

TIAGO ELIAS ALLIEVI FRIZON

**SELENETOS E DISSELENETOS CONTENDO N-
HETEROCICLOS OU COLESTEROL: NOVAS
CLASSES DE MATERIAIS FUNCIONAIS**

Tese submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina, para obtenção do Grau de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Luiz
Braga.

Co-orientador: Prof. Dr. Hugo
Gallardo.

FLORIANÓPOLIS

2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

F921s Frizon, Tiago Elias Allievi
Selenetos e disselenetos contendo n-heterociclos ou
colesterol [tese] : novas classes de materiais funcionais /
Tiago Elias Allievi Frizon ; orientador, Antonio Luiz Braga. -
Florianópolis, SC, 2012.
1 v.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina,
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-
Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Selênio. 3. Colesterol. 4. Cristais
líquidos. I. Braga, Antonio Luiz. II. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química.
III. Título.

TIAGO ELIAS ALLIEVI FRIZON

**SELENETOS E DISSELENETOS CONTENDO N-HETEROCICLOS OU
COLESTEROL: NOVAS CLASSES DE MATERIAIS FUNCIONAIS**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em
Química no Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade
Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 02 de maio de 2012.

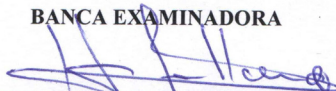


Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

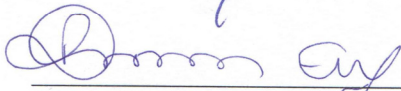


Prof. Dr. Antonio Luiz Braga
Orientador
(UFSC)

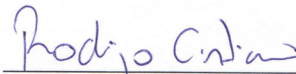
BANCA EXAMINADORA



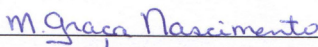
Prof. Dr. Hugo Alejandro
Gallardo Olmedo
Co-orientador
(UFSC)



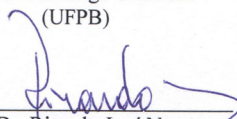
Dr. Fernando Ely
(CTI- Renato Archer)



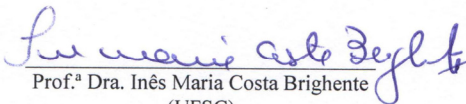
Prof. Dr. Rodrigo Cristiano
(UFPB)



Prof.ª Dra. Maria da Graça Nascimento
(UFSC)



Prof. Dr. Ricardo José Nunes
(UFSC)



Prof.ª Dra. Inês Maria Costa Brighente
(UFSC)

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Antonio Luiz Braga pela oportunidade oferecida em 2008 de fazer parte do seu grupo de pesquisa, onde obtive conhecimentos na área de compostos organocalcogênicos e também na estruturação de um laboratório químico. Gostaria também de agradecer-lo por indicar os rumos certos para a elaboração deste trabalho.

Ao professor Dr. Hugo Gallardo, com quem adquiri os conhecimentos sobre cristais líquidos, pelo apoio desde os anos de iniciação científica e mestrado, até os dias de hoje co-orientando o meu doutorado.

Aos colegas do Lab. Selen e do Lab. CL, os quais contribuíram na troca de conhecimentos: Marcelo, Paulo, Gian, Romulo, Fabio, Jamal, Sumbal, Juliano, Gustavo, Vanessa, Greice, Daiane, Daniel, Eduardo, Luana, Felipe, Manuela, Ina, Fernando Molin, Patricia, Edivandro.

Gostaria também de agradecer ao Dr. Fernando Ely, à professora Dra. Maria da Graça Nascimento, ao professor Dr. Ricardo José Nunes, ao professor Dr. Rodrigo Cristiano e à professora Dra. Inês Maria Costa Brighente, por aceitarem fazer parte da banca examinadora.

Aos professores, funcionários e alunos do Departamento de Química da UFSC por toda colaboração e companheirismo.

A Central de Análises. A UFSC, CAPES, CNPq e FAPESC/PRONEX.

Aos meus pais e meus irmãos pelo apoio e valiosos ensinamentos.

Em especial a minha noiva Samira, pelas palavras sábias nos momentos mais complicados, pelo apoio e pelo amor durante todo esse tempo.

RESUMO

A síntese e caracterização de novos materiais funcionais baseados em moléculas orgânicas contendo átomos de selênio em sua estrutura são descritas. Essas moléculas foram desenvolvidas de maneira a exibir propriedades líquido-cristalinas. Suas propriedades térmicas, avaliadas por DSC, TGA e por MOLP, e suas propriedades ópticas, investigadas através de seus espectros de absorção e emissão, são descritas. A presente tese apresenta duas séries de compostos: **1) Seleno-Oxadiazóis:** Esta série é composta por selenetos e disselenetos líquido cristalinos, contendo *N*-heterociclos, que mostram ser novos materiais moleculares luminescentes, com arquitetura molecular não-convencional. Foi desenvolvida uma nova condição reacional para o acoplamento de ânions selenolatos com haletos de arila contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol ou o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, utilizando CuO nanoparticulado como catalisador. Esses compostos exibiram forte fluorescência azul e

fases líquido-cristalinas esméticas, típicas de CLs calamíticos; **2)**

Seleno-Colesterol: Preparou-se uma série de compostos simétricos e não-simétricos derivados do esteróide colesterol, com átomos de selênio em sua estrutura. Por último, os seleno-colesteróis foram obtidos através da reação de esterificação entre o colesterol e diferentes ácidos carboxílicos contendo as funções selenetos ou disselenetos, utilizando o sistema DCC/DMAP para ativar o grupo carboxila. Esses compostos apresentaram comportamento líquido cristalino, predominando as fases esméticas.

ABSTRACT

Synthesis and characterization of new functional materials based on organic molecules containing selenium in its structure are described. These molecules were designed in order to show liquid-crystalline properties. Their thermal properties were evaluated by DSC, TGA and POM, and their optical properties have been investigated through their absorption and emission spectra. This thesis present two series of compounds: **1) Seleno-Oxadiazoles:** this series comprises liquid crystalline selenides and diselenides, containing N-heterocycles, which appeared to be new molecular luminescent materials with unconventional molecular composition. We developed new reaction conditions for the coupling of selenolate anions with aryl halides containing the heterocycle 1,2,4-oxadiazol or 1,3,4-oxadiazol, using CuO nanoparticulate as catalyst. These compounds exhibited strong blue fluorescence and smectic liquid-crystalline phases, typical of calamitic LCs; **2) Seleno-Cholesterol:**

a new series of symmetrical and non-symmetrical compounds derivative of the steroid cholesterol was prepared, containing selenium atoms in then structures. The compounds were obtained through esterification reaction between cholesterol and different carboxylic acids containing selenides and diselenides functions, using DCC/DMAP to activate the carboxyl group. These compounds showed a liquid crystalline behavior, predominantly smectic phases.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: a) Friedrich Reinitzer e b) Otto Lehmann..... 4
- Figura 2: Esquema do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico. Fusão da fase cristalina para as mesofases nas temperaturas T1 e T2 e entrada para o líquido isotrópico na temperatura T3..... 5
- Figura 3: Representação esquemática da anisometria dos dois grupos de cristais líquidos termotrópicos convencionais (a) forma de bastão característica dos Cristais Líquidos Termotrópicos calamíticos (b) forma semelhante a um disco dos Cristais Líquidos Termotrópicos discóticos. 6
- Figura 4: Representação do comportamento micelar: a) micela formada pela interação de moléculas anfifílicas em água; b) tipo de comportamento micelar, bicamada, observado na membrana celular. 7
- Figura 5: Representação ilustrativa da estrutura de uma molécula de um cristal líquido calamítico. A, B: Núcleo Rígido; L: Grupo Conector e C: Grupos Periféricos. 9
- Figura 6: Representação ilustrativa de uma fase nemática (N), onde as moléculas estão orientadas segundo uma direção dada pelo vetor \hat{n} 10

Figura 7: Estrutura molecular do composto 4-pentil-4'-cianobifenil (5CB). (Temperaturas expressas em °C). K = cristal; N = nemático e I = isotrópico.....	11
Figura 8: Representação esquemática da mesofase nemática quiral (N*).	12
Figura 9: Ilustração dos arranjos moleculares dentro das fases SmA (direção do vetor diretor das moléculas, paralelo a normal z das camadas) e SmC (diretor inclina-se de um ângulo θ em relação a z).	13
Figura 10: 4,4''-Bis-noniloxi-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterfenil 2 exibindo mesofases SmA e SmC, além das transições cristal-cristal (K1→K2→K3→K4). (Temperaturas expressas em °C).	14
Figura 11: Estrutura molecular da primeira série de cristais líquidos discóticos descoberta: derivados do benzeno-hexa-n-alcanoato.....	15
Figura 12: Representações ilustrativas para a forma geral de cristais líquidos discóticos, onde $d \gg t$.	16
Figura 13: Representação ilustrativa da mesofase N _D , onde as moléculas são alinhadas numa mesma direção, sem nenhum ordenamento adicional.	17
Figura 14: Representação ilustrativa da: (a) estrutura geral de mesofases colunares, onde as moléculas são alinhadas na mesma direção formando colunas; (b) representação da	

mesofase colunar retangular (Colr) e (c) representação da mesofase colunar hexagonal (Colh).	17
Figura 15: Exemplos de estruturas moleculares líquido-cristalinas: (a) banana, composto derivado do resorcinol, (b) selenol ester, (c) forma de V, composto derivado do catecol. 18	18
Figura 16: Semicondutores poliméricos contendo selenofenos em sua estrutura.	22
Figura 17: Formação das bandas de energia para o lítio metálico e a ocorrência das bandas de valência e de condução.	24
Figura 18: Relação entre as bandas de valência e as bandas de condução para: (a) materiais condutores, (b) materiais isolantes e (c) materiais semicondutores.	25
Figura 19: a) Oligômeros 5,2':5',2'' – tiofenos, derivados de calcogenofenos, b) e c) semicondutores líquidos cristalinos usados em transistores orgânicos.	27
Figura 20: 1,2,4-oxadiazóis utilizados como fármacos.	28
Figura 21: Cristal líquido derivado do anel 1,3,4- oxadiazol: composto 2,5 - diaril - 1,3,4-oxadiazol simétrico com estrutura banana e suas temperaturas de transição.	29
Figura 22: Representação da estrutura da molécula colesterol.	31

Figura 23: Compostos calcogênio esteróides.....	32
Figura 24: Modelo geral para as estruturas moleculares de colesterol baseado em dímeros assimétricos. Símbolo da estrela indica um centro quiral na unidade de colesterol.....	35
Figura 25: Espectro de RMN ^1H do composto 3 em CDCl_3 (400 MHz).....	43
Figura 26: Espectro de RMN ^1H do composto 6 em CDCl_3 (400 MHz).....	48
Figura 27: Espectro de RMN ^1H do composto 8 em CDCl_3 (400 MHz).....	55
Figura 28: Espectro de RMN ^1H do composto 11 em CDCl_3 (400 MHz).....	60
Figura 29: Espectro de MALDI-TOF para o disseleneto 11...	60
Figura 30: Micrografia Óptica entre polarizadores cruzados do seleneto 8: (a) mesofase SMA em $56,4^\circ\text{C}$. As amostras foram colocadas entre lâminas de vidro não tratadas e observadas através de polarizadores cruzados.....	65
Figura 31: Micrografia Óptica entre polarizadores cruzados do disseleneto 10: (a) surgimento de bastonetes no resfriamento do líquido isotrópico à 98°C ; (b) crescimento dos bastonetes em 97°C , (c) coalescência dos bastonetes para a textura focal cônica SmA em 95°C e (d) mostra a cristalização (SMA-Cr) em 91°C	66

Figura 32: Espectro de absorção normalizado dos seleno-oxadiazóis 7, 8, 9, 10 e 11 em CHCl ₃	68
Figura 33: Espectro de fluorescência normalizado dos seleno-oxadiazóis 7, 8, 9, 10 e 11 em CHCl ₃	69
Figura 34: Espectro de RMN ¹ H do brometo 13 em CDCl ₃ (400 MHz).	75
Figura 35: Espectro de RMN ¹ H do seleneto 15 em CDCl ₃ (200 MHz).	78
Figura 36: Representação dos intermediários organocalcogenetos de interesse: selenetos 17-19 e disselenetos 20-25.	79
Figura 37: Espectro de RMN ¹ H do composto 18 em CDCl ₃ (200 MHz).	82
Figura 38: Espectro de RMN ¹ H do composto 21 em DMSO (200 MHz).	84
Figura 39: Espectro de RMN ¹ H do composto 25 em CDCl ₃ (200 MHz).	87
Figura 40: Rendimentos obtidos na síntese dos compostos finais derivados do colesterol.	88
Figura 41: Espectro de RMN ¹ H do seleneto 15 em CDCl ₃ (200 MHz).	89

Figura 42: Espectro de RMN ¹³ C do seleneto 15 em (200 MHz).	90
Figura 43: Espectro de RMN ¹ H do disseleneto 27 em CDCl ₃ (400 MHz).	91
Figura 44: Espectro de RMN ¹³ C do disseleneto 27 em CDCl ₃ . (400 MHz).	92
Figura 45: Espectro de RMN ¹ H do disseleneto 29 em CDCl ₃ (200 MHz).	93
Figura 46: Espectro de RMN ¹³ C do disseleneto 29 em CDCl ₃ (200 MHz).	94
Figura 47: a) Micrografia da textura poligonal da mesofase SmA* exibida pelo seleneto 14 à 98,7°C e b) Textura apresentando na cristalização do composto 14.	98
Figura 48: Termograma de DSC do seleneto colestérico 15, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min.	99
Figura 49: Micrografia da textura schlieren SmC* à 156°C, apresentada pelo seleneto 16.	100
Figura 50: Micrografia Óptica entre polarizadores cruzados do disseleneto 27: (a) textura schlieren da mesofase SmC* observada no resfriamento do líquido isotrópico em 90°C; (b) textura observada a temperatura ambiente.	101

Figura 51: Textura schlieren da mesofase SmC* apresentada pelo disseleneto 28 no resfriamento à 123°C e b) Textura apresentada à temperatura ambiente. 102

Figura 52: a) Textura natural oily streaks da mesofase SmA* apresentada pelo disseleneto 29 à 197°C; b) Textura bastonete da mesofase SmA* apresentada pelo disseleneto 30 à 189°C; c) Textura apresentada pelo disseleneto 31 à 168°C e d) Textura apresentada pelo disseleneto 31 à temperatura ambiente..... 103

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Síntese do intermediário contendo heterociclo 1,2,4-oxadiazol.	41
Esquema 2: Mecanismo de formação do heterociclo 1,2,4-oxadiazol conforme descrito por Clapp.	42
Esquema 3: Síntese do intermediário contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.	44
Esquema 4: Mecanismo de formação do anel tetrazol.	46
Esquema 5: Mecanismo de reação de formação de 1,3,4-oxadiazóis. Rota de Huisgen.	47
Esquema 6: Proposta retrossintética para o seleneto 8.	49
Esquema 7: Tentativa de síntese do seleneto 8, utilizando a Rota B.	50
Esquema 8: Síntese do seleneto 8, utilizando a Rota A.	51
Esquema 9: Síntese dos Selenetos contendo o heterociclo oxadiazol.	52
Esquema 10: Mecanismo reacional para a formação dos selenetos.	53
Esquema 11: Proposta retrossintética para o disseleneto 11.	56
Esquema 12: Síntese do disseleneto 11, utilizando a Rota B.	57

Esquema 13: Síntese dos Disselenetos contendo os heterociclos 1,2,4 e 1,3,4 oxadiazol.....	58
Esquema 14: Proposta retrossintética para a obtenção do seleneto 15.	70
Esquema 15: Síntese do seleneto 15.....	71
Esquema 16: Mecanismo de ativação de ácido carboxílico para esterificação com um álcool, através do sistema de DCC/DMAP. ..	73
Esquema 17: Síntese dos brometos 12 e 13 derivados do colesterol.	74
Esquema 18: Síntese dos selenetos 14, 15 e 16.....	76
Esquema 19: Proposta retrossintética para a obtenção dos compostos 18 e 21.	79
Esquema 20: Síntese do seleneto 18.....	80
Esquema 21: Síntese dos selenetos 17, 18 e 19.....	81
Esquema 22: Síntese dos disselenetos 20, 21 e 22.	83
Esquema 23: Proposta retrossintética para a obtenção do disseleneto aromático 25.	85
Esquema 24: Síntese dos disselenetos aromáticos 23, 24 e 25.....	85
Esquema 25: Síntese do disseleneto 27.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperaturas de transição ($^{\circ}\text{C}$), variação de entalpia (kJ mol^{-1}) dos compostos 7, 8, 9 10 e 11.....	62
Tabela 2: Resumos de medições físicas dos compostos 7, 8, 9, 10 e 11.....	67
Tabela 3. Temperaturas de transição ($^{\circ}\text{C}$), variação de entalpia (kJ mol^{-1}) dos compostos 14, 15, 16, 26, 27, 28, 29, 30 e 31.	95

LISTA DE ABREVIATURAS

Cr – Cristal

CL – Cristal líquido

CLTs – Cristais líquidos termotrópicos

DCC – 1,3-diciclohexilcarbodiimida

DHU – Diciclohexilurea

DMAP – 4-dimetilaminopiridina

DMF – Dimetilformamida

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

DMSO - Dimetilsulfóxido

ϵ – Absortividade molar

HOMO - Orbital molecular ocupado de mais alta energia

I – Líquido isotrópico

IV – Infravermelho

LUMO - Orbital molecular ocupado de mais baixa energia

MOLP – Microscopia óptica de luz polarizada

N – Fase nemática

OLEDs – Organic Light Emitting Diodes – Diodos Orgânicos

Emissores de Luz

PBD – 2-bifenil-5-(4-terc-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol

P.f. – Ponto de fusão

Rend. - Rendimento

RMN – Ressonância magnética nuclear

SmA – Mesofase esmética A

SmC – Mesofase esmética C

TGA – Análise termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

TMS – Tetrametilsilano

.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS.....	3
1.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS.....	6
1.2.1 Cristais líquidos termotrópicos calamíticos.....	8
1.2.2 Cristais líquidos discóticos	14
1.3 NOVAS CLASSES DE CRISTAIS LÍQUIDOS.....	18
1.3.1 Cristais Líquidos Contendo Organocalcogênios	19
1.3.1.1 <i>Semicondutores Líquido Cristalinos</i>	23
1.3.1.2 <i>Esteróides Líquido Cristalinos</i>	30
2. OBJETIVOS.....	37
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1. Organocalcogênios Líquido Cristalinos.....	40
3.2 Perfil líquido-cristalino e propriedades térmicas.....	61
3.3 Propriedades Fotofísicas.....	67
3.4. Síntese de Cristais Líquidos Colestéricos contendo Selênio..	70
3.5 Perfil líquido-cristalino e propriedades térmicas.....	95
3.6 Relações estrutura e mesomorfismo:.....	104

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	107
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	110
5.1 Instrumentação e Equipamentos.....	110
5.2 Materiais.....	111
5.3 Síntese.....	112
5.3.1 Compostos Luminescentes: Seleno_Oxadiazol.....	112
5.3.2 Esteróides Líquido Cristalinos: Seleno_Colesterol.....	124
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
7. ANEXOS.....	105
7.1 ARTIGO PUBLICADO.....	119

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, são escassas as atividades científicas que podem se equiparar à síntese orgânica em termos de centralidade e objetivo, podendo esta ser comparada ao mesmo tempo com a arte e a ciência. Esse reino praticamente ilimitado de produtos químicos, no qual a capacidade de produzir continuamente novos materiais – iguais ou diferentes daqueles que encontramos todos os dias, como alimentos, perfumes, combustíveis e outros materiais de alto valor agregado e de alta tecnologia – permanece relativamente intocado. Além disso, seu tamanho e forma dependem somente da disponibilidade, imaginação e criatividade dos químicos sintéticos.^{1,2}

Com inspiração nos fenômenos de auto-montagem e auto-organização da natureza, tal como os presentes em membranas celulares, fibras bio-poliméricas, vírus etc, a ciência tem nos levado na direção de arquiteturas moleculares com base em estruturas orgânicas que possam ser capazes de sofrer tais processos através de interações não covalentes, tais como ligação de hidrogênio,

estaqueamento π - π , forças de van der Waals e interações eletrostáticas. A riqueza de estruturas e aplicações resulta de uma propriedade fundamental presente em tais compostos: eles são capazes de responder reversivelmente a estímulos externos tais como químico, eletro-químico ou foto-químico. Esses materiais são conhecidos como materiais moles³ cuja funcionalização e controle de propriedades desejáveis ocorre a nível molecular, e possuem uma vasta gama de aplicações tecnológicas, principalmente na área de nanotecnologia, as quais incluem preparação de nanopartículas, modelagem para nanoestruturas, design de nanomotores e sensores, nanofios em eletrônica molecular etc.

Devido ao grande avanço na tecnologia de informação ocorrido nos últimos anos, novos materiais que possam ser usados na fabricação de *displays* têm sido bastante estudados. Dentre esses materiais, destacam-se os cristais líquidos, os quais vêm sendo ressaltados em função do desenvolvimento da tecnologia de mostradores de Cristal Líquido (*Liquid Crystal Displays*, LCDs) em monitores, televisores, celulares, relógios etc³. Os Cristais Líquidos

abrangem diferentes estados separados da matéria e englobam não somente a química, mas também as áreas de biologia, física e engenharia. Nesse sentido, enfatiza-se a interdisciplinaridade em suas aplicações.⁴

1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

Os primeiros relatos sobre materiais líquido-cristalinos foram apresentados em 1888, quando Friedrich Reinitzer relatou que ao aquecer cristais de benzoato de colesterila, a substância fundia para um líquido turvo a 145,5 °C e se tornava um líquido translúcido a 178,5 °C. O mesmo era observado no resfriamento. Após discussões com o físico alemão O. Lehmann⁵, os pesquisadores identificaram uma nova fase da matéria: *fase líquido-cristalina* ou *mesofase* (Figura 1).



a



b

Figura 1: a) Friedrich Reinitzer e b) Otto Lehmann.

Um cristal líquido é definido como sendo um fluido intermediário entre a fase sólida cristalina, ordenada tridimensionalmente, e a fase líquida isotrópica desordenada.⁶ Em um sólido cristalino as unidades da fase (íons, moléculas, por exemplo) estão em um arranjo ordenado em três dimensões, ou seja, possuem uma orientação e uma posição dentro de uma célula unitária de longo alcance. Em um líquido isotrópico as unidades perdem tal

arranjo e se encontram aleatoriamente dispersas no espaço. Nesta fase as propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, são invariáveis.

Para um cristal líquido a ordem posicional é parcial ou totalmente perdida, porém a ordem orientacional é mantida. Devido a tal arranjo, os cristais líquidos apresentam propriedades físicas típicas do estado sólido cristalino e propriedades mecânicas semelhantes as do estado líquido, o que caracteriza sua fluidez (Figura 2).

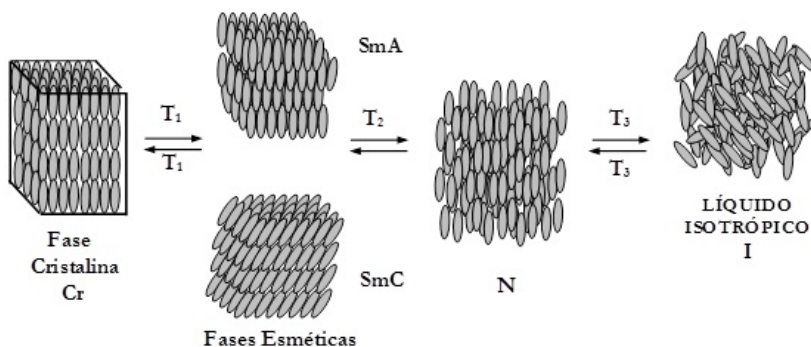


Figura 2: Esquema do arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico. Fusão da fase cristalina para as mesofases nas temperaturas T₁ e T₂ e entrada para o líquido isotrópico na temperatura T₃.

Os cristais líquidos são também caracterizados devido a sua elevada anisotropia geométrica,⁷ sendo que um dos eixos moleculares será mais alongado ou mais encurtado do que os outros dois (Figura 3).

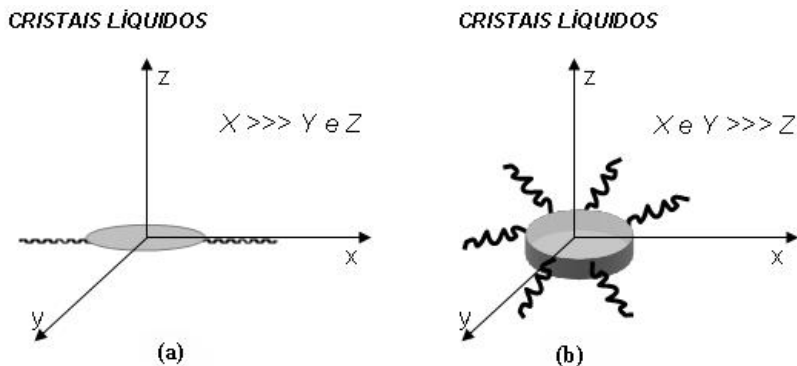


Figura 3: Representação esquemática da anisotropia dos dois grupos de cristais líquidos termotrópicos convencionais (a) forma de bastão característica dos Cristais Líquidos Termotrópicos calamíticos (b) forma semelhante a um disco dos Cristais Líquidos Termotrópicos discóticos.

1.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos dividem-se em duas grandes categorias: *cristais líquidos liotrópicos* e *cristais líquidos termotrópicos*. Os cristais líquidos liotrópicos são formados por moléculas anfifílicas (surfactantes), as quais apresentam duas regiões distintas: uma parte polar (hidrofílica, iônica) também chamada de cabeça e uma parte apolar (hidrofóbica, hidrocarboneto) conhecida por cadeia. A parte polar é solúvel em água e a parte da cadeia, apolar, se auto-associa em uma unidade geradora da mesofase, a micela (Figura 4). Nos cristais líquidos liotrópicos, a fase líquido-cristalina é dependente da concentração do solvente e da temperatura.⁸

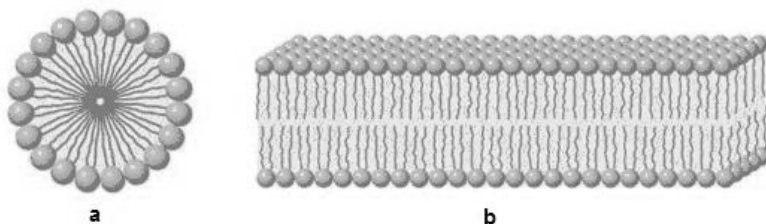


Figura 4: Representação do comportamento micelar: a) micela formada pela interação de moléculas anfifílicas em água; b) tipo de comportamento micelar, bicamada, observado na membrana celular.

No entanto os cristais líquidos termotrópicos (CLTs), classe de materiais estudadas nesta tese, são designados assim em função de seu comportamento mesomórfico ser induzido por meio da variação de temperatura. A presença da mesofase pode ser observada quando se funde um sólido cristalino ou mesmo quando se resfria um líquido isotrópico, na ausência de solvente. Os CLTs são formados por moléculas com forte anisometria geométrica, sendo a unidade geradora do *mesomorfismo* (perfil líquido-cristalino) a própria molécula. Tais compostos são classificados de acordo com a forma geométrica da estrutura molecular, em dois grandes grupos: *calamíticos e discóticos*.

1.2.1 Cristais líquidos termotrópicos calamíticos

Os cristais líquidos termotrópicos calamíticos, são formados por moléculas alongadas em forma de bastão, responsável pela anisometria de forma. Uma representação ilustrativa que pode ser

usada para descrever a estrutura de uma molécula de cristal líquido calamítico é apresentada na Figura 5.⁹

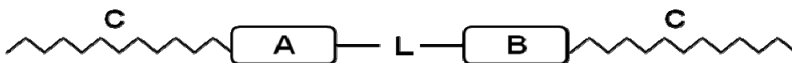


Figura 5: Representação ilustrativa da estrutura de uma molécula de um cristal líquido calamítico. A, B: Núcleo Rígido; L: Grupo Conector e C: Grupos Periféricos.

De acordo com a Figura 5, pode-se observar que as moléculas de um cristal líquido calamítico, são em geral constituídas de uma parte central rígida, comumente descrita como um sistema de anéis (aromáticos ou heteroaromáticos ou até mesmo cíclicos saturados). Estes anéis podem ser ligados entre si através de grupos conectores (L), como N=C, N=N, COO, COS, C=C, C≡C, os quais podem aumentar o comprimento e a flexibilidade da molécula, preservando uma forma linear apropriada para a formação da mesofase. Ainda, L pode ser um metal complexado aos centros A e B, levando assim a um metalomesógeno.¹⁰ As unidades terminais (C) são geralmente combinações de cadeias alifáticas (alquila- alquila;

alcóxi- alcóxi; alcóxi- alquila) longas diretamente ligadas ao anel, ou uma delas trocada por um grupo polar compacto tais como: NO_2 , CN, Br, F. Cristais líquidos calamíticos podem exibir comumente dois tipos de mesofases: nemática e esméticas.

A *fase nemática* (N) é a mais próxima do estado líquido isotrópico,¹¹ sendo a mesofase com menor nível de ordem molecular, composta por moléculas com fracas interações laterais, tendo apenas ordem orientacional: o eixo molecular mais longo aponta numa média em uma direção preferencial ao vetor diretor \hat{n} (Figura 6). O exemplo mais clássico de um cristal líquido exibindo esta mesofase é o 4-pentil-4'-cianobifenil (5CB) (Figura 7).

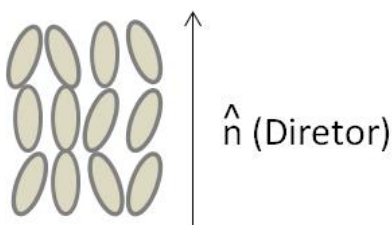


Figura 6: Representação ilustrativa de uma fase nemática (N), onde as moléculas estão orientadas segundo uma direção dada pelo vetor \hat{n} .

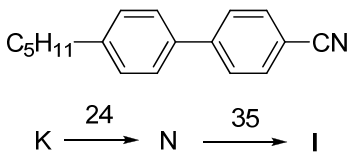


Figura 7: Estrutura molecular do composto 4-pentil-4'-cianobifenil (5CB) 1. (Temperaturas expressas em °C). K = cristal; N = nemático e I = isotrópico.

A mesofase **colestérica** é uma espécie de mesofase nemática composta por moléculas opticamente ativas. Assim como nos nemáticos, as moléculas na mesofase colestérica apresentam uma direção preferencial média de orientação dada pelo vetor diretor \hat{n} . Pode-se imaginar uma sucessão de “camadas” da mesofase nemática, onde o diretor de uma camada individual é levemente torcido em relação ao diretor da camada adjacente. Esta mudança gradual do diretor é constante de “camada a camada” e faz com que ele descreva, ao longo do espaço, uma rotação como a de uma hélice (Figura 8). Quando isso acontece a mesofase passa a se chamar mesofase colestérica ou mesofase nemática quiral (N^*). A denominação colestérica se dá ao fato de que as primeiras

substâncias a exibirem tal comportamento foram derivadas do colesterol.¹¹

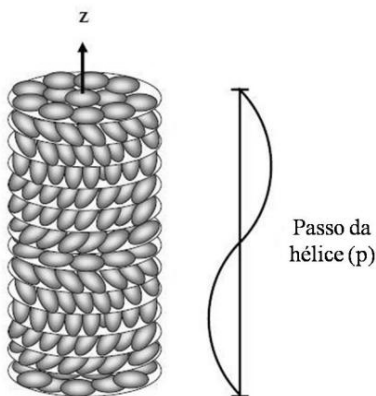


Figura 8: Representação esquemática da mesofase nemática quiral (N^*).

A estrutura helicoidal resultante pode ser descrita por um vetor unitário \mathbf{z} . O passo da hélice (p) de uma estrutura é definido pela distância que é necessária à rotação de \mathbf{n} através de um ângulo de 360° em torno de \mathbf{z} .¹²

Na *fase esméctica* (Sm), as moléculas possuem além de ordem orientacional, uma ordem posicional de curto alcance, de tal forma que as moléculas se organizam em camadas.¹³ Além disso, possuem interações laterais mais fortes e maior viscosidade, se comparadas

com a mesofase nemática. A fase esméctica pode apresentar um variado polimorfismo esméctico designado por letras (SmA, SmB, SmC... SmK), de acordo com a orientação da direção preferencial das moléculas (\hat{n} *diretor*) em relação à normal da camada (z) e à organização dos centros das moléculas dentro da camada. As mais comumente observadas são a SmA e SmC (Figura 9). Na fase SmA os longos eixos moleculares são orientados paralelamente a normal das camadas z ; na SmC, o \hat{n} *diretor* é inclinado em um ângulo θ a normal z .

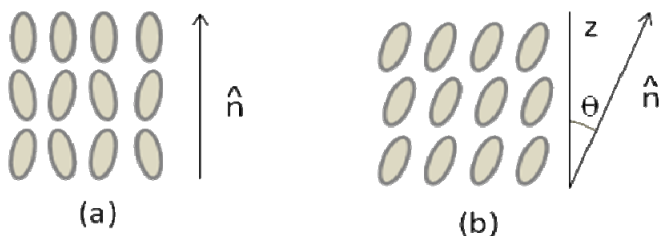


Figura 9: Ilustração dos arranjos moleculares dentro das fases SmA (direção do vetor diretor das moléculas, paralelo a normal z das camadas) e SmC (diretor inclina-se de um ângulo θ em relação a z).

Um exemplo de estrutura molecular que apresenta um polimorfismo esmétrico é mostrado na Figura 10, bem como suas temperaturas de transição¹⁴.

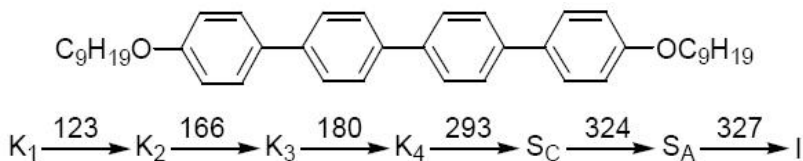


Figura 10: 4,4''-Bis-noniloxi-[1,1';4',1'';4'',1''']quaterfenil 2 exibindo mesofases SmA e SmC, além das transições cristal-cristal (K₁→K₂→K₃→K₄). (Temperaturas expressas em °C).

1.2.2 Cristais líquidos discóticos

Uma outra classe de cristais líquidos termotrópicos, baseados em estruturas moleculares discóticas (em forma de disco) foi descoberta em 1977. As primeiras séries de compostos desta nova classe pertenciam a derivados do benzeno e trifenileno hexasubstituídos, sintetizados pelo grupo de S. Chandrasekhar¹⁵ (Figura 11).

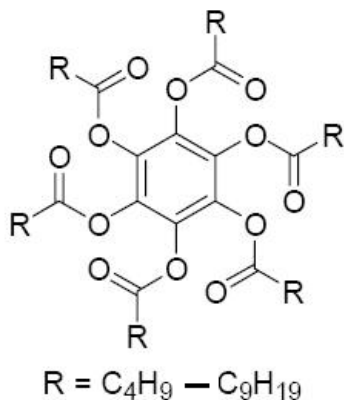


Figura 11: Estrutura molecular da primeira série de cristais líquidos discóticos descoberta: derivados do benzeno-hexa-n-alcanoato.

A estrutura geral de um cristal líquido discótico compreende um centro rígido planar (geralmente aromático) rodeado por uma periferia flexível, representada em grande parte por cadeias alifáticas ligadas ao centro (Figura 12).

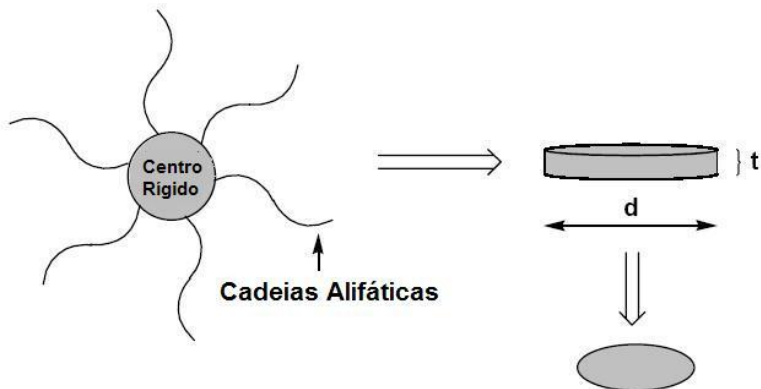


Figura 12: Representações ilustrativas para a forma geral de cristais líquidos discóticos, onde $d \gg t$.

Os cristais líquidos discóticos, assim como os calamíticos, podem mostrar diversos tipos de mesofases, com grau variado de organização. Os dois principais tipos de mesofases de cristais líquidos discóticos são: *nemática discótica* (ND), e a *colunar* (Col).¹⁵

A mesofase *nemática discótica* (ND) é a menos ordenada, onde as moléculas têm apenas ordem orientacional com moléculas alinhadas em média com o eixo \hat{n} diretor (Figura 13).

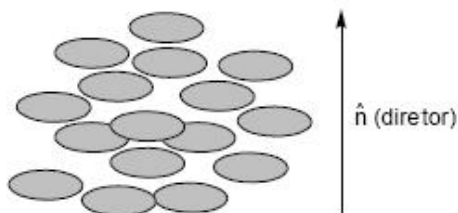


Figura 13: Representação ilustrativa da mesofase N_D , onde as moléculas são alinhadas numa mesma direção, sem nenhum ordenamento adicional.

A mesofase *colunar* (*Col*) é mais ordenada. Os núcleos em forma de disco, com ordenamento orientacional e posicional, tendem a formar colunas (Figura 14). Dependendo do arranjo destas colunas dentro de vértices têm-se a mesofase *colunar retangular* (*Colr*) e a *colunar hexagonal* (*Colh*).

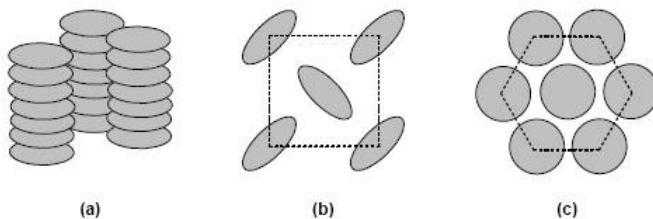


Figura 14: Representação ilustrativa da: (a) estrutura geral de mesofases colunares, onde as moléculas são alinhadas na mesma direção formando colunas; (b) representação da mesofase colunar retangular (*Colr*) e (c) representação da mesofase colunar hexagonal (*Colh*).

1.3 NOVAS CLASSES DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Recentemente ressurgiu o interesse no planejamento molecular, síntese e caracterização de cristais líquidos não-convencionais,⁴ ou seja, de uma nova classe de cristais líquidos na qual a forma anisométrica é distorcida dos bastões clássicos ou discos. Oligômeros, moléculas com centro curvado e organocalcogênios são exemplos destas novas classes.¹⁶

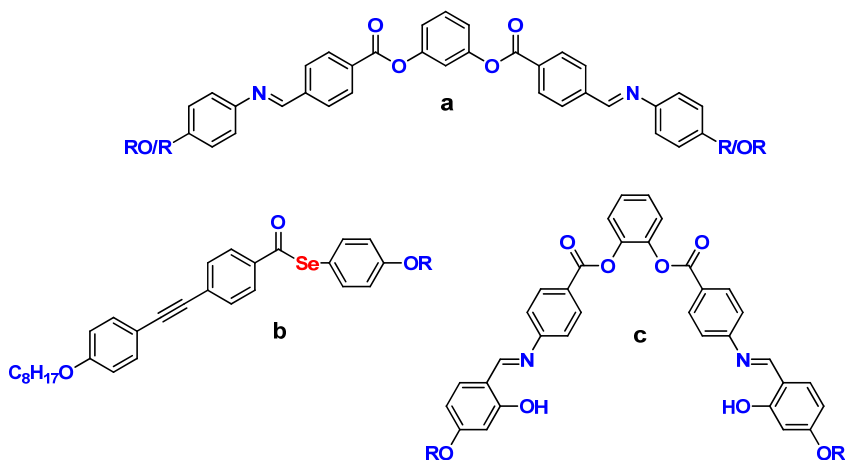


Figura 15: Exemplos de estruturas moleculares líquido-cristalinas: (a) banana, composto derivado do resorcinol, (b) selenol ester, (c) forma de V, composto derivado do catecol.

1.3.1 Cristais Líquidos Contendo Organocalcogênicos

O grupo de elementos conhecidos como calcogênios, está situado no grupo 16 da tabela periódica e é composto pelo oxigênio, enxofre, selênio, telúrio e polônio. Dentre esses, destaca-se o selênio, que possui número atômico 34 e a seguinte configuração eletrônica: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$. O mesmo encontra-se presente na forma de seis isótopos estáveis de ocorrência natural (^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se e ^{82}Se), sendo mais abundante o ^{80}Se (49,6%).¹⁷ Sob condições normais de temperatura e pressão, em seu estado elementar, apresenta-se como um sólido de cor cinza escura.

O selênio foi descoberto em 1817 pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius.¹⁸ O nome selênio foi dado em homenagem à deusa grega da Lua Selene. No século XIII, Marco Polo relatou que cavalos na região de Succuis, no oeste da China apresentavam perda de cascos e pelos após a ingestão de certas plantas venenosas. Seis séculos após tais relatos, foram descritos os mesmos sintomas em animais que se alimentaram da vegetação nativa próxima ao Rio

Missouri, nos Estados Unidos. A descoberta do agente etiológico destes efeitos tóxicos data do ano de 1928, quando o Dr. Kurt Franke estudou estas plantas e seus grãos, concluindo que se tratava do selênio.

Esse elemento foi considerado unicamente como tóxico durante muito tempo, até a descoberta de que o mesmo atuava como micronutriente para bactérias, mamíferos e pássaros.¹⁹ Após cerca de quinze anos de estudos empíricos em síndromes de deficiência de selênio em cobaias, a bioquímica do selênio ganhou importância em 1973 quando foi descoberto que duas enzimas bacterianas – formato desidrogenase e glicina redutase – continham esse átomo em suas estruturas.²⁰ Concomitantemente, o papel bioquímico do selênio em mamíferos foi claramente estabelecido pelo descobrimento de sua participação essencial no mecanismo de ação detoxificante de radicais livres da enzima glutaciona peroxidase.²¹

Após esse período, inúmeros relatos têm surgido na literatura onde diversas funções biológicas de compostos orgânicos de selênio têm sido descritas, desempenhando funções importantes na

prevenção do câncer, imunologia, envelhecimento, reprodução humana bem como em outros processos fisiológicos.²² Esses compostos também têm surgido como importantes agentes terapêuticos, que variam desde agentes anti-virais e antitumorais até suplementos alimentares naturais.

Em 1873, o inglês Willoughby Smith descobriu a fotocondutividade do elemento selênio, comprovando que o mesmo tinha a propriedade de transformar a energia luminosa em energia elétrica.²³ Dessa forma ficou estabelecida a premissa teórica segundo a qual era possível transmitir imagens por meio da corrente elétrica.

Esta descoberta foi de grande importância no desenvolvimento da indústria eletrônica, levando a invenção de células fotoelétricas, incluindo aquelas usadas em sistemas mais antigos de televisão.

Sua sensibilidade à luz leva a utilização em fotômetros de aparelhos fotográficos, nas células fotoelétricas de portas automáticas, equipamentos preventivos de incêndios, células solares e semicondutores.²⁴

Polímeros semicondutores contendo anéis selenofenos foram sintetizados recentemente,²⁵ obtendo propriedades ópticas e elétricas interessantes, com mobilidade transportadora de carga em torno de $0,03 - 0,04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 16).

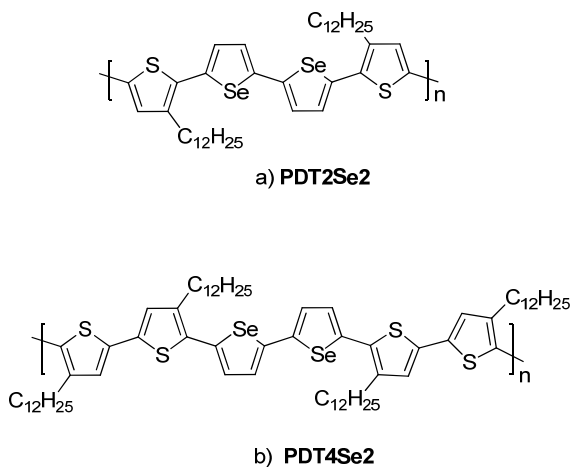


Figura 16: Semicondutores poliméricos contendo selenofenos em sua estrutura.

Poucos estudos foram realizados explorando o efeito de átomos de calcogênios na estrutura molecular de cristais líquidos, como também os efeitos destes átomos no seu comportamento fotofísico, tornando esta área um importante campo de investigação.

Recentemente compostos contendo calcogênio em sua estrutura vem atraindo atenção devido a suas aplicações como biomateriais e cristais líquidos.²⁶ Além disso, em função de suas promissoras atividades fotofísicas em dispositivos ópticos, tais compostos podem ser utilizados como *displays* emissivos de cristais líquidos, *lasers* orgânicos polarizados e *OLEDs* anisotrópicos. Com o intuito de suprir esse campo ainda pouco explorado, planejamos para o presente trabalho a síntese de seleno-oxadiazóis e seleno-colesterol com propriedades líquidos cristalinas, cujo detalhamento pode ser visto tópico ‘objetivos’.

1.3.1.1 Semicondutores Líquido Cristalinos

Semicondutores são sólidos geralmente cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes. As propriedades de condução de um material puro sólido podem ser diretamente relacionadas à estrutura dos elétrons deste material. Um sólido pode ser formado por n constituintes, os quais estão próximos

entre si dentro de um reticulado cristalino. Esta proximidade faz com que os orbitais, de mesma energia, interajam entre si desdobrando-se e separando-se formando assim aglomerados de energia contínua que levam o nome de banda. O número de bandas é proporcional ao número de orbitais atômicos participantes. As bandas de energia completamente ocupadas por elétrons são chamadas de banda de valência e as bandas com os estados eletrônicos desocupados são chamadas de banda de condução. Na **Figura 17**, pode-se observar a formação dos orbitais moleculares (bandas) para um reticulado cristalino de lítio metálico e a ocorrência das bandas de condução e valência.

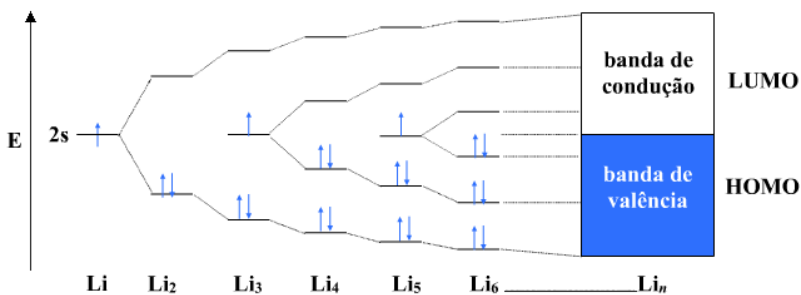


Figura 17: Formação das bandas de energia para o lítio metálico e a ocorrência das bandas de valência e de condução.

A relação entre a energia das bandas de condução e valência é o que fornece o conceito de materiais condutores, isolantes e semicondutores. A diferença entre as bandas é chamada *GAP*, e sua energia é representada por E_g . Na **Figura 18** observa-se a relação entre as bandas de energia nos diferentes tipos de materiais.



Figura 18: Relação entre as bandas de valência e as bandas de condução para: (a) materiais condutores, (b) materiais isolantes e (c) materiais semicondutores.

Estudos recentes sobre transistores fabricados com semicondutores líquidos cristalinos, possuindo alta solubilidade em solventes orgânicos comuns, têm apresentado áreas livres de defeitos, bem como o alinhamento espontâneo das moléculas na camada ativa em um substrato. Durante o recente interesse em

dispositivos orgânicos eletrônicos, tais como transistores orgânicos de filmes finos, diodos orgânicos emissores de luz e células solares orgânicas, os cristais líquidos têm atraído muita atenção como um novo tipo de semicondutor molecular.²⁸

A elevada mobilidade transportadora tem sido observada mesmo em mesofases onde as moléculas do mesógeno são flutuantes com ordem orientacional e/ou posicional.

Compostos organocalcogênicos têm sido estudados na área de semicondutores líquido cristalinos, devido às excelentes propriedades elétricas, mostrando rápida mobilidade no transporte de cargas nas mesofases (Figura 19). Células solares contendo átomos de selênio em sua estrutura, tem atraído considerável atenção devido a sua alta eficiência na conversão de energia luminosa em energia elétrica.²⁹

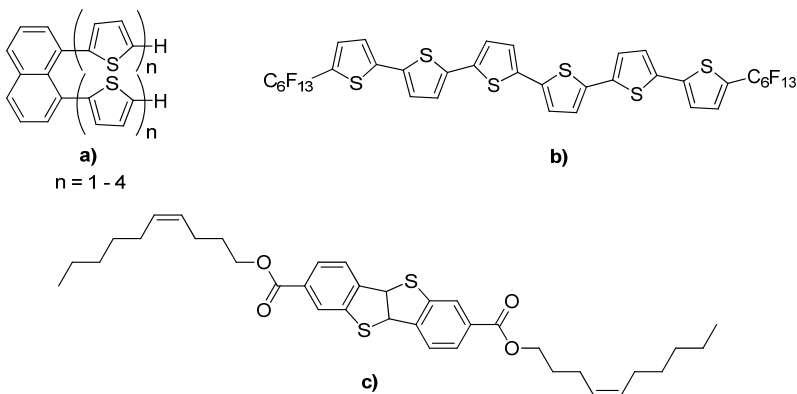


Figura 19: a) Oligômeros 5,2':5',2'' – tiofenos, derivados de calcogenofenos, b) e c) semicondutores líquidos cristalinos usados em transistores orgânicos.

A inserção de organocalcogênios em sistemas contendo heterociclos é bastante interessante, uma vez que a polaridade, geometria e outras propriedades da molécula podem ser variadas pela introdução de heteroátomos.³⁰⁻³² A síntese de materiais com as propriedades citadas acima, é possível devido à inclusão de anéis heteroaromáticos tais como 1,2,4 e 1,3,4-oxadiazol, etc.³³

O heterociclo 1,2,4 –oxadiazol apresenta propriedades anti-inflamatórias, analgésicas e anti-helmínticas³⁴ (Figura 20). Existem também relatados na literatura com vários outros estudos biológicos

envolvendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol, onde observou-se além de propriedades terapêuticas outras propriedades, tais como: inseticida, fungicida, bactericida, herbicida etc.³⁵ Em aplicações como cristal líquido, mostraram promissora capacidade mesomórfica, devido à sua distribuição não-simétrica dos heteroátomos e sua planaridade.

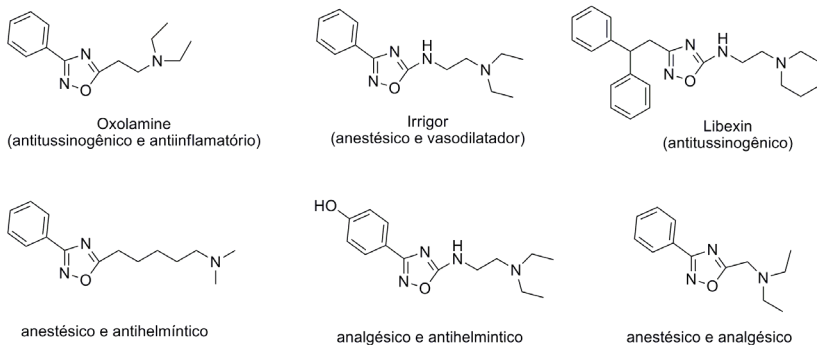


Figura 20: 1,2,4-oxadiazóis utilizados como fármacos.

O heterociclo mais empregado em materiais transportadores de elétrons é o 1,3,4-oxadiazol (Figura 21), devido a sua elevada estabilidade térmica e hidrolítica, resistência à degradação oxidativa e a sua capacidade de retirar elétrons.³⁶ Além dos dipolos laterais dos átomos de nitrogênio e oxigênio, este heterociclo pode prover: i) a

curvatura do centro rígido em um cristal líquido, sendo empregado então na síntese de cristais líquidos curvados; e ii) luminescência.

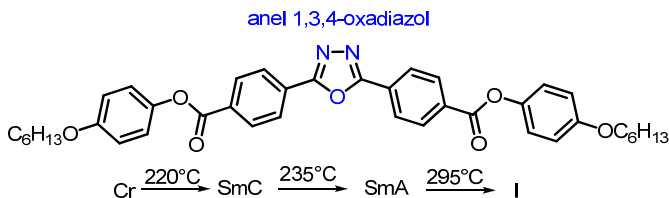


Figura 21: Cristal líquido derivado do anel 1,3,4-oxadiazol: composto 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazol simétrico com estrutura banana e suas temperaturas de transição.

O forte dipolo lateral do anel oxadiazol leva à possibilidade de fases colunares hexagonais, quando usados no centro rígido de moléculas discóticas. Devido a uma ótima sobreposição dos orbitais dentro do empacotamento colunar, estes materiais comportam-se como nanofios, transportando elétrons na parte central heteroaromática (na ordem de 10^{-3} a $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)³⁷ e rodeados por uma parte isolante (cadeias longas alifáticas).

Apesar da vasta gama de aplicações desses compostos, são raros os exemplos relatados na literatura com respeito ao seu emprego em materiais com propriedades líquido-cristalinas, sistemas

transportadores de elétrons, dispositivos orgânicos emissores de luz (*OLEDs*). Para preencher essa lacuna, a presente tese apresenta a síntese de uma série de compostos com propriedades líquido-cristalinas e luminescência(seleno-oxadiazóis), característica essa apresentada por *OLEDs*.

1.3.1.2 Esteróides Líquido Cristalinos

Os esteróides são uma classe de lipídeos, que engloba compostos conhecidos como o colesterol, hormônios sexuais, cortisona e esteróides anabólicos.³⁸ O mais conhecido e abundante esteróide no corpo humano é o colesterol (Figura 22), sendo encontrado no tecido cerebral, no tecido nervoso e no fluxo sanguíneo. Nos humanos o colesterol presente no organismo pode ter vários destinos diferentes: fazer parte de membranas biológicas; ser transportado por lipoproteínas para outros tecidos; ser precursor de ácidos (sais) biliares; formar hormônios esteroidais; ser precursor da vitamina D e auxiliar no metabolismo de vitaminas lipossolúveis.

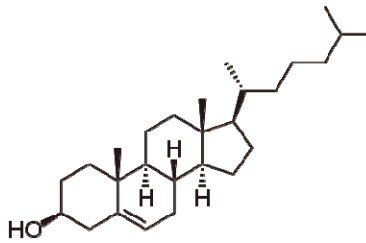


Figura 222: Representação da estrutura da molécula colesterol.

Pode-se citar também que o nome colesterol se origina do grego, contendo os seguintes elementos: Chole (bile), stereos (sólido) e o sufixo químico -ol (álcool). Poulletier François de la Salle identificou o colesterol pela primeira vez em sua forma sólida em pedras na vesícula, em 1769. No entanto, foi somente em 1815 que o químico Eugène Chevreul nomeou o composto de "colesterol".³⁹

A inserção de átomos de calcogenios na estrutura do colesterol (Figura 23), baseando-se no potencial biológico já conhecido desse esteróide, foi descrita na literatura com promissora atividade biológica como espécie antioxidante.⁴⁰

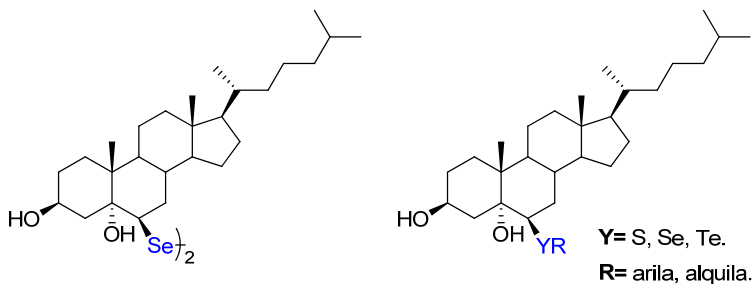


Figura 233: Compostos calcogênio esteróides.

Os cristais líquidos colestéricos fascinam os pesquisadores desde a sua descoberta há mais de 100 anos.⁴¹ De fato, o primeiro exemplo de cristal-líquido termotrópico é um derivado do colesterol, o benzoato de colesterila.⁵ Até agora foram relatados mais de 3300 cristais-líquidos baseados no colesterol envolvendo monômeros^{42,43}, oligômeros⁴⁴ e polímeros^{45,46}.

Devido à abundância na natureza, os esteróides são, muitas vezes, utilizados para gerar cristais líquidos colestéricos. Não surpreendentemente, eles têm sido empregados com sucesso no ajuste da quiralidade e seus efeitos associados sobre mesomorfismo. O colesterol tem sido incorporado amplamente devido (i) à sua disponibilidade comercial, sendo considerado um produto com baixo

custo e natural; (ii) à sua estrutura rígida, com oito centros estereogênicos, uma característica atraente para a realização de quiralidade em mesofases; e (iii) à sua facilidade com a qual a estrutura pode ser derivatizada.

De acordo com a natureza química das moléculas constituintes, cristais líquidos colestéricos podem ser divididos da seguinte forma: a) esteróides, que são principalmente ésteres de colesterol e suas misturas; b) não-esteróides, mais conhecido como nemáticos quirais; e c) sistemas colestéricos induzidos, compreendendo uma matriz nemática e um dopante opticamente ativo (OAD) que pode ser mesogênico ou não mesogênico.⁴⁷⁻⁵¹

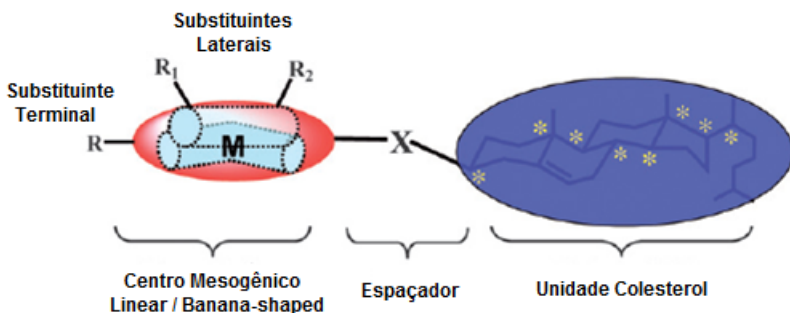
É importante ressaltar o uso do termo “colestérico” o qual tem sido utilizado ao longo do tempo, por razões históricas, como um sinônimo da mesofase nemática quiral (N^{*}). Assim sendo, a literatura relata frequentemente que os compostos que contém a unidade colesterol, são quirais e sua mesofase é denominada como fase nemática N^{*} ou fase colestérica Ch.

Fases líquido cristalinas colestéricas formadas por auto-montagem, são intrinsecamente caracterizadas por um conjunto de propriedades únicas e estruturas com promissoras aplicações tecnológicas; tendo sido utilizados em dispositivos termotrópicos e eletro-ópticos, bem como na modulação espacial da luz.

O planejamento racional e síntese de cristais líquidos colestéricos com substratos quirais adequados, com o intuito de induzir quiralidade molecular aos mesógenos, pode modificar as características de suas mesofases. Os substratos são sintéticos ou muitas vezes escolhidos de uma variedade quiral, especialmente os esteróides.^{48, 51}

A capacidade do colesterol na indução de mesofases, em seus diferentes derivados, tem sido surpreendentemente bem estabelecida e demonstrado propriedades notáveis. Isto é especialmente verdadeiro no caso dos dímeros não simétricos formados por ligação covalente de uma porção do colesterol a uma porção terminal de um mesógeno convencional na forma de bastão através de um espaçador flexível.⁵² Um modelo que representa a

estrutura geral molecular dos dímeros é apresentado na Figura a seguir.



M: bases de schiff, tolano, azobenzeno, bifenil, chalcona, sistema com centro curvado, ciclohexano, éster, sistema supramolecular, etc.

X: alcóxido, ácido alcanodióico, etc.

R: nenhum, ciano, nitro, alquil, alcóxido, alquil-éster, etc.

R1 e R2: nenhum, ciano, nitro e fluor.

Figura 24: Modelo geral para as estruturas moleculares de colesterol baseado em dímeros assimétricos. Símbolo da estrela indica um centro quiral na unidade de colesterol.

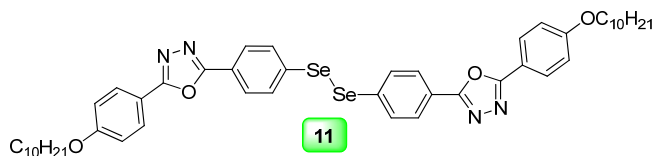
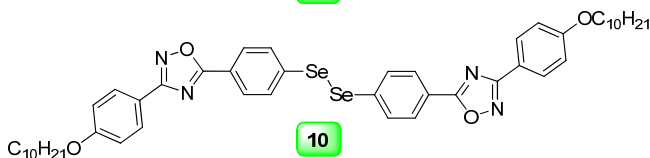
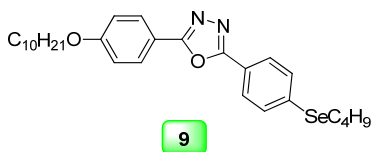
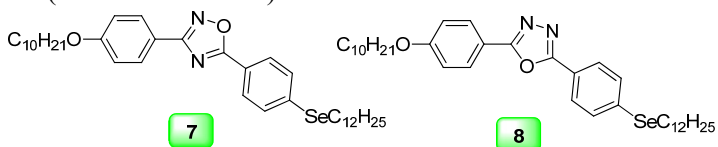
Sistemas auto-associados são de grande importância, particularmente para sua aplicação em nanomateriais como cristais líquidos. Da mesma forma, a inserção de átomos de selênio na estrutura de compostos contendo colesterol, mantendo a anisometria geométrica, poderá resultar na obtenção de moléculas com propriedades líquido cristalinas (seleno-colesterol). Além disso,

esses novos compostos poderão apresentar propriedades biológicas interessantes, visto que os esteróides e moléculas contendo átomos de selênio, possuem propriedades biológicas conhecidas.

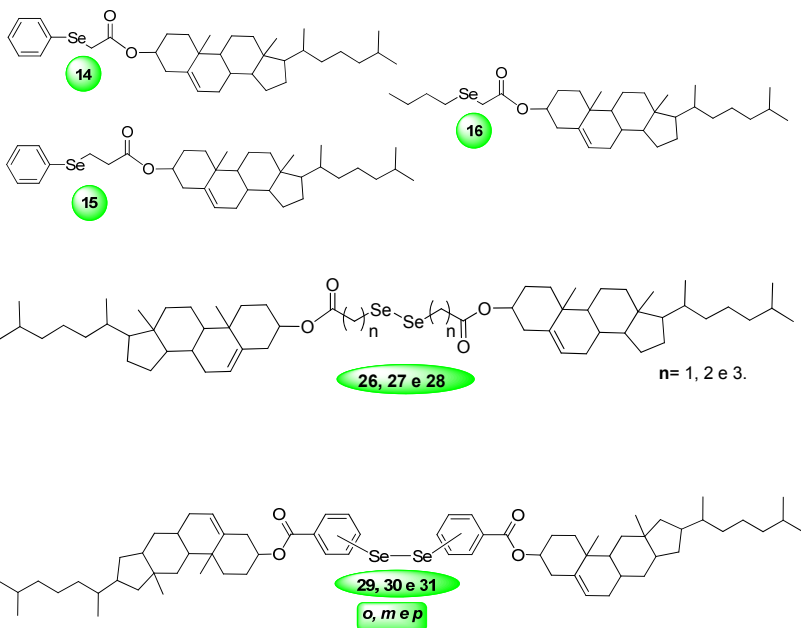
2. OBJETIVOS

1. Sintetizar e caracterizar duas novas séries de compostos com possíveis propriedades líquido cristalinas, contendo o átomo de selênio em sua estrutura:

- *Primeira série:* compostos líquido cristalinos luminescentes (seleno-oxadiazóis)



- *Segunda série*: compostos líquido cristalinos contendo o esteróide colesterol em sua estrutura (seleno-colesterol).



2. Caracterizar os intermediários sintéticos bem como os produtos finais através de suas propriedades físicas, por espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, carbono e espectrometria de massas e/ou análise elementar.

3. Caracterizar as propriedades mesomórficas por determinação das temperaturas de transição e das texturas, observadas através de microscopia óptica de luz polarizada.

4. Determinar as temperaturas e energias das transições de fase por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

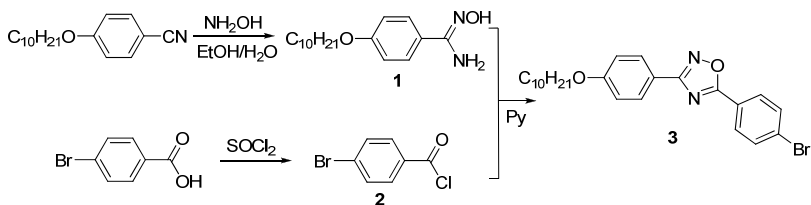
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Organocalcogênios Líquido Cristalinos

Os estudos iniciaram-se pela síntese do intermediário brometo de arila **3**, como mostrado no Esquema **1**. A amidoxima (**1**) foi preparada em duas etapas partindo-se do 4-cianofenol através da *O*-alquilação via reação de eterificação de Willianson, seguida por tratamento do produto alquilado através da metodologia de Tieman⁵³, onde a nitrila e a hidroxilamina foram refluxadas em uma solução de EtOH/H₂O.

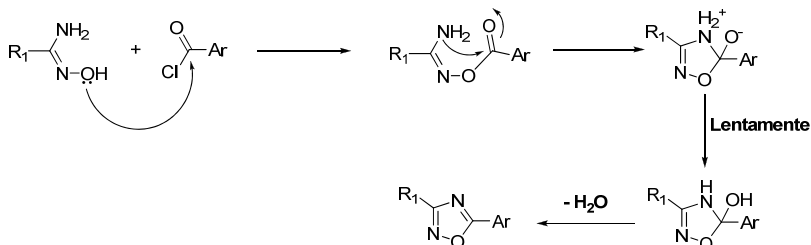
O cloreto de acila **2** foi preparado pela reação do ácido 4-bromobenzóico com cloreto de tionila puro sob refluxo. A formação de cloretos de acila sob essas condições é conhecida por fornecer conversões praticamente quantitativas do material de partida, de modo que esses foram utilizados na etapa seguinte sem qualquer caracterização prévia ou cálculo de rendimento. A reação do cloreto

de ácido **2** com a amidoxima **1** em piridina sob refluxo forneceu o heterociclo 1,2,4-oxadiazol em bom rendimento (95%).



Esquema 1: Síntese do intermediário contendo heterociclo 1,2,4-oxadiazol.

Há vários métodos para sintetizar o anel 1,2,4-oxadiazol. Um dos métodos mais comuns envolve a reação entre amidoximas e uma fonte de acila, geralmente uma carbonila ativada, ou seja, propensa a sofrer uma reação de adição e eliminação. São descritos na literatura a utilização de cloretos de ácido, anidridos, isouréias, acil-mesilatos, acil-carbonatos, ésteres, etc⁵⁴. O mecanismo de formação do heterociclo 1,2,4-oxadiazol é bem conhecido e já descrito na literatura⁵⁵ (Esquema 2).



Esquema 2: Mecanismo de formação do heterociclo 1,2,4-oxadiazol conforme descrito por Clapp.

O espectro de RMN ^1H do composto **3** é apresentado na Figura **25**. Na região de campo alto, entre 0,8 - 1,9 ppm, observam-se os sinais referentes aos hidrogênios da cadeia alquílica. Em 4,07 ppm, encontra-se um tripleto, o qual é atribuído aos hidrogênios da cadeia alquílica alfa ao átomo de oxigênio. Em campo mais baixo, na região dos hidrogênios aromáticos, nota-se a existência de 1 sistema AA'BB' e 1 sistema CC'DD'. Os dois dubletos observados em 7,02 ppm (d, $J = 8,4$ Hz, 2 H) e 7,71 ppm (d, $J = 8,4$ Hz, 2 H), são referentes ao sistema aromático AA'BB' do anel aromático ligado ao grupo bromo. O dubleto em 8,08 ppm (d, $J = 8,4$ Hz, 4H) é referente ao sistema aromático CC'DD', do anel ligado ao grupamento éter. Isso ocorre porque coincidentemente os hidrogênios Hc, Hc', Hd e

Hd' tem uma frequência de ressonância muito próxima, dessa forma o sinal desses hidrogênios aparece coalescido na forma de um dubleto.

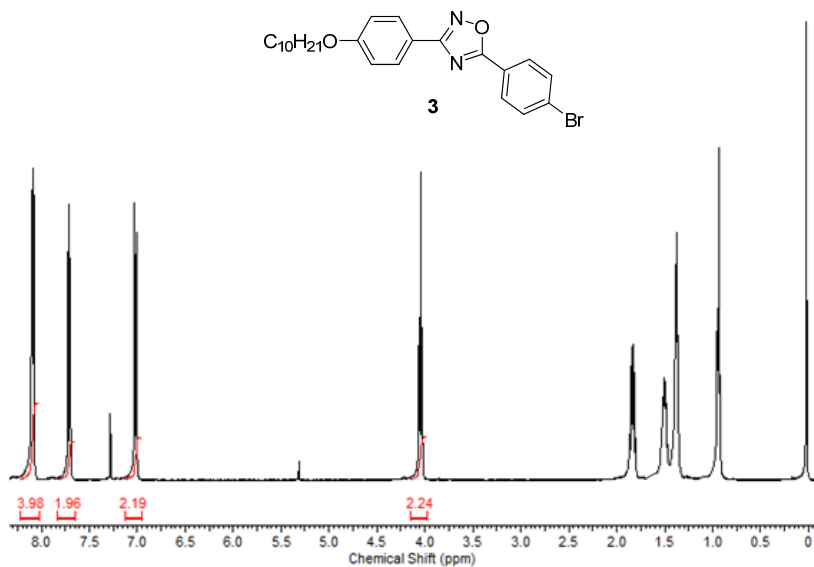
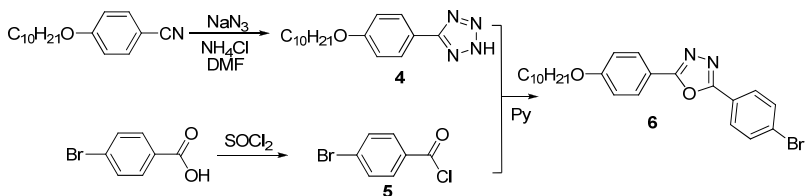


Figura 25: Espectro de RMN ¹H do composto **3** em CDCl₃ (400 MHz).

A síntese do intermediário brometo de arila **6** foi realizada conforme mostrado no Esquema 3. O 5-(4-deciloifenil)tetrazol **4** foi preparado através do tratamento da 4-deciloibenzonitrila com NaN₃/NH₄Cl em DMF, que forneceu o tetrazol desejado em 80% de

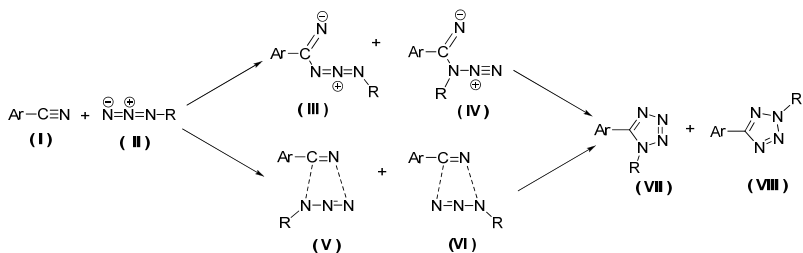
rendimento. Na sequência, o tetrazol **4** reagiu com o cloreto de ácido **5** sob condições de reação de Huisgen (refluxo em piridina) levando na obtenção do derivado 1,3,4-oxadiazol (**6**) em 68% de rendimento.



Esquema 3: Síntese do intermediário contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

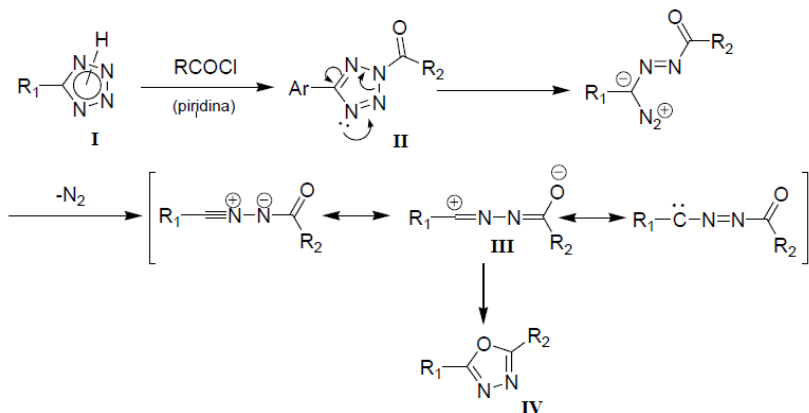
O mecanismo da reação de formação dos anéis tetrazóis ainda é bastante controverso (Esquema 4). Inicialmente acreditava-se que essa reação funcionasse por um mecanismo iônico de duas etapas,^{56,57} onde primeiramente o íon azoteto (N_3^-) realizaria um ataque nucleofílico no carbono da nitrila levando a formação dos intermediários **III** e **IV**, seguidos pela ciclização do anel, o que levaria aos tetrazóis **VII** e **VIII**. Utilizando azotetos, esse mecanismo parece razoável. Entretanto, quando azidas alquílicas são utilizadas,

observa-se à formação específica apenas dos tetrazóis **VII**, sugerindo assim, que essas reações funcionam por um mecanismo simultâneo característico de uma cicloadição [3+2]. Recentemente, essas hipóteses foram discutidas por Sharpless e colaboradores,⁵⁸ os quais realizaram vários cálculos teóricos utilizando a teoria funcional da densidade (método B3LYP) a respeito da estabilidade dos intermediários formados. Foi observado que, em condições neutras, os intermediários **III** e **IV** são realmente instáveis para serem formados, é pouco plausível que a reação ocorra por esse caminho. Por outro lado, verificando os estados de transição da cicloadição [3+2], observa-se que o estado **V** é bem mais estável que **VI** (diferenças de 3,9 a 9,7 Kcal), o que justifica a formação específica do isômero **VII**. Dessa forma, o caminho mais aceito para essa reação é o mecanismo concertado. Ressalta-se que na síntese do tetrazol **5** não foi observada a formação de regioisômeros, pelo fato de que R = H e essas estruturas apresentam rápido prototropismo.⁵⁹



Esquema 4: Mecanismo de formação do anel tetrazol.

A reação para a formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol envolve um processo de duas etapas⁶⁰ (Reação de Huisgen). Na primeira ocorre a acilação do anel tetrazólico levando ao intermediário (II). A seguir, ocorre um rearranjo com eliminação de nitrogênio e formação do anel 1,3,4-oxadiazol (IV) (Esquema 5). A existência das espécies intermediárias (II) e (III) foi postulada utilizando precursores marcados isotopicamente (¹⁵N).



Esquema 5: Mecanismo de reação de formação de 1,3,4-oxadiazóis. Rota de Huisgen.

O espectro de RMN ^1H do composto **6** (Figura **26**), apresenta na região de campo alto, na faixa de 0,8 - 1,9 ppm, sinais referentes aos hidrogênios da cadeia alquílica. Em 4,02 ppm, encontra-se um tripleto, o qual é atribuído aos átomos de hidrogênio alfa ao átomo de oxigênio. Em campo baixo, na região dos hidrogênios aromáticos, nota-se a existência de um sistema AA'BB' e um sistema CC'DD'. Os dois dubletos observados em 7,0 ppm (d, $J = 8,5$ HZ, 2H) e 7,73 ppm (d, $J = 8,24$ HZ, 2 H), são referentes ao sistema aromático AA'BB' do anel ligado ao grupo bromo. Os dubletos em 7,97 ppm

(d, $J = 8,79$ Hz, 2H) e 8,03 ppm (d, $J = 9,01$ Hz, 2H) são referentes ao sistema aromático sistema CC'DD', do anel ligado grupamento éter.

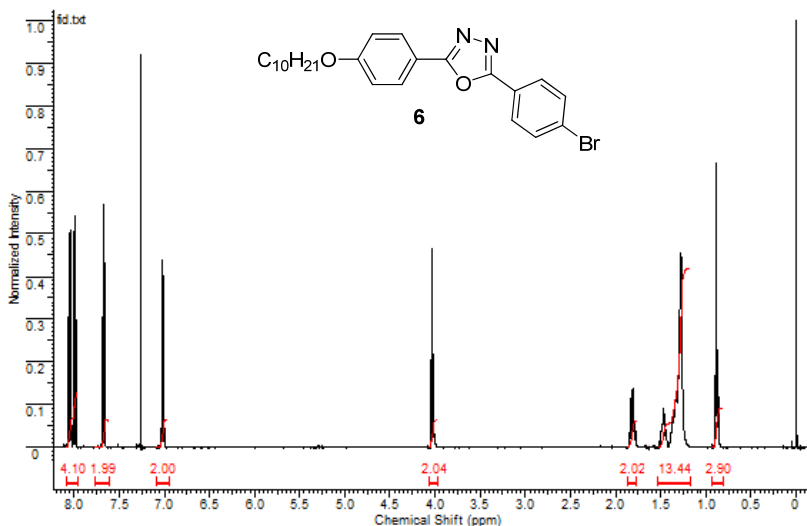
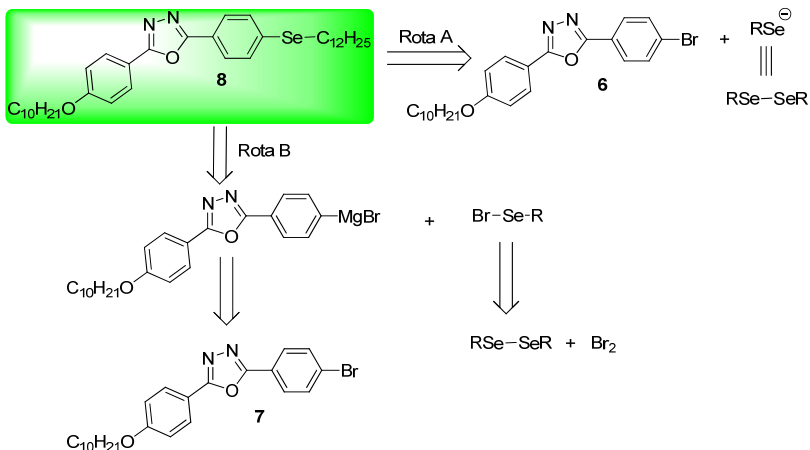


Figura 26: Espectro de RMN^1H do composto **6** em CDCl_3 (400 MHz).

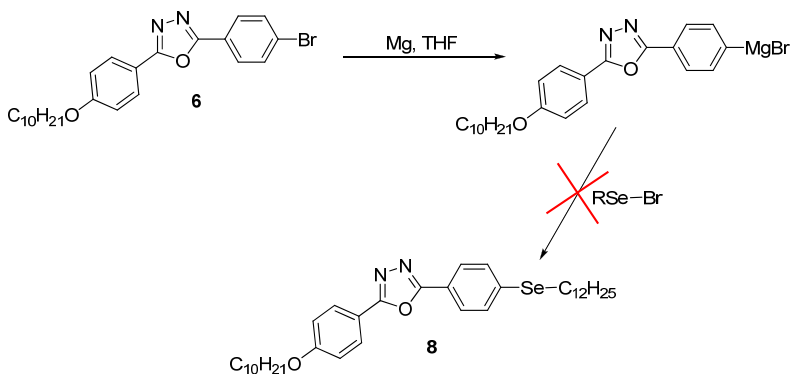
Os selenetos **7**, **8** e **9** (Esquema **6**) foram obtidos a partir das reações de acoplamento entre os intermediários **3** e **6** com disselenetos alquílicos. Esta estratégia resultou da retrosíntese mostrada no Esquema **6**.



Esquema 6: Proposta retrosintética para o seleneto **8**.

Analisando a retrosíntese apresentada no Esquema **6**, pode-se notar que o seleneto **9** poderia ser obtido da reação do brometo de arila **6** com ânions selenolatos, facilmente obtidos pela clivagem redutiva de disselenetos orgânicos (rota A). Outro caminho para a obtenção do composto de interesse, seria pela reação do reagente de Grignard, preparado pela reação do brometo de arila **6** com magnésio, e brometos de selenenilas apropriados. Estes, por sua vez, podem ser obtidos a partir da reação de bromo com os disselenetos alquílicos correspondentes (rota B).

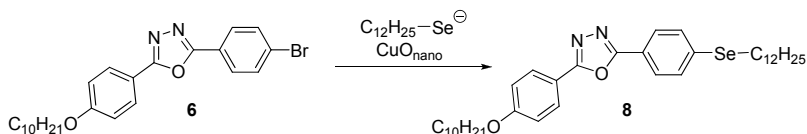
Inicialmente, foi testada a preparação do seleneto **8** pela rota B, onde tentou-se a preparação do reagente de Grignard desejado, pela reação do brometo **6** com magnésio em THF. Na sequência, adicionou-se o brometo de alquil selenenila apropriado a 0°C em THF. No entanto, essa rota não se mostrou apropriada para a preparação do seleneto **8**, obtendo-se apenas traços do produto desejado.



Esquema 7: Tentativa de síntese do seleneto **8**, utilizando a Rota B.

A segunda estratégia foi baseada na rota A, onde efetuou-se a reação de acoplamento do brometo de arila **6** com ânions selenolatos alquílicos, sendo catalisada por óxido de cobre

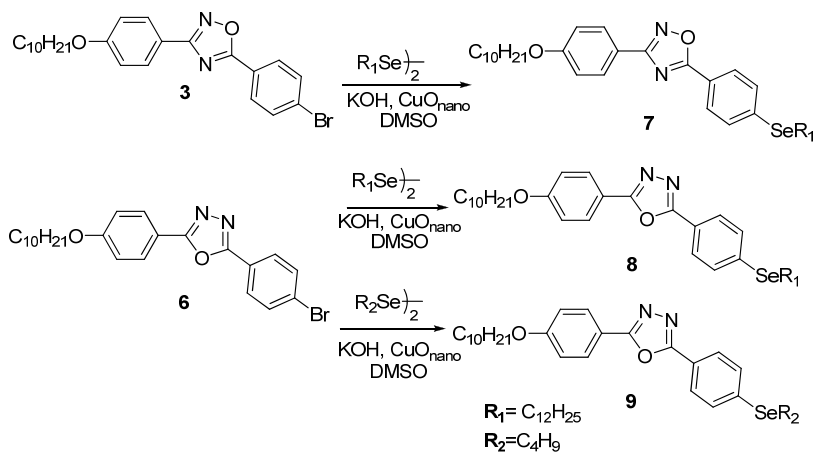
nanoparticulado.⁶¹ Por essa rota, obteve-se êxito e os selenetos **7**, **8** e **9** foram obtidos com bons rendimentos.



Esquema 8: Síntese do seleneto **8**, utilizando a Rota A.

Iniciou-se a síntese dos selenetos desejados, utilizando disseleneto de dodecila para a síntese dos compostos **7** e **8**, e disseleneto de butila na a síntese do composto **9**. A reação foi realizada pela mistura dos brometos de arila (1 mmol) com os disselenetos de alquila (0,5 mmol), hidróxido de potássio (2 eq.), CuO nanoparticulado (10 mol %) como catalisador e DMSO (2 mL) como solvente. A reação foi agitada à 80⁰C sobre fluxo de argônio por 1h e os produtos correspondentes foram obtidos com rendimentos insatisfatórios. No entanto, aumentando a quantidade de CuO nanoparticulado para 15 mol %, observou-se um aumento nos

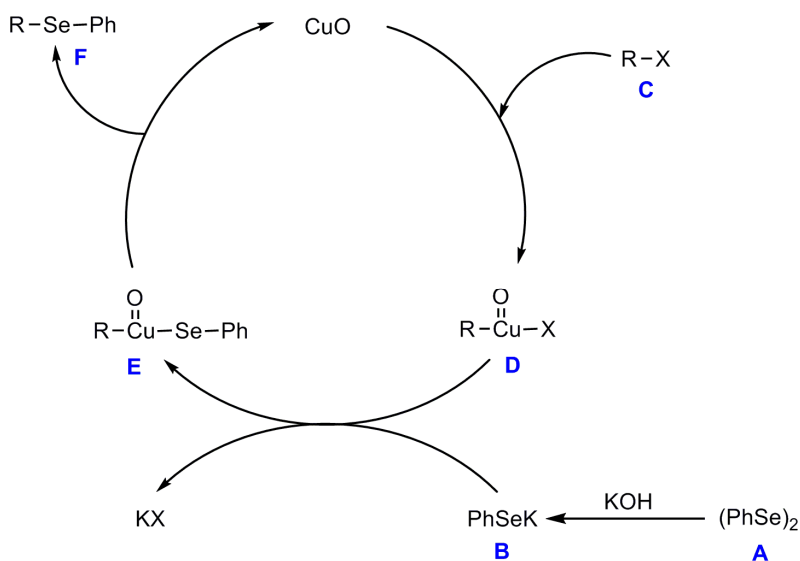
rendimentos, assim como na pureza dos selenetos desejados (52 - 68 %). Essa foi a melhor condição experimental para os substratos arílicos, que possuem estruturas complexas. Outras condições reacionais também foram testadas. Observou-se que a variação da quantidade do solvente ou do tempo reacional ou ainda da temperatura, não levou a uma melhora nos rendimentos.



Esquema 9: Síntese dos Selenetos contendo o heterociclo oxadiazol.

O mecanismo da reação começa pela clivagem do disseleneto de difenila A pelo KOH formando o ânion selenolato B, conforme mostrado no Esquema 10.⁶² O CuO nanoparticulado, por

sua vez, se insere oxidativamente entre o átomo de halogênio e o carbono do haleto de arila **C**, formando a espécie **D**. O selenolato gerado **B** se liga a espécie **D** pelo átomo de cobre, eliminando um sal do halogênio, levando à formação do intermediário **E**. Este, por sua vez, sofre uma eliminação redutiva, gerando o seleneto desejado **F** com a regeneração do CuO nanoparticulado no ciclo catalítico.



Esquema 10: Mecanismo reacional para a formação dos selenetos.

Esses compostos foram caracterizados por RMN ^1H e ^{13}C . A título de exemplo, serão apresentadas as atribuições de RMN ^1H do seleneto **8** (Figura 27). Nota-se a presença de dubletos em 8,05 ppm e 7,99 ppm referentes ao sistema aromático ligado ao grupamento éter. Os dubletos em 7,57 ppm e em 7,03, são referentes ao sistema aromático ligado ao grupamento selênio. Em 4,03 ppm, encontra-se um tripleto, o qual é atribuído aos hidrogênios vizinhos ao átomo de oxigênio. Pode-se observar um tripleto em 3,01 ppm, referente aos hidrogênios do carbono ligado diretamente ao átomo de Se, o qual devido a sua menor eletronegatividade em relação ao oxigênio, acaba deslocando os hidrogênios para um campo mais alto, por sua menor capacidade de desblindagem. Por fim, na faixa de 1,9 - 0,8 ppm, observam-se os sinais referentes aos hidrogênios da cadeia alquílica.

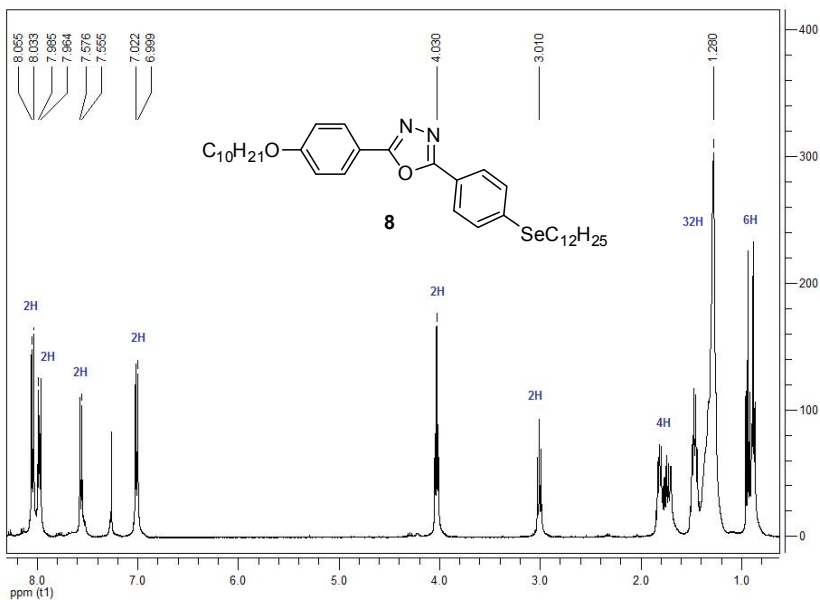
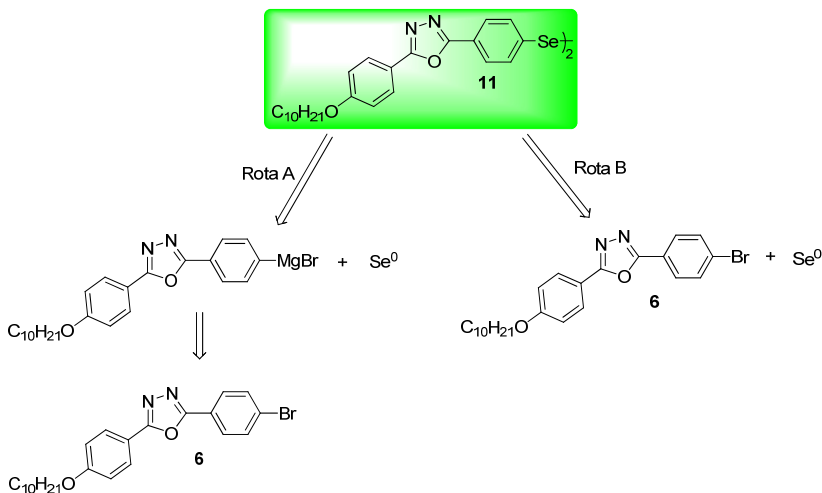


Figura 27: Espectro de RMN^1H do composto **8** em CDCl_3 (400 MHz).

A estratégia de obtenção dos disselenetos **10** e **11** foi baseada na retró síntese mostrada no Esquema **11**.

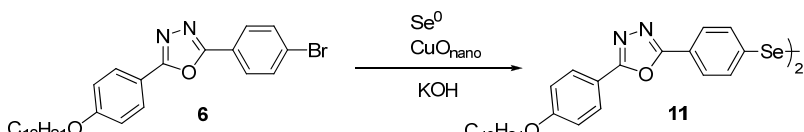


Esquema 11: Proposta retrosintética para o disseleneto **11**.

Através da análise da retrosíntese apresentada no Esquema **11**, observa-se que o disseleneto **11** poderia ser obtido a partir da reação do Reagente de Grignard, preparado pela reação do brometo de arila **6** com magnésio, e selênio elementar (rota A). Outro caminho para a obtenção do composto de interesse, é a reação do brometo **6** com selênio elementar (rota B).

A rota A foi imediatamente descartada em virtude de já ter sido testada na preparação dos selenetos **7**, **8** e **9**, sem sucesso.

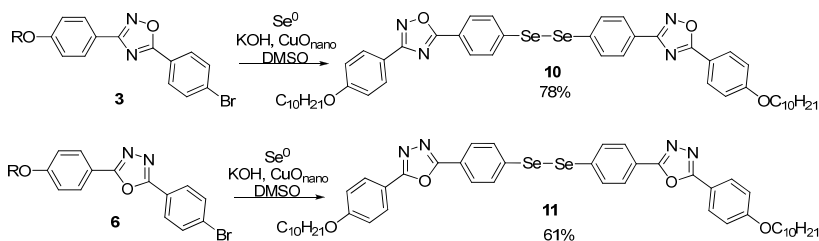
Na segunda estratégia, rota B, efetuou-se a reação de acoplamento do brometo de arila **6** com ânions selenolatos, oriundos da reação de selênio elementar e KOH, sendo catalisada por óxido de cobre nanoparticulado.⁶³ Por essa rota, obteve-se êxito e os disselenetos **10** e **11** foram obtidos com bons rendimentos.



Esquema 12: Síntese do disseleneto **11**, utilizando a Rota B.

Iniciou-se a síntese dos disselenetos desejados **10** e **11**, pela mistura dos brometos de arila (2 mmol) com selênio elementar (2 mmol), hidróxido de potássio (2 eq.), CuO nanoparticulado (10 mol %) como catalisador e DMSO (2 mL) como solvente. A reação foi agitada à 80⁰C sobre fluxo de argônio por 1h e os produtos correspondentes foram obtidos com rendimentos insatisfatórios. No entanto, observou-se que aumentando a quantidade de CuO nanoparticulado para 15 mol %, levou a um aumento nos

rendimentos, assim como na pureza dos disselenetos desejados (78 e 61 %, respectivamente). Os disselenetos **10** e **11** foram obtidos utilizando CuO nanoparticulado como catalisador da reação dos brometos de arila **3** e **6** com diânion disselenolato, o qual foi obtido seletivamente da reação de selênio elementar com uma espécie redutiva formada pelo sistema DMSO-KOH. Essa foi a melhor condição experimental para nossos substratos arílicos, que possuem estruturas complexas. Outras condições reacionais também foram testadas. Observou-se que a variação da quantidade do solvente ou do tempo reacional ou ainda da temperatura, não levou a um aumento nos rendimentos.



Esquema 13: Síntese dos Disselenetos contendo os heterociclos 1,2,4 e 1,3,4 oxadiazol.

Os disselenetos foram caracterizados por RMN ^1H e ^{13}C . A Figura **28** apresenta o espectro de RMN ^1H do disseleneto **11**, onde pode-se observar a presença de dubletos em 8,06 ppm e 7,99 ppm referentes ao sistema aromático ligado ao grupamento éter. Os dubletos em 7,52 ppm e em 7,02 ppm, são referentes ao sistema aromático ligado ao grupamento selênio. Em 4,03 ppm, encontra-se um tripleto, o qual é atribuído aos hidrogênios alfa ao átomo de oxigênio. Por fim, a faixa de 1,8 - 0,8 ppm, apresenta sinais referentes aos hidrogênios da cadeia alquílica. Realizou-se, também, análises de massas de alta resolução para o disseleneto **11**, cujo espectro encontra-se na Figura **29**. Pode-se notar a presença do sinal do pico molecular ($\text{M} + \text{Na}^+$) em 937,26871, coincidindo precisamente com o valor calculado para o dímero, comprovando dessa forma a obtenção do composto em questão.

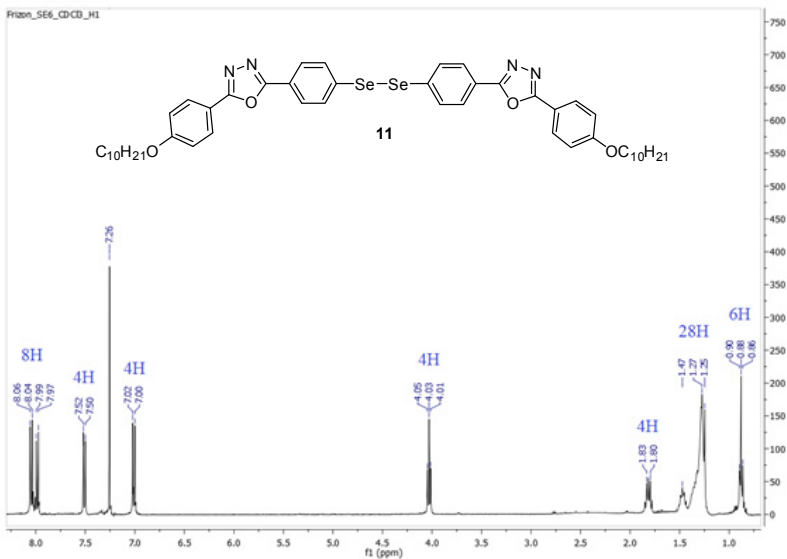


Figura 28: Espectro de RMN¹H do composto 11 em CDCl₃ (400 MHz).

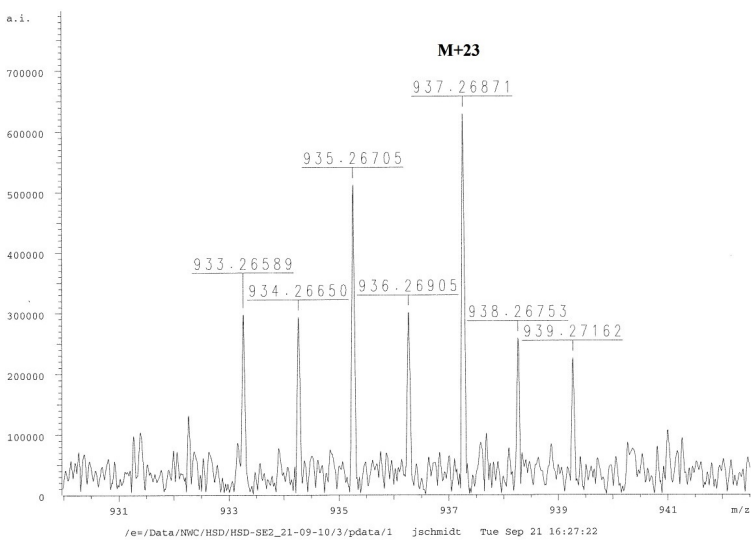
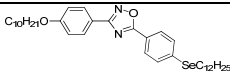
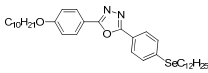
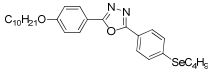
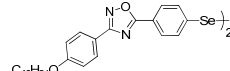
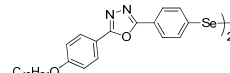


Figura 29: Espectro de MALDI-TOF para o disseleneto 11.

3.2 Perfil líquido-cristalino e propriedades térmicas

As temperaturas de transição, as atribuições de fase e as energias de entalpia para os seleno-oxadiazóis, foram investigadas por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA). As observações ópticas foram realizadas utilizando lâminas de vidro limpas não tratadas. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Temperaturas de transição (°C), variação de entalpia (kJ mol⁻¹) dos compostos **7**, **8**, **9** **10** e **11**.

Composto	Transições de Fase ^a	T _{dec.} (°C)
7 	Cr 73,4 (30,6) I I 57,8 (33,5) Cr	281
8 	Cr 67,2 (26,8) I I 58,0 (4,8) SmA 46,3 (25,1) Cr	335
9 	Cr 83,7 (37,6) I I 79,3 (18,8) Cr	337
10 	Cr 102,7 (5,6) I I 98,6 (1,6) SmA 92,0 (2,2) Cr	292
11 	Cr 90,0 (23,5) SmA 122,5 (0,88) I I 110,8 (broad) SmA 70,4 (21,66) Cr	335

^a Transições detectadas por DSC e microscopia óptica (10⁰Cmin⁻¹).

Todos os compostos finais apresentaram alta estabilidade térmica, com temperatura de decomposição a partir de 281 até 378 °C. O seleneto **8** e os disselenetos **10** e **11** exibiram comportamento

líquido cristalino com fases características de moléculas calamíticas. O seleneto **8** apresentou apenas uma fase monotrópica a partir do líquido isotrópico em 58⁰C, observado pelo resfriamento muito lento em microscópio óptico e a textura é formada lentamente com o crescimento de bastonetes os quais coalescem para formar uma textura focal cônica bem nítida, constituindo um processo característico de formação de uma mesofase esmética A (SmA), Figura 30. Esta é uma mesofase metaestável, monotrópica, sendo observada apenas no resfriamento. Normalmente a textura monotrópica pode ser induzida mecanicamente, esfregando a lamínula contendo o cristal líquido. Este distúrbio pode causar o alinhamento molecular favorecendo o surgimento de texturas características da mesofase.

O disseleneto **10** também apresenta mesofase SmA monotrópica, observada apenas no resfriamento em 98⁰C, com as mesmas características das texturas observadas para o composto **8**.

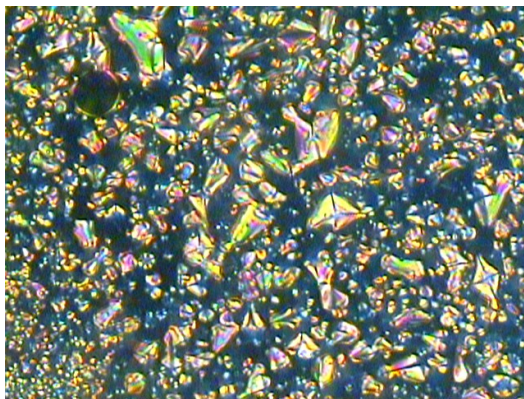
O disseleneto **11** apresenta mesofase estável termodinamicamente chamada enantiotrópica e o comportamento

líquido cristalino pode ser observado no ciclo de aquecimento e resfriamento.

A textura do disseleneto **10** é mostrado na Figura **31**. Os selenetos **7** e **9** não apresentaram comportamento líquido cristalino, exibindo somente uma transição do líquido isotrópico para o cristal. Isso já era esperado para o análogo **9**, pois esse composto possui uma cadeia alquílica pequena.

Pode-se observar que com o aumento da cadeia lateral ocorre uma diminuição no ponto de fusão da molécula e no ponto de clareamento, o qual é o ponto entre a temperatura em que o composto começa a exibir o mesomorfismo e a temperatura em que se torna um líquido isotrópico. Por outro lado, o aumento da cadeia lateral dificulta o deslizamento das moléculas umas sobre as outras, sendo esse o modo como a mesofase nemática é formada, de modo que o aumento da cadeia lateral favorece o comportamento esmetogênico.

O anel 1,2,4-oxadiazol têm uma assimetria que favorece o momento de dipolo longitudinal aumentando as interações laterais, e aumentando a ordem posicional das mesofases. O heterociclo 1,3,4-oxadiazol é simétrico, as interações laterais são basicamente do tipo Van der Waals, cuja magnitude é bem abaixo do dipolo. Além disso, o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, é mais estável termicamente, com interesse na indústria de displays de informação (OLED).



a)

Figura 30: Micrografia óptica entre polarizadores cruzados do seleneto **8**: (a) mesofase SMA em 56,4°C. As amostras foram colocadas entre lâminas de vidro não tratadas e observadas através de polarizadores cruzados.

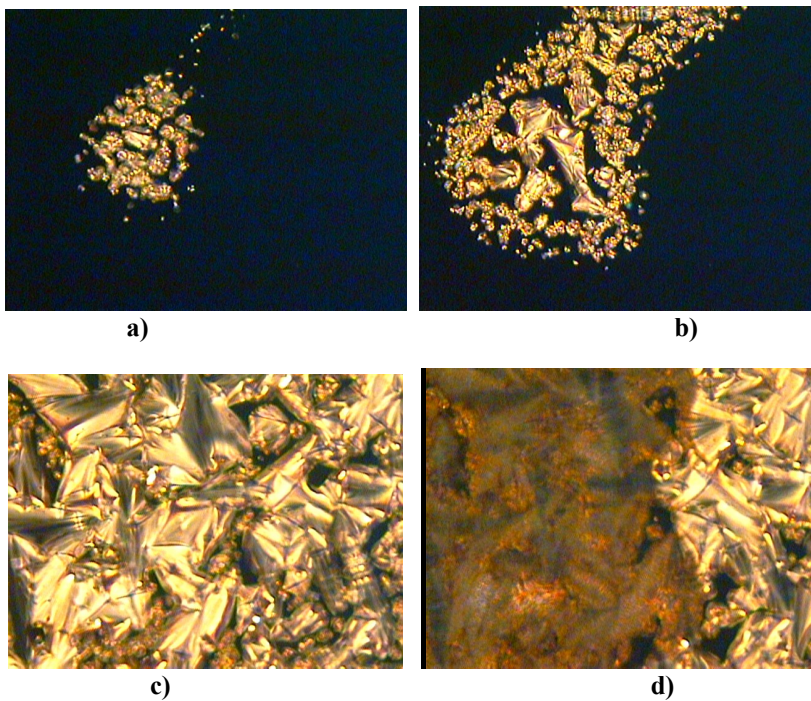


Figura 31: Micrografia óptica entre polarizadores cruzados do disseleneto **10**: (a) surgimento de bastonetes no resfriamento do líquido isotrópico à 98°C; (b) crescimento dos bastonetes em 97°C, (c) coalescência dos bastonetes para a textura focal cônica SmA em 95°C e (d) mostra a cristalização (SMA-Cr) em 91°C.

3.3 Propriedades Fotofísicas

Os dados espectroscópicos de absorção na região do ultravioleta (UV) e de fluorescência dos seleno-oxadiazóis **7**, **8**, **9**, **10** e **11**, baseados nos heterociclos 1,3,4 e 1,2,4-oxadiazol, em clorofórmio, são resumidos na Tabela 2.

Tabela 2: Resumos de medidas fotofísicas dos compostos **7**, **8**, **9**, **10** e **11**.

Composto	λ_{\max}^{abs} / (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^4$ ($l \text{ mol}^{-1}$ cm^{-1})	λ_{\max}^{em} / (nm)	Deslocamento Stokes/(nm)	Φ_f
7	288	4.3	375	87	0.14
8	270	5.6	358	88	0.11
9	283	6.2	369	86	0.13
10	310	5.9	390	80	0.23
11	318	5.7	405	87	0.25

^aDeterminado usando PBD como padrão ($\Phi_f = 0.546$, em CHCl_3).

Os disselenetos **10** e **11** mostraram um deslocamento para o vermelho na curva de absorção, com picos máximos de 310 e 318 nm. Os selenetos **7**, **8** e **9** apresentaram bandas intensas entre os máximos 270,0 e 288,0 nm (Figura 32). Devido ao seu alto coeficiente de absorção molar, essas bandas de absorção ($\epsilon \geq 43000 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) podem ser atribuídas à transições $\pi - \pi^*$.

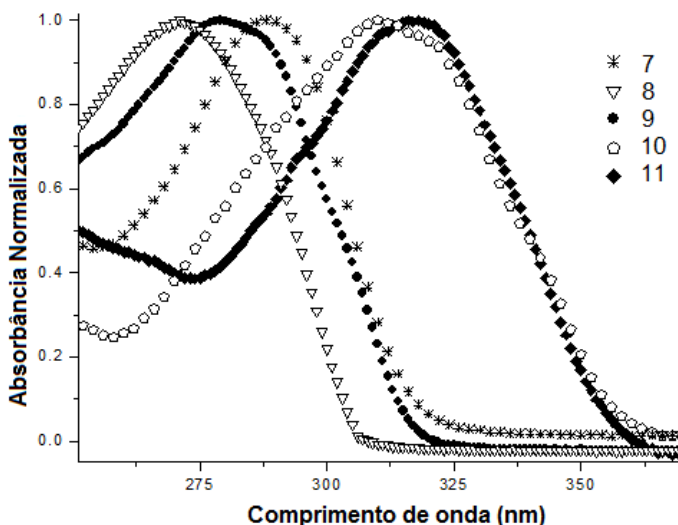


Figura 32: Espectro de absorção normalizado dos seleno-oxadiazóis **7**, **8**, **9**, **10** e **11** em CHCl_3 .

Todos os seleno-oxadiazóis exibiram intensa fluorescência azul em solução ($\lambda_{\text{em,max}} = 358,4 - 405,0 \text{ nm}$), com grandes

deslocamentos de Stokes (80 - 90 nm). A Figura 33 mostra o espectro normalizado de emissão de fluorescência em clorofórmio. A fluorescência azul observada está relacionada com a absorção do heterociclo oxadiazol, o qual é a parte da molécula responsável pela emissão. O rendimento quântico de luminescência para estes materiais (Φ_F) de 0,11 para 0,25) foram determinados utilizando o padrão 2-fenil-5-(4-difenilil) -1,3,4-oxadiazol (PBD).

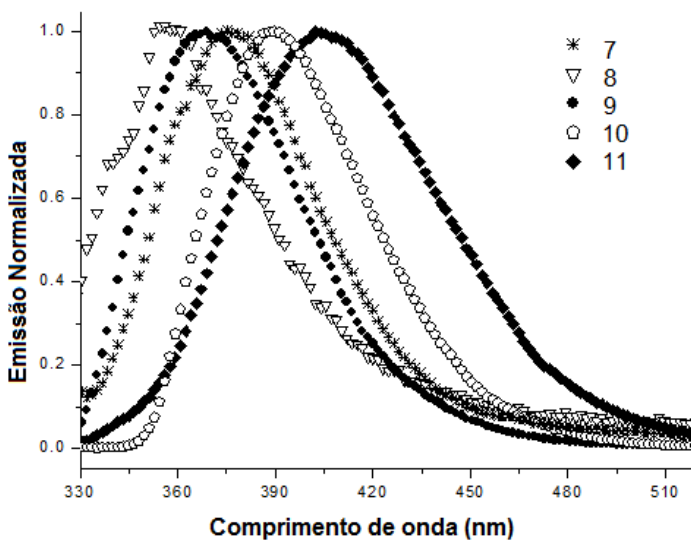
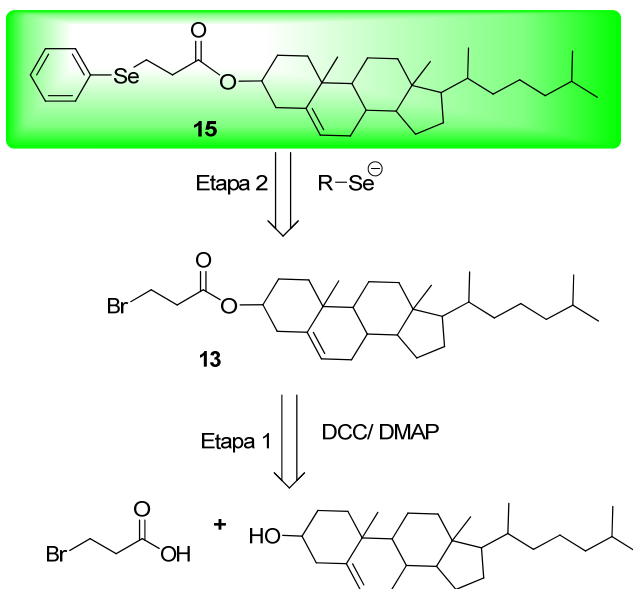


Figura 33: Espectro de fluorescência normalizado dos seleno-oxadiazóis 7, 8, 9, 10 e 11 em CHCl_3 . Concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

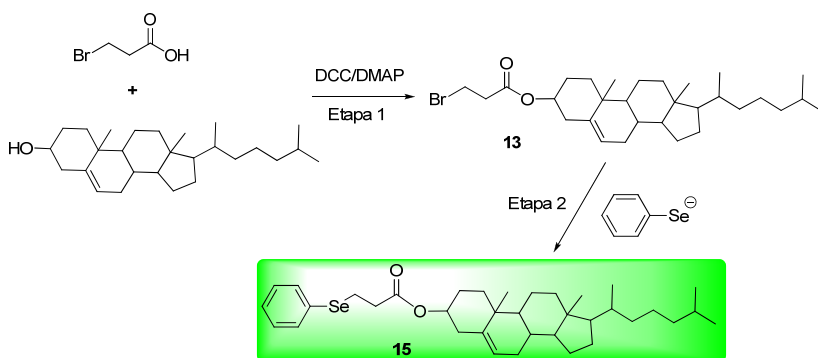
3.4. Síntese de Cristais Líquidos Colestéricos contendo Selênio

Para a síntese dos compostos desejados, derivados do colesterol,⁶⁴ baseou-se na retrossíntese apresentada no Esquema 14, onde o seleneto **15** foi utilizado como exemplo.



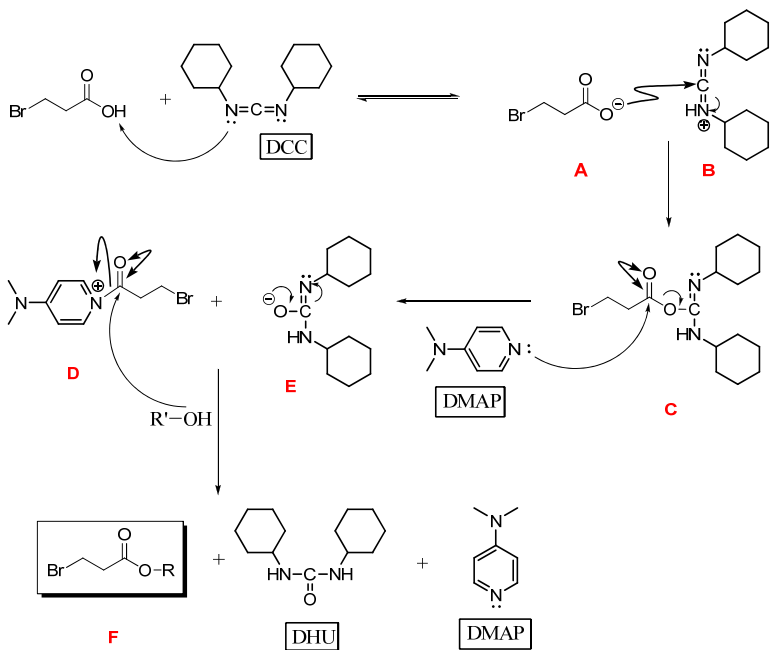
Esquema 14: Proposta retrossintética para a obtenção do seleneto **15**.

Através da análise retrossintética, pode-se escrever o esquema de síntese (Esquema 15), onde realizou-se primeiramente (Etapa 1) a reação de esterificação do ácido 3-bromo-propanóico com colesterol, utilizando o sistema DCC/DMAP para ativar o grupo carbonila.⁶⁵ Posteriormente, na segunda etapa, efetuou-se o acoplamento com ânion selenolato arílico (Etapa 2). Por essa rota, foram obtidos os selenetos 15 e 16 em rendimentos razoáveis (47 e 41%).



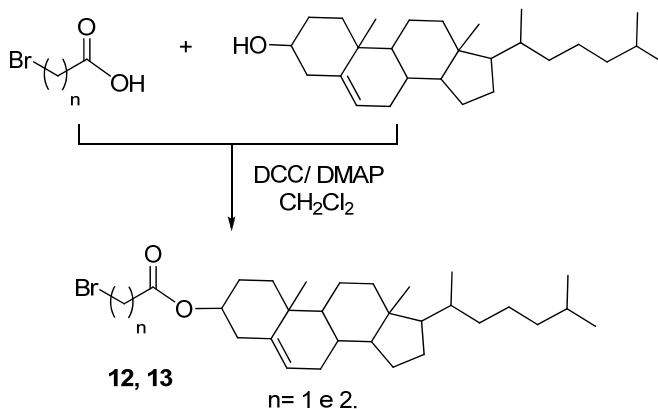
Esquema 15: Síntese do seleneto 15.

O mecanismo para a esterificação apresentada na Etapa 1, está descrito no Esquema **16**, onde utiliza-se DCC/DMAP⁶⁶ para ativar o grupamento carbonila, para uma posterior esterificação com o colesterol. Inicialmente, submeteu-se o ácido 3-bromo-propanóico a um equilíbrio ácido/base com DCC, gerando as espécies carboxilato **A** e iminium **B**, que através de uma adição nucleofílica, à formação do intermediário O-acilisouréia **C**. O DMAP ataca o produto mais reativo **C** gerando a espécie acilpiridinium **D** e o anion **E**. Finalmente, ocorre a substituição nucleofílica do álcool no centro eletrofílico da espécie acilpiridinium **D** formando o éster desejado representado pela estrutura **F** e regenerando o catalisador (DMAP). O monitoramento da reação pode ser observado pela formação da dicioexiluréia (DHU), um precipitado fino e pouco solúvel em CH₂Cl₂, que é produto de conversão do DCC.



Esquema 16: Mecanismo de ativação de ácido carboxílico para esterificação com um álcool, através do sistema de DCC/DMAP.

O Esquema 17 apresenta a síntese dos brometos **12** e **13**, que foram obtidos com 69 e 81% de rendimento, após purificação através de coluna cromatográfica utilizando como eluente hexano/acetato 95/5.



Esquema 17: Síntese dos brometos **12** e **13** derivados do colesterol.

Esses compostos foram caracterizados por RMN de hidrogênio e carbono. Por exemplo, serão apresentadas as atribuições de RMN ^1H do brometo **13** (Figura **34**). Nota-se a presença de dois tripletos em 3,5 ppm e 3,1 ppm, referentes aos hidrogênios das duas metilenas alfa e beta a carbonila. Pode-se ainda observar que o espectro apresenta na região de campo alto, entre 0,8 e 2,5 ppm, hidrogênios alquílicos relativos ao colesterol. Na região de 4,7 – 4,5 ppm observa-se um multipletto referente ao hidrogênio vizinho ao

átomo de oxigênio do colesterol e em 5,4 ppm um triplete referente ao hidrogênio alílico do mesmo.

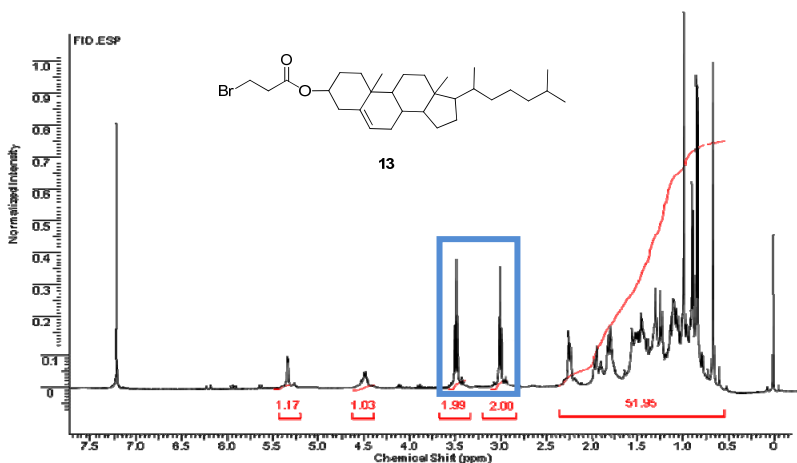
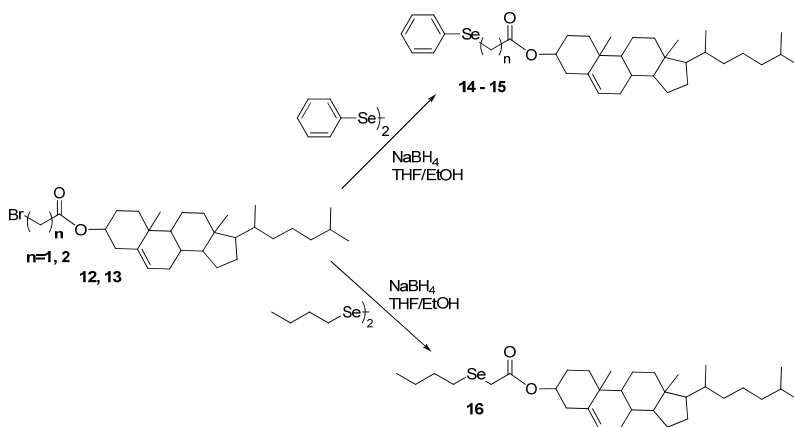


Figura 34: Espectro de RMN^1H do brometo **13** em CDCl_3 (400 MHz).

A etapa 2 corresponde ao acoplamento dos brometos **12** e **13**, com disseleneto de difenila na síntese dos selenetos **14** e **15**, e disseleneto de butila para a síntese do seleneto **16**, sendo representada no Esquema **18**.⁶⁷ Para a síntese dos selenetos **14**, **15** e **16**, primeiramente procedeu-se a clivagem do respectivo disseleneto com boro hidreto de sódio em THF/EtOH, gerando assim o ânion selenolato. Posteriormente é adicionada uma solução do brometo de

alquílica em THF, e agitada a temperatura ambiente por 24hs. Os selenetos **14**, **15** e **16** foram obtidos com baixos rendimentos (38, 47 e 32%, respectivamente).



Esquema 18: Síntese dos selenetos **14**, **15** e **16**.

Esses compostos foram caracterizados por RMN de hidrogênio e carbono. Na Figura **35**, são mostradas as atribuições de RMN ^1H para o seleneto **15**. Nota-se a presença de dois sinais em 7,5 e 7,2 ppm, referentes aos hidrogênios do sistema aromático. Em 5,4 ppm, nota-se um triplete referente ao hidrogênio alílico do colesterol. Na região de 4,7 – 4,5 ppm existe um multiplete referente aos

hidrogênios vizinhos ao átomo de oxigênio do colesterol. Pode-se ainda observar, dois tripletos em 3,1 ppm e 2,6 ppm, referentes aos hidrogênios das duas metilenas alfa e beta a carbonila. É importante salientar, que o pico em 2,6 ppm está relacionado aos hidrogênios alfa ao átomo de selênio. Quando compara-se o haleto de alquila **13** com o seleneto **15**, pode-se observar que o pico dos hidrogênios alfa ao átomo de bromo, no composto **13**, estão localizados numa região de campo mais baixo, em 3,5 ppm. Essa variação ocorre devido a um efeito de desblindagem maior causado pelo grupamento bromo em comparação ao átomo de selênio. Por fim, observa-se na região de campo alto, entre 0,8 e 2,5 ppm, átomos de hidrogênio alquílicos relativos ao esqueleto do colesterol.

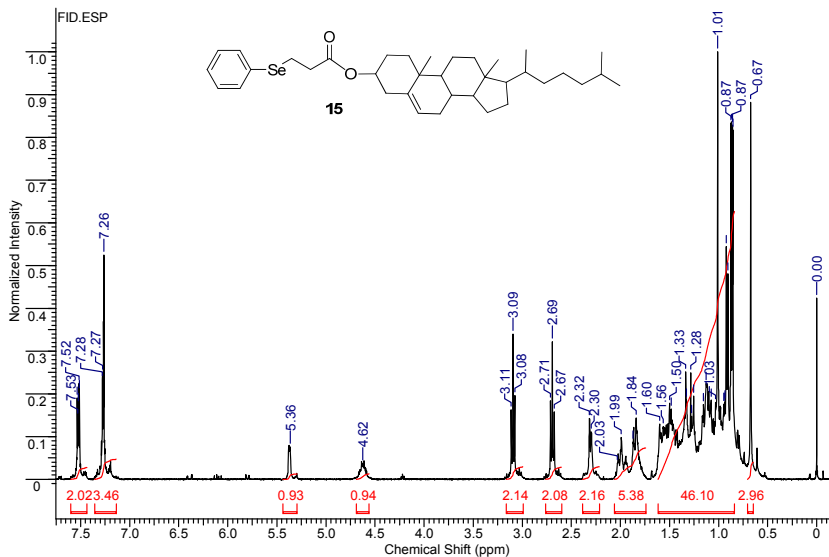


Figura 35: Espectro de RMN^1H do seleneto **15** em CDCl_3 (200 MHz).

Com o objetivo de desenvolver uma metodologia de síntese mais eficiente dos selenetos **14**, **15** e **16** e buscando a síntese de novos disselenetos alquílicos e arílicos, realizou-se primeiro a síntese dos selenetos e dos disselenetos apresentados na Figura **36** e posteriormente a esterificação com o colesterol. Esta estratégia resultou da retró síntese mostrada no Esquema **19**.

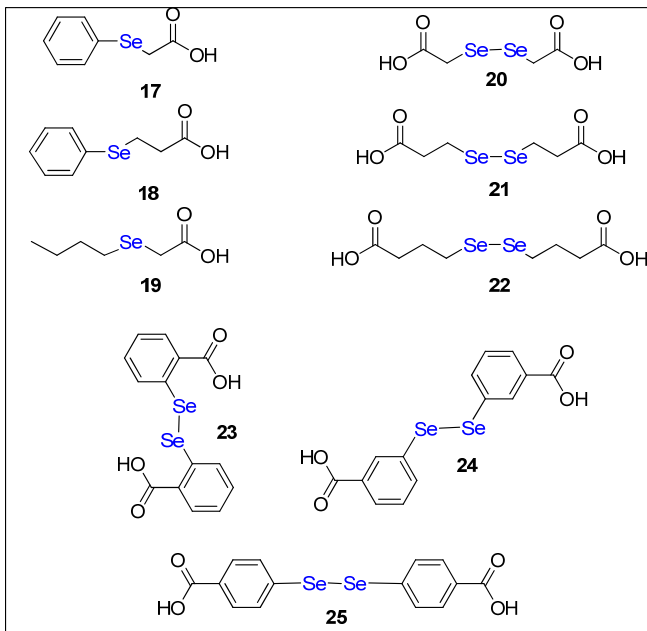
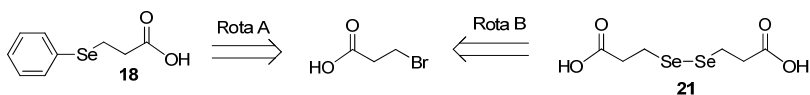
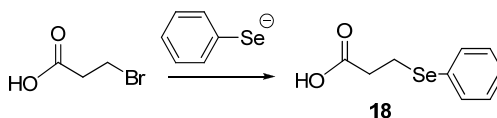


Figura 36: Representação dos intermediários organocalcogenetos de interesse: selenetos 17-19 e disselenetos 20-25.



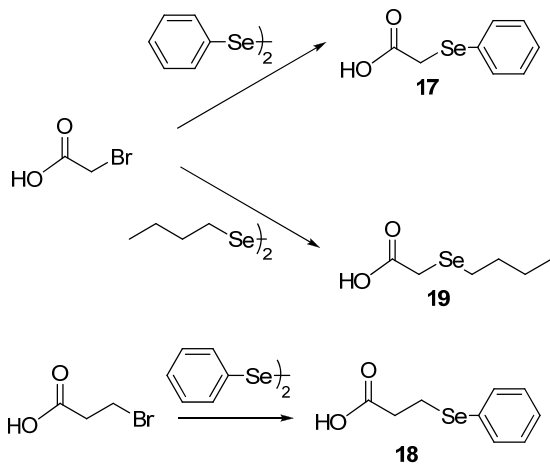
Esquema 19: Proposta retrossintética para a obtenção dos compostos 18 e 21.

Primeiramente na Rota A, utilizou-se o seleneto **20** como exemplo (Esquema **20**), onde realizou-se uma reação de acoplamento do haleto de alquila, com o ânion selenolato gerado “in situ”. Por essa rota, obteve-se os selenetos **17**, **18** e **19**, em bons rendimentos.



Esquema 20: Síntese do seleneto **18**.

Iniciou-se a síntese dos selenetos desejados, utilizando disseleneto de difenila para a síntese dos selenetos **17** e **18**, disseleneto de butila na síntese do seleneto **19**. Primeiramente, procedeu-se a clivagem do respectivo disseleneto com boro hidreto de sódio em THF/EtOH, gerando assim o ânion selenolato. Posteriormente a este é adicionada uma solução do respectivo haleto de alquila em THF, deixando agitar á temperatura ambiente por 24 hs. Os selenetos **17**, **18** e **19** foram obtidos com 63%, 79 % e 75 % de rendimento, respectivamente.



Esquema 21: Síntese dos selenetos **17**, **18** e **19**.

Os selenetos foram caracterizados por RMN de hidrogênio e carbono. Na Figura **37**, são mostradas as atribuições de RMN ^1H para o seleneto **18**, onde nota-se a presença dos sinais dos hidrogênios aromáticos oriundos do disseleneto de difenila em 7,5 e 7,2 ppm e dos picos em 3,1 e 2,6 ppm, provenientes do ácido 3-bromo-propanóico.

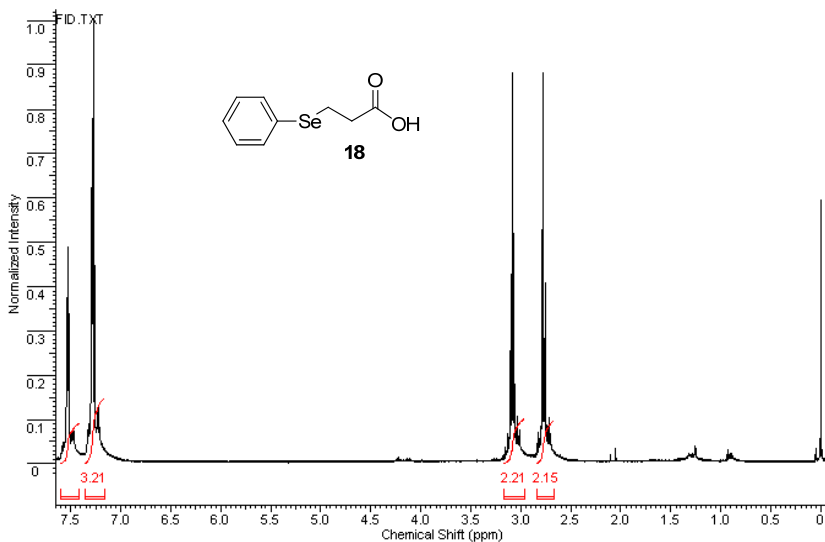
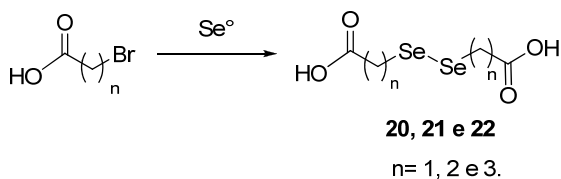


Figura 37: Espectro de RMN^1H do composto **18** em CDCl_3 (200 MHz).

A síntese dos disselenetos alquílicos **20**, **21** e **22**, baseada na Rota B, iniciou com a adição de boro hidreto de sódio a uma solução contendo selênio e água, sob banho de gelo. A mistura foi aquecida brevemente usando uma pistola de ar quente para completar a dissolução do selênio (ca. 15 min).⁶⁸ A solução aquosa marrom-avermelhada de Na_2Se_2 foi resfriada à temperatura ambiente e o respectivo brometo de alquila em 10 mL de H_2O foi adicionado. A solução amarela resultante foi agitada por mais 3 h. A camada

aquosa foi extraída com diversas porções de éter etílico e acetato de etila e os extratos orgânicos foram combinados e secados com Na₂SO₄. O resíduo foi cromatografado (eluição com 50:50 de acetato de etila-hexano) para obter os disselenetos **20**, **21** e **22** com 79, 87 e 85% de rendimento, respectivamente.



Esquema 22: Síntese dos disselenetos **20**, **21** e **22**.

Os disselenetos foram caracterizados por RMN de hidrogênio e carbono. Na Figura **38**, são mostradas as atribuições de RMN ¹H para o disseleneto **21**, onde nota-se a presença dos tripletos em 3,03 e 2,69 ppm, referentes aos hidrogênios α e β à carbonila do composto **21**. Pode-se notar o deslocamento do pico dos hidrogênios β à carbonila, de 3,6ppm para 2,6ppm, devido a mudança do grupamento bromo, ao qual ele estava ligado, pelo átomo de selênio.

Esse deslocamento deve-se a um maior efeito de desblindagem deste hidrogênio, causado pelo átomo de bromo, o qual desloca o pico dos hidrogênios β a carbonila para uma região de campo baixo.

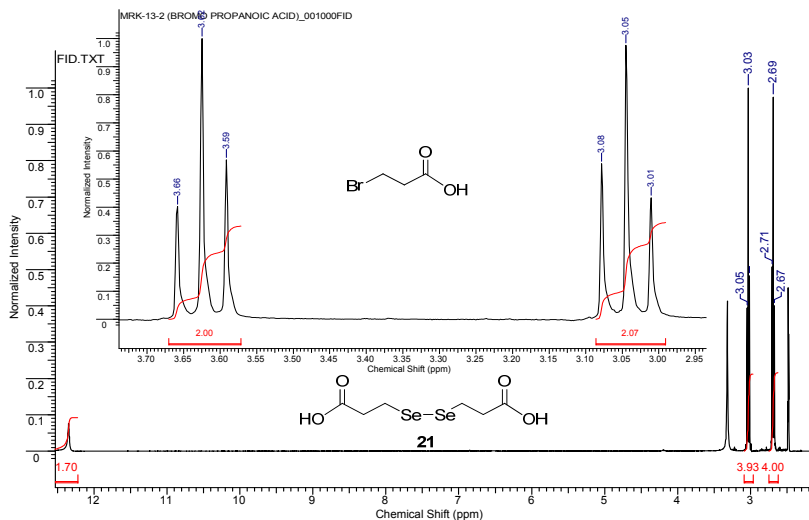
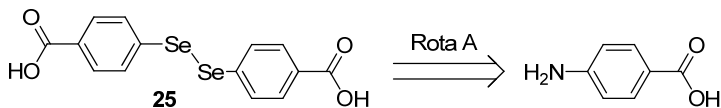


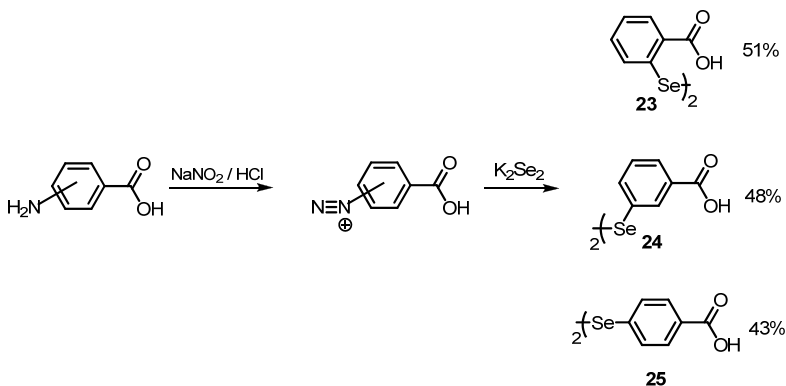
Figura 38: Espectro de RMN¹H do composto **21** em DMSO (200 MHz).

Para a síntese dos disselenetos aromáticos **23**, **24** e **25**, baseou-se na retrossíntese mostrada no Esquema 24.



Esquema 23: Proposta retrossintética para a obtenção do disseleneto aromático **25**.

A síntese dos disselenetos aromáticos **23**, **24** e **25**, foi baseada na Rota A. Primeiramente realizou-se a transformação do grupamento amino, em seu respectivo sal de diazônio, seguido pela adição de uma espécie dianiônica de selênio, preparada previamente.



Esquema 24: Síntese dos disselenetos aromáticos **23**, **24** e **25**.

A metodologia utilizada para a síntese dos três disselenetos aromáticos⁶⁹ iniciou com a transformação das aminas de partida

(ácido 2-aminobenzóico, ácido 3-aminobenzóico e ácido 4-aminobenzóico), nos seus respectivos sais de diazônio, utilizando uma solução de NaNO_2 (23 mL de 10%) e HCl (8,3 mL). Por fim, foi adicionada uma solução de K_2Se_2 , preparado previamente, obtendo dessa forma os disselenetos **23**, **24** e **25** com 51, 48 e 43% de rendimento, respectivamente.

Os disselenetos aromáticos foram caracterizados por RMN de hidrogênio e carbono. Na Figura **39**, como exemplo, são mostradas as atribuições de RMN ^1H para o disseleneto **25**, onde pode-se observar a presença de dois dubletos: o dubleto em 7,89 ppm refere-se aos hidrogênios vizinhos ao grupamento carboxila e o dubleto em 7,57 ppm atribuído aos hidrogênios vizinhos ao átomo de selênio.

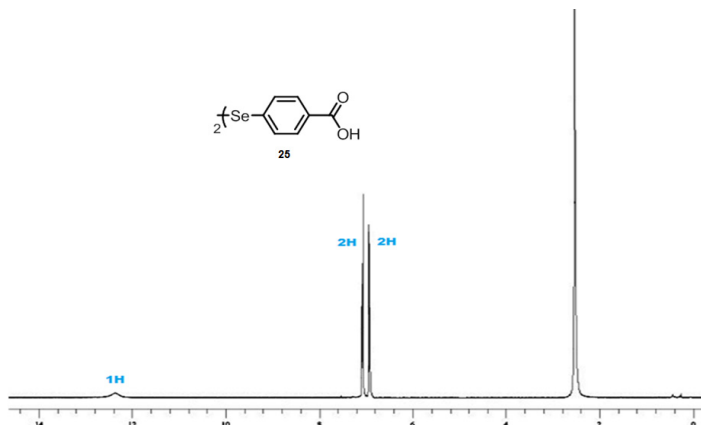
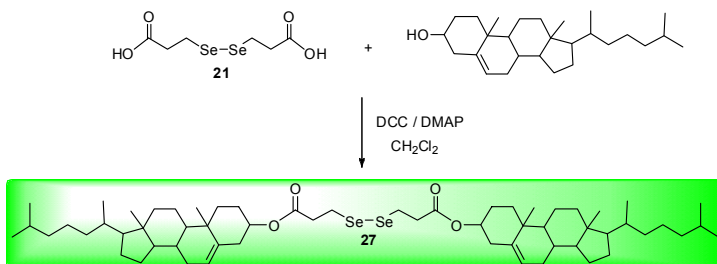


Figura 39: Espectro de RMN¹H do composto **25** em CDCl₃ (200 MHz).

Por fim, a síntese dos compostos finais de interesse simétricos (disselenetos) e não-simétricos (selenetos), procedeu-se através da esterificação dos selenetos e disselenetos previamente sintetizados com o esteróide colesterol, utilizando DCC/DMAP. O Esquema **26** apresenta a síntese do disseleneto **27** como exemplo para a síntese dos selenetos e disselenetos desejados.



Esquema 25: Síntese do disseleneto **27**.

Os rendimentos obtidos na síntese dos compostos finais derivados do colesterol são apresentados na Figura 40 e foram obtidos após purificação por coluna cromatográfica.

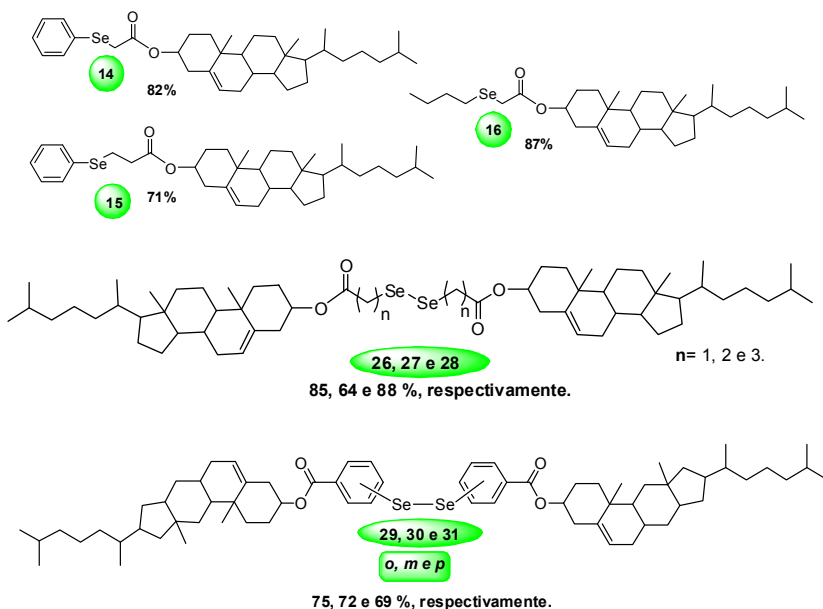


Figura 40: Rendimentos obtidos na síntese dos compostos finais derivados do colesterol.

Os compostos finais sintetizados foram caracterizados por RMN de hidrogênio e carbono. A Figura 41, como exemplo, apresenta o espectro de RMN ^1H do seleneto **15**, onde nota-se na

região de campo alto, entre 0,6 e 2,0 ppm, a presença de hidrogênios alquílicos relativos ao esqueleto do colesterol. Na região de 4,7 – 4,5 ppm existe um multipletto referente aos hidrogênios vizinhos ao átomo de oxigênio do esteróide e em 5,4 ppm um triplete referente ao hidrogênio alílico do colesterol. Os picos em 7,5 e 7,2 ppm são referentes aos hidrogênios aromáticos e os tripletos em 3,09 e 2,69 são referentes aos hidrogênios alquílicos situados entre o átomo de selênio e a carbonila.

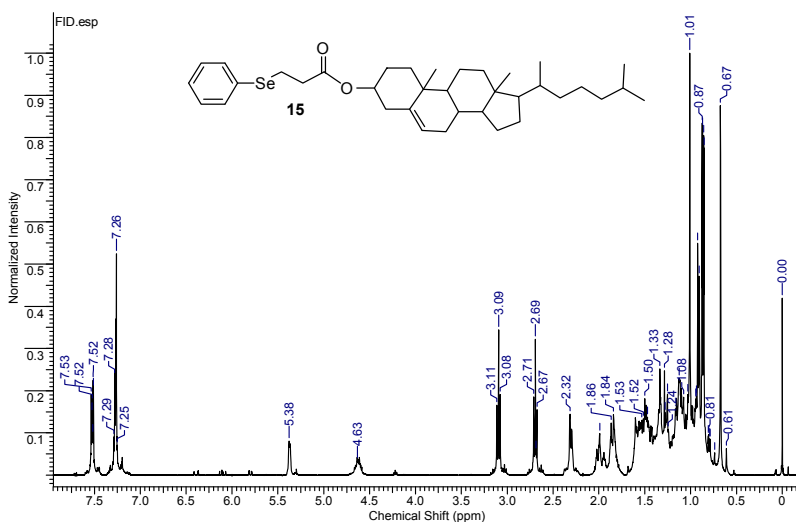


Figura 41: Espectro de RMN^1H do seleneto **15** em CDCl_3 (200 MHz).

O espectro de RMN¹³C (Figura 42) do seleneto **15**, apresenta em 171,56 ppm, um pico referente ao carbono carbonílico. Os sinais em 139,53 e em 122,73 ppm, são relativos aos carbonos vinílicos do colesterol. Pode-se observar, ainda, os sinais referentes aos carbonos aromáticos em 133,26, 129,35, 129,13, 127,25. O pico em 74,38 ppm, é referente ao carbono ligado diretamente ao oxigênio da molécula do colesterol. Na região de 56,66 – 11,86 ppm, pode-se observar os carbonos alquílicos do composto.

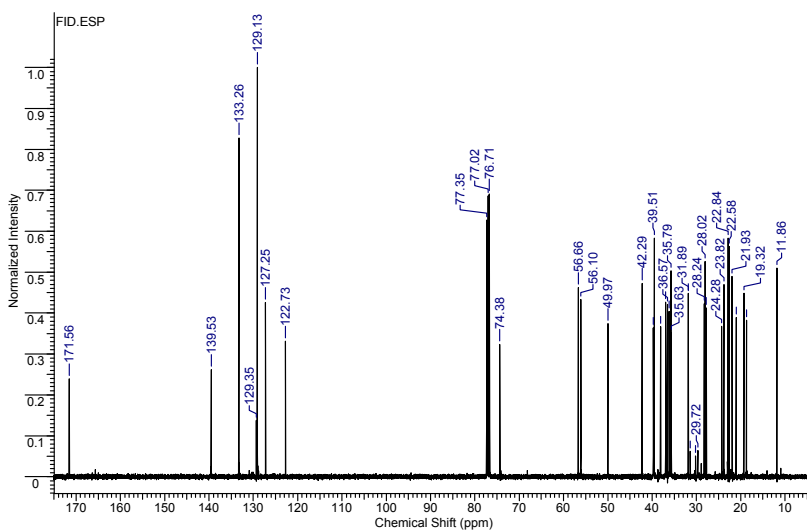


Figura 42: Espectro de RMN¹³C do seleneto **15** em (200 MHz).

Analisando o espectro de RMN ^1H do disseleneto **27**(Figura 43), observa-se dois tripletos, em 3,1 ppm e 2,8 ppm, referentes aos hidrogênios alquílicos situados entre o átomo de selênio e a carbonila. Observa-se, também, o pico em 4,65 ppm, referente aos hidrogênios vizinhos ao átomo do oxigênio do colesterol e em 5,4 ppm um tripleto referente ao hidrogênio alílico do mesmo, enfatizando assim a síntese do disseleneto alifático **27**.

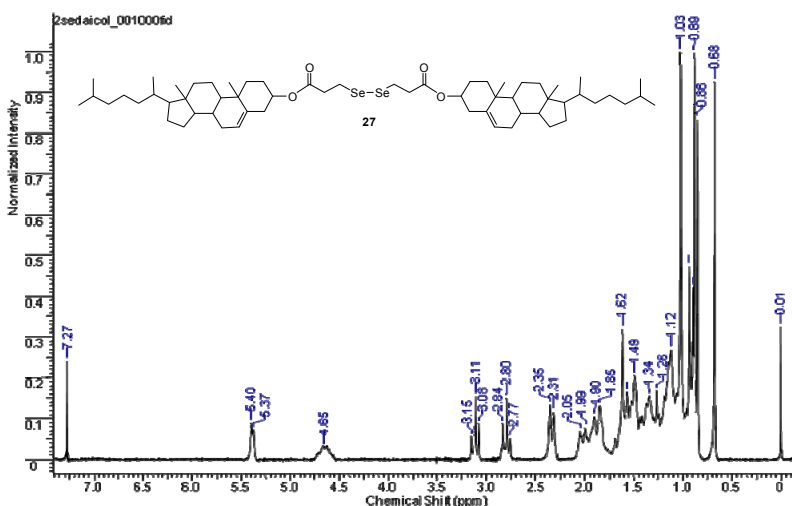


Figura 43: Espectro de RMN ^1H do disseleneto **27** em CDCl_3 (400 MHz).

O espectro de RMN¹³C (Figura 44) do composto **27**, apresenta um pico referente ao carbono carbonílico em 171,5 ppm. Os sinais em 139,5 e em 122,76 ppm, são relativos aos carbonos vinílicos do colesterol. O pico em 74,46 ppm, pode ser atribuído ao carbono ligado diretamente ao oxigênio da molécula. Na região de 56,66 – 11,85 ppm, pode-se observar os carbonos alquílicos do composto **27**.

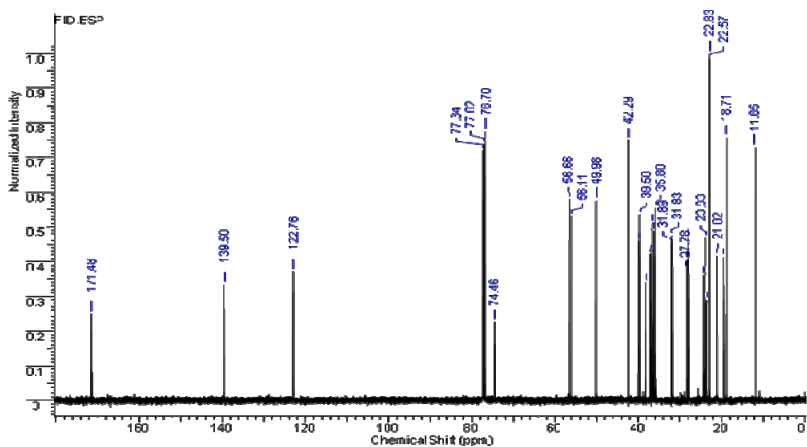


Figura 44: Espectro de RMN¹³C do disseleneto **27** em CDCl₃. (400 MHz).

Analisando o espectro de RMN ¹H do disseleneto **29**, apresentado na Figura 45, observa-se novamente na região de campo alto, entre 0,8 e 2,5 ppm, os hidrogênios relativos ao colesterol. Na

região de 4,7 – 4,5 ppm existe um multipletto que pode ser atribuído aos hidrogênios vizinhos ao átomo de oxigênio da molécula e em 5,4 ppm um tripleto referente ao hidrogênio alílico do colesterol. Em campo baixo, pode-se observar na região de 7,28 ppm, um multipletto referente aos 2 hidrogênios aromáticos **A**; em 7,8 ppm apresenta um dubleto relativo a 1 hidrogênio **B** e em 8,2 ppm observa-se um dubleto relativo a 1 hidrogênio **C**, confirmando a estrutura do disseleneto aromático **29**.

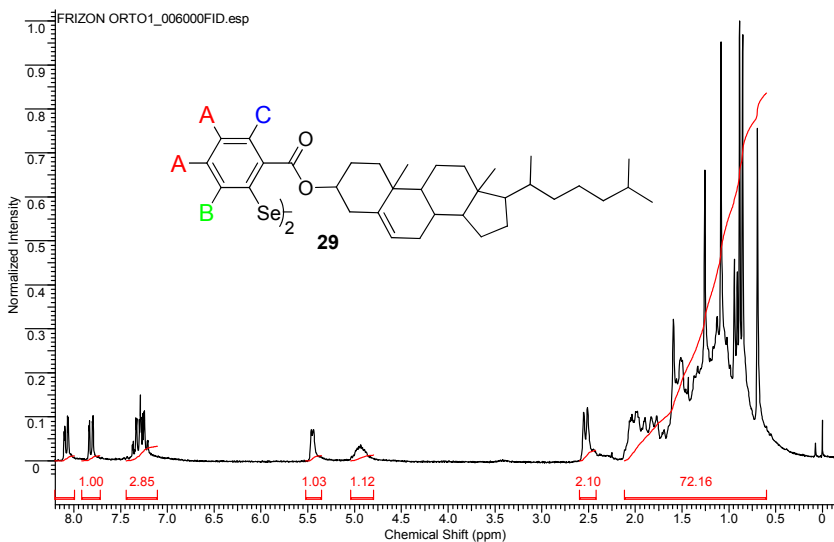


Figura 45: Espectro de RMN¹H do disseleneto **29** em CDCl₃ (200 MHz).

O espectro de RMN¹³C (Figura 46) do composto **29** também está de acordo com a estrutura proposta. Apresenta, em 166,91 ppm, um pico referente ao carbono carbonílico. Pode-se observar os sinais referentes aos carbonos aromáticos em 134,97, 133,41, 131,55, 130,68, 128,96, 126,11. Os demais picos característicos da porção colestérica (139,66, 123,26 e 75,87 ppm), também estão presentes no espectro.

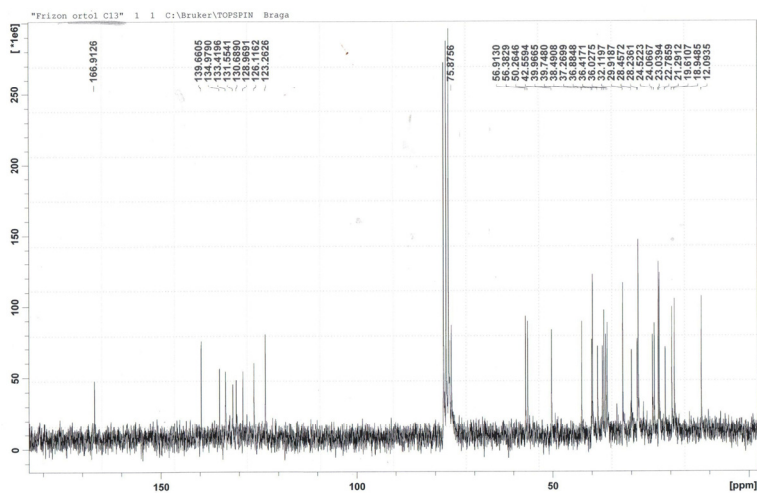
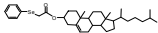
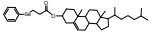



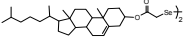
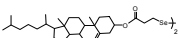
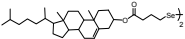
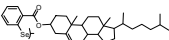
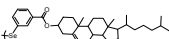
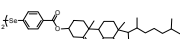
Figura 46: Espectro de RMN¹³C do disseleneto **29** em CDCl₃ (200 MHz).

3.5 Perfil líquido-cristalino e propriedades térmicas

Os dados obtidos para as propriedades térmicas, tais como temperaturas de transição, tipo de mesomorfismo e estabilidade térmica são mostrados na Tabela 3. Os compostos finais sintetizados **14**, **16**, **27**, **28**, **29** e **30** apresentaram fases líquido-cristalinas caracterizadas por MOLP e DSC e boa estabilidade térmica, avaliada por análises termogravimétricas (TGA), com temperatura de decomposição entre 203 e 330°C.

Tabela 3. Temperaturas de transição (°C), variação de entalpia (kJ mol⁻¹) dos compostos **14**, **15**, **16**, **26**, **27**, **28**, **29**, **30** e **31**.

Composto	Estrutura	Transição de fase ^a	T. _{dec.} (°C)
14		Cr 98 (0,43) SmA* 110 (16,39) I I 45 (6,62) Cr	203
15		Cr 47,12 (10,88) I	---
16		Cr 153,41(17,36)SmC*160,77 (0,20) I I 157,74(0,44)SmC*139,15(17,99)Cr	229

26		Cr 159,70 (1,63) I I 141,07 (2,15) Cr	285
27		Cr 83,53(5,37) SmC*113,78(0,93)I I 112,54(0,74)SmC* 87,81(0,18) Cr	305
28		Cr 136,74 (33,07) I I 124,14(1,41)SmC*48,87(0,11)Cr	330
29		Cr 191 (26,4) SmA* 225 (0,68) I I 196 (0,54) SmA* 159 (16,54)Cr	293
30		Cr 195 (4,59) SmA* 222 (8,23) I I 189 (1,45) SmA* 150 (10,95) Cr	267
31		Cr 141(11,38) SmA* 193 (5,12) I I 178 (0,83) SmA* 88 (12,06) Cr	281

^a Transições detectadas por DSC e microscopia óptica (10⁰Cmin⁻¹).

Em uma tentativa de estudar os efeitos provocados no comportamento líquido cristalino, duas séries de compostos, contendo colesterol em sua estrutura, foram sintetizadas e suas propriedades térmicas caracterizadas.

É importante ressaltar as características estruturais de cada série. Na primeira série destacam-se as seguintes características: i) a assimetria das moléculas (selenetos **14**, **15** e **16**); ii) a quiralidade devido a presença do colesterol; iii) o átomo de Se está afastado do colesterol por três e quatro ligações; iv) duas moléculas contém um grupo fenila (**14** e **15**) e outra um grupo alquila (**17**). Na segunda série destacam-se as seguintes características estruturais: i) moléculas simétricas (disselenetos **26** – **31**); ii) a quiralidade é preservada; iii) os disselentos **26**, **27** e **28** são alifáticos e os diselenetos **29**, **30** e **31** são aromáticos.

Foi observado um aumento no ponto de fusão para a série de dissenetos aromáticos, em comparação com os selenetos e disselenetos alquílicos. Isso já era esperado e pode ser atribuído ao aumento na massa molecular dos mesmos e a rigidez estrutural, diminuindo, dessa forma, o grau de liberdade dos compostos (livre rotação).

O seleneto **14** da série alifática apresenta comportamento líquido cristalino com mesofase esmética quiral (Figura 47) e temperatura de transição em $98,7^{\circ}\text{C}$.

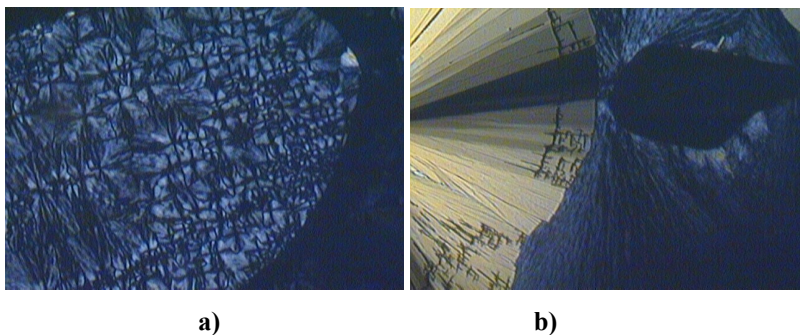


Figura 47: a) Micrografia da textura poligonal da mesofase SmA* exibida pelo seleneto **14** à $98,7^{\circ}\text{C}$ e b) Textura apresentando na cristalização do composto **14**.

O seleneto **15** apresenta uma propriedade bastante interessante: após sua fusão, procedeu-se o resfriamento lento e não observou-se nenhuma cristalização do material, permanecendo assim, em forma de filme transparente, em um estado super-resfriado.

Este comportamento pode ser observado no termograma de DSC, apresentado na Figura 48, que o aquecimento do seleneto **15** leva a sua fusão em 47,2 °C para a fase líquido isotrópico. No resfriamento, nenhum sinal de cristalização foi detectado, e, por análises de MOLP, aquecendo-se a amostra entre duas lâminas de vidro, foi possível constatar que o material após fundido não cristaliza mesmo após semanas de repouso à temperatura ambiente sobre a bancada. Conseqüentemente, bons filmes transparentes podem ser obtidos a partir desse composto.

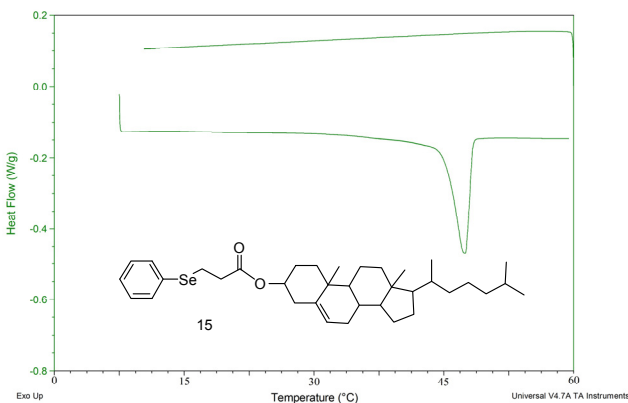


Figura 48: Termograma de DSC do seleneto colestérico **15**, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min.

O seleneto **16** apresenta transição para uma mesofase esmética em 153 °C e funde para o líquido isotrópico em 160°C. A mesofase SmC* pode ser observada no aquecimento e no resfriamento e a textura é apresentada na Figura 49.

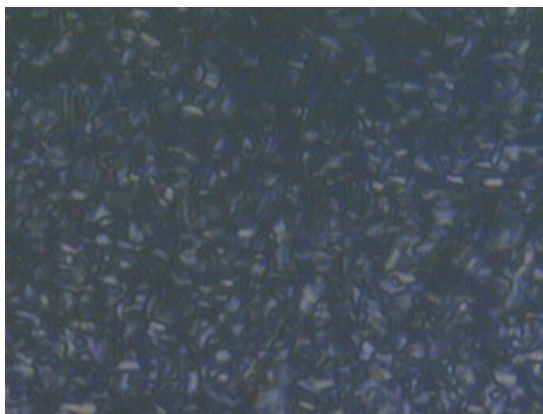


Figura 49: Micrografia da textura schlieren SmC* à 156°C, apresentada pelo seleneto **16**.

O disseleneto **26** não apresentou comportamento líquido cristalino, apenas fundiu em 172 °C.

O disseleneto **27**, apresentou comportamento líquido cristalino entre 83,5 °C e 113,8 °C (Figura 50). Pode-se observar o

aparecimento da mesofase sendo iniciado por texturas tipo bastonetes, as quais evoluem para uma mesofase Schlieren, típica de SmC. A mesofase pode ser observada tanto no aquecimento, quanto no resfriamento, sendo então caracterizadas como enantiotrópicas.

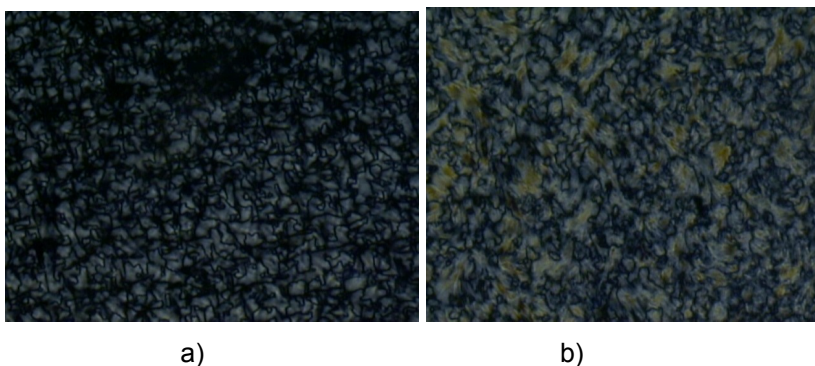


Figura 50: Micrografia óptica entre polarizadores cruzados do disseleneto **27**: (a) textura schlieren da mesofase SmC* observada no resfriamento do líquido isotrópico em 90°C; (b) textura observada a temperatura ambiente.

O disseleneto **28** apresentou mesofase esmética monotrópica em 124 °C, observada por microscopia óptica de luz polarizada. A textura observada é característica de schlieren e rapidamente ocorre a cristalização.

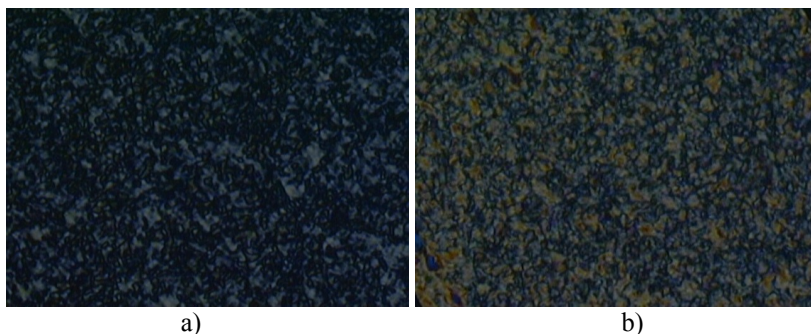
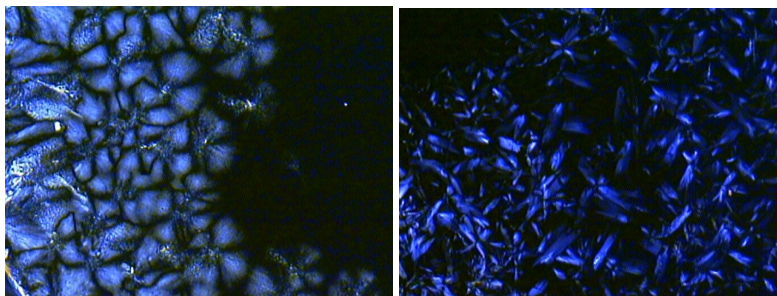


Figura 51: Textura schlieren da mesofase SmC* apresentada pelo disseleneto **28** no resfriamento à 123°C e b) Textura apresentada à temperatura ambiente.

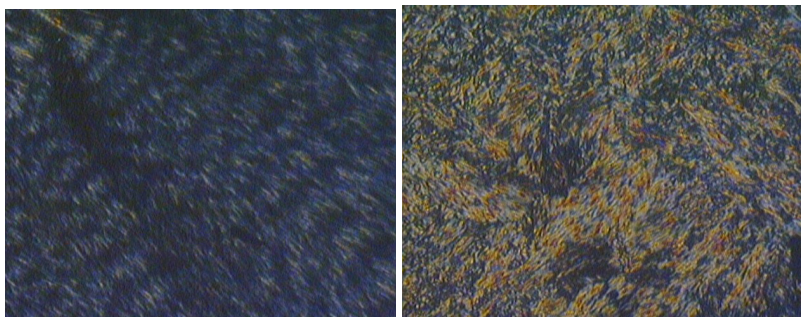
O disseleneto **29** da série aromática apresentou comportamento líquido cristalino enantiotrópico, sendo a fase esmética observada em 196 °C. Para o disseleneto **30**, a fase esmética (SmA*) é observada no aquecimento e no resfriamento em 178°C com textura focal cônica. O disseleneto **31** da série aromática, também apresentou comportamento líquido cristalino esmetogênico enantiotrópico em 168°C.

A Figura **52**, a seguir, apresenta fotos das texturas apresentadas pelos disselenetos **29**, **30** e **31** respectivamente.



a)

b)



c)

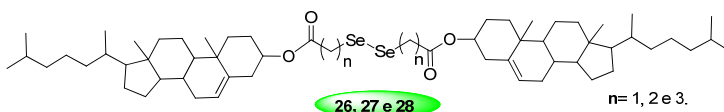
d)

Figura 52: a) Textura natural oily streaks da mesofase SmA* apresentada pelo disseleneto **29** à 197°C; b) Textura bastonete da mesofase SmA* apresentada pelo disseleneto **30** à 189°C; c) Textura apresentada pelo disseleneto **31** à 168°C e d) Textura apresentada pelo disseleneto **31** à temperatura ambiente.

3.6 Relações estrutura e mesomorfismo:

Uma breve discussão com respeito ao fenômeno do mesomorfismo é apresentada abaixo, onde é exposta uma relação entre a estrutura molecular e o comportamento mesomórfico.

1- Para a série dos disselenetos alifáticos:



26	Cr 159,70 (1,63) I
	I 141,07 (2,15) Cr
27	Cr 83,53 (5,37) SmC* 113,78 (0,93) I
	I 112,54 (0,74) SmC* 87,81 (0,18) Cr
28	Cr 136,74 (33,07) I
	I 124,14 (1,41) SmC* 48,87 (0,11) Cr

Essa série apresenta uma alternância par-ímpar característica do comportamento térmico de séries homologas, assim, o homólogo $n= 1$ não é cristal líquido, o homólogo $n=2$ mostrou mesomorfismo enantiotrópico e o homólogo $n= 3$ apresentou mesomorfismo monotrópico.

2- Para a série dos disseneletos aromáticos:



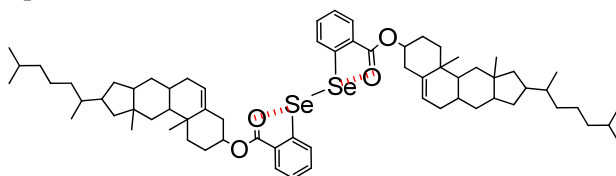
29	Cr 191 (26,4) SmA* 225 (0,68) I I 196 (0,54) SmA* 159 (16,54) Cr
30	Cr 195 (4,59) SmA* 222 (8,23) I I 189 (1,45) SmA* 150 (10,95) Cr
31	Cr 141 (11,38) SmA* 193 (5,12) I I 178 (0,83) SmA* 88 (12,06) Cr

A correlação estrutura mesomorfismo neste caso é muito interessante, todos os compostos são cristais líquidos enantiotrópicos, apresentaram mesofase SmA* com boa estabilidade térmica e muito similar. Se observarmos o padrão de substituição dos disselenetos aromáticos, pode-se notar que o mesmo é muito diferente, *orto*, *meta* e *para* respectivamente.

A formação do mesomorfismo depende da anisometria e da linearidade da molécula, neste caso pode-se representar as estruturas mais prováveis para a formação da mesofase, sempre considerando

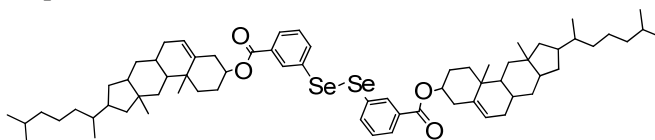
uma conformação linear mais estável e o confôrmero disseneto *trans*:

a) Disseleneto aromático **29**, substituição *orto*, com situação mais favorável para o mesomorfismo:

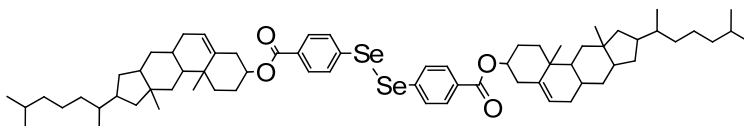


Deve-se considerar para o composto **29**, uma interação *close-contact* O...Se,⁷⁰ acrescentando assim uma maior linearidade e estabilidade a molécula, favorecendo um mesomorfismo calamítico.

b) Disseleneto aromático **30**, substituição *meta*, com situação mais favorável para o mesomorfismo:



c) Disseleneto aromático **31**, substituição *para*, com situação mais favorável para o mesomorfismo:



Portanto estas estruturas explicam totalmente o comportamento observado, com um mesomorfismo calamítico.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Duas séries de compostos com átomos de selênio em sua estrutura e com comportamento líquido cristalino, foram sintetizadas e caracterizadas: seleno-oxadiazóis e seleno-colesterol.

Na primeira série foram sintetizados selenetos e disselenetos, que mostram ser novos materiais moleculares luminescentes contendo *N*-heterociclos e arquitetura molecular não-convencional com anisotropia geométrica. Eles foram completamente caracterizados por técnicas espectrométricas de RMN ^1H e ^{13}C , IV, massas e análise elementar. Suas propriedades térmicas e líquido-cristalinas foram avaliadas por DSC, TGA e por MOLP. Suas propriedades ópticas foram investigadas através de seus espectros de absorção e emissão em solução.

Foi desenvolvida uma nova condição reacional para o acoplamento de compostos de selênio com haletos de arila que apresentam estruturas complexas, utilizando CuO nanoparticulado como catalisador.

O seleneto **8** e os disselenetos **10** e **11**, apresentaram comportamento líquido cristalino e em particular apresentaram mesofase SmA. O disseleneto **11** possui a maior faixa de mesofase, sendo possível observá-la no aquecimento e no resfriamento.

É interessante salientar que este é o primeiro relato de materiais funcionais líquido cristalinos de disselenetos, contendo uma porção heterociclo oxadiazol.

Na segunda série, foram sintetizados novos compostos simétricos e não-simétricos, contendo o esteróide colesterol e átomos de selênio em sua estrutura. Eles foram também completamente caracterizados por técnicas espectrométricas de RMN ^1H e ^{13}C , IV e análise elementar. As suas propriedades térmicas e líquido-cristalinas foram avaliadas por DSC, TGA e por MOLP.

O seleneto **14** e os disselenetos aromáticos **29**, **30** e **31** apresentaram comportamento líquido cristalino com mesofase SmA*. O seleneto **16** e os disselenetos alquílicos **27** e **28** apresentaram mesofases SmC*, sendo observadas através de

crescimento de texturas tipo bastonetes, as quais evoluíram para uma mesofase Shilieren. Uma característica desses compostos é a iridicência, a qual pode ser observada quando move-se a lamínula durante a mesofase.

Foi proposta uma metodologia mais eficiente para a obtenção dos derivados colestéricos, onde primeiramente efetua-se o acoplamento do átomo de selênio em um substrato menos volumoso, seguido pela esterificação com o colesterol, utilizando um sistema ativante da carbonila (DCC/ DMAP).

Em resumo, conclui-se que o objetivo de preparar novos cristais líquidos colestéricos, contendo selênio em sua estrutura foi alcançado. Os resultados obtidos estão sendo organizados na forma de um artigo científico, para posterior publicação.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Instrumentação e Equipamentos

A análise elementar foi realizada no equipamento Perkin-Elmer modelo 2400. As análises espectroscópicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono foram obtidas em um espectrômetro Varian Mercury Plus Spectrometer operando em 400 e 100.6 MHz, respectivamente e com um Bruker AC-200F espectrômetro em 200MHz e 50.4 MHz, respectivamente. Os deslocamentos químicos são dados em partes por milhão (ppm), relativos ao tetrametilsilano (TMS), padrão interno de referência. Os solventes utilizados para as análises de RMN foram: CDCl_3 (clorofórmio deuterado) e DMSO-d_6 (dimetilsulfóxido deuterado). As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram medidas em um calorímetro Perkin Elmer DSC-2, usando como referência interna o Índio, cujo valor de ΔH é igual a 3,26 kJ/mol (6,8 cal/g). Os pontos de fusão e as fotos das texturas foram obtidas a

partir de um microscópio de luz polarizada Olympus B 202, equipado com placa de aquecimento Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage. Uma câmera Olympus PM 30 foi acoplada ao microscópio, para as fotos desejadas. Os espectros de absorção no UV foram realizados em espectrofotômetro Hitachi modelo UV 3000. Os espectros de fluorescência foram registrados em espectrofotômetro Hitachi modelo F-4500. Os espectros de massas dos compostos foram avaliadas em um espectrômetro de massas Q Trap 3200 (Applied Biosystems / MDS Sciex, Concord, Canadá) versão 1.5.1. As experiências foram realizadas usando a fonte de TurboIonSpray™ (ESI- electrospray). Os espectros de massas de alta resolução foram realizados em um instrumento Bruker BioApex 70E FT-ICR (Bruker Daltonics, Billerica, EUA) em ESI-modo.

5.2 Materiais

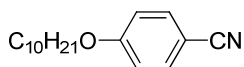
Os reagentes e solventes usados nas sínteses foram adquiridos da Merck, Aldrich, Acros, Vetec e Nuclear, e foram

usados sem prévia purificação CuO nanoparticulado (tamanho médio de partícula: 33 nm; área de superfície: 29 m²/g) e selênio (pó, 325 mesh; pureza: 99.70%) foram comprados da Sigma Aldrich. Os solventes orgânicos de grau comercial foram secos por métodos tradicionais. Análises de cromatografia em camada delgada foram realizadas em placas de alumínio da Merck GF₂₅₄, 0.25 mm de sílica-gel. As purificações por coluna cromatográfica foram feitas com sílica gel (230-400 mesh).

5.3 Síntese

5.3.1 Compostos Luminescentes: Seleno_Oxadiazol.

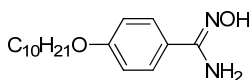
4-Deciloxi benzonitrila



Em um balão de 250 mL foram adicionados 5g (42 mmol) de 4-cianofenol, 11 g (84 mmol) de K₂CO₃, 46 mmol do brometo de

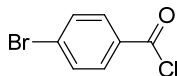
decila e quantidade catalítica de KI em 100 mL de butanona. A mistura foi mantida em refluxo sob forte agitação por 16h. O K_2CO_3 foi filtrado e o solvente evaporado a pressão reduzida. O excesso de brometo de alquila utilizado foi então destilado a pressão reduzida e o produto resultante foi recristalizado em EtOH. Rend.:89%. IV (KBr): 2915, 2848, 2217, 1608, 1573, 1508, 1475, 1398, 1301, 1255, 1170, 833, 545 cm^{-1} . 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 0,87 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H), 1,25-1,46 (m, 14H), 1,78 (quint, $J = 7,0$ Hz, 2H), 3,98 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 6,92 (d, $J = 8$ Hz, 2 H), 7,55 (d, $J = 8,1$ Hz, 2 H). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 14,26, 22,84, 26,08, 29,13, 29,47, 29,77 (largo), 32,06, 68,57, 103,77, 115,32, 119,44, 134,06, 162,62.

4-Deciloxi benzamidoxima (1)



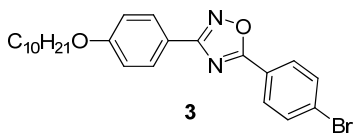
Em um balão de 100 mL foram adicionados 9 mmol de 4-deciloxi benzonitrila e 40 mL de MeOH. Separadamente em um erlenmeyer de 125 ml dissolveu-se com leve aquecimento 1,40g (20 mmol) de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ e 1,12g (20 mmol) de KOH em 30 mL de uma mistura de MeOH:H₂O (8:2). A solução de hidoxilamina foi adicionada ao balão e a mistura foi mantida em refluxo durante a noite inteira. Evaporou-se o solvente a pressão reduzida. O produto bruto foi lavado com água destilada para remover o KCl. O sólido obtido foi então recristalizado em EtOH. Rend.: 85%. p.f. 109-110 °C. IV (KBr): 3447, 3348, 2919, 2852, 1651, 1609, 1391, 1252, 826. cm^{-1} . ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,54 (d, $J = 8,8$ Hz, 2 H), 6,87 (d, $J = 8,8$ Hz, 2 H), 6,34 (s, 1 H), 5,14 (s, 2 H), 3,93 (t, $J = 6,8$ Hz, 2 H), 1,81 (q, $J = 6,8$ Hz, 2 H), 1,77 (m, 2 H), 1,27 (m, 12 H), 0,88 (t, $J = 6,8$ Hz, 3 H). Anal. Calcd for C₁₇H₂₈N₂O₂: C, 69,83; H, 9,65; N, 9,58. Found: C, 69,26; H, 9,91; N, 9,33.

Preparação do cloreto de ácido (2):



Em um balão de 100 mL foram adicionados 4.8 mmol do ácido 4-bromobenzóico e 30 mL de SOCl_2 recém destilado. A mistura foi mantida em refluxo e agitação por 18h. Foi realizada uma microdestilação para remover o excesso de SOCl_2 . O cloreto de acila foi utilizado na próxima etapa sem purificação adicional.

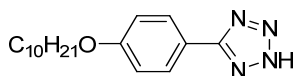
3-(4-Deciloxi-fenil)-5-(4-bromo-fenil)-1,2,4-oxadiazol (3)⁷¹



O cloreto do ácido 4-bromobenzóico (4.8 mmol) foi dissolvido em 50 mL de piridina seca. A esta solução adicionou-se 4.8 mmol da 4-deciloxi benzamidoxima. A mistura foi mantida em refluxo e agitação durante 16h. Deixou-se a mistura atingir temperatura ambiente e verteu-se em água gelada. O precipitado foi

filtrado a vácuo, lavado duas vezes com água e recristalizado em EtOH. Rend.: 95%. p.f. 90 (N), 109 I. IR (KBr): 2916, 2851, 1598, 1477, 1359, 1253, 1014, 750 cm^{-1} . ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,08 (d, $J = 8,4$ Hz, 4 H), 7,68 (d, $J = 8,4$ Hz, 2 H), 7,01 (d, $J = 8,4$ Hz, 2 H), 4,02 (t, 2 H), 1,81 (m, 2 H), 1,27 (largo, 14 H), 0,88 (t, 3 H). ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3): 174,5; 168,8; 161,7; 129,4; 128,5; 128,1; 127,5; 123,4; 118,9; 114,7; 68,2; 21,9; 29,5; 29,4; 29,2; 26,0; 22,7; 14,1.

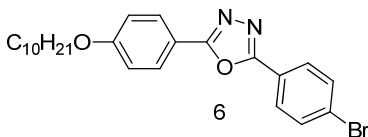
5-(4-deciloifenil)tetrazol (4)



Em um balão de 500 mL, equipado com condensador, uma mistura de 24,0g (92,57 mmol) de 4- deciloxibenzonitrila, 18,04 g (277,5 mmol) de azoteto de sódio e 14,84 g (277,5 mmol) de cloreto de amônio em 100 mL de DMF foi mantida sob agitação magnética a 100 °C por 20 hs. A mistura reacional foi resfriada à temperatura

ambiente, vertida em gelo/água (400 mL) e acidificada com HCl 6N. O precipitado formado foi isolado por filtração, lavado diversas vezes com água e recristalizado em EtOH/H₂O para fornecer o produto desejado. Rend.: 23,1 g, 83 %. P.f. 154,9-155,0 °C. Análise elementar: Calculado para C₁₇H₂₆N₄O: C, 67,52; H, 8,67; N, 18,53. Obtido: C, 67,91; H, 8,66; N, 19,09.

2-(4-Bromofenil)-5-(4-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol (6)



O cloreto do ácido 4-bromobenzóico (4.8 mmol) foi dissolvido em 50 mL de piridina seca. A esta solução adicionou-se 5.0 mmol do 5-(4-deciloifenil) tetrazol. A mistura foi mantida em refluxo e agitação durante 16h. Deixou-se a mistura atingir temperatura ambiente e verteu-se em água gelada. O precipitado foi filtrado a vácuo, lavado duas vezes com água e recristalizado em

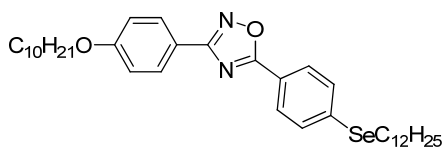
EtOH. Rend.: 2,8 g (68 %) de um pó branco. P.f. 106,3 °C, N 120,4 °C, I. IV (KBr, ν_{\max}^{-1}): 2919, 2850, 1607, 1473, 1249, 1011, 834, 734. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,03 (*d*, 2 H, $J = 9,01$ Hz); 7,97 (*d*, 2 H, $J = 8,79$ Hz); 7,65 (*d*, 2 H, $J = 8,24$ Hz); 7,00 (*d*, 2 H, $J = 8,5$ Hz); 4,02 (*t*, 2 H); 1,8 (*m*, 2 H); 1,27 (*sl*, 14 H) e 0,88 (*t*, 3 H). Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{O}_2$: C, 63,02; H, 6,39; N, 6,12. Obtido: C, 63,18; H, 6,45; N, 6,04.

Procedimento geral para a síntese dos selenetos 7, 8 e 9 da série Seleno_Oxadiazol:

Para uma solução de dialquil-disseleneto (0,5 mmol) com o brometo de arila **3** ou **6** (1,0 mmol) em DMSO seco (2,0 mL), adicionou-se CuO nanoparticulado (15 mol%), seguido por KOH (2,0 eq.) sob uma atmosfera de nitrogênio. A temperatura foi mantida a 90°C. O desenvolvimento da reação foi monitorizado com TLC. Após o final da reação, a mistura foi

resfriada, uma mistura 1:1 de acetato de etila / água (2,0 mL) foi adicionado e o CuO foi removido por centrifugação. A camada orgânica foi lavada e separada. A camada aquosa foi lavada novamente com outra porção de 10 mL de acetato de etila e os extratos orgânicos combinados foram secos com Na₂SO₄ anidro. O solvente e as substâncias voláteis foram completamente removidos sob vácuo, e o produto bruto obtido foi separado por coluna cromatográfica para se obter os selenetos desejados.

3-(4-(deciloxi)fenil)-5-(4-(dodecilselanyl)fenil)-1,2,4-oxadiazol (7)

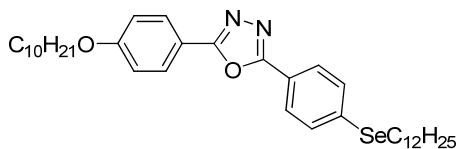


Rend.: 68%. RMN ¹H: 8,09 (d, 2H, *J* = 8,84Hz); 8,05 (d, 2H, *J* = 8,34Hz); 7,55 (d, 2H, *J* = 8,34Hz); 7,01 (d, 2H, *J* = 8,84Hz); 4,02 (t, 2H, *J* =

6,41Hz); 3,01 (t, 2H, $J= 7,33\text{Hz}$); 1,88 (m, 4H); 1,26 (m, 32H); 0,89 (m, 6H). RMN ^{13}C : 164,34; 162,91; 161,69; 131,95; 128,28; 127,77; 125,71; 122,61; 115,48; 114,60; 67,90; 31,50; 29,17; 25,60; 22,28; 13,72. Análise Elementar: requerido $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$: C, 69,09; H, 8,70; N, 4,48. encontrado: C 69,07; H 8,61; N 4,41. HRMS m/z calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se} + \text{CH}_3\text{CN}^+$ 667.3351, encontrado 667.10723.

2-(4-(deciloxi)fenil)-5-(4-(dodecilselanyl)phenil)-1,3,4-oxadiazol

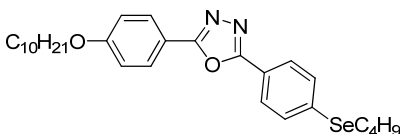
(8)



Rend.: 52%. RMN ^1H : 8,05 (d, 2H, $J= 8,60\text{Hz}$); 7,99 (d, 2H, $J= 8,21\text{Hz}$); 7,57 (d, 2H, $J= 8,21\text{Hz}$); 7,03 (d, 2H, $J= 8,60\text{Hz}$); 4,03 (t, 2H, $J= 6,43\text{Hz}$); 3,01 (t, 2H, $J= 7,35\text{Hz}$); 1,81(m, 4H); 1,28 (m, 32H); 0,88 (m, 6H). RMN ^{13}C : 161,83; 138,80; 131,18; 129,36; 122,22;

119,42; 115,02; 100,26; 68,45; 32,19; 31,85; 29,91; 27,52; 25,98; 25,96; 22,88; 14,39; 14,31. Análise Elementar: requerido $C_{36}H_{54}N_2O_2Se$: C, 69,09; H, 8,70; N, 4,48. encontrado: C 69,01; H 8,55; N 4,32. ESI m/z calculado para $C_{36}H_{54}N_2O_2Se + H^+$ 627.3351, encontrado 627.6.

2-(4-(butilselanyl)fenil)-5-(4-(deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol (9)

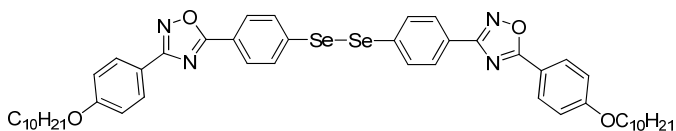


Rend.:61%. RMN 1H : 8,05 (d, 2H, $J= 8,92Hz$); 7,99 (d, 2H, $J= 8,48Hz$); 7,57 (d, 2H, $J= 8,48Hz$); 7,02 (d, 2H, $J= 8,92Hz$); 4,03 (t, 2H, $J= 6,33Hz$); 3,01(t, 2H, $J= 7,38Hz$); 1,84 (m, 4H); 1,29 (m, 32H); 0,88 (m, 6H). RMN ^{13}C : 161,84; 138,81, 131,18; 129,36; 128,62; 122,22; 119,429; 119,42; 115,02; 100,27; 68,45; 32,19; 31,88; 29,91; 27,53; 25,98; 25,96; 22,88; 14,39; 14,31. HRMS m/z calculado para $C_{28}H_{38}N_2O_2Se + H^+$ 515,2099, encontrado 515.21766.

Procedimento geral para a síntese dos disselenetos **10** e **11** da série Seleno_Oxadiazol:

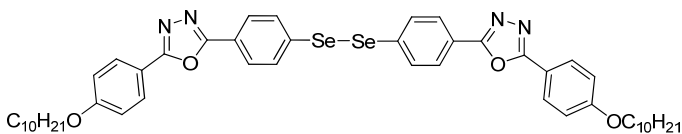
A uma solução agitada de Se^o (2,0 mmol) com o brometo de arila **3** ou **6** (1,0 mmol) em DMSO seco (2,0 mL) foi adicionado CuO nanoparticulado (15,0 mol%), seguido de KOH (2,0 equiv) sob atmosfera de nitrogênio a 90°C. O progresso da reação foi monitorizado por CCD. Após o final da reação, a mistura foi colocada para resfriar, sendo então submetida a separação por coluna cromatográfica para obter os disselenetos desejados.

1,2-bis(4-(3-(4-(deciloxi)fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il)fenil)diselane **(10)**



Rend.: 78%. RMN ¹H: 8,07 (d, 4H, *J*= 8,48Hz); 8,03 (d, 4H, *J*= 8,77Hz); 7,36 (d, 4H, *J*= 8,48Hz); 7,02 (d, 4H, *J*= 8,77Hz); 4,03 (t, 4H, *J*= 6,43Hz); 1,81 (m, 4H); 1,28 (m, 28H); 0,88 (t, 6H). RMN ¹³C: 164,34; 162,90; 161,70; 131,94; 128,28; 127,76; 125,70; 122,60; 115,47; 114,59; 67,90; 31,49; 29,16; 25,59; 22,28; 13,71. HRMS *m/z* calculado para C₄₈H₅₈N₄O₄Se₂ + Na⁺ 937.2686, encontrado 937.26871.

**1,2-bis(4-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)diselane
(11)**



Rend.: 61%. RMN ¹H: 8,06 (d, 4H, *J*= 8,99Hz); 7,99 (d, 4H, *J*= 8,60Hz); 7,52 (d, 4H, *J*= 8,60Hz); 7,02 (d, 4H, *J*= 8,99Hz); 4,03 (t, 4H, *J*= 6,64Hz); 1,89 (m, 4H); 1,27 (m, 28H); 0,88 (t, 6H). RMN ¹³C: 161,93; 143,65; 128,60; 126,99; 125,79; 120,19; 116,07; 114,93;

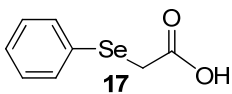
99,95; 68,25; 31,84; 29,50; 29,32; 29,26; 29,08; 25,95; 22,63; 14,96;
14.06. Análise Elementar: requerido $C_{48}H_{58}N_4O_4Se_2$: C, 63,15; H,
6,40; N, 6,14. encontrado: C 63,10; H 6,38; N 6,07. ESI m/z
calculado para $C_{48}H_{58}N_4O_4Se_2 + Na^+$ 937.2686, encontrado 936.6.

5.3.2 Esteróides Líquido Cristalinos: Seleno_Colesterol.

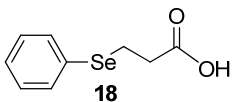
Preparação dos selenetos 17, 18 e 19:

Borohidreto de sódio (2,3 mmol) foi adicionado lentamente ao longo de 10 min, em porções, a uma solução agitada de difenil disseleneto (1,0 mmol) em etanol absoluto (80 mL) a $0^{\circ}C$ sob argônio. Após a adição completa de $NaBH_4$, a mistura reacional foi agitada durante 10 min até a cor amarela característica do disseleneto não ser observada. O borohidreto de sódio foi adicionado cautelosamente porque a redução do disseleneto é exotérmica e uma evolução vigorosa de hidrogênio ocorre após cada adição. Após a

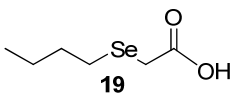
evolução de hidrogênio ter cessado (ca.10 min), halogeneto de alquila (2,2 mmol) em etanol (5 mL) foi adicionado gota a gota durante 5 min com a precipitação imediata de um sólido branco. A reação foi agitada, e o progresso da reação foi monitorado por CCD. A ausência da mancha do difenil disseleneto e a presença de uma mancha com um valor de Rf inferior ao do disseleneto confirmou a conclusão da reação. Uma pequena quantidade de água (3 mL) foi adicionado para abrandar a reação. Em seguida, cloreto de sódio (5 g) foi adicionado para saturar a reação e o produto foi extraído com éter (4 x 50 mL). O extrato etéreo foi lavado com solução de NaCl_(aq) (2 x 15 mL) e seco com sulfato de sódio anidro. Depois, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, o resíduo foi cromatografado usando sílica gel, eluindo com 40% de acetato de etilo/hexano, para obter os selenetos **17**, **18** e **19** em bons rendimentos.



Rend.: 63 %. P.f. 41 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 8,64 (br, s., 1H), 7,50 - 7,73 (m, 2 H), 7,20 - 7,38 (m, 3 H), 3,51 (s, 2 H).



Rend.: 79 %. P.f. 45 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 8,96 (br, s., 1H), 7,40 - 7,63 (m, 2 H), 7,14 - 7,37 (m, 3 H), 3,08 (t, *J*=7,32 Hz, 2 H), 2,77 (t, *J*=7,32 Hz, 2 H).

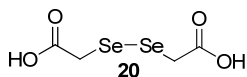


Rend.: 75 %. Óleo Amarelo. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): 8,51 (br, s., 1H), 3,15 (s, 2H), 2,79 (t, *J*=7,58 Hz, 2H), 1,56 - 1,77 (m, 2H), 1,32 - 1,48 (m, 2H), 0,92 (t, *J*=7,33 Hz, 3H).

Preparação dos diselenetos de alquila 20, 21 e 22:

Borohidreto de sódio (5,60 g, 148 mmol) e selênio (5,60 g, 70,9 mmol) foram adicionados em um balão de 3 bocas, sobre banho de gelo, equipado com um condensador, um adaptador de entrada de gás e funil de gotejamento, sob uma atmosfera de argônio. Água (300 mL) foi adicionada em uma porção, com agitação. Após a inicial reação vigorosa ter diminuído (ca. 10 min), o banho de gelo foi removido e uma segunda porção de selênio elementar (5,60 g, 70,9 mmol) foi adicionada à mistura incolor. A mistura foi então

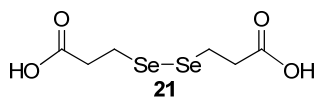
aquecida brevemente utilizando uma pistola de ar quente para completar a dissolução do selênio (ca. 15 min). A solução aquosa vermelho acastanhada de Na₂Se₂ foi resfriada até à temperatura ambiente e então foi adicionado o haleto de alquila (20,0 g, 144 mmol) em 100 mL de H₂O. A solução amarela resultante foi agitada durante 3 h. A camada aquosa foi extraída com várias porções de éter e acetato de etila e os extratos orgânicos foram combinados, secos (Na₂SO₄) e o solvente foi concentrado sob vácuo. O resíduo foi cromatografado (eluição com 50% acetato de etila-hexano) para obter os disselenetos alquílicos em bons rendimentos.



Rend.: 70 %. P.f. 102 °C. RMN ¹H (200

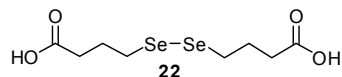
MHz, CDCl₃): 2,46 (s, 2H); Anal, Calc. para C₄H₆O₄Se₂ : Se, 57,2.

Encontrado: Se, 57,0.



Rend.: 87 %. P.f. 131 °C. RMN ¹H (400

MHz, CDCl₃): 3,15 (t, 2 H), 2,80 (t, 3 H).



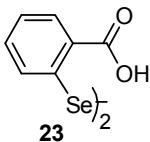
Rend.: 85 %. P.f. 86 °C. RMN ¹H

(200 MHz, CDCl_3): 9,18 (br, s., 1H); 2,98 (t, $J=7,31$ Hz, 2 H); 2,56 (t, 2 H); 2,02 - 2,27 (m, 2 H).

Preparação dos disselenetos aromáticos 23, 24 e 25:

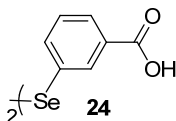
Para uma solução resfriada e agitada vigorosamente do respectivo ácido aminobenzóico (4,6 g.) em água (40 mL) e ácido clorídrico concentrado (10 mL), foi adicionada uma solução de nitrito de sódio (0,96 g). Em outro balão adicionou-se selênio elementar, KOH e aqueceu-se sob agitação com soprador serigráfico até fundir. Manteve-se agitando, adicionou-se 40 mL de H_2O e então resfriou-se a 0°C . A solução do sal de diazônio foi neutralizada com NaOAc até $\text{pH}=6$, seguida pela adição da solução de K_2Se_2 . Manteve-se a agitação por 12 hs a temperatura ambiente, filtrou-se sobre celite e acidificou-se com HCl concentrado. O precipitado foi dissolvido em uma solução de NaOH 0,1M, e extraído com CH_2Cl_2 usando pequenas porções de NaBH_4 para cada extração. Filtrou-se

novamente e acidificou-se a fase aquosa com HCl 6M, obtendo 3,2g do disseleneto desejado.

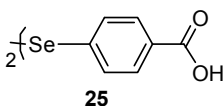


Rend.: 51%. P.f. 297°C. RMN ¹H (200 MHz, DMSO-*d*₆): 8,07 (d, *J*=7,63 Hz, 2 H), 7,75 - 7,63 (m, 2 H), 7,59 - 7,29 (m, 4 H), (Requerido : C, 42,1 ; H,

2,5. C₁₄H₁₀O₄Se₂ encontrado C, 42,0; H, 2,5%).



Rend.: 48%. P.f. 238°C, Calc. para C₁₄H₁₀O₄Se₂: (disseleneto) :C, 42%; H, 2,5%].



Rend.: 43%. P.f.: 296 - 298°C (lit.84 297 °C);

Infravermelho: (KBr) 3449, 3068, 3300, 1678,

1278 cm⁻¹; RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz):

12,39 (sl, 1H, COOH); 7,03 (s, 4H, Ph); 6,90 (s, 4H, Ph); RMN ¹³C:

(CDCl₃, 100 MHz): 166,49 (COOH); 136,50 (Ph); 131,61 (Ph);

131,20 (Ph); Análise Elementar: Calculado para C₁₄H₁₀O₄Se₂: C,

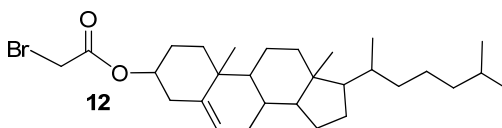
42,02; H, 2,52; Encontrado: C, 42,21; H, 2,71.

Preparação dos compostos finais da série Senelo-Colesterol:

Metodologia utilizada para a obtenção dos brometos 12 e 13 e dos selenetos 14, 15 e 16.

Para uma solução contendo o respectivo ácido (1,0 mmol) em 15 mL de CH_2Cl_2 seco, foi adicionado DCC (1,4 mmol) e colocado para agitar. Depois de 10 min. DMAP catalítico e colesterol (1 mmol) foram adicionados à reação e agitados à temperatura ambiente durante 28hs. A mistura foi filtrada e concentrada em rotavapor. O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando CH_2Cl_2 solvente.

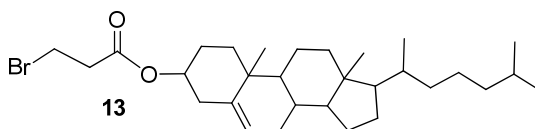
Colesterol bromoacetato (12)



Rend.: 69 %. RMN ^1H : 5,39 (d, 1 H, $J=3,71$ Hz), 4,67 (m, 1H), 3,81 (s, 2 H), 2,37 (d, 2 H, $J=7,61$ Hz), 2,05 – 0,85 (m, 42 H), 0,68 (s, 6 H). RMN ^{13}C : 166,91; 139,40; 123,35; 86,80; 56,87; 56,33; 59,18;

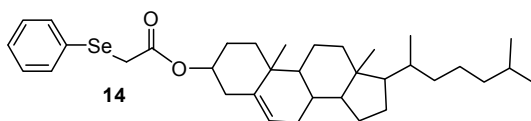
42,51; 39,73; 37,99; 36,01, 32,04; 28,45; 27,72; 26,65; 24,50; 23,06;
21,24; 19,53; 18,94; 12,08.

Colesterol bromopropanoato (13)



Rend.: 81 %. RMN ¹H: 5,37(d, 1 H, *J*=3,71 Hz), 4,64 (m, 1H), 3,49 (t, 2 H, *J*=7,61 Hz), 3,08 (t, 2 H, 7,42 Hz), 2,32 (d, 2 H, *J*=7,03 Hz), 2,02 – 0,87 (m, 42 H), 0,67 (s, 6 H).

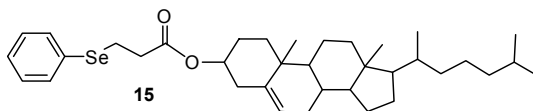
Colesterol 3-(fenilselenil)acetato (14)



Rend.: 82 %. RMN ¹H: 5,40 (d, 1H, 4,69 Hz), 4,67 (m, 1H), 3,81 (s, 2H); 2,37 (d, 2H, 7,61 Hz); 2,03-0,86 (m, 35); 0,68 (s, 6 H). RMN ¹³C: 170,31; 139,45; 133,45; 129,11; 127,77; 122,75; 74,96; 56,64; 56,10; 49,96; 42,28; 39,69; 39,50; 37,80; 36,88; 36,54; 36,16; 35,78;

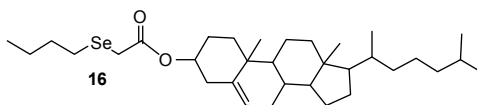
34,91; 31,82; 28,21; 28,01; 27,89; 27,50; 25,55; 24,70; 23,81; 22,82; 22,56; 21,00; 19,27; 18,70; 11,84. Análise Elementar: requerido $C_{35}H_{52}O_2Se$: C, 72.01; H, 8.98; O, 5.48; Se, 13.53. encontrado: C, 72.32; H, 8.85.

Colesterol 2-(fenilselenil)propanoato(15)



Rend.: 71 %. RMN 1H : 7,52 (m, 2H); 7,28 (m, 3H); 5,38 (d, 1H, 5,08Hz); 4,62 (m, 1H); 3,09 (t, 2H, 7,42 Hz); 2,69 (t, 2H, 7,42Hz); 2,31 (d, 2H, 7,03Hz); 2,02-0,74 (m, 35H); 0,67 (s, 6H). RMN ^{13}C : 171,56; 139,53; 133,26; 129,13; 127,25; 122,73; 74,38; 56,66; 56,10; 49,97; 42,29; 39,51; 35,79; 31,89; 28,24; 28,02; 27,76; 24,28; 23,82; 22,84; 22,58; 21,93; 21,02; 19,32; 18,72; 11,86. Análise Elementar: requerido $C_{36}H_{54}O_2Se$: C, 72.33; H, 9.11; O, 5.35; Se, 13.21. encontrado: C, 72.15; H, 9.17. $[\alpha] = -0,54$.

Colesterol 2-(butilselenil)acetato (16)



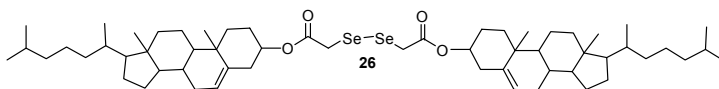
Rend.: 87 %. RMN ^1H : 5,38 (d, 1 H, $J=4,69$ Hz), 4,67 (m, 1H), 3,12 (s, 2 H), 2,77 (t, 2 H, $J=7,42$ Hz), 2,34 (d, 2 H, $J=8,21$ Hz), 2,03 – 0,86 (m, 42 H), 0,69 (s, 6 H). RMN ^{13}C : 166,67; 139,16; 123,08; 76,12; 56,64; 56,09; 49,95; 42,29; 39,68; 39,50; 36,16; 35,78; 31,81; 29,70; 27,49; 26,43; 23,81; 22,56; 21,02; 19,32; 18,70; 11,85. Análise Elementar: requerido $\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{Se}$: C, 70.31; H, 10.01; O, 5.68; Se, 14.01. encontrado: C, 70.17; H, 9.94. $[\alpha] = -1,04$.

Metodologia utilizada para a obtenção dos disselenetos alquílicos 26, 27, 28 e dos disselenetos aromáticos 29, 30 e 31.

Para uma solução contendo o respectivo ácido (1,0 mmol) em 15 mL de CH_2Cl_2 seco, foi adicionado DCC (2,4 mmol) e

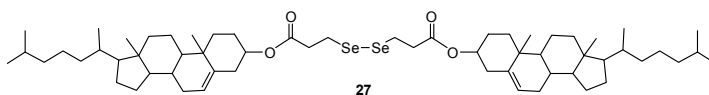
colocado para agitar. Depois de 10 min. DMAP catalítico e colesterol (2 mmol) foram adicionados à reação e agitados à temperatura ambiente durante 48hs. A mistura foi filtrada e concentrada em rotavapor. O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando CH_2Cl_2 solvente.

Colesterol 2,2'-diselenodiildiacetate (26)



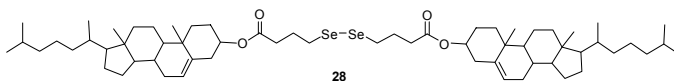
Rend.: 85 %. RMN ^1H : 5,39 (d, 2H, 4,30Hz); 4,63 (m, 2H); 3,71 (s, 4H); 2,35 (d, 4H, 7,42Hz); 2,03-0,85 (m, 70H); 0,67 (s, 12H). RMN ^{13}C : 170,09; 139,40; 122,87; 75,25; 56,67; 56,13; 49,99; 42,30; 39,71; 39,50; 37,99; 36,94; 36,57; 36,17; 35,80; 31,83; 29,77; 28,23; 28,01; 27,69; 24,27; 23,85; 22,82; 22,56; 21,02; 19,31; 18,71; 11,85. Análise Elementar: requerido $\text{C}_{58}\text{H}_{94}\text{O}_4\text{Se}_2$: C, 68.75; H, 9.35; O, 6.32; Se, 15.58. encontrado: C, 69.04; H, 9.30.

Colesterol 3,3'-diselenodiildipropanoato (27)



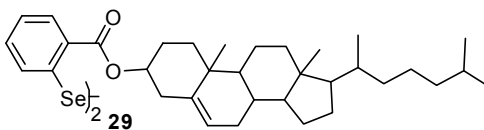
Rend.: 64 %. RMN ^1H : 5,40 (d, 2H, 5,31Hz); 4,65 (m, 2H); 3,11 (t, 4H, 6,82Hz); 2,80 (t, 4H, 7,07Hz); 2,35 (d, 4H, 8,84Hz); 2,05-0,89 (m, 70H); 0,68 (s, 12H). RMN ^{13}C : 171,48; 139,50; 122,76; 74,46; 56,66; 56,11; 49,98; 42,29; 39,70; 39,50; 38,10; 36,96; 36,57; 36,17; 35,80; 31,89; 31,83; 28,23; 28,01; 27,78; 24,28; 23,83; 23,54; 22,83; 22,57; 21,02; 19,32; 18,71; 11,85. Análise Elementar: requerido $\text{C}_{60}\text{H}_{98}\text{O}_4\text{Se}_2$: C, 69.20; H, 9.49; O, 6.15; Se, 15.17. encontrado: C, 69.18; H, 6.17.

Colesterol 4,4'-diselenodiildibutanoato (28)



Rend.: 88 %. RMN ^1H : 5,37 (d, 2H, 3,91Hz); 4,61 (m, 2H); 2,93 (t, 4H, 7,42Hz); 2,41 (t, 4H, 7,42Hz); 2,31 (d, 4H, 7,82Hz); 2,06 (t, 4H, 7,42Hz); 2,03-0,86 (m, 70H); 0,68 (s, 12H). RMN ^{13}C : 172,25; 139,58; 122,67; 74,03; 56,67; 49,99; 42,29; 39,71; 39,50; 38,14; 36,97; 36,57; 36,17; 35,79; 34,06; 31,89; 31,83; 28,81; 28,23; 28,01; 27,80; 26,13; 24,28; 23,84; 22,82; 22,56; 21,02; 19,32; 18,71; 11,85. Análise Elementar: requerido $\text{C}_{62}\text{H}_{102}\text{O}_4\text{Se}_2$: C, 69.63; H, 9.61; O, 5.98; Se, 14.77. encontrado: C, 69.56; H, 9.67. $[\alpha] = -1,62$.

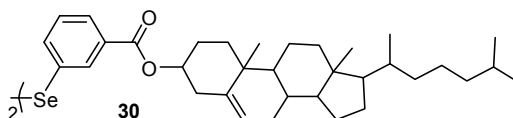
Colesterol 2,2'-diselenodiildibenzoato (29)



Rend.: 75 %. RMN ^1H : 8,09 (d, 2H, 8,90Hz); 7,80 (d, 2H, 8,90Hz); 7,29(m, 4H); 5,45 (d, 2H, 4,45Hz); 4,93 (m, 2H); 2,54 (d, 4H, 7,63Hz); 2,06-0,85 (m, 70H); 0,70 (s, 12H). RMN ^{13}C : 166,91; 139,66; 134,97; 133,41; 131,55; 130,68; 128,96; 126,11; 123,26;

75,87; 56,91; 56,38; 50,26; 42,55; 39,96; 39,74; 38,49; 37,26; 36,88;
36,41; 36,02; 32,11; 29,91; 28,45; 28,23; 24,52; 24,06; 23,03; 22,78;
21,29; 19,61; 18,94; 12,09. Análise Elementar: requerido
 $C_{68}H_{98}O_4Se_2$: C, 71.81; H, 8.68; O, 5.63; Se, 13.88. encontrado: C,
71.92; H, 8.73.

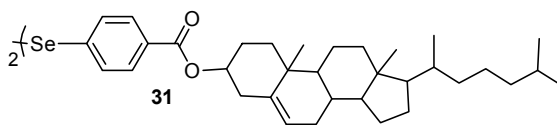
Colesterol 3,3'-diselenodiildibenzoato (30)



Rend.: 72 %. RMN 1H : 8,08 (d, 2H, 7,42Hz); 7,81 (d, 2H, 7,03Hz);
7,34-7,23 (m, 4H); 5,45 (d, 2H, 4,30Hz); 4,94 (m, 2H); 2,53 (d, 4H,
7,42Hz); 2,03-0,85 (m, 70H); 0,68 (s, 12H). RMN ^{13}C : 166,69;
139,40; 134,73; 133,22; 130,43; 128,66; 125,90; 123,04; 75,62;
56,66; 56,11; 49,99; 42,31; 39,51; 36,64; 36,17; 35,80; 31,93; 31,86;
29,71; 28,25; 28,02; 27,96; 24,30; 23,83; 22,84; 22,57; 21,05; 19,40;
18,72; 11,87. Análise Elementar: requerido $C_{68}H_{98}O_4Se_2$: C, 71.81;

H, 8.68; O, 5.63; Se, 13.88. encontrado: C, 71.74; H, 8.55. $[\alpha] = -0,55$.

Colesterol 4,4'-diselenodiildibenzoato (31)



Rend.: 69 %. RMN ¹H: 7,93 (d, 4H, $J=8,21$ Hz); 7,49 (d, 4H, $J=7,82$ Hz), 5,42 (d, 2H, $J= 3,91$ Hz), 4,86 (m, 2H), 2,45 (d, 4H, $J= 7,82$ Hz), 2,02-0,77 (m, 70H); 0,68 (s, 12H). RMN ¹³C: 166,00; 139,53; 132,44; 130,23; 129,53; 128,25; 122,86; 74,77; 56,67; 56,10; 50,00; 42,30; 39,71; 39,51; 38,16; 37,02; 36,63; 36,17; 35,80; 31,92; 28,24; 28,02; 24,29; 23,82; 22,83; 22,57; 21,04; 19,37; 18,71; 11,86. Análise Elementar: requerido C₆₈H₉₈O₄Se₂: C, 71.81; H, 8.68; O, 5.63; Se, 13.88. encontrado: C, 71.78; H, 8.79. $[\alpha] = -1,03$.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NICOLAOU, K. C.; SORRENSEN, E. J. *Classics in total synthesis*. Weinheim: VCH, 1996.
2. COREY, E. J.; CHENG, X. M. *The logic of chemicalsSynthesis*. New York: Wiley, 1989.
3. WEDER, C.; SARWA, C.; MONTALI, A.; BASTIAANSEN, G.; SMITH, P. Incorporation of photoluminescent polarizers into liquid crystal displays. *Science*, v. 279, p. 835-837, 1998.
4. GOODBY, J. W.; BRUCE, D. W.; HIRD, M.; IMRIE, C.; NEAL M. An introduction to materials science no. 4: Molecular topology in liquid crystals. *J. Mater. Chem.*, v.11, p. 2631-2636, 2001.
5. LEHMANN, O. Über fließende krystalle. *J. Phys. Chem.*, v. 8, p. 462-472, 1889.
6. DIERKING, I. *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 2003.
7. DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W.; VILL, L. *Handbook of Liquid Crystals*. Weinheim, Alemanha: Wiley--VCH, 1998.
8. (a) DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H. W. *Fundamentals, Handbook of Liquid Crystals*. Weinheim, Alemanha: Willey, 1998; (b) LUK, Y. Y., JANG, C. H., CHENG, L. L., ISRAEL, B. A., ABBOTT, N. L. Influence of lyotropic liquid crystals on the ability of antibodies to bind to surface-immobilized antigens. *Chem. Mater.*, v. 17, p. 4774-4782, 2005.

9. COLLINGS, P. J.; HIRD, M. *Introduction to liquid crystals chemistry and physics*. Great Britain: Taylor & Francis Ltd., 1997.
10. ROWAN, S. J. Metallomesogens. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 44, p. 4830-4832, 2005.
11. (a) GRAY, G. W. *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*. London: Academic Press Inc., 1962; (b) GOODBY, J. W. Phase Structures of calamitic liquid crystals. In: DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G.W.; SPIESS, H. W., VILL, V. *Handbook of liquid crystals*. Weinheim: Wiley-VCH., 1998. v. 2A, p. 3-21.
12. MEIER, G.; SACKMANN, E.; GRABMAIER, J. G. *Applications of liquid crystals*. Berlin: Springer-Verlag, 1975.
13. GRAY, G. W.; GOODBY, J. W. *Smectic liquid crystals texture and structures*. London: Leonard Hill, 1984.
14. (a) GOODBY, J. W. Non-chiral smectic liquid crystals. In: DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G.W.; SPIESS, H. W., VILL, V. *Handbook of liquid crystals*. Weinheim: Wiley-VCH., 1998. v. 2A, p. 411-490.
15. (a) CHANDRASEKHAR, S. Columnar, discotic, nematic and lamellar liquid crystals: Their structures and physical properties. In: DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G.W.; SPIESS, H. W., VILL, V. *Handbook of liquid crystals*. Weinheim: Wiley-VCH., 1998. v.2B., p. 749-780; (b) CHANDRASEKHAR, S.; SADASHIVA, B. K.; SURESH, K. A. Liquid Crystals of disc-like molecules. *Pranama [S.I.]*, v. 9, p. 471-480, 1977
16. (a) YELAMAGGAD, C.V.; SHASHIKALA, I.; RAO, D.S.S.; PRASAD. S.K. Bentcore V-shaped mesogens consisting of salicylaldimine mesogenic segments: synthesis and characterization of mesomorphic behaviour. *Liq. Cryst.*, v. 31, p. 1027- 1036, 2004;

- (b) RAMPON, D. S.; RODEMBUSCH, F. S.; SCHNEIDER, J. M. F. M.; BECHTOLD, I. H.; GONÇALVES, P. F. B.; MERLO, A. A.; SCHNEIDER, P. H. Novel selenoesters fluorescent liquid crystalline exhibiting a rich phase polymorphism. *J. Mater. Chem.*, v. 20, p. 715-722, 2010.
17. GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 2 ed. New York: Pergamon Press, 1998.
18. BERZELIUS, J. J. Afhandl. *Fys. Kemi Mineralogi*, v. 6, p. 42, 1818.
19. BRIGELIUS-FLOHÉ, R.; MAIORANO, M.; URSINI, F.; FLOHÉ, L. Selenium an antioxidant? In: CADENAS, E.; PACKER, L. *Handbook of Antioxidants*. New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2002. Cap 30.
20. ROTRUCK, J. T.; POPE, A. L.; GANTHER, H. E.; SWANSON, A. B.; HAFEMAN, D. G.; HOEKSTRA, W.G. Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase. *Science*, v. 179, p. 588-590, 1973.
21. STADTMAN, T. C. Selenocysteine. *Annu Rev Biochem*, v. 65, p. 83-100, 1996.
22. WIRTH, T. Organoselenium chemistry: modern developments in organic synthesis; Berlin: Ed. Springer, 2000.
23. SMITH, W. Effect of light on selenium during the passage of an electric current. *Nature*, v. 20, p. 303, 1873.
24. KRONIK, L.; CAHEN, D.; SCHOCK, H. W. Effects of sodium on polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and its solar cell performance. *Adv. Mater.*, v. 10, p. 31-36, 1998.

25. KONG, H.; CHUNG, D.S.; KANG, I.; PARK, J.; PARK, M.; JUNG, I. H.; PARK, C. E.; SHIM, H. K. New selenophene-based semiconducting copolymers for high performance organic thin-film transistors. *J. Mater. Chem.*, v. 19, p. 3490–3499, 2009.
26. RAMPON, D. S.; RODEMBUSCH, F. S.; SCHNEIDER, J. M. F. M.; BECHTOLD, I. H.; GONÇALVES, P. F. B.; MERLO, A. A.; SCHNEIDER, P. H. Novel selenoesters fluorescent liquid crystalline exhibiting a rich phase polymorphism. *J. Mater. Chem.*, v. 20, p. 715–722, 2010.
27. (a) BENETTI, J. E. Desenvolvimento de compósitos poliméricos visando aplicação em super capacitores, Dissertação de mestrado, Universidade São Francisco, Itatiba, 2006. (b) POPLE J. A.; BEVERIDGE D. L. Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York, 1970. (c) MURRELL J. N, HARGET A. J. Semi-empirical Self-Consistent-Field Molecular Orbital Theories of Molecules, Wiley-Interscience, London, 1971.
28. O'NEILL, M.; KELLY, S. M. *Adv. Mater.*, 2003, 15, 1135; H. IINO AND J. HANNA, *Opto-Electron. Rev.*, 2005, 13, 295; SHIMIZU, Y., OIKAWA, K., NAKAYAMA, K. AND GUILLON, D. Liquid crystals for charge transport, luminescence, and photonics. *J. Mater. Chem.*, v. 17, p. 4223–4229, 2003.
29. (a) NAKAYAMA, J.; KONISHI, T. Preparation of thiophene oligomers. *Heterocycles*. v. 27, p. 1731, 1988. (b) KURODA, M.; NAKAYAMA, J.; HOSHINO, M.; FURUSHO, N.; KAWATA, T.; OHBA, S. Synthesis and Properties of 1,8-Di(2-thienyl)-, 1,8-Bis(5,2'- bithiophene-2-yl)-, 1,8-Bis(5,2':5',2''-terthiophene-2-yl)-, and 1,8- Bis(5,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophene-2-yl)naphthalenes and Related Compounds. *Tetrahedron*. v. 49, p. 3735-3748, 1993. (c) KRONIK, L.; CAHEN, D.; SCHOCK, H. W. Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and Its Solar Cell Performance. *Adv. Mater.* n° 1, p. 31-35, 1998.

30. PARRA, M.; ALDERETE, J.; ZÚNIGA, C.; GALLARDO, H.; HIDALGO, P.; VERGARA, J.; HERNÁNDEZ, S. Azo compounds and Schiff's bases derived from 5-(4-pyridyl)-2-amino-1,3,4-thiadiazole: synthesis, mesomorphic properties and structural study by semi-empirical calculations. *Liq. Cryst.*, v. 28, p. 1659-1666, 2001.
31. LEE, C-H.; YAMAMOTO, T. Synthesis of liquid crystals with bent-rod structure: mesogenic thiazole derivatives with long alkoxy chains. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 363, p. 77-84, 2001.
32. (a) GALLARDO, H.; BRYK, F.R.; VIEIRA, A.; FRIZON, T. E.; CONTE, G.; SOUZA B.S.; ECCHER, J.; BECHTOLD, I.B. Optical and thermal properties of unsymmetrical liquid crystalline compounds based on isoxazole, *Liq. Cryst.*, v. 36, p. 839-845, 2009. (b) GALLARDO, H.; FAVARIN, I. New mesogenic thiophene and furanderivatives. *Liq. Cryst.*, v. 13, p. 115-125, 1993.
33. ALDRED, M. P.; VLACHOS, P.; DONG, D.; KITNEY, S.P.; TSOI, W.C.; O'NEILL, M.; KELLY, S.M. Heterocyclic reactive mesogens: synthesis, characterization and mesomorphic behaviour. *Liq. Cryst.*, v. 32, p. 951-965, 2005.
34. (a) DE GREGÓRIO, M. The treatment of tracheo-bronchial inflammation with oxolamine. *Panminerva Med*, v. 4, p. 90,1962. (b) ELOY, F.; LENAERS, R. *Bull. Chim. Therap.* p. 347, 1966. (c) STERNE, J. ; HIRSCH, C. *Therapie*, v. 20, p. 89-95 1965. (d) HARSANYI, K.; KISS, P.; KORBONITS, D.; MALYATA, I. R. Process for the preparation of oxadiazole derivatives. *Arzneim.-Forsch*, v. 16, p. 615, 1966.
35. (a) SUGIHARA, K.; FUJINAMI, M.. *PCT Int. Appl.* 1999, 18 pp. (b) JESCHKE, P.; WACHENDORFF-NEUMANN, U.; ERDELEN, C.; TURBERG, A.; MENCKE, N. *Ger. Offen.* **1995**,

35pp. (c) JESCHKE, P.; WACHENDORFF-NEUMANN, U.; ERDELEN, C.; MENCKE, N.; TURBERG, A. *Ger. Offen.*, 1995, 40pp. (d) KUMITA, I.; NIWA, A.; SANO, C.; TAKAGI, M.. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 1993, 12pp. (e) GADEBUSCH, H. H.; BASCH, H. I. New antimicrobial nitrofurans, *trans*-5-amino-3-[2-(5-nitro-2-furyl)vinyl]- δ^2 -1,2,4-oxadiazole: antibacterial, antifungal, and antiprotozoal activities in vitro. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, v. 6, p. 263-267, 1974. (f) SOUSA, A. A.; CHITWOOD, H. C.; DURDEN, J. A. *Nematocides*, 1964, 32 pp.

36. WANG, C.; JUNG, G.; HUA, Y.; PEARSON, C.; BRYCE, M. R.; PETTY, M. C.; BATSANOV, A. S.; GOETA, A. E.; HOWARD, J. A. K. An efficient pyridine and oxadiazole-containing hole-blocking material for organic light-emitting diodes: synthesis, crystal structure, and device performance. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 1167-1173, 2001.

37. ZHANG, Y.-D.; JESPERSEN, K.G.; KEMPE, M.; KORNFIELD, J.A.; BARLOW, S.; KIPPELEN, B.; MARDER, S.R. Columnar discotic liquid crystalline oxadiazoles as electron-transport materials. *Langmuir*, v. 19, p. 6534-6536, 2003.

38. QUALI, M. I. Synthesis of pentacyclic steroids. *Steroids*, v. 73; p. 775-797, 2008.

39. OLSON, R.E. Discovery of the lipoproteins, their role in fat transport and their significance as risk factors. *J. Nutr.*, v. 128; p. 439S-443S, 1998.

40. RODRIGUES, O.E.D.; SOUZA, D.; SOARES, L.C.; DORNELLES, L.; BURROW, R.A.; APPELT, H.R.; ALVES, C.F.; ALVES, D.; BRAGA, A.L. Stereoselective synthesis of selenosteroids. *Tetrahedron Letters*, v. 51, p. 2237-2240, 2010.

41. (a) RENITZER, F.; MONATSH. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Chem.*, v. 9, p. 421–441, 1888; (b) YELAMAGGAD, C.V., SHANKER, G., HIREMATH, U.S., PRASAD, S.K. Cholesterol-based nonsymmetric liquid crystal dimers: an overview. *J. Mater. Chem.*, v. 18, p. 2927–2949, 2008.
42. THIEMANN, T.; VILL, V. Homologous Series of Liquid Crystalline Steroidal Lipids *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 26, p. 291–333, 1997.
43. (a) GALATIN, A. I.; NOVIKOVA, N. S.; DERKACH, L. G.; KRAMAREMKO, N. L.; TSYGULEVA, O. M.; KUZIN, V. F. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 140, p. 11–81, 1986; (b) DAVIS, A. P. Steroids as structural components in molecular engineering. *Chem. Soc. Rev.*, v. 22, p. 243–253, 1993; (c) SHINKAI, S.; MURATA, K. Cholesterol-based functional tectons as versatile building-blocks for liquid crystals, organic gels and monolayers. *J. Mater. Chem.*, v. 8, p. 485–495, 1998. (d) HARWOOD, S. M.; TOYNE, K. J.; GOODBY, J. W.; PARSLEY, M.; GRAY, G. W. The synthesis of cholest-5-ene-3 β -carboxylates and a comparison of their mesomorphic behaviour with isomeric cholesterol esters with a reversed ester linkage. *Liq. Cryst.*, v. 27, p. 443–449, 2000.
44. IMRIE, C. T.; HENDERSON, P. A. Liquid crystal dimers and higher oligomers: between monomers and polymers. *Chem. Soc. Rev.*, v. 36, p. 2096–2124, 2007.
45. (a) SCHEERDER, J. J.; MARCELIS, A. T. M.; ACHTEN, R.; SUDHOLTER, E. J. R. *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 201, 1301–1310; (b) LEE, J.-W.; OH, D. K.; YELAMAGGAD, C. V.; ANITHA NAGAMANI, S.; JIN, J.-I. J. Ferroelectric liquid crystalline polyoxetanes bearing chiral dimesogenic pendants. *Mater. Chem.*, v. 12, p. 2225–2230, 2002.

46. DEMUS, D.; GOODBY, J.; GRAY, G.W.; SPIESS, H. W. *Hand Book of Liquid Crystals*. v. 3: High Molecular Weight Liquid Crystals. New York: Demus, 1998.
47. CHILAYA, G. S. Induction of chirality in nematic phases. *Rev. Phys. Appliq.*, v. 16, p.193–208, 1981.
48. CHILAYA, G. S.; LISETSKI, L. N. Helical twist in cholesteric mesophases. *Sov. Phys. Usp.*, v. 24, p. 496–510, 1981.
49. CHILAYA, G. S.; LISETSKI, L. N. Cholesteric liquid crystals: physical properties and molecular statistical theories. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 140, p. 243–286, 1986.
50. CHILAYA, G. S. Effect of various external factors and pretransitional phenomena on structural transformations in cholesteric liquid crystals. *Crystallogr Rep.*, v. 45, p. 944–960, 2000.
51. COLLINGS, P. J.; PATEL, J. S. *Handbook of Liquid Crystal Research*. New York: Oxford University Press, 1997.
52. HARDOUIN, F.; ACHARD, M. F.; JIN, J.-I.; SHIN, J.-W.; YUN, Y.-K.. Novel sequence with incommensurate SA phases in a new dimesogenic liquid crystal, *J. Phys. II*, v. 4, p. 627–643, 1994.
53. (a) TIEMANN, F.; *Chem. Ber.*, v. 17, p. 126-129, 1884,. (b) GRASSMANN, S.; SADEK, B.; LIGNEAU, X.; ELZ, S.; GANELLIN, C.R.; ARRANG, J. M.; SCHWARTZ, J. C.; STARK, H.; SCHUNACK, W. Progress in the proxifan class: heterocyclic congeners as novel potent and selective histamine h₃-receptor antagonists. *Eur. J. Pharm. Sci.*, v. 15, p. 367-378, 2002.
54. (a) DURDEN, J. A.; HEYWOOD, D. L. The Acylation of Benzamidoximes. *J. Org. Chem.*, v. 30, p. 4359-61, 1965. (b) SRIVASTAVA, R. M.; DA SILVA, A. J. C. N.; DE OLIVEIRA, M.

L. Synthesis of 5,5'-(1,2-ethanediyl)bis[3(aryl)1,2,4-oxidiazoles] and 3-[3(aryl)-1,2,4-oxidiazol-5-yl] propionic acids. *J. Braz. Chem.Soc.*, v. 4, p. 84-87, 1993. c) KAWASHIMA, E.; TABELI, K. Reaction of benzamide oxime with DCC. *J. Het. Chem.*, v. 23, p. 1657-60, 1986. d) TABELI, K.; KAWASHIMA, E.; TAKADA, T.; KATO, T. Cyclization of o-acetoacetylbenzamide oxime derivatives. *Chem. Pharm. Bull.*, v. 30, p. 336-340, 1982. e) BELEN'KII, L. I.; BROKHOVETSKII, D. B.; KRAYUSHKIN, M. M. N. D. Synthesis of 3,5-diaryl-1,2,4-oxadiazoles from trichloromethylarenes and areneamidoximes. *Tetrahedron*, v. 46, p. 1659-68, 1990.

55. (a) CLAPP, L. B. In: *Advance in Heterocyclic Chemistry*. KATRITZKY, A. R. (ed.). New York: Academic Press, 1976, v. 20, p. 65–116. (b) CLAPP, L. B. In: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. KATRITZKY, A.R.; REES, C. W. (eds.). London: Pergaman Press, 1984, v. 6, p. 365–391. (c) JOCHIMS, J.C. In: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*. KATRITZKY, A.R.; REES, C. W.; SCRIVEN, E.F.V. (eds.), Elsevier Science, 1996, v. 4, p. 179–228. (d) HEMMING, K. *J. Chem. Res.*, v. 216, p. 209–216, 2001. (e) KAYUKOVA, L.A. *Pharm. J. Chem.*, v. 39, p. 539-547, 2005.

56. FINNEGAN, W.G.; HENRY, R.A.; LOFQUIST, R. An Improved Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles. *J. Am. Chem. Soc.* v. 80, p. 3908-3911, 1958.

57. JURSIĆ, B. S.; ZDRAVKOVSKI, Z. Semiempirical and ab initio study of 1,3-dipolar addition of azide anion to organic cyanides. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, v. 312, n. 1, p. 11-22, 1994.

58. HIMO, F.; DEMKO, Z.P.; NOODLEMAN, L.; SHARPLESS, K.B. Mechanisms of Tetrazole Formation by Addition of Azide to Nitriles. *J. Am.Chem. Soc.* v. 124, p. 12210-12216, 2002.

59. GALLARDO, H.; BEGNINI, I. M.; NEVES, A.; VENCATO, I. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Palladium (II) Complexes Containing Phenyltetrazole. Crystal Structure of trans-[C₄₀H₆₄N₈O₂PdCl₂], v. 43, p. 5491-5496, 2000.
60. HILL, J. 1,3,4-Oxadiazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Oxford: Pergamom Press*, v. 6, p. 427 – 446, 1984.
61. STUHR-HANSEN, N.; SOLLING, T.I.; HENRIKSEN, L. Electrophilic organic selenium reagents - protonated seleninic acids as precursors for unsymmetrical aromatic selenides. *Tetrahedron*, v. 67, n. 14, p. 2633-2643, 2011.
62. REDDY, P. R.; KUMAR, A. V.; SWAPNA, K.; RAO, K. R.. Copper Oxide Nanoparticle-Catalyzed Coupling of Amines with Iodobenzene. *Org. Lett.* v. 9; p.3397–3399, 2007.
63. SINGH, D.; DEOBALD, A. M.; CAMARGO, L. R. S.; TABARELLI, G.; RODRIGUES, O. E. D.; BRAGA, A. L. Na efficient one-pot synthesis of symmetrical diselenides or ditellurides from halides with CuO nanopowder/Se⁰ or Te⁰/base. *Org. Lett.*, v. 12, p. 3288 – 3291, 2010.
64. ZHENXIN L.; YONGTAO L.; TAIXIA W.; HUIYING M. Relationship Between Phase Transition and the Molecular Structure of Cholesteric Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 534, p. 50–56, 2011.
65. HASSNER, A.; ALEXANIAN, V. Dirret Room Temperature Esterification of Carboxylic Acids. *Tetrahedron Letters*, v. 26, p. 4475 – 4478, 1978.

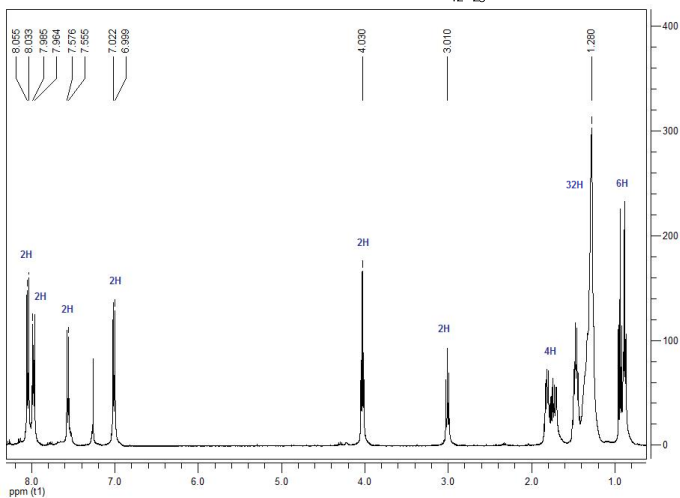
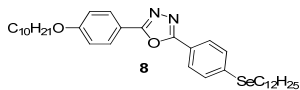
66. NEISES, B.; STEGLICH, W. Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.17, n. 7, p. 522–524, 1978.
67. (a) TORII, S.; INOKUCHI, T.; ASANUMA, G.; SAYO, N.; TANAKA, H. A direct phenylselenenylation of alkyl halides, alkenyl sulfonates and epoxides by an electroreduction of diphenyl diselenide. *Chemistry letters*, p. 867-868, 1980. (b) FENG, Y.; COWARD, J. K. Prodrug Forms of *N*-[(4-Deoxy-4-amino-10-methyl) pteroyl]glutamate- γ -[Ψ P(O)(OH)]-glutarate, a Potent Inhibitor of Folylpoly- γ -glutamate Synthetase: Synthesis and Hydrolytic Stability. *J. Med. Chem.*, v. 49, p. 770-788, 2006.
68. (a) ANANIKOV, V. P.; GAYDUK, K. A.; BELETSKAYA, I. P.; KHRUSTALEV, V. N.; ANTIPIN, M. Y. Remarkable Ligand Effect in Ni- and Pd-Catalized Bisthiolation and Bisselenation of Terminal Alkynes: Solving the Problem of Stereoselective Dialkylidichalcogenide Addition to the C \equiv C Bond. *Chem. Eur. J.*, v. 14, p. 2420-2434, 2008. (b) GLADYSZ, J. A.; HORNBY, J. L.; GARBE, J.E. A Convenient One-Flask Synthesis of Dialkyl Selenides and Diselenides via Lithium Triethylborohydride Reduction of Se. *J. Org. Chem.*, v. 43, n. 6, 1978. (c) BACK, T. G.; MOUSSA, Z. Diselenides and Allyl Selenides as Glutathione Peroxidase Mimetics. Remarkable Activity of Cyclic Seleninates Produced in Situ by the Oxidation of Allyl δ -Hydroxyalkyl Selenides. *J. Am. Chem. Soc.* v. 125, p. 13455-13460, 2003.
69. (a) CLIVE, D.L.J.; CHENG, H. A Free Radical Method for Reduction of Cyclohexanones-Preferential Formation of Equatorial Alcohols. *Synthetic communications*, v. 33, n. 11, p. 1951–1961, 2003. (b) SCHOELLER, A. Uber eine enfache und bequeme methode zur darstellung aromatischer selenverbindungen. *Ber.* v.52, p. 1517–1518, 1919. (c) GAYTHEWAITE, W. R.; KENYON, J.; PHILLIPS, H. The Quadrivalency of Selenium. Part I .4-Carboxydiphenyl and p-Carboxyphenyl Methyl Selenoxides, **1928**;

d) MARTÍNEZ-RAMOS, F.; SALGADO-ZAMORA H.; CAMPOS-ALDRETE, M. E.; MELENDEZ-CAMARGO, E.; MÁRQUEZ-FLORES, Y.; SORIANO-GARCÍA, M. *European Journal of Medicinal Chemistry*. v. 43, p. 1432-1437, 2008.

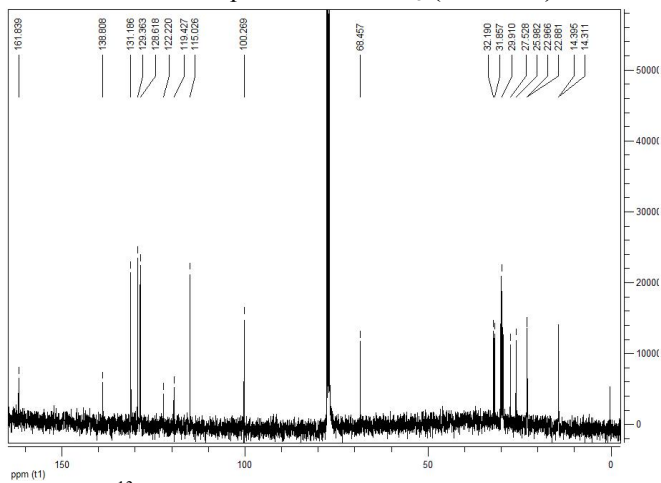
70. MEYER, E.; JOUSSEF, A. C.; GALLARDO, H.; BORTOLUZZI, A. J.; LONGO, R. L. 1,5-Type nonbonded O \cdots S and S \cdots S interactions in (acylimino) and (thioacylimino)benzothiazoline systems. Crystal structures and theoretical calculations. *Tetrahedron*, v. 59, p. 10187–10193, 2003.

71. Cristiano, R.; Gallardo, H.; Vieira, A. A.; Neves Filho, R. A. W.; Srivastava, R. M. . Sonogashira coupling applied in the synthesis of 1,2,4-oxadiazole-based nonsymmetrical. *Synthesis. Journal of Synthetic Organic Chemistry*, v. 4, p. 605-609, 2008.

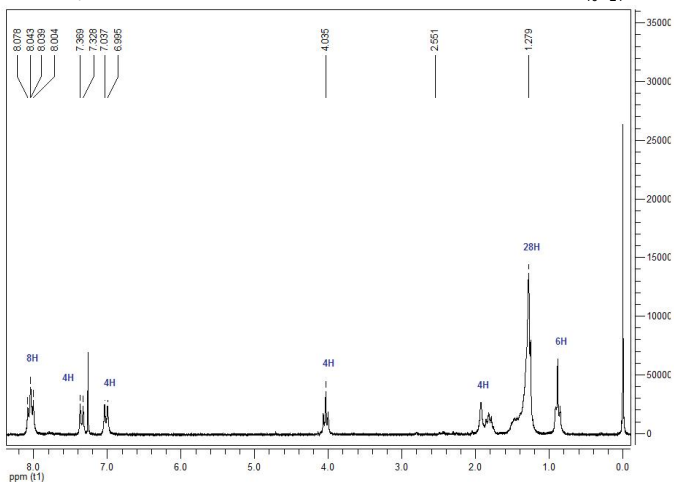
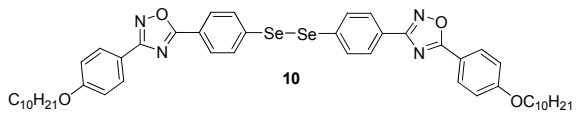
7.ANEXOS



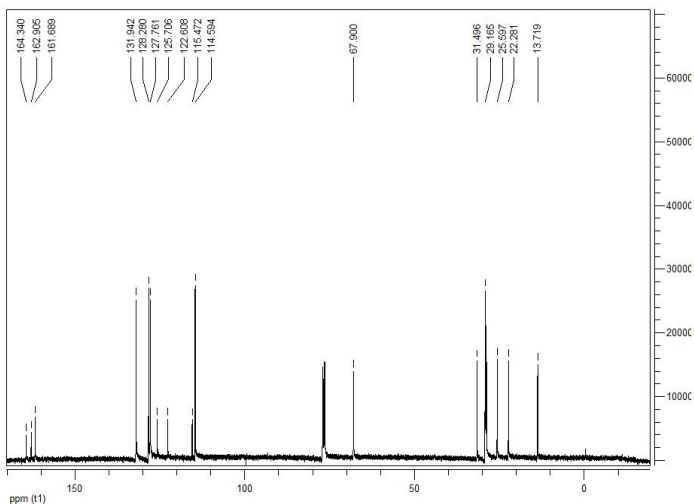
Espectro de RMN¹H do composto **8** em CDCl₃ (400 MHz).



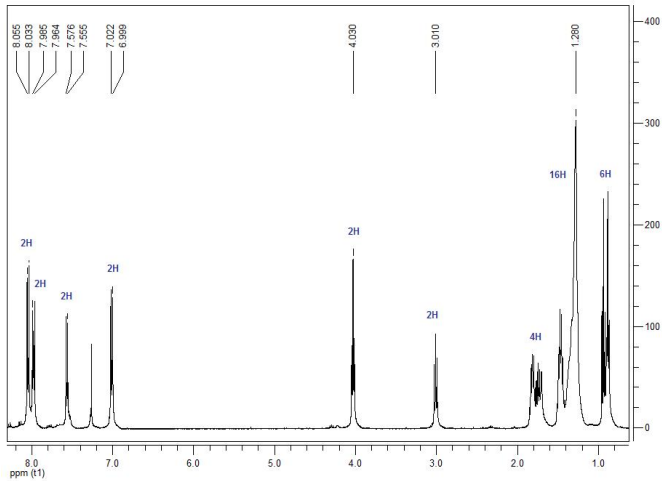
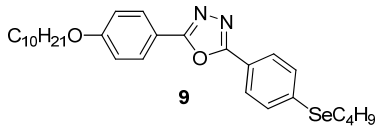
Espectro de RMN¹³C do composto **8** em CDCl₃ (200 MHz).



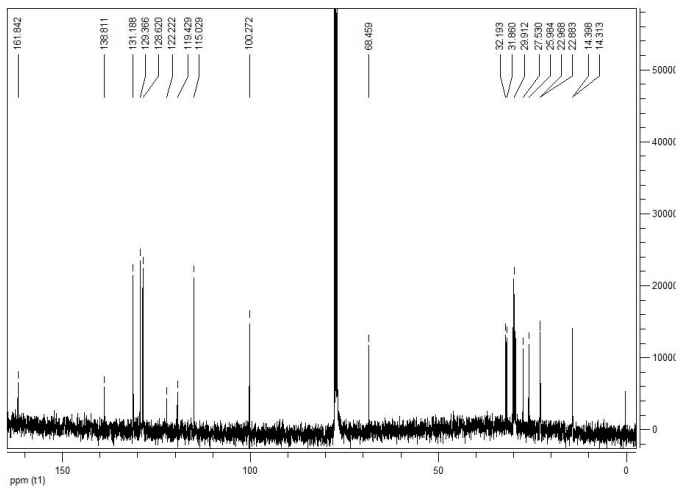
Espectro de RMN¹H do composto **10** em CDCl₃ (200 MHz).



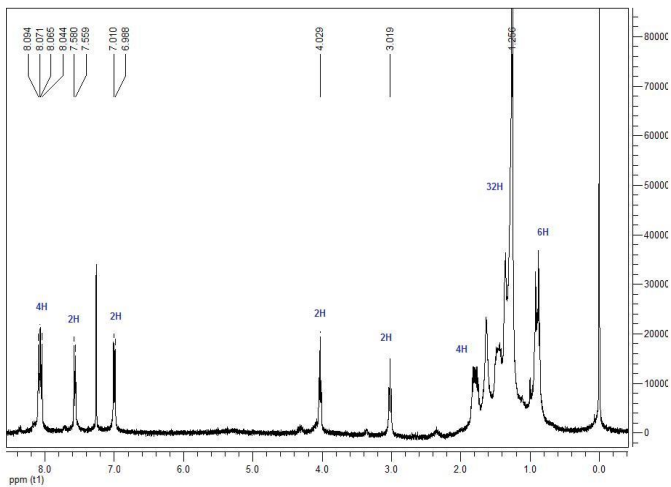
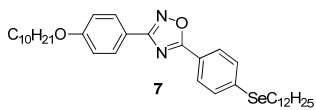
Espectro de RMN¹³C do composto **10** em CDCl₃ (400 MHz).



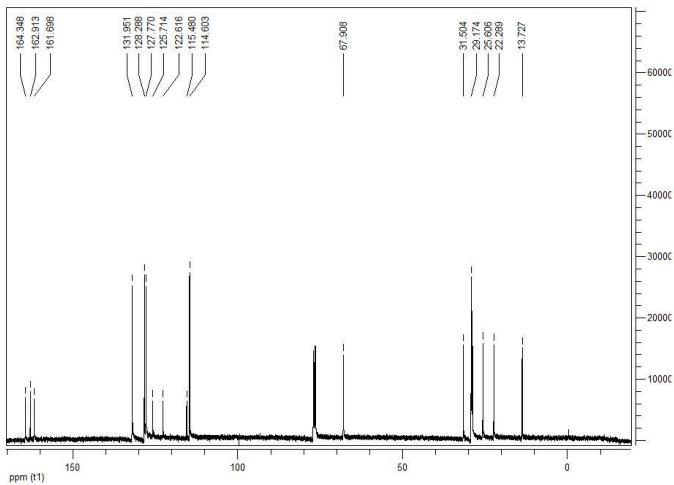
Espectro de RMN^1H do composto **9** em CDCl_3 (400 MHz).



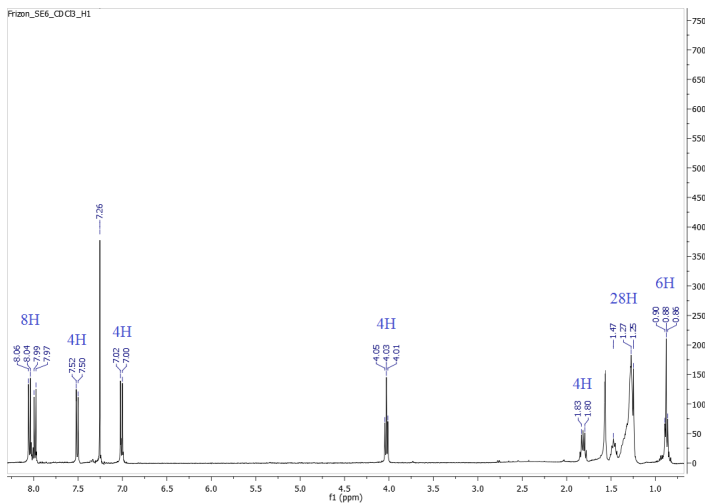
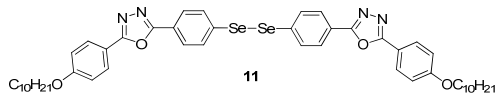
Espectro de RMN^{13}C do composto **9** em CDCl_3 (400 MHz).



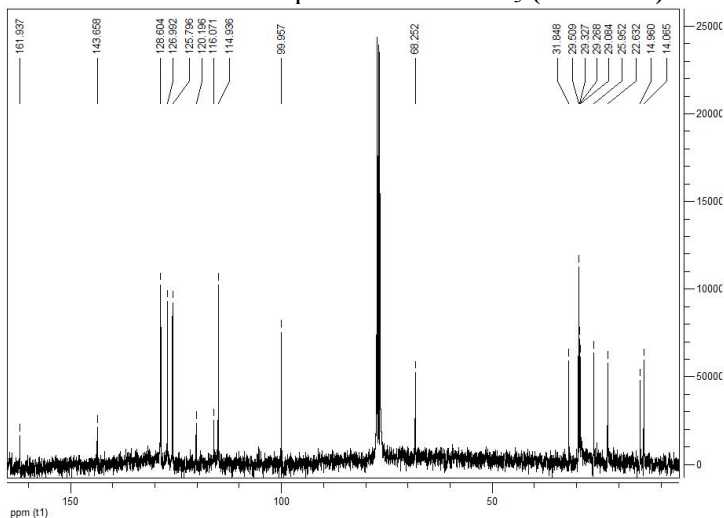
Espectro de RMN¹H do composto **7** em CDCl₃ (**400 MHz**).



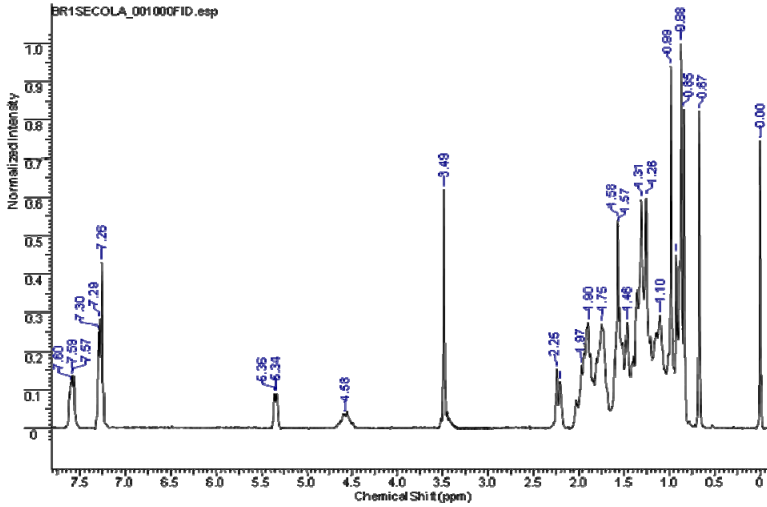
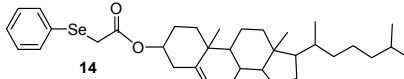
Espectro de RMN¹³C do composto **7** em CDCl₃ (**400 MHz**).



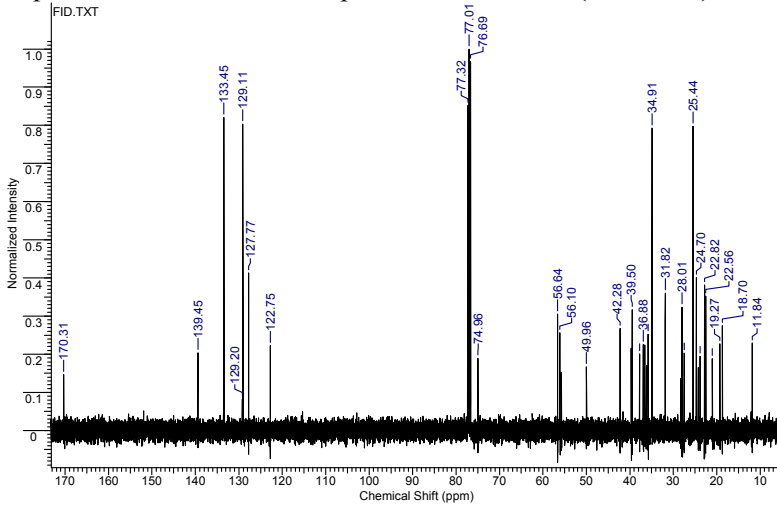
Espectro de RMN^1H do composto **11** em CDCl_3 (400 MHz).



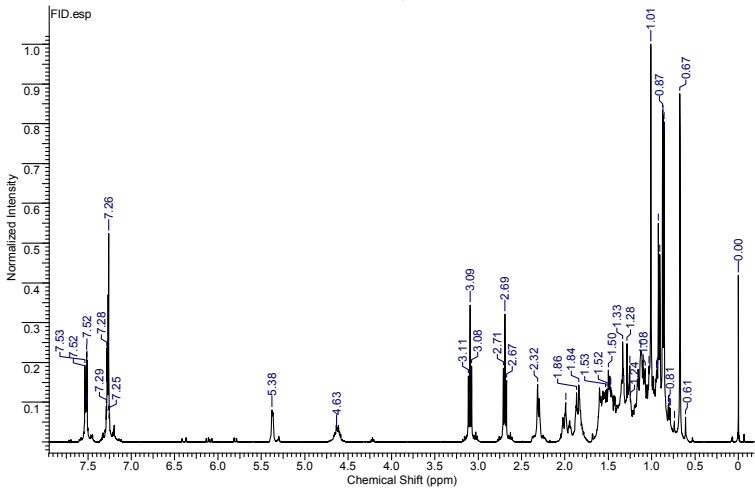
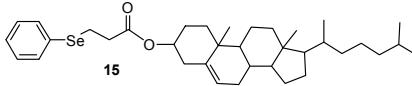
Espectro de RMN^{13}C do composto **11** em CDCl_3 (400 MHz).



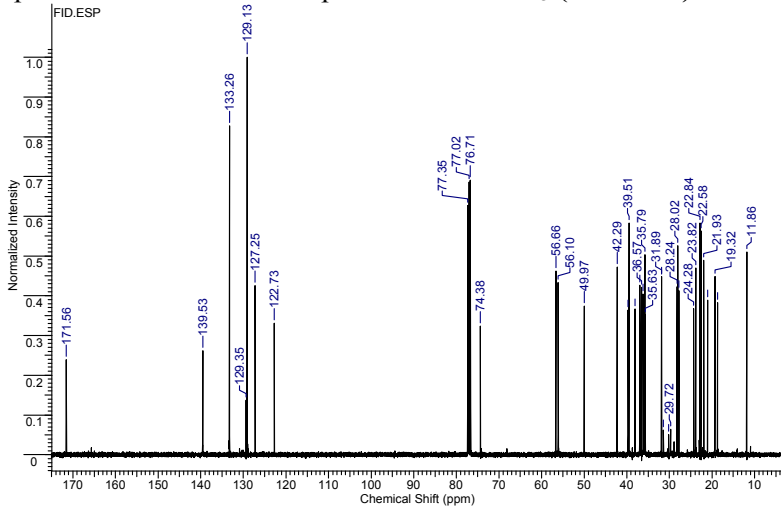
Espectro de RMN¹H do composto **14** em CDCl₃ (200 MHz).



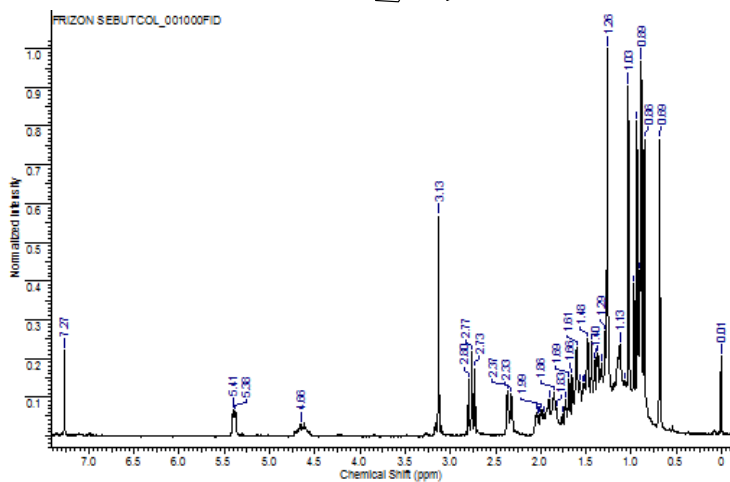
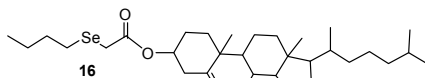
Espectro de RMN¹³C do composto **14** em CDCl₃ (200 MHz).



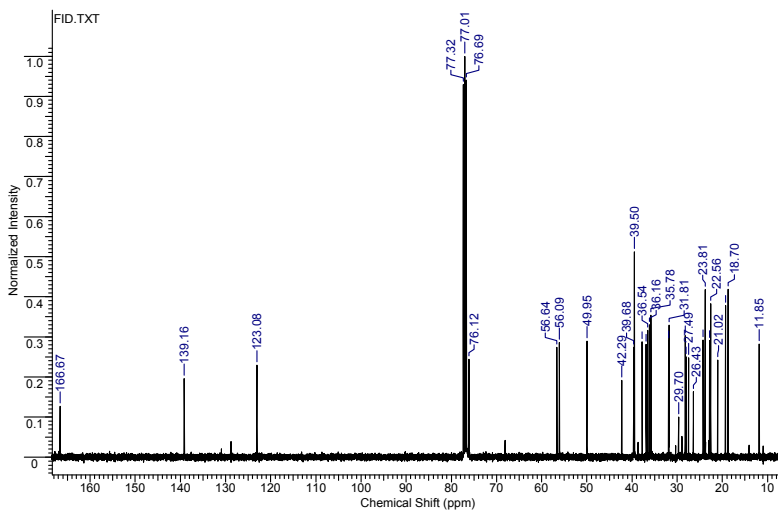
Espectro de RMN¹H do composto 15 em CDCl₃ (200 MHz).



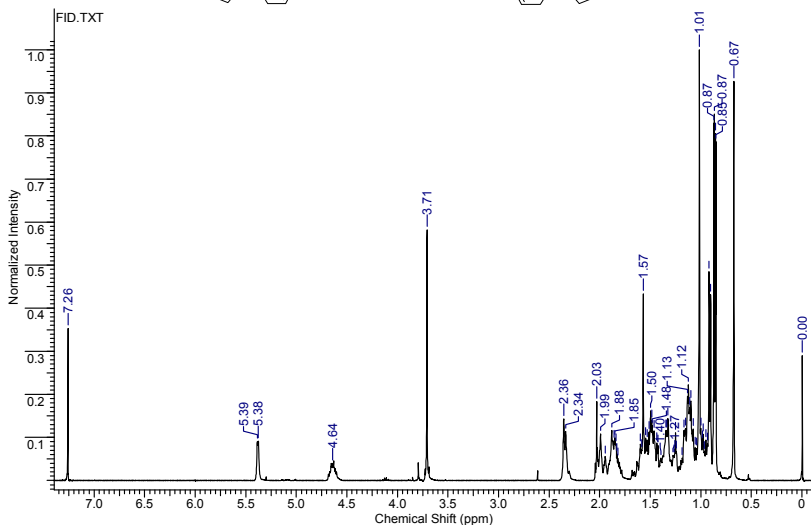
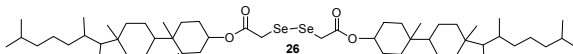
Espectro de RMN¹³C do composto 15 em CDCl₃ (200 MHz).



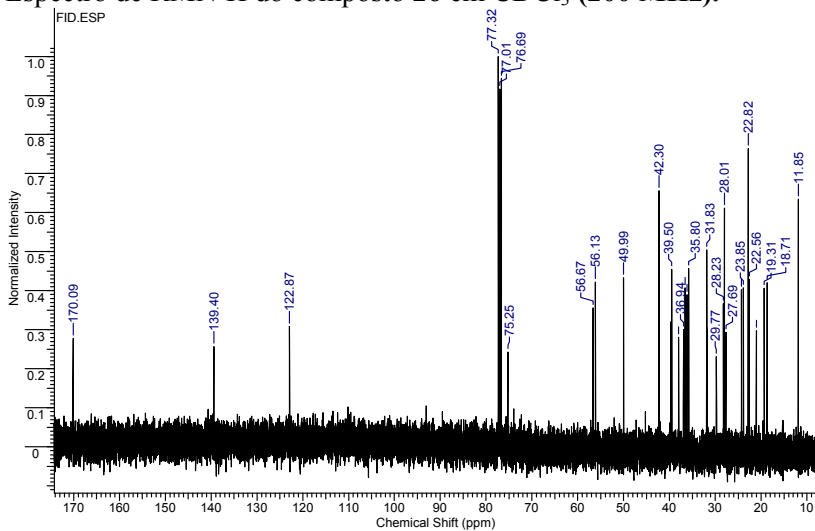
Espectro de RMN¹H do composto 16 em CDCl₃ (200 MHz).



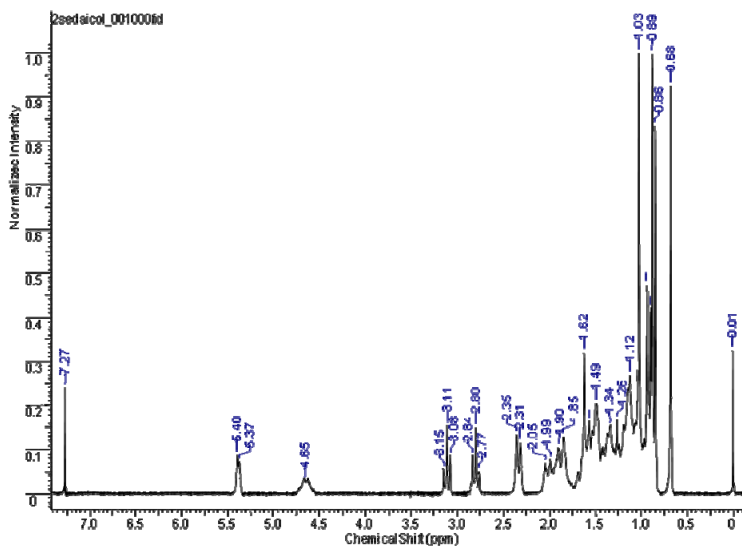
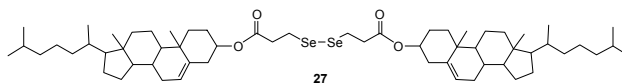
Espectro de RMN¹³C do composto 16 em CDCl₃ (200 MHz).



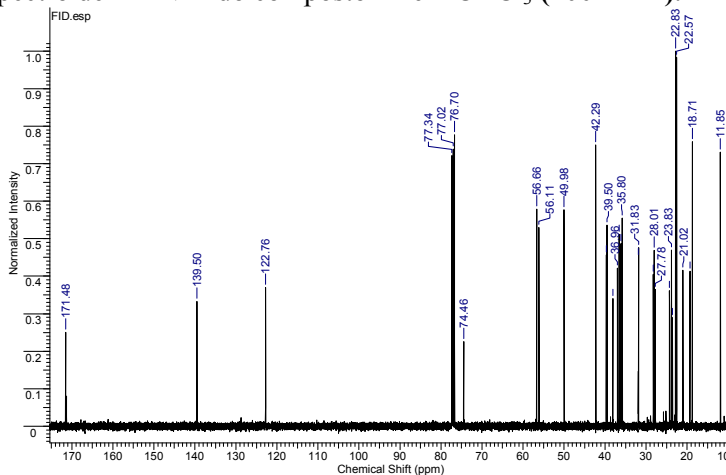
Espectro de RMN¹H do composto **26** em CDCl₃ (200 MHz).



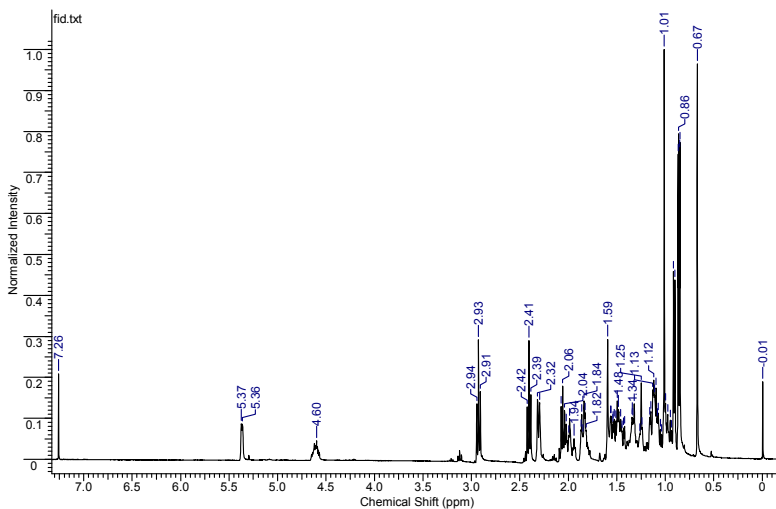
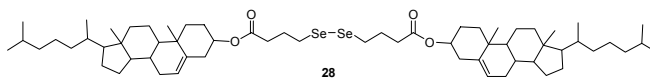
Espectro de RMN¹³C do composto **26** em CDCl₃ (200 MHz).



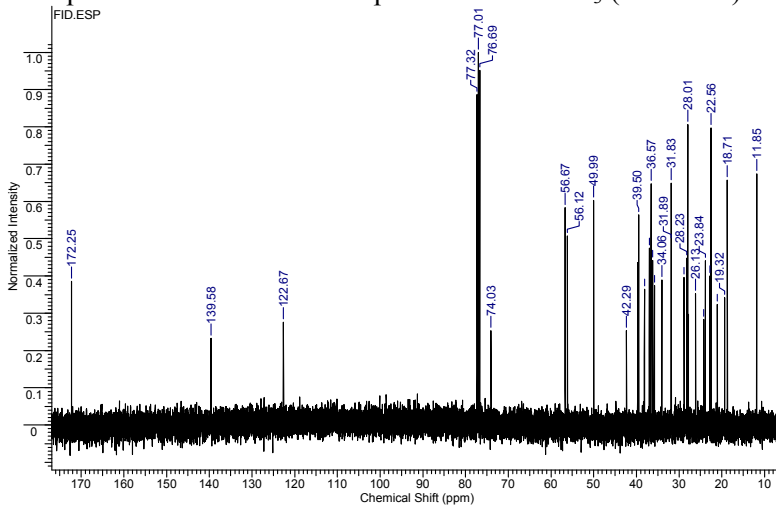
Espectro de RMN¹H do composto 27 em CDCl₃ (200 MHz).



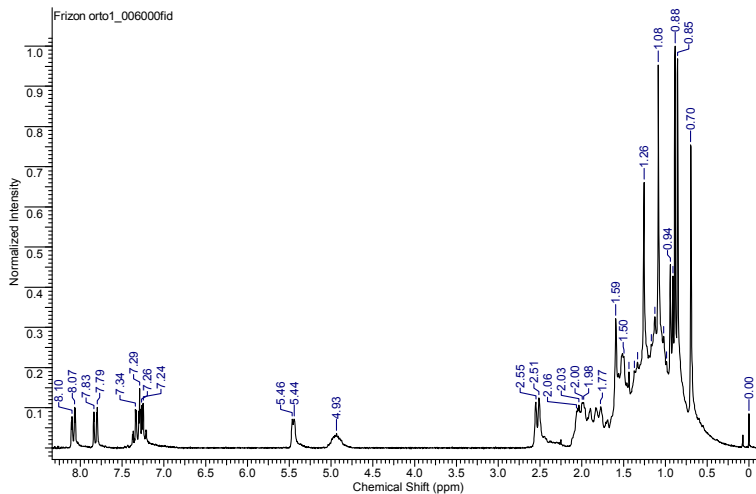
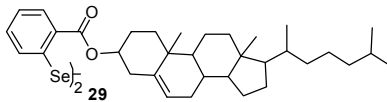
Espectro de RMN¹³C do composto 27 em CDCl₃ (200 MHz).



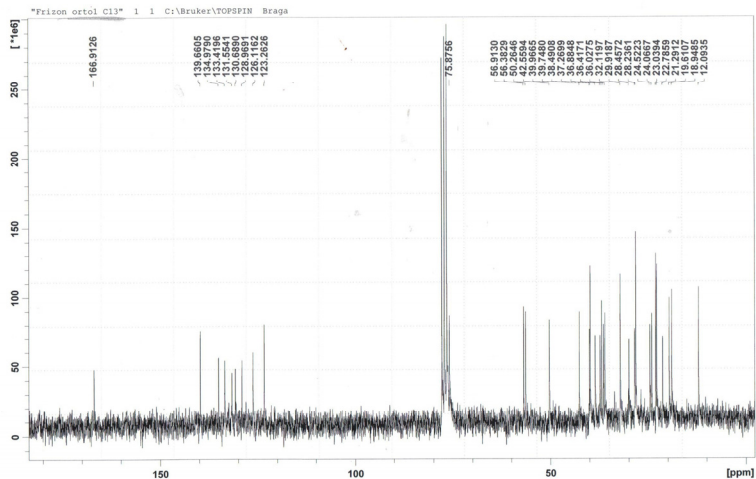
Espectro de RMN¹H do composto **28** em CDCl₃ (200 MHz).



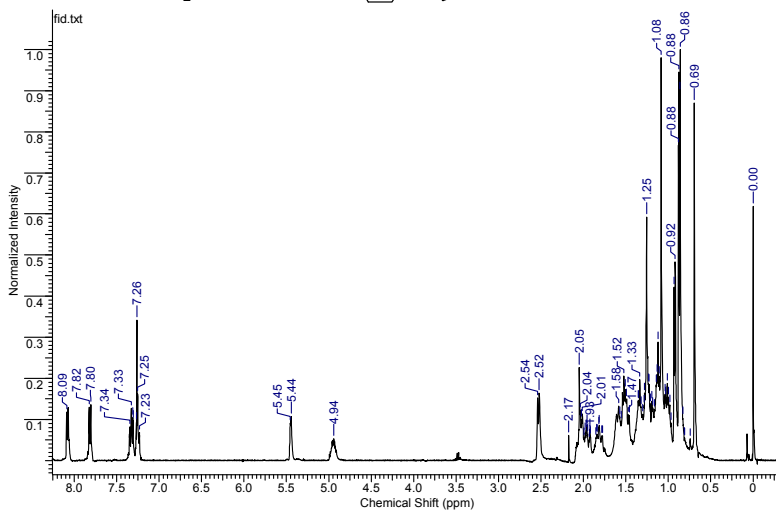
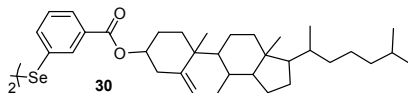
Espectro de RMN¹³C do composto **28** em CDCl₃ (200 MHz).



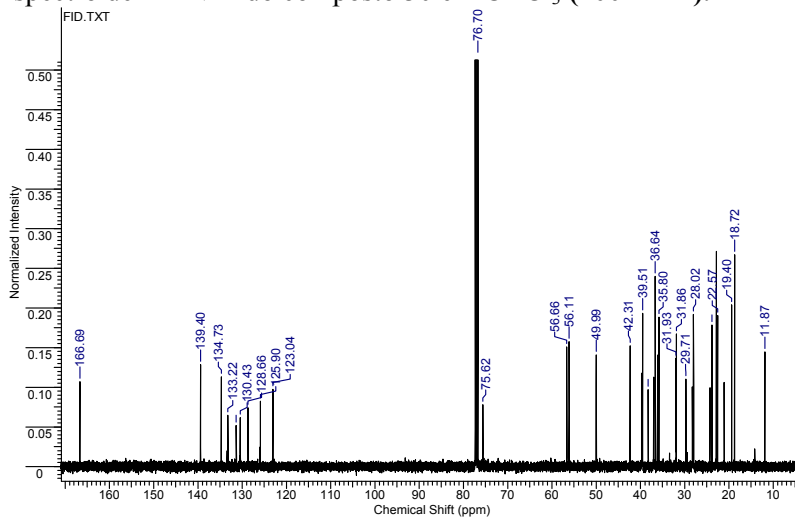
Espectro de RMN¹H do composto **29** em CDCl_3 (200 MHz).



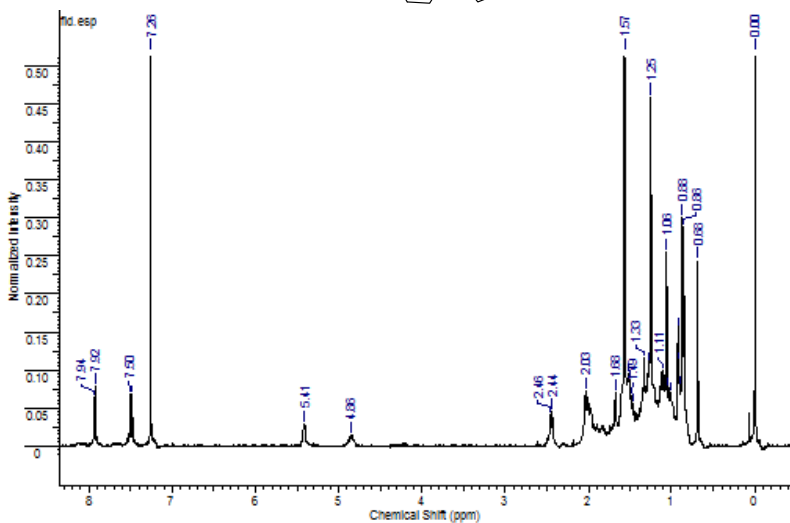
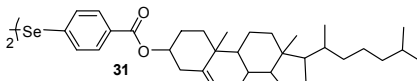
Espectro de RMN¹³C do composto **29** em CDCl_3 (200 MHz).



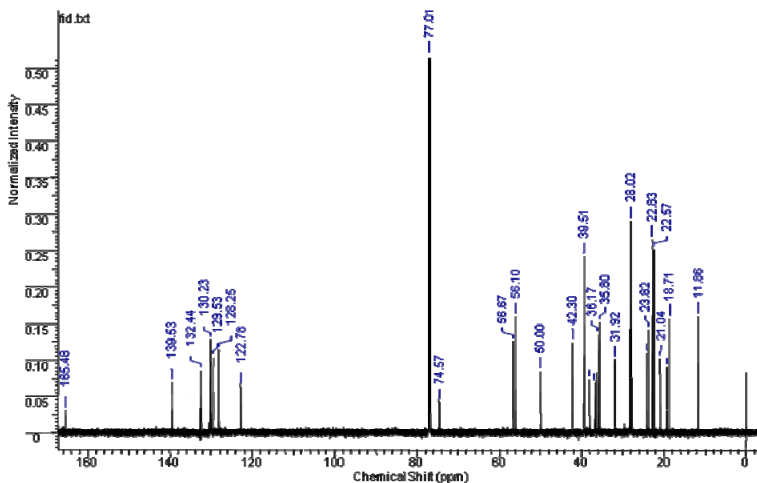
Espectro de RMN¹H do composto **30** em CDCl₃ (200 MHz).



Espectro de RMN¹³C do composto **30** em CDCl₃ (200 MHz).



Espectro de RMN^1H do composto **31** em CDCl_3 (200 MHz).



Espectro de RMN^{13}C do composto **31** em CDCl_3 (200 MHz).

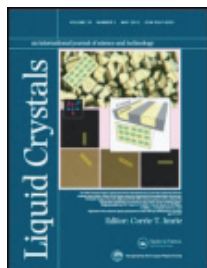
7.1 ARTIGO PUBLICADO

This article was downloaded by: [Tiago Frizon]

On: 15 May 2012, At: 17:16

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/tlct20>

Selenides and diselenides containing oxadiazoles: a new class of functionalised materials

Tiago E. Frizon ^a, Daniel S. Rampon ^b, Hugo Gallardo ^a, Aloir A. Merlo ^b, Paulo H. Schneider ^b, Oscar E.D. Rodrigues ^c & Antonio L. Braga ^a

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brazil

^b Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, Brazil

^c Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brazil

Available online: 08 May 2012

To cite this article: Tiago E. Frizon, Daniel S. Rampon, Hugo Gallardo, Aloir A. Merlo, Paulo H. Schneider, Oscar E.D. Rodrigues & Antonio L. Braga (2012): Selenides and diselenides containing oxadiazoles: a new class of functionalised materials, *Liquid Crystals*, 39:6, 769-777

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/02678292.2012.680505>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Selenides and diselenides containing oxadiazoles: a new class of functionalised materials

Tiago E. Frizon^a, Daniel S. Rampon^b, Hugo Gallardo^a, Aloir A. Merlo^b, Paulo H. Schneider^b, Oscar E.D. Rodrigues^c and Antonio L. Braga^{a*}

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brazil; ^bInstituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, Brazil; ^cDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brazil

(Received 9 March 2012; final version received 26 March 2012)

A simple and efficient procedure for the synthesis of a new class of organoselenium liquid crystal compounds was developed. The coupling of aryl bromides with elemental selenium was catalysed using copper oxide nanopowder in the presence of potassium hydroxide employing dimethyl sulfoxide as the solvent. This is the first report of the synthesis and characterisation of liquid crystal-based diselenides. Their mesophases were characterised by polarising optical microscopy and differential scanning calorimetry. Compounds **1**, **2** and **4b** exhibited the smectic A phase. In addition, these compounds showed weak blue fluorescence in solution ($\lambda_{\text{max. em.}}$ 350–405 nm) and a Stokes shift of around 90 nm.

Keywords: Selenium; copper oxide nanopowder; 1,2,4-oxadiazole; 1,3,4-oxadiazole

1. Introduction

In recent years research on organoselenium compounds has been driven by potential applications in modern organic synthesis and catalysis [1–3]. Additionally, diorganodiselenides, the selenium counterpart of organic peroxides, play an important role in organochalcogen chemistry since they are stable, easy to handle, and reactive enough to produce electrophilic, nucleophilic, and radical species [4–5]. The design of new organoselenium compounds and other developments are attracting considerable attention, particularly due to their ability to mimic natural compounds with important biological properties, like antioxidant, antitumor, antimicrobial and antiviral properties [6–8]. In addition, other organoselenium derivatives have also been intensively studied in relation to the architecture of organic materials of technological interest, displaying important behaviours in electroconductive polymers, organic semiconductors and liquid crystals [9–15]. Despite the potential properties of diorganodiselenide compounds as constituent units of organic functionalised materials, only the disulfide structures were investigated [16, 17].

In an attempt to optimise the molecular properties of liquid crystals for applications as optical and electronic organic materials for displays, tuneable lasers, and semiconducting structures [18, 19], considerable attention has been given to the design and synthesis of liquid crystalline compounds with a suitable selection of the core fragment, linking group, and terminal functionality [20–25]. Compounds containing a 1,3,4 or 1,2,4-oxadiazole moiety have been extensively

investigated because of their high quantum yield of luminescence, thermal stability and electron-transport properties [26–33]. In recent years our research group has demonstrated the design and synthesis of a new isoxazoles and oxadiazoles associating an interesting mesomorphism with fluorescent properties [34–39].

In this context, we aimed to combine the potential structure of organoselenides and diorganodiselenides with the remarkable properties of oxadiazoles for the synthesis of new fluorescent liquid crystals, as depicted in Figure 1. To the best of our knowledge, this is the first report of the synthesis and characterisation of diorganodiselenide oxadiazole derivatives. A preliminary study on the thermal and photophysical behaviour is presented with the aim of demonstrating their potential as organic functional materials.

2. Results and discussion

2.1 Synthesis

The synthesis of the key intermediates containing the oxadiazole rings (compounds **5** and **6**) has been described previously by our group [34–39] and is shown in Scheme 1. The oxadiazole-aryl halide derivatives presented are versatile building blocks that may be incorporated into low and high molar mass mesogenic structures for potential use in optical applications [26–39].

After synthesising the valuable target oxadiazole-bromide intermediates, we focused our attention on the transformation of **5** and **6** to the oxadiazole-selenide derivatives **3–4** and oxadiazole-diselenide

*Corresponding author. Email: braga.antonio@ufsc.br

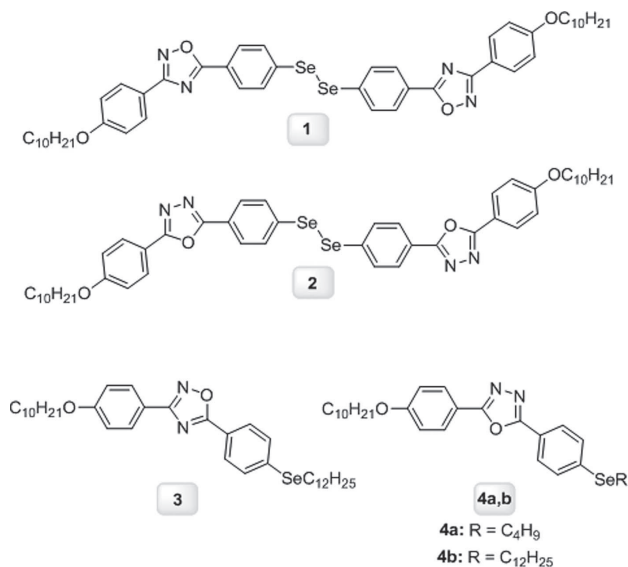
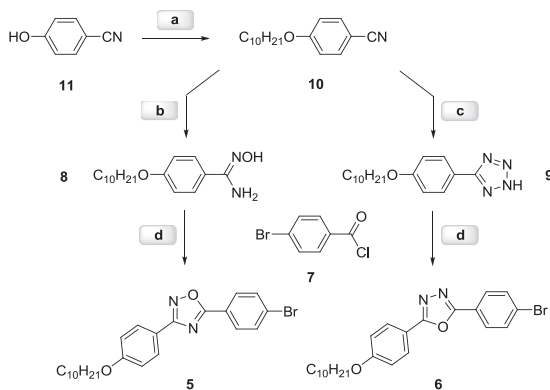


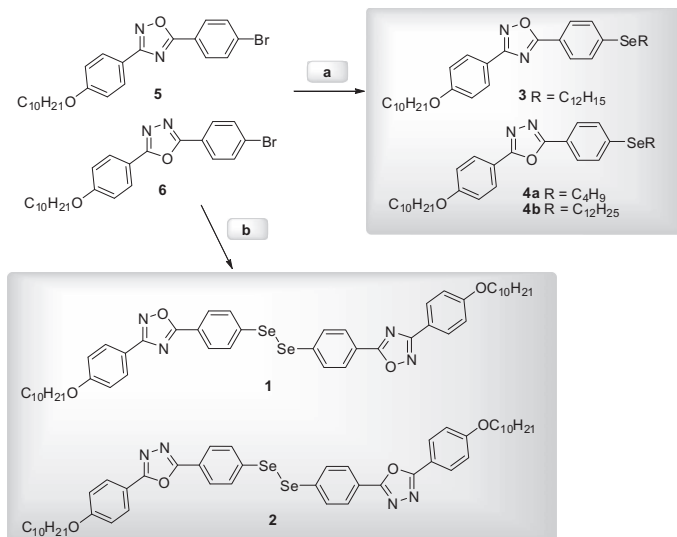
Figure 1. Chemical structures of the organoselenide and diselenide compounds.



Scheme 1. Synthesis of compounds **5** and **6**. *Reaction Conditions (Yield)*: (a) 1-decylbromide, butanone, K₂CO₃, KI_{cat}, reflux, 16 h, (89%); (b) NH₂OH.HCl, KOH, MeOH : H₂O, reflux, 12 h, (85%); (c) NaN₃, NH₄Cl, DMF, 100°C, 12 h, (83%); (d) *p*-bromobenzoyl chloride, pyridine, reflux, 18 h, (**5** – 95%), (**6** – 68%).

derivatives **1** and **2**, according to Scheme 2. The strategy used to prepare the selenides **3**, **4a** and **4b** was based on the reaction of oxadiazole-aryl halides and the appropriate selenolate, obtained from the reaction

of the corresponding diselenide and copper oxide (CuO), potassium hydroxide (KOH) and dimethyl sulfoxide (DMSO) [40]. By this route we could prepare these compounds in good yields. They were



Scheme 2. Synthesis of organoselenides and diselenides **1–4**. *Reaction Conditions (Yield)*: (a) dialkyl-diselenide, CuO nanoparticles, KOH, DMSO, 90°C, (**3** – 68%), (**4a** – 61%), (**4b** – 52%); (b) Se⁰, CuO nanoparticles, KOH, DMSO, 90°C, (**1** – 78%), (**2** – 61%).

characterised based on infrared (IR), proton (¹H) and carbon (¹³C) nuclear magnetic resonance (NMR) spectra, elemental analysis and mass spectra. For the oxadiazole-diselenide derivatives **1** and **2**, we employed a strategy similar to one recently developed by our group [41], which was adapted to the present system. The derivatives were prepared in good yields through the CuO nanopowder-catalysed reaction of compounds **5** and **6** and diselenolate dianions, selectively obtained from elemental selenium using a reductive dimsyl species (DMSO–KOH system). They were characterised based on IR, ¹H and ¹³C NMR spectra, elemental analysis and mass spectra.

2.2 Phase transition behaviour

The thermal behaviour of compounds **1–4** was investigated by means of polarising optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The transition temperatures and enthalpy values (kcal mol⁻¹) of the compounds were collected from the second heating scan, and are summarised in Table 1. According to the TGA traces, all compounds exhibited good thermal stability and their decomposition temperatures were between 281–378°C.

Table 1. Transition temperatures (°C) and associated enthalpy values (kJ mol⁻¹, in parentheses) for compounds **1–4**.

Compound	Transition	<i>T</i> , Heating (Δ <i>H</i>) ^a	<i>T</i> , Cooling (Δ <i>H</i>)	<i>T</i> _{dec} (°C) ^b
1	Cr–I	102.7 (5.6)	–	378
	I–SmA	–	98.6 (1.6)	–
	SmA–Cr	–	92.0 (2.2)	–
2	Cr–SmA	90.0 (23.5)	70.4 (21.6)	335
	SmA–I	122.5 (0.88)	110.8 (broad)	–
3	Cr–I	73.4 (30.6)	57.8 (33.5)	281
	Cr–I	83.7 (37.6)	79.3 (18.8)	337
4b	Cr–I	67.2 (26.8)	–	292
	I–SmA	–	58.0 (4.8)	–
	SmA–Cr	–	46.3 (25.1)	–

^a Determined by DSC 10°C min⁻¹; ^b By TGA, onset of decomposition 10°C min⁻¹.

Compounds **1**, **2** and **4b** exhibited liquid crystal phases, in particular the smectic A phase with a focal conic texture, typical of calamitic compounds (Figure 2). However, organoselenides **3** and **4a** did not exhibit thermotropic mesomorphism, but their melting transitions (Cr–I) were observed. In contrast to the result found in 1,2,4-oxadiazole derivative (**3**), on increasing the terminal alkyl chain length from 4 to

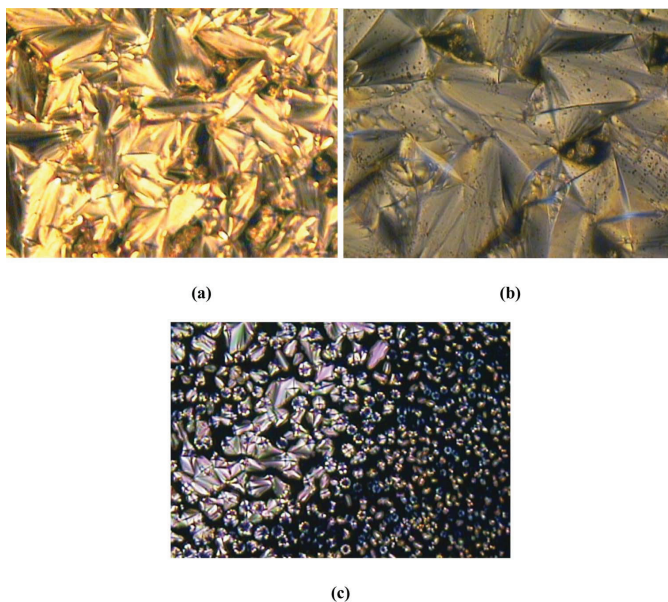


Figure 2. Photomicrographs of (a) typical fan-shaped texture of SmA phase at 106.4°C for compound **1**; (b) typical focal conic texture of a SmA phase at 97.3°C for compound **2**; (c) batonnet of SmA phase at 57.8°C for compound **4b**. Samples were sandwiched between untreated glass slides and viewed through crossed polarisers.

12 atoms in 1,3,4-oxadiazole organoselenide **4b** leads to the appearance of a monotropic smectic phase. In general, as the length of the alkyl chain increases the mesophase arises or becomes wider, especially with respect to the smectic phases. Thus, we observe that an increase in the chain length associated with greater transversal electrostatic dipole moment (~ 4.0 D) [42, 43] of the 1,3,4-oxadiazole ring affects the packing and lateral intermolecular interactions, resulting in stabilisation of this smectic mesophase on cooling.

The thermal analysis of diorganodiselenides **1** and **2** showed that an increase in the effective length-to-breadth ratio leads to an increase in the temperatures of the transition phases, and enhances the liquid crystalline behaviour. Upon heating, the organodiselenide **1** displays one endothermic peak from solid to isotropic liquid phase. However, upon cooling cycle this compound has two exothermic peaks below the melting point. These peaks are associated with isotropic phase to smectic A (SmA) phase and SmA phase to crystals phase, respectively. The narrow monotropic phase range ($\Delta T = 6.8^\circ\text{C}$) was assigned as the SmA phase. In order to investigate the effects

of varying the oxadiazole core, the 1,2,4-oxadiazole ring of organodiselenide **1** was replaced by the 1,3,4-oxadiazole group in the architecture of compound **2**. The phase behaviour of **2** exhibited enantiotropic reversible transition, which is in agreement with the analysis of the texture and the thermal data recorded by POM and DSC traces, respectively. Indeed, the presence of the 1,3,4-oxadiazole ring enhanced the mesomorphic stability, with compound **2** displaying an enantiotropic SmA phase. Despite the apparent length of the molecular structure of these diorganodiselenides, the mesomorphic behaviour range displayed by **1** is too small ($\Delta T = 6.8^\circ\text{C}$) and monotropic. For **2** the mesophase temperature range is wider than **1** and enantiotropic ($\Delta T_{\text{SmA}} = 32.5^\circ\text{C}$). The molecular structure of both compounds differed only in the heterocyclic core, 1,2,4-oxadiazole or 1,3,4-oxadiazole. They differ essentially in the position of atoms of nitrogen and oxygen, leading to a non-symmetrical and symmetrical substitution patterns, respectively, the angle of exocyclic bonds in the positions of substitution are similar 140° and 134° [42–46]. The main difference between these heterocycles is their distribution of

electron density, their electrostatic dipole moments are ~ 1.6 D and ~ 4.0 D, respectively. In fact, the dipolar difference of oxadiazole-core is influencing the mesomorphism behaviour, and as a result compound **2** shows a stable enantiotropic liquid crystal behaviour and compound **1** shows only monotropic mesomorphism. Also, the dihedral angles in the central region of the mesogens **1** and **2** should be considered. It is a well-known fact that molecules with dielement Y–Y (Y = S, Se) bonds are prone to exist in skewed conformations [47, 48]. The dihedral C–Y–Y–C angles for these compounds are much the same, their mean falling somewhere between 80 – 90° . Thus, this loss of linearity of the molecule decreases the mesomorphic potential of the diorganodiselenides **1** and **2**.

2.3 Photophysical characterisation

The UV absorption and fluorescence spectroscopic data of compounds **1–4** in chloroform are summarised in Table 2 and in Figure 3. All synthesised compounds displayed absorption band maxima with molar extinction coefficient values ($\epsilon_{\max} \geq 43\,000$ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) in agreement with π – π^* transitions. These molecules exhibited close absorption patterns between 270 – 320 nm, with blue emission in solution ($\lambda_{\max, \text{em.}} = 350$ – 405 nm) and modest photoluminescence quantum yields (Table 2). Additionally, a high and similar Stokes shift was observed for all compounds (80 – 90 nm). These results indicate that the molecular fraction responsible for the absorption and emission of these molecules is structurally close for organoselenides and diselenides. The diorganodiselenides **1** and **2** display a red shift in the absorption compared with compounds **3–4**, and the fluorescence emissions were of the same order. This photophysical behaviour indicates that **1** and **2** present higher extended conjugation if compared to the dyes **3** and **4**, probably allowed by the Se–Se bond. The observed increment of quantum yields for diorganodiselenides **1** and **2** can be related to a more rigid and planar structure of diphenyl oxadiazoles cores, by demand for reducing the excluded volume in R–Se–Se–R twisted conformations exhibited by these molecules [47, 48].

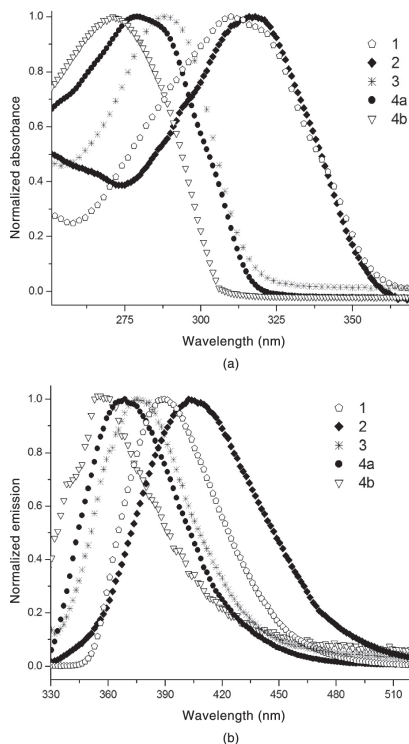


Figure 3. (a) Absorption and (b) fluorescence spectra of compounds **1–4** in CHCl_3 solution.

3. Conclusions

In summary, organoselenides and diorganodiselenides **1–4** derived from π -conjugated bent-core non-symmetric 1,3,4 and 1,2,4-oxadiazoles were synthesised. All compounds presented good thermal

Table 2. Photophysical properties of compounds **1–4**, in CHCl_3 solution.

Compound	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^4$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (nm)	Stokes shift (nm)	ϕ_{fl}^a
1	310	5.9	390	80	0.23
2	318	5.7	405	87	0.25
3	288	4.3	375	87	0.14
4a	283	6.2	369	86	0.13
4b	270	5.6	358	88	0.11

^a Determined using PBD as the standard ($\phi_{\text{fl}} = 0.546$, in CHCl_3) [37].

stability, and structures **1**, **2** and **4b** exhibited liquid crystal phases, in particular the smectic A phase. These compounds displayed blue fluorescence in solution, and parameters that influence the thermal and photophysical behaviour were discussed. The fluorescence quantum yields observed varied from low to moderate ($\phi_{fl} = 10\text{--}25\%$) and showed large Stoke shifts (80–90 nm). Efforts to understand the behaviour of these compounds are in progress.

4. Experimental

4.1 General

Elemental analysis was carried out using a Perkin-Elmer model 2400 instrument. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer model 283 spectrometer in potassium bromide (KBr) discs. ^1H and ^{13}C NMR spectra were obtained with a Varian Mercury Plus spectrometer operating at 400 and 100.6 MHz, respectively, and with a Bruker AC-200F spectrometer at 200 MHz and 50.4 MHz, respectively, using tetramethyl silane (TMS) as the internal standard. The melting points, thermal transitions and mesomorphic textures were determined using an Olympus BX50 microscope equipped with a Mettler Toledo FP-82 heating stage and an exposure control unit PM-30. DSC measurements were carried out using Shimadzu equipment with a DSC-50 module. A Hitachi ultraviolet-visible (UV-vis) model 3000 spectrophotometer was used to record absorption spectra. Fluorescence spectra were recorded on a Hitachi-F-4500. The mass spectrometer (MS) system consisted of a hybrid triplequadrupole/linear ion trap mass spectrometer Q Trap 3200 (Applied Biosystems/MDS Sciex, Concord, Canada). Analyst version 1.5.1 was used for the LC/MS/MS system control and data analysis. The experiments were performed using the TurboIonSprayTM source (electrospray-ESI). High-resolution mass spectra (HR-MS) were recorded on a Bruker BioApex 70e FT-ICR (Bruker Daltonics, Billerica, USA) instrument in ESI-mode.

4.2 Materials

All of the reagents were commercially available and used without further purification. CuO nanoparticles (mean particle size: 33 nm; surface area: $29\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) and selenium (powder, 325 mesh; purity: 99.70%) were purchased from Sigma–Aldrich. Organic solvents were of commercial grade and were dried by traditional methods. Column chromatography was performed using column silica gel (230–400 mesh) and thin layer chromatograph (TLC) was performed

using silica gel GF₂₅₄, 0.25 mm, both purchased from Merck.

4.3 Synthesis

4.3.1 4-(Decyloxy)benzonitrile, (10)

In a 250 mL flask were added 5 g (42 mmol) of 4-cyanophenol, 11 g (84 mmol) of K_2CO_3 , 46 mmol of decyl bromide and a catalytic amount of KI in 100 mL of butanone. The mixture was refluxed for 16 h under strong agitation. The K_2CO_3 was filtered and the solvent was evaporated at reduced pressure. The alkyl bromide excess was then distilled at reduced pressure and the resultant product was recrystallised in ethanol (EtOH). Yield: (4.45g), 89%. IR (KBr): 2915, 2848, 2217, 1608, 1573, 1508, 1475, 1398, 1301, 1255, 1170, 833, 545 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.25–1.46 (m, 14H), 1.78 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.55 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 14.26, 22.84, 26.08, 29.13, 29.47, 29.77 (broad), 32.06, 68.57, 103.77, 115.32, 119.44, 134.06, 162.62.

4.3.2 4-(Decyloxy)-N-hydroxybenzimidamide, (8)

In a 100 mL flask were added 2.30g (9 mmol) of compound **10** and 40 mL of methanol (MeOH). In a separate 125 mL Erlenmeyer, under low heating, 1.40 g (20 mmol) of $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ and 1.12 g (20 mmol) of KOH were dissolved in 30 mL of a mixture of MeOH : H_2O (8 : 2). The hydroxylamine solution was added to the flask and the mixture was refluxed over night. The solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was washed with distilled water to remove KCl. The solid obtained was then recrystallised in EtOH. Yield: (1.96g), 85%. m.p. 109–110°C. IR (KBr): 3447, 3348, 2919, 2852, 1651, 1609, 1391, 1252, 826 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.54 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.87 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.34 (s, 1 H), 5.14 (s, 2 H), 3.93 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 1.81 (q, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 1.77 (m, 2 H), 1.27 (m, 12 H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H). Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$: C 69.83, H 9.65, N 9.58. Found: C 69.26, H 9.91, N 9.33%.

4.3.3 4-Bromobenzoyl chloride, (7)

In a 100 mL flask were added 4.8 mmol of 4-bromobenzoic acid and 30 mL of freshly distilled SOCl_2 . The mixture was refluxed and stirred for 12 h. Micro-distillation was performed to remove the excess SOCl_2 . The acyl chloride was used in the next step without further purification.

4.3.4 (4-Bromophenyl)-3-(4-(decyloxy)phenyl)-1,2,4-oxadiazole, (5)

The acyl chloride **7** 1.05g (4.8 mmol) was dissolved in 50 mL of dry pyridine and 1.40 g (4.8 mmol) of amidoxime **8** was then added to this solution. The mixture was refluxed and stirred for 18 h. After the mixture reached room temperature, it was deposited in a flask of ice water. The precipitate was vacuum filtered, washed twice with water and recrystallised in EtOH. Yield: (1.33g), 95%, m.p. 90 (N), 109 (I). IR (KBr): 2916, 2851, 1598, 1477, 1359, 1253, 1014, 750 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 4 H), 7.68 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.01 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 4.02 (t, 2 H), 1.81 (m, 2 H), 1.27 (broad, 14 H), 0.88 (t, 3 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 174.5; 168.8; 161.7; 129.4; 128.5; 128.1; 127.5; 123.4; 118.9; 114.7; 68.2; 21.9; 29.5; 29.4; 29.2; 26.0; 22.7; 14.1. Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{O}_2$: C 63.02, H 6.39, N 6.12. Found: C 63.05, H 6.53, N 6.19%.

4.3.5 5-(4-(Decyloxy)phenyl)tetrazole, (9)

In a 500 mL flask, equipped with condenser, a mixture of 24.0 g (92.57 mmol) of **10**, 18.04 g (277.5 mmol) of sodium azide and 14.84 g (277.5 mmol) of ammonium chloride in 100 mL of dimethyl formamide (DMF) was kept under magnetic stirring at 100°C for 12 h. The reaction mixture was cooled to room temperature, deposited in a flask of ice/water (400 mL) and acidified with 6 N HCl. The precipitate was isolated by filtration, washed several times with water and recrystallised in EtOH/ H_2O to obtain the product. Yield: 23.1 g, 83 %, m.p. 155°C. Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$: C 67.52, H 8.67, N 18.53. Found: C 67.91, H 8.66, N 19.09%.

4.3.6 2-(4-Bromophenyl)-5-(4-(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazole, (6)

It was added 30 mL of pyridine and 2.72 g (9.0 mmol) of compound **9** to the reaction flask containing acyl chloride **7**. This mixture was refluxed for 18 h, cooled to room temperature and dispensed in a flask of ice/water (200 mL). The precipitate was filtered and purified by recrystallisation in EtOH. Yield: 2.8 g (68%) of a white powder. m.p. 106.3°C (N), 120.4°C (I). IR (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 2919, 2850, 1607, 1473, 1249, 1011, 834, 734. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.03 (d, 2 H, $J = 9.01$ Hz); 7.97 (d, 2 H, $J = 8.79$ Hz); 7.65 (d, 2 H, $J = 8.24$ Hz); 7.00 (d, 2 H, $J = 8.5$ Hz); 4.02 (t, 2 H); 1.8 (m, 2 H); 1.27 (sl, 14 H) and 0.88 (t, 3 H). Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{O}_2$: C 63.02, H 6.39, N 6.12. Found: C 63.18, H 6.45, N 6.04%.

4.3.7 General procedure for the synthesis of selenides

CuO nanoparticles (15 mol%) were added to a solution of dialkyl-diselenide (0.5 mmol) with compound **6** (1.0 mmol) in dry DMSO (2.0 mL), followed by KOH (2, 0 eq.) under a nitrogen atmosphere. The temperature was maintained at 90°C. The development of the reaction was monitored with TLC. After the end of the reaction, the mixture was cooled, a 1 : 1 mixture of ethyl acetate/water (2.0 mL) was added and CuO was removed by centrifugation. The organic layer was washed and separated, the aqueous layer was washed again with another volume of 10 mL of ethyl acetate and the combined organic extracts were dried with anhydrous Na_2SO_4 . The solvent and volatile substances were completely removed under vacuum, and the crude product obtained was separated with the chromatographic column to obtain the selenide.

4.3.8 3-(4-(Decyloxy)phenyl)-5-(4-(dodecylselenyl)phenyl)-1,2,4-oxadiazole, (3)

Yield: 68%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.09 (d, 2 H, $J = 8.84$ Hz); 8.05 (d, 2 H, $J = 8.34$ Hz); 7.55 (d, 2 H, $J = 8.34$ Hz); 7.01 (d, 2 H, $J = 8.84$ Hz); 4.02 (t, 2 H, $J = 6.41$ Hz); 3.01 (t, 2 H, $J = 7.33$ Hz); 1.88 (m, 4 H); 1.26 (m, 32 H); 0.89 (m, 6 H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): 164.34; 162.91; 161.69; 131.95; 128.28; 127.77; 125.71; 122.61; 115.48; 114.60; 67.90; 31.50; 29.17; 25.60; 22.28; 13.72. Anal. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$: C 69.09, H 8.70, N 4.48. Found: C 69.07, H 8.61, N 4.41%. HRMS-ESI m/z calculated for $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se} + \text{CH}_3\text{CN}^+$ 667.3351, found 667.10723.

4.3.9 2-(4-(Butylselenyl)phenyl)-5-(4-(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazole, (4a)

Yield: 61%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.05 (d, 2 H, $J = 8.92$ Hz); 7.99 (d, 2 H, $J = 8.48$ Hz); 7.57 (d, 2 H, $J = 8.48$ Hz); 7.02 (d, 2 H, $J = 8.92$ Hz); 4.03 (t, 2 H, $J = 6.33$ Hz); 3.01(t, 2 H, $J = 7.38$ Hz); 1.84 (m, 4 H); 1.29 (m, 32 H); 0.88 (m, 6 H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): 161.84; 138.81, 131.18; 129.36; 128.62; 122.22; 119.429; 119.42; 115.02; 100.27; 68.45; 32.19; 31.88; 29.91; 27.53; 25.98; 25.96; 22.88; 14.39; 14.31. HRMS-ESI m/z calculated for $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$ Se + H^+ 515.2099, found 515.21766.

4.3.10 2-(4-(Decyloxy)phenyl)-5-(4-(dodecylselenyl)phenyl)-1,3,4-oxadiazole, (4b)

Yield: 52%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.05 (d, 2 H, $J = 8.60$ Hz); 7.99 (d, 2 H, $J = 8.21$ Hz); 7.57

(d, 2 H, $J = 8.21$ Hz); 7.03 (d, 2 H, $J = 8.60$ Hz); 4.03 (t, 2 H, $J = 6.43$ Hz); 3.01 (t, 2 H, $J = 7.35$ Hz); 1.81 (m, 4 H); 1.28 (m, 32 H); 0.88 (m, 6 H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): 161.83; 138.80; 131.18; 129.36; 122.22; 119.42; 115.02; 100.26; 68.45; 32.19; 31.85; 29.91; 27.52; 25.98; 25.96; 22.88; 14.39; 14.31. Anal. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$: C 69.09, H 8.70, N 4.48. Found: C 69.01, H 8.55, N 4.32%. HRMS-ESI m/z calculated for $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se} + \text{H}^+$ 627.3351, found 627.6.

4.3.11 General procedure for the synthesis of diselenides

CuO nanoparticles (15.0 mol %) were added to a stirred solution of Se^0 metal (2.0 mmol) with compound **6** (1.0 mmol) in dry DMSO (2.0 mL) followed by KOH (2.0 equiv.) under nitrogen atmosphere at 90°C . TLC monitored the progress of the reaction. After the reaction was complete, the reaction mixture was allowed to cool at room temperature and the product was purified directly by flash column chromatography. Alternatively, purification can be performed using a Super flash purification column SF25–40g with a BSR pump system, eluted with hexane/acetate system.

4.3.12 1,2-Bis(4-(5-(4-(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)diselane, (2)

Yield: 61%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.06 (d, 4 H, $J = 8.99$ Hz); 7.99 (d, 4 H, $J = 8.60$ Hz); 7.52 (d, 4 H, $J = 8.60$ Hz); 7.02 (d, 4 H, $J = 8.99$ Hz); 4.03 (t, 4 H, $J = 6.64$ Hz); 1.89 (m, 4 H); 1.27 (m, 28 H); 0.88 (t, 6 H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): 161.93; 143.65; 128.60; 126.99; 125.79; 120.19; 116.07; 114.93; 99.95; 68.25; 31.84; 29.50; 29.32; 29.26; 29.08; 25.95; 22.63; 14.96; 14.06. Anal. calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4\text{Se}_2$: C 63.15, H 6.40, N 6.14. Found: C 63.10, H 6.38, N 6.07%. HRMS-ESI m/z calculated for $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4\text{Se}_2 + \text{Na}^+$ 937.2686, found 937.6.

4.3.13 1,2-Bis(4-(3-(4-(decyloxy)phenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)phenyl)diselane, (1)

Yield: 78%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.07 (d, 4 H, $J = 8.48$ Hz); 8.03 (d, 4 H, $J = 8.77$ Hz); 7.36 (d, 4 H, $J = 8.48$ Hz); 7.02 (d, 4 H, $J = 8.77$ Hz); 4.03 (t, 4 H, $J = 6.43$ Hz); 1.81 (m, 4 H); 1.28 (m, 28 H); 0.88 (t, 6 H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): 164.34; 162.90; 161.70; 131.94; 128.28; 127.76; 125.70; 122.60; 115.47; 114.59; 67.90; 31.49; 29.16; 25.59; 22.28; 13.71. HRMS-ESI m/z calculated for $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4\text{Se}_2 + \text{Na}^+$ 937.2686, found 937.26871.

Acknowledgements

We are grateful to CAPES, CNPq (INCT-Catálise) and FAPESC/PRONEX for financial support.

References

- [1] Perin, G.; Lenardão, E.J.; Jacob, R.G.; Panatieri, R.B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1277–1301.
- [2] Freudendahl, D.M.; Santoro, S.; Shahzad, S.A.; Santi, C.; Wirth, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8409–8411.
- [3] Alberto E.E.; Braga, A.L. *Selenium and Tellurium Chemistry: From Small Molecules to Biomolecules and Materials*, Woolins, J.D.; Laitinen, R.S. Eds., Springer-Verlag: Berlin, 2011.
- [4] Rheinboldt, H. *Method. Org. Chem. (Houben-Weyl)* **1955**, *9*, 949.
- [5] Paulmier, C.; Baldwin, J.E. *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon Press: Oxford, 1986, vol. 5.
- [6] Nogueira, C.W.; Zeni, G.; Rocha, J.B.T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255–6286.
- [7] Mughes, G.; du Mont, W.-W.; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125–2180.
- [8] Alberto, E.E.; Nascimento, V.; Braga, A.L. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2032–2041.
- [9] Heppke, G.; Martens, J.; Praefcke, K.; Simon, H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1977**, *16*, 318–319.
- [10] Petrov, V.F. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *442*, 51–62.
- [11] Ohulchansky, T.Y.; Donnelly, D.J.; Detty, M.R.; Prasad, P. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8668–8672.
- [12] Rampon, D.S.; Rodembusch, F.S.; Schneider, J.M.F.M.; Bechtold, I.H.; Gonçalves, P.F.B.; Merlo, A.A.; Schneider, P.H. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 715–722.
- [13] Rampon, D.S.; Rodembusch, F.S.; Lourega, R.; Gonçalves, P.F.B.; Merlo, A.A.; Schneider, P.H. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2100–2108.
- [14] Patra, A.; Wijsboom, Y.H.; Leitus, G.; Bendikov, M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 896.
- [15] Marin, G.; Braga, A.L.; Rosa, A.S.; Galetto, F.Z.; Burrow, R.A.; Gallardo, H.; Paixão, M.W. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4614–4618.
- [16] Pal, S.K.; Raghunathan, V.A.; Kumar, S. *Liq. Cryst.* **2007**, *34*, 135–141.
- [17] Manobe, H.; Terasawa, N.; Kiyohara, K.; Shimizu, Y.; Azebara, H.; Nakasa, A.; Fujihira, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *412*, 229–236.
- [18] Schenning, A.P.H.; Meijer, E.W. *Chem. Commun.* **2005**, 3245–3258.
- [19] Simpson, C.D.; Wu, J.; Watson, M.D.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494–504.
- [20] Gao, B.; Xia, D.; Zhang, L.; Bai, Q.; Bai, L.; Yangab, T.; Xinwu, B. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15975–15980.
- [21] Vilela, G.D.; Rosa, R.R.; Schneider, P.H.; Bechtold, I.H.; Eccher, J. Merlo, A.A. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6569–6572.
- [22] Spieker, B.; Hahn, A.; Vill, V. *Synthesis* **2002**, 2129–2137.
- [23] Pickaert, G.; Ziessel, R. *Synthesis* **2004**, 2716–2726.
- [24] Prajapati, A.K.; Patel, H.N. *Liq. Cryst.* **2007**, 903–910.
- [25] Donaldson, T.; Henderson, P.A.; Achard, M.F.; Imrie, C.T. *J. Mater. Chem.* **2011**, *29*, 10935–10941.

- [26] Parra, M.; Alderete, J.; Zuniga, C.; Gallardo, H.; Hidalgo, P.; Vergara, J.; Hernandez, S. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1659–1666.
- [27] Lehmann, M.; Kohn, C.; Kresseb, H.; Vakhovskayab, Z. *Chem. Commun.* **2008**, 1768–1770.
- [28] Apreutescia, D.; Mehl, G.H. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4711–4715.
- [29] Qu, S.; Wang, L.; Liu, X.; Li, M. *Chem.–Eur. J.* **2011**, *17*, 3512–3518.
- [30] Varghese, S.; Kumar, N.S.S. Krishna, A.; Rao, D.S.S.; Prasad, S.K.; Das, S. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2064–2073.
- [31] Wang, C.S.; Jung, G.Y.; Hua, Y.L.; Pearson, C.; Bryce, M.R.; Petty, M.C.; Batsanov, A.S.; Goeta A.E.; Howard, J.A.K. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1167–1173.
- [32] Wu, F.I.; Shu, C.-F.; Chien, C.H.; Tao, Y.T. *Synth. Meth.* **2005**, *148*, 133–139.
- [33] Xu, Z.; Li, Y.; Ma, X.; Gao, X.; Tian, H. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1860–1867.
- [34] Vieira, A.A.; Gallardo, H.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5916–5922.
- [35] Gallardo, H.; Cristiano, R.; Vieira, A.A. Filho, R.A.W.N.; Srivastava, R.M. *Synthesis* **2008**, *4*, 605–609.
- [36] Gallardo, H.; Cristiano, R.; Vieira, A.A.; Filho, R.A.W.N.; Srivastava, R.M.; Bechtold, I.H. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 857–863.
- [37] Gallardo, H.; Bryk, F.R.; Vieira, A.A.; Frizon, T.E.; Conte, G.; Souza, B.S.; Eecher, J.; Bechtold, I.H. *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 839–845.
- [38] Lee, J.W.; Kang, S.U.; Lim, J.O.; Choi, H.K.; Jin, M.K.; Toth, A.; Pearce, L.V.; Tran, R.; Wang, Y.; Szabo, T.; Blumberg, P.M. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 371–385.
- [39] Tiemann, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 126–129.
- [40] Reddy, V.P.; Kokkiralra Swapna, A.V.K.; Rao, K.R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 951–953.
- [41] Singh, D.; Deobald, A.M.; Camargo, L.R.S.; Tabarelli, G.; Rodrigues, O.E.D.; Braga, A.L. *Org. Lett.* **2010**, *15*, 3288–3291.
- [42] Zafiroopoulos, N.A.; Choi, E.-J.; Dingemans, T.; Lin, W.; Samulski, E.T. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3821–3831.
- [43] Dingemans, T.J.; Murthy, N.S.; Samulski, E.T. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 8845–8860.
- [44] Prajapati, A.K.; Modi, V. *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 191–199.
- [45] Barberá, J.; Godoy, M.A.; Hidalgo, P.I.; Parra, M.L.; Ulloa, J.A.; Vergara, J. M. *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 679–688.
- [46] Torgova, S.I.; Geivandova, T.A.; Francescangeli, O.; Strigazzi, A. *Pramana* **2003**, *61*, 239–248.
- [47] Fuller, A.L.; Scott-Hayward, L.A.S.; Li, Y.; Bühl, M.; Slawin, A.M.Z.; Woolins, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5799–5802.
- [48] Helios, K.; Pietraszko, A.; Zierkiewicz, W.; Wójtowicz, H.; Michalska, D. *Polyhedron*. **2011**, *30*, 2466–2472.

