} = 3,8 \text{ \AA}$ , onde estas distancias correspondem a ordem hexática inter-planar exibida por esta fase.



**Figura 41:** Padrões de difração de raio-X do selenoéster **1b** com indicação dos índices de Miller. (a) Mesofase SmC a 150°C e (b) Mesofase esméctica a 80°C. Internamente é enfatizada a região de alto ângulo.

Torna-se importante discutir a interpretação de uma mesofase SmI ao invés de uma esméctica F (SmF), pois esta última também é caracterizada pelos dois sinais (110) e (020) na mesma região. O espaçamento inter-camadas foi calculado para diversos difratogramas adquiridos em temperaturas específicas durante o processo de resfriamento, onde a figura 42 apresenta os valores obtidos em função da temperatura.



**Figura 42:** Espaçamento inter-camadas em função da temperatura ao longo das mesofases esmécticas até a solidificação do selenoéster **1b**.

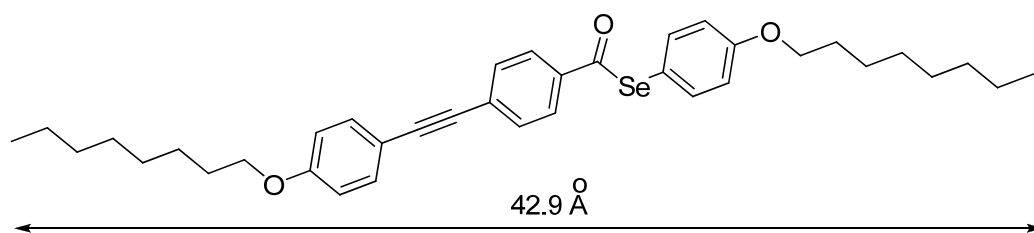
Como a fase SmI representa uma mesofase hexática inclinada em direção ao vértice do hexágono, na transição das mesofases SmI–SmC as moléculas preservam a mesma distância inter-planar, com esta distância reduzindo ao longo da mesofase SmI até que a transição para a SmX aconteça. De acordo com a literatura, a transição entre as mesofases SmC–SmF é acompanhada por uma abrupta mudança no espaçamento inter-camadas,<sup>68</sup> que não é observado neste composto. Na transição entre as mesofases SmI–SmX um descontínuo aumento na distância inter-lamelar ocorre. As camadas esmécticas da mesofase SmX exibem aproximadamente a mesma distância da mesofase SmC, permanecendo constante durante os domínios da SmX. Um aumento significativo no espaçamento inter-camadas é observado na transição SmX–Cr, após permanecendo constante em  $35,5 \pm 1$  Å. Portanto, nossos dados sugerem fortemente a existência de uma mesofase SmI a partir do resfriamento da mesofase SmC.

O comprimento molecular foi obtido utilizando cálculos de mecânica quântica realizados para os sistemas, usando o programa Gaussian 03.<sup>69</sup> A geometria molecular foi obtida através de cálculos DFT (teoria da densidade funcional) usando as bases de função 6-31G(d,p) e B3LYP funcional híbrido.

O comprimento molecular foi calculado considerando as distâncias entre os átomos mais distantes, em adição com o raio de van der Waals para os átomos de



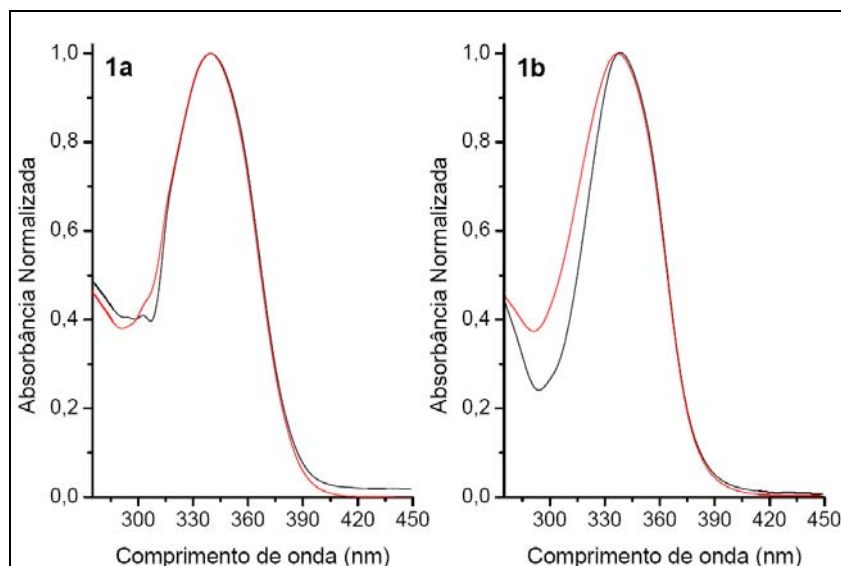
hidrogênio ligados ao primeiro e último carbonos das cadeias alquílicas (figura 43). O valor para a conformação totalmente estendida com todas as conformações *trans* é  $l = 42,9 \text{ \AA}$ . Considerando  $l$  como o comprimento adotado pelas moléculas nas camadas esmélicas, é possível calcular o ângulo de inclinação ( $\theta$ ) usando a equação  $\theta = \cos^{-1} [d_m / l]$ , onde  $d_m$  é o espaçamento inter-camadas mensurado pelos experimentos de difração de raio-X. Na mesofase SmC  $\theta_{\text{SmC}} = 40,5^\circ$ , na mesofase SmI o ângulo de inclinação varia entre  $40,5^\circ$  (a  $110^\circ\text{C}$ ) e  $41,6^\circ$  (a  $60^\circ\text{C}$ ) e na fase SmX  $\theta_{\text{SmX}} = 40,1^\circ$ . Na prática, as moléculas não adotam a configuração mais estendida nas camadas esmélicas devido a desordem conformacional das cadeias alifáticas. Com isso, o valor de  $l$  pode reduzir de  $2,4 \text{ \AA}$  a  $5,6 \text{ \AA}$ .<sup>70</sup> Com esta consideração, o  $\theta_{\text{SmC}}$  pode reduzir para  $30^\circ$ . Desta forma, as camadas esmélicas inclinadas destes compostos podem apresentar ângulos de inclinação entre  $30^\circ$  e  $42^\circ$ .



**Figura 43:** Dimensões estimadas por simulação da estrutura molecular do selenoéster líquido-cristalino **1b**.

### 4.3 COMPORTAMENTO FOTOFÍSICO DOS SELENOÉSTERES **1a** e **1b**

A Figura 44 apresenta o espectro de absorção UV-Vis normalizado dos selenoésteres **1a** e **1b** em diclorometano e dioxano. Os dados relevantes de UV-Vis estão apresentados na tabela 4.



**Figura 44:** Espectro de absorção normalizado dos selenoésteres líquido-cristalinos **1a** e **1b** em diclorometano (linha preta) e dioxano (linha vermelha).

As bandas de máximas absorvidades molares ( $\lambda_{\max}^{abs}$ ) localizadas em torno de 340 nm, com valores de coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon_{\max}$ ) de acordo com transições  $\pi-\pi^*$ , podem ser observadas para os compostos em diclorometano e dioxano. Os diferentes grupos alquila na vizinhança do grupo selenoéster não exercem papel fundamental no processo de absorção uma vez que não há mudança no comprimento de onda de absorção entre os selenoésteres **1a** e **1b**. Além disso, não é observado nenhum efeito solvatocrômico significativo ( $<3\text{nm}$ ) nas curvas de absorção entre os compostos **1a** e **1b** nos diferentes solventes. Os altos valores de absorvidade molar ( $\epsilon_{\max}$ ) indicam estruturas muito planares, que são atribuídas a porção tolano (difenilacetileno) da estrutura molecular.

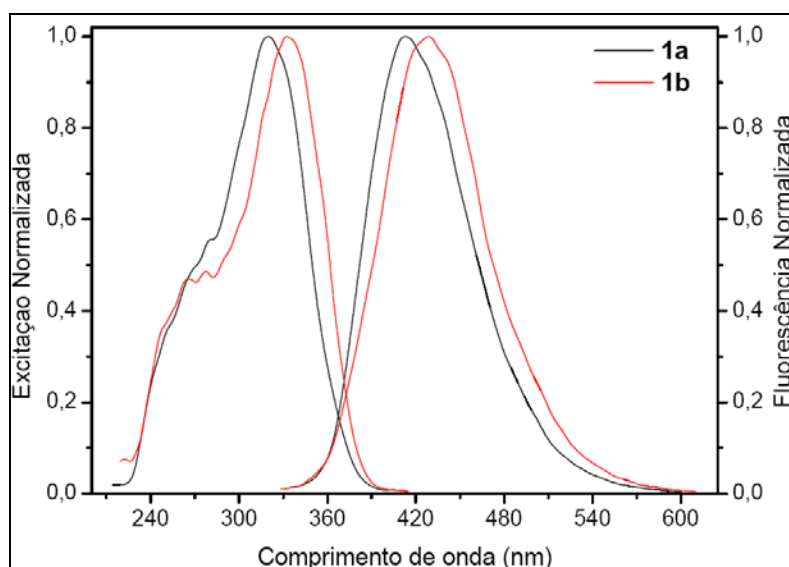
As Figuras 45 e 46 apresentam o espectro de emissão de fluorescência e excitação normalizados em diclorometano e dioxano, respectivamente. As curvas foram obtidas usando para excitação comprimentos de onda próximos ao máximo de absorção. Os dados relevantes estão apresentados na tabela 4.

**Tabela 4:** Dados de UV-Vis e emissão de fluorescência dos selenoésteres líquido-cristalinos **1a** e **1b**.

CL	Solvente	$\lambda_{\max}^{abs}$ (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ (l·mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}^{em}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{exc}$ (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)	$\phi_{fl}$
<b>1a</b>	Diclorometano	340	4,6	413	320	73	0,1
	Dioxano	339	1,8	364	307	25	0,05
<b>1b</b>	Diclorometano	339	4,8	428	333	89	0,1
	Dioxano	337	4,3	392	325	55	0,05

$\lambda_{\max}^{abs}$  -  $\lambda$  máximo de absorção;  $\epsilon_{\max}$  - absorvidade molar máxima;  $\lambda_{\max}^{em}$  -  $\lambda$  máximo de emissão;  $\lambda_{\max}^{exc}$  -  $\lambda$  máximo de excitação;  $\Delta\lambda_{ST}$  - deslocamento de stokes;  $\phi_{fl}$  - rendimento quântico.

Os selenoésteres **1a** e **1b** em diclorometano apresentam uma banda de emissão principal localizada entre 413 e 428 nm respectivamente. Um deslocamento de Stokes maior que 73 nm foi observado para estas moléculas. Comparando as curvas de UV-Vis (figura 44) com o espectro de fluorescência apresentado na figura 45, pode-se observar uma imagem especular da absorção, indicando que a fluorescência é emitida a partir do estado excitado gerado do máximo de absorção.<sup>71</sup>

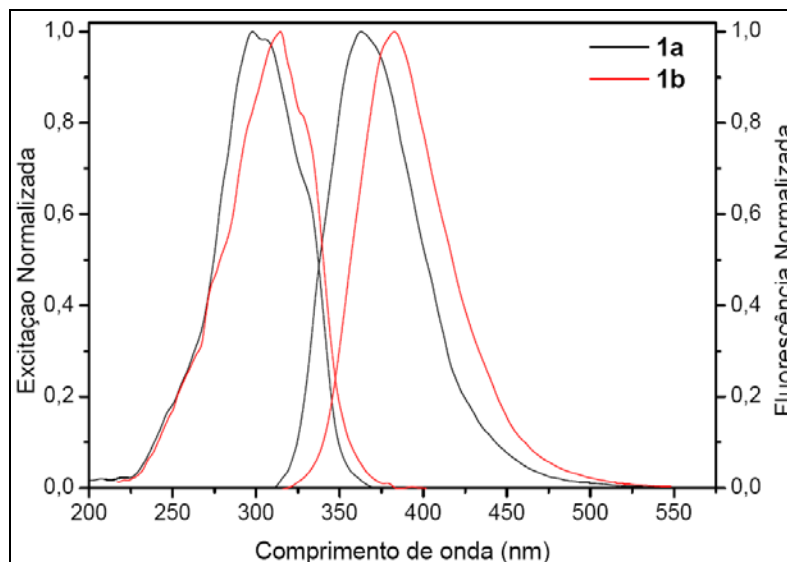


**Figura 45:** Espectros de excitação e emissão de fluorescência normalizados dos selenoésteres líquido-cristalinos **1a** e **1b** em diclorometano.

O espectro de excitação de fluorescência também apresenta uma banda de emissão principal localizada entre 320 e 333 nm. Com raras exceções, o espectro de excitação de fluorescência de um único e diluído composto é idêntico ao seu espectro de absorção. Observe que no espectro de excitação da figura 45 é muito similar as curvas de absorção de UV-Vis (figura 44). Entretanto, o máximo de excitação é deslocado para o azul de 6-20 nm com relação ao respectivo espectro de absorção no UV-Vis. Como o sinal de excitação, que é observado a uma posição fixa de emissão, apesar de ser proporcional a absorbância da molécula, não é a absorção da molécula como um todo, como observado no espectro de UV-Vis. Com isso, o deslocamento para o azul provavelmente pode ser relacionado a parte da molécula que é responsável pela emissão.<sup>72</sup>

Pode-se observar que o composto **1b** apresenta um deslocamento para o vermelho das bandas de excitação e emissão, quando comparado ao composto **1a**, indicando a perda de energia por processos não radiativos a partir do estado excitado, provavelmente devido a diferença no comprimento das cadeias alquílicas terminais entre os dois compostos. Uma cadeia maior ( $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ ) pode apresentar maior estado de desativação sem suprimir a emissão de fluorescência do que uma cadeia menor ( $-\text{OCH}_3$ ) como o grupo metóxi no selenoéster líquido-cristalino **1a**.

A figura 46 mostra o comportamento fotofísico dos selenoésteres em dioxano, onde a banda principal de emissão de fluorescência está localizada em 364 e 392 nm para os selenoésteres **1a** e **1b** respectivamente.



**Figura 46:** Espectros de excitação e emissão de fluorescência normalizados dos selenoésteres líquido-cristalinos **1a** e **1b** em dioxano.

Um pequeno deslocamento de Stokes (~40 nm) em relação ao diclorometano foi observado para estas estruturas. Este resultado indica que o momento de dipolo das moléculas são maiores no estado excitado do que no estado fundamental, uma vez que o deslocamento de Stokes aumenta com a polaridade do solvente.<sup>73</sup> Valores maiores de rendimento quântico foram obtidos em diclorometano, o que indica uma forte interação entre as moléculas e o dioxano, resultando em processos não radiativos de decaimento. Em ambos os solventes, o grupo alcóxi ligado ao anel aromático não exerce papel fundamental nos valores de rendimentos quânticos.

## 5 PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos deste trabalho foram desenvolvidos no LASOMI – Laboratório de Síntese de Materiais Inteligentes (K 202), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação dos Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider e Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo. Os solventes foram purificados e secos antes de serem usados, conforme as normas usuais.<sup>75</sup> 4-bromofenol, 1-bromoalcanos, 2-metil-3-butin-2-ol (Mebinol), KOH, trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>), tributilfosfina (PBu<sub>3</sub>), CuI, metanol e ácido 4-bromobenzóico foram utilizados sem purificação prévia. Selênio elementar e magnésio metálico foram obtidos comercialmente e secos em estufa a 50°C durante 24 horas.

As reações foram acompanhadas por análise cromatográfica em camada delgada (CCD) Merck com 0.2 mm de sílica gel 60 F<sub>254</sub> com indicador UV, e a revelação foi realizada em câmara com luz ultravioleta, cuba de iodo e solução ácida de vanilina. As colunas de cromatografia foram realizadas com sílica gel 60 (70 – 230 mesh), usando como eluente um solvente ou mistura de solventes apropriados.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram realizadas utilizando espectrômetros Varian VNMRs-300 e Inova-300, tendo como solvente clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) ou dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d<sub>6</sub>), empregando trimetilsilano (TMS) como padrão interno. Os espectros no Infravermelho foram realizados no estado sólido, utilizando um espectrômetro modelo Varian FT-IR-640.

O comportamento mesomórfico dos compostos foram analisados utilizando-se microscópio óptico de luz polarizada Olympus BX-43 para a caracterização das texturas das mesofases. Os pontos de fusão e as temperaturas de transição das amostras foram coletadas utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura (DSC) Mettler Toledo P82H-FP90, série DSC Q-2000 da TA Instruments. As análises elementares foram desenvolvidas em um analisador CHN Perkin-Elmer 2400.

As análises fotofísicas foram realizadas utilizando solventes Merck. Os espectros de UV-Vis foram adquiridos em um espectrômetro Shimadzu UV-1601PC.

Os espectros de emissão de fluorescência e excitação foram realizados em um espectrofluorímetro Hitachi, modelo F-4500, onde o comprimento de onda de excitação utilizado foi o comprimento de onda relativo ao máximo de absorção. A correção do espectro foi realizada para a análise do espectro real, pela eliminação da resposta instrumental, tal como o comprimento de onda característico do monocromador ou do detector, usando Rodamina B como padrão interno. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente, em concentrações entre  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  M. O rendimento quântico de fluorescência ( $\phi_f$ ) foi analisado a 25°C, em solventes de grau espectroscópico, com intensidade de absorbância molar menor que 0,05. Sulfato de quinina (Riedel) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M ( $\phi_f=0,55$ ) foi utilizado como padrão para o cálculo do rendimento quântico de fluorescência ( $\phi_f$ ).

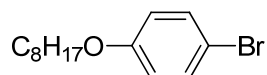
Os experimentos de difração de raio-X foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando um difratômetro X'Pert-PRO (PANalytical) com feixe Cu K $\alpha$ 1 linear monocromático ( $\lambda = 1,5405$  Å). As análises foram realizadas de forma contínua de 2° a 30° (ângulo 2 $\theta$ ), e a radiação difratada foi coletada em um detector X'Celerator. A amostra selenoéster foi preparada com prévio aquecimento de uma pequena quantia do sólido, sendo aquecida até o líquido isotrópico, seguido pelo processo de resfriamento até a solidificação. Como resultado, foi obtido um filme fino de 1 mm. O filme foi colocado no difratômetro juntamente com uma unidade de controle de temperatura TCU-2000 (Anton Paar), o que permite o controle preciso da temperatura da amostra durante as análises. O filme foi primeiramente aquecido até a mesofase nemática, e os padrões de difração foram coletados durante o ciclo de resfriamento sob diferentes temperaturas nas mesofases esmélicas, até a solidificação. A taxa de aquecimento foi de 5°C/min., aguardando-se 2 min. antes do ciclo de resfriamento.

Os cálculos moleculares foram desenvolvidos no Centro Universitário La Salle em Canoas no Rio Grande do Sul. Foram utilizados cálculos de mecânica quântica, usando o programa Gaussian 03<sup>37</sup>. A geometria molecular foi obtida através de cálculos DFT (teoria da densidade funcional) usando as bases de função 6-31G(d,p) e B3LYP funcional híbrido. O comprimento molecular foi calculado considerando as distâncias entre os átomos mais distantes, em adição com o raio de van der Waals

para os átomos de hidrogênio ligados ao primeiro e último carbonos das cadeias alquílicas.

## 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

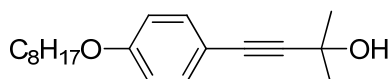
### 4.1.1 Síntese do 1-bromo-4-n-octiloxibenzeno (10) (Alquilado)<sup>15d</sup>



Em um balão bitubulado, 4-bromofenol (26 g, 150 mmol) e hidróxido de potássio (10 g, 178 mmol) foram adicionados a benzeno e DMF (1:1, 200 ml), e aquecidos a 50°C durante 15 min. Após, brometo de n-octila (31 ml, 178 mmol) foi adicionado lentamente à mistura, deixando sob refluxo durante 6h. O sólido branco formado foi filtrado sob celite e concentrado. O resíduo foi dissolvido em éter etílico, lavado com uma solução 0,1 M de hidróxido de sódio (2 x 100 ml), água (2 x 100 ml), e após seco com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. O solvente foi removido com evaporação, e o produto foi purificado utilizando destilação sob pressão reduzida. O composto obtido é um óleo viscoso amarelo claro.

**Fórmula Molecular:** C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>BrO. **MM:** 285,2 g/mol. **Rendimento:** 34.6 g, 81%. **p.e.:** 117°C (1 mmHg).<sup>15d</sup> **<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>/TMS, 300 MHz) δ (ppm) = 0,88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,28 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 1,72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,83 (t, J = 6,5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O); 6,71 (d, J = 8,9 Hz, 2H, Ar); 7,3 (d, J = 8,9 Hz, 2H, Ar). **<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>/TMS, 75,5 MHz) δ (ppm) = 14,03; 22,6; 25,9; 29,1; 29,2; 29,3; 31,7; 68,1; 112,4; 116,1; 132,0; 158,1.

### 4.1.2 Síntese do 4-(4-n-octiloxifenil)-2-metil-3-butin-2-ol (8) (Alcinol)<sup>15</sup>



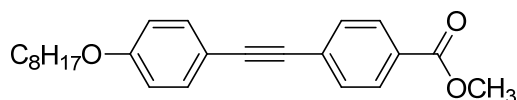
Utilizando-se um balão selado sob atmosfera de argônio e barra magnética, foi adicionado trietilamina (100 ml), 2-metil-3-butin-2-ol (7 ml, 70 mmol) e 1-bromo-4-octiloxibenzeno (9 g, 32 mmol), deixando sob aquecimento de 50°C e agitação durante 15 min. À solução, foi adicionado CuI (216 mg), PPh<sub>3</sub> (123 mg) e



[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (69 mg). A mistura foi aquecida a 90°C durante 48h. Após resfriamento, o bruto da reação foi filtrado sob celite, realizando lavagens com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml). O filtrado foi concentrado, e o óleo escuro resultante foi dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 ml) e lavado com água (3 x 80 ml), ácido clorídrico 5 M gelado (80 ml) e novamente com água (2 x 80 ml). A fase orgânica foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e posteriormente evaporada. O sólido restante foi purificado em cromatografia em coluna, utilizando-se gradiente de hexano/acetato de etila como eluente. Como resultado, foi obtido um sólido amarelo claro.

**Fórmula Molecular:** C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. **MM:** 288,4 g/mol. **Rendimento:** 3.8 g, 42%. **p.f.:** 60,2°C. <sup>15d</sup> **<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>/TMS, 300 MHz) δ (ppm) = 0,89 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,3 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 1,6 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,8 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 2,2 (s, 1H, OH); 3,9 (t, J = 6,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O); 6,8 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar); 7,3 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar). **<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>/TMS, 75,5 MHz) δ (ppm) = 14,0; 22,6; 25,9; 29,1; 29,2; 29,3; 31,5; 31,8; 65,7; 68,0; 82,1; 92,2; 114,4; 114,5; 133,0; 159,1.

#### 4.1.3 Síntese do 4,4-(octiloxifeniletinil)benzoato de metila (4) (Éster)<sup>15</sup>

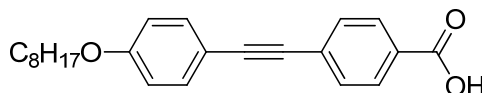


KOH (0,5 g, 9 mmol) e isopropanol (40 ml) foram adicionados a um balão bitubulado, deixando-se sob agitação durante 15 min. a 50°C. Após, uma solução de 4,4-octiloxifenil-2-metil-3-butin-2-ol (alcinol) (0,9 g, 3 mmol) e isopropanol (10 ml) foi adicionado ao balão reacional, deixando-se sob refluxo durante 2h. Em seguida, o solvente foi evaporado, dissolvendo-se o resíduo em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 ml) e lavando-se com água (3 x 30 ml). A fase orgânica foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e o solvente evaporado, obtendo-se um óleo amarelo com rendimentos quantitativos. Este óleo foi utilizado diretamente em um novo acoplamento de Sonogashira com o 4-bromobenzoato de metila. Após resfriamento, o bruto da reação foi filtrado sob celite, realizando lavagens com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml). O filtrado foi concentrado, e o óleo escuro resultante foi dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 ml) e lavado com água (3 x 80 ml), ácido clorídrico 5 M gelado (80 ml) e novamente com água (2 x 80 ml). A fase orgânica foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e posteriormente evaporada. O sólido restante foi

purificado em cromatografia em coluna, utilizando-se gradiente de hexano/acetato de etila como eluente. O sólido branco restante foi recristalizado com hexano.

**Fórmula Molecular:** C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>. **MM:** 364,5 g/mol. **Rendimento:** 1.79 g, 48%. **p.f.:** 112,6°C. **<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>/TMS, 300 MHz) δ (ppm) = 0,89 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,3 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 1,8 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O); 3,97 (t, J = 6,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O); 6,9 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar); 7,4 (d, J = 8,8 Hz d, 2H, Ar); 7,6 (d, J = 8,1 Hz, 2H, Ar); 8,0 (d, J = 8.1 Hz, 2H, Ar). **<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>/TMS, 75,5 MHz) δ (ppm) = 14,1; 22,7; 26,0; 29,1; 29,2; 29,3; 31,8; 52,2; 68,1; 87,4; 92,7; 114,4; 114,6; 128,5; 129,0; 129,5; 131,3; 133,2; 159,6; 166,6.

#### 4.1.4 Síntese do ácido 4,4-(octiloxifeniletinil)benzóico (2) (Ácido)<sup>65</sup>



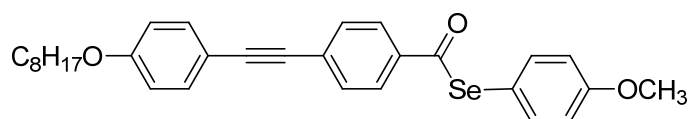
Em um balão bitubulado, 4,4-(octiloxifeniletinil) benzoato de metila (0,8 g, 2,3 mmol) foi dissolvido em THF (30 ml), deixando-se sob agitação até a solubilização. Após, foi adicionado KOH 1M (12 ml), ficando sob agitação e refluxo durante 24h. A solução resultante foi concentrada. O sólido restante foi dissolvido em água (60 ml), e a solução foi acidificada utilizando-se HCl conc. (pH=1). O sólido branco foi precipitado, lavado com água e seco sob bomba de vácuo. O produto foi obtido após a recristalização com EtOH (sólido branco).

**Fórmula Molecular:** C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>. **MM:** 350,5 g/mol. **Rendimento:** 0,6 g, 68%. **dc >** 250°C. **<sup>1</sup>H RMN** (DMSO-d<sub>6</sub>/TMS, 300 MHz) δ (ppm) = 0,89 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,3 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 1,7 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 2,5 (s, 1H, OH); 4,0 (t, J = 6,4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O); 7,0 (d, J = 8,6 Hz, 2H, Ar); 7,5 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar); 7,6 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar); 8,0 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar). **<sup>13</sup>C RMN** (DMSO-d<sub>6</sub>/TMS, 75,5 MHz) δ (ppm) = 13,6; 21,7; 25,2; 28,3; 28,3; 28,4; 30,9; 67,5; 87,1; 92,1; 113,4; 114,8; 126,9; 129,2; 130,9; 132,9; 159,2; 164,0; 166,4.

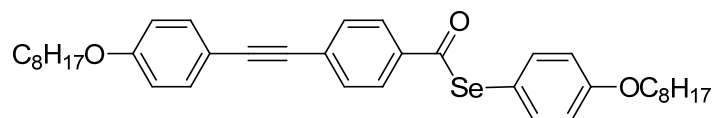
#### 4.1.5 Síntese dos selenoésteres 1a e 1b

Em um balão bitubulado sob atmosfera de argônio, foi adicionado  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro (30 ml) e disseleneto de arila (0,3 g, 0,8 mmol), agitando-se durante 15 min. até a completa solubilização. Em seguida, é adicionado lentamente tributilfosfina (0,15 ml, 0,8 mmol), deixando-se sob agitação durante 15 min. Após a descoloração da solução, inseriu-se lentamente uma solução de ácido 4,4-(octiloxifeniletinil)benzóico em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0,14 g, 0,4 mmol), deixando-se sob agitação à temperatura ambiente durante 24h. O bruto da reação foi solubilizado em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) e lavado com água (50 ml), solução de bicarbonato de sódio sat. (2 x 50 ml), e novamente com água (2 x 50 ml). A fase orgânica foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, evaporada, e o sólido restante foi purificado com cromatografia em coluna, utilizando-se gradiente de hexano/acetato de etila como eluente, em seguida recristalizando o produto em hexano.

#### 4-(octiloxifeniletinil)benzoselenoato de 4-metoxifenila (1a)



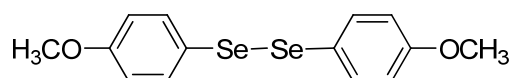
**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Se}$ . **MM:** 519,5 g/mol. **Rendimento:** 0,1 g, 60%. Cr 118,1°C N 218,8°C I. **IV** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2919, 2854, 2281, 1672, 1591, 1493, 1246, 1027, 885.  **$^1\text{H}$  RMN** ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0,89 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,3 (m, 10H,  $(\text{CH}_2)_5$ ); 1,8 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,85 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,98 (t,  $J = 6,6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 6,9 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar); 7,0 (d,  $J = 8,5$  Hz d, 2H, Ar); 7,48 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar); 7,50 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar); 7,6 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H, Ar); 7,9 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H, Ar).  **$^{13}\text{C}$  RMN** ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ , 75,5 MHz)  $\delta$  (ppm) = 14,8; 23,3; 26,7; 29,8; 29,9; 30,0; 32,5; 56,0; 68,8; 88,0; 94,3; 115,0; 115,3; 115,9; 116,7; 127,9; 130,2; 132,4; 134,0; 137,8; 138,5; 160,4; 161,2; 194,2. Anal. calcd. para  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Se}$ : C: 69,35%. H: 6,21%. Encontrado: C: 68,95%. H: 6,65%.

**4-(4-octiloxifeniletinil)benzoselenoato 4-Octiloxifenila (1b)**

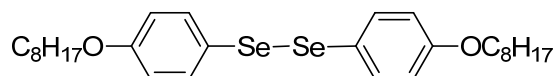
**Fórmula Molecular:**  $C_{37}H_{46}O_3Se$ . **MM:** 617,7 g/mol. **Rendimento:** 0,17 g, 36%. Cr 66,8°C SmI 121,7°C SmC 163,3°C N 202,5°C I. **IV** ( $cm^{-1}$ ): 2920, 2854, 2218, 1674, 1592, 1510, 1248, 885, 820.  **$^1H$  RMN** ( $CDCl_3/TMS$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0,81 (m, 6H, 2 x  $CH_3$ ); 1,4 (m, 20H, 2 x  $(CH_2)_5$ ); 1,7 (m, 4H, 2 x  $CH_2CH_2O$ ); 3,9 (m,  $J = 6,6$  Hz, 4H, 2 x  $CH_2O$ ); 6,80 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Ar); 6,85 (d,  $J = 8,8$  Hz d, 2H, Ar); 7,38 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Ar); 7,39 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Ar); 7,5 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar); 7,8 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar).  **$^{13}C$  RMN** ( $CDCl_3/TMS$ , 75,5 MHz)  $\delta$  (ppm) = 14,8; 23,4; 26,7 (2 C); 29,9 (2 C); 30,0 (2 C); 30,1; 32,5 (2 C); 68,7; 68,8; 88,1; 94,3; 115,0; 115,3; 116,3; 116,4; 127,9; 130,1; 132,4; 134,0; 137,8; 138,4; 160,4; 160,8; 194,2. Anal. calcd. para  $C_{37}H_{46}O_3Se$ : C: 71,94%. H: 7,51%. Encontrado: C: 72,54%. H: 7,90%.

**4.1.6 Síntese dos disselenetos**

Em um balão tritubular, equipado com condensador de refluxo, agitação magnética e funil de adição, adicionou-se magnésio elementar (1,1 g, 45,2 mmol), alguns cristais de iodo e THF anidro (50 ml). Em seguida, adicionou-se lentamente (2,2 g, 7,7 mmol - 17%) o brometo de arila em THF. Após o início da reação, (aproximadamente 10 minutos), introduziu-se lentamente o restante (10,7 g, 37,5 mmol) do brometo de arila em THF através do funil de adição, observando o refluxo do solvente. Após o consumo do magnésio, adicionou-se o selênio elementar (3,2 g, 41,1 mmol) em pequenas porções, por um período de 30 minutos, em seguida, deixou-se a reação sob agitação e refluxo durante uma hora. Posteriormente, o balão foi envolto em um banho de gelo, e adicionou-se lentamente uma solução saturada de cloreto de amônio até a neutralização. Deixou-se a mistura sob agitação ao ar para a oxidação do selenol ao disseleneto. A solução resultante foi filtrada, e extraída com diclorometano, lavando-se com água (3 x 100 ml). A fase orgânica foi seca com  $Na_2SO_4$  anidro, evaporada, e o sólido restante foi recristalizado em hexano.

**1,2-bis-(4-metoxifenil) disseleneto (3a)**

**Fórmula Molecular:** C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>. **MM:** 372 g/mol. **Rendimiento:** 9,82 g, 60%. **p.f.:** 57°C (lit.<sup>74</sup> 55-57°C).

**1,2-bis-(4-octiloxifenil) disseleneto (3b)**

**Fórmula Molecular:** C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>. **MM:** 568 g/mol. **Rendimiento:** 10,27 g, 40%. **p.f.:** 25°C. **<sup>1</sup>H RMN** (CDCl<sub>3</sub>/TMS, 300 MHz) δ (ppm) = 0,81 (t, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,28 (m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>); 1,70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,84 (t, J = 6,6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>O); 6,71 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar); 7,3 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar); 7,4 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar). **<sup>13</sup>C RMN** (CDCl<sub>3</sub>, APT, /TMS, 75,5 MHz) δ (ppm) = 14,8; 23,3; 26,7; 30,0; 32,5; 68,7; 116,0; 116,2; 122,5; 135,2; 136,1; 159,4.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi relatada a síntese prática e concisa de uma nova classe de cristais líquidos fotoluminescentes derivados de selenoésteres, através de uma rota sintética fácil, simples e flexível. A caracterização estrutural foi realizada utilizando espectroscopia de Ressonância Magnética de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia no Infravermelho, bem como análise elementar. As propriedades termotrópicas dos cristais líquidos sintetizados foram analisados através de DSC, MOLP e difração de raio-X. O selenoéster líquido-cristalino **1a** exibiu uma ampla e estável faixa de temperatura para a mesofase nemática. O selenoéster **1b**, além de exibir uma ampla faixa de temperatura como cristal líquido, apresentou um rico polimorfismo, demonstrando que os selenoésteres propostos são ótimos candidatos para o desenvolvimento de cristais líquidos com propriedades diferenciadas. Os resultados foram muito interessantes do ponto de vista da síntese, comportamento mesomórfico e fotofísico destes novos compostos, resultando na publicação deste estudo no periódico *Journal of Materials Chemistry*, em 2010.

Observou-se que o aumento da cadeia alquílica terminal dos selenoésteres gerou o aumento da estabilidade das mesofases esmétricas. Além disso, evidências sugerem a existência de uma mesofase Sml no composto **1b**. Visando compreender os efeitos das modificações estruturais moleculares nestes compostos, tem-se como perspectiva a síntese e análise de uma série de compostos análogos com modificações na extensão das cadeias alquílicas, bem como dos núcleos rígidos. As propriedades líquido-cristalinas e fotofísicas destes materiais serão comparadas e analisadas.

Além disso, os selenoésteres **1a** e **1b** apresentam boa estabilidade química, uma vez que possuem alta temperatura no ponto de clareamento. Desta forma, pretende-se estender as análises frente a estabilidade dos novos materiais utilizando análise termogravimétrica (TGA).

Especula-se que a incorporação do átomo de selênio na estrutura molecular do cristal líquido esteja influenciando no aumento da estabilidade das mesofases. Buscando analisar esta questão, estamos sintetizando análogos oxigenados

(ésteres) e sulfurados (tioésteres). Pretende-se, em breve, publicar um estudo abrangendo todos os compostos propostos, explorando os efeitos dos diferentes átomos de calcogênios, bem como das cadeias terminais alquílicas e dos grupos centrais aromáticos, nas propriedades térmicas, fotofísicas e de empacotamento das mesofases.

O comportamento fotofísico dos compostos **1a** e **1b** também foi investigado. Estes selenoésteres absorvem na região do UV e fluorescem na região do azul. Observou-se um aumento do deslocamento de Stokes com a polaridade do solvente, indicando uma maior polarização no estado excitado em relação ao estado fundamental.

Os resultados promissores observados até o momento nos motivaram a estender a incorporação de átomos de selênio a outras estruturas moleculares de cristais líquidos calamíticos, explorando novas potencialidades. Desta forma, iremos dar continuidade no doutoramento das pesquisas envolvendo a incorporação do átomo de selênio em materiais líquido-cristalinos, através da síntese de novos anéis selenofenos substituídos da posição 2,5. Estas moléculas fornecem uma estrutura calamítica, onde poderemos investigar qual o comportamento do anel heteroaromático, bem como os efeitos dos grupos alquílicos terminais, anéis aromáticos substituintes e da mudança do átomo calcogênio na estrutura do anel central. Além disso, estes materiais podem possuir comportamento ferroelétrico, o qual será investigado.

Posteriormente, pretendemos caracterizar os compostos sintetizados através de métodos espectroscópicos, bem como analisar o aspecto térmico, morfológico e ferroelétrico utilizando calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raio-X e microscopia óptica de luz polarizada (MOLP).

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gennes, P. G. *The Physics of Liquid Crystals*. Ed. Oxford University Press, Oxford, **1974**.
2. (a) Lehmann, O.; Zeitsch, F. *Phys. Chem.* **1889**. (b) Reinitzer, R. *Monatsh. Chem.* **1988**, 9, 421. (c) (a) Wang, X-J.; Zhou, Q-F. *Liquid Crystalline Polymers*. World Scientific Publishing, London: **2004**. (d) Friedel, G. *Annales de Physique.* **1922**, 18, 273.
3. Goodby, J.; Demus, D.; Gray, G. W.; Spiess, W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*. vol. 2A, Wiley-VCH, New York, **1998**.
4. Collings, P.J.; Patel, J.S. *Handbook of Liquid Crystal Research*. Ed. Oxford University press, New York, **1997**.
5. Collings, P.J; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals*. Ed. Taylor and Francis, **1997**.
6. Spells, D. J.; Lindsey, C.; Dalton, L. R.; Wu, S-T. *Liq. Cryst.* **2002**, 29, 12, 1529.
7. (a) Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, J.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1231 – 1234. (b) Cristiano, R.; Gallardo, H.; Vieira, A.; Ely, F. *Liq. Cryst.* **2006**, 33, 4, 381. (c) Cristiano, R.; Conte, G.; Gallardo, H.; Ely, F. *Synth. Commun.* **2006**, 36, 951. (d) Cristiano, R.; Gallardo, H.; Westphal, E.; Bechtold, I.; Bortoluzzi, A. J. *Tetrahedron.* **2007**, 63, 2851. (e) Yu, F. C.; Yu, L. J. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5410.
8. Collings, P. J.; Hird, M. *In: Introduction of Liquid Crystals. Chemistry and Physics*. CRC Press, **1997**.
9. Cooksy, A. L.; Xu, D. *J. Mol. Struct.* **2007**, 815, 119.
10. (a) Cook, K. S.; Piers, W.E.; Mcdonald, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5411. (b) Merlet, S.; Birau, M.; Wang, Z.Y. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2157.
11. Dyer, D.J.; Lee, V.Y.; Twieg, R.J. *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 271.



12. Seto, K.; Shimojitosho, H.; Imazaki, H.; Matsubara, H.; Takahashi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1020.
13. Hird, M.; Toyne, K. J.; Gray, G. W. *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 741.
14. Cross, G. J.; Seed, A. J.; Toyne, K. J. Goodby, J. W.; Hird, M.; Artal, M. C. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1555.
15. (a) Merlo, A. A.; Braun, J. E.; Vasconcelos, U.; Ely, F. Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 657. (b) Vasconcelos, U.; Dalmolin, E.; Merlo, A. A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1027. (c) Vasconcelos, U. B.; Merlo, A. A. *Synthesis.* **2006**, *7*, 1141. (d) Vasconcelos, U. B.; Vilela, G. D.; Schrader, A.; Borges, A. C. A.; Merlo, A. A. *Tetrahedron.* **2008**, *64*, 4619.
16. Yatabe, T.; Suzuki, Y. Kawanishi, Y. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4468.
17. Skelton, G. W.; Dong, D.; Tuffin, R. P.; Kelly, S. M. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 450.
18. (a) Spells, D. J.; Lindsey, C.; Dalton, L. R. *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1529. (b) Wang, K.; Jákli, A.; Li, H.; Yang, Y.; Wen, J. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1705. (c) Tang, G.; Wang, Y.; Wen, J. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1623. (d) Wang, K.; Yang, Y.; Wen, J. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1649. (e) Okano, K.; Shishido, A.; Ikeda, T.; Shiono, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *441*, 275. (f) Chen, B.; Sun, G.; Xu, S. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 421. (g) Sekine, C.; Iwakura, K.; Konya, N.; Minai, M.; Fujisawa, K. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1375. (h) Chen, B.; Sun, G.; Xu, S. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 767. (i) Sekine, C.; Konya, N.; Minai, M.; Fujisawa, K. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1495. (j) Eggers, L.; Bu, V. *Tetrahedron Asym.* **1999**, *10*, 4485. (k) Nguyen, H. T.; Twieg, R. J.; Nabor, M. F.; Isaert, N.; Destrade, C. *Ferroelectrics.* **1991**, *121*, 187. (l) Achard, M. F.; Hardouin, F.; Cha, S. W.; Jin, J. *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 755. (m) Iannacchione, G. S.; Garland, C. W. *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 69. (n) Ribeiro, A. C.; Nguyen, H. T.; Galeme, Y.; Guillon, D. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 27. (o) Hsu, S-F.; Lin, W-C.; Lai, Y-H.; Lin, S-Y. *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 939. (p) Ely, F.; Bortoluzzi, A. J.; Gallardo, H.; Merlo, A. A. *Braz. J. Phys.* **2002**, *32*, 548. (q) Urban, S.; Czub, J.; Dabrowski, R.; Kresse, H. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 119. (r) Liao, Y-M.; Janarthanan, N.; Hsu, C-S.; Gauza, S. Wu, S-T. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*,

1199. (s) Li, H.; Wen, J. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 1127. (t) Gauza, S.; Parish, A.; Wu, S-T.; Spadlo, A.; Dabrowski, R. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 483.
19. Young, D.D.; Scharrer, E.; Yoa, M.V. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *408*, 21.
20. Mayr, A.; Wang, S.; Cheung, K.; Hong, M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 287.
21. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence Spectroscopy*. New York: Plenum Press, **1999**.
22. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, **2002**.
23. Nguyen, T.; Moline, P.; Destruel, P. *Organic and Polymer-Based Light-emitting Diodes*. In: Nalwa, H. S. (ed.). *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. San Diego: Academic Press, **2001**, *10*, 1, 3-51.
24. (a) Subramanian, R.; Patterson, L. K.; Levanon, H. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 578. (b) David, C.; Baeyens-Volant, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *106*, 45. (c) Bubel, O. N.; Bezborodov, U. S.; Rachkevich, V. S. *Zh. Org. Khim.* **1982**, *18*, 1240. (d) Ikeda, T.; Kuhihara, S.; Tazuke, S. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6550. (e) Chudgar, N. K.; Parekh, M. K., Madhavrao, S. S.; Sharma, H. C. *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 807. (f) Gill, R. E.; Meetsma, A.; Hadziioannou, G. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 212. (g) Davey, A. P.; Howard, R. G.; Blau, W. J. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 417. (h) Strehmel, B.; Sarker, A. M.; Malpert, J. H.; Strehmel, V.; Seifert, H.; Neckers, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1226. (i) Kim, S.; Park, S. Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Sect. A.* **1999**, *337*, 405. (j) Bacher, A.; Bentley, P. G.; Bradley, D. D. C.; Douglas, L. K.; Glarvey, P. A.; Grell, M.; Whitehead, K. S.; Turner, M. L. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2985. (k) Attias, A.-J.; Cavalli, C.; Bloch, B.; Guillou, N.; Noel, C. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2057. (l) Attias, A.-J.; Hapiot, P.; Wintgens, V.; Valat, P. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 461. (m) Sumiyoshi, T.; Takahashi, I.; Tsuboi, Y.; Miyasaka, H.; Itaya, A.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Thin Solid Films.* **2000**, *370*, 285. (n) Oriol, L.; Piñol, M.; Serrano, J. L.; Martínez, C.; Alcalá, R.; Cases, R.; Sánchez, C. *Polymer.* **2001**, *42*, 2737. (o) Sentman, A. C.; Gin, D. L. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (18), 1398. (p) Sato, N.; Ishii, R.; Nakashima, S.; Yonetake, K.; Kido, J. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1211. (q) Schenning, A. P. H. J.; Kilbinger, A. F. M.; Biscarini, F.; Cavallini, M.; Cooper, H. J.; Derrick, P. J.; Feast, W.

J.; Lazzaroni, R.; Leclere, Ph.; McDonell, L. A.; Meijer, E. W.; Meskers, S. C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1269. (r) Millaruelo, M.; Oriol, L.; Piñol, M.; Sánchez, P. L.; Serrano, J. L. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2003**, 155, 29. (s) Haristoy, D.; Tsiourvas, D. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2079.

25. Serrano, J. L.; Giménez, R.; Piñol, M. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1377.

26. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. 2 ed. Pergamon Press: New York, **1998**.

27. Berzelius, J. J. *Afhandl. Fys. Kemi Mineralogi.* **1818**, 6, 42.

28. Klayman, D. L.; Gunther, W. H. *Organic Selenium compounds: Their chemistry and biology*. Ed. Wiley-Interscience: New York, **1973**.

29. (a) Back, T. G. *Organoselenium Chemistry – A practical approach*. Ed. Oxford University Press, New York, 1999; (b) Silveira, C. C.; Larghi, E. L. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 327. (c) Drabowicz, J.; Wirth, T. *Organoselenium Chemistry: modern developments in organic synthesis*. Ed. Springer-Verlag: Berlin, **2000**. (d) Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 131. (e) Krief, A. *Tetrahedron.* **1980**, 36, 2531.

30. Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255.

31. (a) Wirth, T. in *Topics in Current Chemistry 208*. Springer-Verlag, Heidelberg, **2000**. (b) Krief, A. in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. ed. by E. V. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon Press, New York, **1995**, Vol. 11. Chapter 13. (c) Paulmier, C. *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*. in *Organic Chemistry Series 4*, ed. by J. E. Baldwin, Pergamon Press, Oxford, **1986**.

32. (a) Nicolaou, K. C.; Petasi, N. A. *Selenium in Natural Products Synthesis*. CIS: Philadelphia, PA, **1984**. (b) Patai, S.; Rappoport, Z. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*. Vol. 1. Wiley: New York, **1986**. (c) Liotta, D. *Organoselenium Chemistry*. Wiley: New York, **1987**. (d) Krief, A.; Hevesi, L. *Organoselenium Chemistry I*. Springer: Berlin, **1988**. (e) Reich, H. J. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 22. (f) Liotta, D. *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 28. (g) Mugesh, G.; Singh, H. B. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 226.

33. (a) Wirth, T. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7849. (b) Santi, C.; Wirth T. *Tetrahedron: Asymmetry.* **1999**, 10, 1019. (c) Braga, A. L.; Paixão, M. W.; Lüdtke, D. S.; Silveira, C. C.; Rodrigues, O. E. D. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2635. (d) Braga, A. L.; Silva, S. J. N.; Lüdtke, D. S.; Drekenner, R. L.; Silveira, C. C.; Rocha, J. B. T.; Wessjohann, L. A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7329. (e) Hou, X. -L.; Wu, X. -W.; Daí, L. -X.; Cao, B. -X.; Sun, J. *Chem. Commun.* **2000**, 1195. (f) Hiroi, K.; Suzuke, Y.; Abe, L. *Tetrahedron: Asymmetry.* **1999**, 10, 1173.
34. (b) Wirth, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3740-3749.
35. Reich, H. J.; Renga, J. H.; Reich, I. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5434.
36. (a) Rheinboldt, H. *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl).* **1955**, 9, 949. (b) Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2697.
37. Klayman, D. L.; Griffin, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 197.
38. (a) Huguet, J. L. *Adv. Chem. Ser.* **1967**, 345. (b) Sharpless, K. B.; Young, M. W.; Lauer, R. F. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 22, 1979. (c) Reich, H. J. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2570. (d) Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7154. (e) Sevrin, M.; Vanende, D.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 30, 2643. (f) Sevrin, M.; Dumont, W.; Hevesi, L. D.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 30, 2647. (g) Seebach, D.; Peleties, N. *Chem. Ber.* **1972**, 105, 511. (h) Seebach, D.; Beck, A. K. *Angew. Chem. Int. Engl.* **1974**, 13, 806. (i) Reich, H. J.; Shah, S. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3250. (j) Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 662.
39. (a) Boger, D. L.; Mathvinink, R. J. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1429. (b) Hiirio, T.; Morita, Y.; Inoue, T.; Kambe, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 455. (c) Quirante, J.; Vila, X.; Escolano, C.; Bonjoch, J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2323. (d) Allin, S. M.; Barton, W. R. S.; Bowman, W. R.; McInally, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7887. (e) Evans, D. A.; Managan, T.; Rheigold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11009. (f) Bennasar, M. -L.; Roca, T.; Griera, R.; Bosch, J. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7546.
40. (a) Sviridov, A. F.; Ermolenko, M. S.; Yashunsky, D. V.; Kochetkoc, N. K. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4355. (b) Kozikowski, A. P.; Ames, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 860. (c) Mukaiyama, T. *Challenges in Synthetic Organic Chemistry.*

Clarendon Press: Oxford, **1990**. (d) Kozikowski, A. P.; Ames, A. *Tetrahedron*. **1985**, *41*, 4835. (e) Noyori, R.; Sato, T.; Hayakawa, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2561. (f) Crich, D.; Fortl, S. M. *Tetrahedron Letters*. **1987**, *28*, 2895. (g) Crich, D. e col. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2585. (h) Crich, D. e col. *Heterocycles*. **1989**, *28*, 67. (i) Bacchi, M. D.; Denenmark, D. *Heterocycles*. **1989**, *28*, 583. (j) Boger, D. L.; Mathvink, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4003. (k) Boger, D. L. e col. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1779. (l) Boger, D. L. e col. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1429.

41. (a) Piette, J. L.; Renson, M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1970**, *79*, 383. (b) Viana, L. H.; Dabdoub, M. J. *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 1619. (c) Beelitz, K.; Praefcke, K.; Gronowitz, S. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 167. (d) Bergmann, J.; Engman, L. *Synthesis*. **1980**, 569.

42. (a) Ranu, B. C.; Mandal, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5793. (b) Ranu, B. C.; Mandal, T.; Samanta, S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1439. (c) Marin, G.; Braga, A. L.; Rosa, A. S.; Galetto, F. Z.; Burrow, R. A.; Gallardo, H.; Paixão, M. W. *Tetrahedron*. **2009**, *65*, 4614.

43. Movassagh, B.; Mirshojaei, F. *Monatshefte fur Chemie*. **2003**, *134*, 831.

44. (a) Renson, M.; Draguet, C. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1962**, *71*, 260. (b) Silveira, C. C.; Larghi, E. L.; Braga, A. L. *Organometallics*. **1999**, *18*, 5183. (c) Zhang, Y.; Yu, Y.; Lin, R. *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 189. (d) Wang, L. *Synth. Commun.* **1999**, *18*, 3107. (e) Zhang, Y. M.; Liu, Y. K. *Synth. Commun.* **1999**, *22*, 4043. (f) Braga, A. L.; Schneider, P. H.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7195. (g) Munbunjong, W.; Lee, E. H.; Ngermaneerat, P.; Kim, S. J.; Sing, G.; Chavarisi, W.; Jang, D. O. *Tetrahedron*. **2009**, *65*, 2467.

45. (a) Sonoda, N.; Inoue, T.; Takeda, T.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Ryu, I. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5824. (b) Tingoli, M.; Temperini, A.; Testaferri, L.; Tieco, M. *Synlett*. **1995**, 1129.

46. (a) Grieco, P. A.; Yokoyama, Y.; Williams, E. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1283. (b) Batty, D.; Crich, D. *Synthesis*. **1990**, *4*, 273. (c) Singh, U.; Ghosh, S. K.; Chadha, M. S.; Mamdapur, V. R. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 255. (d) Haynes, R. K.; Indorato, C. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1183.

47. (a) Grochowski, E.; Hilton, B. D.; Kupper, R. J.; Michejda, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6876. (b) von Itzstein, M.; Jenkis, I. D. *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 557.
48. Endo, T.; Ikenaga, S.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 2632.
49. (a) Masamune, S.; Hayase, Y.; Schilling, W.; Chan, W. K.; Bates, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5756. (b) Grieco, P. A.; Clark, D. S.; Withers, G. P. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2945. (c) Grieco, P. A.; Jaw, J. Y.; Claremon, D. A.; Nicolau, K. C. *J. Org. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* **1976**, *46*, 1215. (d) Gais, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 244. (e) Masamune, S.; Hayase, Y.; Schilling, W.; Chan, W. K.; Bates, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6756. (f) Smith, M. B. *Organic Synthesis*. Ed. McGraw-Hill: Singapore, **1994**.
50. Braga, A. L.; Martins, T. L. C.; Silveira, C. C.; Rodrigues, O. E. D. *Tetrahedron.* **2001**, *57*, 3297.
51. Hevesi, L.; Wautier, H; Desauvage, S. *J. Am. Chem. Soc., Chemm. Commun.* **1981**, 738.
52. Fujiwara, S-I.; Asai, A.; Shin-ike, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1724-1726.
53. Lam, J.; Breteler, H.; Amson, T.; Hansen, L. *in Chemistry and Biology of Naturally-occurring Acetilenes and related Compounds*. ed. Elsevier: Amsterdam, **1988**.
54. (a) Santos, D. B.; Barbosa, N. V. B.; Schiar, V. P. P.; Ribeiro, M. C. P.; Schwab, R. S.; Meinerz, D. F.; Allebrandt, J.; Rocha, J. B. T.; Nogueira, C. W.; Aschner, M. *Mut. Res.* **2009**, *676*, 21. (b) Karvekar, M. D.; Narajji, C.; Das, A. K. *In. J. Pharm. Science.* **2007**, 346.
55. Panda, A. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *254*, 1056.
56. (a) Nakayama, J.; Konishi, T. *Heterocycles.* *27*, 1731. (b) Kuroda, M.; Nakayama, J.; Hoshino, M.; Furusho, N.; Kawata, T.; Ohba, S. *Tetrahedron.* **1993**, *49*, 3735.

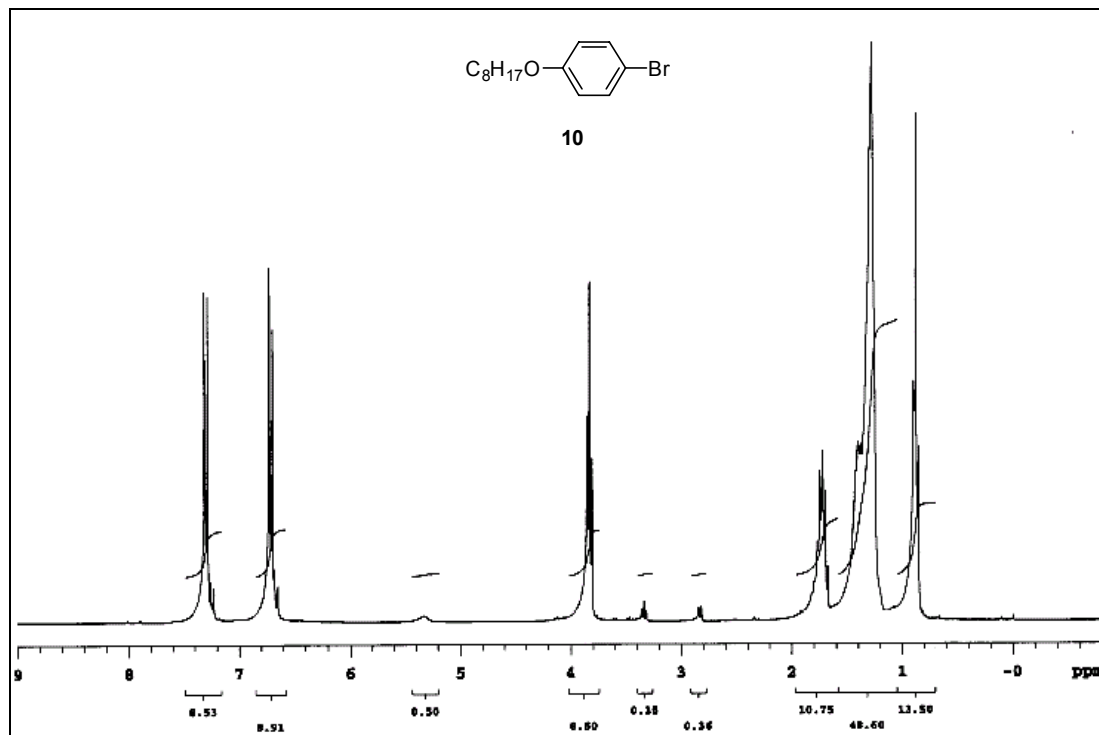
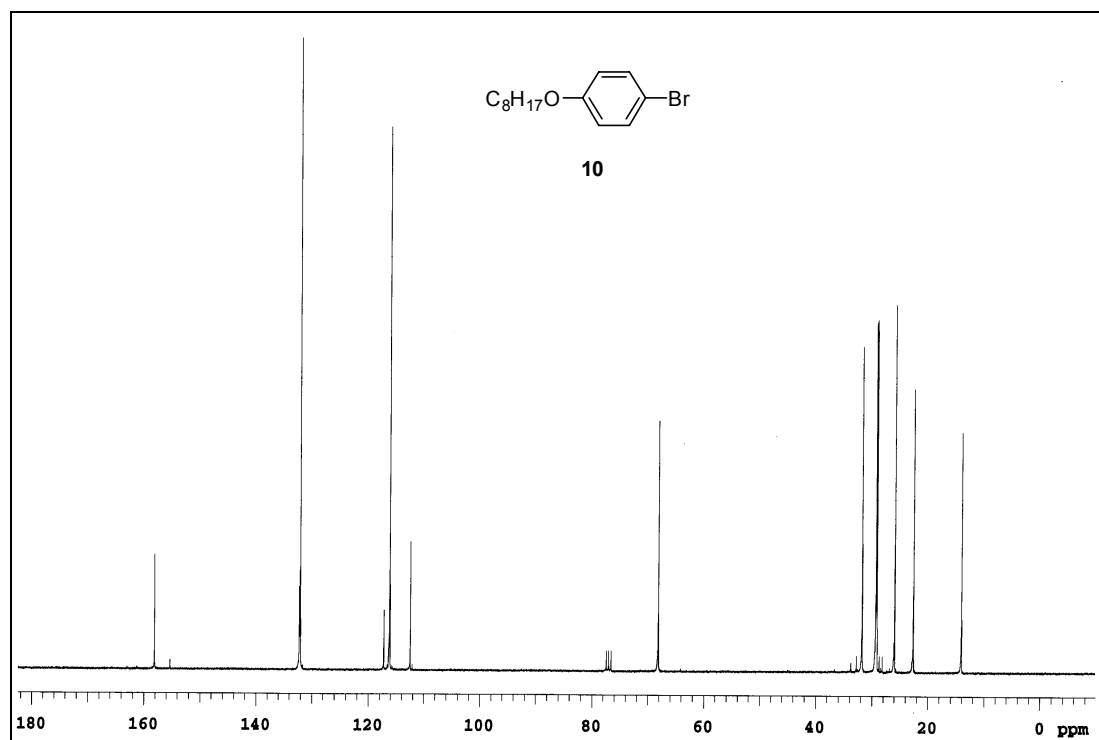
57. (a) Shimizu, Y.; Oikawa, K.; Nakayama, K-I.; Guillon, D. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4223. (b) Kong, H.; Chung, D, S.; Kang, I-N.; Park, J-H.; Park, M-J.; Jung, I. H.; Park, C. E.; Shim, H-K. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3490.
58. (a) Ohulchanskyy, T. Y.; Donnelly, D. J.; Detty, M. R.; Prasad, P. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 8668. (b) Detty, M. R.; Merkel, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3845. (c) Lepeltier, M.; Hiltz, J.; Lockwood, T.; Belanger-Gariepy, F.; Perepichka, D. F. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5167.
59. Heppke, G.; Martens, J.; Praefcke, K.; Simon, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 318.
60. Dewar, M. J. S.; Riddle, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6658.
61. (a) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922. (b) Glaser, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422.
62. (a) Brandsma, L. *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: Methods and Techniques*. Ed. Elsevier: Oxford, **2004**; p 293. (b) Sonogashira, K. *In Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*. Diederich, F., de Meijera, A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**; Vol. 1, p 319. (c) Tykwinski, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1566. (d) Negishi, E.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979. (e) Sonogashira, K. *In Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*. Negishi, E., de Meijere, A., Eds.; Wiley- Interscience: New York, 2002; p 493. (f) Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46. (g) Rossi, R.; Carpita, A.; Bellina, F. *Org. Prep. Proced. Int.* **1995**, *27*, 127. (h) Sonogashira, K. *In Comprehensive Organic Synthesis*. Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon: Oxford, **1991**; Vol. 3, p 521.
63. Takahashi, S.; Kuroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Synthesis.* **1980**, 627.
64. Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176.
65. Suzuki, M.; Sato, A.; Kurose, H.; Hanabusa, K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2741.
66. Nishiyama, I.; Yamamoto, J.; Goodby, J. W.; Yokoyama, H. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2429.

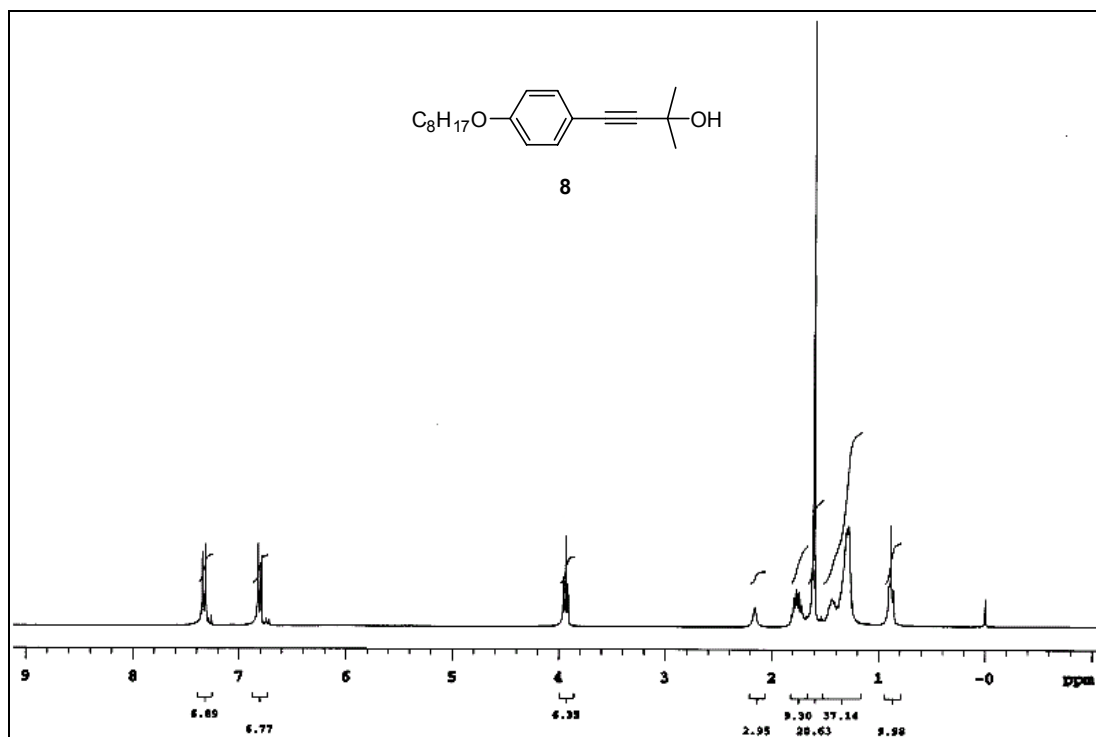
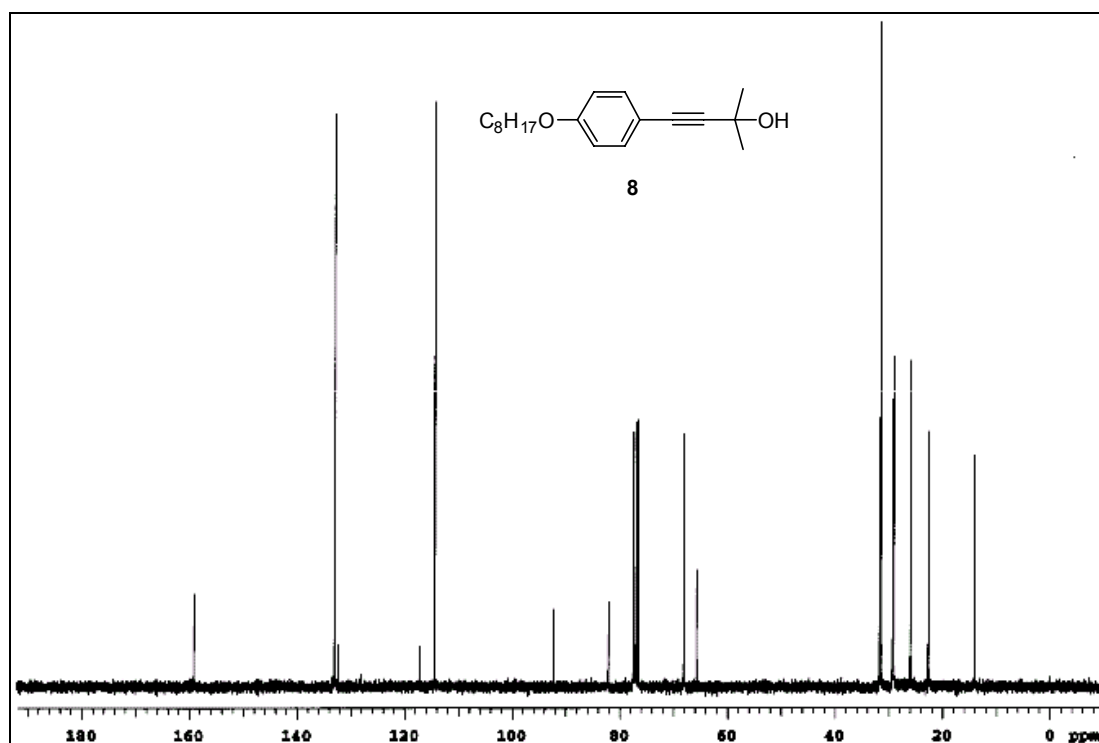
67. Weissflog, W.; Dunemann, U.; Findeisen-Tandel, S.; Tamba, M. G.; Kresse, H.; Pelzl, G.; Diele, S.; Baumeister, U.; Eremin, A.; Stern, S.; Stannarius, R. *Soft Matter*. **2009**, *5*, 1840.
68. (a) Viner, J. M.; Huang, C. C. *Phys. Rev. A*. **1983**, *27*, 2763. (b) Raoa, N. V. S.; Choudhurya, T. D.; Paula, M. K.; Francis, T. *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 409.
69. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, T.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
70. (a) Parra, M. L.; Hidalgo, P. I.; Soto-Bustamante, E. A.; Barbera, J.; Elgueta, E. Y.; Trujillo-Rojo, V. H. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 1251. (b) Gallardo, H.; Bryk, F. R.; Vieira, A. A.; Frizon, T. E.; Conte, G.; Souza, B. S.; Eccher, J.; Bechtold, I. H. *Liq. Cryst.* In press. (c) Cristiano, R.; Gallardo, H.; Bortoluzzi, A. J.; Bechtold, I. H.; Campos, C. E. M.; Longo, R. L. *Chem. Commun.* **2008**, 5134.
71. Wahadoszamen, M.; Hamada, T.; Iimori, T.; Nakabayashi, T.; Ohta, N. *J. Phys. Chem. A*. **2007**, *111*, 9544.
72. Nikolai, V. T. *Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations.*, 1<sup>a</sup> ed. Elsevier Science (June 20, **2006**), p115.

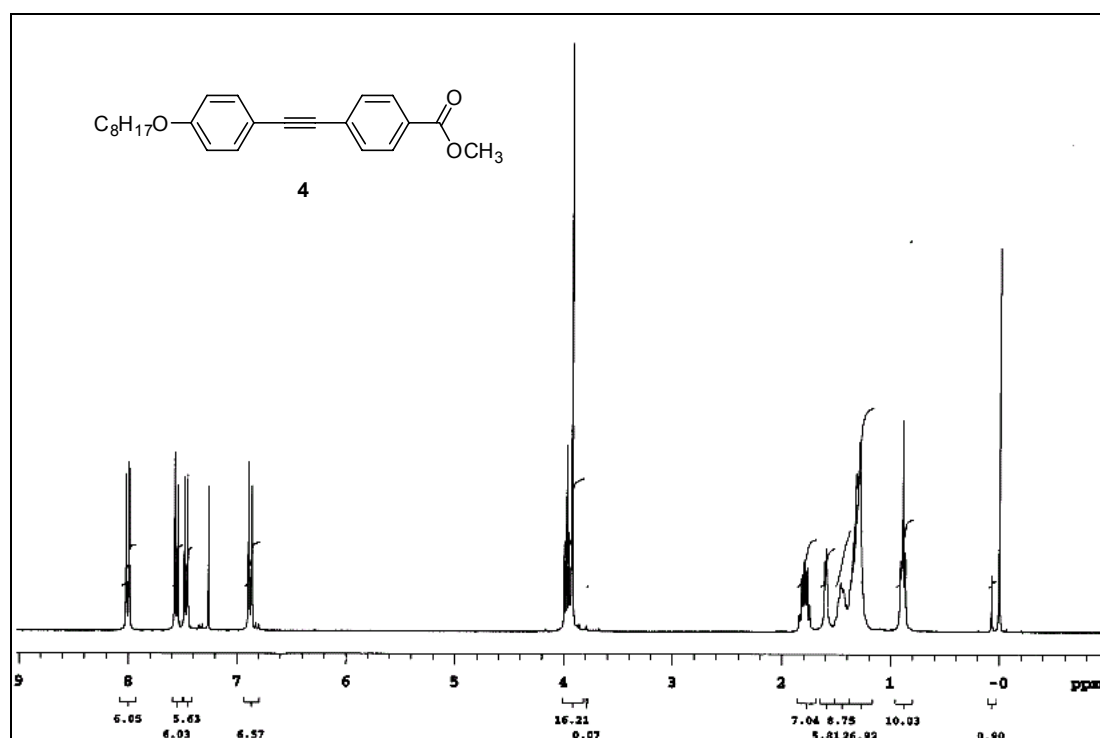


73. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. **2001**, Wiley-VCH Verlag GmbH, p-54.
74. Detty, M. R.; Murray, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 883.
75. Perrin, D. D. Armarego, W. F. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3<sup>a</sup> ed. Pergamon Press: New York, **1988**.

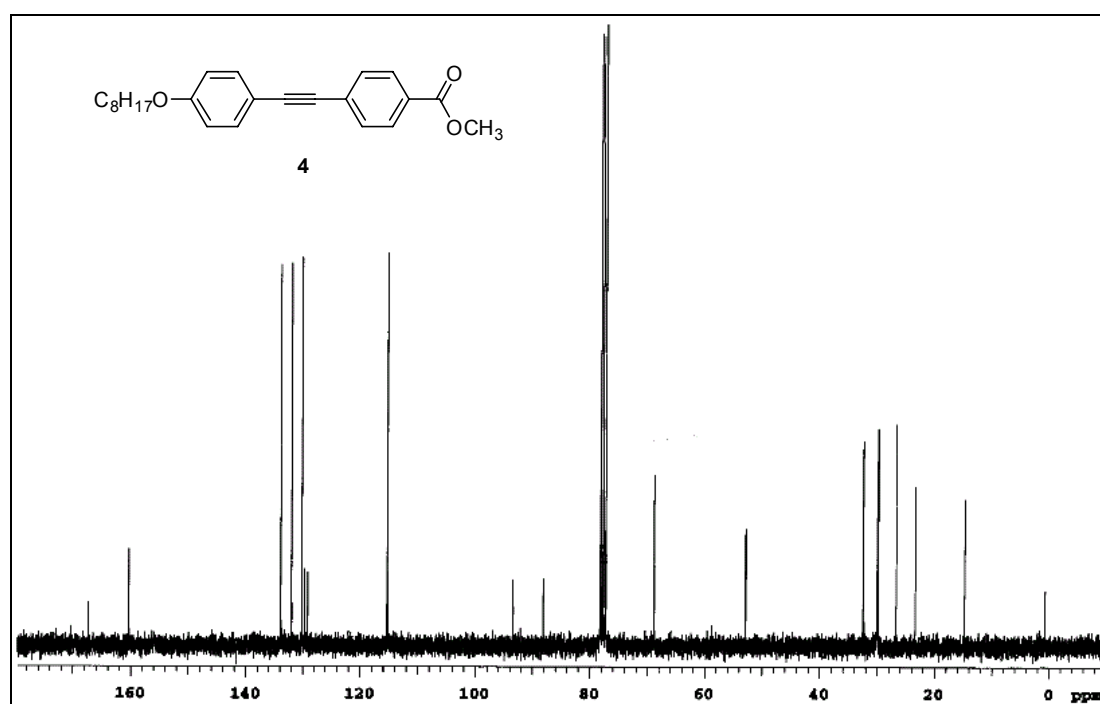
## 8 ANEXOS

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **10** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **10** (CDCl<sub>3</sub>, 75,5 MHz).

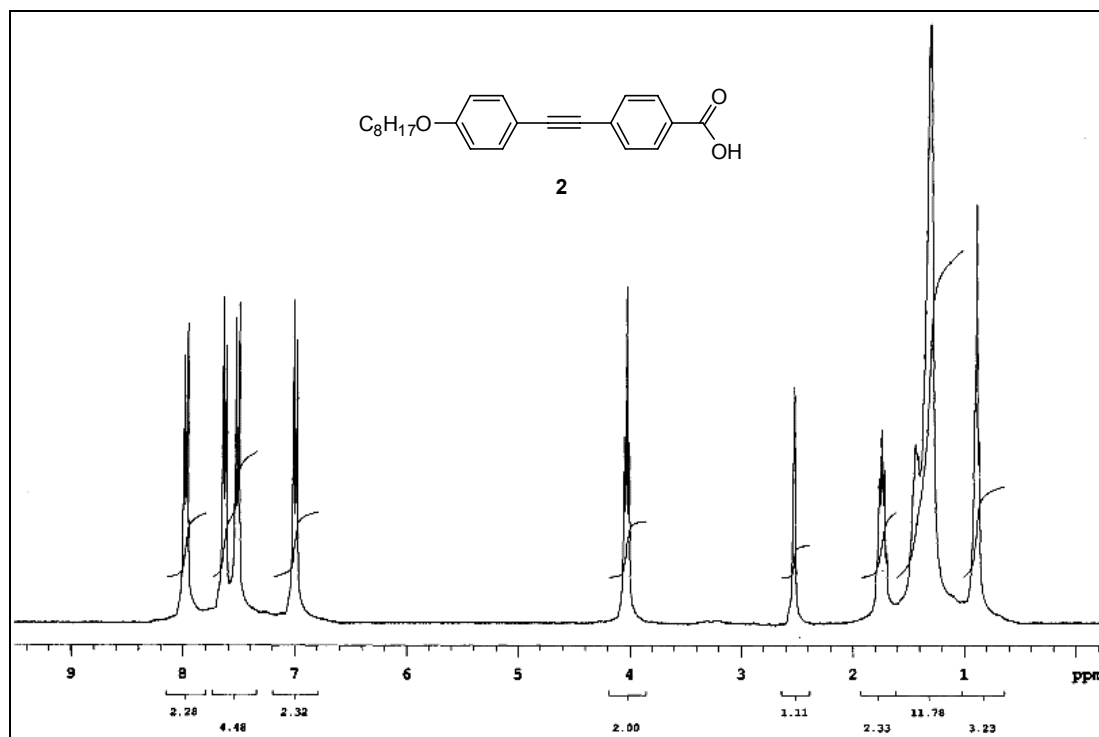
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do alcinol **8** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do alcinol **8** ( $\text{CDCl}_3$ , 75,5 MHz).



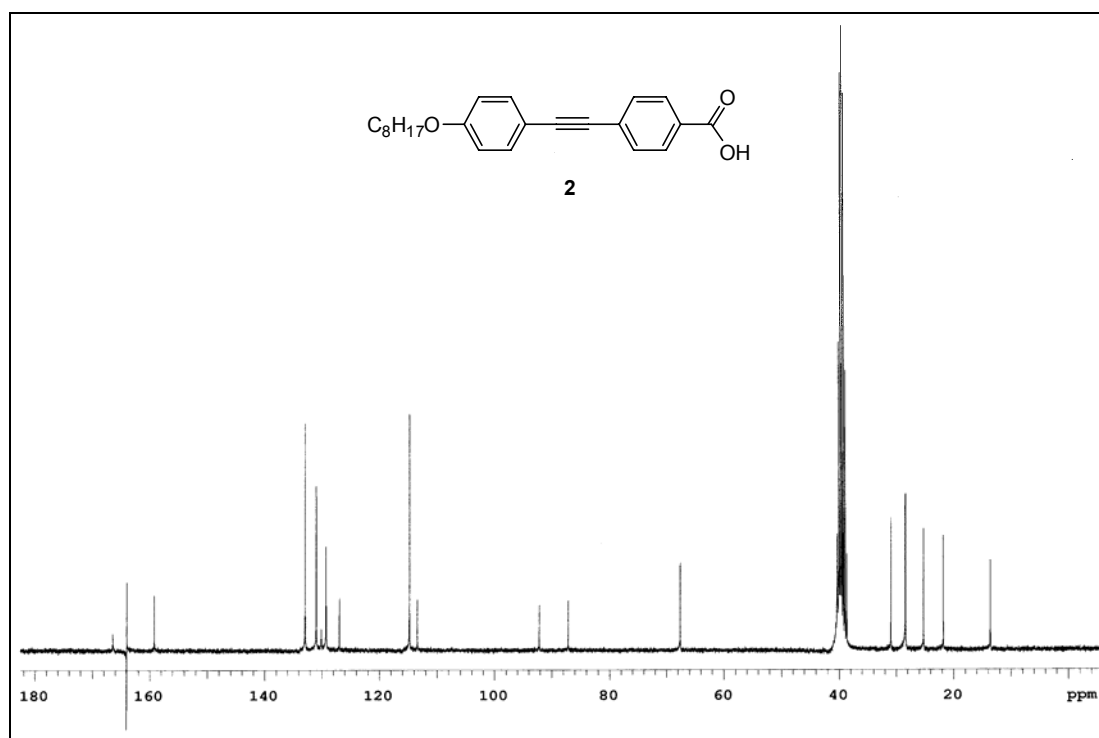
Espectro de RMN <sup>1</sup>H do intermediário éster metílico 4 (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).



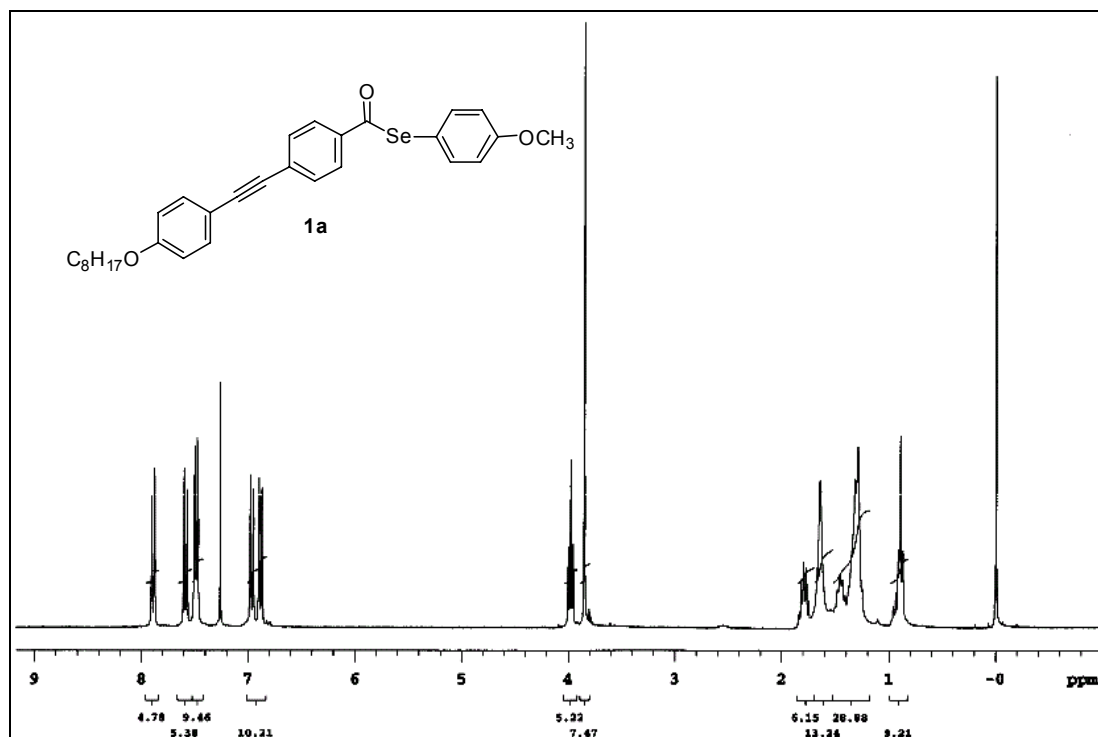
Espectro de RMN <sup>13</sup>C do éster metílico 4 (CDCl<sub>3</sub>, 75,5 MHz).



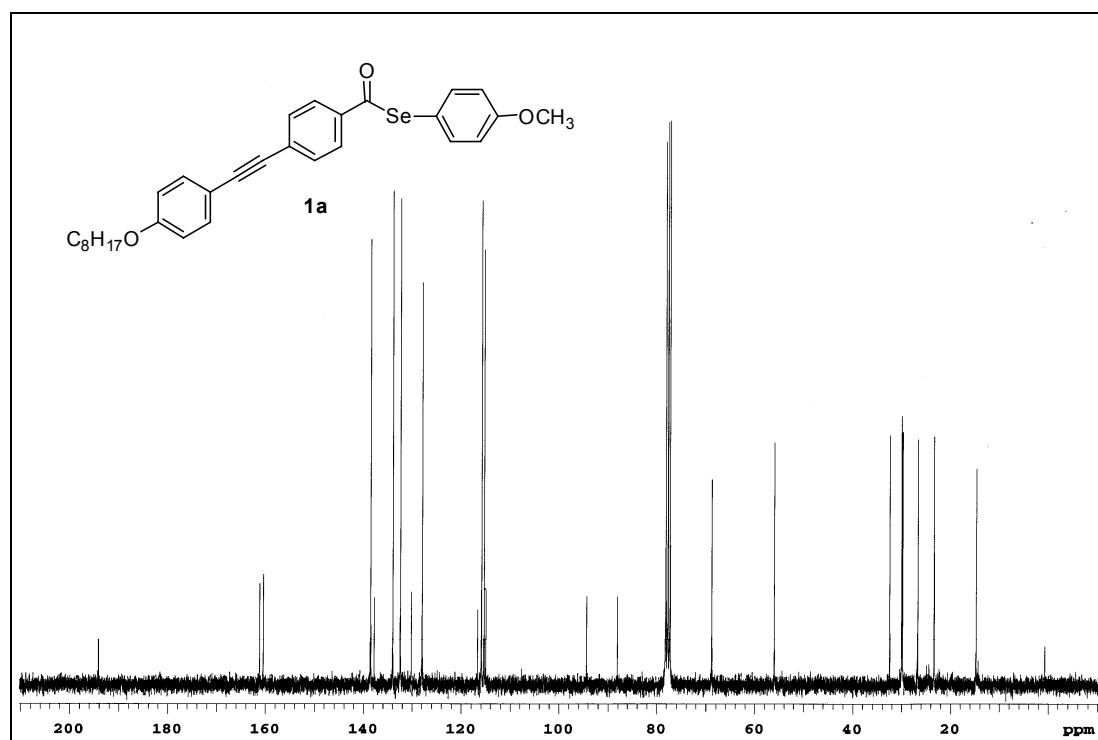
Espectro de RMN  $^1H$  do ácido carboxílico **2** (DMSO- $d_6$ , 300 MHz).



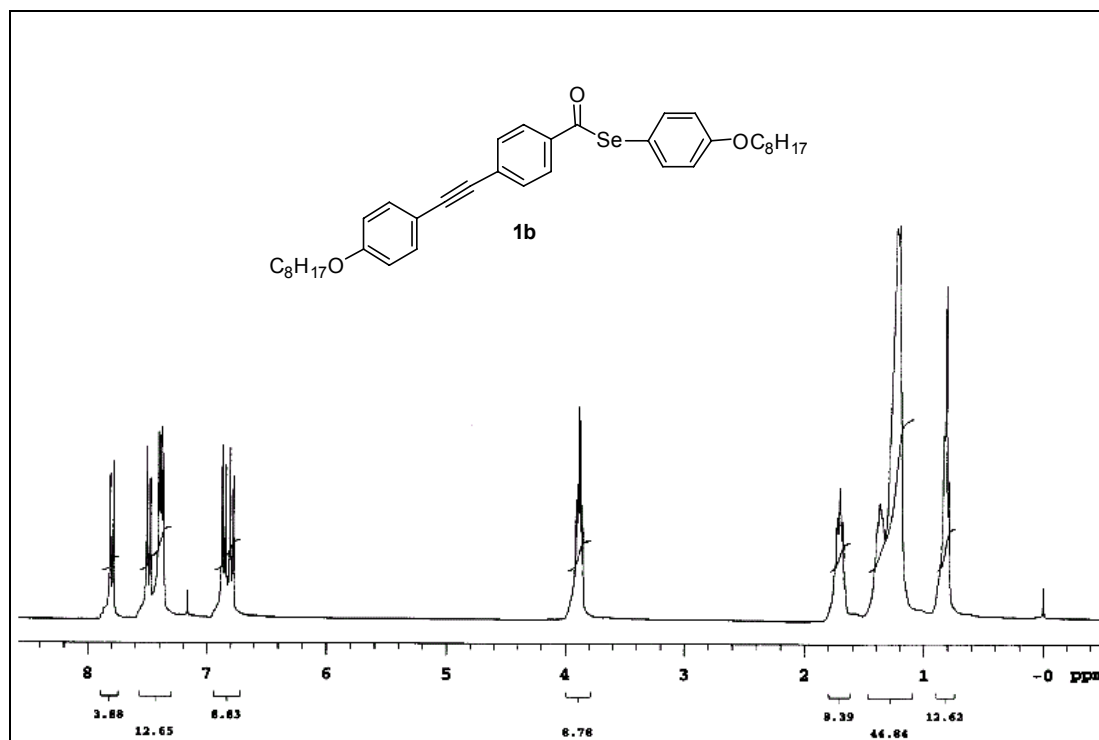
Espectro de RMN  $^{13}C$  do ácido carboxílico **2** (DMSO- $d_6$ , 75,5 MHz).



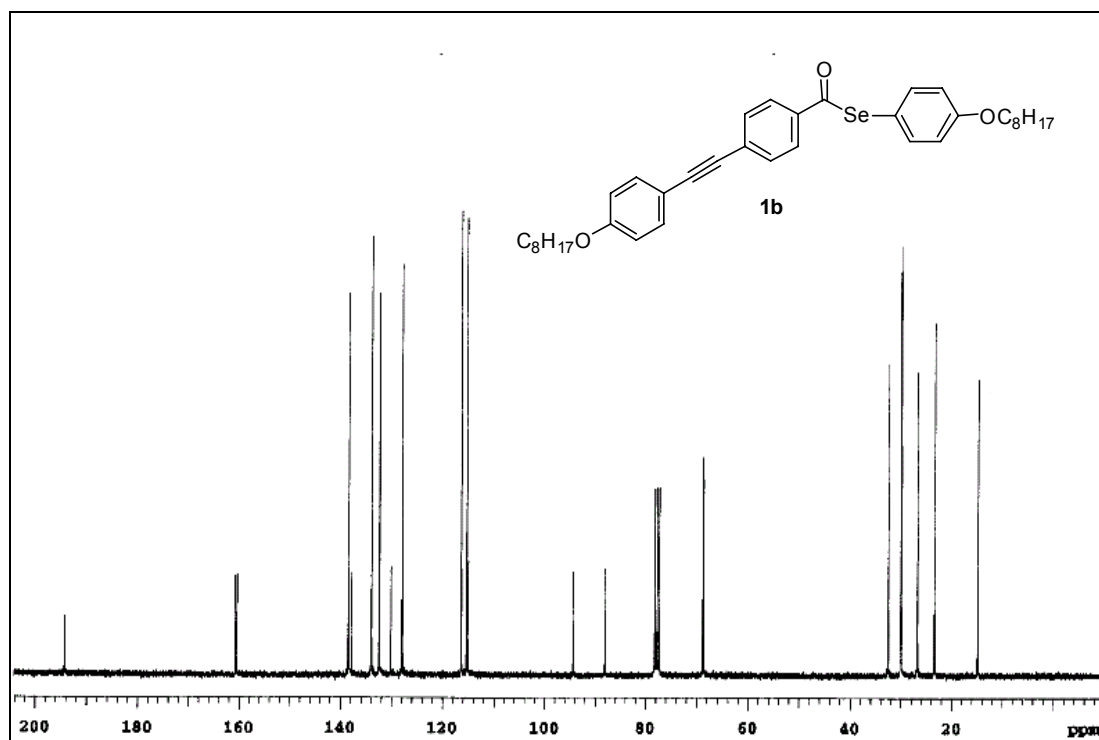
Espectro de RMN <sup>1</sup>H do selenoéster **1a** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).



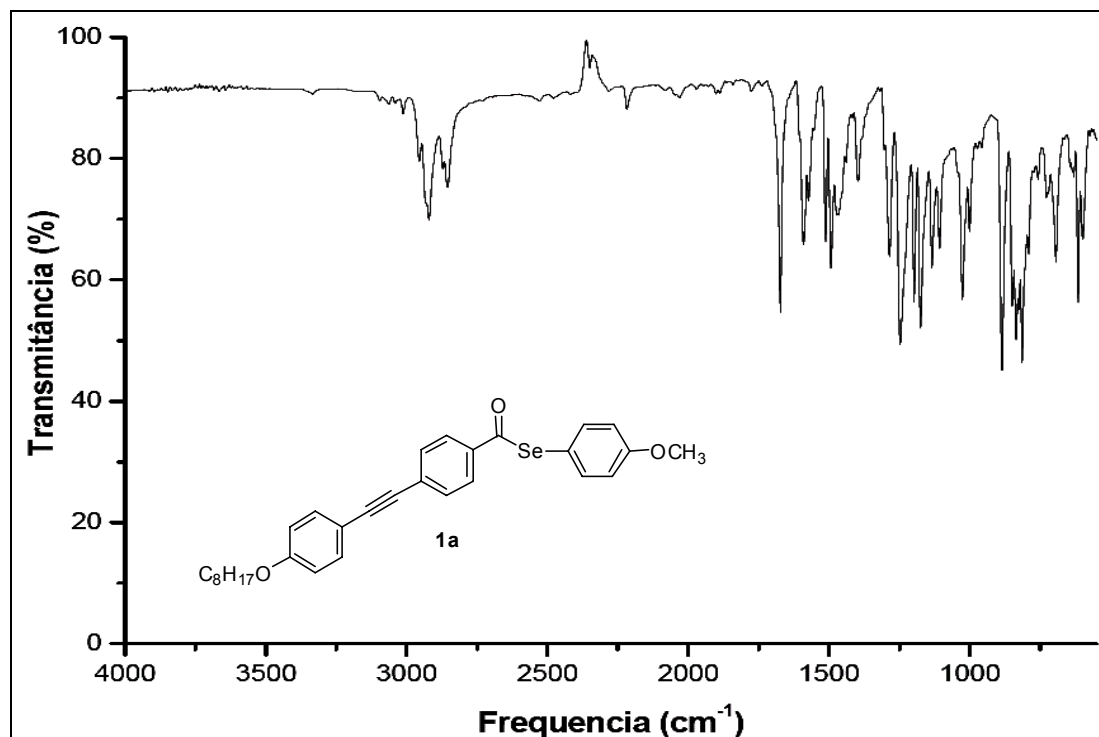
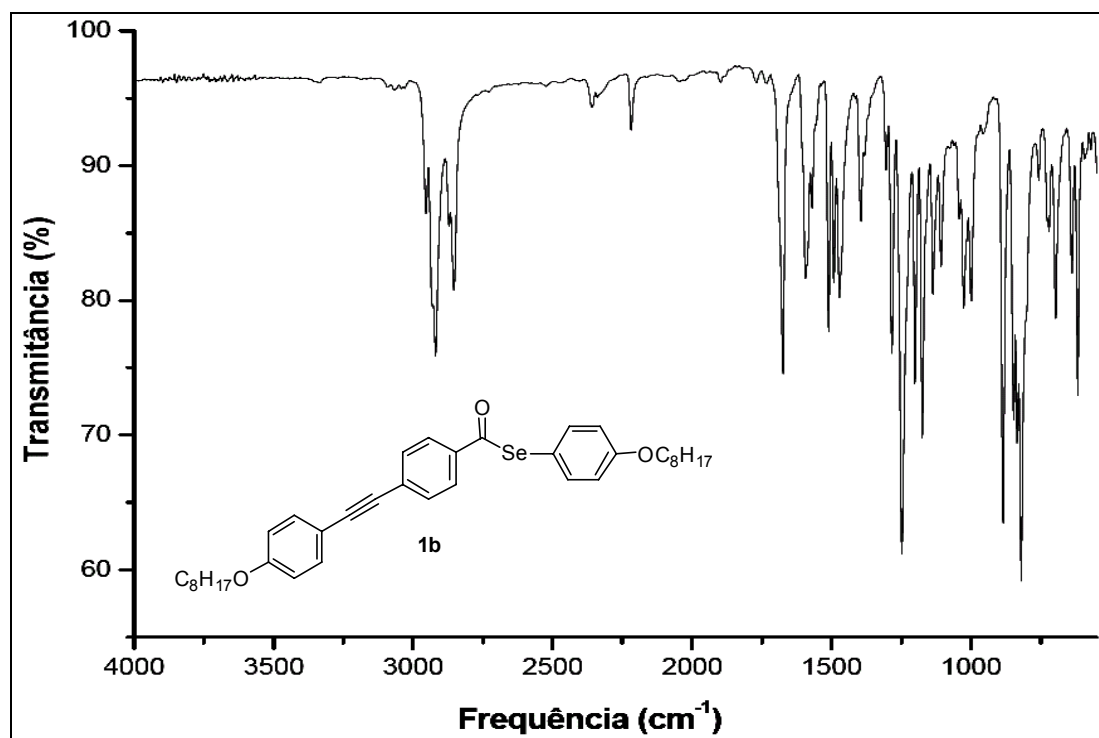
Espectro de RMN <sup>13</sup>C do selenoéster **1a** (CDCl<sub>3</sub>, 75,5 MHz).



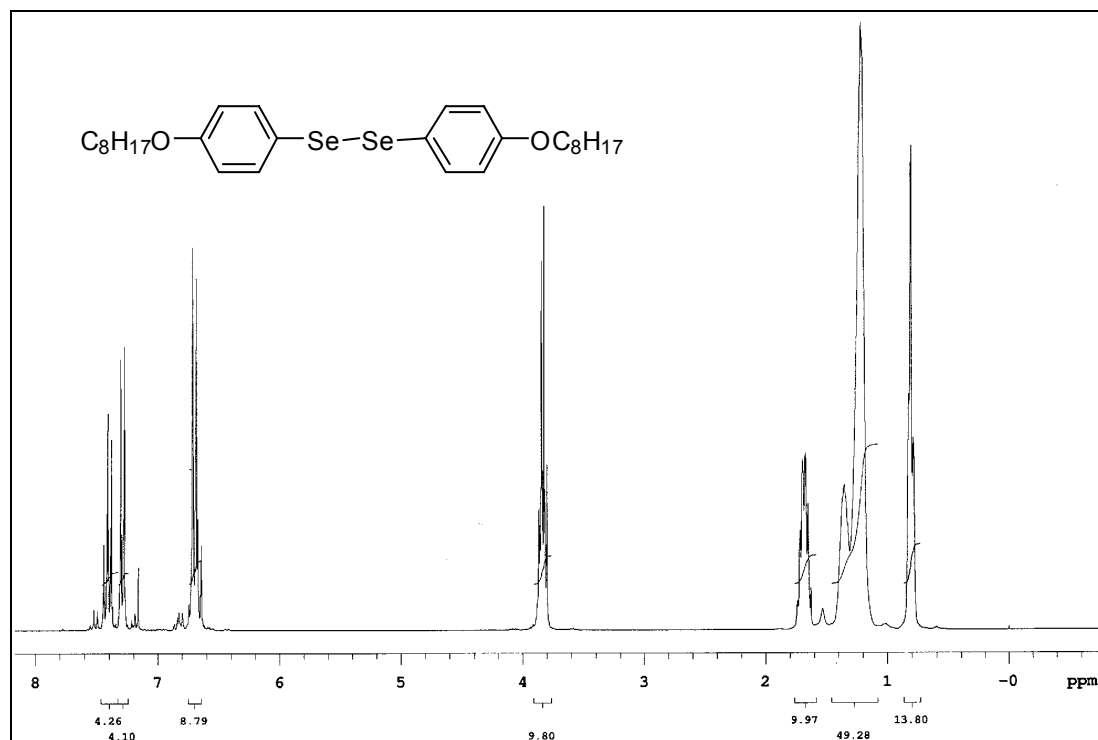
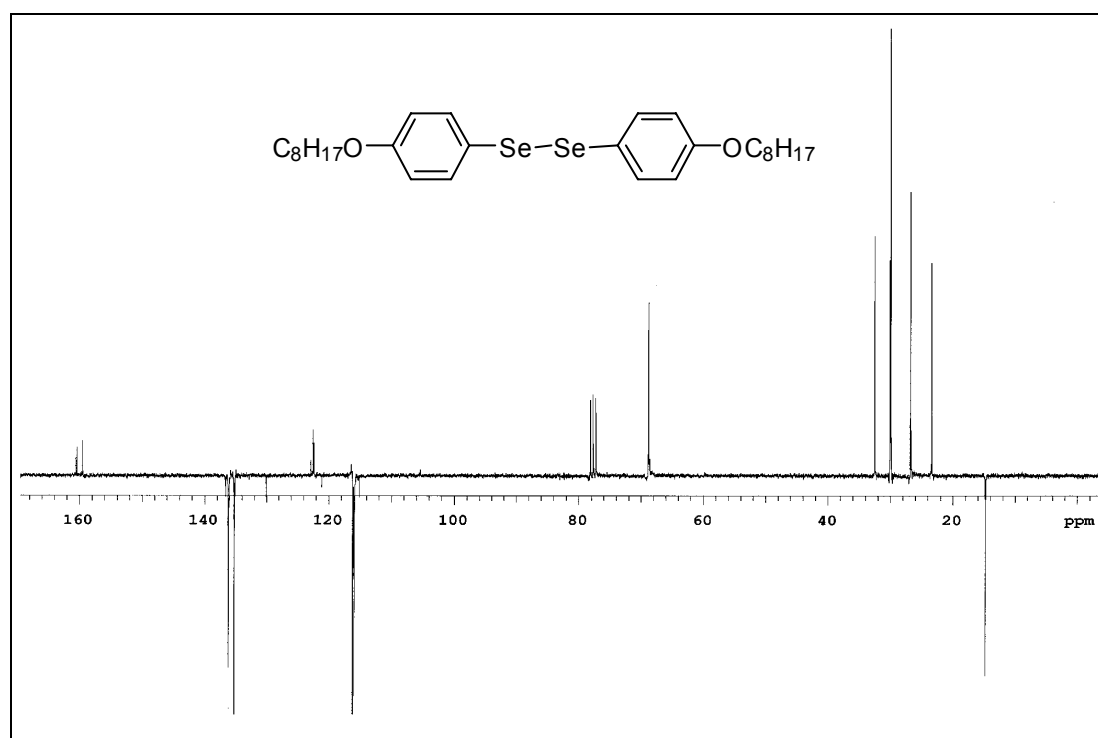
Espectro de RMN <sup>1</sup>H do selenoéster **1b** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).

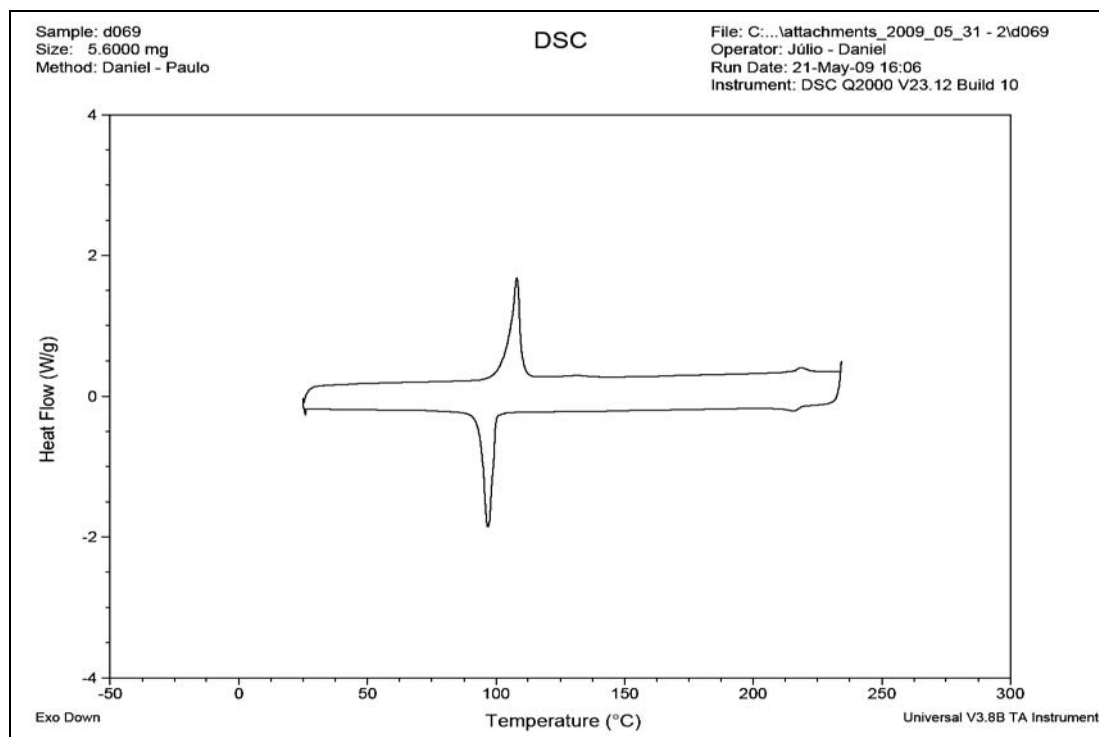


Espectro de RMN <sup>13</sup>C do selenoéster **1b** (CDCl<sub>3</sub>, 75,5 MHz).

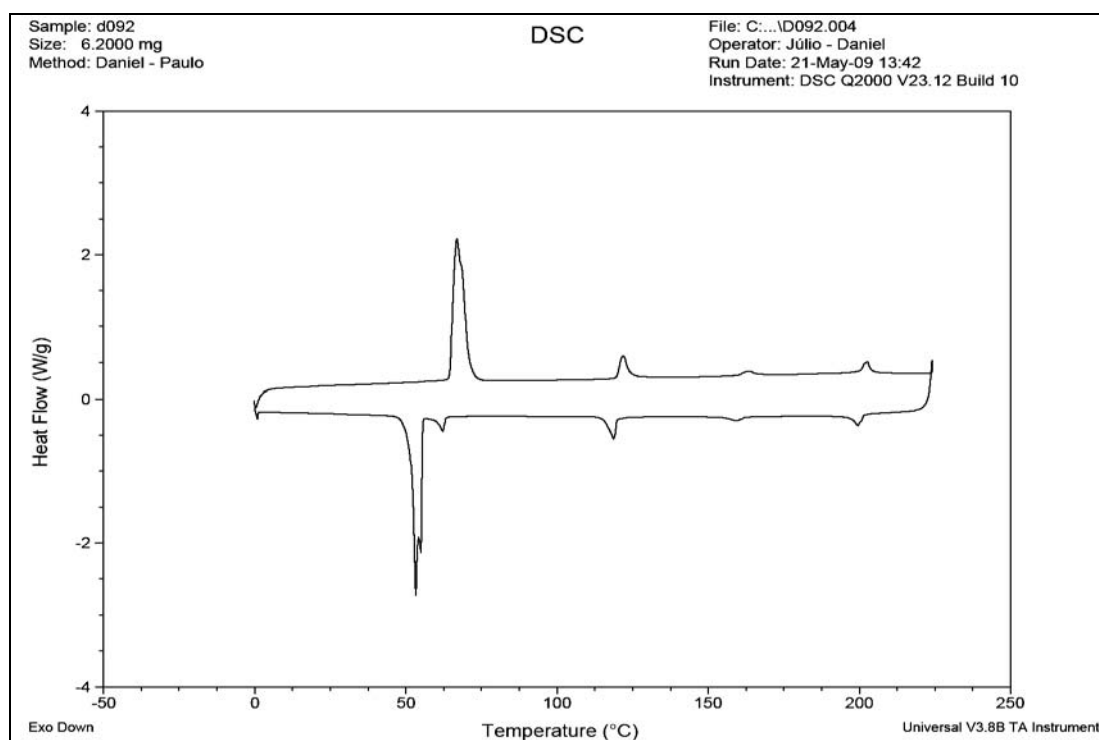
Espectro no IV do selenoéster **1a**.Espectro no IV do selenoéster **1b**.



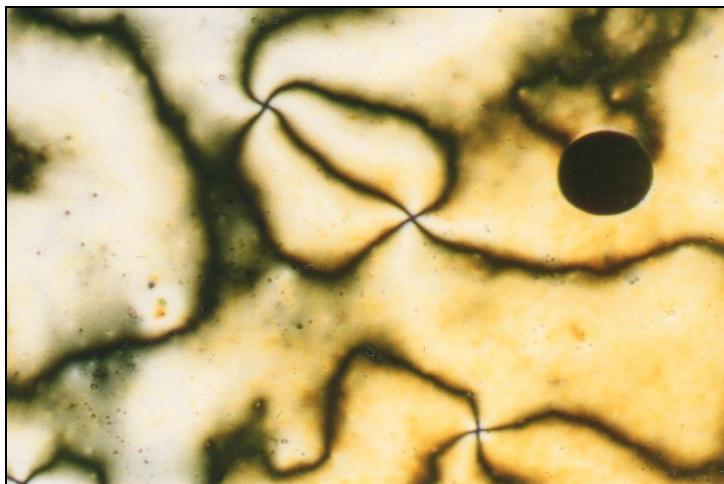
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 1,2-bis-(4-octilófenil) disseleneto ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) do 1,2-bis-(4-octilófenil) disseleneto ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz).



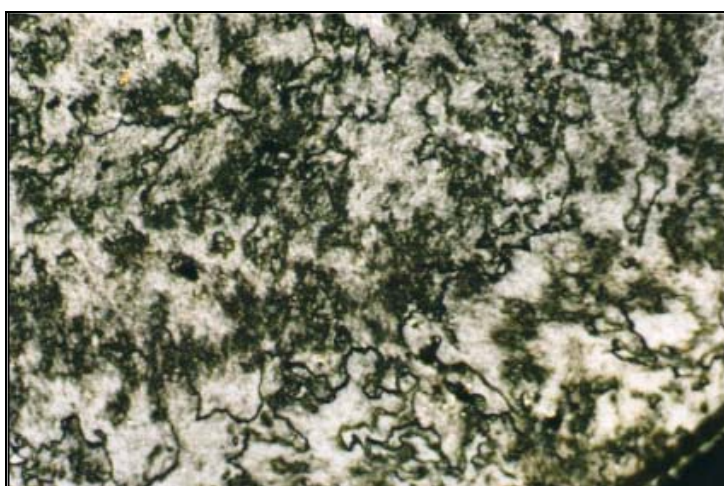
Termograma de DSC do selenoéster **1a** (10°C/min).



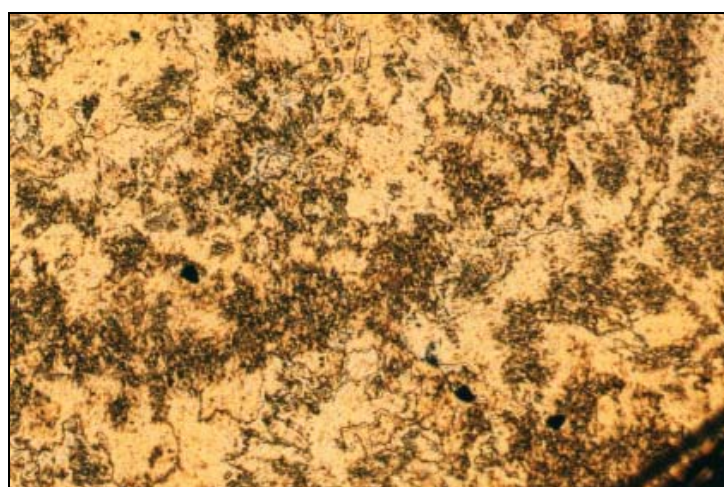
Termograma de DSC do selenoéster **1b** (10°C/min).



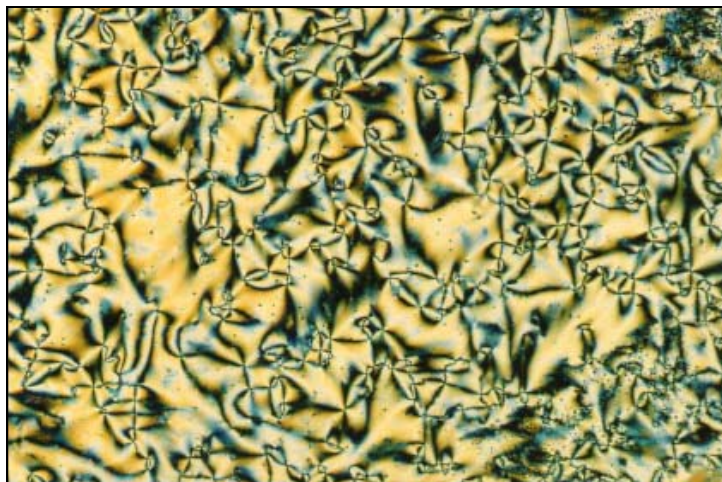
Textura *schlieren* na mesofase Nemática do selenoéster **1a**, resfriamento (10x), 174°C.



Textura nemática planar do selenoéster **1b** no resfriamento (10x), 164°C.



Textura *schlieren* granulada na mesofase esméctica C do selenoéster **1b**, resfriamento (10x), 144°C.



Textura do tipo schlieren na mesofase esmética I com linhas de descontinuidade em curvas do selenoéster **1b**, resfriamento (10x), 105°C.



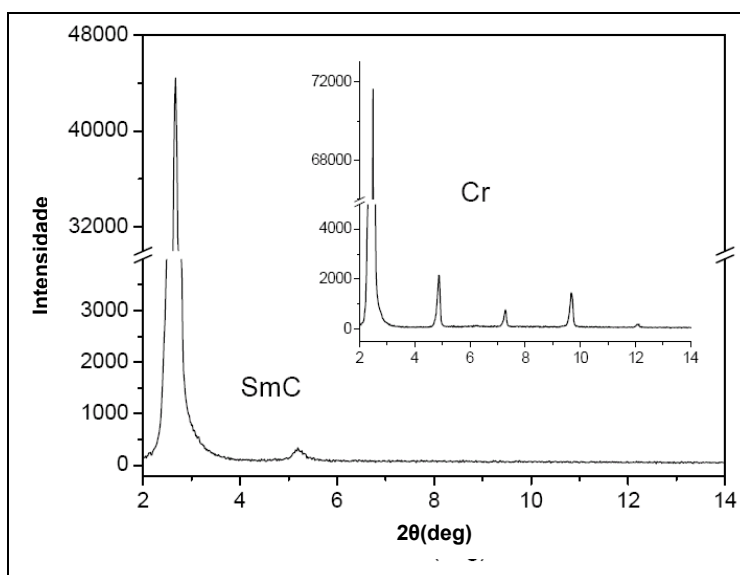
Textura mosaico paramórfica da mesofase esmética I no selenoéster **1b**, resfriamento (10x), 82°C.



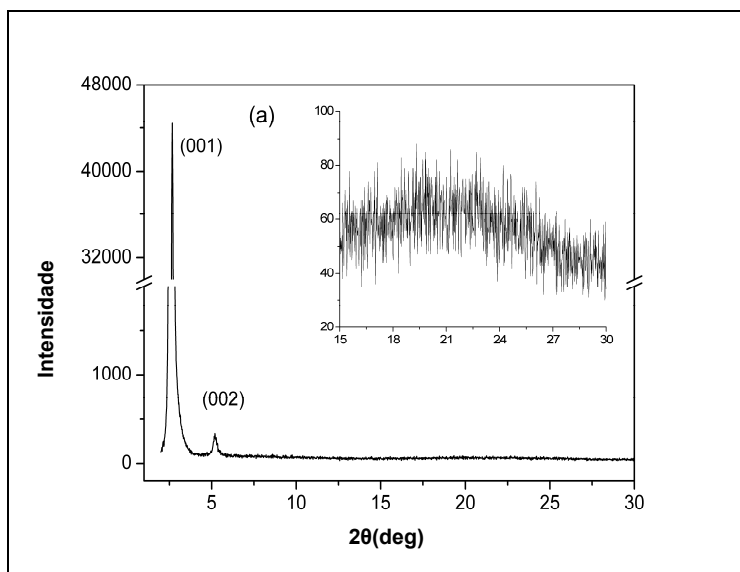
Textura mosaico da mesofase esmética I no selenoéster **1b**, resfriamento (10x), 100,5°C.



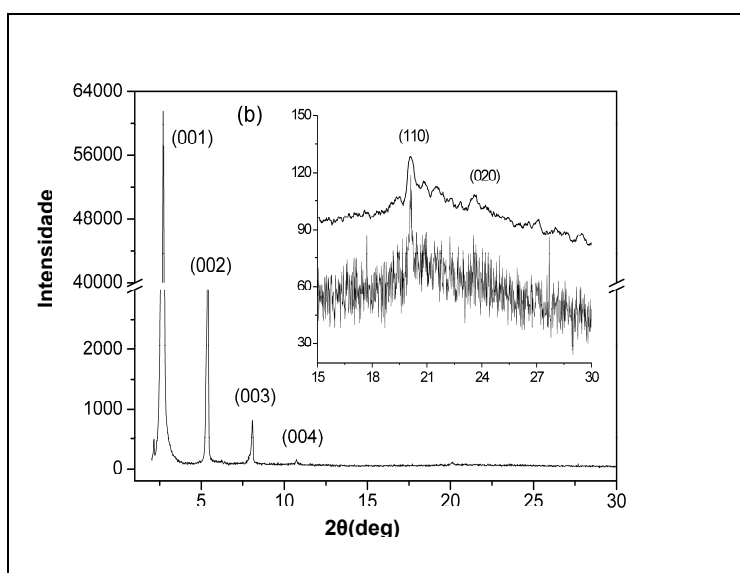
Textura mosaico da mesofase SmX no selenoéster **1b**, resfriamento (10x), 58°C.



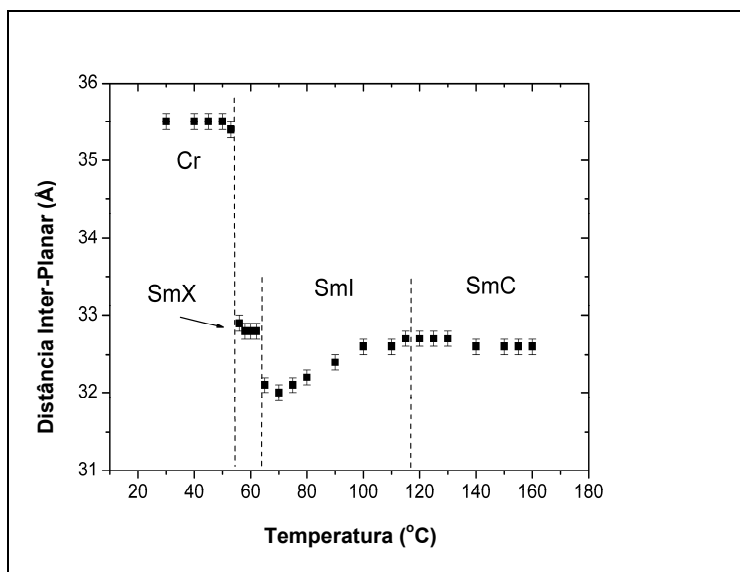
Padrão de difração de raio-X da mesofase SmC do composto **1b**. Internamente, a fase cristal do mesmo composto após o resfriamento, a 30°C.



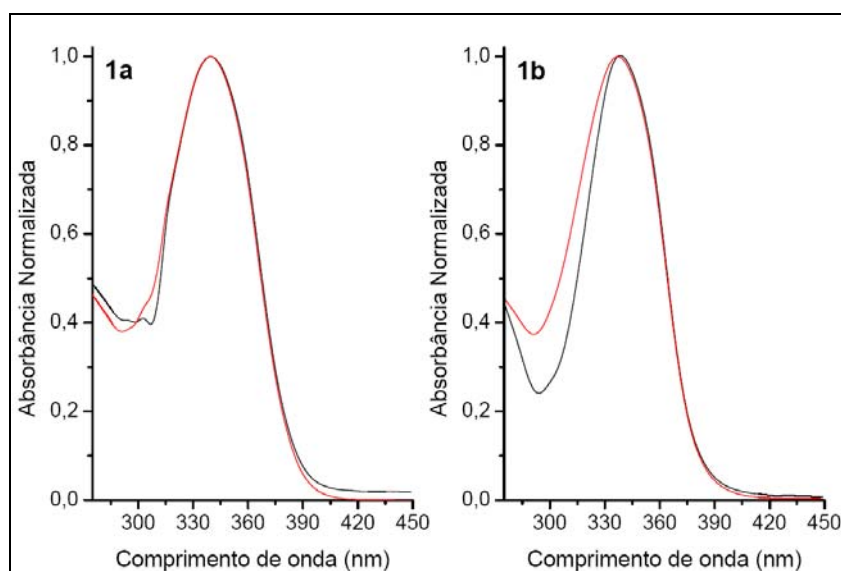
Padrões de difração de raio-X do selenoéster **1b** com indicação dos índices de Miller: Mesofase SmC a 150°C. Internamente é enfatizada a região de baixo ângulo.



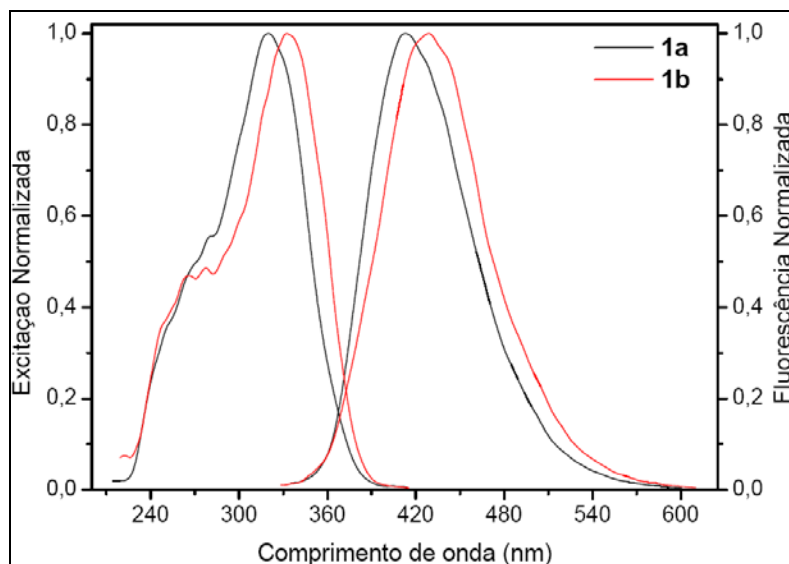
Padrões de difração de raio-X do selenoéster **1b** com indicação dos índices de Miller: Mesofase esmética a 80°C. Internamente é enfatizada a região de baixo ângulo.



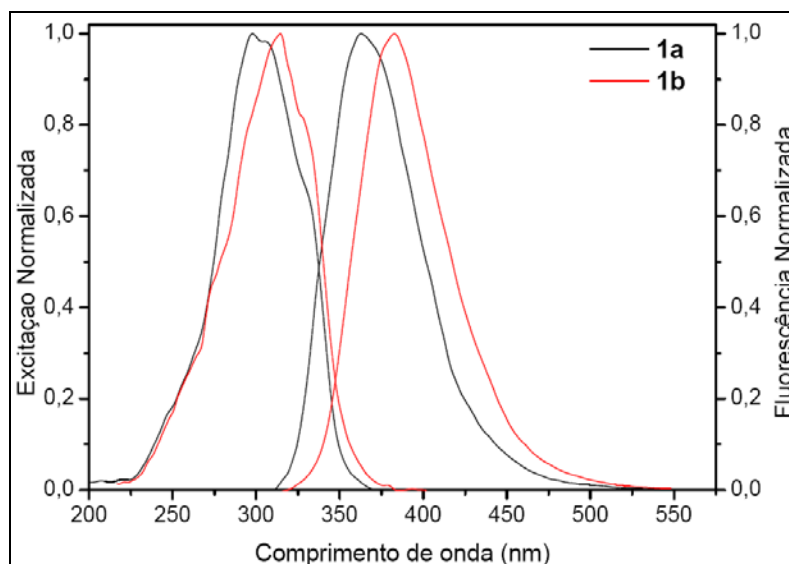
Espaçamento inter-camadas em função da temperatura ao longo das mesofases esmécticas até a solidificação do selenoéster **1b**.



Espectro de absorção normalizado dos selenoésteres líquido-cristalinos **1a** e **1b** em diclorometano (linha preta) e dioxano (linha vermelha).



Espectros de excitação e emissão de fluorescência normalizados dos selenoésteres líquido-cristalinos **1a** e **1b** em diclorometano.



Espectros de excitação e emissão de fluorescência normalizados dos selenoésteres líquido-cristalinos **1a** e **1b** em dioxano.



# Novel selenoesters fluorescent liquid crystalline exhibiting a rich phase polymorphism.

Daniel S. Rampon,<sup>a</sup> Fabiano S. Rodembusch,<sup>a</sup> Juliana M. F. M. Schneider,<sup>a</sup> Ivan H. Bechtold,<sup>b</sup> Paulo F. B. Gonçalves,<sup>c</sup> Aloir A. Merlo<sup>a,\*</sup> and Paulo H. Schneider<sup>a,\*</sup>

<sup>5</sup> Received in 22<sup>nd</sup> August 2009, Accepted 28th October 2010

First published as an Advance Article on the web 4th December 2009

DOI: 10.1039/b917366h

A simple and efficient procedure for the synthesis of a new class of selenoesters **4a** and **4b** was developed. Polarized-light optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC),  
10 and X-ray diffraction showed that the selenoester **4a** with a shorter alkyl chain displayed a wide nematic range ( $\Delta T = 110.7$  °C), while **4b** with a longer alkyl chain possesses a rich phase polymorphism: Cr  $\rightarrow$  SmI  $\rightarrow$  SmC  $\rightarrow$  N  $\rightarrow$  I mesophase sequence during heating cycle and I  $\rightarrow$  N  $\rightarrow$  SmC  $\rightarrow$  SmI  $\rightarrow$  SmX  $\rightarrow$  Cr transition on cooling. For **4b**, a large range of temperature of the 135.7 °C from crystal to isotropic phase can be observed. In addition, UV-Vis, steady-state  
15 fluorescence emission and excitation spectra in solution were also applied in order to characterize their photophysical behaviour. Compounds **4a** and **4b** are fluorescent in the blue region and present a Stokes' shift at around 80 nm and 39 nm in dichloromethane and dioxane, respectively.

## Introduction

20 Organoselenium chemistry has proved great advances during the last decades. Selenium compounds have found wide uses due to their unique properties on a number of different reactions.<sup>1</sup> In addition, they have become attractive synthetic targets because of their chemo- and regioselective reactions,<sup>2</sup>  
25 tolerating a large variety of functional groups, thus avoiding protection group chemistry. More recently, selenium containing compounds have been used as chiral catalysts or as chiral ligands in various stereoselective reactions.<sup>3</sup> The biological and medicinal properties of selenium and  
30 organoselenium compounds are increasingly appreciated, mainly due to their antioxidant, antitumor, antimicrobial and antiviral properties.<sup>4</sup> Besides, the synthesis of peptides containing selenocysteine is rapidly gaining interest with the discovery of an increasing number of proteins containing this  
35 aminoacid.<sup>5</sup>

Chalcogen derivatives have been also intensively studied because of their excellent electrical properties. For instance, chalcogenophene oligomers are compounds of current interest since many of them show photo enhanced biological  
40 activities<sup>6</sup> and the alpha-type such 5,2':5',2''-terthiophene produce crystalline electroconductive polythiophenes in electrochemical polymerizations.<sup>7</sup> Thus, a wide variety of oligomers and related chalcogen compounds including mixed thiophene-pyrrole have been synthesized mainly with the  
45 expectation of obtaining excellent precursor compounds for molecular devices and electroconductive polymers. In the area of semiconductors, liquid crystals containing chalcogen atoms such as hexaalkylthiotriphenylenes and dithienyl acene derivatives, show fast mobilities of charge carriers in the  
50 mesophases of  $10^{-1} - 10^{-2}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.<sup>8</sup> Moreover, earlier

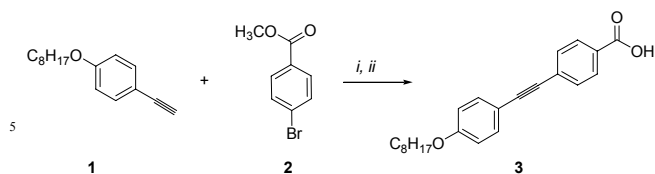
studies, shown that different chalcogen atoms in a series of compounds can also induce changes in their photophysical properties.<sup>8</sup> Among chalcogenides, the selenoesters play an important role in organic synthesis, having been used as key  
55 intermediates in several organic transformations.<sup>2,9</sup>

However, rare are the examples where selenium compounds, especially selenoesters, are reported as liquid crystalline materials<sup>10</sup> despite its promising photophysical properties for optical device applications such as emissive LC  
60 displays, polarized organic lasers and anisotropic OLEDs.

In this paper we wish to report the design and synthesis of a new class of selenoesters in a straightforward manner which allows us to explore the effects of the selenium atom on the stability and packing order in the mesophases as well as on  
65 their photophysical behavior. To the best of our knowledge this is the first time that these types of selenoesters were investigated concerning their liquid crystalline and fluorescent properties. These compounds are fluorescent in the blue region and exhibit their stability and liquid crystalline  
70 properties over a large range of temperature.

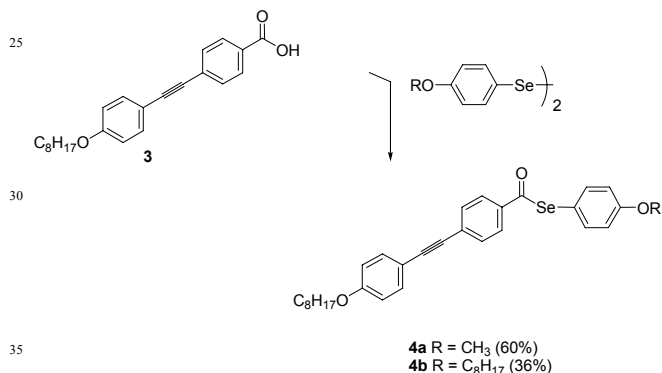
## Results and discussion

Scheme 1 outlines the synthesis of the key intermediate **3** starting with the preparation of the acetylene **1**, which synthesis has been described previously.<sup>11</sup> Thus the alkylation  
75 of *p*-bromophenol with 1-bromooctane gave the corresponding alkylaryl ether in 81% yield. Sonogashira reaction<sup>12</sup> of the alkylaryl ether with 2-methyl-3-buten-2-ol (methylol), followed by deprotection using KOH and isopropanol furnished the acetylene **1**.<sup>13</sup> Finally, through a second  
80 Sonogashira reaction of the acetylene derivative **1** and methyl 4-bromobenzoate **2**, compound **3** was obtained after hydrolysis in satisfactory yields.



**Scheme 1.** Synthesis of the key intermediate **3**. Reactions Conditions: *i.* PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N, CuI, PPh<sub>3</sub> (48%); *ii.* KOH 1M, THF, reflux, then HCl conc. (68%)

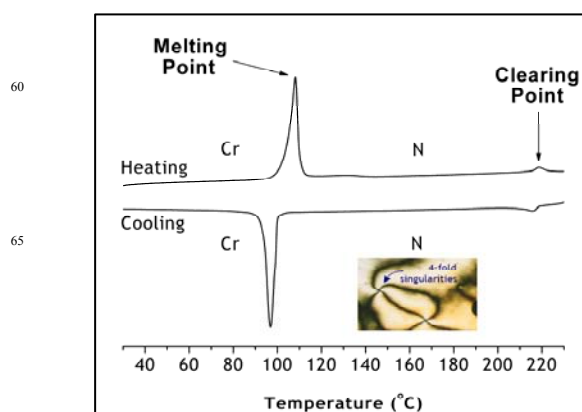
Having obtained the acid **3**, we concentrated our efforts on the synthesis of the target molecules. The selenium group can be introduced in an organic substrate via both nucleophile and electrophile reagents. There are some established methods to obtain selenoesters by treating acylhalides with indium salts and diselenides,<sup>14</sup> or by reacting carboxylic acids with tributylphosphine and a dichalcogenide.<sup>15</sup> In this way, the resulting acid **3** was converted into selenoesters **4a-b** by arylselenation under Batty and Crich<sup>15b</sup> conditions (Scheme 2). Both final products were characterized by spectroscopic means and their structures are consistent with the spectral data and elemental analysis.



**Scheme 2.** Synthesis of selenoesters LC **4a** and **4b**. Reactions conditions: PBU<sub>3</sub>, DCM, r.t.

### Phase transition behavior

40 The thermal behavior of the selenoesters-LC was investigated by means of polarizing optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC), and X-ray diffractometry. The transitions temperatures and enthalpy values (kcal.mol<sup>-1</sup>) of the selenoesters-LC **4a** and **4b** are presented in Table 1. The relevant pictures of the mesophase investigated in this work as well as the DSC thermograms are collected in Figures 1-3. The DSC thermograms clearly indicate the presence of two endothermic peaks for LC **4a** and four endothermic peaks for LC **4b** during heating cycles. On cooling, the DSC trace of **4a** displays the same behavior as seen in its heating cycle. However, **4b** displays a fifth peak during cooling cycle. In both selenoesters-LC there is a hysteresis during the cooling cycle of 11.0 °C approximately. The temperature hysteresis of recrystallization of **4b** allows the appearance of an additional monotropic smectic phase observed in DSC trace at 62.3 °C. The mesophase textures were assigned in the cooling mode.



**Figure 1.** DSC traces of selenoester-LC **4a** for rates of 10 °C min<sup>-1</sup>; 2<sup>nd</sup> heating and cooling runs are shown; Cr – crystal phase; N – nematic phase; I – isotropic phase.

Selenoester **4a** displays only nematic phase which is expected for derivatives with short alkyl chains. The DSC trace of **4a** showed two reversible peaks (Figure 1) which is in accordance to the analysis of the texture and the transition temperature observed on polarized optical microscopy. On cooling, the isotropic liquid enters into a nematic phase for a large temperature range ( $\Delta T = 110.7$  °C). The wide temperature range (> 100 °C) over which the nematic phase is stable for **4a** is striking (Table 1). The enthalpy value of 0.11 kcal.mol<sup>-1</sup> for the N phase to isotropic phase is consistent with a less ordered nematic mesophase. An illustration of nematic phase texture found in **4a** is inserted at the right corner of Figure 1, in which a schlieren texture was clearly observed as indicated by the point where the four dark brushes meet.

**Table 1.** Phase-transition temperatures (°C) for selenoesters-LC **4a-b** and enthalpies values ( $\Delta H$ , kcal.mol<sup>-1</sup>).

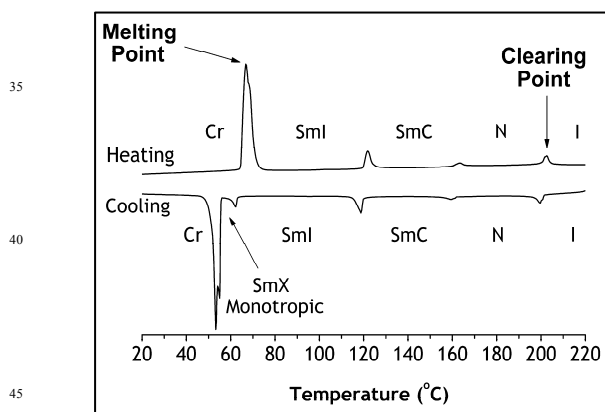
LC	Cycle	Phase sequence	$\Delta T^a$
<b>4a</b>	Heating	Cr 108.1 N 218.8 I	110.7
	Cooling	I 216.1 N 97.0 Cr	
	Enthalpies <sup>b</sup>	Cr 5.00 N 0.11 I	
<b>4b</b>	Heating	Cr 66.8 SmI 121.7 SmC 163.3 N 202.5 I	135.7
	Cooling	I 199.7 N 159.7 SmC 118.7 SmI 62.3 SmX 53.2 Cr	
	Enthalpies <sup>b</sup>	Cr 7.52 SmX 0.31 <sup>c</sup> SmI 0.63 SmC 0.08 N 0.29 I	

<sup>a</sup>Total value; <sup>b</sup> on heating; <sup>c</sup> enthalpies values obtained from cooling cycle.

The superior homologous **4b** exhibited very rich smectic polymorphism, as shown in Table 1 and in Figures 2 and 3. The POM and DSC data revealed that **4b** is a liquid crystal exhibiting four peaks and three mesophases during heating cycle and, five peaks with four mesophases on cooling. These peaks are associated with the transitions I → N at 199.7 °C; N → SmC at 159.7 °C; SmC → SmI at 118.8 °C; SmI → SmX at 62.3 °C; SmX → Cr at 53.2 °C. Selenoester **4b** surprisingly displays three tilted smectic phases. The appearance of tilted smectic, e.g, smectic C, smectic I and smectic X phases in this compound is a consequence of the longer alkyl chains effect

on the terminal position at the phenyl group.<sup>16</sup>

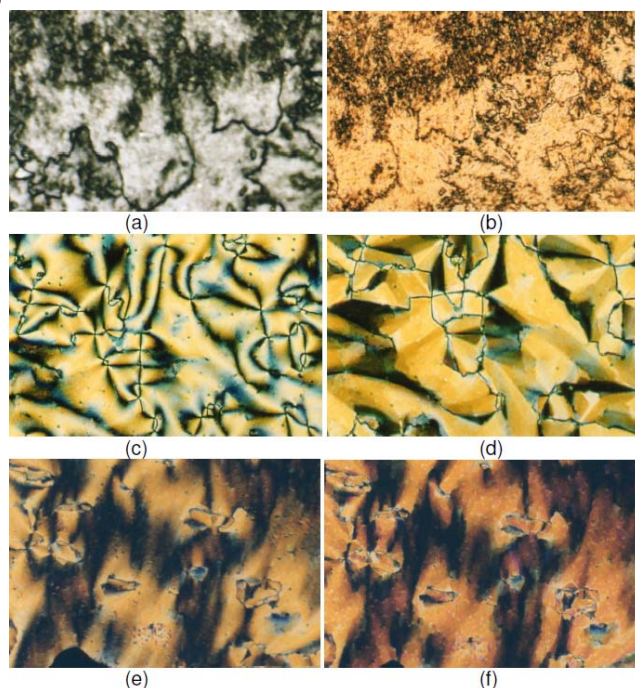
On cooling, the isotropic melts and **4b** undergoes transition with a small enthalpy change (Table 1). The sample below this transition temperature is very fluid and birefringent exhibiting planar thread-like nematic texture as we can see in Figure 3a. X-ray diffraction scans recorded in this phase showed only broad and diffuse peaks confirming that **4b** self-organizes into the nematic phase. On cooling further, **4b** undergoes a three phase transition consecutively. Below the nematic transition temperature, this compound displays a typical schlieren texture of smectic C phase (Figure 3b). Enthalpy value of 0.08 kcal.mol<sup>-1</sup> associated with this phase transition suggests a first-order transition going from nematic to smectic C phase. When sample passes by SmC-SmI phase transition, sudden change of schlieren texture is observed (Figures 3b→c). The defect points and the disclination lines become clear and with better resolution. In Figure 3d, we can see a well large mosaic formed of smectic I phase at 82.0 °C. Enthalpy value for this transition of 0.63 kcal.mol<sup>-1</sup> is high and represents an increase in local order of this phase. Further decrease of temperature induced the fourth mesophase, as showed in DSC traces (Figure 2,) with enthalpies values of 0.31 kcal.mol<sup>-1</sup>. At crossed polarizers, a small change in mosaic texture can be visualized inside the domains through this transition. However, on cooling, the sample is more birefringent as noted by the continuous change of colors inside the domain (Figures 3e → 3f). This behavior suggests a smectic liquid crystalline nature, that was confirmed by powder X-ray diffraction measurements of **4b**, where the inter-layer distance remains constant at 32.8±1 Å. This mesophase was assigned as smectic X



**Figure 2.** DSC curves of selenoester-LC **4b** for rates of 10 °C min<sup>-1</sup>; 2<sup>nd</sup> heating and cooling runs are shown. Cr – crystal phase; N – nematic phase; SmC – smectic C phase; SmI – smectic I phase; SmX – smectic X phase; I – isotropic phase.

The X-ray diffraction experiment was carried out on compound **4b**, to investigate its smectic phases. All the patterns recorded contain a sharp peak in the low-angle region, arising from reflection of the X-ray beam on the smectic layers, and their corresponding higher order peaks. The inter-layer spacing was obtained by applying Bragg's law

to the first maximum.

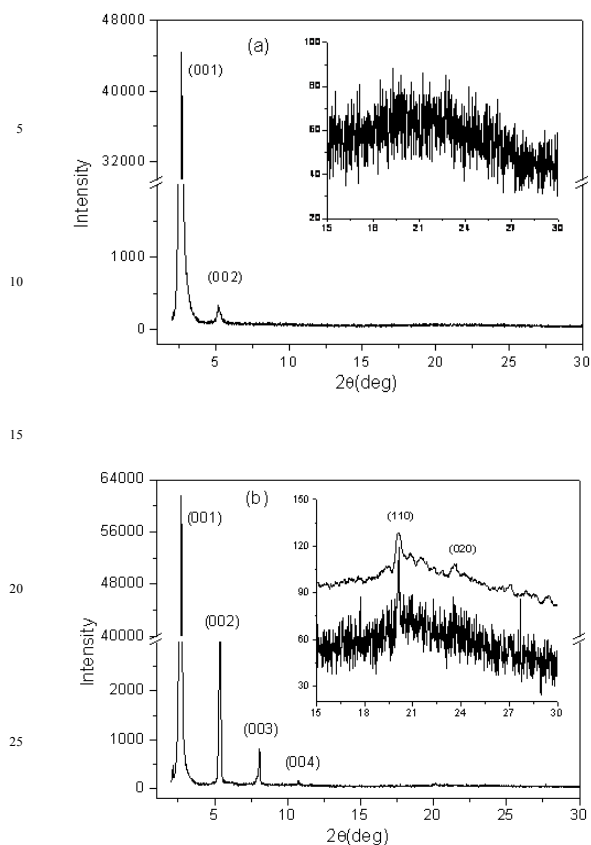


**Figure 3.** Optical micrographs between crossed polarizers of selenoester-LC **4b**: (a) planar thread-like nematic texture occurring at 164 °C; (b) schlieren texture grainy at 144 °C of the smectic C phase; (c) schlieren type texture of smectic I phase with loops of disclination lines at 105 °C; (d) paramorphic mosaic texture of the smectic I at 82 °C; (e) mosaic texture of the smectic I at 100°C; (f) mosaic texture of the smectic X at 58 °C.

Figure 4 shows the pattern of compound **4b** in the SmC phase at 150 °C and a smectic phase at 80 °C, where in both cases the smectic order was confirmed by the ratio of the value obtained for the inter-layer spacing related to (001) with respect to the higher order peaks. It is well known that this ratio must obey the relation 1:2:3:4... in smectic phases.

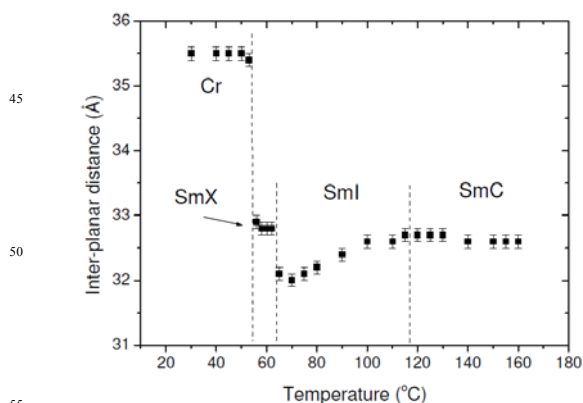
The higher diffracted intensity of the peaks and the appearance of more secondary peaks indicate that the smectic phase at 80 °C is more organized and propagates to longer distances in the medium. The X-ray results showed that the organization of the smectic phases increases with the reduction of the temperature, and the smectic order is preserved even after the solidification takes place (see the spectrum collected at 30 °C after solidification in the electronic supplementary information).

The inset of Figures 4(a) and 4(b) shows in details the broad diffuse band centered around 4.1 Å, which is related to the liquid-like order between the aliphatic chains. In Figure 4(b) it is possible to observe the appearance of two additional peaks in this region, whose could be interpreted in the sense of a SmI phase as the (110) and (020) reflections of a monoclinic unit cell within one layer<sup>17</sup> (the upper line was smoothed to reduce the noise). From the Bragg's law,  $d_{110} = 4.4 \text{ \AA}$  and  $d_{020} = 3.8 \text{ \AA}$ , where these distances correspond to the intraplanar hexatic order exhibited by this phase.



**Figure 4.** X-ray diffraction patterns of compound **4b**, with indication of the Miller indices. (a) SmC phase at 150 °C and (b) smectic phase at 80 °C. Inset we emphasize the wide-angle region.

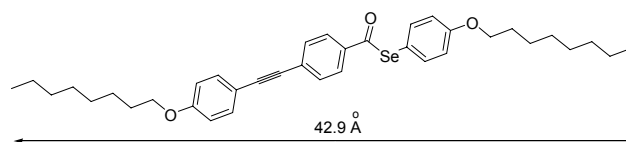
It makes important to discuss the interpretation of a SmI phase instead of a SmF phase, due to the fact that the last one is also characterized by two peaks (110) and (020) in the same region. The inter-layer spacing was calculated for several diffractograms collected at specific temperatures during the cooling process, where Figure 5 shows the obtained values as a function of the temperature.



**Figure 5.** Inter-layer spacing as a function of the temperature across the smectic phases until the solidification for selenoester **4b**.

As the SmI represents an hexatic phase tilted towards the apex of the hexagon, at the SmC-SmI transition the molecules preserve the same inter-planar distance, and this distance decreases a little across the SmI phase until the transition to SmX takes place. According to the literature, a SmC to SmF transition is usually accompanied by a discontinuous jump in the layer spacing,<sup>18</sup> which is not observed here. At the SmI-SmX transition a discontinuous increase of the inter-layer spacing occurs. The smectic layers of the SmX phase exhibit approximately the same distance of the SmC, which is constant during the SmX range. A significant inter-layer distance increasing is observed at the SmX-Cr phase transition, after that it remains constant at  $35.5 \pm 1$  Å. Therefore, our data strongly suggests the existence of a SmI phase by cooling down from the SmC.

The molecular length was obtained by quantum mechanical calculations carried for systems using Gaussian 03 program.<sup>19</sup> The molecular geometry was obtained from DFT calculations using 6-31G(d,p) basis functions and B3LYP hybrid functional. The molecule length was calculated considering the distances between the far atoms with the addition of the Van der Waals radii from hydrogen atoms bonded to the first and last carbon atoms in the chain (Figure 6). The value for the fully extended all *trans*-conformation is  $l = 42.9$  Å. By considering  $l$  as the length adopted by the molecules in the smectic layers it is possible to calculate the tilt angle ( $\theta$ ) with the equation:  $\theta = \cos^{-1} [d_m/l]$ , where  $d_m$  is the inter-layer spacing measured with the X-ray experiments. In the SmC phase  $\theta_{SmC} = 40.5^\circ$ , in the SmI phase  $\theta_{SmI}$  varies from  $40.5^\circ$  (at 110 °C) to  $41.6^\circ$  (at 60 °C) and in the SmX phase  $\theta_{SmX} = 40.1^\circ$ . In practice, the molecules do not adopt the most extended configuration in the smectic layers due to conformational disorder of the aliphatic chains, and  $l$  can be reduced from 2.4 Å to 5.6 Å.<sup>20</sup> With this consideration,  $\theta_{SmC}$  may have its value reduced to  $30^\circ$ . Thus, the tilted smectic layers of this compound can present tilt angles between  $30^\circ$  and  $42^\circ$ .



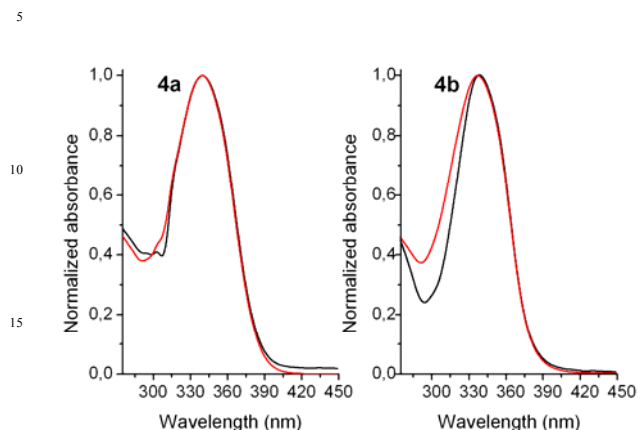
**Figure 6.** Dimensions of molecular structure of selenoester LC **4b** estimated from simulation.

## Photophysical characterization

Figure 7 shows the normalized UV-Vis absorption spectra of these selenoesters **4a** and **4b** in dichloromethane and dioxane. The relevant UV-Vis data are summarized in Table 2.

An absorption band maxima ( $\lambda_{max}^{abs}$ ) located around 340 nm, with molar extinction coefficient values ( $\epsilon_{max}$ ) in agreement with  $\pi-\pi^*$  transitions, could be observed to the dyes in dichloromethane and dioxane. The different alkyl groups in the selenoesters moiety do not play a fundamental role in the

absorption process, since any significant solvatochromic effect ( $< 3$  nm) could be observed in the absorption curves between **4a** and **4b**. The higher  $\epsilon_{\max}$  values indicate very planar structures, which are related to the tolane portion.



**Figure 7.** Normalized absorption spectra of selenoesters LC **4a** and **4b** in dichloromethane (solid line) and dioxane (dash line).

Figures 8 and 9 show the normalized fluorescence emission and excitation spectra in dichloromethane and dioxane, respectively. The curves were obtained using the absorption maxima as the excitation wavelengths. The relevant data are summarized in Table 2.

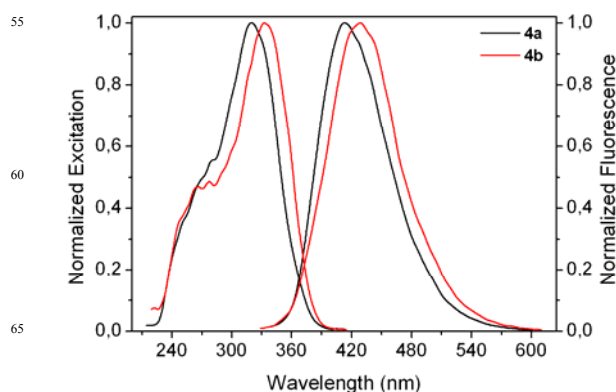
The selenoesters-LC **4a** and **4b** present in dichloromethane a main emission band located between 410 and 428 nm. A Stokes shift higher than 73 nm was observed to these molecules. Comparing the obtained UV-Vis curves (Figure 7) with the presented fluorescence spectra in Figure 8, it can be observed a mirror image of the absorption, indicating that the fluorescence is emitted from the excited state which gives the maximum absorption wavelength.<sup>21</sup>

**Table 2.** UV-Vis absorbance and fluorescence emission data of the selenoesters-LC **4a** and **4b**.

LC	Solvent	$\lambda_{\max}^{abs}$ (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ (l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}^{em}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{exc}$ (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)	$\phi_f$
<b>4a</b>	DCM	340	4.6	413	320	73	0.1
	Dioxane	339	1.8	364	307	25	0.05
<b>4b</b>	DCM	339	4.8	428	333	89	0.1
	Dioxane	337	4.3	392	325	55	0.05

The fluorescence excitation spectra also present a main emission band located between 320 and 333 nm. With few exceptions, the fluorescence excitation spectrum of a single fluorescent dye in dilute solution is identical to its absorption spectrum. Note that the excitation spectra (Figure 8) are quite similar to the UV-Vis absorption curves (Figure 7). However, the excitation maxima are blue shifted for 6-20 nm to the respective absorption. Since the excitation signal, which is scanned at fixed observation emission, although proportional to the molecule absorbance, is not the absorption of the whole molecule as observed in the UV-Vis spectra, the observed

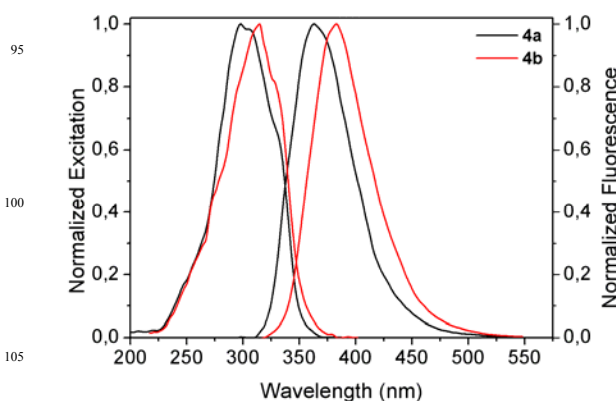
blue shift can be probably related to the absorption of such part of the molecule which is responsible for the emission.<sup>22</sup>



**Figure 8.** Normalized excitation and emission spectra of the selenoesters-LC **4a** and **4b** in dichloromethane.

It can also be observed that **4b** presents red shifted excitation and emission bands in comparison to **4a**, indicating loss of energy by non radioactive paths in the excited state, which is probably due to the length differences of the alkyl groups. A higher chain length (-OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) can present more deactivation states without quenching the fluorescence emission despite the methoxy group (-OCH<sub>3</sub>) in the selenoester LC **4a**.

Figure 9 depicts the photophysical behavior of the dyes in dioxane, where one main fluorescence emission band located at 364 and 392 nm can be observed to the selenoesters-LC **4a** and **4b**, respectively. A lower Stokes shift (~40 nm) in relation to those in dichloromethane was observed to these molecules. This result indicates that the dipole moment of the dyes are higher in the excited state than in the ground state, since the Stokes shift increases with the solvent polarity.<sup>22</sup> Higher values of the quantum yields were obtained in dichloromethane, which indicates a stronger interaction between the dyes and the dioxane, resulting in non radiation processes. In both solvents, the methoxy group attached to aromatic ring does not play a fundamental role on the quantum yield values.



**Figure 9.** Normalized excitation and emission spectra of the selenoester-LC **4a** and **4b** in dioxane.

## Conclusions

In summary, we have shown a practical and concise synthesis of a new class of selenoesters fluorescent liquid-crystalline by an easy, straightforward and flexible synthetic route. The thermotropic liquid crystalline properties were investigated by DSC, POM and XRD analysis. The final selenoester-LC **4a** exhibited a stable and large nematic mesophase range. To the selenoester-LC **4b**, a rich and stable polymorphism N-SmC-SmI-SmX was found. In addition, selenoester LC **4a** and **4b** are fluorescent in the blue region and present a Stokes' shift higher than 39 nm.

## Experimental

### General

4-Bromophenol, 1-bromoalkanes, 2-methyl-3-butyn-2-ol (metybnol), KOH, triphenylphosphine (PPh<sub>3</sub>), tributylphosphine (PBu<sub>3</sub>), CuI, dimethylformamide (DMF), benzene, ethanol and 4-bromobenzoic acid were used without further purification from Aldrich. Triethylamine was distilled over KOH and isopropanol and dichloromethane distilled over CaH<sub>2</sub> under argon immediately prior to use. All other commercial solvents and reagents were used without further purification. The reactions were accompanied by analytical thin-layer chromatography (TLC), conducted on Merck aluminum plates with 0.2 mm of Silica Gel 60 F<sub>254</sub>. The melting points and mesophase transition temperatures and textures of the samples were measured on a Mettler Toledo FP82HT Hot Stage FP90 Central Processor and DSC Q2000 Series TA Instruments. Nuclear magnetic resonance spectra were obtained on a Varian 300 MHz instrument. Chemical shift are given in parts per million ( $\delta$ ) and are referenced from tetramethylsilane (TMS). CHN analyses were performed on a Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer.

### X-ray experiments

The X-Ray diffraction experiments were realized with a X'Pert-PRO (PANalytical) diffractometer system using the linear monochromatic Cu K $\alpha_1$  beam ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ), with an applied power of 1.2kVA. The scans were performed in continuous mode from 2° to 30° (2 $\theta$  angle) and the diffracted radiation collected with X'Celerator detector. The sample of selenoester LC **4b** was prepared by a previous heating (with a hot stage) of an amount of powder on a glass plate until the isotropic phase at 205°C, followed by a cooling process until the solidification takes place. As a result we obtained a film of about 1 mm thick. The film was then placed in the diffractometer chamber on the TCU2000 - Temperature Control Unit (Anton Paar), which allows a precise control of the sample temperature during the measurement. The film was first heated until the nematic phase (at 190°C) and the diffraction patterns collected during the cooling for different temperatures across the smectic phases until the solidification. We used a rate of 5°C/min. and waited 2 min. after each cooling step.

## Photophysical experiments

Spectroscopic grade solvents (Merck) were used to fluorescence and excitation spectra and UV-Vis absorption spectroscopy measurements. UV-Vis absorption spectra were recorded in a Shimadzu UV-1601PC spectrometer. Fluorescence emission and excitation spectra were measured in a Hitachi spectrofluorometer model F-4500. Spectrum correction was performed to enable measuring a true spectrum by eliminating instrumental response such as wavelength characteristics of the monochromator or detector using Rhodamine B as an internal standard (quantum counter). All experiments were performed at room temperature in a concentration range of 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-6</sup> M. The quantum yield of fluorescence ( $\phi_f$ ) was made at 25 °C in spectroscopic grade solvents with a solution with absorbance intensity lower than 0.05. Quinine sulphate (Riedel) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M ( $\phi_f = 0.55$ ) was used as quantum yield standard.<sup>23</sup>

## Synthesis

### 1-Ethynyl-4-(octyloxy)benzene (1).

**Alkylation Reaction.**<sup>11c</sup> 4-Bromophenol (26 g, 150 mmol) and potassium hydroxide (10 g, 178 mmol) were added to benzene and DMF (1:1, 200 mL) and heated at 50°C for 15 min. Then, *n*-octylbromide (31 mL, 178 mmol) was added dropwise and the mixture heated under reflux for 6 h. The solid formed was filtered off and the filtrate concentrated. The residue was dissolved in diethyl ether (200 mL), washed with 10 % sodium bicarbonate solution (2 x 100 mL), and water (100 mL), then dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was removed by evaporation and the product purified by distillation under reduced pressure. The compound was obtained as pale yellow viscous liquid.

Yield: 34.6 g, 81%; bp 117 °C (1 mmHg)<sup>1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.88$  (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.83 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 6.71 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, Ar), 7.3 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, Ar); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.03, 22.6, 25.9, 29.1, 29.2, 29.3, 31.7, 68.1, 112.4, 116.1, 117.2, 132, 132.2, 158.1$ .

**Sonogashira Coupling Reaction.**<sup>11c</sup> A test tube was charged with Et<sub>3</sub>N (100 mL), 2-methyl-3-butyn-2-ol (7 mL, 70 mmol), and 1-bromo-4-(octyloxy)benzene (9 g, 32 mmol) under argon. To the solution were added CuI (216 mg), PPh<sub>3</sub> (123 mg), and PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (69 mg). The mixture was heated for 24 h at 90°C. After cooling, the solid was filtered and washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL). The filtered mixture was evaporated, and the resulting dark yellow oil was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL) and washed with water (3 x 80 mL), cold 5 N hydrochloric acid (80 mL), and water (80 mL). The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was evaporated and the remaining solid was purified by chromatography. A yellow solid was obtained in 42% yield.

Yield: 3.8 g, 42%; mp 60.2 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.89$  (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.3 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.6 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.8 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.2 (s, 1H, OH), 3.9 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 6.8 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Ar), 7.3 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Ar). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.0, 22.6, 25.9, 29.1, 29.2, 29.3, 31.5, 31.8, 65.7, 68.0, 76.6, 77.0, 77.4, 82.1, 92.2, 114.4, 114.5,$

133.0, 159.1.

#### 4-[4-(Octyloxyphenylethynyl)]benzoic acid (3)

*Deprotection and Coupling Reaction.*<sup>11c</sup> Potassium hydroxide (0.5 g, 9 mmol) and isopropanol (40 mL) were added to a round bottomed flask and heated at 50 °C for 15 min. Then, a solution of 4-(4-octyloxyphenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (0.9 g, 3 mmol) in isopropanol (10 mL) was added. The mixture was heated under reflux for 2 h. The solvent was evaporated, the residue dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL), and washed with water (3 x 30 mL). The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was evaporated and a yellow oil was obtained in 99% yield. This oil was used to another sonogashira coupling with methyl 4-bromobenzoate. After cooling of reaction test tube, the solid was filtered and washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL). The filtered mixture was evaporated, and the resulting dark yellow oil was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL) and washed with water (3 x 80 mL), cold 5 N hydrochloric acid (80 mL), and water (80 mL). The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate. The solvent was evaporated and the remaining solid was purified by chromatography and recrystallization from hexane.

Yield: 1.79 g, 48%; mp 112.6 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.89 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.3 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.8 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 6.9 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar), 7.4 (d, *J* = 8.8 Hz d, 2H, Ar), 7.6 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, Ar), 8.0 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, Ar). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.1, 22.7, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 52.2, 68.1, 77.2, 87.4, 92.7, 114.4, 114.6, 128.5, 129.0, 129.5, 131.3, 133.2, 159.6, 166.6.

*Hydrolysis Reaction*<sup>23</sup>. Methyl-4-(4-octyloxyphenylethynyl) benzoate (0.8 g, 2.3 mmol) was dissolved in THF (30 mL) and 1 M aq KOH (12 mL) was added. After heating the reaction mixture at 60 °C for 24 h, the resulting solution was evaporated to dryness. The solid was dissolved in water (60 mL) and then the aqueous solution was acidified by conc HCl (pH = 1). White precipitate was filtered, washed with water, and then dried. The product was obtained by recrystallization from EtOH.

Yield: 0.6 g, 68%; dc > 250 °C. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 0.89 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.3 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.7 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.5 (s, 1H, OH), 4.0 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 7.0 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar), 7.5 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar), 7.6 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar), 8.0 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 13.6, 21.7, 25.2, 28.3, 28.3, 28.4, 30.9, 67.5, 87.1, 92.1, 113.4, 114.8, 126.9, 129.2, 130.0, 130.9, 132.9, 159.2, 164.0, 166.4.

#### 4-Methoxyphenyl-4-[(4-octyloxyphenyl)ethynyl]-benzoselenoate (4a)

Tributylphosphine (0.15 mL, 0.6 mmol) was slowly added to dichalcogenide (0.3 g, 0.8 mmol) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) and the mixture left to stir for 15 min. 4-(4-(octyloxyphenylethynyl)benzoic acid (3) (0.14 g, 0.4 mmol) was then added and the reaction stirred for 24 h at room temperature till no precipitate was visible. The reaction mixture was diluted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and washed with water (50 mL), sat. sodium bicarbonate (2 x 50 mL), and water (50 mL).

The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate.

The solvent was evaporated and the remaining solid was purified by chromatography and recrystallization from hexane.

Yield: 0.1 g, 50%; Cr 118.1 °C N 218.8 °C I. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.89 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.3 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.8 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.98 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 6.9 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar), 7.0 (d, *J* = 8.5 Hz d, 2H, Ar), 7.48 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar), 7.50 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar), 7.6 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar), 7.9 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, Ar). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.8, 23.3, 26.7, 29.8, 29.9, 29.9, 30.0, 32.5, 56.0, 68.8, 88.0, 94.3, 115.0, 115.3, 115.9, 116.7, 127.9, 130.2, 132.4, 134.0, 137.8, 138.5, 160.4, 161.2, 194.2. Anal. calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>Se: C, 69.35; H, 6.21, found: C, 68.95; H, 6.65.

#### 4-Octyloxyphenyl-4-[(4-octyloxyphenyl)ethynyl]-benzoselenoate (4b)

An experimental procedure identical to that used for the preparation of 4a was applied.

Yield: 0.17 g, 36%; Cr 66.8 °C SmI 121.7 °C SmC 163.3 °C N 202.5 °C I. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.81 (m, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.4 (m, 20H, 2 x (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.7 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.9 (m, *J* = 6.6 Hz, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>O), 6.80 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar), 6.85 (d, *J* = 8.8 Hz d, 2H, Ar), 7.38 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar), 7.39 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar), 7.5 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar), 7.8 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.8, 23.4, 26.7, 26.7, 29.8, 29.9, 29.9, 30.0, 32.5, 32.5, 68.7, 68.8, 77.3, 77.7, 78.1, 88.1, 94.3, 115.0, 115.3, 116.3, 116.4, 127.9, 130.1, 132.4, 134.0, 137.8, 138.4, 160.4, 160.8, 194.2. Anal. calcd. for C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>Se: C, 71.94; H, 7.51, found: C, 72.54; H, 7.90.

## Acknowledgements

We are grateful to the CAPES, CNPq, INCT-CMN and FAPERGS for financial support. CAPES is also acknowledged for master fellowship for D. S. R. The X-ray diffraction experiments were performed at the Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX-DF/UFSC).

## Notes and references

<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, C.P. 15003, 9150-970, Porto Alegre-RS, Brazil.

E-mail: paulos@iq.ufrgs.br.

FAX +55 51 3308 7304; Tel +55 51 3308 6286

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 88040-900 Florianópolis-SC, Brazil

<sup>c</sup> Instituto de Química, Centro Universitário La Salle. Av. Victor Barreto, 2288. Centro. 92010-000, Canoas, RS - Brasil

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: Details <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra, DSC, POM microscopy. See DOI: 10.1039/b000000x/

1 G. Zeni, D. S. Lüdtkke, R. B. Panatieri, A. L. Braga, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 1032; G. Zeni, A. L. Braga, H. A. Stefani, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 731.

2 Organoselenium Chemistry. T. Wirth, in *Topics in Current Chemistry* 208, Springer-Verlag, Heidelberg, 2000; A. Krief, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, ed. by E. V. Abel, F. G. A. Stone, G.

- Wilkinson, Pergamon Press, New York, 1995, Vol. 11. Chapter 13; C. Paulmier, Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis, in *Organic Chemistry Series 4*, ed. by J. E. Baldwin, Pergamon Press, Oxford, 1986.
- 5 3 Some examples: T. Wirth, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 7849; C. Santi, T. Wirth, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, **10**, 1019; A. L. Braga, M. W. Paixão, D. S. Lüdtkke, C. C. Silveira, O. E. D. Rodrigues, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2635; A. L. Braga, S. J. N. Silva, D. S. Lüdtkke, R. L. Drekenner, C. C. Silveira, J. B. T. Rocha, L. A. Wessjohann, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 7329; A. L. Braga, C. C. Silveira, M. W. G. de Bolster, H. S. Schrekker, L. A. Wessjohann, P. H. Schneider, *J. Mol. Catal. A*, 2005, **239**, 235; A. L. Braga, M. W. Paixão, B. Westermann, P. H. Schneider, L. A. Wessjohann *J. Org. Chem.* 2008, **73**, 2879; X. -L. Hou, X. -W. Wu, L. -X. Dai, B. -X. Cáo, J. Sun, *Chem. Commun.*, 2000, 1195; K. Hiroi, Y. Suzuke, L. Abe, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, **10**, 1173.
- 4 G. Muges, W. -W. du Mont, H. Sies, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2125; C. W. Nogueira, G. Zeni, J. B. T. Rocha, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 6255.
- 20 5 T. C. Stadman, *Annu. Rev.*, 1996, **65**, 83.
- 6 J. Lam, H. Breteler, T. Amson, L. Hansen, in *Chemistry and Biology of Naturally-occurring Acetilenes and related Compounds*, ed. Elsevier: Amsterdam, 1988.
- 7 J. Nakayama, T. Konishi, *Heterocycles*, **27**, 1731; M. Kuroda, J. Nakayama, M. Hoshino, N. Furusho, T. Kawata, S. Ohba, *Tetrahedron*, 1993, **49**, 3735.
- 8 T. Y. Ohulchanskyy, D. J. Donnelly, M. R. Detty, P. Prasad, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 8668; M. R. Detty, P. B. Merkel, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 3845; Y. Shimizu, K. Oikawa, K-I. Nakayama, D. Guillon, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 4223; M. Lepeltier, J. Hiltz, T. Lockwood, F. Belanger-Gariepy, D. F. Perepichka, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 5167.
- 9 D. L. Boger, R. J. Mathvinink, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 1429; T. Hiio, Y. Morita, T. Inoue, H. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 455; J. Quirante, X. Vila, C. Escolano, J. Bonjoch, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 2323; S. M. Allin, W. R. S. Barton, W. R. Bowman, T. McNally, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 7887; D. A. Evans, T. Managan, A. L. Rheigold, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11009; M. -L. Bannasar, T. Roca, R. Griera, J. Bosch, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 7546.
- 40 10 G. Heppke, J. Martens, K. Praefcke, H. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1977, **16**, 318.
- 11 (a) U. B. Vasconcelos, E. Dalmolin, A. A. Merlo, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 1027. (b) U. B. Vasconcelos, A. A. Merlo, *Synthesis*, 2006, **7**, 1141. (c) U. B. Vasconcelos, G. D. Vilela, A. Schrader, A. C. A. Borges, A. A. Merlo, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 4619.
- 45 12 K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, **16**, 4467; R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 874; R. Cristiano, D. M. P. O. Santos, G. Conte, H. Gallardo, *Liq. Cryst.*, 2006, **33**, 997; D. M. Price, S. M. Dirk, F. Maya, J. M. Tour, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 2497; M. S. Rajendra, R. A. Neves Filho, R. Schneider, A. A. Vieira, H. Gallardo, *Liq. Cryst.*, 2008, **32**, 737; H. Gallardo, R. Cristiano, A. A. Vieira, R. A. Neves Filho, R. M. Srivastava, *Synthesis*, 2008, **4**, 605; H. Gallardo, R. Cristiano, A. A. Vieira, R. A. Neves Filho, R. M. Srivastava, I. H. Bechtold, *Liq. Cryst.*, 2008, **35**, 857.
- 55 13 A. P. Melissaris, M. H. Litt, *Macromolecules*, 1994, **27**, 883.
- 14 Some representative examples: B. Ranu, T. Mandayl, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 5793; A. L. Braga, P. H. Schneider, M. W. Paixão, A. M. Deobald, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 7195; G. Marin, A. L. Braga, A. S. Rosa, F. Z. Galetto, R. A. Burrow, H. Gallardo, M. W. Paixão, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 4614; W. Munbunjong, E. H. Lee, P. Ngermaneerat, S. J. Kim, G. Sing, W. Chavarisi, D. O. Jang, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 2467.
- 65 15 P. A. Grieco, Y. Yokoyama, E. Williams, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 1283; D. Batty, D. Crich, *Synthesis*, 1990, **4**, 273; U. Singh, S. K. Ghosh, M. S. Chadha, V. R. Mamdapur, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 255.
- 16 I. Nishiyama, J. Yamamoto, J. W. Goodby, H. Yokoyama, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2429.
- 70 17 W. Weissflog, U. Dunemann, S. Findeisen-Tandel, M. G. Tamba, H. Kresse, G. Pelzl, S. Diele, U. Baumeister, A. Eremin, S. Stern, R. Stannarius, *Soft Matter*, 2009, **5**, 1840.
- 18 J. M. Viner, C. C. Huang, *Phys. Rev. A*, 1983, **27**, 2763; N. V. S. Rao, T. D. Choudhury, M. K. Paula, T. Francis, *Liq. Cryst.* 2009 **36**, 409.
- 75 19 Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 80 20 M. L. Parra, P. I. Hidalgo, E. A. Soto-Bustamante, J. Barbera, E. Y. Elgueta, V. H. Trujillo-Rojo, *Liq. Cryst.*, 2008, **35**, 1251; H. Gallardo, F. R. Bryk, A. A. Vieira, T. E. Frizon, G. Conte, B. S. Souza, J. Eccher, I. H. Bechtold, *Liq. Cryst. In press*; R. Cristiano, H. Gallardo, A. J. Bortoluzzi, I. H. Bechtold, C. E. M. Campos, R. L. Longo, *Chem. Commun.* 2008, 5134.
- 85 21 M. Wahadoszamen, T. Hamada, T. Iimori, T. Nakabayashi, N. Ohta, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 9544; R. Cristiano, E. Westphal, I. H. Bechtold, A. J. Bortoluzzi, H. Gallardo, *Tetrahedron* 2007, **63**, 2851.
- 90 22 V. T. Nikolai, *Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations*, Elsevier Science, 1 edition (June 20, 2006), p115.
- 95 23 B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2001, Wiley-VCH Verlag GmbH, p54.
- 100 24 J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 991; S. Fery-Forgues, D. J. Lavabre, *J. Chem. Edu.* 1999, **76** 1260.
- 105 25 M. Suzuki, T. Sato, A. Kurose, H. Shirai, K. Hanabusa, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 2741.



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)