

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

**Novos Materiais Moleculares Funcionais Derivados de Calcogenoésteres e
Calcogenofenos: Síntese e Caracterização**

DANIEL DA SILVEIRA RAMPON

Tese de Doutorado

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider
Orientador

Porto Alegre, outubro de 2013

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

**Novos Materiais Moleculares Funcionais Derivados de Calcogenoésteres e
Calcogenofenos: Síntese e Caracterização**

DANIEL DA SILVEIRA RAMPON

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em Química

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider
Orientador

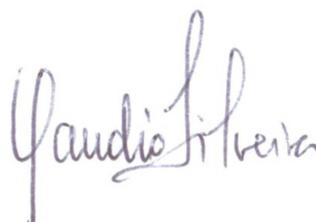
Porto Alegre, outubro de 2013

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre outubro de 2009 a outubro de 2013, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Professor Doutor Paulo Henrique Schneider e co-orientação do Professor Doutor Aloir Antonio Merlo. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



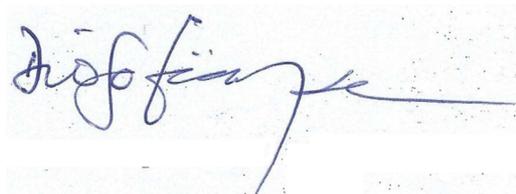
Prof. Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo (UFSM)



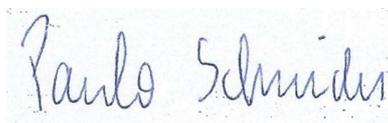
Prof. Dr. Cláudio da Cruz Silveira (UFSC)



Prof. Dr. Marco Antonio Ceschi (UFRGS)



Prof. Dr. Diogo Seibert Lüdtkke (UFRGS)



Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider (Orientador)



Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo (Co-Orientador)

Esta tese é dedicada aos meus pais (Valmor e Angela).
Obrigado por seus genes, pela educação,
Pelos valores morais que formam um Homem
E pelo incentivo e confiança depositados em mim.
Também dedico esta tese aos meus irmãos Fernando e Caroline,
Sempre compreensivos e amigos nos momentos mais sombrios.

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

AGRADECIMENTOS

Após uma longa jornada de aproximadamente 11 anos, desde o início da graduação até o final do doutorado, torna-se difícil agradecer a todas as pessoas que contribuíram para minha formação acadêmica, filosófica e pessoal. Os bons exemplos e influências foram incontáveis, e sou muito grato de tê-los encontrado em meu caminho.

Fazendo uma analogia com uma das minhas grandes paixões, a síntese orgânica, em uma transformação do tipo dominó, uma primeira etapa química fundamental contribui para o início de diversas outras transformações em série, ao final fornecendo um produto esperado. Neste momento, diversos amigos especiais forneceram a energia para o início destas transformações em série em minha vida, e que com esta tese de doutorado fecham um ciclo ao qual batalhei arduamente para alcançar, não somente fazendo o necessário, mas sempre buscando a excelência. Nada mais justo do que valorizar pelo trabalho e esforço o apoio destes amigos, que marcaram profundamente minha essência.

Agradeço a minha família, Valmor, Angela, Caroline, Fernando, André e Alécia pelo apoio, carinho, compreensão, amizade e resiliência, tornando tudo possível, e fornecendo o farol de direção mesmo nas mais fortes tempestades.

Sou muito grato por ter encontrado como orientadores os Profs. Drs. Paulo H. Schneider e Aloir A. Merlo. Durante o mestrado e doutorado, seus ensinamentos acadêmicos e pessoais foram muito importantes para minha formação, exemplificando diariamente com suas atitudes como alcançar o sucesso na ciência. Suas compreensões e amizades ficarão sempre marcadas em minha memória. “O ferro é forjado com fogo...”.

Agradeço aos Profs. Drs. Fabiano Severo Rodembusch pelo auxílio científico e amizade no desenvolvimento desta tese.

Agradeço ao Prof. Marco Antonio Ceschi, pelo reconhecimento e incentivo durante o mestrado e doutorado.

Agradeço ao Prof. Dr. Tales Leandro Costa Martins, por ter me apresentado a Química Orgânica e pelo apoio e amizade durante minha jornada acadêmica, plantando a semente que está sendo colhida com a finalização desta tese.

Além disso, agradeço aos Profs. Drs. Juliana da Silva, Arno Bayer e Edson Roberto Oaigen, pelos grandes ensinamentos sobre pesquisa, e modelos de pessoas íntegras e perseverantes, que contribuíram para meu amadurecimento profissional.

Agradeço aos Profs. Drs. Ludger Wessjohann, Carsten Tschierske e Marko Prehm da Universidade Martin Luther, em Halle Saale, pelo gentil acolhimento e disponibilidade para o desenvolvimento científico desta tese na Alemanha.

Nunca será suficiente o agradecimento aos colegas do LASOMI – Laboratório de Síntese de Materiais Inteligentes (K 202), sempre amigos e prestativos quando se fez necessário. Vocês me ensinaram que mesmo em momentos difíceis, a alegria pode tornar tudo mais belo!

Um agradecimento especial vai para os colegas Cátia Radatz, Ricardo Schwab e Raoní Rambo, pela grande amizade e companheirismo, por muitas risadas, alegria e cervejas!

Agradeço muito ao amigo Tiago Lima da Silva. Nos momentos mais difíceis, seus conselhos foram fundamentais para tornar meu espírito mais forte. Aos momentos filosóficos regados a cerveja, onde a vaca sempre mugia! Ahhh jovem!!

Durante o período na Alemanha, tive a sorte de conhecer ótimos amigos, que tornaram meu tempo longe de casa mais muito mais alegre! *Bleib Ruhig!* Cecília, Ricardo, Alfredo, Rocio, Martin, Luis Maldonado, Devender, Uta e Ramona! “*We always meet twice!*”.

Agradeço aos grandes e velhos amigos Cássio, Daniel e Michel, sempre companheiros ontem, hoje e sempre.

Agradeço ao colega Fabiano Santos, pelo auxílio na pesquisa fotofísica desta tese.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Gonçalves pelo desenvolvimento dos cálculos teóricos para esta pesquisa

Agradeço a UFRGS pelo acolhimento e estrutura científica e pessoal fornecida.

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

E por fim, agradeço aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, FAPERGS e INCT-Catálise.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	X
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE ESQUEMAS	XVI
LISTA DE TABELAS	XVIII
RESUMO	XIX
ABSTRACT	XXI
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Aspectos Fundamentais sobre a Química dos Compostos de Organoselênio	5
2.2 Cristais Líquidos: Materiais Moles Auto-Organizáveis	11
2.3 Fotoluminescência	20
2.3 Materiais Moleculares Funcionais Derivados de Organoselênio	24
2.4 Acoplamentos Cruzados via Ativações C-H Catalisadas por Paládio	28
3 OBJETIVOS	38
3.1 Objetivos Específicos	39
3.1.1 Síntese e caracterização térmica e fotofísica dos calcogenoésteres 1a-l	39
3.1.2 Síntese e caracterização estrutural, térmica e fotofísica dos calcogenofenos (Y = S, Se, Te) 2,5-dissubstituídos (2a-h) e 2,3,5-trissubstituídos (3a-d e 4a-g)	39
3.1.3 Investigações sobre a metodologia de arilação direta regioseletiva do selenofeno catalisada por paládio	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 Síntese e Caracterização dos Calcogenoésteres 1a-l	42
4.2 Comportamento Térmico dos Calcogenoésteres 1a-l	55
4.3 Comportamento fotofísico dos calcogenoésteres 1a-l	65
4.4 Síntese e caracterização estrutural, térmica e fotofísica dos calcogenofenos (Y = S, Se, Te) 2,5-dissubstituídos (2a-h) e 2,3,5-trissubstituídos (3a-d e 4a-g)	77
4.5 Investigações sobre a metodologia de arilação direta regioseletiva do selenofeno catalisada por paládio	89
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	100

6 PARTE EXPERIMENTAL	104
6.1 Materiais e Métodos	105
6.2 Síntese e caracterização dos compostos	108
7 ANEXOS	170

LISTA DE ABREVIATURAS

Abs. – Absorção.

b – sinal largo.

Ch – Mesofase Colestérica.

CHN – Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N) (Análise Elementar).

CI – Conversão Interna.

CIS – Cruzamento Intersistemas.

CL – Cristal Líquido.

CMD - Metalção-Desprotonação Concertada.

d – Dubleto.

DavePhos – 2-Dicicloexilfosfino-2'-(*N,N*-dimetilamino)bifenila.

DBU – 1,8-Diazobiciclo[5.4.0]undeca-7-eno.

DCC – *N,N'*-Dicicloexilcarbodiimida.

dd – Duplo Dubleto.

DDQ – 2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona.

DFT – Density functional theory (Teoria da Densidade Funcional).

DMAP – 4-(Dimetilamino)-piridina.

DPTS – 4-(Dimethylamino) piridínio *p*-tolueno sulfonato.

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura.

dt – Duplo Tripleto.

EI – Impacto de Elétrons.

Em. – Emissão.

ESI – MS – Ionização por Eletro-Spray acoplada a Espectrometria de Massas.

f – Força do Oscilador.

CG – Cromatografia Gasosa.

HPLC – High-Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).

HRMS – High Resolution Mass Spectrometry (Espectrometria de Massas de Alta Resolução).

I – Líquido Isotrópico.

ICT – Intramolecular Charge Transfer (Transferência de Carga Intramolecular).

IV – Espectroscopia na região do Infravermelho.

J – Constante de Acoplamento.

KDA - Disopropilamido de Potássio.

LCD – Liquid Crystal Displays (Mostradores Informativos de Cristais Líquidos).

LDA – Disopropilamido de Lítio.

m – Multiplete.

MMI – Materiais Moleculares Inteligentes.

MOLP – Microscopia Óptica de Luz Polarizada.

MS – Espectrometria de Massas de Baixa Resolução.

OFET – Organic Field-Effect Transistor (Transistor Orgânico por Efeito de Campo).

OLED – Organic Light-Emitting Diode (Diodo Orgânico Emissores de Luz).

P(*o*-tol)₃ – Tri(*o*-tolil)fosfina.

P(*t*-Bu)₂Me – Di-*tert*-butilmetilfosfina.

PCy₃ – Triciclohexilfosfina.

q – Quarteto.

qt – Quintuplete.

RMN – Ressonância Magnética Nuclear.

s – Singleto.

S₀ – Estado Eletrônico Fundamental.

S₁ – Primeiro Estado Eletrônico Excitado.

S_EAr – Substituição Eletrofílica Aromática.

SmA – Mesofase Esmética A.

SmB – Mesofase Esmética B.

SmC – Mesofase Esmética C.

SmF – Mesofase Esmética F.

SmI – Mesofase Esmética I.

SmX – Mesofase Esmética X.

t – Tripleto.

TD-DFT – Time-Dependent Density Functional Theory (Teoria da Densidade Funcional Dependente do Tempo).

TGA – Análise Termogravimétrica.

TMEDA – *N,N,N',N'*-Tetrametiletilenodiamina.

UV – Radiação ultravioleta.

ν_{\max} – Número de Onda Máximo.

XPhos – 2-Dicicloexilfosfino-2',4',6'-triisopropilbifenila.

Δf – Função da Polaridade do Solvente.

ΔE – Diferença de energia entre HOMO-LUMO mensurado experimentalmente em solução.

α – Polarizabilidade.

δ – Deslocamento Químico.

ϵ – Absortividade Molar;

ϕ_{fl} – Rendimento Quântico de Fluorescência.

λ – Comprimento de Onda.

μ – Momento de Dipolo.

μ_e – Momento de Dipolo no Estado Eletrônico Excitado.

μ_g – Momento de Dipolo no Estado Fundamental.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de macrociclos contendo o átomo de selênio, usados na química de coordenação.....	10
Figura 2: Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido cristalino (a), estado líquido-cristalino (b) e estado líquido isotrópico (c).....	12
Figura 3: Exemplo de um cristal líquido calamítico.	13
Figura 4: Organização molecular de cristais líquidos termotrópicos calamíticos em diferentes mesofases.	14
Figura 5: Exemplo de organização da mesofase nemática.....	14
Figura 6: Representação esquemática da organização nas mesofases esmétricas A e C.	15
Figura 7: Representação esquemática da mesofase esmétrica B, esmétrica F e esmétrica I.	16
Figura 8: Estrutura de uma molécula com núcleo curvado dentro de uma camada e a definição da quiralidade em uma mesofase esmétrica inclinada composta por moléculas com núcleo curvado.	17
Figura 9: Exemplos de moléculas líquido-cristalinas com arquitetura do núcleo mesogênico curvado	18
Figura 10: Comportamento mesomórfico de cristais líquidos heterocíclicos quirais derivados de calcogenofenos.	19
Figura 11: Exemplo de uma molécula de cristal líquido discótico e representações ilustrativas, onde d e $p \gg h$	19
Figura 12: Diagrama de Perrin-Jablonski	21
Figura 13: Estrutura do cristal líquido fluorescente derivado do antraceno	23
Figura 14: Estrutura dos cristais líquidos fotoluminescentes derivados anéis 2,5-oxadiazóis com formato bastão de <i>hockey</i>	23
Figura 15: Cristais líquidos discóticos com luminescência controlada por estímulos externos térmicos ou mecânicos	24
Figura 16: Cristais líquidos derivados de selenoésteres sintetizados por Heppke e colaboradores	25
Figura 17: Calcogenoésteres fluorescentes líquido-cristalinos exibindo polimorfismo	25
Figura 18: Estrutura dos oligocalcogenofenos fundidos apresentando alta mobilidade de carga	26
Figura 19: Cristais Líquidos calamíticos semicondutores: (a) hexalquiltiotrifenilenos e (b) ditienil benzeno	27

Figura 20: Estrutura molecular do polímero condutor poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT)	27
Figura 21: Substituição do heteroátomo em calcogenofenos semicondutores orgânicos.	28
Figura 22: Regiosseletividade observada nas arilações diretas intramoleculares de Echavarren e Fagnou	33
Figura 23: Mecanismos avaliados teoricamente por Echavarren e Maseras para a arilação direta intramolecular, e energias dos estados de transição para abstração do hidrogênio	34
Figura 24: Estrutura geral dos calcogenoésteres investigados (1a-l).....	39
Figura 25: Estrutura geral dos calcogenofenos (2a-h , 3a-d e 4a-g)	39
Figura 26: Espectro de RMN ¹ H do intermediário 14d (CDCl ₃ , 300 MHz).....	44
Figura 27: Espectro de RMN ¹ H do alcinol 12d (CDCl ₃ , 300 MHz)	45
Figura 28: Espectro de RMN ¹³ C do intermediário 12d (CDCl ₃ , 75,5 MHz).....	46
Figura 29: Espectro de RMN ¹ H do alcino terminal 11d (CDCl ₃ , 300 MHz)	47
Figura 30: Espectro de RMN ¹ H do intermediário éster metílico 9d (CDCl ₃ , 300 MHz).	48
Figura 31: Espectro de RMN ¹³ C do intermediário éster metílico 9d (CDCl ₃ , 300 MHz).	48
Figura 32: Espectro de RMN ¹ H representativo do selenoéster 1k (CDCl ₃ , 300 MHz).	51
Figura 33: Espectro de RMN ¹³ C representativo do selenoéster 1k (CDCl ₃ , 75,5 MHz).	52
Figura 34: Espectros de infravermelho representativos na região dos estiramentos do grupo carbonila e da ligação tripla de alcinos dos compostos 1c , 1f e 1i ; Em pastilhas de KBr.	54
Figura 35: Curvas de DSC dos calcogenoésteres líquido-cristalinos 1a , 1d e 1h a 10°C min ⁻¹ , no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento; Cr – Cristal; N – Mesofase Nemática; I – Líquido Isotrópico	57
Figura 36: Exemplos de conexões tioéteres entre o núcleo rígido e as cadeias alifáticas aplicados na estrutura de cristais líquidos calamíticos; Cr – Cristal; SmA – mesofase esmética A; SmB – mesofase esmética B; N – mesofase nemática; I – líquido Isotrópico.	58
Figura 37: (a) Textura <i>thread-like</i> da mesofase nemática do éster 1c , resfriamento (10x), 133,4 °C; (b) Textura homeotrópica da mesofase esmética A do éster 1c , resfriamento (10x), 118,2 °C; (c) Textura mosaico da mesofase esmética B do éster 1c , resfriamento (10x), 79,0°C	60
Figura 38: Curvas de DSC dos calcogenoésteres líquido-cristalinos, 10°C min ⁻¹ no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento: (a) 1b ; (b) 1e ; (c) 1i ; Cr – Cristal; N – Mesofase Nemática; SmC – Mesofase Esmética C; SmI – Mesofase Esmética I; SmX – Mesofase Esmética X; I – Líquido Isotrópico.	61
Figura 39: (a) Textura mosaico da mesofase esmética I do tioéster 1e , resfriamento (10x), 96,5°C; (b) Textura do tipo <i>schlieren</i> na mesofase esmética I do selenoéster 1i , resfriamento (10x), 105°C; (c) Textura <i>thread-like</i> da mesofase nemática do éster 1b , resfriamento (10x),	

176,7°C; (d) Textura <i>schlieren</i> granulada da mesofase esmética C do éster 1b , resfriamento (10x), 149,5°C.	63
Figura 40: Textura mosaico paramórfica da mesofase esmética I no selenoéster 1i , resfriamento (10x), 82°C.	63
Figura 41: (a) Textura mosaico da mesofase esmética I no selenoéster 1i , resfriamento (10x), 100,5°C; (b) Textura mosaico da mesofase esmética X no selenoéster 1i , resfriamento (10x), 58°C.	64
Figura 42: Espectros de absorção normalizados dos calcogenoésteres 1a , 1c , 1d , 1f , 1h e 1l em (a) 1,4-dioxano; (b) diclorometano; (c) etanol.	67
Figura 43: Espectros de emissão de fluorescência normalizados dos calcogenoésteres 1a , 1c , 1d , 1f , 1h e 1l em (a) 1,4-dioxano; (b) diclorometano; (c) etanol.	68
Figura 44: Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximos das bandas de (a) absorção dos ésteres 1a e 1c , (ν_{\max}) em diferentes misturas de solventes (R^2 : 1a = 0,50; 1c = 0,24); (b) emissão de fluorescência dos ésteres 1a e 1c , (ν_{\max}) em diferentes misturas de solventes (R^2 : 1a = 0,92; 1c = 0,98).	70
Figura 45: Geometrias moleculares de menor energia dos calcogenoésteres 1c , 1f e 1l no estado fundamental (inferior) e estado excitado (superior).	72
Figura 46: Orbitais HOMO (inferior) e LUMO (superior) dos calcogenoésteres 1c , 1f e 1l	73
Figura 47: Mapas de potencial eletrostático dos calcogenoésteres 1c , 1f e 1l no estado fundamental S_0 (inferior) e no primeiro estado excitado S_1 (superior). Regiões com potencial negativo (maior densidade de elétrons) são apresentadas em vermelho, e regiões com potencial positivo (menor densidade de elétrons) são demonstradas em azul.	75
Figura 48: Espectro de RMN ^1H do intermediário (Z)-selenoenino 17e (CDCl_3 , 400 MHz).	80
Figura 49: Controle régio e estereoquímico da reação de adição de nucleófilos em ligações $\text{C}\equiv\text{C}$	82
Figura 50: Espectro de RMN ^1H do selenofeno 2,3,5-trissubstituído 4e (CDCl_3 , 400 MHz).	83
Figura 51: Distinção entre os processos de ciclização eletrofílica, ciclização eletrofílica promovida por nucleófilo e ciclização nucleofílica promovida por eletrófilo.	85
Figura 52: Resumo dos principais fatores estereoeletrônicos envolvidos nas reações de ciclização nucleofílica promovidas por eletrófilos. (a) Interações HOMO-LUMO entre o Nucleófilo-complexo I^+ /acetileno; (b) Diagrama de orbitais moleculares apresentando a mudança da simetria do LUMO no acetileno após a coordenação com o I^+	86
Figura 53: Espectro de RMN ^1H do selenofeno 7a (CDCl_3 , 400 MHz).	91

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Exemplos da estabilização de (a) carbocátions e (b) carbânions na posição α -selênio.....	6
Esquema 2: Preparação de compostos β -selênio carbonílicos via carbocátions estabilizados pelo selênio.....	6
Esquema 3: (a) Obtenção de disselenetos a partir de reagentes de Grignard. (b) Obtenção de disselenetos a partir de disseleneto de sódio e haletos de alquila	7
Esquema 4: Síntese de dicalcogenetos de diarila empregando catálise com CuO nanoparticulado.	8
Esquema 5: Aplicações sintéticas de espécies nucleofílicas e eletrofílicas de selênio geradas a partir de selênio elementar.	8
Esquema 6: Síntese total da trilobacina envolvendo a química dos compostos de organoselênio.	9
Esquema 7: Síntese de 3-iodoselenofenos, substituídos nas posições 2 e 5 do anel heterocíclico, a partir dos selenoeninos de estereoquímica Z.	10
Esquema 8: (a) Acoplamentos cruzados convencionais empregando a funcionalização prévia dos reagentes; (b) Arilações diretas catalisadas por paládio.	29
Esquema 9: Mecanismos propostos para os processos de metalação C-H envolvendo metais de transição.....	30
Esquema 10: (a) Acetólise do difenil mercúrio (II) ($\text{Hg}(\text{Ph})_2$); (b) Metalação de arenos pelo trifluoroacetato de mercúrio (II) ($\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$).	31
Esquema 11: Mecanismo de ciclometalação da posição 2 na <i>N,N</i> -dimetilbenzilamina com $\text{Pd}(\text{OAc})_2$	32
Esquema 12: Seletividade experimental na arilação direta intramolecular de Echavarren e Maseras.....	34
Esquema 13: Ciclo catalítico proposto para a arilação direta de perfluoroarenos	35
Esquema 14: Efeito do ácido pivalico como aditivo nas arilações diretas catalisadas por paládio.	36
Esquema 15: Síntese formal de derivados do tiofeno através de acoplamentos cruzados e arilações diretas catalisadas por paládio.....	37
Esquema 16: Metodologia de arilação direta do selenofeno catalisada por paládio.....	40
Esquema 17: Análise retrossintética para síntese dos calcogenoésteres 1a-l	43
Esquema 18: Síntese dos alquilaril éteres 14a-d	44
Esquema 19: Síntese dos alcinóis 12a-d	45

Esquema 20: Síntese dos ésteres metílicos 9a-d	46
Esquema 21: Síntese dos ácidos carboxílicos 8a-d	49
Esquema 22: Síntese dos calcogenoésteres finais 1a-l	49
Esquema 22: Análise retrossintética da síntese dos calcogenofenos 2,5-dissubstituídos e 2,3,5-trissubstituídos através da ciclização nucleofílica promovida por eletrófilo dos (<i>Z</i>)-calcogenoeninos.....	78
Esquema 23: Homoacoplamento dos alcinos terminais 11a-e para a produção dos 1,3-butadiinos-1,4-dissubstituídos (18a-e).....	79
Esquema 24: Síntese dos (<i>Z</i>)-selenoeninos 17a-c , 17e e 17g	80
Esquema 25: Síntese dos selenofenos 2,3,5-trissubstituídos 4a-c , 4e e 4g	83
Esquema 26: Mecanismo geral da ciclização nucleofílica promovida por eletrófilo de (<i>Z</i>)-selenoeninos.....	84
Esquema 27: Síntese de teluretos vinílicos empregando o sistema $\text{Te}^0/\text{KOH}/\text{DMSO}$ (a); desproporcionamento oxidativo-redutivo para preparação de espécies Y^{2-}	87
Esquema 28: Proposta para síntese de calcogenofenos 2,5-dissubstituídos a partir de 1,3-butadiinos-1,4-dissubstituídos utilizando o sistema $\text{Y}^0/\text{KOH}/\text{DMSO}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).....	88
Esquema 29: Síntese dos 2,5-diarilselenofenos simétricos (a) e não-simétricos (b).....	96
Esquema 30: Estudo competitivo e distribuição de produtos na arilação direta de 2-arilselenofenos.....	97
Esquema 31: Proposta de ciclo catalítico para a arilação direta do selenofeno (5).....	98
Esquema 32: Síntese dos calcogenofenos 2,5-dissubstituídos através da nova metodologia de arilação direta de calcogenofenos catalisada por paládio.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de luminescência e seus modos de excitação	20
Tabela 2: Dados espectrais representativos dos calcogenoésteres Y = O, S, Se e Te.	52
Tabela 3: Temperaturas (°C) e valores de entalpia ($\Delta H = \text{kcal.mol}^{-1}$) de transição de fase para os calcogenoésteres líquido-cristalinos 1a-1	56
Tabela 4: Dados de UV-Vis e emissão de fluorescência dos calcogenoésteres 1a, 1c, 1d, 1f, 1h e 1l	68
Tabela 5: Comprimentos de onda (λ) e forças de osciladores (f) calculados para os estados eletrônicos S_0 e S_1 dos calcogenoésteres 1a, 1d, 1h, 1c, 1f e 1l em diversos solventes.	74
Tabela 6: Momentos de dipolo teóricos (Debye) para os calcogenoésteres 1a, 1d, 1h, 1c, 1f e 1l nos estados S_0 e S_1	76
Tabela 7: Otimização das condições reacionais para a nova metodologia para produção de calcogenofenos 2,5-dissubstituídos.	89
Tabela 8: Avaliação das condições reacionais para a arilação direta do selenofeno (5) catalisada por paládio, condições de Fagnou	90
Tabela 9: Avaliação das condições reacionais para a arilação direta do selenofeno (5) catalisada por paládio, condições de Fagnou	92
Tabela 10: Avaliação das condições reacionais para a arilação direta do selenofeno (5) catalisada por paládio.	93
Tabela 11: Escopo da arilação direta do selenofeno (5).....	94

RESUMO

Esta tese descreve o desenho, síntese e caracterização de uma nova classe de derivados de selenoésteres e selenofenos líquido-cristalinos com estrutura molecular na forma de bastão (calamíticos) e bastão curvado, respectivamente. Buscamos explorar os efeitos do átomo de calcogênio na estabilidade das mesofases líquido cristalinas, como também no comportamento fotofísico destes materiais. Além disso, procurou-se desenvolver novas metodologias para a preparação de selenofenos, tendo em vista o aprimoramento da abordagem sintética.

Neste sentido, os calcogenoésteres **1a-1** foram sintetizados de maneira simples e eficiente. Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e difração de raio-X demonstram que os calcogenoésteres líquido-cristalinos possuem boa estabilidade térmica (entre 345-407°C), e amplas faixas de temperatura para o comportamento mesomórfico (ΔT entre 35,2-143,1°C). Observou-se que polarizabilidade do átomo calcogênio é um importante fator com relação a estabilidade das mesofases. Pode-se concluir que a modificação do oxigênio pelo enxofre em calcogenoésteres líquido-cristalinos pode proporcionar a redução da temperatura de fusão e o aumento da temperatura de clareamento. O incremento nas temperaturas de clareamento em tioésteres com características mesomórficas é significativo. Além disso, em calcogenoésteres de cadeia longa em ambas as extremidades moleculares, mesofases esmétricas enantiotrópicas de maior ordenamento são estabilizadas com o aumento da polarizabilidade do calcogênio.

O comportamento fotofísico representativo de seis calcogenoésteres (**1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l**) foi investigado em solução, usando espectroscopia de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência no estado estacionário. Os calcogenoésteres investigados apresentaram máximos de absorção em torno de 332 nm e emissão de fluorescência na região do UV-violeta-azul. Os valores obtidos para os deslocamentos de Stokes e a relação entre os máximos de fluorescências pela função da polaridade do solvente (Δf), através de uma correlação de Lippert-Mataga, indicam que um processo de transferência de carga no estado excitado ocorre para os ésteres **1a** e **1c**. Cálculos teóricos foram desenvolvidos de forma a avaliar a geometria e distribuição de carga destas moléculas nos estados eletrônicos fundamentais e excitados. A teoria da densidade funcional dependente do tempo (TD-DFT) foi aplicada usando o funcional CAM-B3LYP no nível 6-31+G(d) para otimizações

geométricas e $6-311++(2d,p)$ para pontos singulares (nas estruturas moleculares na absorção e na emissão), de forma a investigar a geometria e distribuição de carga nos estados fundamentais e excitados, como também avaliar o efeito do átomo calcogênio na fotofísica de calcogenoésteres. Efeitos de solvente foram incluídos, considerando os Modelos do Contínuo Polarizável. Os efeitos solvatocrômicos observados na emissão experimental indicam que estas moléculas são mais polares no estado excitado, o que foi confirmado por cálculos teóricos. As absorções, bem como os máximos de emissão de fluorescência determinadas computacionalmente estão de acordo com os resultados experimentais, onde o átomo de calcogênio exerce um papel fundamental nas propriedades fotofísicas de calcogenoésteres.

Adicionalmente, apresentamos a síntese de novos calcogenofenos 2,5-dissubstituídos (**2a-g**) e 2,3,5-trissubstituídos (**3a-d** e **4a-g**) através da ciclização nucleofílica promovida por eletrófilo dos (*Z*)-calcogenoeninos (**21a-g**). A rota sintética apresenta bons rendimentos e processos de purificação simples.

No curso desta pesquisa, também demonstramos inovações com relação às abordagens sintéticas para a preparação de calcogenofenos funcionalizados. Desta forma, foi desenvolvido um método que se mostrou muito eficiente para a formação regioseletiva de 2-aryl e 2,5-diarilselenofenos através de uma arilação direta catalisada por paládio. Este protocolo foi apropriado para haletos de arila contendo diversos grupos funcionais. Os 2-arylselenofenos podem seguir um acoplamento posterior regioseletivo para formar 2,5-diarilselenofenos simétricos e não-simétricos em bons rendimentos. Estudos competitivos, bem como o papel do aditivo ácido estão de acordo com um mecanismo de Metalção-Desprotonação Concertada (CMD). Além disso, é apresentado o desenvolvimento preliminar de um novo processo para obtenção de calcogenofenos 2,5-dissubstituídos a partir de 1,3-butadienos-1,4-dissubstituídos, utilizando o sistema $Y^0/KOH/DMSO$.

ABSTRACT

This work describes the design, synthesis and characterization of a new class of chalcogenoesters and chalcogenophenes with stick (calamitic) and bent molecular shape, respectively. We aim evaluate the effect of the chalcogen atom in the molecular packing and mesophase structure. We also described the photophysical behavior. Besides, this research shows new synthetic methodologies for preparation of these materials.

In this sense, a simple and efficient procedure for the synthesis of a new class of chalcogenoesters **1a-I** was reported. Polarized-light optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction showed that all compounds exhibited good thermal stability (between 345-407°C), and wide temperature range for mesomorphic behavior (ΔT between 35,2-143,1°C). It can be seen that chalcogen atom was shown to play a key role in mesophase thermal stability. We observed lower melting temperatures and higher clearing points going from oxygen to selenium in chalcogenoesters structure. The higher clearing temperature in thioesters is expressive. Furthermore, chalcogenoesters with long chains in molecular ends displays enantiotropic smectic mesophases, which are stabilized by increasing of chalcogen polarizability.

The representative photophysical behavior of the chalcogenoesters (**1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1i**) in solution was studied using UV-vis absorption and steady-state fluorescence emission spectroscopies. These chalcogenol esters present absorption maxima located around 332nm and fluorescence emission maxima in the UV-violet-blue region. The obtained values for the Stokes' shift and the relation of the fluorescence maxima versus the solvent polarity function (Δf) from the Lippert-Mataga correlation indicate that charge transfer in the excited state occurs only for esters **1c** and **1f**. Theoretical calculations were also performed in order to study the geometry and charge distribution of these compounds in their ground and excited electronic states, as well as to clarify the role of the chalcogen atom in the photophysics of these compounds. Time dependent density functional theory calculations were performed using the CAM-B3LYP functional with the 6-31+G(d) basis set for geometrical optimizations and 6-311++(2d,p) basis set for single points (absorbing and emitting structures). Solvent effects were included by the integral equation formalism of polarizable continuum model. The larger solvatochromic effect observed in the experimental emission spectra indicates that these dyes are more polar in the excited state, which was confirmed by the theoretical

calculations. The computationally predicted absorption and fluorescence emission maxima are in good agreement with the experimental results, where the chalcogen atom was shown to play a key role in the photophysical properties of the chalcogenol esters.

Additionally, we present the synthesis and characterization of novel 2,5-disubstituted (**2a-g**) and 2,3,5-trisubstituted (**3a-d** e **4a-g**) chalcogenophenes through electrophile-promoted nucleophilic cyclization of (*Z*)-chalcogenoenynes (**21a-g**). This synthetic approach displays good yields and simple purification processes.

In the course of this research, we also have showed innovations about synthetic approach for the synthesis of functionalized chalcogenophenes. Thus, an efficient and convenient method was developed for the regioselective formation of 2-aryl or 2,5-diaryl selenophenes via a palladium-catalyzed direct arylation. This protocol is suitable to a wide range of aryl halides containing different functional groups. The 2-arylated substrates can undergo an additional regioselective direct arylation event furnishing symmetrical or unsymmetrical 2,5-diaryl selenophenes in good yield. Competition experiments and the role of the acid additive are in agreement with a concerted metalation deprotonation (CMD) pathway. Moreover, we preliminary described a new method for the synthesis of 2,5-diaryl selenophenes employing the $Y^0/KOH/DMSO$ system and 1,4-disubstituted-1,3-butadiynes.

ARTIGOS PUBLICADOS REFERENTES À TESE DE DOUTORADO

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.* **2010**, *20*, 715.

Rampon, D. S.; Rodembusch, F. S.; Lourega, R.; Gonçalves, P. F. B.; Merlo, A. A.; Schneider, P. H. An Evaluation of the Chalcogen Atom Effect on the Mesomorphic and Electronic Properties in a New Homologous Series of Chalcogeno Esters. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2100.

Rampon, D. S.; Santos, F. S.; Descalzo, R. R.; Toldo, J. M.; Gonçalves, P. F. B.; Schneider, P. H.; Rodembusch, F. S. Ground and excited state properties of chalcogenol esters: a combined theoretical and experimental study. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, (Aprovado em agosto de 2013).

ARTIGOS SUBMETIDOS REFERENTES À TESE DE DOUTORADO

Rampon, D. S.; Wessjohann, L. A.; Schneider, P. H. Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Selenophene. *J. Org. Chem.* **2013**, (submetido).

ARTIGOS PUBLICADOS NÃO REFERENTES À TESE DE DOUTORADO

Rampon, D. S.; Giovenardi, R.; Silva, T. L.; Rambo, R. S.; Merlo, A. A.; Schneider, P. H. Chalcogenoacetylenes Obtained by Indium (III) Catalysis: Dual Catalytic Activation of Diorgano Dichalcogenides and C_{sp}-H Bonds. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7066.

Frizon, T. E.; Rampon, D. S.; Gallardo, H.; Merlo, A. A.; Schneider, P. H.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. Selenides and diselenides containing oxadiazoles: a new class of functionalized materials. *Liq. Cryst.* **2012**, *6*, 769.

Monçalves, M.; Rampon, D. S.; Schneider, P. H.; Rodembusch, F. S.; Silveira, C. C. Divinyl Sulfides/Sulfones-based D- π -A- π -D dyes as Efficient non-aromatic bridges for π -conjugated compounds. *Dyes Pigments.* **2013**, (Aprovado em setembro de 2013).

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS REFERENTES À TESE DE DOUTORADO

Rampon, D. S.; Rodembusch, F. S.; Stefani, V.; Rambo, R. S.; Merlo, A. A.; Schneider, P. H. Estudo Fotofísico de Novos Materiais Líquido-Cristalinos Fluorescentes Derivados de Selenoésteres. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2009**, Fortaleza, Ceará.

Rampon, D. S.; Merlo, A. A.; Gonçalves, P. F. B.; Schneider, P. H.; Rodembusch, F. S. Estudo do Comportamento Térmico e Eletrônico de Novos Calcogenoésteres Líquido-Cristalinos. III Esete - Encontro sobre Selênio e Telúrio, **2010**, Florianópolis, Santa Catarina.

Rampon, D. S.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A. Estudo da influência do átomo de calcogênio no comportamento mesomórfico de novos calcogenol ésteres líquido cristalinos. 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2010**, Águas de Lindóia, São Paulo.

Rampon, D. S.; Merlo, A. A.; Schneider, P. H. Synthesis of New Liquid-Crystalline Selenophenes via Electrophilic Cyclization of (Z)-Selenoenynes. 14th Brazilian Meeting on Organic Synthesis - BMOS, **2011**, Brasília, Distrito Federal.

Santos, F. S.; Rampon, D. S.; Descalzo, R. R.; Toldo, J. M.; Gonçalves, P. F. B.; Schneider, P. H.; Rodembusch, F. S. Uma visão experimental e teórica na fotofísica de calcogenoésteres. IV Esete - Encontro sobre Selênio e Telúrio, **2012**, Torres, Rio Grande do Sul

Rampon, D. S.; Schneider, P. H. Síntese de Calcogenofenos 2,5-substituídos via Heterociclicização de 1,3-diinos empregando o sistema S, Se, Te/KOH. IV Esete - Encontro sobre Selênio e Telúrio, **2012**, Torres, Rio Grande do Sul.

Rampon, D. S.; Schneider, P. H. Arilação Direta de Selenofenos catalisada por Paládio. IV Esete - Encontro sobre Selênio e Telúrio, **2012**, Torres, Rio Grande do Sul.

Toldo, J. M.; Descalzo, R. R.; Gonçalves, P. F. B.; Rampon, D. S.; Santos, F. S.; Schneider, P. H.; Rodembusch, F. S. Ground and excited state theoretical study of chalcogenol esters. XII Encontro da SBPMat, **2013**, Campos do Jordão, São Paulo.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS NÃO REFERENTES AO TRABALHO DE DOUTORADO

Rampon, D. S.; Rambo, R. S.; Schneider, P. H.; Silva, T. L.; Giovenardi, R. Obtenção de Calcogenoacetilenos a partir de Dicalcogenetos de Diorganoila e Acetilenos Terminais Catalisada por Sais de In (III). III Esete - Encontro sobre Selênio e Telúrio, **2010**, Florianópolis, Santa Catarina.

Silva, T. L.; Rampon, D.S.; Schneider, P. H.; Rambo, R. S. Síntese de aril selenetos via acoplamento entre ácidos arilborônicos e disselenetos de arila catalisados por haletos de Índio (III). 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2010**, Águas de Lindóia, São Paulo.

Giovenardi, R.; Rampon, D. S.; Silva, D. O.; Silva, T. L.; Rambo, R. S.; Dupont, J.; Schneider, P. H. New Supported Ionic Liquid as Catalyst for Arylation of Diorgano Diselenides with Arylboronic Acids. 14th Brazilian Meeting on Organic Synthesis - BMOS, **2011**, Brasília, Distrito Federal.

Silva, T. L.; Rampon, D. S.; Rambo, R. S.; Schneider, P. H.; Giovenardi, R.; Miolo, L.; Russowsky, D. Síntese Multicomponente de aminas propargílicas utilizando InCl_3 suportado em sílica-gel. 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2011**, Florianópolis, Santa Catarina.

Silva, T. L.; Rambo, R. S.; Rampon, D. S.; Radatz, C. S.; Schwab, R. S.; Schneider, P. H. Síntese de Seleno-Acetenos a partir de Disselenetos de Arila e Acetenos Terminais Catalisada por sais de Bismuto (III). IV Esete - Encontro sobre Selênio e Telúrio, **2012**, Torres, Rio Grande do Sul.

Radatz, C. S.; Rampon, D. S.; Alves, D.; Schwab, R. S.; Schneider, P. H. Síntese de Benzoselenazóis 2-substituídos via Ciclização entre Aldeídos e 2,2 -Disseleneto de Dianilina. 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2012**, Águas de Lindóia, São Paulo.

Russowsky, D.; Vieira, E. F. ; Phann, N.; Schneider, P. H.; Silva, T. L.; Rambo, R. S.; Rampon, D. S.; Benvenuti, E. V. In/SiO_2 xerogel composite as efficient heterogeneous Lewis acid catalyst in organic reactions. 14th Tetrahedron Symposium, **2013**, Viena, Áustria.

Silva, T. L.; Rambo, R. S.; Rampon, D. S.; Schneider, P. H.; Russowsky, D.; Benvenuti, E. V. In/SiO_2 xerogel applied as recyclable catalyst for multicomponent organic synthesis. XVII International Sol-Gel Conference, **2013**, Madrid, Espanha.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais orgânicos moleculares funcionais é uma das áreas de grande interesse da ciência atual. O estudo de moléculas auto-organizáveis formando estruturas em escala nanométrica, com funcionalidades e propriedades físicas desejadas é um campo de intensa pesquisa, que fornece o ponto de partida para a arquitetura e síntese de novas moléculas com características diferenciadas, bem como base para agregação de múltiplas propriedades em um único material. A demanda crescente da indústria eletrônica por inovações torna este campo de investigação importante do ponto de vista estratégico, assim surgindo a necessidade do desenvolvimento de pesquisas que busquem o avanço deste conhecimento químico, visando aplicação nos setores de desenvolvimento tecnológico.

Neste contexto, *soft materials* (materiais moles) tornaram-se substâncias funcionais importantes devido a sua natureza dinâmica. Apesar de materiais moles não possuírem alta durabilidade como *hard materials* (materiais duros) (metais ou cerâmicas), eles podem responder bem a estímulos externos, e ao ambiente ao qual são submetidos.¹ A introdução de ordem nestes compostos induz a novas funções dinâmicas para estas moléculas. Com inspiração em fenômenos de automontagem e auto-organização da natureza, como observado em membranas celulares, fibras bio-poliméricas, vírus, etc, a ciência tem nos levado na direção de arquiteturas moleculares com base em estruturas orgânicas que sejam capazes de responder reversivelmente a estímulos externos (químicos, eletro e fotoquímicos e físicos) através de interações não covalentes, tais como ligações de hidrogênio, estaqueamento π - π , forças de van der Waals e interações eletrostáticas.

Neste contexto, cristais líquidos (CL) são considerados materiais *soft* formados por moléculas auto-organizáveis, normalmente empregados em tecnologia de mostradores planos (Mostradores Informativos de Cristais Líquidos, LCDs) de calculadoras, relógios, celulares, laptops, televisores, painéis de carros e aviões etc.² A interessante característica de auto-organização dos cristais líquidos possui um grande potencial para aplicação em diversas áreas da ciência,³ e a agregação de novas propriedades a estes materiais, através da inovação estrutural molecular, leva a compostos para utilização no transporte de elétrons, íons, em sensores, materiais foto ou eletro ativos, como também em substâncias bioativas.⁴ Com isso, a síntese e aplicação de cristais líquidos funcionais, também conhecidos como materiais moleculares inteligentes (MMI),⁵ é de grande importância para o desenvolvimento de diversas áreas da ciência.

Recentemente, a química dos compostos organoselênio vem sendo estimulada por suas amplas aplicações na síntese orgânica moderna.⁶ Ademais, muitos esforços são realizados na

preparação de moléculas contendo o átomo de selênio, devido a sua habilidade de mimetizar produtos naturais com importantes propriedades biológicas, como antioxidante, antiviral, antimicrobiana e antitumoral.⁷ Do ponto de vista do desenvolvimento de novos materiais orgânicos funcionais, a presença do átomo de selênio fornece distintas propriedades eletrônicas, se comparados aos análogos com oxigênio ou enxofre.⁸ Desta forma, isto proporciona a base científica para união das características de auto-organização dos cristais líquidos com o átomo de selênio, tendo em vista o desenvolvimento de materiais moleculares funcionais derivados de organosselênio com propriedades amplificadas ou diferenciadas para aplicação tecnológica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

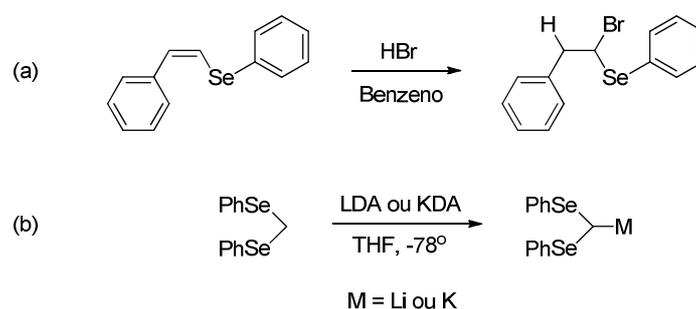
2.1 Aspectos Fundamentais sobre a Química dos Compostos de Organosselênio

O selênio faz parte do grupo de elementos conhecido como calcogênios. Juntamente com o oxigênio, enxofre, telúrio e polônio, estão situados no grupo 16 da tabela periódica. O selênio possui número atômico 34 e configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$. 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 o mais abundante ^{80}Se (49,6%).⁹ Sob condições normais de temperatura e pressão, em seu estado elementar, apresenta-se como um sólido de cor cinza escura. Dentre os demais elementos, o selênio situa-se em 66º lugar em abundância na crosta terrestre, cerca de 0,05 ppm, com contribuição comparável a Ag e Hg, que possuem abundância terrestre em torno de 0,08 ppm.⁹

O elemento selênio foi descoberto pelos químicos suíços J. J. Berzelius e J. G. Gahn em 1817,^{9,10} e desde então são conhecidos diversos derivados orgânicos deste calcogênio. Compostos organocalcogênios, dentre eles os de organoselênio, começaram a despertar grande interesse na química orgânica desde a descoberta de sua grande aplicação em síntese.¹¹ Como conseqüência, a química dos compostos orgânicos de selênio vem apresentando grandes avanços nas últimas décadas. Além das aplicações sintéticas, arquiteturas orgânicas contendo selênio possuem interessantes atributos do ponto de vista biológico. As propriedades medicinais e biológicas destes compostos são cada vez mais investigadas, sobretudo pelas suas características antioxidantes, antivirais, antimicrobianas e antitumorais.¹² A síntese de peptídeos contendo o aminoácido selenocisteína rapidamente despertou interesse científico após a descoberta da participação fundamental do selênio no sítio ativo da enzima *Glutathione peroxidase*,¹³ bem como de várias proteínas contendo este aminoácido.

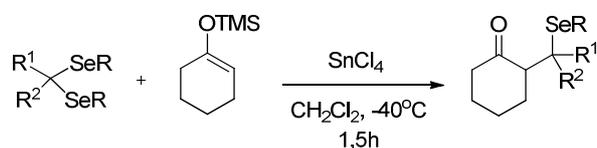
As diversas estruturas moleculares de organosselênio são similares aos análogos com enxofre, entretanto, suas propriedades são diferenciadas. Os distintos comprimentos de ligação, energia de ligação, bem como níveis de energia dos orbitais de valência do selênio, levam a diferentes comportamentos de reatividade e características eletrônicas para estas moléculas, se comparados aos homólogos organocalcogênios. Desta forma, também se torna de grande importância compreender a papel do átomo de selênio em fenômenos conhecidos, como por exemplo, em cristais líquidos, foto e eletroluminescência, ou semicondução, visando o aprimoramento destas classes de materiais.

O átomo de selênio, uma vez incorporado ao substrato orgânico, confere uma série de propriedades específicas, como a de estabilizar carbocátions e carbânions na posição α (esquema 1a e 1b).¹⁴ Em 1983, Comasseto^{14d} observou que ao se tratar o 1-fenilseleno-2-fenileteno com ácido bromídrico em benzeno, o único produto obtido foi o 1-fenilseleno-2-feniletano, sugerindo uma maior aptidão do átomo de selênio em estabilizar intermediários carbocátions em relação ao grupo fenila (esquema 1a). Por outro lado, o tratamento de selenoacetais com bases volumosas e não nucleofílicas (LDA ou KDA) fornecem por desprotonação os α -lítio- α -fenilseleno carbânions (esquema 1b).^{14e}



Esquema 1: Exemplos da estabilização de (a) carbocátions e (b) carbânions na posição α -selênio.

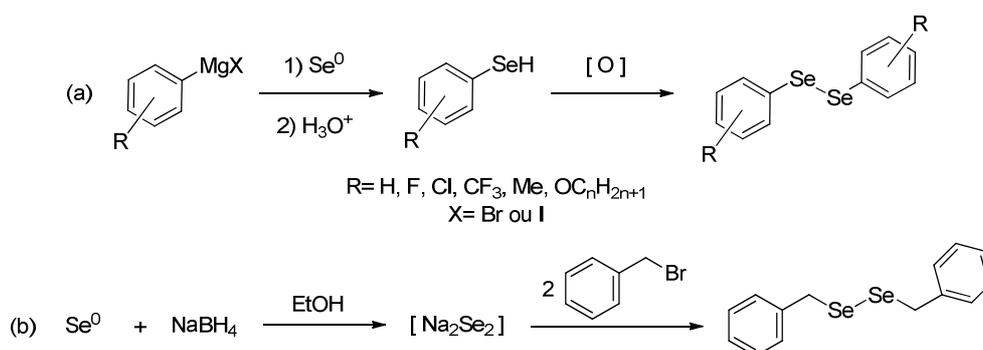
Tais características únicas tornaram os compostos orgânicos de selênio alvos sintéticos importantes, com ampla aplicação em diferentes reações, incluindo formações de ligações carbono-carbono sob condições brandas. Muitos exemplos são descritos na literatura empregando carbocátions estabilizados por selênio para formação de ligações C-C.^{14b,15} Uma interessante aplicação envolve a preparação de compostos β -seleno carbonílicos utilizando a reação entre selenoacetais e éteres enólicos de silício mediada por um ácido de Lewis.¹⁶



Esquema 2: Preparação de compostos β -seleno carbonílicos via carbocátions estabilizados pelo selênio.

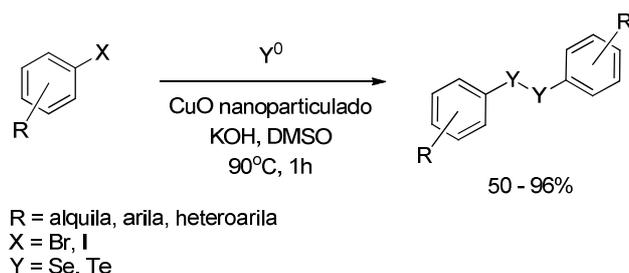
Além disso, as metodologias baseadas em moléculas orgânicas contendo selênio permitem o controle quimio, régio e estereosseletivo,¹⁷ bem como tolerância a diversos grupos funcionais, em certos casos prevenindo o uso da química de grupos protetores em uma estratégia sintética.^{14c,18} Os reagentes de selênio, obtidos a partir do selênio elementar,^{18f}

podem ser manipulados sem dificuldade, de modo a originar espécies nucleofílicas e eletrofílicas advindas de compostos estáveis como os disselenetos orgânicos. As formas mais conhecidas para a obtenção dos disselenetos são a partir de reagentes de Grignard ou de disselenetos alcalinos e agentes alquilantes (esquema 3a e 3b). A reação de compostos de Grignard com selênio elementar (esquema 3a) ocorre facilmente e com ótimos rendimentos, fornecendo, após acidificação, o selenol correspondente.¹⁹ Entretanto, os selenóis são instáveis, sendo oxidados facilmente aos disselenetos sob condições atmosféricas normais. Consequentemente, tornam-se mais estáveis e também de fácil manuseio. Essa oxidação é efetuada usando-se vários reagentes, sendo o O₂ (ar) o mais empregado.^{19,20} Por outro lado, disseleneto de sódio pode ser gerado *in situ*, adicionando-se etanol absoluto a uma mistura de borohidreto de sódio e selênio elementar sob estequiometria reacional definida.²¹ Com a posterior adição de um haleto de alquila, ocorre a formação do disseleneto orgânico (esquema 3b).



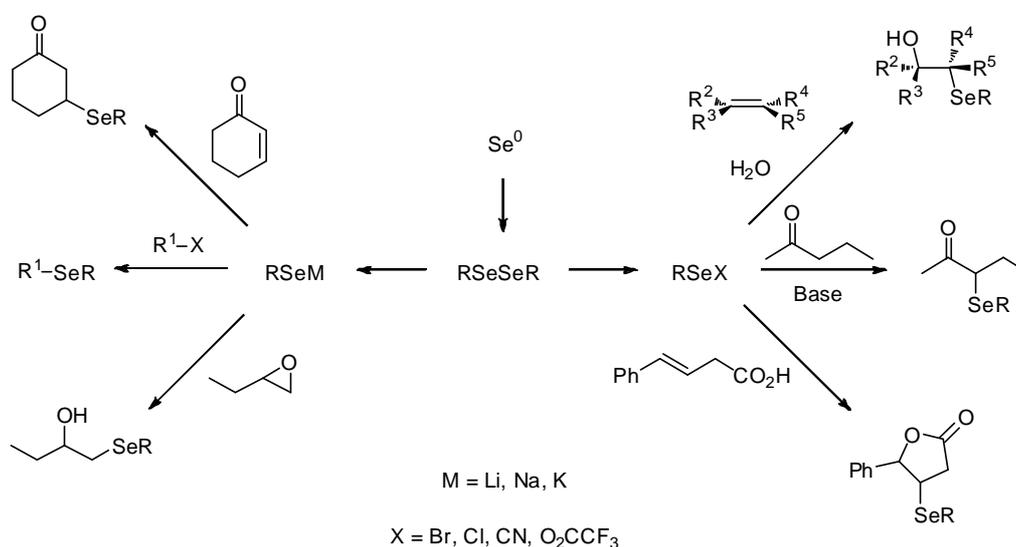
Esquema 3: (a) Obtenção de disselenetos a partir de reagentes de Grignard. (b) Obtenção de disselenetos a partir de disseleneto de sódio e haleto de alquila.^{18f,21}

Por outro lado, Braga e colaboradores recentemente descreveram um novo e simples método para síntese de dicalcogenetos de diarila, usando os haleto de arila e selênio elementar de forma “*one-pot*”, via catálise com óxido de cobre nanoparticulado (CuO) em meio básico.²² Os dicalcogenetos orgânicos foram obtidos em bons rendimentos, empregando curto tempo reacional.



Esquema 4: Síntese de dicalcogenetos de diarila empregando catálise com CuO nanoparticulado.

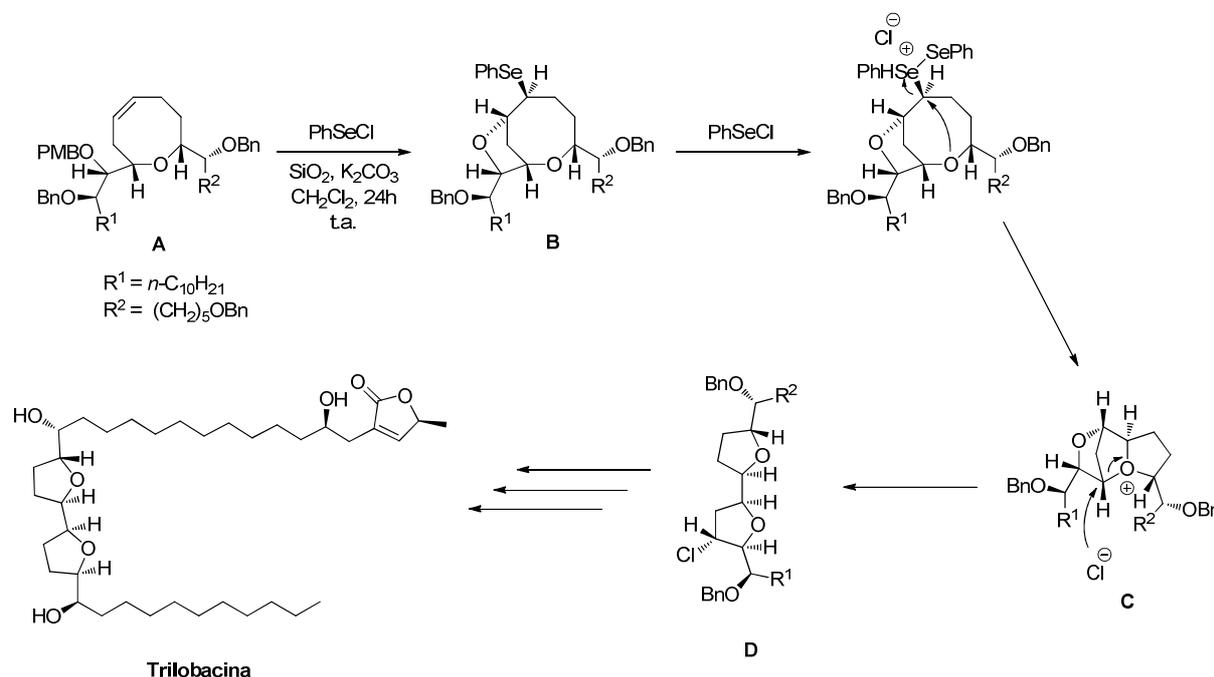
Desta forma, utilizando disselenetos orgânicos, o átomo de selênio pode ser adicionado a um substrato orgânico de forma nucleofílica ou eletrofílica.^{18f,23} Ânions de selênio são ótimos nucleófilos, sendo usualmente preparados *in situ* devido a sua sensibilidade a oxidações frente ao ar e toxicidade. Por serem nucleófilos moles, são amplamente empregados em reações de substituição nucleofílica, abertura de epóxidos, adições de Michael e muitas outras. Por outro lado, compostos de selênio ligados a bons grupos de saída, como por exemplo, -Cl, -Br e -O₂CCF₃, podem servir como eletrófilos extremamente moles e reativos em reações de adição, formando os mais variados substratos (esquema 5).



Esquema 5: Aplicações sintéticas de espécies nucleofílicas e eletrofílicas de selênio geradas a partir de selênio elementar.

O átomo de selênio pode ser facilmente removido de substratos orgânicos,²⁴ adaptando-se as mais variadas utilidades em síntese, o que torna essas espécies úteis na construção de moléculas funcionais complexas, principalmente para a síntese de produtos naturais.²⁵ Um exemplo recente quanto à inserção e remoção de fragmentos orgânicos contendo selênio em uma rota sintética envolve a síntese total da trilobacina, um composto isolado das frutas maduras de mamão na América do Norte, que possui uma impressionante atividade anticancerígena (esquema 6).²⁶ A primeira etapa envolve a ciclização nucleofílica em **A** promovida por um reagente de selênio eletrofílico, formando o seleneto orgânico **B**. Mediante a adição de mais um equivalente de cloreto de fenilselenila, ocorre o ataque nucleofílico intramolecular do oxigênio e remoção do fragmento de organoselênio, formando

cátion oxônio **C**. Por sua vez, o ataque nucleofílico do ânion cloreto de forma irreversível ao cátion oxônio **C**, segue para formar o núcleo fundamental da trilobacina **D**.



Esquema 6: Síntese total da trilobacina envolvendo a química dos compostos de organoselênio.

Dentre os organocalcogênios, os selenoésteres representam um importante papel na síntese orgânica, sendo usados como intermediários chave em diversas transformações.^{17,27,28} Por sua vez, estes compostos podem ser preparados por meio de muitos métodos estabelecidos na literatura,²⁹ como por exemplo através de cloretos de acila,³⁰ aldeídos,³¹ ésteres,³² ácidos carboxílicos,³³ selenoacetilenos,³⁴ ceteno selenoacetais³⁵ e carbonil selenetos.³⁶ Deste modo, a construção do grupo funcional selenoéster pode ser adaptada, e a escolha da metodologia mais apropriada deve levar em conta vários aspectos, como os grupos funcionais presentes em um substrato complexo, a disponibilidade de reagentes, o preço, bem como sua toxicidade e os rendimentos esperados, sempre buscando a metodologia com menores desafios experimentais.

Por outro lado, outros derivados de organoselênio, como selenofenos e selenetos cíclicos, foram recentemente investigados na construção de macrociclos.³⁷ A inclusão destes grupos na estrutura molecular do macrociclo contribui para a mudança do tamanho da cavidade molecular, proporcionando um comportamento interessante na química de coordenação, devido a possibilidade da complexação seletiva com centros metálicos de tamanho adequado (figura 1). Além disso, calcogenofenos (S, Se) são amplamente

investigados quanto as suas propriedades biológicas, podendo apresentar características antioxidantes,³⁸ antinociceptiva,³⁹ anti-inflamatória,⁴⁰ bem como sendo eficazes como agentes de maturação.⁴¹

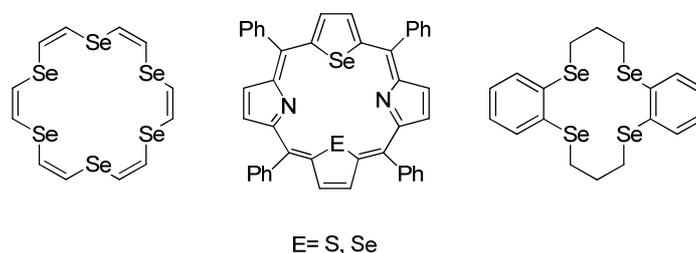
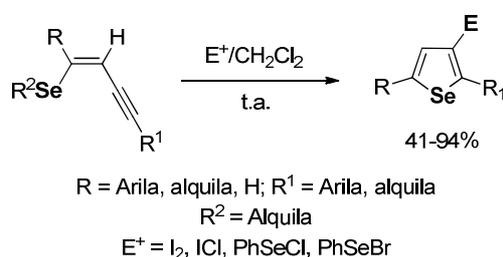


Figura 1: Exemplos de macrociclos contendo o átomo de selênio, usados na química de coordenação.³⁷

A síntese de calcogenofenos (Se, Te), bem como dos derivados substituídos destes heterociclos, possui ampla analogia com a preparação de tiofenos, e diversos métodos são descritos na literatura.⁴² Do ponto de vista retrossintético, os procedimentos para construção de análogos com substituintes complexos ocorrem majoritariamente através de ciclizações nucleofílicas promovidas por eletrófilos, ou acoplamentos cruzados utilizando o heterociclo aromático previamente ativado como haleto, ou como reagente organometálico (B, Mg, Sn and Zn).⁴³

Em 2007, Zeni e colaboradores relataram a eficiente síntese de 3-iodoselenofenos, substituídos nas posições 2 e 5 do anel heterocíclico, a partir dos selenoeninos com estereoquímica *Z*.^{44a} A reação ocorreu em condições brandas, fornecendo os respectivos selenofenos em bons rendimentos com diferentes eletrófilos, tais como I₂, ICl, PhSeBr e PhSeCl (esquema 7). Anteriormente, este método foi aplicado para a preparação de 3-iodotelurofenos em bons rendimentos.⁴⁵



Esquema 7: Síntese de 3-iodoselenofenos, substituídos nas posições 2 e 5 do anel heterocíclico, a partir dos selenoeninos de estereoquímica *Z*.

Desta forma, observamos que as metodologias baseadas na química do organoselênio desenvolveram-se rapidamente ao longo dos últimos anos, tornando-se uma útil ferramenta na síntese orgânica. As diferentes reatividades dos compostos contendo selênio, analogamente as

moléculas orgânicas contendo enxofre levam a novas metodologias sintéticas, proporcionando a inserção seletiva de várias funcionalidades em moléculas complexas, mediante reações brandas.

2.2 Cristais Líquidos: Materiais Moles Auto-Organizáveis

A primeira observação de cristais líquidos foi realizada há mais de um século por Reinitzer e Lehmann⁴⁶ empregando luz polarizada, e desde então foram encontradas muitas aplicações para estes materiais, tais como mostradores informativos líquido-cristalinos emissores de luz, lasers orgânicos polarizados, OLED's (diodos orgânicos emissores de luz) anisotrópicos, células solares, semicondutores orgânicos e sistemas de liberação controlada de fármacos.⁴⁷ Como podemos observar, os cristais líquidos são aplicados em diversas áreas da ciência, e a origem desta ampla utilidade está no intrínseco fenômeno de auto-organização destes materiais, o que os torna uma área multidisciplinar de pesquisa.⁴⁸ Como exemplo, em biologia, hoje em dia percebe-se que componentes das membranas celulares, algumas proteínas, e inclusive fragmentos de DNA e RNA são líquido-cristalinos por natureza, e muitos pesquisadores sugerem que a própria origem da vida reside na capacidade espontânea de organização líquido-cristalina que pode ocorrer em um sistema natural.⁴⁹

Cristais líquidos são materiais moles que apresentam propriedades intermediárias, com relação à simetria e estrutura, entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico.⁵⁰ De fato, é um estado singular, que combina as propriedades de ordem e anisometria óptica de um sólido cristalino com a fluidez e tensão superficial do estado líquido. Em um sólido cristalino as moléculas apresentam organização em uma rede espacial, com alta ordem orientacional e posicional. Em um líquido isotrópico não há ordem de orientação molecular, com isso, as moléculas movem-se espacialmente de forma aleatória.

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

Nos cristais líquidos as moléculas movem-se com tendência a apontar em uma única direção, segundo um vetor de ordem orientacional denominado diretor de fase (n). Por isso, as

moléculas são mais ordenadas do que no estado líquido, porém, menos ordenadas do que nos cristais. As fases com um ordenamento orientacional de longo alcance, e/ou posicional de curto alcance, em uma ou duas dimensões são denominadas **mesofases**. A ordem posicional pode ser reduzida ou completamente perdida dependendo do tipo de mesofase. A figura 2 representa esquematicamente o estado sólido cristalino (a) com completo ordenamento molecular, o estado líquido-cristalino (b) apenas com ordenamento orientacional e o estado líquido isotrópico sem qualquer tipo de ordenamento (c).⁵¹

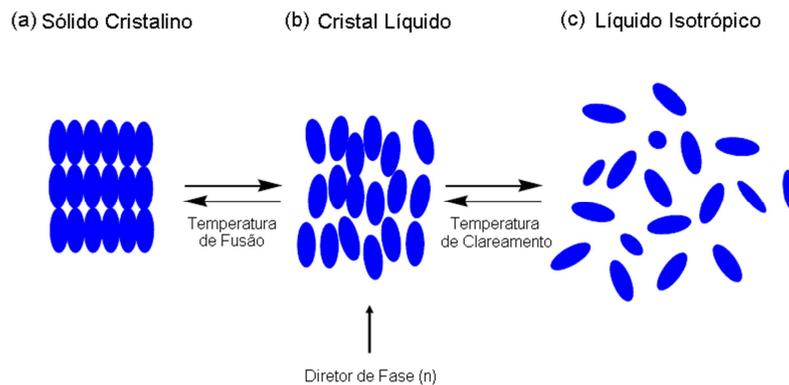


Figura 2: Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido cristalino (a), estado líquido-cristalino (b) e estado líquido isotrópico (c).

A maioria dos cristais líquidos são substâncias orgânicas, onde a mesofase pode ser induzida de duas formas: através da mudança de temperatura ou da concentração do solvente.

Os cristais líquidos obtidos através da mudança da temperatura são chamados de **Termotrópicos**, e os derivados de mudanças na concentração do solvente são chamados de **Liotrópicos**. A seguir serão abordadas mais detalhadamente as propriedades dos cristais líquidos termotrópicos, uma vez que esta pesquisa tem como objetivo a preparação de cristais líquidos induzidos por energia térmica.

Nestes materiais, a unidade geradora do mesomorfismo é a estrutura molecular, com a existência da mesofase sendo induzida termicamente. A partir do aquecimento, o cristal transita para uma mesofase, onde a ordem posicional do sólido é parcialmente ou totalmente perdida, entretanto, mantendo certo grau de ordenamento molecular orientacional. Isto é resultado do aumento da agitação molecular com a temperatura, que tornam gradativamente menores as interações orientacionais e posicionais intermoleculares, até chegar ao líquido isotrópico, onde qualquer tipo de organização molecular é desfeita. As mesofases que podem ser observadas tanto no aquecimento quanto no de resfriamento são chamadas de *enantiotrópicas*. Além disso, existem mesofases que surgem somente durante o resfriamento,

sendo chamadas de *monotrópicas*. Estas são observadas em temperaturas inferiores ao ponto de fusão verificado no aquecimento, devido ao efeito de histerese encontrado neste tipo de material.

Com respeito à forma, os cristais líquidos termotrópicos podem ser classificados em dois grupos principais: *calamíticos* e *discóticos*.^{50,51}

Cristais Líquidos Calamíticos: São sistemas de cristais líquidos que possuem estruturas moleculares lineares na forma cilíndrica, exibindo o eixo do comprimento molecular (c) maior do que a altura (h) e diâmetro (d) (figura 3). Neste tipo de composto, é necessária rigidez molecular para que seja mantida a forma alongada, permitindo interações que favoreçam o alinhamento molecular. Entretanto, certa flexibilidade é necessária, visando manter o ponto de fusão baixo e estabilizar o alinhamento molecular dentro da estrutura da mesofase.

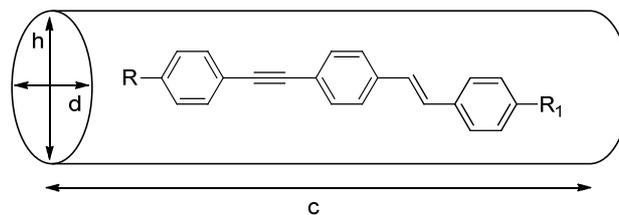


Figura 3: Exemplo de um cristal líquido calamítico.⁵²

Existem inúmeros cristais líquidos com formato de bastão descritos na literatura, cada um apresentando combinações estruturais diferentes, que lhes conferem propriedades físico-químicas diferenciadas, bem como aplicações tecnológicas específicas. Normalmente, estas moléculas são alongadas, contendo vários anéis aromáticos ligados diretamente entre si, ou através de espaçadores como duplas ou triplas ligações. Quando tais materiais possuem uma geometria molecular adequada que permita alta conjugação π ao longo dos anéis aromáticos, estes compostos podem apresentar fluorescência, sendo uma propriedade muito interessante para a aplicação em dispositivos eletroluminescentes como OLED's, ou sondas fluorescentes.⁵³

Os cristais líquidos calamíticos podem ser classificados de acordo com o grau de ordem observado. Assim, duas classificações básicas são propostas: *Nemática* (N) e *Esmética* (S), como observado na figura 4. Existe ainda a mesofase *Colestérica* (Ch), que se ordena de forma helicoidal na fase nemática.

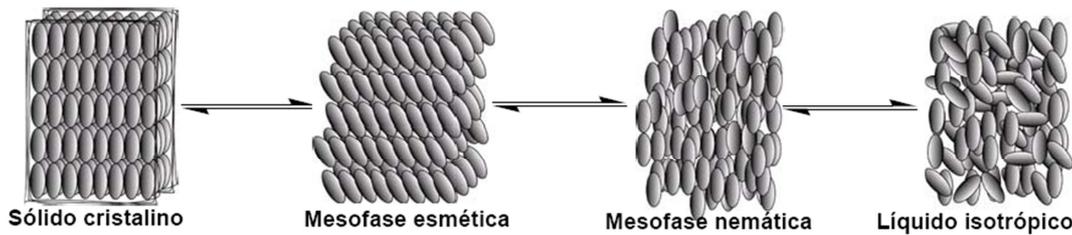


Figura 4: Organização molecular de cristais líquidos termotrópicos calamíticos em diferentes mesofases.

A mesofase nemática caracteriza-se por apresentar moléculas com ordem orientacional de longo alcance, e nenhuma ordem posicional, com as unidades moleculares girando livremente em torno de seu eixo. Como resultado, esta é a mesofase mais próxima do líquido isotrópico com relação ao ordenamento e a temperatura de transição, proporcionando baixa viscosidade e alta fluidez, e desta forma sendo muito usada em mostradores de cristais líquidos (LCDs). As moléculas estão orientadas na disposição unidimensional, com seus longos eixos paralelos entre si em uma direção preferencial, segundo o vetor de ordem orientacional (n) (figura 5).

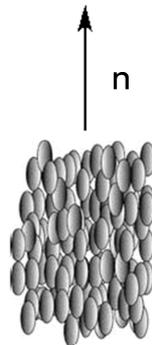


Figura 5: Exemplo de organização da mesofase nemática.

A mesofase esmética está mais próximo do estado sólido cristalino do que do líquido isotrópico, quanto ao ordenamento molecular. Esta fase apresenta ordem orientacional de longo alcance e posicional de curto alcance, demonstrando baixa fluidez, quando comparada com a mesofase nemática. Nesta mesofase, as moléculas estão alinhadas em uma direção, formando camadas que podem deslizar livremente umas sobre as outras, em contraste com o estado sólido cristalino, onde as moléculas não possuem liberdade para movimentação.^{50,51} Um fenômeno interessante ocorre neste tipo de organização molecular. Quando as camadas se auto-organizam, as moléculas podem apresentar uma inclinação com relação ao plano

perpendicular, observando-se a formação de um ângulo entre o eixo perpendicular à camada (eixo normal) e o eixo diretor de fase.

Desta forma, a mesofase esméctica é mais ordenada que a nemática, e considerando que existe apenas uma fase nemática, isto implica que as fases esmécticas podem exibir polimorfismo, com a maior possibilidade de estruturas organizacionais associadas. Estas diferentes fases esmécticas tem sido nomeadas com as letras A, B, C ... K de acordo com a ordem cronológica de sua descoberta. As mais comuns são a esméctica A (SmA) e a esméctica C (SmC) (figura 6).

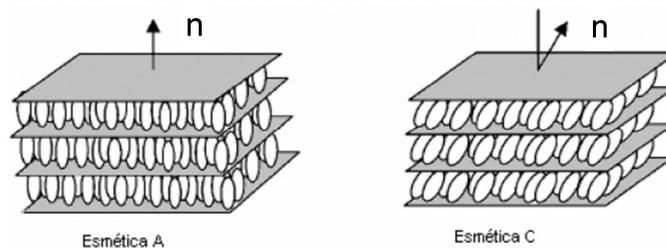


Figura 6: Representação esquemática da organização nas mesofases esmécticas A e C.

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

Podemos observar (figura 7) os exemplos das mesofases hexáticas SmB, SmF e SmI. A fase esméctica B não possui ângulo de inclinação com relação aos planos esmécticos. As mesofases esmécticas I e F são versões análogas a mesofase esméctica B, contudo, possuindo ângulo de inclinação com relação ao eixo normal dos planos lamelares. A diferença entre as duas mesofases reside no sentido do eixo de inclinação das moléculas. Na mesofase esméctica I, o eixo diretor de fase n está inclinado com relação ao vértice da aresta do hexágono, e na esméctica F o eixo diretor está orientado com relação ao centro da face do hexágono, proporcionando um maior ângulo de inclinação para a mesofase esméctica F e conseqüentemente menor espessura lamelar.

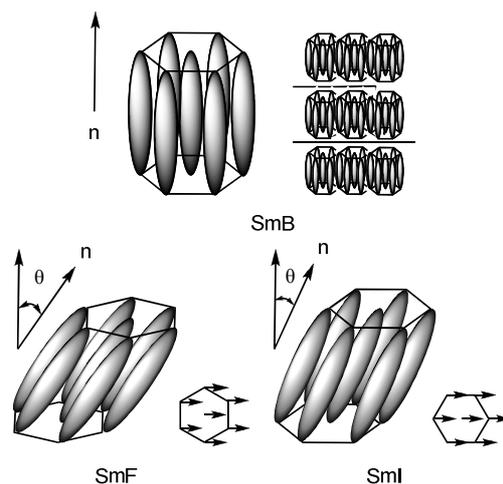


Figura 7: Representação esquemática da mesofase esmética B, esmética F e esmética I.

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

Recentemente, uma nova subclasse de cristais líquidos calamíticos com arquitetura não-convencional vem sendo investigada, na qual a forma anisotrópica é distorcida dos bastões clássicos. Tais materiais formam bastões curvados (*bent*), e despertaram grande interesse científico, pois mesmo não possuindo centros quirais, podem gerar quebra da simetria molecular de forma macroscópica, e exibir mesofases ferroelétricas.⁵⁴ Estas moléculas líquido-cristalinas são normalmente chamadas de *banana*, e representam uma subclasse moderna dos cristais líquidos termotrópicos. Quando as estruturas moleculares com forma de bastão curvado empacotam em uma fase líquido-cristalina, elas buscam preencher o espaço da forma mais efetiva possível. Desta forma, com a ausência de substituintes laterais com alto volume estérico ou repulsões eletrostáticas intensas em suas estruturas, estes compostos orientam-se em camadas, assim como em mesofases esméticas. A tendência para formação de camada, combinada com a curvatura molecular e o empacotamento efetivo, resultam em uma ordem polar na camada esmética, com polarização no sentido da curvatura molecular. Este ordenamento é o resultado direto do alinhamento induzido por interações estéricas dos arcos moleculares nas estruturas mesogênicas, assim gerando a quiralidade macroscópica e propriedades ferroelétricas encontradas nestas mesofases.⁵⁵

Estes compostos podem exibir clássicas mesofases esméticas e nemáticas, como também novas fases com simetria reduzida. Estas novas estruturas organizacionais são designadas pela letra B. Na figura 8, podemos observar os possíveis ordenamentos de uma molécula com núcleo curvado dentro de uma camada esmética. O eixo **Z** está normal a camada esmética, e **b** é o vetor polar dos núcleos curvados, que está perpendicular ao eixo normal **n** da lamela. Além disso, duas estruturas quirais permitidas dentro da camada são definidas pelo eixo diretor **n**, devido a sua inclinação θ de forma positiva (azul) ou negativa (vermelho) com relação ao plano de inclinação molecular. Esta inclinação, combinada com a redução do giro livre molecular devido ao acoplamento dos eixos polares **b**, reduz a simetria da molécula de C_{2v} para C_2 , assim demonstrando a definição de quiralidade em uma mesofase esmética composta por moléculas com núcleo curvado.⁵⁶

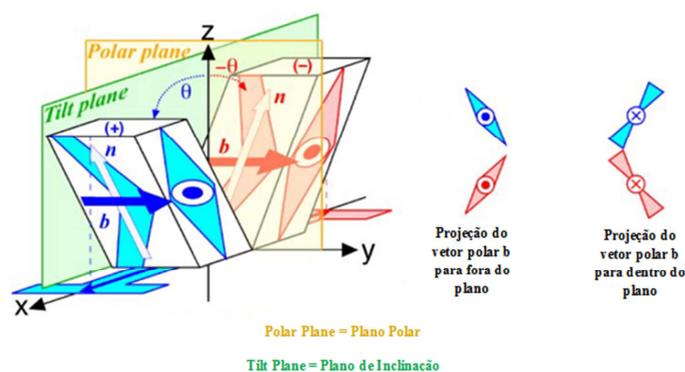


Figura 8: Estrutura de uma molécula com núcleo curvado dentro de uma camada e a definição da quiralidade em uma mesofase esmética inclinada composta por moléculas com núcleo curvado.

Compostos líquidos cristalinos com arquitetura curvada do núcleo molecular já são conhecidos desde as pesquisas de Daniel Vorländer no início do século XX,⁵⁷ contudo, a síntese de tais moléculas era rara, uma vez que as fases líquido-cristalinas surgiam frequentemente em moléculas com estrutura molecular linear em forma de bastão. Porém, após a descoberta de Takezoe e colaboradores de que alguns destes compostos aquirais com núcleo curvado podem formar mesofases ferroelétricas,^{54a,58} propriedades até então inerentes de cristais líquidos contendo centro quiral, a pesquisa foi incentivada nesta área. Na figura 9, podemos observar a estrutura molecular de alguns cristais líquidos com formato banana.

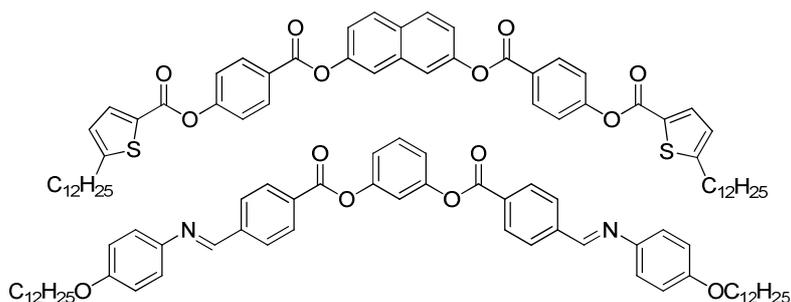


Figura 9: Exemplos de moléculas líquido-cristalinas com arquitetura do núcleo mesogênico curvado.^{57,59}

Normalmente, as moléculas que formam mesofases líquido-cristalinas calamíticas convencionais possuem uma estrutura molecular linear em forma de bastão, como foi observado anteriormente. Além disso, é observado que o comportamento polar é exibido preferencialmente em cristais líquidos com ângulos estreitos do núcleo mesogênico (aproximadamente 120°).⁶⁰ Entretanto, materiais com núcleo rígido curvado também podem exibir fases calamíticas convencionais, desde que a curvatura do núcleo rígido não seja muito estreita, proporcionando o comprimento molecular suficiente para sobrepor a natureza destrutiva da forma molecular curvada.⁶¹ Muitos exemplos são descritos na literatura de compostos heterocíclicos de núcleo curvado, exibindo mesofases calamíticas convencionais.^{50,53,62}

Neste sentido, Seed e colaboradores⁶³ prepararam uma série de ésteres heterocíclicos, a fim de elucidar características estruturais de mesofases antiferroelétricas. Como podemos observar a seguir (figura 10), estes heterocíclis demonstram mesomorfismo similar ao da molécula linear **A**, baseada em uma substituição 1,4 no anel benzênico. Contudo, a estabilidade das fases foi dependente do ângulo de curvatura gerado pelo núcleo heterocíclico. O composto derivado do selenofeno (**B**) exibiu as faixas mais amplas de comportamento mesomórfico da série heterocíclica, devido ao ângulo mais aberto que este núcleo fornece ($\sim 160^\circ$). Relata-se que o selenofeno (**B**) é mais linear do que os análogos tiofeno (**C**) e furano (**D**), desta forma proporcionando maior anisometria geométrica. Por sua vez, o sistema tiofeno (**C**) apresentou uma curvatura da substituição nas posições 2,5 de aproximadamente 155° , o que torna esta molécula mais angular, portanto com menor estabilidade térmica da mesofase. É interessante ressaltar que apesar do menor ângulo do núcleo desta molécula (**C**), ela ainda apresenta anisometria geométrica suficiente para sustentar fases líquido-cristalinas. Com a redução expressiva do ângulo do núcleo mesogênico, seguindo para o análogo furano (**7**) ($\sim 126^\circ$), o comportamento mesomórfico é totalmente inibido.

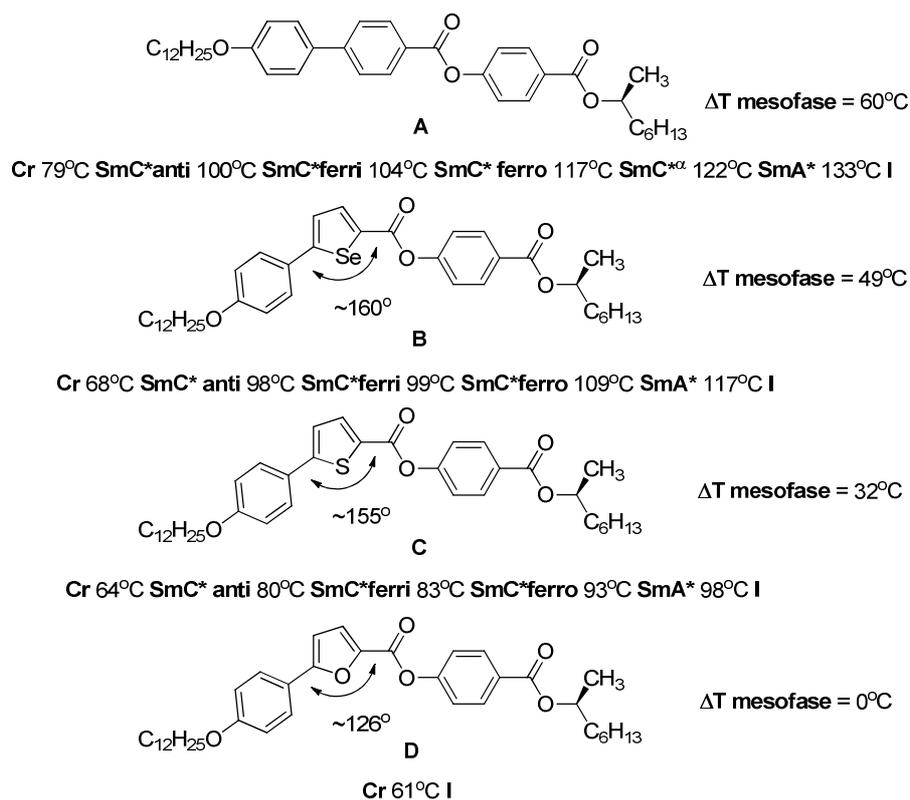


Figura 10: Comportamento mesomórfico de cristais líquidos heterocíclicos quirais derivados de calcogenofenos.

Cristais Líquidos Discóticos: São compostos líquidos-cristalinos baseados em estruturas moleculares na forma de disco, onde o eixo preferencial (h) é muito menor do que os eixos secundários (d e p). Nesse caso, a rigidez no centro molecular é requerida para permitir o alinhamento do ponto de vista macroscópico, o que é muito importante para o comportamento mesomórfico. Por isso, tais moléculas discóticas normalmente são constituídas de um centro aromático policíclico em forma de disco, rodeado por cadeias alifáticas em sua periferia (figura 11).

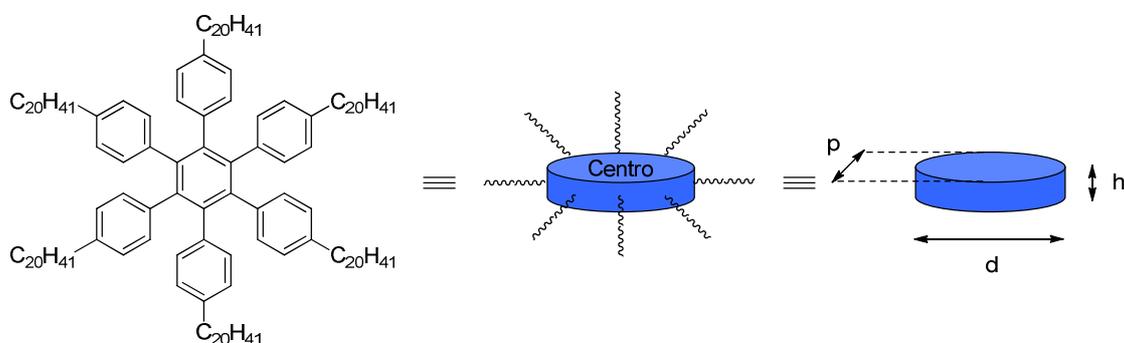


Figura 11: Exemplo de uma molécula de cristal líquido discótico⁶⁴ e representações ilustrativas, onde d e $p \gg h$.

2.3 Fotoluminescência

Luminescência é a propriedade de emissão de luz (fótons) de um material qualquer, a partir de um estado eletrônico excitado.⁶⁵ A palavra luminescência tem origem no latim (*lumen* = luz), sendo primeiramente introduzida pelo físico e historiador Eilhardt Wiedemann em 1888, para descrever todos os fenômenos de luz que não estão condicionados ao aumento da temperatura, ou seja, o oposto da incandescência.⁶⁶

A luminescência de materiais orgânicos é essencialmente gerada a partir das transições eletrônicas entre os orbitais π - π^* .⁶⁷ Os vários tipos de luminescência são classificados segundo a forma de excitação (tabela 1).

Tabela 1: Tipos de luminescência e seus modos de excitação.⁶⁷

Tipo de Luminescência	Modo de Excitação
Fotoluminescência (Fluorescência e Fosforescência)	Absorção luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação (raios-X, partículas α , β , γ)
Cátodoluminescência	Feixe de elétrons
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento
Quimiluminescência	Reação química
Bioluminescência	Processo biológico (organismos vivos)
Triboluminescência	Fricção e forças eletrostáticas
Sonoluminescência	Ultrassom

O modo de excitação na fotoluminescência é a absorção de fótons, que promovem elétrons do estado eletrônico fundamental no orbital ligante para um orbital antiligante, gerando um estado eletrônico excitado. O retorno do elétron para o estado fundamental pode ser acompanhado de emissão de luz, geralmente com comprimento de onda maior do que o da absorção, embora outros processos de dissipação não radiativos estejam competindo com a emissão de luz. A diferença de energia entre comprimento de onda máximo de absorção e o máximo de emissão é chamado de deslocamento de Stokes, em homenagem ao seu primeiro observador, *Sir*. G. G. Stokes, em 1852.⁶⁸

A partir de um estado excitado, um composto pode liberar a energia absorvida para voltar ao estado fundamental de diversas formas. Por exemplo, a molécula pode dissipar a energia absorvida através da vibração de suas ligações, que é precedido pelo processo de conversão interna (retorno ao estado fundamental sem emissão de luz), ou também pode apresentar um cruzamento inter-sistemas, que leva à população de estados tripleto,

responsáveis pelos fenômenos de fosforescência e fluorescência atrasada. Além disso, outros caminhos de relaxação podem ocorrer, como por exemplo, mudanças conformacionais, transferência de carga intermolecular, transferência de elétrons, transformação fotoquímica e formação de excímeros.

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

Um diagrama de Perrin-Jablonski típico é apresentado na figura 12. As linhas mais grossas representam diferentes níveis de energia ou estados eletrônicos de uma molécula. Em cada um destes níveis, o fluoróforo (grupo responsável pela fluorescência) pode existir em diversos estados vibracionais, associados às linhas mais finas. As transições entre os estados energéticos são apresentadas como linhas verticais.

Os estados S_0 , S_1 e S_2 são denominados singletos, com S_0 representando o estado fundamental, ou seja, o orbital ocupado de mais alta energia (HOMO). Estes estados possuem a terminologia singletos, pois o elétron excitado conserva seu spin na promoção até o orbital vazio de menor energia (LUMO), que pode ser representado por S_1 . Desta forma, é mantida a multiplicidade ($M = 2S + 1$) igual a 1 no estado excitado. A transição correspondente a absorção do fóton, também chamada de transição singlete-singlete, ocorre em um intervalo de tempo 10^{-15} s.

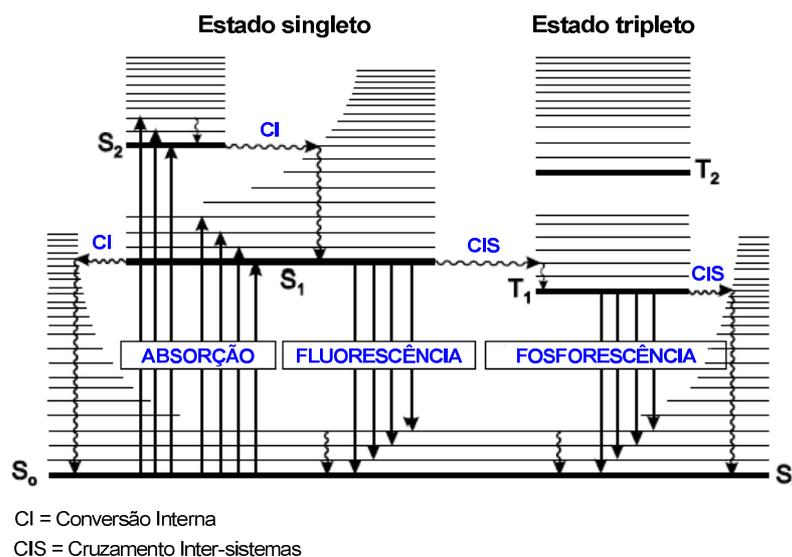


Figura 12: Diagrama de Perrin-Jablonski.

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

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

Materiais funcionais podem ser obtidos através da união entre as características de auto-organização de cristais líquidos e propriedades luminescentes em uma mesma molécula.⁶⁹ Esta combinação leva a mesógenos intrinsecamente luminescentes, que emitem luz no estado sólido ou em solução, e que podem levar a formação de agregados supramoleculares ordenados, com elevada mobilidade de carga, para a aplicação em dispositivos eletroluminescentes. Compostos fluorescentes líquido-cristalinos devem possuir em sua estrutura química intensa conjugação π , através de vários anéis aromáticos ligados diretamente entre si, ou conectados por espaçadores, como duplas ou triplas ligações.

Um dos grandes desafios científicos neste campo é conciliar a eficiência de luminescência com a estabilidade mesomórfica. O aumento da rigidez molecular proporciona o aumento do rendimento quântico, no entanto, moléculas muito rígidas e planares possuem elevado ponto de fusão. Com isso, o material decompõe-se antes de atingir o líquido isotrópico, o que torna difícil sua aplicabilidade. Por outro lado, a necessidade de cadeias alquílicas lineares para reduzir o ponto de fusão e aumentar a estabilidade das mesofases líquido cristalinas, proporciona maiores graus de liberdade para relaxações vibracionais a partir do estado excitado, diminuindo a rigidez do sistema, e conseqüentemente o rendimento quântico. Por exemplo, o cristal líquido fluorescente derivado do antraceno (a) (figura 13) apresenta rendimento quântico de fluorescência (ϕ_f) igual a 0,75 e ponto de fusão a 240°C , decompondo-se dentro da mesofase nemática a 270°C . A troca do grupo R aromático por um

éster alifático (b) reduz o ponto de fusão e clareamento para 147°C e 209°C respectivamente, entretanto, diminui a eficiência de luminescência em torno de 10%.^{53h}

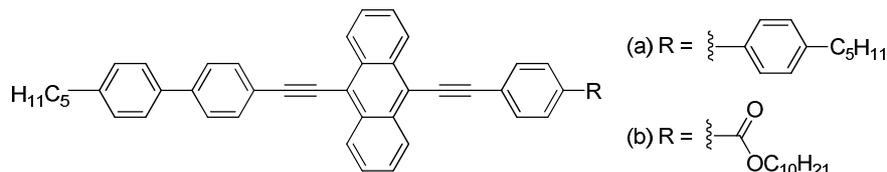


Figura 13: Estrutura do cristal líquido fluorescente derivado do antraceno.^{53h}

Em 2006,^{54b} foi apresentada a síntese de uma série de cristais líquidos fotoluminescentes com formato bastão de *hockey*, incorporando anéis heterociclos oxadiazóis 2,5-dissubstituídos (figura 14). Os compostos apresentaram mesofases características de cristais líquidos calamíticos. Além disso, a fluorescência em solução destas moléculas exibe uma forte emissão em comprimentos de onda na região do azul ($\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 390 - 460 \text{ nm}$), com rendimentos quânticos em torno de 0,50-0,85.

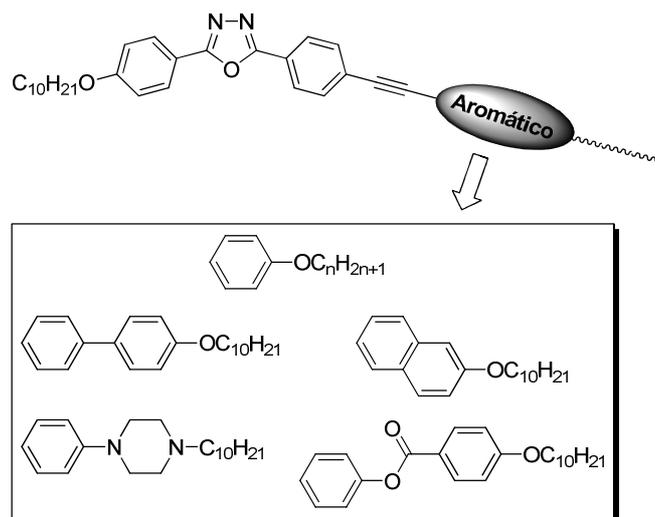


Figura 14: Estrutura dos cristais líquidos fotoluminescentes derivados anéis 2,5-oxadiazóis com formato bastão de *hockey*.^{54b}

Recentemente, tem se destacado estudos sobre materiais luminescentes que podem modificar as propriedades luminescentes em resposta a estímulos externos, devido a possibilidade de aplicação em dispositivos de memória, sensores, materiais de segurança e displays informativos. Buscando induzir a mudança no comportamento fotofísico, o controle da organização molecular torna-se essencial, e desta forma os processos termocrômicos e mecanocrômicos são importantes no controle destas propriedades.⁷⁰ Devido a natureza dinâmica das estruturas líquido cristalinas, estes compostos demonstram-se bons candidatos para a preparação de materias com fotoluminescência controlada por estímulos externos.

Neste sentido, em 2011 Kato e Sagara⁷¹ demonstraram que a luminescência da mistura equimolar dos cristais líquidos discóticos **A** e **B** (figura 15) pode ser modificada entre as cores vermelho, amarelo e verde através das modificações das estruturas das fases líquido-cristalinas que ocorre mediante ao aquecimento ou cisalhamento da mesofase.

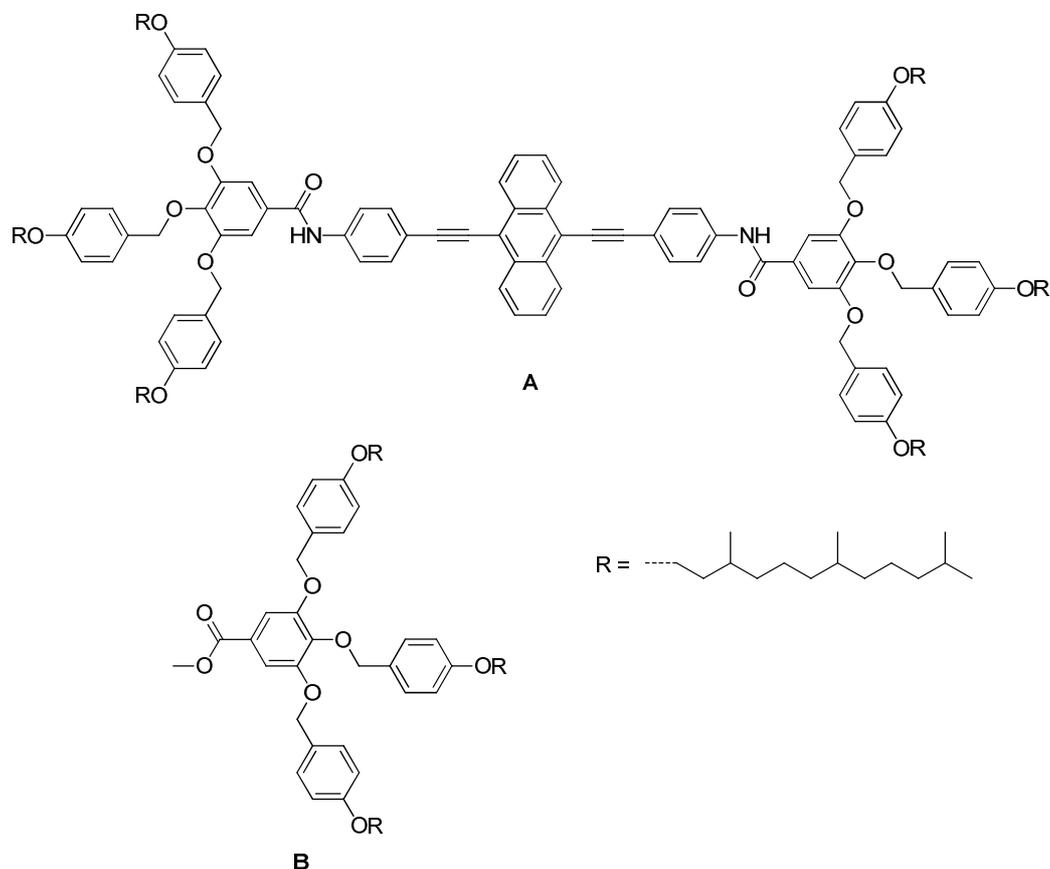


Figura 15: Cristais líquidos discóticos com luminescência controlada por estímulos externos térmicos ou mecânicos.

2.3 Materiais Moleculares Funcionais Derivados de Organoselênio

Do ponto de vista do desenvolvimento de novos materiais orgânicos funcionais, a presença do átomo de selênio fornece diferentes propriedades eletrônicas, se comparados aos análogos com oxigênio ou enxofre.^{8,72} Os distintos comprimentos de ligação, energia de ligação, bem como níveis de energia dos orbitais de valência do selênio, levam a comportamentos de reatividade e características eletrônicas peculiares para estas moléculas, se comparados aos homólogos organocalcogênicos.

Apesar das inúmeras aplicações sintéticas dos selenoésteres, são raros os exemplos em que este grupo funcional foi relatado em materiais líquido-cristalinos, apesar das promissoras propriedades físico-químicas para a aplicação em dispositivos ópticos, tais como mostradores

informativos líquido-cristalinos emissores de luz, lasers orgânicos polarizados, OLED's anisotrópicos, células solares e semicondutores orgânicos. Na figura abaixo (figura 16) é apresentado o estudo pioneiro, desenvolvido na década de 1970 por Heppke e colaboradores,⁷³ onde o grupo funcional selenoéster é avaliado na estrutura de cristais líquidos.

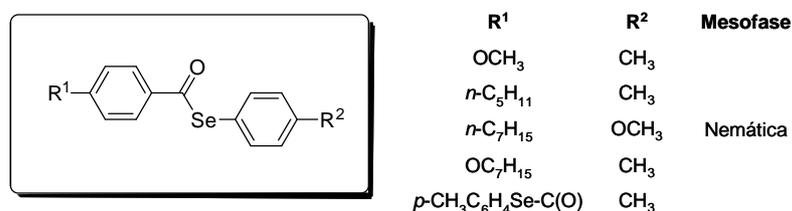


Figura 16: Cristais líquidos derivados de selenoésteres sintetizados por Heppke e colaboradores.⁷³

Deste modo, nosso grupo de pesquisa recentemente demonstrou a síntese, comportamento térmico e fotofísico de uma nova classe de calcogenoésteres calamíticos, que nos permitiu explorar os efeitos dos átomos calcogênios na estabilidade e empacotamento das mesofases (figura 17).⁷⁴ Estes compostos apresentaram mesomorfismo sob uma ampla faixa de temperatura, bem como um interessante polimorfismo. Além disso, os selenoésteres, bem como os análogos ésteres e tioésteres exibiram comportamento fluorescente.

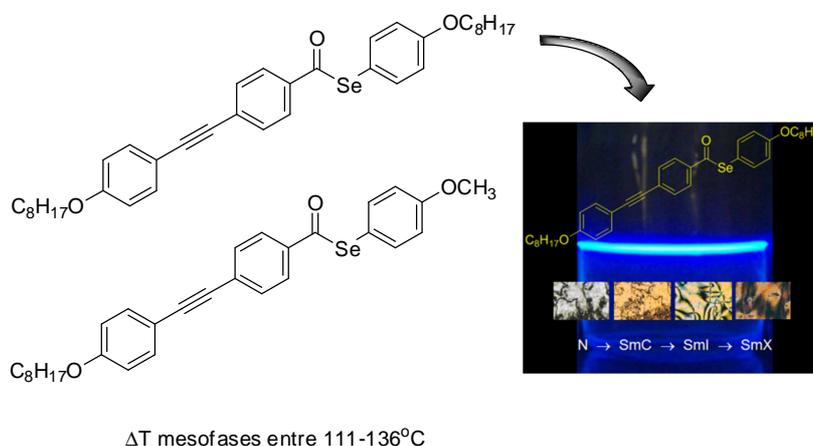


Figura 17: Calcogenoésteres fluorescentes líquido-cristalinos exibindo polimorfismo.

Posteriormente, visando compreender o efeito do átomo de calcogênio no comportamento mesomórfico e eletrônico destas moléculas, nosso grupo sintetizou uma série de calcogenoésteres análogos (ésteres e tioésteres).^{74b} Resultados preliminares mostraram que nestas estruturas, o átomo calcogênio exerce grande influência nas temperaturas de transição térmica, bem como no comportamento fotofísico e eletrônico. No entanto, um estudo mais

extenso é requerido, buscando compreender por completo os efeitos envolvidos frente a estabilidade das mesofases e as propriedades fotofísicas e eletrônicas.

Por outro lado, moléculas π -conjugadas heteroaromáticas constituem uma importante classe de compostos, que apresentam relevantes atividades biológicas e propriedades físicas singulares.⁷⁵ Neste contexto, heterociclos aromáticos contendo enxofre, selênio ou telúrio têm atraído considerável atenção como promissores materiais orgânicos avançados, sendo aplicados como condutores, semicondutores, diodos orgânicos emissores de luz (OLED's), transistores orgânicos por efeito de campo (OFET's), células solares, lasers, corantes, cristais líquidos, e muitos outros.^{76,77,78}

Muitas moléculas são descritas na literatura utilizando a estrutura de calcogenofenos como base para síntese de materiais orgânicos funcionalizados. Por exemplo, observa-se que oligotiofenos e oligoselenofenos fundidos podem apresentar uma elevada mobilidade de carga (μ_h) e expressiva estabilidade ao ar, para aplicação em transistores orgânicos por efeito de campo (OFET's) (figura 18).^{76f,79}

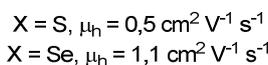
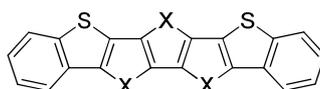


Figura 18: Estrutura dos oligocalcogenofenos fundidos apresentando alta mobilidade de carga.⁷⁹

Adicionalmente, na área de semicondutores, cristais líquidos calamíticos contendo átomos calcogênios, tais como derivados de hexalquiltiofenos e ditienil benzeno (figura 19), também demonstram considerável mobilidade transportadora de carga nas mesofases, estando em torno de $0,01 - 0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁸⁰ Estes resultados demonstram que a natureza de auto-organização dos cristais líquidos associada a um sistema cíclico conjugado, vem se tornando cada vez mais atrativa do ponto de vista tecnológico.

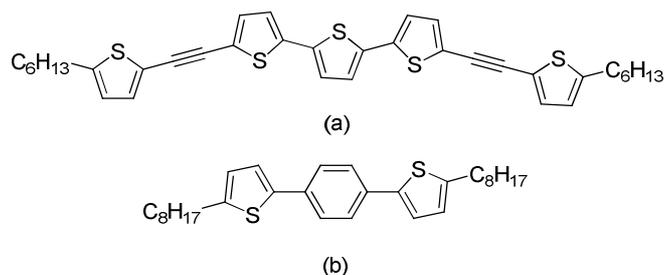


Figura 19: Cristais Líquidos calamáticos semicondutores: (a) hexalquiltiotrifênilenos e (b) ditiênil benzeno.⁸⁰

Policalcogenofenos também se destacam como uma classe representativa de polímeros conjugados para a aplicação como materiais condutores e semicondutores.^{72a, 81} Entre as vantagens que tornam estes compostos interessantes, salientam-se a alta estabilidade oxidativa, baixo *gap* HOMO-LUMO, maior solubilidade e processabilidade, e superiores oportunidades de controle das características condutoras através da presença de substituintes.⁸² Abaixo (figura 20) podemos observar a estrutura molecular do poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT),⁸³ um dos polímeros mais estudados devido a sua grande condutividade, sendo considerado o polímero condutor disponível mais estável.

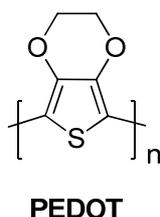


Figura 20: Estrutura molecular do polímero condutor poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT).⁸³

Neste sentido, a substituição do heteroátomo nos núcleos aromáticos destas estruturas exerce papel fundamental na determinação das propriedades eletrônicas, bem como no empacotamento cristalino destas moléculas. O selenofeno, análogo heteroaromático de cinco membros do tiofeno, vem se destacando devido as diferentes características que podem fornecer a estas classes de materiais orgânicos funcionais. Por natureza, o átomo de selênio possui caráter doador de elétrons superior, como também uma maior polarizabilidade, tornando a auto-organização intermolecular nestes compostos mais interativa, se comparado ao tiofeno.^{72b} Como podemos observar na figura 21, a substituição do átomo calcogênio no quatertiofeno e em benzotioacenos são ótimos exemplos, onde é demonstrada a maior mobilidade de carga que pode ser alcançada através da modificação do átomo de enxofre pelo selênio.^{76j, 84} Apesar das interessantes propriedades que o átomo de selênio pode proporcionar

na estrutura de materiais moles, selenofenos foram pouco investigados como núcleos de cristais líquidos, visando a síntese de materiais orgânicos funcionais.

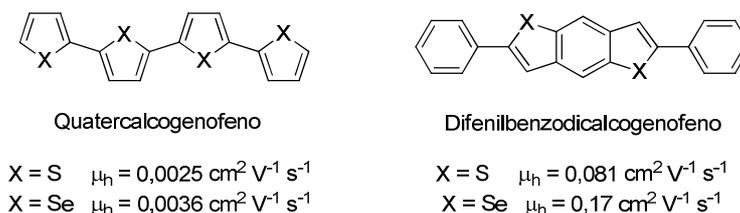


Figura 21: Substituição do heteroátomo em calcogenofenos semicondutores orgânicos.

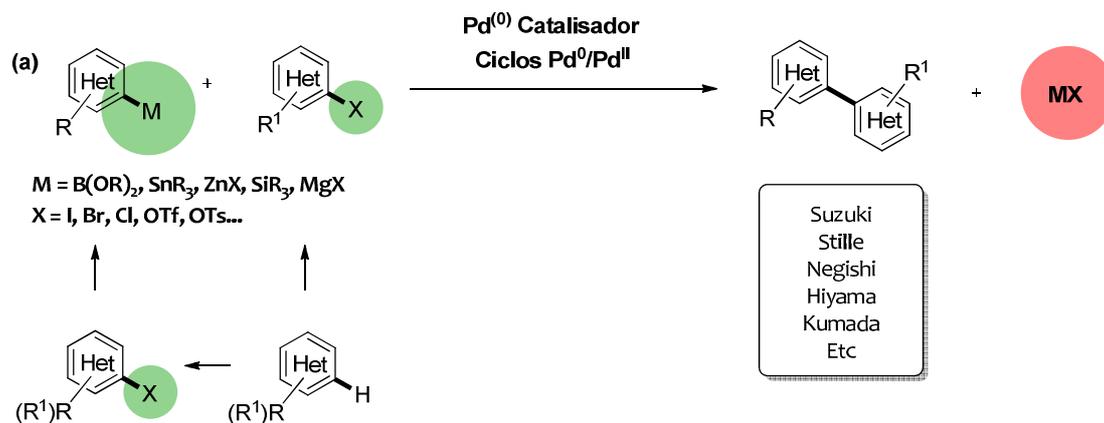
Desta forma, isto proporciona a base científica para união das características de auto-organização dos cristais líquidos com o átomo de selênio, tendo em vista o desenvolvimento de materiais moleculares funcionais derivados de organoselênio com propriedades amplificadas ou diferenciadas para aplicação tecnológica.

2.4 Acoplamentos Cruzados via Ativações C-H Catalisadas por Paládio

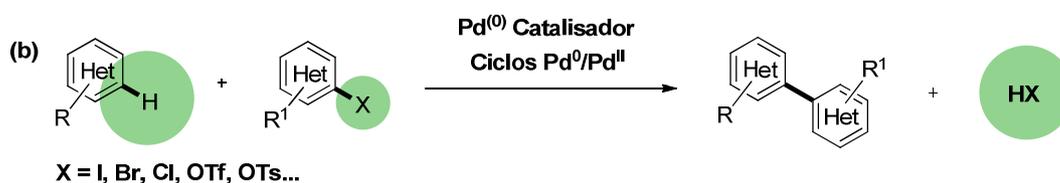
Atualmente, a química orgânica sintética está testemunhando paradigmas com extraordinários níveis de sofisticação, que podem gerar inúmeros avanços científicos e tecnológicos. Em particular, as novas perspectivas com relação a reatividade química recebem destaque, uma vez que fornecem conceitos e abordagens inovadoras frente aos caminhos para construção de moléculas complexas de origem natural ou sintética. Embora o repertório de métodos sintéticos seja amplo e poderoso, o planejamento meticuloso das manobras de síntese continua cativando os químicos como um desafio intelectualmente estimulante, e muitas vezes artisticamente recompensador.

Nos últimos anos tem se destacado a idéia de que ligações C-H também podem ser precursoras viáveis para diversos grupos funcionais, bem como para acoplamentos cruzados (C-C, C-O, C-N, etc) através de reações catalisadas por metais de transição.⁸⁵ Neste contexto, as arilações diretas catalisadas por paládio estão revolucionando a forma de pensar e construir moléculas complexas,⁸⁶ uma vez que tais acoplamentos podem substituir os métodos convencionais como por exemplo Stille,⁸⁷ Suzuki⁸⁸ ou Negishi,⁸⁹ não necessitando de etapas preliminares para a síntese dos reagentes organometálicos ou haletos orgânicos. Desta forma, estas reações envolvem menor número de etapas reacionais, maior economia atômica, e produzem menos resíduos (esquema 8).

Arilações Convencionais Catalisadas por paládio



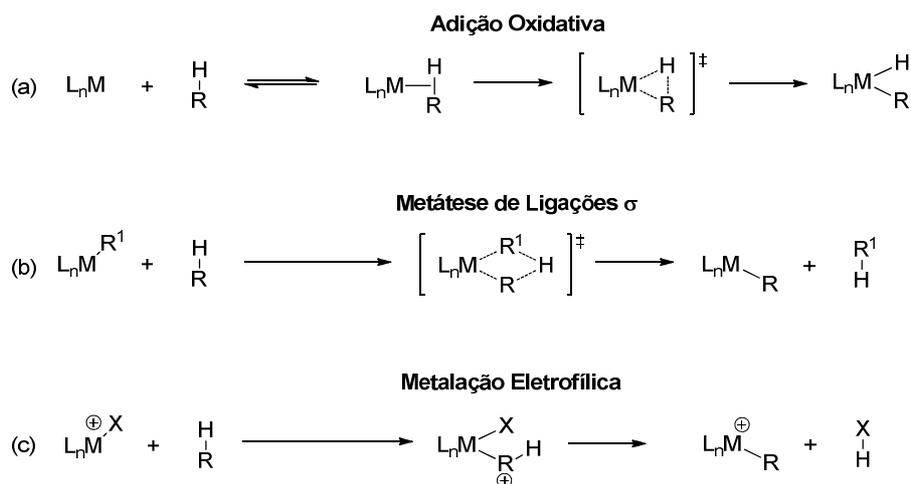
Arilações Diretas Catalisadas por paládio



Esquema 8: (a) Acoplamentos cruzados convencionais empregando a funcionalização prévia dos reagentes; (b) Arilações diretas catalisadas por paládio.

Apesar do desenvolvimento de inúmeras metodologias de ativação C-H em sistemas aromáticos ou alifáticos, os processos envolvendo metais de transição desempenham papel essencial em arilações diretas ou funcionalizações C-H, devido a alta química e regioseletividade das reações, bem como condições brandas, compatíveis com substratos polifuncionalizados.^{90,91} Muitos metais são investigados frente a acoplamentos cruzados C-C via ativação C-H,⁹² no entanto, as vantagens relatadas quanto ao uso do paládio em acoplamentos cruzados convencionais usualmente se manifestam em acoplamentos via ativação C-H, tornando este metal de transição importante com relação ao desenvolvimento de novos sistemas catalíticos.^{89,93}

Convencionalmente, três modos diferentes de metalação da ligação C-H foram propostos, (a) adição oxidativa, (b) metátese de ligações σ e (c) metalação eletrofílica, conforme o esquema 9.



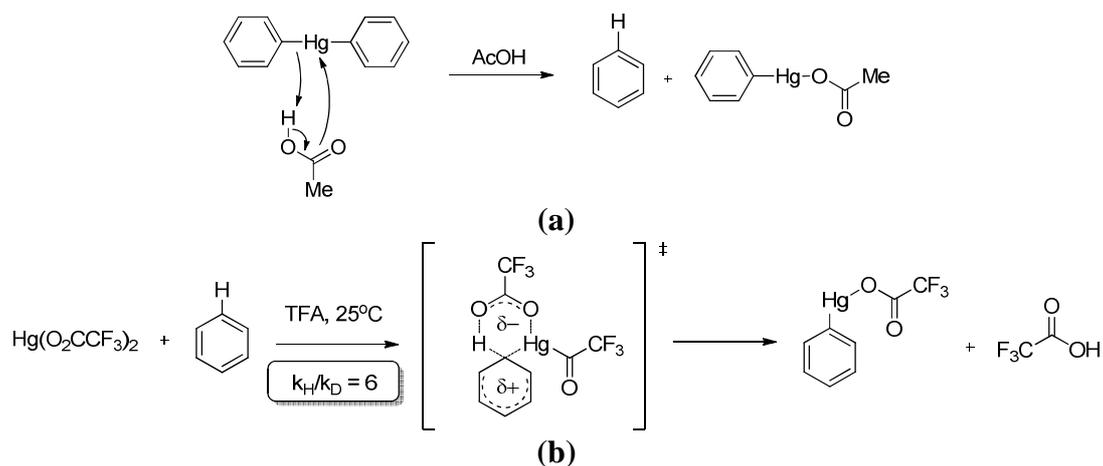
Esquema 9: Mecanismos propostos para os processos de metalação C-H envolvendo metais de transição.

Entretanto, estudos experimentais e computacionais recentes indicam a presença de um contínuo de interações eletrofilicas, ambifílicas e nucleofílicas nestes mecanismos.^{86m,94} Desta forma, são fornecidas fortes evidências para um novo modo de metalação da ligação C-H, envolvendo o auxílio de um ligante, que pode atuar como base de Lewis por meio da interação entre os pares de elétrons livres do heteroátomo no ligante e o átomo de hidrogênio da ligação C-H durante o estado de transição da metalação, destacando-se o uso de carboxilatos.^{86m,95,96}

As observações sobre a natureza dos mecanismos de metalação da ligação C-H serviram de estímulo para o desenvolvimento de novas transformações baseadas em quantidades catalíticas, ou sub-estequiométricas, de carboxilatos no meio reacional. Deste modo, o escopo das funcionalizações e acoplamentos cruzados via ativação C-H vêm sendo ampliado significativamente, com um notável progresso nas arilações diretas catalisadas por paládio e rutênio de diversos heterociclos.⁹⁷ Em muitos casos, propõe-se que tais reações ocorrem através de um mecanismo de Metalação-Desprotonação Concertada (*Concerted Metalation-Deprotonation: CMD*).⁹⁸

Os fundamentos científicos para estas metodologias estão vinculados com os trabalhos de Winstein e Traylor no ano de 1955, sobre a acetólise do difenil mercúrio (II) ($Hg(Ph)_2$), apresentada no esquema 10a.^{95a} Em 1980, intrigados com este processo, Roberts e colaboradores desenvolveram um estudo detalhado da reação reversa, ou seja, a metalação de arenos pelo trifluoroacetato de mercúrio (II) ($Hg(O_2CCF_3)_2$).^{95b} Considerando o marcante efeito isotópico cinético primário relatado ($k_H/k_D = 6$), os autores indicam que a transferência do próton a partir do areno ocorre na etapa determinante da velocidade da reação. Em

conjunto com outras evidências cinéticas, as observações foram racionalizadas por meio do mecanismo apresentado no esquema 10b, onde a clivagem da ligação C-H e formação da ligação Hg-C ocorrem de forma sincronizada no estado de transição da etapa determinante da taxa da reação. No entanto, um mecanismo de substituição eletrofílica aromática não foi totalmente desconsiderado. Cabe destacar que este modelo é similar ao mecanismo reverso, inicialmente proposto por Winstein e Traylor.

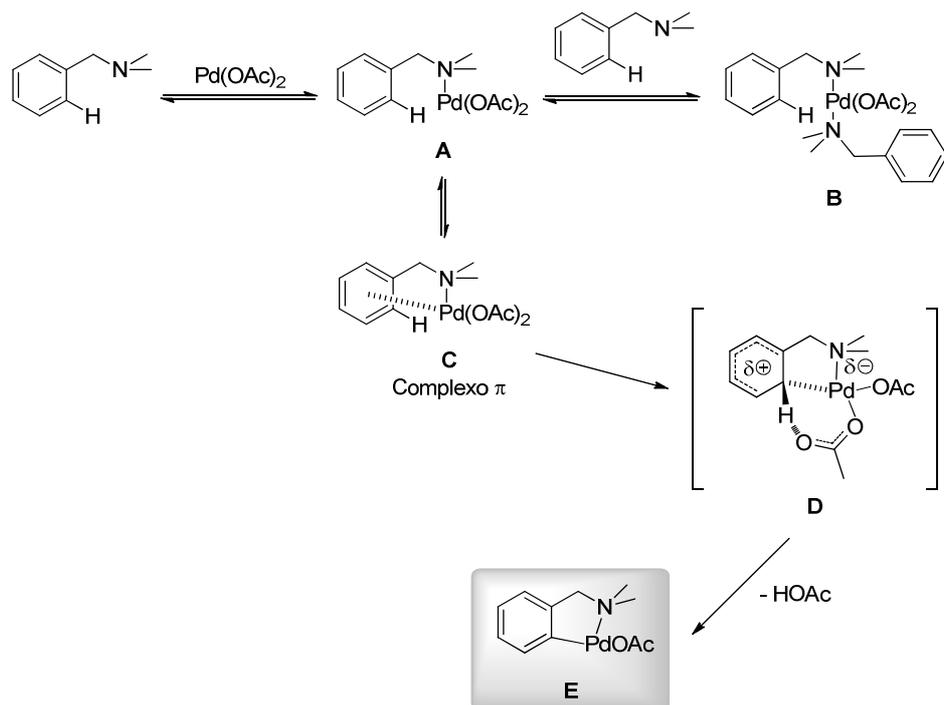


Esquema 10: (a) Acetólise do difenil mercúrio (II) ($\text{Hg}(\text{Ph})_2$); (b) Metalação de arenos pelo trifluoroacetato de mercúrio (II) ($\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$).

Os trabalhos iniciais sobre a reação de ciclometalação foram inspiradores para a área de arilação direta catalisada por paládio. Os primeiros relatos destas investigações surgiram na década de 1960, onde ligantes nitrogenados foram empregados para direcionar o sítio de metalação.^{86j,86l,86m,95c-e} Estes estudos também demonstraram que a escolha da fonte de paládio é fundamental para a reação. Nestes casos, o acetato de paládio (II) apresenta o melhor desempenho, uma vez que o ligante acetato pode exercer múltiplas funções nas reações de ciclometalação.^{95f-h} A solvólise de intermediários reacionais pode ser facilitada devido ao maior volume do acetato com relação ao cloreto, e também a eletrofilicidade do centro metálico de paládio (II) pode ser aumentada, a partir da habilidade reversível do ligante acetato para atuar de modo bidentado ou monodentado. Além disso, a presença de pares de elétrons livres no acetato gera a possibilidade do ligante atuar como uma base intramolecular.^{95h}

Uma investigação detalhada pioneira sobre a reatividade do paládio frente a ligações C-H em arenos foi realizada por Ryabov e colaboradores, mediante a ciclometalação com paládio da posição 2 na *N,N*-dimetilbenzilamina. A análise da cinética reacional, bem como a observação de alguns intermediários por RMN, permitiu estabelecer um caminho mecanístico,

(esquema 11).⁹⁵ⁱ Deste modo, foi demonstrado que em clorofórmio, a etapa determinante da taxa de reação foi a metalação da ligação C-H (**D**), considerando um efeito isotópico cinético primário ($k_H/k_D = 2,2$). Ainda, o coeficiente angular da equação de Hammett para diferentes substratos ($\rho = -1,6$) indica um mecanismo com caráter eletrofílico no anel aromático, e a entropia negativa do estado de transição ($\Delta S^\ddagger = -60 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) sugere um estado de transição ordenado e compacto, em que o hidrogênio é abstraído intramolecularmente pelo ligante acetato.



Esquema 11: Mecanismo de ciclometalação da posição 2 na *N,N*-dimetilbenzilamina com $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

Apesar de Ryabov sugerir um estado de transição onde o ligante acetato efetua a desprotonação de um complexo σ (**D**) no esquema 11, o estudo não discute a formação deste intermediário. De fato, os autores propõem um processo concertado para formação da ligação Pd-C e clivagem da ligação C-H, com o ligante acetato atuando como base intramolecular. Estas observações não excluem a formação de um complexo σ , contudo, considera a formação de um caráter positivo no anel aromático, de acordo com o coeficiente angular da equação de Hammett. Estudos teóricos recentes indicam que a rota mais acessível para a ciclometalação da *N,N*-dimetilbenzilamina com paládio (II) ocorre por meio de uma interação agóstica entre o metal e a ligação C-H, assistida pelo ligante acetato.^{95j-k} Neste caso, foi proposto que interação pode polarizar a ligação C-H, resultando no aumento da acidez do hidrogênio na posição 2, então permitindo a desprotonação pela base intramolecularmente. Os

estudos de Roberts e Ryabov constituem os exemplos precusores do mecanismo contemporâneo de Metalção-Desprotonação Concertada (*CMD*).⁹⁸

Os primeiros estudos mecanísticos modernos sobre arilações diretas de arenos simples foram realizados pelos grupos de Echavarren⁹⁹ e Fagnou,¹⁰⁰ buscando a formação de biarilas de forma intramolecular (figura 22). Durante o desenvolvimento dos métodos, foi observado que estas reações eram dependentes da natureza das bases empregadas. Normalmente, carboxilatos apresentavam boa reatividade e seletividade, enquanto aminas e hidróxidos majoritariamente levaram a dehalogenação.^{99,100} Além disso, foi demonstrado que os processos de arilação direta intramoleculares desenvolvidos por estes grupos não eram influenciados significativamente pela natureza eletrônica do areno, o que não é típico dos mecanismos de substituição eletrofílica aromática, muitas vezes sugeridos para estas reações.

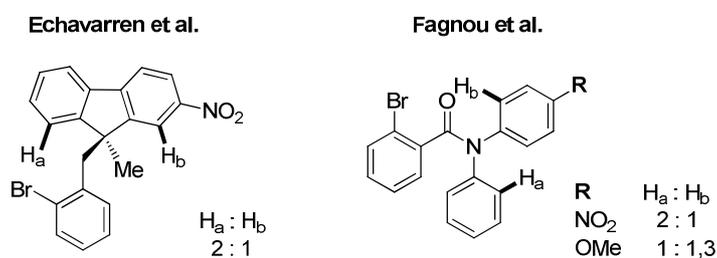


Figura 22: Regiosseletividade observada nas arilações diretas intramoleculares de Echavarren⁹⁹ e Fagnou.¹⁰⁰

Adicionalmente, estudos competitivos intramoleculares de marcação isotópica, indicam que a clivagem da ligação C-H pode estar envolvida na etapa determinante da taxa de reação, a partir da observação de um efeito isotópico cinético primário.^{99b,100a,100d} Entretanto, nestes casos foi empregado a relação isotópica dos produtos finais para atribuição dos valores do efeito isotópico cinético, e esta forma de análise não define com precisão a etapa determinante da taxa de reação.¹⁰¹

Echavarren e Maseras avaliaram teoricamente três mecanismos possíveis para esta reação, onde a abstração de hidrogênio pode ocorrer pelo auxílio de ligantes carbonatos ou brometo de forma intramolecular ou intermolecular (figura 23).¹⁰² Os resultados indicam que os caminhos envolvendo a assistência do carbonato são favorecidos. Por sua vez, o mecanismo com a abstração de hidrogênio de forma intermolecular demonstrou uma menor barreira de energia.

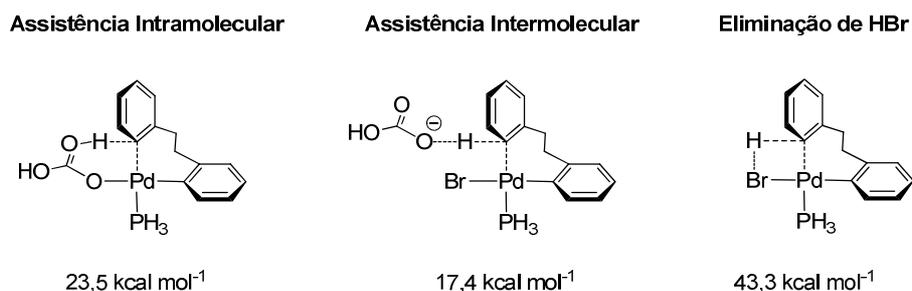
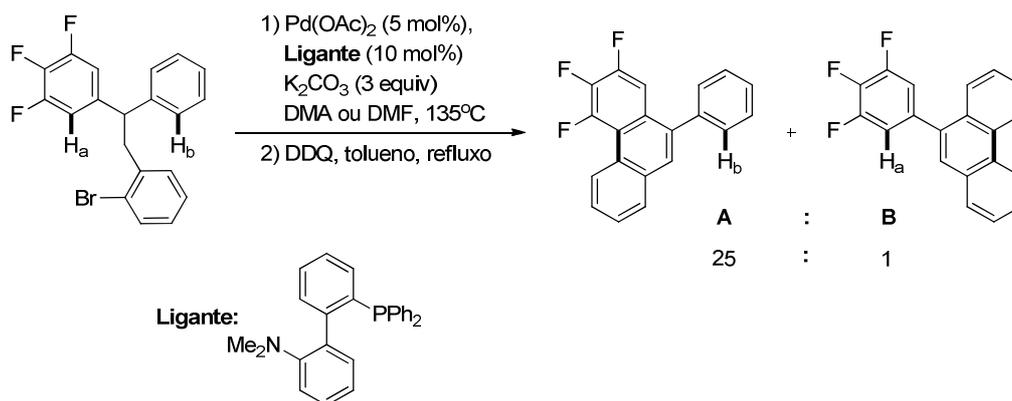


Figura 23: Mecanismos avaliados teoricamente por Echavarren e Maseras para a arilação direta intramolecular, e energias dos estados de transição para abstração do hidrogênio.

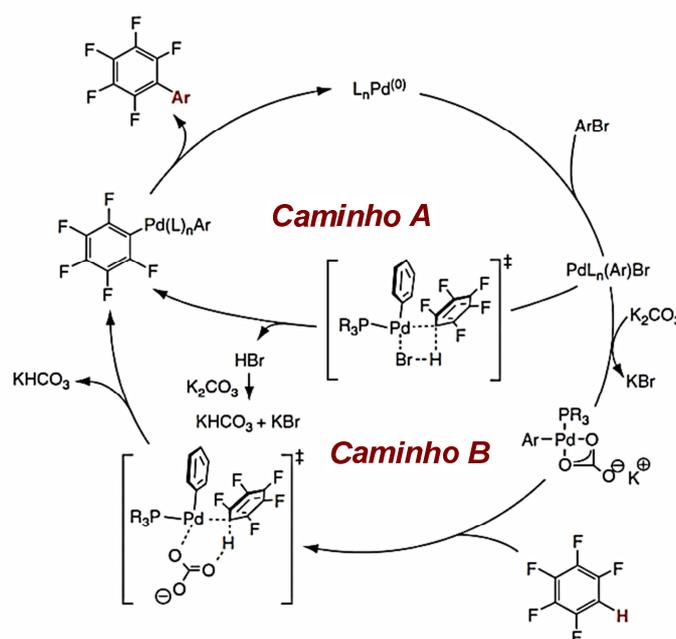
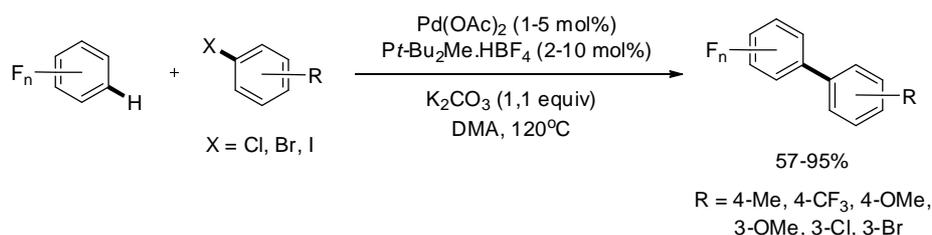
Buscando avaliar a viabilidade dos modelos propostos na figura 26, a distribuição de produtos (**A**:**B**) foi obtida experimentalmente (esquema 12) e teoricamente. Observa-se o favorecimento do produto **A** em todas as variações mecanísticas modeladas, estando de acordo com os resultados experimentais. Considerando o caminho de menor energia, através da abstração do hidrogênio de forma intermolecular pelo ânion carbonato, a relação de produtos calculada teoricamente refletiu com maior precisão os resultados experimentais.



Esquema 12: Seletividade experimental na arilação direta intramolecular de Echavarren e Maseras.¹⁰²

Após diversas investigações sobre as arilações diretas intramoleculares,¹⁰³ inúmeras evidências quanto a regioseletividade e cinética demonstraram que os mecanismos destas ciclizações seguem caminhos diferentes da substituição eletrofílica aromática, que frequentemente foi sugerida empregando heterociclos aromáticos π -doadores.^{104, 105} Neste sentido, buscando ampliar o escopo da metodologia, perfluoroarenos apresentaram alta reatividade em arilações diretas intermoleculares.¹⁰⁶ Uma ampla variedade de haletos de arila foram utilizados, obtendo-se bons rendimentos (esquema 13). Estudos competitivos mostram que a reatividade do areno perfluorado aumenta com o número de fluoretos ligados ao anel, e uma seletividade na posição *orto* aos substituintes fluoretos foi encontrada. Desta forma, a reatividade segue inversamente proporcional a nucleofilicidade do areno, portanto, um

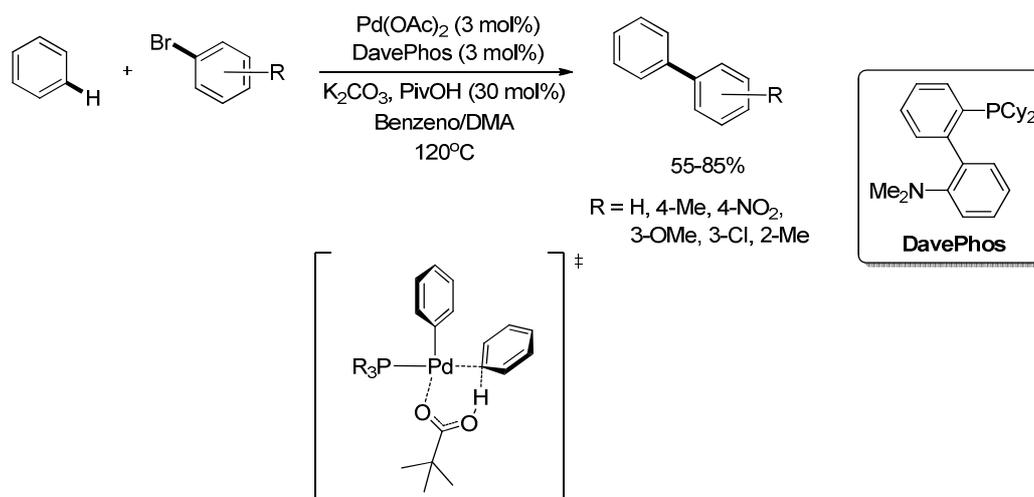
mecanismo de substituição eletrofílica aromática para a metalação da ligação C-H não é oportuno. Além disso, cálculos teóricos sugerem que o caminho de menor energia para este processo envolve a clivagem da ligação C-H de forma similar ao proposto por Echavarren,⁹⁹ Davies^{107a} e Sakai.^{104b} No entanto, a menor barreira de energia foi identificada para o caminho relacionado com a substituição do íon brometo pelo íon carbonato no centro metálico de paládio (caminho **B**) (esquema 13). Estas investigações também relatam a baixa solubilidade da base carbonato no meio reacional, e deste modo a etapa determinante da taxa da reação pode envolver a substituição dos íons no paládio (II).



Esquema 13: Ciclo catalítico proposto para a arilação direta de perfluoroarenos.^{106a}

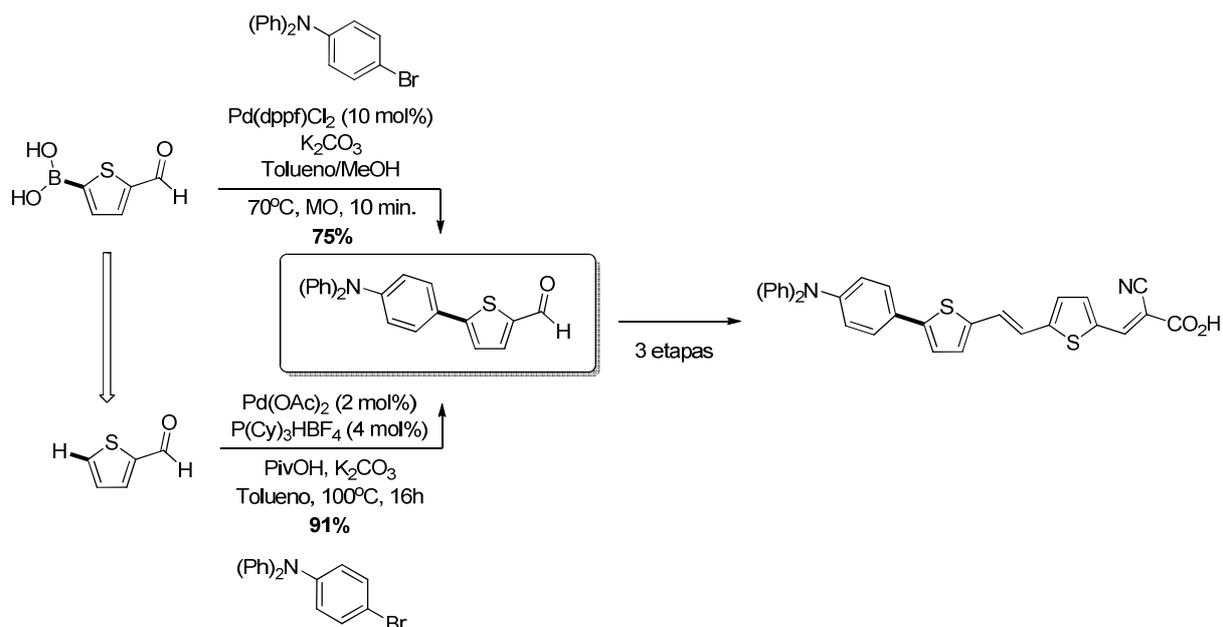
Buscando expandir o método, Fagnou e colaboradores investigaram a arilação direta de arenos simples, como o benzeno (esquema 14).¹⁰⁸ Utilizando as condições estabelecidas para perfluoroarenos, não obteve-se o produto de acoplamento cruzado. Tendo em vista o aumento da quantidade de base solúvel no meio reacional, diversas frações de ácidos carboxílicos foram empregadas como aditivos no sistema catalítico. Observou-se que a presença destes reagentes influenciou significativamente a reação, onde o aumento do pKa do ácido forneceu melhores resultados. Considerando as condições reacionais otimizadas, a

adição de 30 mol% de ácido pivalico (PivOH) resultou na conversão quantitativa do brometo de arila, com 82% de rendimento isolado do produto bifenila. A racionalização dos resultados argumenta que o pivalato de potássio pode estar atuando como um agente para a transferência de hidrogênio entre a base carbonato pouco solúvel em DMA e o estado de transição para o mecanismo *CMD*. O conhecimento químico adquirido nesta metodologia forneceu uma excelente oportunidade para a ampliação na variedade dos substratos utilizados nos acoplamentos cruzados via arilação direta, e inúmeros reagentes vêm sendo submetidos a condições reacionais similares.^{86m,97,109}



Esquema 14: Efeito do ácido pivalico como aditivo nas arilações diretas catalisadas por paládio.

Com esta metodologia em mãos, Fagnou e Schipper relataram a eficiente síntese formal de diversos materiais orgânicos derivados do tiofeno com propriedades ópticas e eletrônicas promissoras.⁹¹ Os resultados foram comparados com a síntese via acoplamentos cruzados convencionais, observando-se que esta metodologia proporcionou melhores rendimentos, poucas operações sintéticas e quantidades reduzidas de catalisador, não empregando reagentes organometálicos como precursores. Como exemplo, no esquema 15 é apresentado a síntese regioseletiva de derivados do tiofeno para preparação de moléculas conjugadas, que buscam o controle da diferença de energia HOMO-LUMO para aplicação em células solares.



Esquema 15: Síntese formal de derivados do tiofeno através de acoplamentos cruzados e arilações diretas catalisadas por paládio.

Com base no exposto, podemos inferir que o desenvolvimento de novas metodologias e abordagens na síntese orgânica torna-se cada vez mais importante, uma vez que as estruturas moleculares planejadas demonstram crescente aumento na complexidade, e conseqüentemente geram maiores desafios sintéticos. Além disso, mediante a ampliação da consciência ambiental e conhecimento dos efeitos nocivos de muitos subprodutos reacionais, pondera-se cada vez mais quanto aos princípios de química verde em uma proposta sintética. Neste contexto, as arilações diretas surgem como indispensáveis alternativas para o desenvolvimento ágil de novos materiais orgânicos funcionais com aplicações tecnológicas, gerando uma intensa força motriz para o progresso científico da química orgânica.

3 OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo geral o desenho, síntese, caracterização estrutural, térmica e fotofísica de uma nova classe de derivados de selenoésteres e selenofenos líquido-cristalinos com estrutura molecular na forma de bastão (calamíticos) e bastão curvado, respectivamente.

Buscamos explorar os efeitos do átomo de selênio na estabilidade e na ordem de empacotamento das mesofases líquido cristalinas, como também no comportamento fotofísico destes materiais. Adicionalmente, procuramos desenvolver novas metodologias para a preparação de selenofenos, tendo em vista o aprimoramento da abordagem sintética.

De modo a situar o leitor, primeiramente será realizado a apresentação dos objetivos desta pesquisa. De forma semelhante, a seguir é apresentada a discussão sobre a síntese dos selenoésteres e selenofenos, e as novas metodologias sintéticas desenvolvidas. Posteriormente, será realizada a discussão dos resultados frente ao comportamento líquido-cristalino e eletrônico. Ao final, serão exibidas as considerações finais e perspectivas.

3.1 Objetivos Específicos

3.1.1 Síntese e caracterização térmica e fotofísica dos calcogenoésteres 1a-l

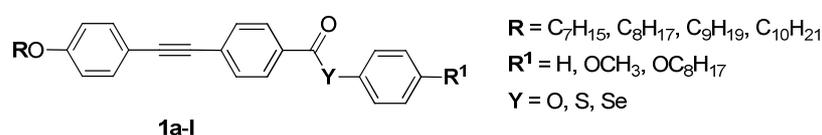


Figura 24: Estrutura geral dos calcogenoésteres investigados (**1a-l**).

3.1.2 Síntese e caracterização estrutural, térmica e fotofísica dos calcogenofenos (Y = S, Se, Te) 2,5-dissubstituídos (**2a-h**) e 2,3,5-trissubstituídos (**3a-d** e **4a-g**)

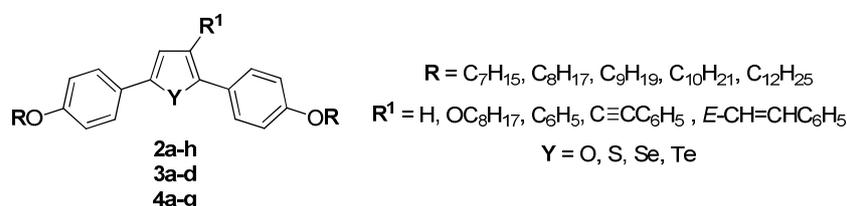
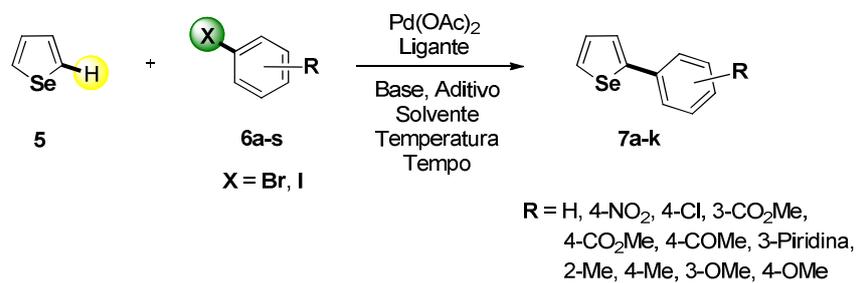


Figura 25: Estrutura geral dos calcogenofenos (**2a-h**, **3a-d** e **4a-g**).

3.1.3 Investigações sobre a metodologia de arilação direta regioselectiva do selenofeno catalisada por paládio



Esquema 16: Metodologia de arilação direta do selenofeno catalisada por paládio.

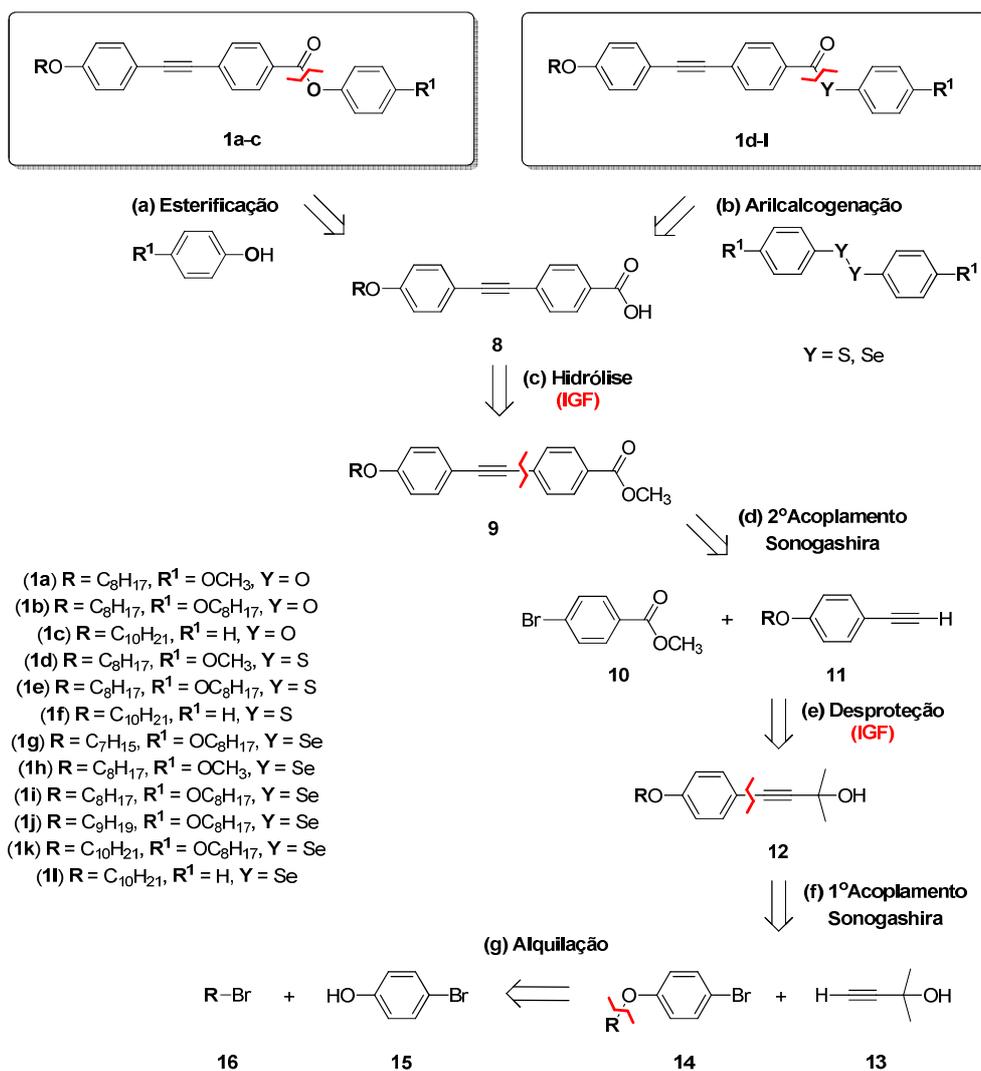
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A incorporação do átomo de selênio na estrutura molecular de um cristal líquido pode proporcionar a mudança nos momentos de dipolo longitudinal e lateral em uma molécula na forma de bastão ou bastão curvado, devido a grande polarizabilidade deste átomo, menor eletronegatividade quando comparado ao oxigênio, e diferentes ângulos de ligação. Tais modificações influenciam diretamente na ordem e no empacotamento das mesofases, tornando estes compostos interessantes do ponto de vista dos materiais mesomórficos. A inserção do selênio em uma estrutura orgânica também pode fornecer características eletrônicas diferenciadas, tornando essencial a compreensão do seu efeito do ponto de vista fotofísico. Neste sentido, buscamos investigar o efeito do átomo de calcogênio no comportamento mesomórfico e fotofísico das estruturas propostas.

4.1 Síntese e Caracterização dos Calcogenoésteres 1a-l

O esquema 17 apresenta o caminho retrosintético proposto para a preparação dos derivados calcogenoésteres **1a-l**. A rota sintética linear é sugerida, uma vez que estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa observaram que outras vias para a construção dos grupos difenilacetilenos geram intermediários de difícil purificação, diminuindo muito os rendimentos reacionais.¹¹⁰

Partindo do 4-bromofenol (**15**) e haletos de alquila (**16**), pode-se realizar uma alquilação para a obtenção de alquilaril éteres (**14**). A seguir, buscando a inserção do grupo conector acetilênico na estrutura molecular, propõe-se um acoplamento de Sonogashira entre **14** e o 2-metil-3-buten-2-ol (**12**). Após uma desproteção, o alcino terminal (**11**) está apto para a preparação do núcleo tolano, sendo submetido a outro acoplamento de Sonogashira com o 4-bromobenzoato de metila (**10**). A hidrólise do éster (**9**) produz o respectivo ácido carboxílico (**8**), possibilitando a formação dos calcogenoésteres pelo emprego de dicalcogenetos de diarila ($Y = S, Se$) e tributilfosfina (PBu_3). Por sua vez, o ácido carboxílico **8** pode ser transformado nos respectivos ésteres ($Y = O$) mediante uma convencional esterificação, demonstrando a versatilidade sintética deste intermediário.

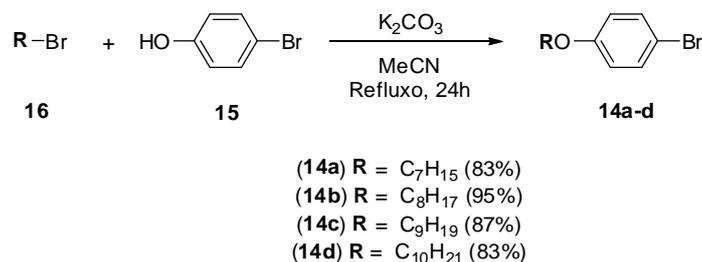


Esquema 17: Análise retrossintética para síntese dos calcogenoésteres **1a-l**.

A escolha do grupo toiano como núcleo rígido para a construção dos calcogenoésteres líquido-cristalinos tem origem no comportamento que estas estruturas moleculares possuem na formação de mesofases. A estrutura molecular longa e rígida proporciona uma alta anisotropia óptica, bem como menores temperaturas de fusão, quando comparados aos núcleos bifenílico e estilbeno. Além disso, altas temperaturas de clareamento são demonstradas por este grupo e derivados, quando incorporados na estrutura de cristais líquidos.^{110,111,112} A partir destas propriedades, os toianos tornam-se grupos muito importantes na pesquisa de novos materiais mesomórficos.

A síntese até os intermediários com estrutura geral **8** já foi descrita previamente por nosso grupo de pesquisa.⁷⁴ Desta forma, buscando o desenvolvimento dos derivados de calcogenoésteres com a estrutura molecular geral **1**, partimos de uma reação de alquilação entre o 4-bromofenol (**15**) e haletos de alquila (**16**), produzindo os alquilaril éteres (**14**)

(esquema 18). Após filtração e extração, a fase orgânica foi concentrada e purificada por cromatografia em coluna, obtendo-se bons rendimentos (83-95%).¹¹³.



Esquema 18: Síntese dos alquilaril éteres **14a-d**.

A identificação dos compostos com estrutura geral **14** foi realizada por espectroscopia de RMN ¹H e ¹³C, tal como se observa no espectro de ¹H da molécula **14d** (figura 26), onde fica evidente o aparecimento de um tripleto na região de 3,8 ppm, sinal característico dos hidrogênios CH₂-CH₂-OR.

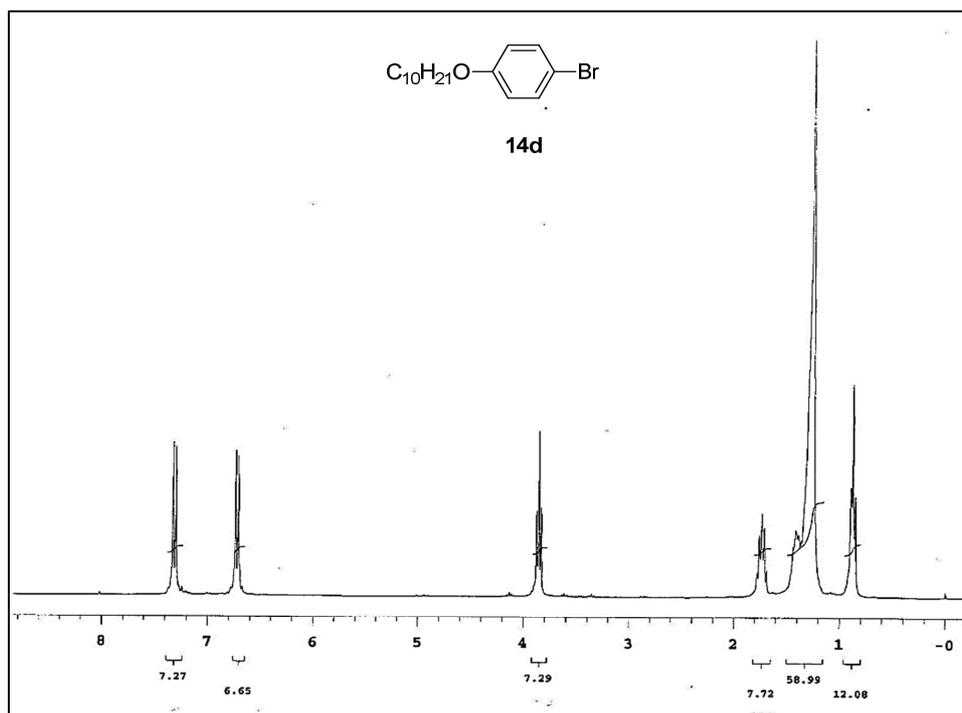
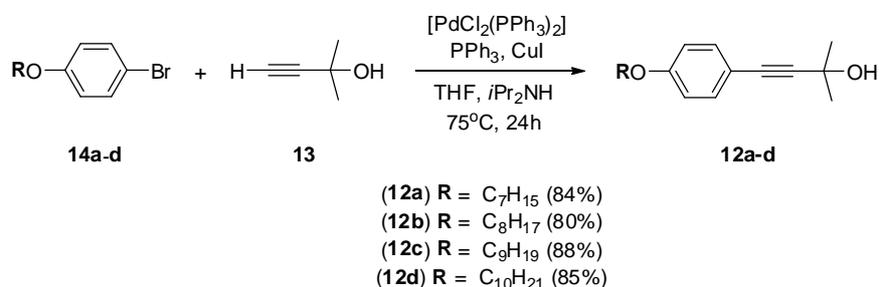


Figura 26: Espectro de RMN ¹H do intermediário **14d** (CDCl₃, 300 MHz).

Durante as últimas décadas, grandes avanços têm sido realizados na área de acoplamentos cruzados para a síntese orgânica. Nos dias de hoje, essas reações são consideradas ferramentas fundamentais para arquitetura molecular.¹¹⁴ Dentre elas, as reações de acoplamento Csp²-Csp catalisadas por paládio entre haletos de arila, vinila, ou triflatos e alcinos terminais, com ou sem presença de cobre (I) como co-catalisador, tornaram-se as metodologias mais importantes para preparar arilalcinos e eninos conjugados.¹¹⁵

Desta forma, através do acoplamento de Sonogashira,^{116,117} pode-se inserir uma tripla ligação na estrutura molecular utilizando-se os produtos alquilados (**14a-d**) e o 2-metil-3-butin-2-ol (**13**) (Mebinol). Os alcinóis **12a-d** foram obtidos em bons rendimentos (esquema 19), sendo identificados através de espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C .



Esquema 19: Síntese dos alcinóis **12a-d**.

Como exemplo, a análise do espectro de RMN de ^1H do alcinol **12d** (figura 27) indica o surgimento de um singlete relativo a seis hidrogênios sob baixa frequência (1,6 ppm), sendo o sinal característico das duas metilas do alcinol. Além disso, observa-se os hidrogênios aromáticos em deslocamentos químicos característicos entre 6,8-7,5 ppm.

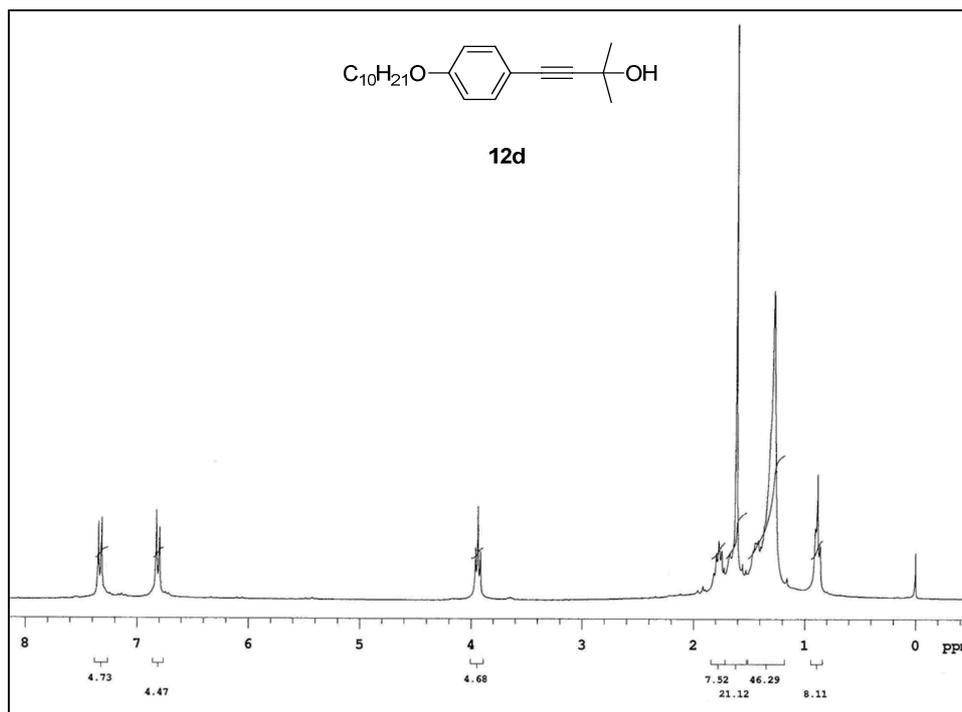


Figura 27: Espectro de RMN ^1H do alcinol **12d** (CDCl_3 , 300 MHz).

A figura 28 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C do composto **12d**, no qual ressaltamos dois sinais de baixa intensidade na região entre 80-95 ppm, típicos de carbonos acetilênicos.

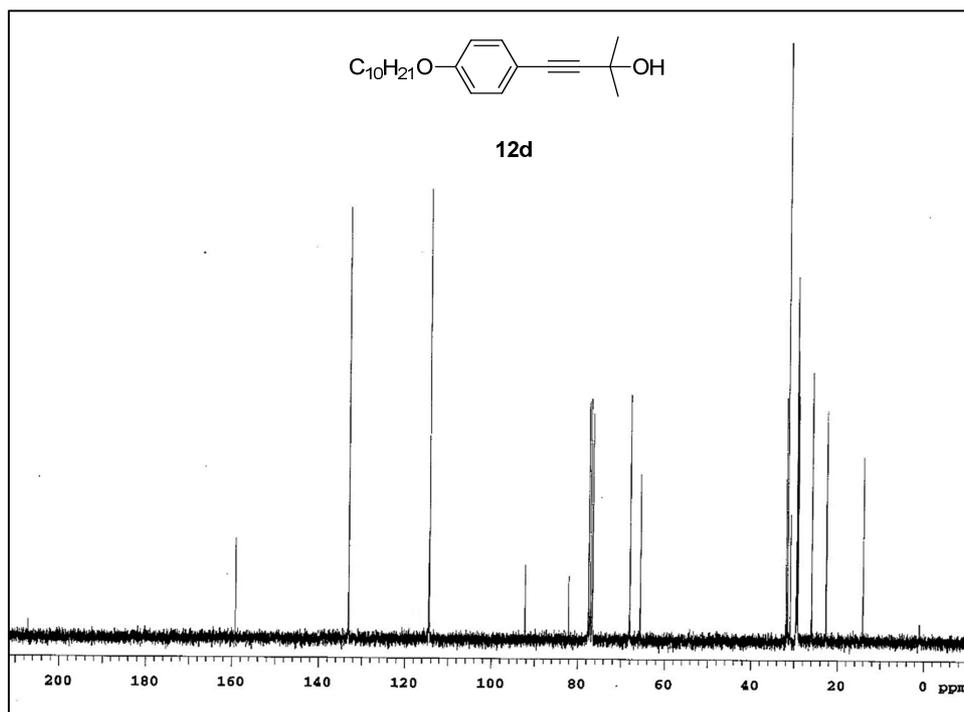
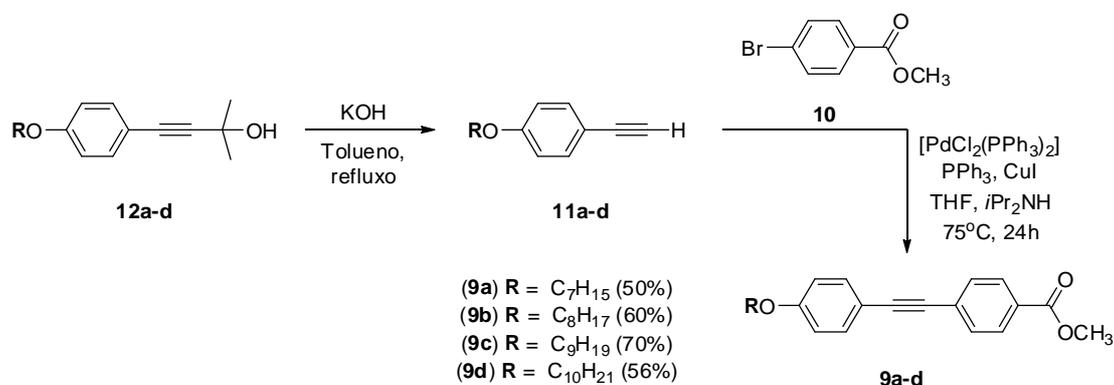


Figura 28: Espectro de RMN ^{13}C do intermediário **12d** (CDCl_3 , 75,5 MHz).

A seguir, uma reação de desproteção dos alcinóis **12** foi realizada, através da reação de eliminação de acetona mediada por KOH em tolueno (reação de retro-Favorsky), com sistema de destilação para recolhimento da acetona formada (esquema 20).



Esquema 20: Síntese dos ésteres metílicos **9a-d**.

Após extração com diclorometano, seguido de lavagens com água, concentração, secagem e cromatografia em coluna, foi observada a formação dos alcinos terminais (**11**), na forma de um óleo amarelo.

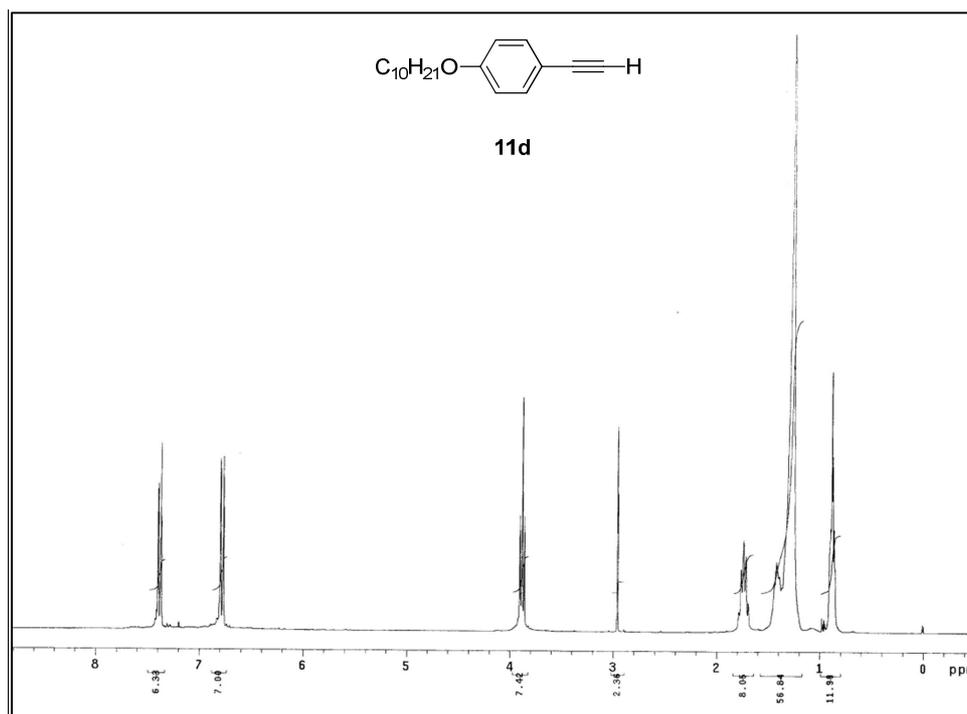


Figura 29: Espectro de RMN ^1H do alcino terminal **11d** (CDCl_3 , 300 MHz).

A caracterização dos alcinos terminais foi efetuada empregando espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C , onde representativamente é demonstrado na figura 29 o espectro de RMN de ^1H do alcino **11d**. O produto é observado pela presença do sinal referente ao hidrogênio acetilênico, com deslocamento químico distinto de 3 ppm.

Através de um novo acoplamento de Sonogashira entre os alcinos terminais e o 4-bromobenzoato de metila (**10**), são formados os ésteres metílicos com estrutura molecular **9** (esquema 21) em bons rendimentos (50-70%). Os produtos foram identificados por espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C , onde no espectro de ^1H do composto **9d**, destaca-se os quatro dubletos referentes aos hidrogênios aromáticos com substituição 1,4, bem como o singlete do éster metílico com deslocamento químico característico na região de 3,9 ppm (figura 30).

No espectro de RMN de ^{13}C do composto **9d**, salientam-se os sinais dos dois carbonos acetilênicos entre 85-95 ppm, como também o sinal referente ao carbono carbonílico do éster metílico, com deslocamento químico de 168 ppm (figura 31). No espectro de infravermelho (IV), é observada uma banda intensa na região de 1720-1730 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação C=O de ésteres ligados a anéis aromáticos. O intermediário éster metílico, bem como seu respectivo ácido carboxílico, apresentaram fluorescência na região do azul quando submetidos à radiação UV com comprimento de onda de 365 nm. Além disso, não é relatado comportamento líquido cristalino para esta classe de moléculas (**9a-d**).

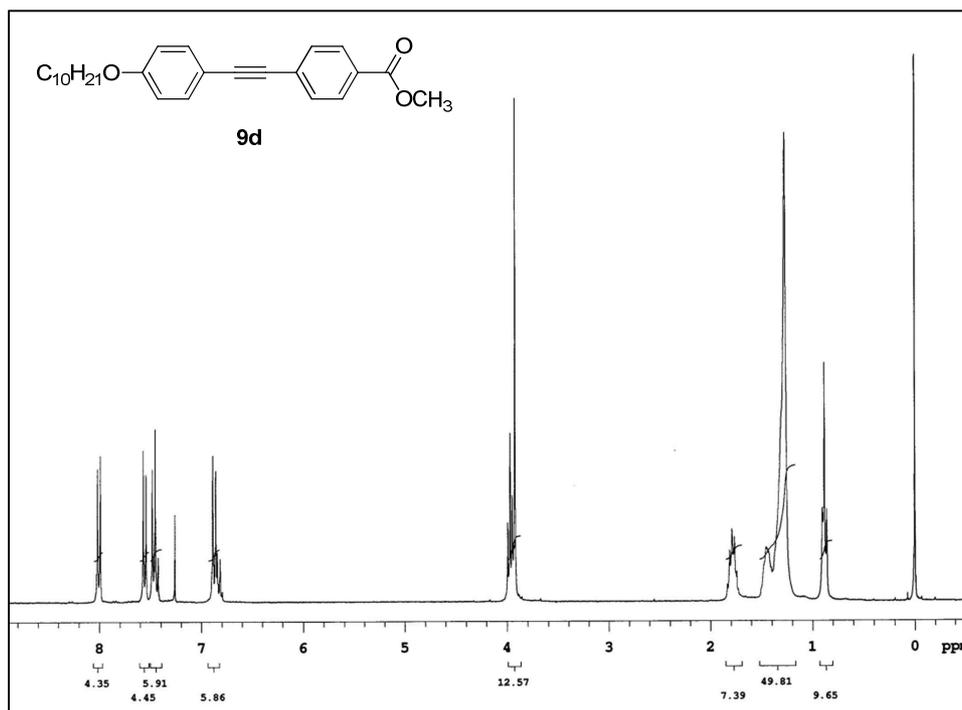


Figura 30: Espectro de RMN ¹H do intermediário éster metílico **9d** (CDCl₃, 300 MHz).

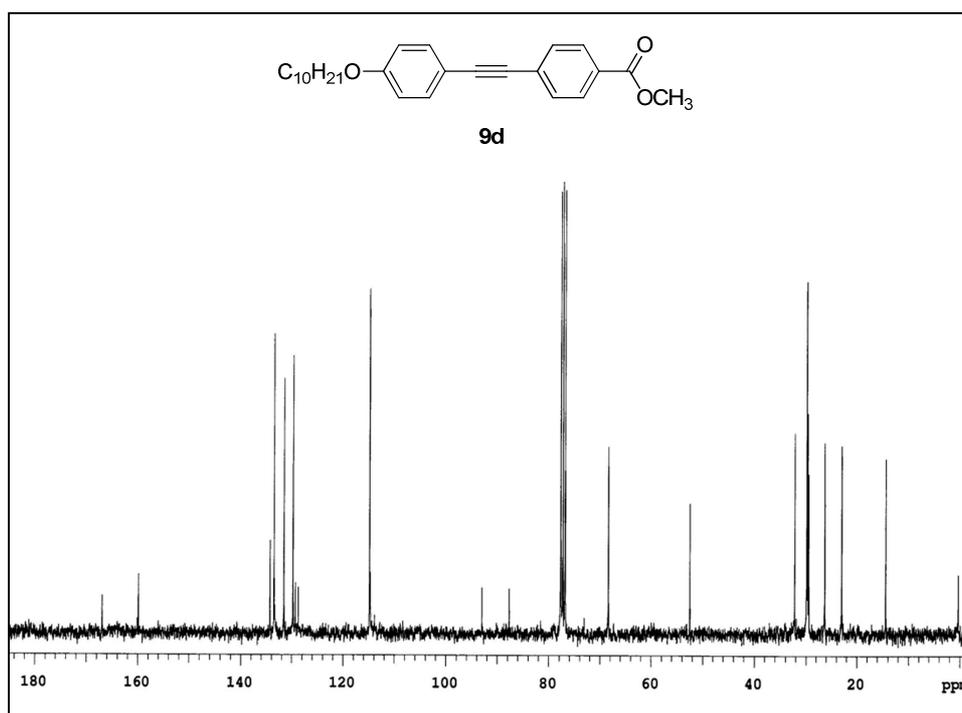
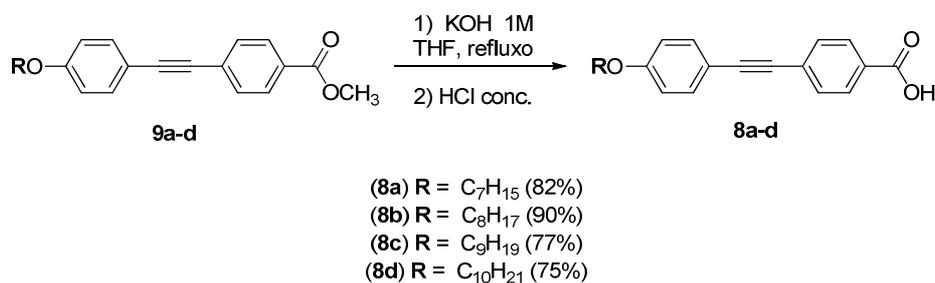


Figura 31: Espectro de RMN ¹³C do intermediário éster metílico **9d** (CDCl₃, 300 MHz).

Em seguida, os ésteres metílicos (**9**) foram submetidos a uma hidrólise,⁷⁴ visando a obtenção dos respectivos ácidos carboxílicos (**8**), que serão utilizados nas etapas de esterificação ou arilalcogenação (esquema 21). Foram testadas várias condições reacionais,

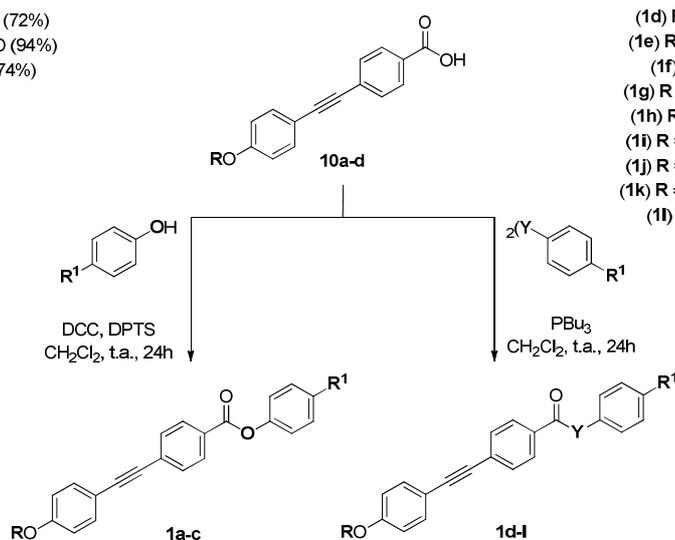
contudo, a metodologia que se mostrou mais eficiente empregou KOH 1M/THF sob refluxo durante 24 horas, levando a formação dos produtos com rendimentos variando entre 75-90%.



Esquema 21: Síntese dos ácidos carboxílicos **8a-d**.

Da mesma forma, os ácidos carboxílicos foram caracterizados por espectroscopia de RMN ¹H e ¹³C, apresentando dados espectroscópicos de acordo com as moléculas propostas. A partir da obtenção dos intermediários ácidos carboxílicos **8a-d**, podem-se alcançar diversos derivados, como por exemplo, a série de calcogenoésteres (**Y** = O, S, Se) proposta (esquema 22). Por meio das condições de esterificação de Steglich modificadas, utilizando DCC (*N,N'*-diciclohexilcarbodiimida) e DPTS (4-(dimetilamino) piridínio *p*-tolueno sulfonato) no lugar do DMAP (4-(dimetilamino)-piridina), os ésteres **1a-c** foram sintetizados em bons rendimentos. O reagente DCC pode apresentar um aumento da reatividade na presença de um meio ácido suave. Desta forma, o uso do DPTS fornece um incremento na reatividade da carbodiimida, para o efetivo ataque nucleofílico do ácido carboxílico, e formação do intermediário *O*-acilisouréia.¹¹⁸

(1a) R = C₈H₁₇, R¹ = OCH₃, Y = O (72%)
(1b) R = C₈H₁₇, R¹ = OC₈H₁₇, Y = O (94%)
(1c) R = C₁₀H₂₁, R¹ = H, Y = O (74%)



(1d) R = C₈H₁₇, R¹ = OCH₃, Y = S (50%)
(1e) R = C₈H₁₇, R¹ = OC₈H₁₇, Y = S (55%)
(1f) R = C₁₀H₂₁, R¹ = H, Y = S (54%)
(1g) R = C₇H₁₅, R¹ = OC₈H₁₇, Y = Se (58%)
(1h) R = C₈H₁₇, R¹ = OCH₃, Y = Se (60%)
(1i) R = C₈H₁₇, R¹ = OC₈H₁₇, Y = Se (64%)
(1j) R = C₉H₁₉, R¹ = OC₈H₁₇, Y = Se (61%)
(1k) R = C₁₀H₂₁, R¹ = OC₈H₁₇, Y = Se (80%)
(1l) R = C₁₀H₂₁, R¹ = H, Y = Se (78%)

Esquema 22: Síntese dos calcogenoésteres finais **1a-l**.

Para a obtenção de calcogenoésteres, existem muitos métodos estabelecidos na literatura.^{119,120,121,122,123,124,125,126} As condições mais convenientes encontradas dentro da rota sintética proposta, bem como com menores desafios experimentais, foram pelo tratamento dos ácidos carboxílicos com tributilfosfina (PBU₃) e os respectivos dicalcogenetos de diarila.^{123b,123d,127} Desta forma, os ácidos carboxílicos (**8**) foram utilizados para a síntese dos calcogenoésteres **1d-l**, obtendo-se moderados a bons rendimentos (esquema 22).

A reação para síntese dos produtos finais calcogenoésteres (**1d-l**) tem como vantagem a boa reatividade da fosfina usada e a facilidade de purificação, já que o óxido de tributilfosfina resultante da reação é facilmente removido com água. A reação demonstrou simples e versátil, produzindo dos cristais líquidos contendo enxofre e selênio. Além disso, um análogo teluroéster foi sintetizado pela a formação do cloreto de acila a partir do ácido carboxílico **8d**, e formação do nucleófilo telurato de sódio mediante a redução do ditelureto de difenila com NaBH₄,¹²⁸ uma vez que a redução de diteluretos de diorganoila não foi eficiente empregando trialquilfosfinas. No entanto, este material apresentou instabilidade térmica, bem como ao ar, desta forma não sendo interessante do ponto de vista da área de materiais orgânicos funcionais. Os dicalcogenetos de diarila empregados foram obtidos através de métodos convencionais descritos na literatura, onde utiliza-se a reação entre reagentes de Grignard e enxofre ou selênio elementar, com posterior acidificação e oxidação.^{129,130}

Tendo em vista a caracterização dos produtos finais, os compostos **1a-l** foram analisados por espectroscopia de RMN ¹H e ¹³C, espectroscopia de infravermelho, análise elementar e espectrometria de massas de alta resolução. Os dados demonstraram-se consistentes com as estruturas moleculares propostas.

Na figura 32 é apresentado o espectro de RMN de ¹H do composto **1k**, onde podemos destacar o aumento do valor das integrais na região dos hidrogênios alquílicos, com deslocamento químico entre 0,8-2,0 ppm. Além disso, observa-se o mesmo comportamento no tripleto característico dos hidrogênios CH₂-CH₂-OR, sendo resultado das cadeias longas dos grupos alcoxila nas extremidades moleculares.

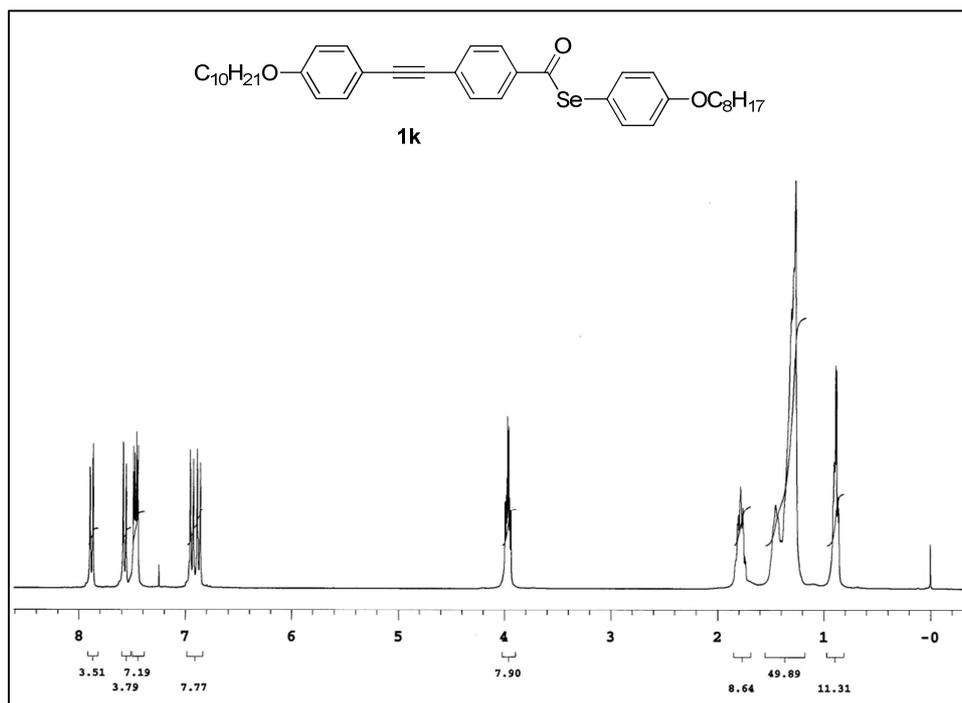


Figura 32: Espectro de RMN ^1H representativo do selenoéster **1k** (CDCl_3 , 300 MHz).

Com relação ao espectro de RMN ^{13}C do selenoéster **1k**, a formação do produto pode ser acompanhada pela mudança para maiores frequências no deslocamento químico do sinal referente ao carbono carbonílico, estando entre 195-205 ppm (típico destes carbonos quaternários) (figura 33). Uma peculiaridade com relação ao espectro de RMN ^{13}C destas classes de moléculas surge através dos carbonos das cadeias alcóxila nas extremidades moleculares. Uma vez que os deslocamentos químicos destes sinais são muito similares, os sinais referentes as cadeias lineares aparecem sobrepostos na região entre 15-65 ppm no espectro de RMN ^{13}C . Destaca-se que o número de sinais referentes aos carbonos aromáticos e acetilênicos está de acordo com a estrutura proposta.

A síntese de compostos com a variação do grupo funcional calcogenoéster possui realçada importância para compreensão dos efeitos do átomo de calcogênio nas propriedades térmicas e fotofísicas destes materiais. Quando observamos as características espectroscópicas das moléculas análogas **1a-c** ($\text{Y} = \text{O}$) e **1d-f** ($\text{Y} = \text{S}$), a modificação desta função também gera interessantes particularidades.

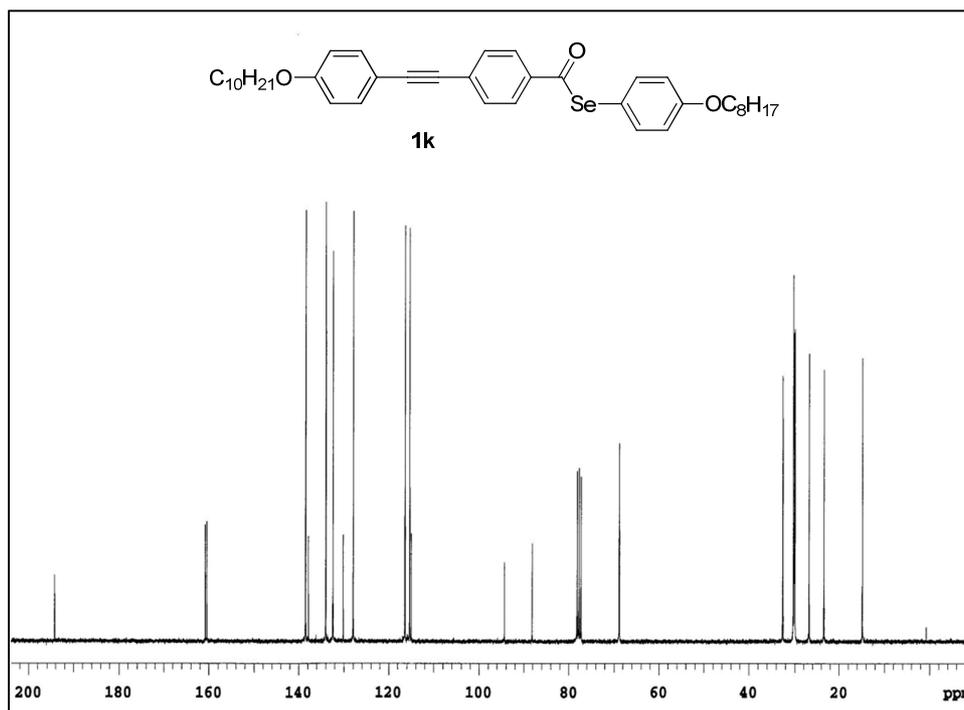


Figura 33: Espectro de RMN ^{13}C representativo do selenoéster **1k** (CDCl_3 , 75,5 MHz).

A tabela 2 apresenta dados relevantes dos calcogenoésteres, quanto aos deslocamentos químicos no RMN ^{13}C e estiramentos da ligação $\text{C}=\text{O}$ no infravermelho de compostos representativos da literatura.¹³¹ Deve-se ressaltar que as informações apresentadas estão em concordância com os dados espectroscópicos para série de calcogenoésteres sintetizada (**1a-l**).

Tabela 2: Dados espectrais representativos dos calcogenoésteres $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ e Te .

Y	ν (cm^{-1}) ^a C=O	δ (ppm) $^{13}\text{C}-\text{C}_1$	δ (ppm) $^{13}\text{C}-\text{C}_0$	δ (ppm) $^{13}\text{C}-\text{C}_2$	Eletronegatividade de Pauling
O	1735	129,6	164,3	151,0	3,44
S	1675	136,6	189,7	127,6	2,58
Se	1686	138,4	192,7	125,8	2,55
Te	1682	142,6	196,0	113,6	2,10

^aEm pastilhas de KBr.

Com relação aos deslocamentos químicos de RMN ^{13}C do carbono carbonílico C_0 na tabela 2, podemos observar uma tendência relativa, onde este sinal avança para maiores frequências seguindo do oxigênio para o telúrio, apesar da ordem reversa esperada com base nos efeitos da redução na eletronegatividade de Pauling ($\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$). De fato, verifica-se que o deslocamento químico no C_0 nos calcogenoésteres ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ e Te) são similares aos de cetonas (195-205 ppm). Neste sentido, o aumento do volume atômico do átomo calcogênio

e redução da eletronegatividade para valores próximos ao do carbono resultam na redução da sobreposição orbitalar na ligação σ entre o carbono e o calcogênio, gerando o alongamento das ligações C_0-Y e $Y-C_2$, bem como a redução da contribuição das interações $n_Y \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $n_Y \rightarrow \sigma^*_{C=O}$ para a energia de conjugação do grupo funcional.¹³² Informações experimentais e computacionais também indicam que mediante a modificação do átomo Y ($O \rightarrow Te$), os comprimentos de ligação C_0-Y e $Y-C_2$ tornam-se mais similares, sugerindo que as interações anoméricas e conjugativas reduzem a intensidade.¹³² Desta forma, o efeito da eletronegatividade do átomo Y torna-se mais relevante, deslocando o C_0 para frequências próximas ao do carbono carbonílico de cetonas. Observando o deslocamento químico no RMN ^{13}C do C_2 , verifica-se que a redução da eletronegatividade do átomo calcogênio diminui as frequências deste sinal, conforme esperado. Além disso, estudos propõem que um efeito do átomo pesado atua na blindagem adicional deste carbono quando $Y = Se, Te$.^{131,133}

Os selenoésteres **1g-l** apresentaram a banda de estiramento da carbonila na faixa de 1670 cm^{-1} . Normalmente, verifica-se que a banda de estiramento $C=O$ em selenoésteres alifáticos situa-se em frequências em torno de 1700 cm^{-1} . Esta redução na frequência de vibração da ligação se deve a intensa conjugação ao longo da estrutura molecular do material líquido-cristalino. Além disso, observou-se a presença do estiramento da ligação tripla de alcinos em frequências de 2218 cm^{-1} , bem como os estiramentos das ligações carbono-hidrogênio alifáticos e aromáticos entre $2850-3000\text{ cm}^{-1}$, desta forma, contribuindo para a identificação dos selenoésteres, como também dos demais calcogenoésteres.

No entanto, examinando o número de onda do estiramento no infravermelho do grupo carbonila de calcogenoésteres na tabela 2, as tendências relativas relatadas no RMN ^{13}C não são repetidas. Na figura 34, observa-se de forma comparativa os espectros no infravermelho da região dos estiramentos do grupo carbonila e da ligação tripla de alcinos dos compostos **1c** ($Y = O$), **1f** ($Y = S$) e **1l** ($Y = Se$). Considerando os estiramentos da ligação tripla do grupo tolano, os valores encontram-se de acordo com dados da literatura,¹³⁴ e também representam a reduzida polarização local desta ligação, devido a tênue intensidade na absorção.

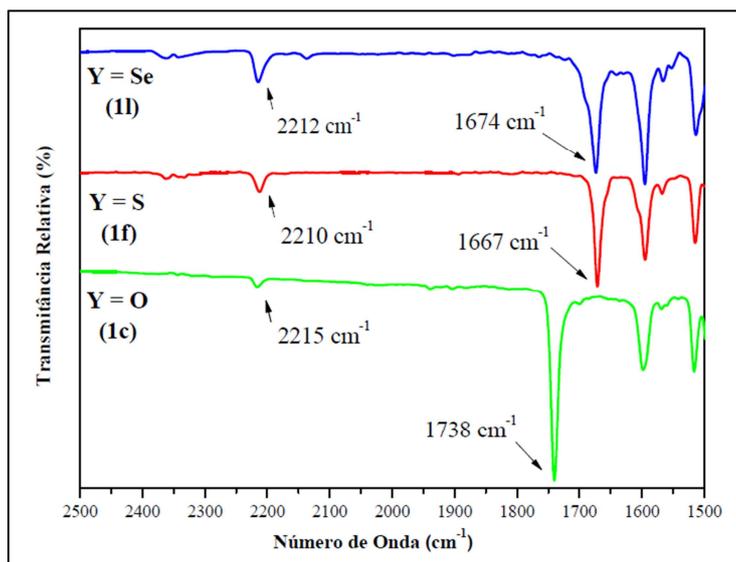


Figura 34: Espectros de infravermelho representativos na região dos estiramentos do grupo carbonila e da ligação tripla de alcinos dos compostos **1c**, **1f** e **1l**; Em pastilhas de KBr.

Como se observa na tabela 2 e na figura 34, o número de onda para os estiramentos C=O dos calcogenoésteres decresce com a redução da eletronegatividade de Pauling do átomo calcogênio (O→Te), sendo resultado da diminuição na constante de força para ligação C=O. Este fenômeno também é descrito para haletos de ácidos.¹³⁵ Além disso, o aumento na energia dos orbitais de valência do calcogênio (O→Te) reduz a energia da ligação com o carbono, através do descompasso entre o volume dos orbitais da ligação química e redução da sobreposição orbitalar σ . Quando avaliamos o oxigênio, a eletronegatividade deste átomo também fornece uma contribuição eletrostática adicional na ligação σ com o carbono, o que aumenta a energia desta ligação química. Entretanto, avaliando o éster (**1c**), compreende-se que o número de onda do estiramento C=O é atenuado devido as efetivas interações conjugativas e anoméricas $n_Y \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $n_Y \rightarrow \sigma^*_{C=O}$. Observando os demais calcogenoésteres (Y = S, Se, Te), verifica-se que apesar da maior eletronegatividade do enxofre em **1f**, o estiramento C=O no infravermelho do tioéster apresenta um número de onda suavemente menor, se comparado ao análogo com selênio **1l**. Este comportamento é o inverso do esperado utilizando os argumentos de eletronegatividade. Na década de 1970, Renson e Piette sugeriram que a diferença nos estiramentos do grupo carbonila pode estar relacionada com a contribuição da estrutura mesomérica onde os elétrons π da ligação C=O interagem com os orbitais d no enxofre,¹³⁶ fornecendo um maior caráter de ligação simples para ligação C=O. No entanto, apesar das interações entre orbitais d do enxofre e orbitais 2p no carbono serem frequentemente associadas com a estabilização de carbânions ou em outros fenômenos, cálculos moleculares sugerem que a grande diferença de energia, forma e tamanho entre os

orbitais torna esta contribuição pouco significativa.^{137,138} Por exemplo, a estabilização de carbânions pelo enxofre pode ser justificada através da interação via conjugação entre os elétrons em orbitais 2p e o orbital antiligante da ligação S-R ($\sigma^*_{\text{S-R}}$).

Uma vez que continuam existindo interações conjugativas e anoméricas $n_{\text{Y}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$ e $n_{\text{Y}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C=O}}$ relevantes nestes substratos ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ e Te), supõe-se que a menor diferença de energia entre os elétrons n do enxofre (3p) e os orbitais $\pi^*_{\text{C=O}}$ e $\sigma^*_{\text{C=O}}$ do grupo carbonila, se comparado ao selênio e telúrio, proporcionam maior relevância destas interações em tioésteres, compensando suavemente o efeito da eletronegatividade na constante de força da ligação C=O, e desta forma reduzindo o número de onda observado para este estiramento no tioéster **1f**.

O comportamento fotoluminescente observado nos intermediários ésteres (**9**) e ácidos carboxílicos (**8**) foi conservado nos produtos finais **1**. Desta forma, os calcogenoésteres apresentados demonstram-se como ótimos candidatos para o desenvolvimento de materiais funcionais, através da união de propriedades líquido-cristalinas e fotoluminescentes, exibindo características promissoras para a aplicação em novos dispositivos eletrônicos.

4.2 Comportamento Térmico dos Calcogenoésteres 1a-l

O comportamento térmico dos calcogenoésteres líquido-cristalinos **1a-l** foi investigado por meio de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). As temperaturas de transição e entalpias foram coletadas a partir do segundo ciclo de aquecimento, e as texturas das mesofases foram identificadas através da comparação com padrões da literatura.¹³⁹ De forma geral, os compostos demonstraram boa estabilidade térmica (t_{onset} entre 345-407°C). Os calcogenoésteres apresentaram mesofases esmélicas e nemática com texturas típicas de compostos calamíticos. Em situações onde não foi possível a identificação por MOLP, análises de difração de raio-X das mesofases estão em andamento através da colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Carsten Tschierske e Marko Prehm da Universidade Martin Luther, em Halle Saale, na Alemanha. Estas análises estão em fase final de conclusão. As temperaturas de transição e valores de entalpias (kcal.mol^{-1}) estão descritos na tabela 3. As figuras relevantes dos compostos **1a-l**, bem como os termogramas de DSC representativos, estão apresentados nas figuras 35-41. As estruturas moleculares foram idealizadas buscando investigar os efeitos da variação do átomo calcogênio na ordem e empacotamento das

mesofases líquido-cristalinas, como também compreender os fenômenos relacionados com este átomo quando ocorre a modificação das cadeias alifáticas terminais.

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

1a-l

CL	Y	R	R ¹	Sequência de Fases ^a	ΔT^b
1a	O	C ₈ H ₁₇	OCH ₃	Aq. Cr 122,2 (9,0) N 221,9 (0,13) I Resf. I 218,3 N 95,0 Cr	99,7
1b	O	C ₈ H ₁₇	OC ₈ H ₁₇	Aq. Cr ₁ 93,3 (0,98) Cr ₂ 105,3 (9,35) SmC 154,7 (0,05) N 195,2 (0,27) I Resf. I 195,0 N 150,8 SmC 84,7 Cr	89,9
1c	O	C ₁₀ H ₂₁	H	Aq. Cr 96,0 (9,80) SmA 123,0 (0,43) N 142,5 (0,20) I Resf. I 141,9 N 122,5 SmA 86,5 SmB 75,2 (1,26) Cr ₁ 61,3 (3,65) Cr ₂	46,5
1d	S	C ₈ H ₁₇	OCH ₃	Aq. Cr ₁ 62,9 (0,64) Cr ₂ 114,5 (6,88) N 248,8 (0,26) I Resf. I 247,2 N 98,9 Cr ₂ 57,8 Cr ₁	134,3
1e	S	C ₈ H ₁₇	OC ₈ H ₁₇	Aq. Cr 64,2 (7,57) SmI 120,0 (0,52) SmC 164,0 (0,37) N 207,3 (0,44) I Resf. I 207,0 N 165,7 SmC 120,8 SmI 51,2 Cr	143,1
1f	S	C ₁₀ H ₂₁	H	Aq. Cr 92,9 (5,86) SmB 113,0 (1,13) SmA 139,2 (0,29) N 175,6 (0,30) I Resf. I 173,5 N 138,1 SmA 112,0 SmB 84,5 Cr	82,7
1g	Se	C ₇ H ₁₅	OC ₈ H ₁₇	Aq. Cr 58,1 (4,47) SmX 71,9 (1,34) SmI ou F 115,5 (0,73) SmC 154,8 (0,16) N 200,5 (0,24) I Resf. I 203,4 N 155,2 SmC 115,6 SmI ou F 60,1 SmX 45,9 Cr	142,4
1h	Se	C ₈ H ₁₇	OCH ₃	Aq. Cr 108,1 (5,00) N 218,8 (0,11) I Resf. I 216,1 N 97,0 Cr	110,7
1i	Se	C ₈ H ₁₇	OC ₈ H ₁₇	Aq. Cr 66,8 (7,52) SmI 121,7 (0,63) SmC 163,3 (0,08) N 202,5 (0,29) I Resf. I 199,7 N 159,7 SmC 118,7 SmI 62,3 (0,31) SmX 53,2 (5,91) Cr	135,7
1j	Se	C ₉ H ₁₉	OC ₈ H ₁₇	Aq. Cr 64,2 (7,48) SmI ou F 122,3 (0,68) SmC 166,9 (0,19) N 199,4 (0,24) I Resf. I 198,3 N 168,3 SmC 123,0 SmI ou F 62,0 SmX 57,6 Cr	135,2
1k	Se	C ₁₀ H ₂₁	OC ₈ H ₁₇	Aq. Cr 43,2 (5,44) SmX 69,3 (0,93) SmI ou F 122,1 (1,00) SmC 157,3 (0,22) N 185,7 (0,32) I Resf. I 190,2 N 164,0 SmC 122,1 SmI ou F 63,1 SmX 25,1 Cr	142,5
1l	Se	C ₁₀ H ₂₁	H	Aq. Cr 96,6 (3,01) SmB 105,4 (0,40) SmA 129,4 (0,11) N 149,4 (0,03) I Resf. I 142,6 N 131,0 SmA 104,8 SmB 71,7 Cr	52,8

^aTemperatura inicial da transição (*Tonset*); Cr – cristal; SmA – mesofase esmética A; SmB – mesofase esmética B; SmC – mesofase esmética C – SmF – mesofase esmética F – SmX – mesofase não caracterizada; N – mesofase nemática; I – líquido Isotrópico.); Aq. – aquecimento; Resf.- resfriamento. ^bNo aquecimento.

Como podemos observar na tabela 3, o perfil líquido cristalino das moléculas **1a-l** usualmente apresenta ampla estabilidade térmica, com excessão dos compostos **1c**, **1f** e **1l**, onde a extensão do comportamento mesomórfico foi menor, como normalmente observado para mesógenos com cadeias alifáticas longas em somente uma extremidade molecular.^{50b}

Os calcogenoésteres líquido-cristalinos **1a**, **1d** e **1h**, possuindo o grupo metoxila em uma das terminações moleculares, apresentaram uma mesofase nemática, o que é esperado para derivados com cadeia alquílica curta. A presença de um grupo polar ligado na posição 4 de um núcleo conjugado aumenta o comprimento molecular efetivo, incrementando a anisometria geométrica.

Uma ilustração da textura *schlieren* desta mesofase nemática é claramente identificada, sendo caracterizada pelo ponto onde as quatro linhas de descontinuidade se agrupam (figura 35). Os valores das entalpias entre 0,11 – 0,26 kcal.mol⁻¹ das transições entre a mesofase nemática e o líquido isotrópico (N-I) são consistentes com o menor ordenamento deste tipo de mesofase.

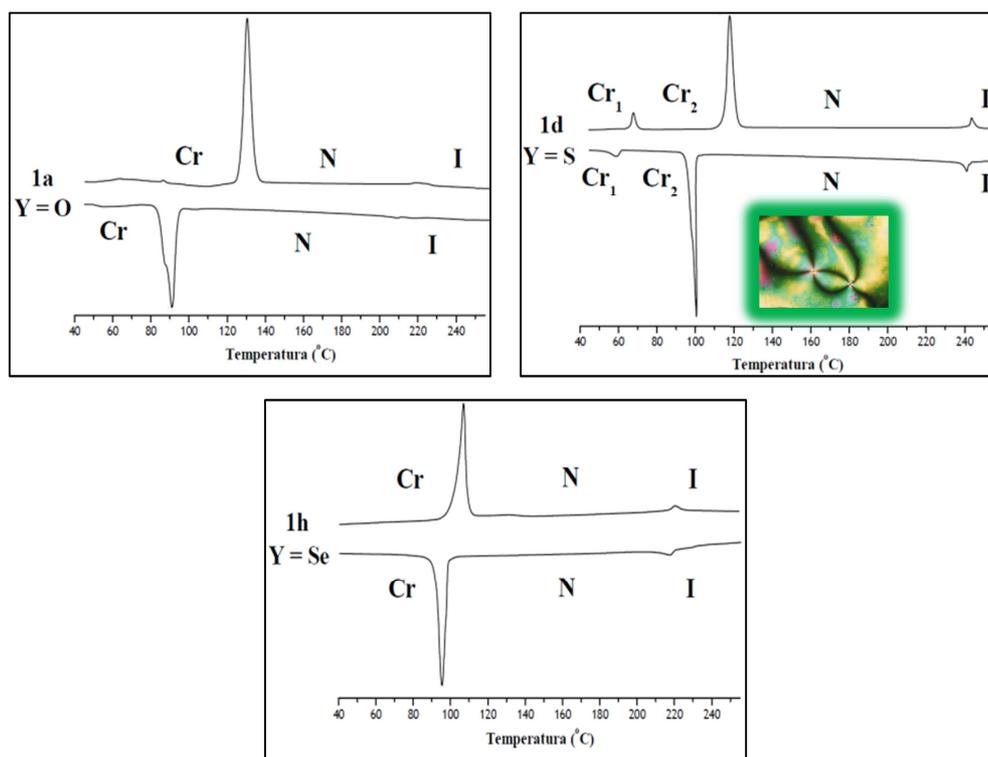


Figura 35: Curvas de DSC dos calcogenoésteres líquido-cristalinos **1a**, **1d** e **1h** a 10°C min⁻¹, no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento; Cr – Cristal; N – Mesofase Nemática; I – Líquido Isotrópico.

Com relação a amplitude do comportamento mesomórfico da mesofase nemática em **1a**, **1d** e **1h**, verifica-se que as faixas de temperatura aumentam na seguinte ordem $O < Se < S$. Pode-se observar que o cristal líquido **1d** ($Y = S$) possui a mesofase mais ampla entre seus análogos, com transição para o estado líquido-cristalino em 114,5 °C, e seguindo para o líquido isotrópico em 247,6 °C. Adicionalmente, esta molécula apresenta os maiores valores de entalpia para a transição N-I entre os compostos similares (**1a**, **1d** e **1h**). As temperaturas de clareamento (transição N-I) aumentam na ordem $S > O \approx Se$, sugerindo que a polarizabilidade do átomo calcogênio é um importante fator com relação a estabilidade das mesofases. No entanto, a temperatura de fusão reduz no sentido $O > S > Se$, indicando que no estado cristalino, as interações intermoleculares são mais efetivas com o átomo calcogênio mais eletronegativo, que pode auxiliar no empacotamento molecular, como observado para **1d** ($Y = O$).

Desta forma, a substituição do átomo de oxigênio na série **1a**, **1d** e **1h** por átomos calcogênio com número atômico superior, exibindo um maior raio atômico, menor eletronegatividade e maior polarizabilidade, aumentam as interações intermoleculares após a fusão para o estado líquido-cristalino, e auxiliam na estabilização das mesofases. A maior estabilidade do comportamento mesomórfico de tioésteres frente a ésteres foi relatada previamente.¹⁴⁰ Neste sentido, torna-se interessante destacar que a posição, ou grupo funcional, ao qual o átomo calcogênio pertence no composto calamítico exerce considerável influência nas características térmicas. Na literatura, são demonstrados inúmeros exemplos onde o uso de conexões tioésteres resulta na redução do comportamento mesomórfico em moléculas líquido-cristalinas calamíticas. Na figura 36, podemos identificar alguns exemplos onde este fenômeno foi observado.^{140a,141} Segundo Castellano,¹⁴² observa-se que a conexão tioéter nas extremidades moleculares pode reduzir as temperaturas de clareamento devido a diminuição na polaridade longitudinal, proporcionada pela menor eletronegatividade do enxofre se comparada ao oxigênio.

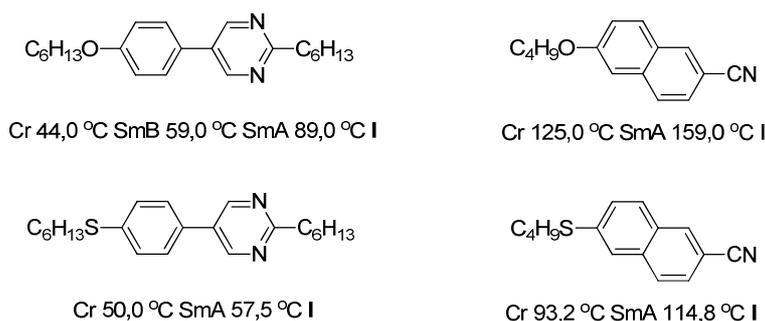


Figura 36: Exemplos de conexões tioésteres entre o núcleo rígido e as cadeias alifáticas aplicados na estrutura de cristais líquidos calamíticos; Cr – Cristal; SmA – mesofase esméctica A; SmB – mesofase esméctica B; N – mesofase nemática; I – líquido Isotrópico.

Considerando os resultados apresentados na tabela 3 para os cristais líquidos **1a**, **1d** e **1h**, e como também será discutido para as demais moléculas, apesar da polarizabilidade do calcogênio em calcogenoésteres representar um importante fator no comportamento mesomórfico, observa-se que a estabilidade líquido-cristalina não segue a ordem de polarizabilidade ($\text{Se} > \text{S} > \text{O}$). De fato, identificamos que a temperatura de clareamento para a molécula **1h** é menor do que o esperado, levando em conta a ordem da polarizabilidade destes heteroátomos. Os resultados sugerem que o aumento da temperatura de clareamento para o tioéster **1d** pode ser atribuída ao acréscimo na polarizabilidade do enxofre, contudo, somada a maior deslocalização da carga deste calcogênio sobre o anel benzênico e sobre o grupo carbonila, sendo os valores para os estiramento no infravermelho da ligação C=O,

apresentados na tabela 2 e na figura 34, indicativos de uma efetiva deslocalização eletrônica por ressonância.^{140a}

Além disso, o comprimento molecular para as moléculas **1a**, **1d** e **1h** foi obtido utilizando cálculos moleculares, empregando o programa Gaussian 09.¹⁴³ Os resultados da geometria molecular otimizada através da teoria da densidade funcional (DFT), no nível CAM-B3LYP com bases 6-31+G(d) para otimizações geométricas e 6-311++(2d,p) para pontos singulares, indicam que o aumento no volume atômico do calcogênio fornece ligações $C_{sp^2}\text{-Y}$ mais longas, gerando um maior comprimento molecular para a estrutura totalmente estendida (**1h-Se** (31,80 Å) > **1d-S** (31,72 Å) > **1a-O** (31,45 Å)). Apesar da esperada redução no ângulo $C_{sp^2}\text{-Y-C}_{sp^2}$ com o aumento do volume do átomo calcogênio, a tendência frente ao comprimento molecular é mantida, e desta forma pode-se observar um suave incremento na anisometria geométrica molecular para calcogênios com número atômico superior.

Os calcogenoésteres **1c** (Y = O), **1f** (Y = S) e **1l** (Y = Se) com cadeia alcoxila terminal mais extensa (R = OC₁₀H₂₁), e sem a presença do grupo polar metoxila (R¹ = H) na outra extremidade molecular, apresentaram um comportamento mesomórfico distinto, onde se observa o surgimento de mesofases esmélicas ortogonais, com interessante estabilidade térmica (tabela 3). A disposição para formação de mesofases ortogonais em estruturas calamíticas com somente uma longa cadeia flexível foi previamente relatada.^{50b,144}

Quando as amostras **1c**, **1f** e **1l** são resfriadas a partir do líquido isotrópico, a mesofase nemática aparece, exibindo textura *thread-like* (figura 37a). A seguir, uma transição ocorre para a mesofase SmA, apresentando uma textura homeotrópica (figura 37b). No éster **1c**, foi identificado um pico de transição térmica abaixo da temperatura de fusão (monotrópico) em 87,2 °C, onde uma textura mosaico de cor cinza foi observada (figura 37c). O provável incremento no ordenamento molecular desta fase sob resfriamento, e retenção da organização ortogonal das moléculas calamíticas na transição a partir de uma mesofase SmA, sugere a formação de uma estrutura hexática esmélica B. Adicionalmente, a observação de uma textura mosaico é característica para a fase esmélica B, representando a configuração mais estável desta estrutura.^{139b} Atualmente, estamos realizando estudos de difração de raio-X para caracterização adicional desta mesofase.

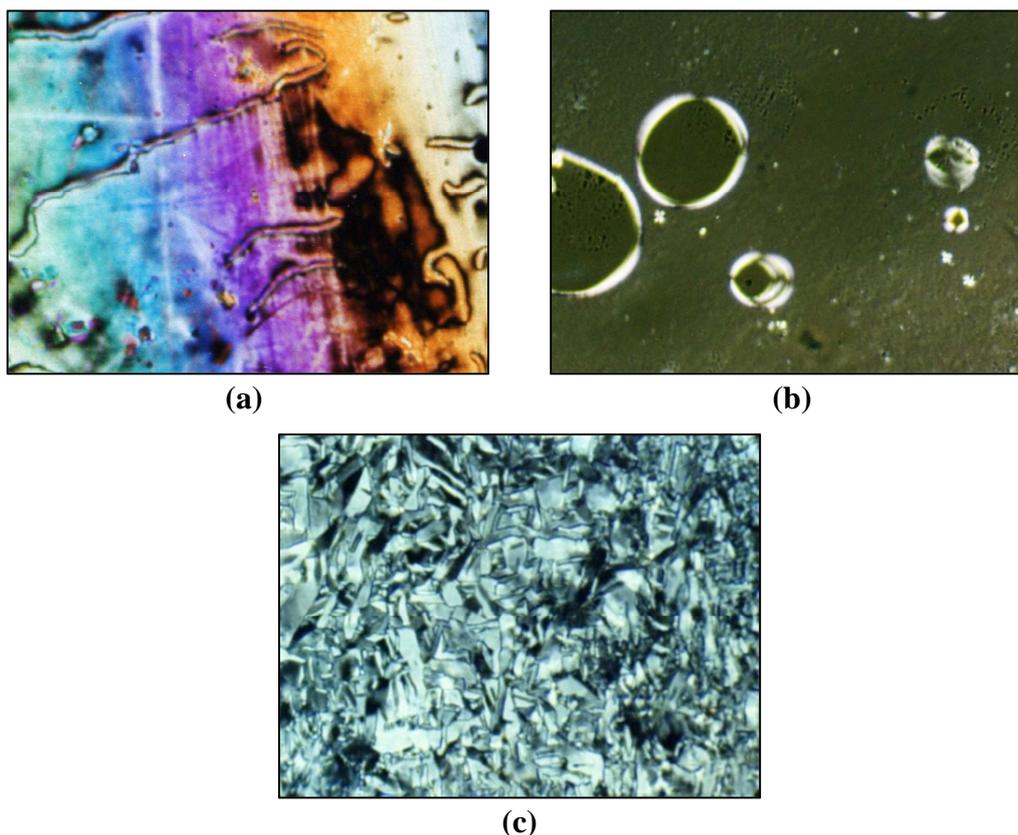


Figura 37: (a) Textura *thread-like* da mesofase nemática do éster **1c**, resfriamento (10x), 133,4 °C; (b) Textura homeotrópica da mesofase esméctica A do éster **1c**, resfriamento (10x), 118,2 °C; (c) Textura mosaico da mesofase esméctica B do éster **1c**, resfriamento (10x), 79,0°C.

Seguindo a análise das moléculas análogas, na tabela 3 constata-se que a mesofase monotrópica esméctica B presente no cristal líquido **1c**, adquiriu o aumento da estabilidade pela modificação para átomos calcogênios com número atômico superior ($Y = S, Se$), tornando-se enantioprópica nos compostos **1f** e **1l**. Sob polarizadores cruzados, as estruturas **1f** e **1l** exibiram texturas e mesofases similares ao éster **1c**.

Por natureza, os grupos funcionais calcogenoésteres possuem a polaridade da ligação C=O em suas estruturas, no entanto, o enxofre e selênio são mais polarizáveis e menos eletronegativos, proporcionando uma característica menos polar para tioésteres e selenoésteres em sua conformação preferencial Z.¹³² Os valores dos momentos de dipolo molecular representativos, obtidos para os compostos **1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l** através de cálculos de moleculares, colaboram com estas observações.¹⁴³ Desta forma, os calcogenoésteres **1f** e **1l** experimentam interações eletrostáticas repulsivas laterais menos intensas, quando as moléculas estão organizadas nas camadas esmécticas. Conseqüentemente, pode-se alcançar um empacotamento mais próximo se comparado aos ésteres, levando a formação de mesofases ordenadas estáveis.^{50b} Além disso, novamente verifica-se que o

tioéster **1f** exibe temperaturas de claramento maiores do que o selenoéster **1l**, apesar da ordem de polarizabilidade dos átomos calcogênicos ($O < S < Se$). Analogamente ao que foi observado para a série **1a**, **1d** e **1h**, o átomo de enxofre confere para **1f** uma maior estabilidade da mesofase nemática.

Sistemas calamíticos com cadeias alquílicas longas em ambas as extremidades moleculares, usualmente apresentam mesofases esmélicas inclinadas.^{50b} Este fenômeno pode ser identificado nos cristais líquidos **1b**, **1e**, **1g**, **1i**, **1j** e **1k**, onde um rico polimorfismo esmélico foi evidente por uma extensa faixa de temperatura (tabela 3). Os termogramas de DSC claramente indicam a presença de quatro picos endotérmicos para o cristal líquido **1b** e quatro picos endotérmicos para os cristais líquidos **1e** e **1i** durante o aquecimento (figuras 38b e 38c). No éster **1b**, o pico em 93,3°C está associado a uma transição térmica cristal-cristal (Cr_1 - Cr_2), uma vez que se encontra abaixo da temperatura de fusão sob aquecimento (figura 38a), e os dados de microscopia óptica de luz polarizada não indicam transição para uma mesofase. Após a fusão, o éster **1b** apresenta as mesofases esmélica C e nemática antes de transitar para o líquido isotrópico.

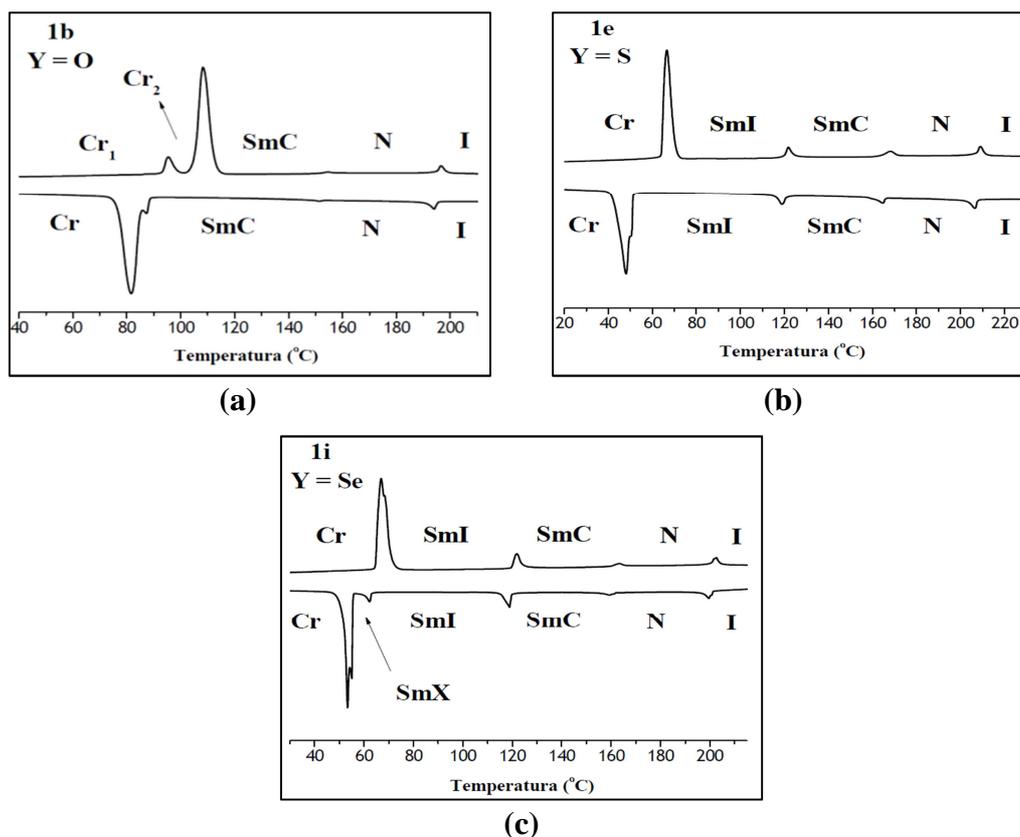


Figura 38: Curvas de DSC dos calcogenoésteres líquido-cristalinos, $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento: (a) **1b**; (b) **1e**; (c) **1i**; Cr – Cristal; N – Mesofase Nemática; SmC – Mesofase Esmélica C; SmI – Mesofase Esmélica I; SmX – Mesofase Esmélica X; I – Líquido Isotrópico.

Como observado anteriormente, as temperaturas de fusão para **1b**, **1e** e **1i** reduzem no sentido $O > Se \approx S$, indicando tendências similares aos demais calcogenoésteres. Os valores das entalpias de fusão nestas moléculas são ilustrativos de interações intermoleculares mais efetivas no estado cristalino com o átomo calcogênio mais eletronegativo ($Y = O$) (tabela 3). Além disso, as transições nemático-isotrópico novamente aumentam a temperatura no sentido $O < Se < S$, e as moléculas **1e** e **1i** exibem uma notável estabilidade do comportamento mesomórfico ($\Delta T_{1e} = 143,1^\circ\text{C}$ e $\Delta T_{1i} = 135,7^\circ\text{C}$). Verifica-se que os cristais líquidos **1e** e **1i** possuem características térmicas aproximadas, com uma mesofase esmética adicional surgindo sob aquecimento (tabela 3, figuras 38b e 38c). No curso de nossa pesquisa, foi observado que o selenoéster **1i** apresenta uma mesofase esmética I enantiotrópica.⁷⁴ Portanto, a partir da similaridade estrutural e térmica, bem como análise das texturas sob microscopia óptica de luz polarizada do composto **1e**, propõe-se uma mesofase esmética I para este tioéster (figura 39a). Os valores altos de entalpia para a transição esmética C–esmética I ($\Delta H_{1e} = 0,52 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta H_{1i} = 0,63 \text{ kcal.mol}^{-1}$) indicam um aumento da ordem local na mesofase esmética I. Entretanto, experimentos de difração de raio-X estão em andamento, buscando evidenciar a natureza da estrutura esmética nesta molécula. Mais uma vez, fica evidente que a presença do enxofre ou selênio nestes cristais líquidos calamíticos pode fornecer um empacotamento mais próximo nas camadas esméticas, levando a formação de estruturas ordenadas mais estáveis.

A curva de DSC do éster **1b** sob resfriamento demonstrou o mesmo comportamento observado no ciclo de aquecimento (figura 38a), e as texturas das mesofases nemática e esmética C foram assinaladas (figuras 39c e 39d). Por sua vez, verificamos na figura 38b que o composto **1e** exibiu quatro picos durante o resfriamento, com perfil térmico comparável ao ciclo de aquecimento. Adicionalmente, uma maior histerese para ambos os compostos **1e** e **1i** ($\approx 13,0^\circ\text{C}$) foram relatadas, se comparados com o éster **1b** ($8,6^\circ\text{C}$).

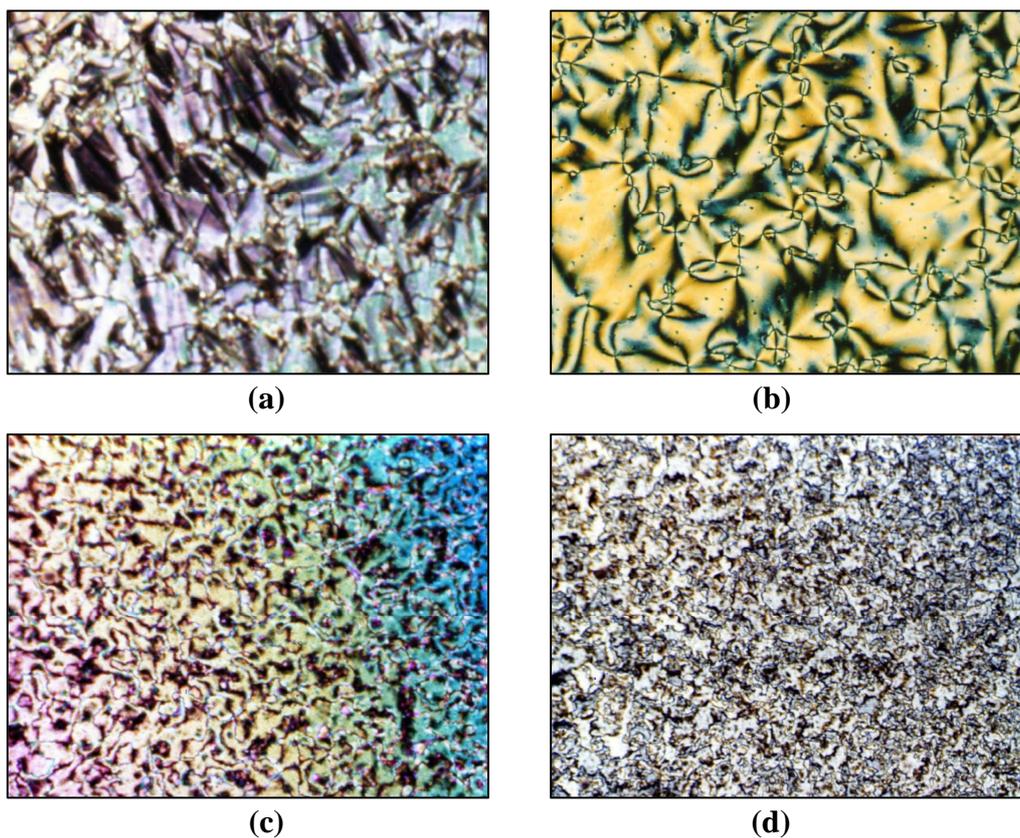


Figura 39: (a) Textura mosaico da mesofase esmética I do tioéster **1e**, resfriamento (10x), 96,5°C; (b) Textura do tipo *schlieren* na mesofase esmética I do selenoéster **1i**, resfriamento (10x), 105°C; (c) Textura *thread-like* da mesofase nemática do éster **1b**, resfriamento (10x), 176,7°C; (d) Textura *schlieren* granulada da mesofase esmética C do éster **1b**, resfriamento (10x), 149,5°C.

Durante o resfriamento da fase esmética I no selenoéster **1i**, a textura do tipo *schlieren* (figura 39b) converteu-se em uma textura mosaico a 82°C (figura 40), sem transição térmica associada. Observa-se na literatura, que a mesofase esmética I também pode apresentar texturas mosaico.¹³⁹



Figura 40: Textura mosaico paramórfica da mesofase esmética I no selenoéster **1i**, resfriamento (10x), 82°C.

A redução adicional da temperatura em **1i** induz o aparecimento da quarta mesofase, como observado no termograma de DSC (figura 38c), com valor de entalpia de $0,31 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Sob polarizadores cruzados, uma pequena mudança na textura mosaico pode ser identificada dentro dos domínios desta transição. Entretanto, a amostra é mais birrefringente sob resfriamento, como observado pela contínua mudança de cor dentro deste domínio (figuras 41a→b).

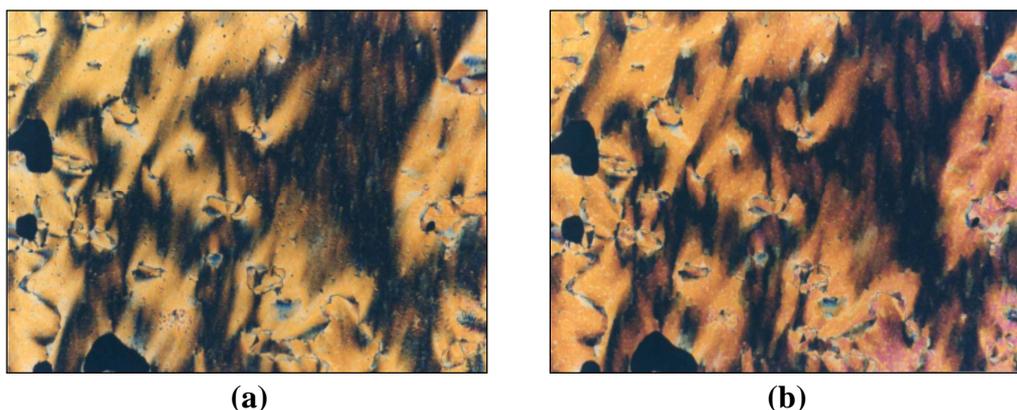


Figura 41: (a) Textura mosaico da mesofase esméctica I no selenoéster **1i**, resfriamento (10x), $100,5^{\circ}\text{C}$; (b) Textura mosaico da mesofase esméctica X no selenoéster **1i**, resfriamento (10x), 58°C .

Este comportamento sugere uma natureza líquido-cristalina esméctica, que foi confirmada através das análises de difração de raio-X do composto **1i**, onde a distância intercamada permanece constante em $32,8 \pm 1 \text{ \AA}$. Esta mesofase foi atribuída como esméctica X.^{74a} Neste sentido, é interessante observar que apesar dos compostos **1e** e **1i** apresentarem comportamento térmico comparável, não foram identificadas mesofases monotrópicas para o tioéster **1e**. Dados da literatura sugerem que a inibição das mesofases monotrópicas, e aumento na estabilidade das mesofases enantiotrópicas estão correlacionados com a presença do grupo tioéster na estrutura molecular.^{50b, 145} De acordo com os dados apresentados, podemos concluir que a modificação do oxigênio pelo enxofre em calcogenoésteres líquido-cristalinos pode proporcionar a redução da temperatura de fusão e o aumento da temperatura de clareamento. O incremento nas temperaturas de clareamento em tioésteres com características mesomórficas é significativo. Além disso, mesofases esmécticas enantiotrópicas de maior ordenamento são estabilizadas. Considerando os análogos selenoésteres líquido-cristalinos, o selênio possui a capacidade de diminuir as temperaturas de fusão, e aumentar suavemente as temperaturas de clareamento, se comparado aos respectivos ésteres mesomórficos. Adicionalmente, a função selenoéster pode proporcionar o aumento

complementar da estabilidade de mesofases de maior ordem, mediante o aumento na histerese relatada nestes materiais.

A partir das interessantes propriedades observadas nos selenoésteres líquido-cristalinos **1h**, **1i** e **1l**, buscou-se investigar qual a influência térmica pode ser alcançada na variação do comprimento das cadeias alifáticas nas extremidades moleculares. Logo, os selenoésteres **1g**, **1j** e **1k** foram preparados, e as propriedades térmicas são apresentadas na tabela 3. Estes cristais líquidos demonstram um grande polimorfismo de mesofases esméticas. Sob microscopia óptica de luz polarizada, os selenoésteres **1g**, **1j** e **1k** possuem características líquido-cristalinas similares aos compostos análogos avaliados anteriormente. Foram detectadas texturas do tipo *schlieren* características das mesofases esmética I ou esmética F, que estão em análise via difração de raio-X, buscando elucidar sua natureza estrutural. Estas moléculas também exibem texturas do tipo mosaico em menores temperaturas, indicando mesofases com maior organização, que estão sendo investigadas.

Na tabela 3, pode-se observar que a quebra da simetria na extensão das cadeias alifáticas terminais em **1g**, proporcionou o surgimento de uma mesofase enantiotrópica adicional de natureza esmética, denominada esmética X. Além disso, nos selenoésteres **1j** e **1k** verificou-se que o aumento da extensão da cadeia alifática em uma das extremidades moleculares proporciona a redução nas temperaturas de fusão e clareamento, bem como incremento na estabilidade em mesofases esméticas, conforme esperado. Avaliando as temperaturas de fusão e clareamento dos selenoésteres **1g**, **1i**, **1j** e **1k**, pode-se observar um efeito par-ímpar ocorrendo através da variação dos comprimentos na cadeia linear alcóxila.

4.3 Comportamento fotofísico dos calcogenoésteres 1a-l

O comportamento fotoluminescente observado nos intermediários ésteres (**9**) e ácidos carboxílicos (**8**) foi conservado calcogenoésteres **1a-l**. Desta forma, estes compostos demonstram-se ótimos candidatos para o desenvolvimento de materiais funcionais, através da união de propriedades líquido-cristalinas e fotoluminescentes, possuindo características promissoras para a aplicação em novos dispositivos eletrônicos.

No decorrer desta pesquisa, foi observado que o comprimento das cadeias alquílicas terminais nos selenoésteres **1h** e **1i** não exercem efeitos significativos no comportamento fotofísico em solução destes materiais.^{74a} Avaliando as moléculas **1h** ($R^1 = OCH_3$) e **1i** ($R^1 = OC_3H_7$), verificamos que os comprimentos de onda da absorção são similares, mesmo após

modificação do solvente. O composto **1i** apresenta um suave deslocamento para o vermelho na banda de emissão, quando comparado ao composto **1h**, indicando a perda de energia por processos não radiativos a partir do estado excitado provavelmente ocorre devido a diferença no comprimento das cadeias alquílicas terminais entre os dois compostos. Uma cadeia maior (-OC₈H₁₇) pode apresentar maior estado de desativação sem suprimir a emissão de fluorescência do que uma cadeia menor (-OCH₃) como o grupo metóxi no selenoéster líquido-cristalino **1h**.

Desta forma, o comportamento fotosférico representativo de seis calcogenoésteres (**1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l**) foi investigado, buscando compreender o papel do átomo calcogênio nas características eletrônicas destas estruturas moleculares. Esta pesquisa foi recentemente aprovada para publicação na revista *Journal of Physical Organic Chemistry*.¹⁴³ Deve-se destacar que estudos desta natureza não são descritos na literatura para estes grupos funcionais. Os compostos foram analisados empregando espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência no estado estacionário. De modo a examinar a transferência de carga no estado excitado, aplicou-se a correlação de Lippert-Mataga entre os máximos de absorção e emissão de fluorescência e a função da polaridade do solvente (Δf). Cálculos teóricos foram desenvolvidos em conjunto com o grupo de pesquisa sobre química teórica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, usando a teoria da densidade funcional dependente do tempo (TD-DFT), de forma a investigar a geometria molecular e distribuição de carga nos estados eletrônicos fundamentais e excitados dos calcogenoésteres (**1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l**). A partir destas informações, buscamos compreender da influência do átomo calcogênio nas características fotofísicas desta classe de cristais líquidos.

O estudo fotofísico foi realizado em solução, empregando 1,4-dioxano, diclorometano e etanol. O espectro normalizado de absorção na região do UV-Vis para as moléculas (**1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l**) é apresentado na figura 42.

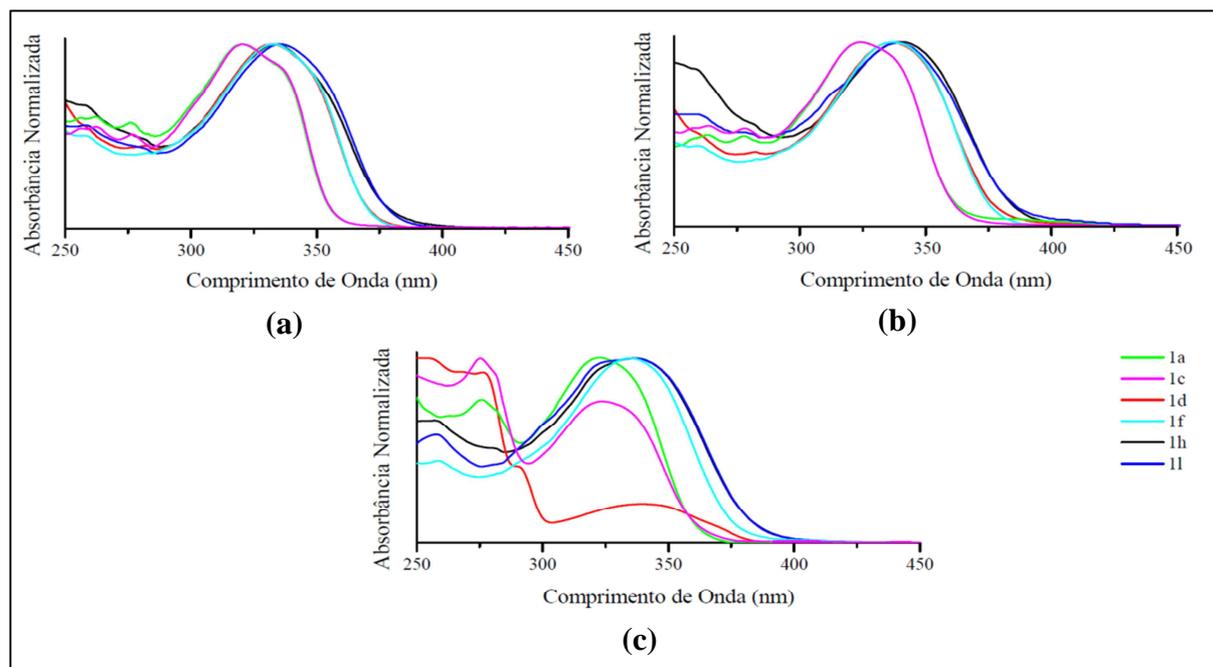


Figura 42: Espectros de absorção normalizados dos calcogenoésteres **1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l** em (a) 1,4-dioxano; (b) diclorometano; (c) etanol.

Os dados relevantes de UV-Vis estão descritos na tabela 4. As bandas com máximo de absorção (λ_{abs}) podem ser observadas para todos os compostos representativos, e estão localizadas em torno de 332 nm, com coeficientes de absorvidade molar (ϵ_{max}) de acordo com transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Os altos valores de absorvidade molar (ϵ_{max}) indicam estruturas muito planares, que são atribuídas a porção tolano (difetilacetileno) da estrutura molecular. É importante mencionar que o solvente não exerce papel relevante na fotofísica do estado fundamental destes compostos, visto que não foi observado efeito solvatocrômico significativo ($\Delta\lambda_{\text{abs}} = 3\text{-}8$ nm).

Quando modificamos a polarizabilidade e eletronegatividade do átomo calcogênio seguindo do oxigênio para o selênio, observa-se um suave deslocamento dos máximos de absorção para maiores comprimentos de onda (deslocamento batocrômico), indicando que os elétrons estão mais retidos na estrutura molecular dos derivados oxigenados, ao contrário do que foi observado para os análogos com enxofre e selênio. Os dados da diferença de energia HOMO-LUMO (ΔE) apresentados na tabela 4 contribuem com esta tendência.

A figura 43 apresenta os espectros normalizados de emissão de fluorescência destes compostos. As curvas de emissão foram obtidas usando para excitação os comprimentos de onda dos máximos da absorção, e os dados relevantes estão descritos na tabela 4. Os

calcogenoésteres apresentam uma única banda principal de emissão, indicando que o processo ocorre a partir do estado excitado de menor energia, com a maior força do oscilador.¹⁴⁶

Tabela 4: Dados de UV-Vis e emissão de fluorescência dos calcogenoésteres **1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l**.

CL (Y)	Solvente	ϵ_{\max} ($\times 10^4$ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ (nm/cm ⁻¹)	ΔE (S ₀ →S ₁) ^a (eV)
1a (O)	1,4-Dioxano	1,79	321	371	50/4199	3,862
	Diclorometano	3,89	324	409	85/6414	3,827
	Etanol	6,50	323	417	94/6979	3,838
1d (S)	1,4-Dioxano	3,13	332	377	45/3595	3,734
	Diclorometano	3,37	337	420	83/5864	3,679
	Etanol	6,41	340	430	90/6156	3,647
1h (Se)	1,4-Dioxano	2,73	334	379	45/3555	3,712
	Diclorometano	2,95	341	419	78/5460	3,636
	Etanol	5,11	336	427	91/6343	3,690
1c (O)	1,4-Dioxano	3,04	320	384	64/5208	3,874
	Diclorometano	8,16	324	417	93/6883	3,827
	Etanol	6,16	324	445	121/8392	3,827
1f (S)	1,4-Dioxano	2,83	333	376	43/3434	3,723
	Diclorometano	3,29	337	416	79/5460	3,679
	Etanol	5,45	335	425	90/6322	3,701
1l (Se)	1,4-Dioxano	5,08	336	380	44/3446	3,690
	Diclorometano	1,62	339	416	77/5460	3,657
	Etanol	3,74	335	422	87/6154	3,701

^aObtidos a partir dos máximos de absorção.

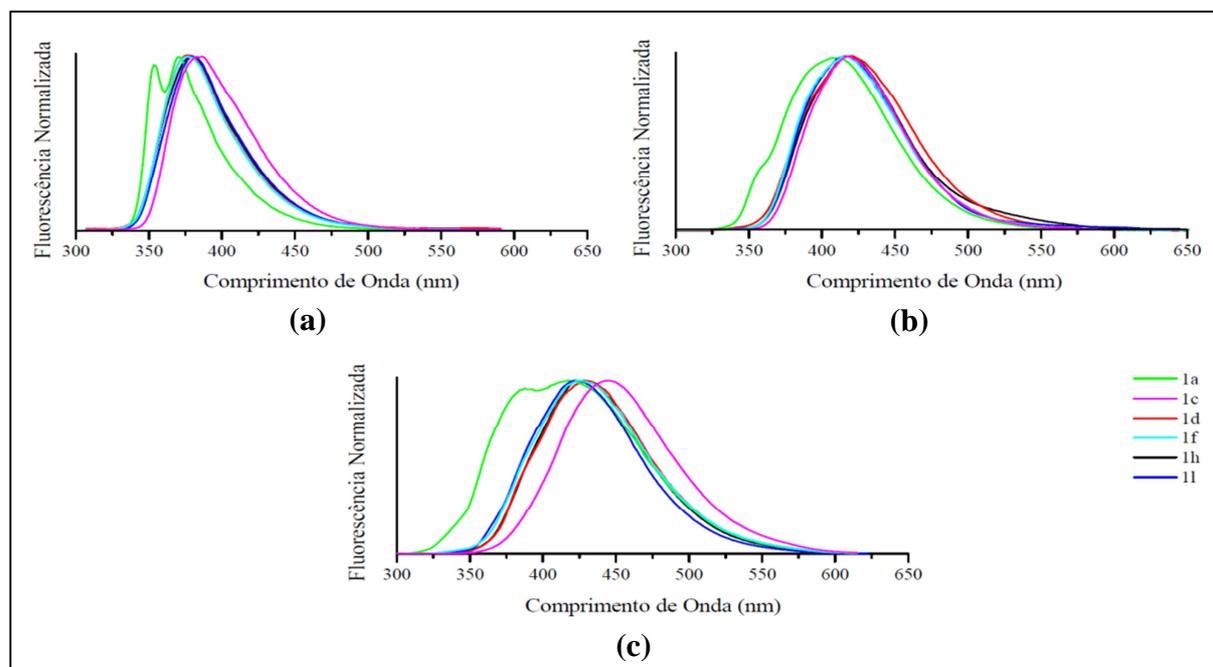


Figura 43: Espectros de emissão de fluorescência normalizados dos calcogenoésteres **1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l** em (a) 1,4-dioxano; (b) diclorometano; (c) etanol.

Nos espectros de fluorescência, observa-se um efeito solvatocrômico, onde a emissão máxima dos calcogenoésteres **1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l** desloca para o vermelho com o aumento da polaridade do solvente – 378 nm, 416 nm e 428 nm em 1,4-dioxano, diclorometano e etanol, respectivamente. Compreende-se que quando o estado eletrônico excitado relaxado possui maior polaridade do que o estado fundamental, uma estabilização energética do estado excitado pode ocorrer pelo aumento da polaridade do solvente. Neste sentido, quanto maior a interação entre soluto e solvente, menor será a energia do estado excitado relaxado, assim deslocando adicionalmente as bandas de emissão de fluorescência para o vermelho.^{146,147} Portanto, o intenso solvatocromismo apresentado nos espectros de emissão (deslocamento batocrômico, $\Delta\lambda_{em} = 42-61$ nm) indica que o momento de dipolo destes calcogenoésteres é maior no estado excitado do que no estado fundamental ($\mu_e > \mu_g$). Estes resultados também podem ser atribuídos a natureza da transição eletrônica ${}^1\pi-\pi^*$, onde os calcogenoésteres podem adquirir uma melhor deslocalização eletrônica no estado excitado. Apesar das modificações do átomo calcogênio ($Y = O, S, Se$) em **1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l** não deslocarem significativamente os máximos de emissão considerando o mesmo solvente, observa-se que a diferença de energia HOMO-LUMO (tabela 4, ΔE) reduz com mudança do átomo de oxigênio pelo enxofre e selênio, o que pode ser útil para aplicação destes materiais como cristais líquidos semicondutores.¹⁴⁸ Adicionalmente, os deslocamentos de Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$) relatados em solventes mais polares apresentam magnitude que não pode ser atribuída somente a efeitos do solvente.

Conforme discutido anteriormente, os deslocamentos solvatocrômicos dos máximos de emissão de fluorescência frequentemente podem estar relacionados com mudanças na distribuição de carga do estado excitado com relação ao estado fundamental. Nestes casos, um mecanismo de transferência de carga intramolecular (ICT) pode estar envolvido no estado excitado.^{149,150} De modo a averiguar a existência de um estado ICT nos calcogenoésteres, foi utilizada a correlação Lippert-Mataga, que refere-se a função dos deslocamentos solvatocrômicos das bandas de emissão de fluorescência (ν_{max}) *versus* a função da polaridade do solvente (Δf). Buscando relacionar os deslocamentos solvatocrômicos com a polaridade do meio, misturas de solventes foram empregadas, e as constantes dielétricas das misturas (ϵ_{mix}), bem como índices de refração (n_{mix}) foram calculadas, conforme as equações (1) e (2).¹⁵¹

$$\epsilon_{mix} = f_A \cdot \epsilon_A + f_B \cdot \epsilon_B \quad (1)$$

$$n_{mix}^2 = f_A n_A^2 + f_B n_B^2, \quad (2)$$

Os valores de f_A e f_B são as frações volumétricas dos dois solventes. Supondo que um ponto de dipolo está situado no centro de uma cavidade esférica, e negligenciando a média de polarizabilidade do soluto (α) nos estados envolvidos nas transições, ($\alpha = \alpha_e = \alpha_g = 0$, onde "e" e "g" referem-se aos estados excitados e fundamentais, respectivamente) obtêm-se:¹⁵⁰

$$h\nu_{max} = h\nu_{max}(0) - \left[\frac{2\mu_e(\mu_e - \mu_g)}{a^3} \right] \Delta f \quad (3)$$

$$\Delta f = f(\varepsilon) - f(n) \quad (4)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)}; \quad f(n) = \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)}, \quad (5)$$

Nestas equações, μ_g é o momento de dipolo do soluto no estado fundamental, ν_{max} é o máximo de fluorescência na mistura de solventes, $\nu_{max}(0)$ é o valor máximo de fluorescência extrapolado para fase gasosa e a é o raio da cavidade ao qual a molécula reside. É interessante ressaltar que álcoois normalmente são excluídos destas correlações, para evitar interações específicas entre soluto e solvente. Com isso, somente 1,4-dioxano e diclorometano foram utilizados neste estudo (frações volumétricas do diclorometano: 1,00, 0,50, 0,30, 0,20, 0,10, 0). Uma vez que estados formados mediante a transferência de carga podem alcançar uma estabilização adicional através do aumento da polaridade do solvente, uma relação linear entre os máximos de emissão de fluorescência (ν_{max}) e a função da polaridade do solvente (Δf) indicam a ocorrência de um estado com transferência de carga intramolecular.¹⁵²

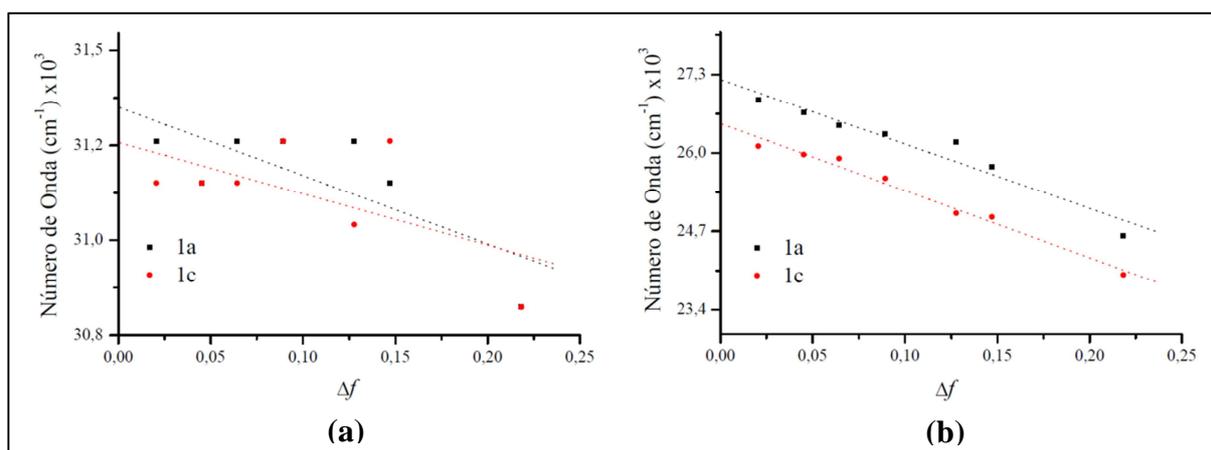


Figura 44: Equação de Lippert-Mataga aplicada nos máximos das bandas de (a) absorção dos ésteres **1a** e **1c**, (ν_{max}) em diferentes misturas de solventes (R^2 : **1a** = 0,50; **1c** = 0,24); (b) emissão de fluorescência dos ésteres **1a** e **1c**, (ν_{max}) em diferentes misturas de solventes (R^2 : **1a** = 0,92; **1c** = 0,98).

A figura 44 apresenta os deslocamentos solvatocrômicos obtidos a partir das curvas de absorção e emissão de fluorescência contra a função da polaridade do solvente para os compostos oxigenados **1a** e **1c**. Considerando os máximos de absorção no estado fundamental, não foi observada correlação linear ($R^2 = 0,50$ and $R^2 = 0,24$ para **1a** e **1c**, respectivamente). Entretanto, levando em consideração os máximos de emissão de fluorescência em ambos os compostos, os deslocamentos solvatocrômicos seguem uma tendência linear com relação a Δf ($R^2 = 0,92$ e $R^2 = 0,98$ para **1a** and **1c**, respectivamente), o que suporta o envolvimento do mecanismo de transferência de carga intramolecular no estado excitado.¹⁵³ Deve destacar que somente os ésteres **1a** e **1c** apresentaram a correlação linear. A aplicação da equação de Lippert-Mataga para os compostos **1d**, **1f**, **1h** e **1l** não exibiu evidências sobre processos de transferência de carga intramolecular nos estados eletrônicos fundamentais e excitados (Anexos, figuras 177 e 178), apesar dos valores para os deslocamentos de Stokes indicarem que a deslocalização da carga pode ocorrer nos estados excitados.

Buscando uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos no comportamento eletrônico dos compostos (**1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l**), cálculos moleculares, usando a teoria da densidade funcional dependente do tempo (TD-DFT) com o funcional CAM-B3LYP¹⁵⁴ no nível 6-31+G(d)¹⁵⁵ para otimizações geométricas e 6-311++(2d,p)¹⁵⁶ para pontos singulares (nas estruturas moleculares na absorção e na emissão), foram desenvolvidos de forma a investigar a geometria e distribuição de carga nos estados fundamentais e excitados, como também avaliar o efeito do átomo calcogênio na fotofísica de calcogenoésteres. Efeitos de solvente foram incluídos, considerando os Modelos do Contínuo Polarizável,¹⁵⁷ que descrevem o solvente implicitamente, como um campo de reação homogêneo, com constante dielétrica definida, que se encontra ao redor do soluto.

A otimização das geometrias moleculares de menor energia dos compostos **1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l** nos estados fundamentais e excitados foram obtidas computacionalmente, e na figura 45 são apresentadas as estruturas de **1c**, **1f** e **1l** representativamente. As geometrias moleculares para **1a**, **1d** e **1h** não exibiram modificações estruturais significativas (Anexos, figura 179), pois em todos os casos o grupo tolano assume uma conformação planar, como observado em moléculas similares.^{74b} Além disso, as estruturas dos estados excitados revelaram-se apreciavelmente semelhantes aos estados fundamentais.

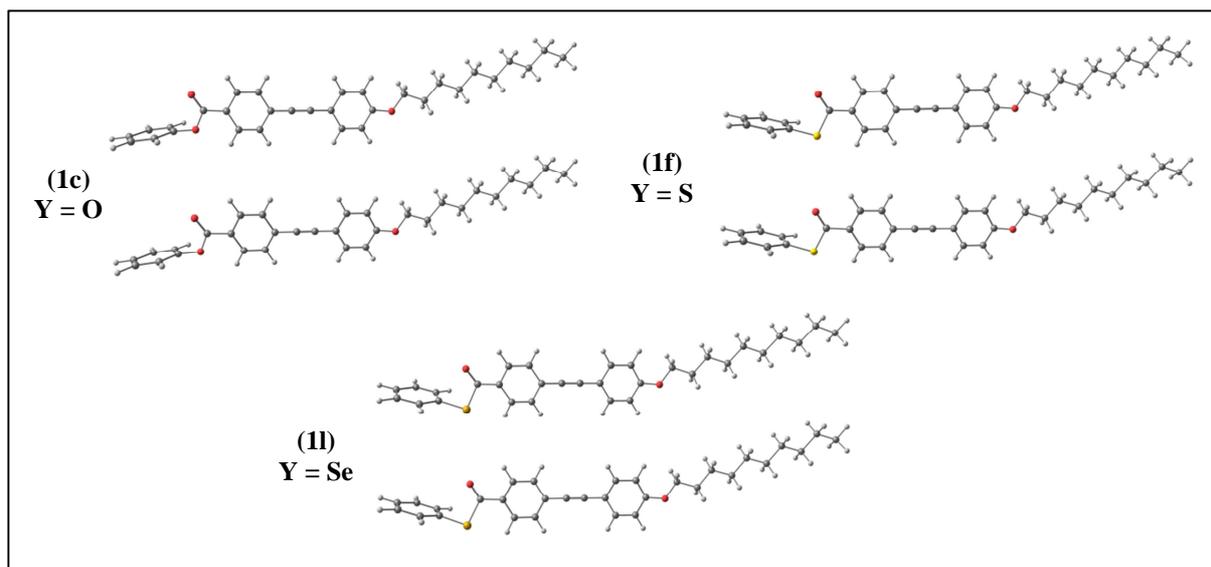


Figura 45: Geometrias moleculares de menor energia dos calcogenoésteres **1c**, **1f** e **1l** no estado fundamental (inferior) e estado excitado (superior).

Os cálculos teóricos também permitiram modelar os orbitais de fronteira dos calcogenoésteres **1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l**. O HOMO e LUMO dos compostos representativos **1c**, **1f** e **1l** são demonstrados na figura 46. Novamente, não foram encontradas diferenças expressivas nas formas do HOMO e LUMO para as moléculas **1a**, **1d** e **1h** (Anexos, figura 180). Observa-se que os orbitais de fronteira possuem natureza π , e estão distribuídos majoritariamente sobre o grupo tolano, estando envolvidos na banda principal de absorção na região do ultravioleta. Como observado anteriormente,^{74b} as inversões nos lobos orbitales do HOMO e LUMO estão situadas ao longo do eixo molecular de maior extensão. Adicionalmente, a substituição no grupo arila por uma metoxila na posição 4 (**1a**, **1d** e **1h**) não modificou significativamente os orbitais de fronteira destas moléculas, uma vez que não verificou-se contribuições importantes destes átomos nas funções de onda do HOMO e LUMO. Apesar da mudança do átomo calcogênio na estrutura dos calcogenoésteres não influenciar apreciavelmente no HOMO e LUMO, os lobos orbitales sobre o átomo calcogênio aumentam o volume na ordem $O < S < Se$.

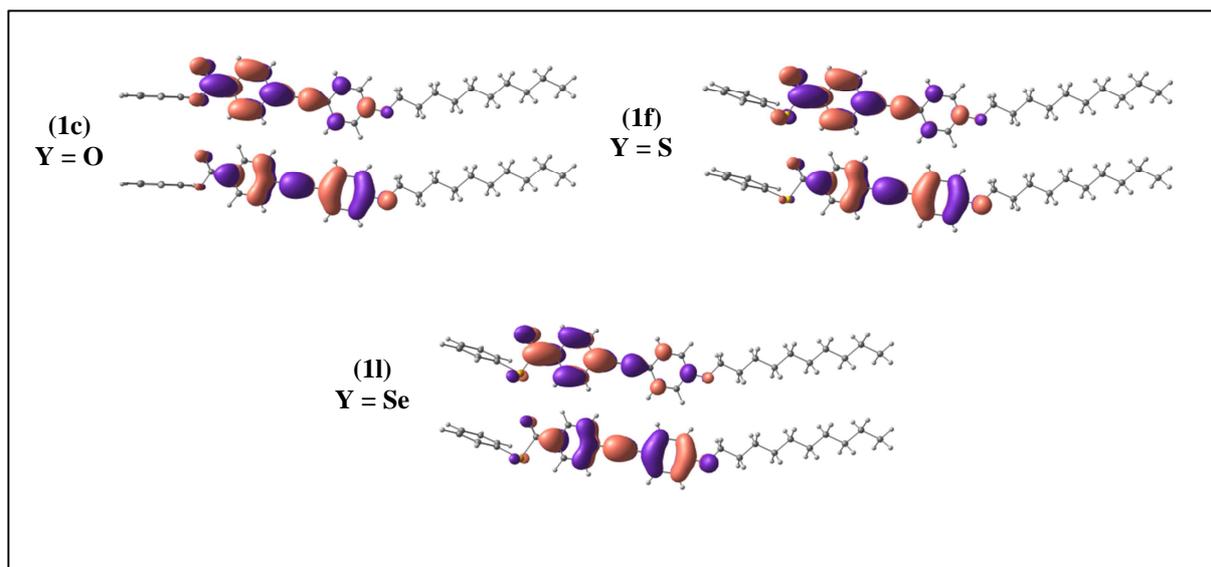


Figura 46: Orbitais HOMO (inferior) e LUMO (superior) dos calcogenoésteres **1c**, **1f** e **1l**.

Os resultados teóricos demonstraram uma notável similaridade com os dados experimentais quanto aos comprimentos de onda da absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência, conforme observado na tabela 5. As intensidades experimentais das bandas de absorção e emissão foram corretamente previstas pelas forças de oscilador calculadas ($\approx 1,7$ para absorção e $\approx 1,9$ para emissão). Nestes casos, solventes polares deslocam para o vermelho os máximos de absorção e emissão de fluorescência. O aumento do número atômico do calcogênio também desloca as transições para maiores comprimentos de onda. Além disso, os cálculos moleculares permitiram analisar as mudanças eletrônicas nas estruturas **1c**, **1f** e **1l** após a excitação. Na figura 47 podemos observar as mudanças no mapa de potencial eletrostático que podem ocorrer mediante ao processo de excitação para **1c**, **1f** e **1l** (escala de cores correlacionadas linearmente para todas as moléculas). Neste sentido, constata-se que após a excitação ocorre um significativo fluxo da carga, e aumento do momento de dipolo molecular (figura 47 e tabela 5), estando de acordo com as correlações de Lippert-Mataga para os compostos **1a** e **1c**. Os mapas de potencial eletrostático para os compostos **1a**, **1d** e **1h** estão apresentados nos Anexos, figura 181.

Na figura 47, podemos visualizar uma polarização na superfície do potencial eletrostático sob o grupo tolano após a excitação para o estado S_1 , sendo identificada através da separação com maior intensidade entre as regiões vermelhas (potencial negativo) e verdes (potencial neutro) das azuis (potencial positivo). Conseqüentemente, a densidade local de elétrons sob a tripla ligação diminui, fornecendo uma superfície mais polarizada do que observado no estado S_0 . Algumas diferenças significativas podem ser apreciadas na região da

função calcogenoéster, onde ocorre um aumento da densidade eletrônica no estado excitado S_1 . De forma geral, após a excitação (S_1), observa-se um deslocamento da carga a partir das porções alquilaril éter e tripla ligação no sentido do grupo calcogenoéster.

Tabela 5: Comprimentos de onda (λ) e forças de osciladores (f) calculados para os estados eletrônicos S_0 e S_1 dos calcogenoésteres **1a**, **1d**, **1h**, **1c**, **1f** e **1l** em diversos solventes.

CL (Y)	Solvente	Estado Eletrônico S_0		Estado Eletrônico S_1	
		λ_{abs} (nm)	f	λ_{em} (nm)	f
1a (O)	1,4-Dioxano	311,31	1,66	378,19	1,80
	Diclorometano	312,73	1,66	400,16	1,87
	Etanol	312,26	1,65	407,12	1,89
	Dimetilsulfóxido ^a	313,06	1,66	409,13	1,90
1d (S)	1,4-Dioxano	324,99	1,77	386,31	1,89
	Diclorometano	327,70	1,77	411,99	1,98
	Etanol	326,93	1,76	419,90	1,99
	Dimetilsulfóxido ^a	327,80	1,77	422,19	2,00
1h (Se)	1,4-Dioxano	328,51	1,77	389,49	1,90
	Diclorometano	330,92	1,77	415,69	1,99
	Etanol	330,68	1,76	423,77	2,01
	Dimetilsulfóxido ^a	331,62	1,77	426,15	2,01
1c (O)	1,4-Dioxano	311,67	1,64	377,49	1,76
	Diclorometano	312,85	1,65	400,63	1,86
	Etanol	312,35	1,64	407,51	1,88
	Dimetilsulfóxido ^a	313,12	1,65	409,50	1,89
1f (S)	1,4-Dioxano	325,56	1,74	387,89	1,89
	Diclorometano	327,51	1,74	412,66	1,96
	Etanol	327,18	1,73	420,45	1,98
	Dimetilsulfóxido ^a	328,12	1,74	422,73	1,99
1l (Se)	1,4-Dioxano	329,04	1,74	390,21	1,88
	Diclorometano	331,10	1,74	416,39	1,98
	Etanol	330,68	1,74	424,37	2,00
	Dimetilsulfóxido ^a	331,73	1,74	426,69	2,00

^aValores calculados para comparação.

A tabela 6 apresenta informações relevantes com relação aos momentos de dipolo calculados para os calcogenoésteres representativos **1a**, **1d**, **1h**, **1c**, **1f** e **1l** em diversos solventes. Observa-se que o aumento da polaridade do solvente fornece momentos de dipolo maiores nos estados fundamental e excitado. Considerando o estado fundamental S_0 nos compostos **1a**, **1d**, **1h** ($R^1 = OCH_3$), o éster **1a** exibiu o maior momento de dipolo, como esperado a partir da maior eletronegatividade do oxigênio.¹³² Embora o átomo de enxofre apresente a eletronegatividade suavemente maior do que o selênio, os tioésteres **1d** e **1f** demonstram os menores momentos de dipolo no estado fundamental. Neste caso, a maior polarizabilidade do selênio sobre o enxofre pode estar compensando a suave redução na eletronegatividade do heteroátomo. Com relação ao estado fundamental dos derivados **1c**, **1f** e **1l** ($R = C_{10}H_{21}$ e $R^1 = H$), a polarizabilidade do calcogênio parece exercer uma maior influência na magnitude dos momentos de dipolo, uma vez que o selenoéster **1l** exibe o maior valor desta série. Além disso, a presença de um grupo metoxila polar na posição 4 em **1a**, **1d**,

1h ($R^1 = OCH_3$) contribui para a dispersão das coordenadas do vetor momento de dipolo nos calcogenoésteres, com isso reduzindo a intensidade da polarização, se comparado aos análogos **1c**, **1f** e **1l** ($R^1 = H$).

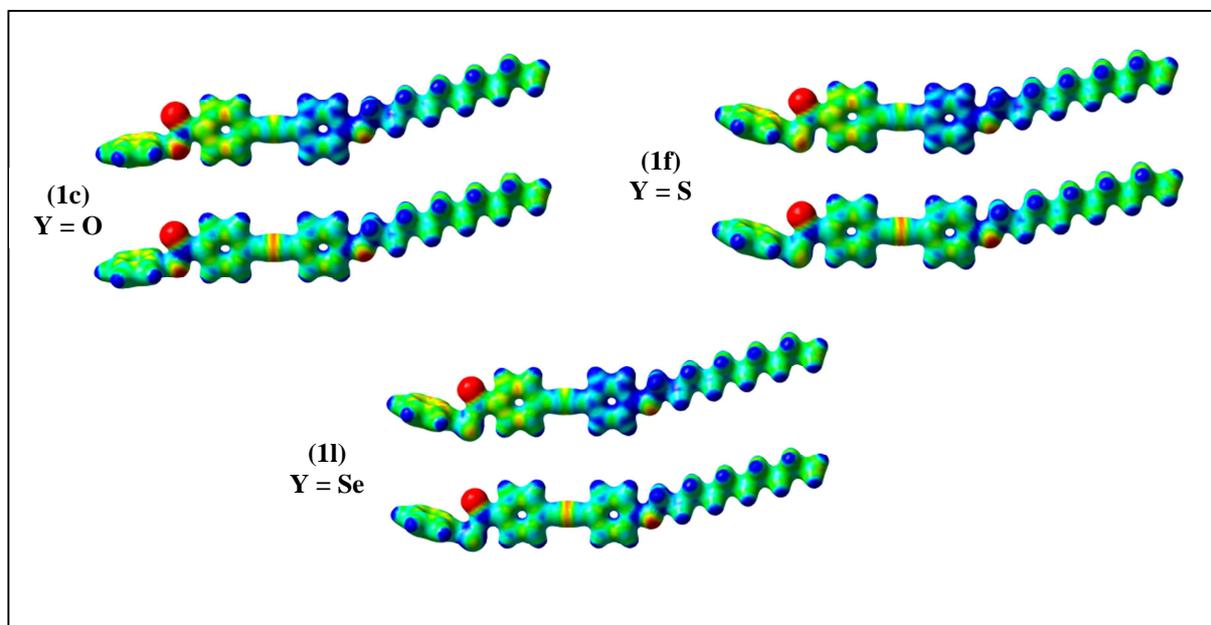


Figura 47: Mapas de potencial eletrostático dos calcogenoésteres **1c**, **1f** e **1l** no estado fundamental S_0 (inferior) e no primeiro estado excitado S_1 (superior). Regiões com potencial negativo (maior densidade de elétrons) são apresentadas em vermelho, e regiões com potencial positivo (menor densidade de elétrons) são demonstradas em azul.

No estado excitado S_1 , os calcogenoésteres investigados teoricamente apresentam os momentos de dipolo orientados pela polarizabilidade do átomo calcogênio, e assim a ordem crescente da polarização torna-se $O < S < Se$. Contudo, esta tendência torna-se menos acentuada em solventes de menor polaridade, como 1,4-dioxano. De fato, relata-se no estado excitado uma ordem inversa nos momentos de dipolo molecular, onde os selenoésteres apresentam maior polarização do que os respectivos ésteres e tioésteres. Deste modo, a polarizabilidade do átomo calcogênio parece exercer um papel fundamental nas características do momento de dipolo do estado excitado S_1 nos calcogenoésteres **1a**, **1d**, **1h**, **1c**, **1f** e **1l**.

Tabela 6: Momentos de dipolo teóricos (Debye) para os calcogenoésteres **1a**, **1d**, **1h**, **1c**, **1f** e **1l** nos estados S_0 e S_1 .

CL (Y)	Solvente	Estado Eletrônico S_0	Estado Eletrônico S_1
		Momento de Dipolo (μ_d)	Momento de Dipolo (μ_e)
1a (O)	1,4-Dioxano	4,60	12,97
	Diclorometano	5,29	15,18
	Etanol	5,50	15,94
	Dimetilsulfóxido ^a	5,57	16,16
1d (S)	1,4-Dioxano	3,61	12,78
	Diclorometano	4,26	15,52
	Etanol	4,51	16,34
	Dimetilsulfóxido ^a	4,59	16,59
1h (Se)	1,4-Dioxano	3,84	13,13
	Diclorometano	4,44	15,99
	Etanol	4,65	16,84
	Dimetilsulfóxido ^a	4,72	17,08
1c (O)	1,4-Dioxano	3,91	13,08
	Diclorometano	4,09	15,32
	Etanol	4,14	16,00
	Dimetilsulfóxido ^a	4,15	16,19
1f (S)	1,4-Dioxano	3,76	13,90
	Diclorometano	3,86	16,25
	Etanol	3,89	16,99
	Dimetilsulfóxido ^a	3,90	17,20
1l (Se)	1,4-Dioxano	4,25	14,17
	Diclorometano	4,38	16,72
	Etanol	4,40	17,47
	Dimetilsulfóxido ^a	4,40	17,68

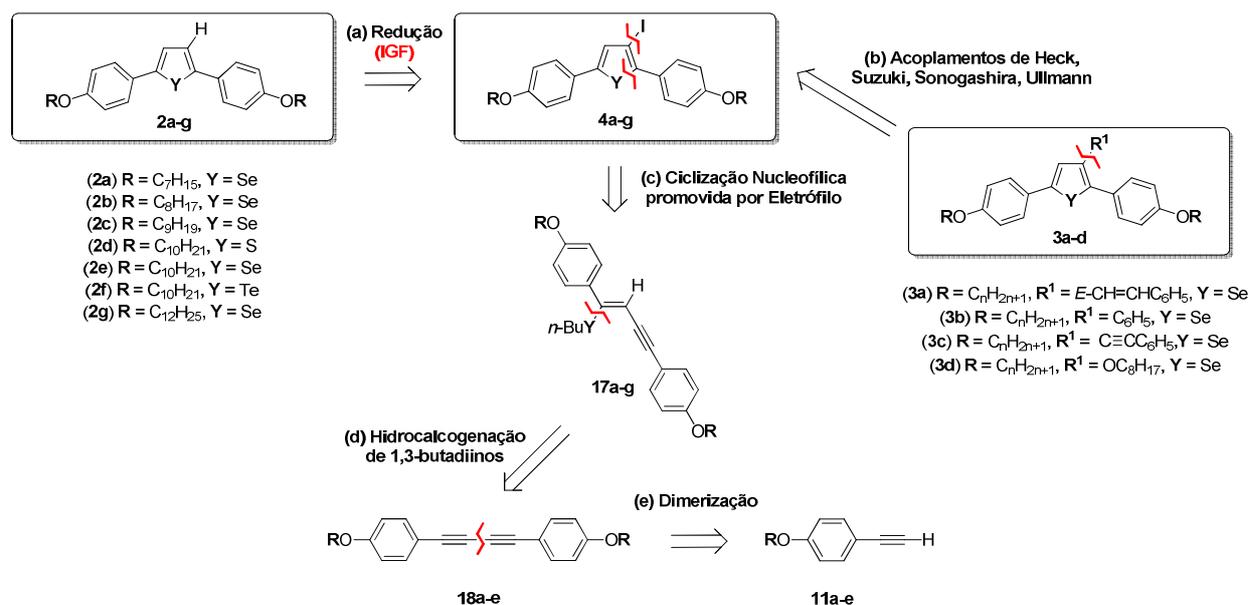
^aValores calculados para comparação.

4.4 Síntese e caracterização estrutural, térmica e fotofísica dos calcogenofenos (Y = S, Se, Te) 2,5-dissubstituídos (2a-h) e 2,3,5-trissubstituídos (3a-d e 4a-g)

Nosso grupo de pesquisa vem atuando na área de síntese e investigação das propriedades térmicas, biológicas, fotofísicas e eletrônicas de novos compostos de organocalcogênio.^{74,143,158} Neste contexto, os estudos concentram-se na elaboração de novas moléculas contendo átomos de selênio e telúrio, uma vez que estes átomos podem proporcionar propriedades não-convencionais a uma estrutura molecular orgânica.

Observa-se que moléculas π -conjugadas heteroaromáticas constituem uma importante classe de compostos, exibindo relevantes atividades biológicas e propriedades físicas singulares.⁷⁵ Deste modo, heterociclos contendo enxofre, selênio ou telúrio têm atraído considerável atenção como promissores materiais orgânicos avançados, sendo aplicados como condutores, semicondutores, diodos orgânicos emissores de luz (OLED's), transistores orgânicos por efeito de campo (OFET's), células solares, lasers, corantes, cristais líquidos, e muitos outros.^{76,77,78}

Tendo em vista que heterociclos aromáticos contendo selênio e telúrio foram pouco investigados frente as suas propriedades líquido-cristalinas, buscamos unir as características eletrônicas importantes destes compostos, com a capacidade de auto-organização ímpar dos materiais mesomórficos, buscando a síntese de moléculas orgânicas polifuncionalizadas. Desta maneira, propõe-se o seguinte esquema retrosintético (esquema 22).



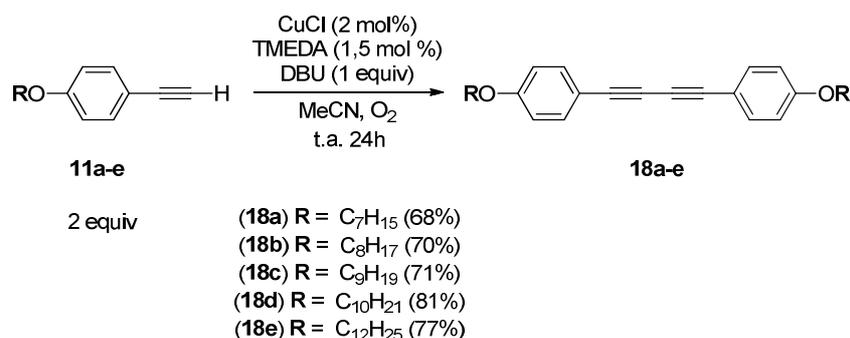
Esquema 22: Análise retrossintética da síntese dos calcogenofenos 2,5-dissubstituídos e 2,3,5-trissubstituídos através da ciclização nucleofílica promovida por eletrófilo dos (*Z*)-calcogenoeninos.

Diversas rotas sintéticas podem ser propostas para a preparação dos calcogenofenos com estrutura molecular geral **2**, **3** e **4**.⁴² No entanto, considerando a disponibilidade dos intermediários alcinos terminais (**11**) envolvidos na síntese dos calcogenoésteres (**1a-l**), torna-se interessante utilizá-los como materiais de partida em um processo sintético. Neste sentido, alcançamos versatilidade nas abordagens de síntese para arquitetura de novos materiais derivados de organocalcogênios, uma vez que intermediários em comum podem gerar diferentes classes de compostos.

Por meio de uma análise retrossintética dos calcogenofenos (**2**, **3** e **4**) (esquema 22), propõe-se que o anel heteroaromático seja formado através de uma reação de ciclização nucleofílica promovida por eletrófilo, empregando um calcogenoenino com estereoquímica *Z* (**17**) como material de partida.^{44a} Por sua vez, os (*Z*)-calcogenoeninos podem ser obtidos utilizando uma conhecida reação de hidrocalcogenação de 1,3-butadienos-1,4-dissubstituídos (**18**).^{44a} Neste caminho, os alcinos terminais **15** fornecem os 1,3-butadienos-1,4-dissubstituídos (**18**) via dimerização.¹⁵⁹ Além disso, este método torna-se atraente, pois a posição 3 do anel calcogenofeno permanece ativada como um haleto após a ciclização, possibilitando transformações sintéticas posteriores.

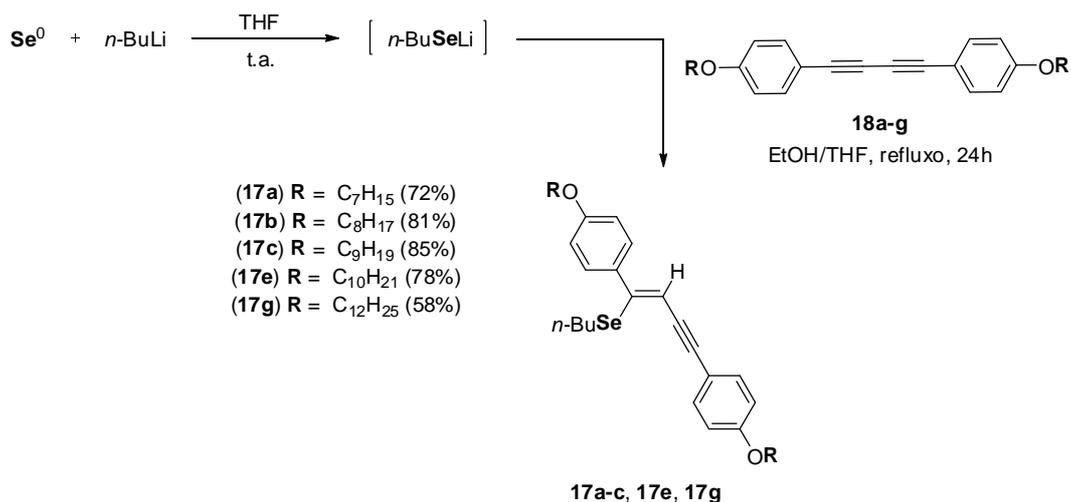
Inicialmente, a síntese dos 1,3-butadienos-1,4-dissubstituídos (**18a-e**) foi realizada utilizando os alcinos terminais (**11a-e**) e métodos convencionais de homoacoplamento (reação

de Glaser–Hay), que envolvem sais de cobre, TMEDA (*N,N,N',N'*-tetrametiletenodiamina) como ligante e uma base em acetonitrila (esquema 23).^{159l} Observaram-se bons rendimentos (68-81%) dos produtos (**18a-e**), e a caracterização foi efetuada por meio de espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C, onde identifica-se claramente no RMN de ¹H o desaparecimento do sinal referente ao hidrogênio acetilênico terminal, com deslocamento químico de aproximadamente 3 ppm.



Esquema 23: Homoacoplamento dos alcinos terminais **11a-e** para a produção dos 1,3-butadienos-1,4-dissubstituídos (**18a-e**).

A seguir, aplicando-se a abordagem desenvolvida por Zeni e colaboradores,^{44a} os compostos (**18a-e**) foram submetidos a uma reação de hidrocalcogenação, produzindo os calcogenoeninos com estereoquímica *Z* (esquema 24). Até o momento, os (*Z*)-selenoeninos **17a-c**, **17e** e **17g** foram sintetizados e caracterizados. Esta metodologia poderá ser estendida a preparação dos (*Z*)-calcogenoeninos de enxofre e telúrio. Neste procedimento, o ânion butilselenolato de lítio foi obtido através da reação entre o selênio elementar e *n*-BuLi, utilizando THF anidro como solvente. Após a formação do ânion, identificado pela cor amarela da solução, adiciona-se os 1,3-butadienos-1,4-dissubstituídos apropriados em etanol, permanecendo sob agitação e refluxo durante 24 horas.



Esquema 24: Síntese dos (Z)-selenoeninos **17a-c**, **17e** e **17g**.

Os compostos **17a-c**, **17e** e **17g** foram obtidos em bons a moderados rendimentos (58-85%), como apresentado no esquema 24. Por sua vez, os produtos foram analisados através de espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C. Como exemplo, a figura 48 retrata o espectro de RMN de ¹H da molécula **21e**, onde se observa o singlete do hidrogênio vinílico com deslocamento químico de 6,2 ppm. Além disso, identifica-se um tripleto em 2,6 ppm, sinal característico dos hidrogênios CH₂-CH₂-SeR.

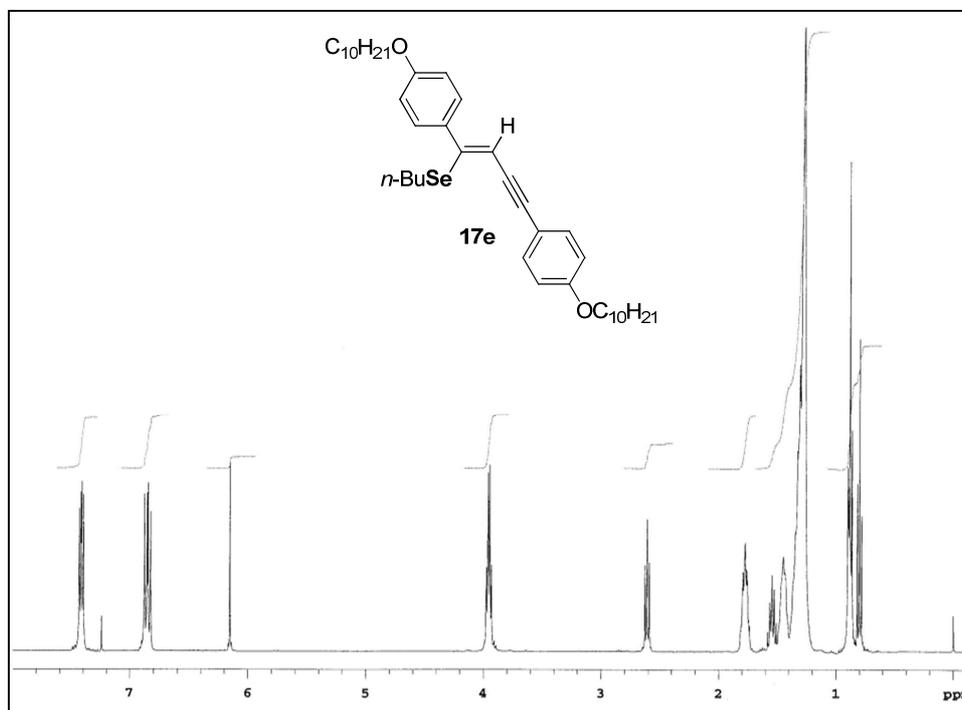


Figura 48: Espectro de RMN ¹H do intermediário (Z)-selenoenino **17e** (CDCl₃, 400 MHz).

Observa-se que em reações de ciclização nucleofílica promovidas por eletrófilos, torna-se essencial a geometria adequada do nucleófilo intramolecular para a reação de

ciclização. Tendo em vista a síntese de calcogenofenos, a formação dos (*Z*)-calcogenoeninos é a etapa chave de um processo sintético, uma vez que a regio e estereosseletividade do ataque nucleofílico do ânion calcogenolato sob a tripla ligação ($C\equiv C$) produz a geometria adequada entre os grupos para a etapa de ciclização.¹⁶⁰ Neste sentido, a literatura apresenta investigações sugerindo que as reações de hidrocalcogenação possuem o controle da regio e estereoquímica associados com efeitos estereoeletrônicos, e com a estabilidade dos intermediários envolvidos.¹⁶¹ A figura 49 ilustra informações relevantes sobre a adição nucleofílica em ligações $C\equiv C$. De modo geral, o ataque nucleofílico em ligações triplas ($C\equiv C$) ocorre através de uma trajetória obtusa (120°), com a aproximação entre o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) do nucleófilo (elétrons n)/LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) do alcino (π^*) sendo dominante (figura 49a).¹⁶² Este caminho reduz as interações desestabilizantes HOMO nucleófilo (elétrons n)/HOMO alcino (π), e também aumenta as interações construtivas entre os orbitais de fronteira durante a formação da ligação. Considerando a regioquímica, o ataque nucleofílico preferencial nas posições 1,4 do sistema 1,3-butadiino está relacionado com a estabilidade adicional fornecida pelo grupo fenil acetilênico adjacente sob a carga parcialmente formada no estado de transição.^{161a} Podemos observar na figura 49b, o exemplo aplicado para os ânions selenolato e o 1,4-difenilbutadiino. Além disso, os 1,3-butadiinos possuem dois conjuntos de orbitais π conjugados perpendiculares, individualmente similares ao 1,3-butadieno, que exibem assimetria nos coeficientes orbitales, e desta forma os lobos do LUMO apresentam maior volume nas extremidades do sistema, o que favorece a adição nucleofílica nas posições 1,4.

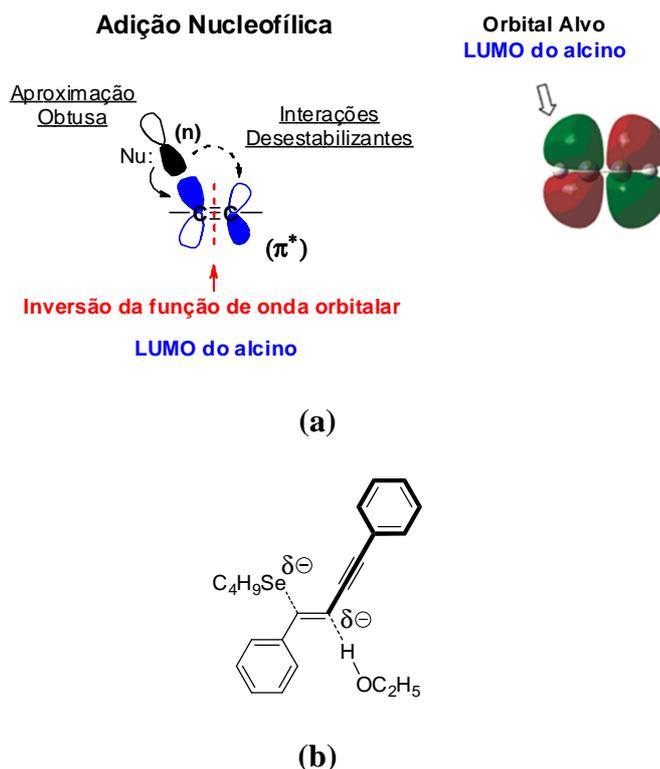
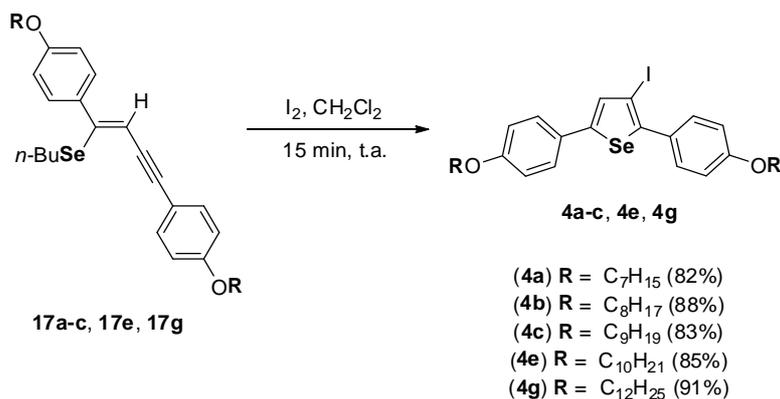


Figura 49: Controle régio e estereoquímico da reação de adição de nucleófilos em ligações $C\equiv C$.

Devido ao ataque do ânion selenolato na ligação $C\equiv C$, os elétrons π do alcino iniciam a formação de um ânion vinílico no carbono adjacente. Seguindo os requisitos estereoeletrônicos das rápidas reações reversas de eliminação E2 *antiperiplanar* em grupos vinílicos para formar alcinos,¹⁶³ e buscando a minimização da repulsão entre as cargas parciais negativas formadas no estado de transição, o ânion posiciona-se na face inversa ao nucleófilo. Como a reação é realizada em meio prótico, a carga no ânion vinílico vai simultaneamente sendo estabilizada pela abstração de um hidrogênio do solvente, evitando o equilíbrio na reação e proporcionando a estereoquímica *Z* nos produtos finais (figura 49b).

Posteriormente, seguindo a rota sintética proposta por Zeni e colaboradores,^{44a} os (*Z*)-selenoeninos **17a-c**, **17e** e **17g** foram submetidos a uma ciclização nucleofílica promovida por eletrófilo, utilizando solução de iodo molecular (I_2) em diclorometano (esquema 25). Após 15 minutos sob agitação a temperatura ambiente, os selenofenos **4a-c**, **4e** e **4g** foram obtidos em ótimos rendimentos (82-91%).



Esquema 25: Síntese dos selenofenos 2,3,5-trissubstituídos **4a-c**, **4e** e **4g**.

Os produtos **4a-c**, **4e** e **4g** foram identificados utilizando espectroscopia de RMN ¹H e ¹³C. Na figura 50, é ilustrado o espectro de ¹H do composto **4e**, onde observa-se o desaparecimento do sinal referente ao hidrogênio vinílico em 6,2 ppm, bem como do tripleto na região de 2,6 ppm (CH₂-CH₂-SeR). Adicionalmente, podemos verificar a formação do produto através do singlete na região dos hidrogênios aromáticos, referente ao hidrogênio ligado na posição 4 do anel selenofeno.

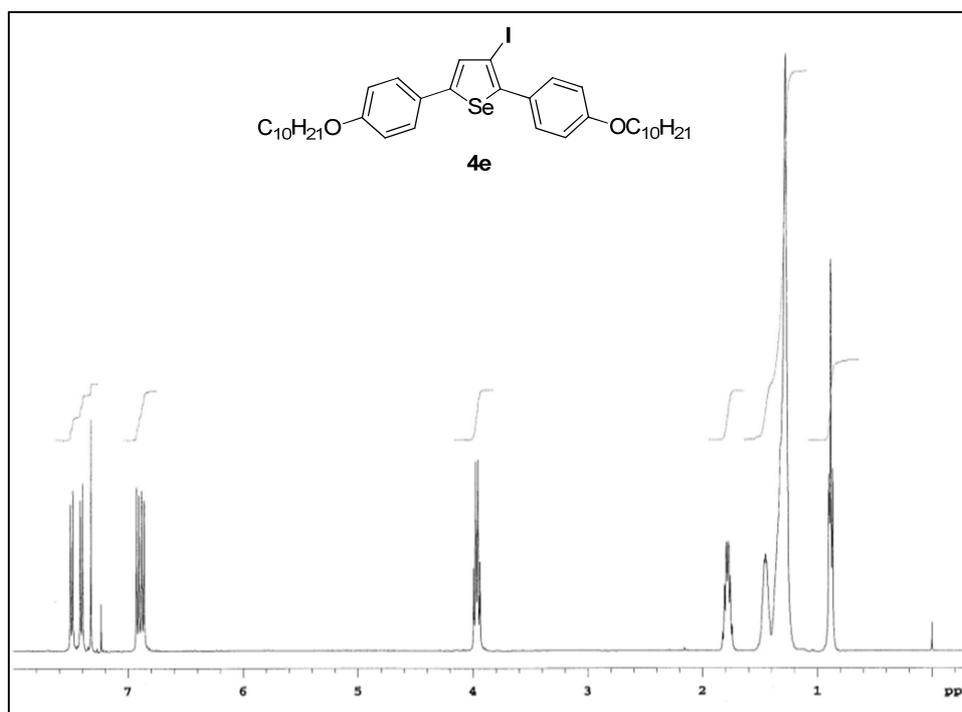
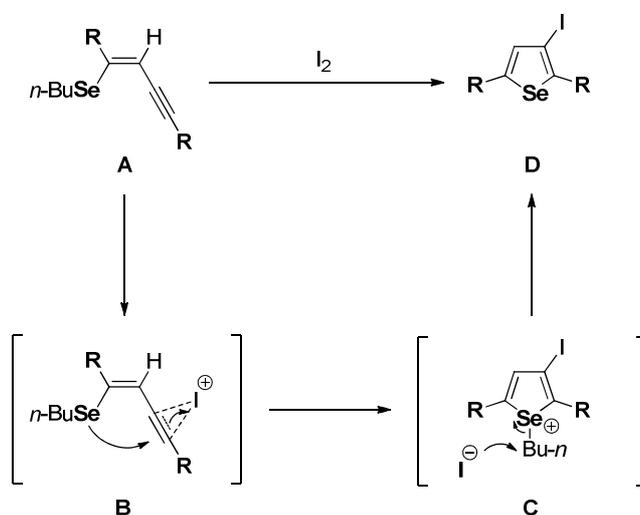


Figura 50: Espectro de RMN ¹H do selenofeno 2,3,5-trissubstituído **4e** (CDCl₃, 400 MHz).

De acordo com trabalhos apresentados na literatura para moléculas análogas,⁴⁴ acredita-se que a reação de ciclização nucleofílica promovida por eletrófilo de (Z)-selenoeninos segue as seguintes etapas:

1. Coordenação da molécula de I_2 na ligação tripla dos (*Z*)-selenoeninos **A**, formando o intermediário iodônio **B**;
2. Ataque nucleofílico do átomo de selênio *anti* ao intermediário iodônio **B**, fornecendo o intermediário heterocíclico **C**;
3. Por fim, o ânion iodeto remanescente reage nucleofilicamente com o grupo *n*-butila ligado ao átomo de selênio, levando a formação do selenofeno 2,3,5-trissubstituído **D** e um iodeto orgânico. É relevante destacar que para a reação ocorrer, o grupo ligado ao selênio necessita ter um carbono sp^3 ligado diretamente ao átomo de selênio, ou seja, suscetível a uma reação de substituição nucleofílica (esquema 26).



Esquema 26: Mecanismo geral da ciclização nucleofílica promovida por eletrófilo de (*Z*)-selenoeninos.^{44a}

Muitas vezes, estes métodos para o fechamento de um ciclo são chamados de “ciclizações eletrofílicas”. No entanto, o termo mais adequado para este processo é “ciclização nucleofílica promovida por eletrófilo”,¹⁶² uma vez que três sistemas distintos devem ser diferenciados (figura 51). A reação de ciclização eletrofílica real envolve o ataque intramolecular de um eletrófilo (carbocátion, oxônio, imínio, etc) sob a ligação π , sem auxílio de outra espécie química. Por outro lado, uma ciclização nucleofílica promovida por eletrófilo abrange o ataque intramolecular de um nucleófilo sob a ligação tripla $C\equiv C$ assitido por um eletrófilo externo (metal, halogênio, selênio, etc), que exerce a função de coordenação e ativação da ligação π que será atacada pelo nucleófilo interno. Desta forma, é o ataque nucleofílico que efetivamente fecha o heterociclo, e o termo “ciclização eletrofílica” não é adequado. Outra possibilidade envolve a ciclização eletrofílica promovida por nucleófilo,

onde a ligação tripla $C\equiv C$ acessa intramolecularmente o eletrófilo, sendo auxiliada por um nucleófilo de forma intermolecular.

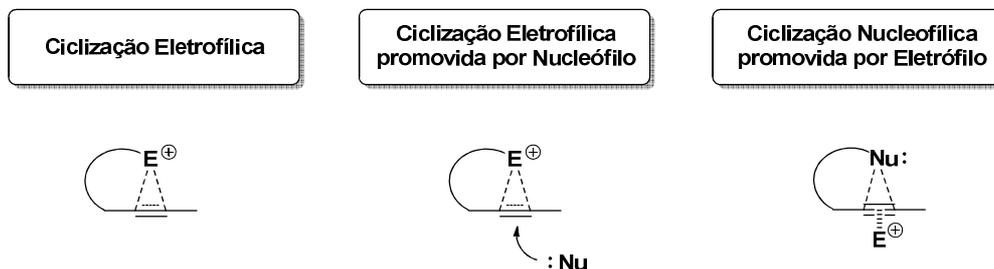


Figura 51: Distinção entre os processos de ciclicização eletrofílica, ciclicização eletrofílica promovida por nucleófilo e ciclicização nucleofílica promovida por eletrófilo.

A descrição detalhada dos intermediários reacionais nas ciclicizações nucleofílicas promovidas por eletrófilos de (*Z*)-selenoeninos requer destaque, pois discussões singulares deste processo frente aos orbitais moleculares envolvidos são relevantes na compreensão da reatividade. O esquema 26 apresentou um sistema de ciclicização 5-endo-dig, e a partir da análise do (*Z*)-selenoenino, observa-se que o nucleófilo de selênio intramolecular não alcança a trajetória obtusa de 120° necessária para o acesso ao orbital LUMO do alcino (π^*). Neste sentido, a coordenação do eletrófilo com os elétrons π da ligação $C\equiv C$ exerce um papel fundamental na modificação da simetria dos orbitais de fronteira do alcino, tornando possível o mecanismo de ciclicização.¹⁶² Como observa-se na figura 52, quando um ácido de Lewis adequado complexa com uma tripla ligação $C\equiv C$, as combinações orbitales ligantes e antiligantes formam um novo conjunto de orbitais moleculares. Através da combinação antiligante entre o HOMO do alcino (orbital π) com o orbital vazio do ácido de Lewis, é formado um novo LUMO para o sistema, apresentando a mesma simetria do HOMO anterior do alcino (orbital π). Desta maneira, os novos orbitais moleculares não oferecem restrições de simetria para o ataque de um nucleófilo, e diferentes reatividades podem ser relatadas em processos de ciclicização digonais.

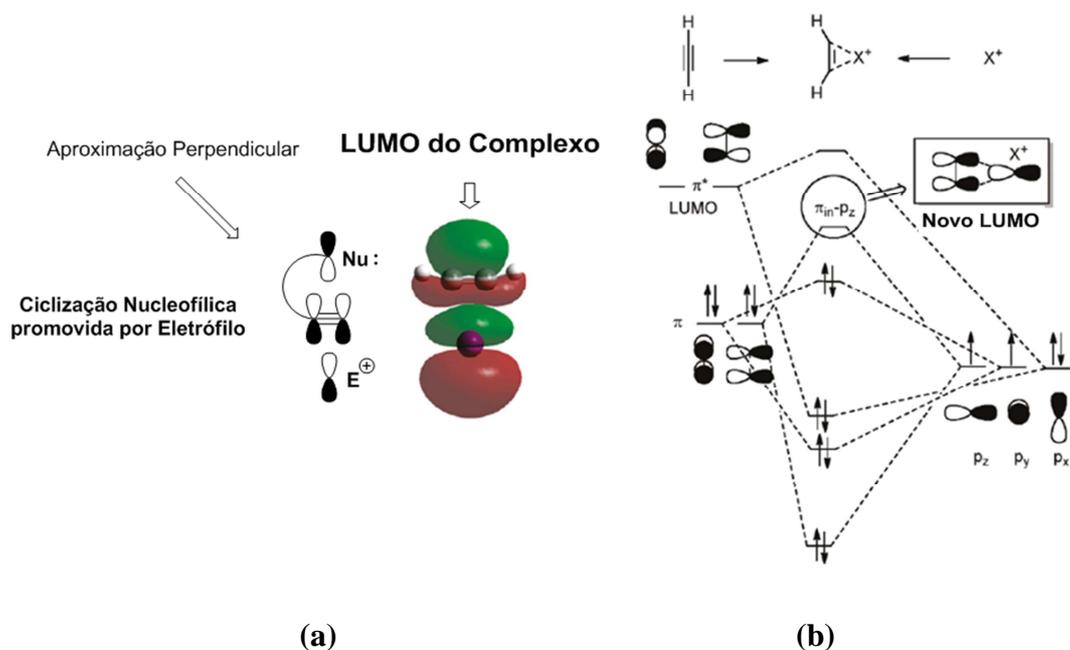
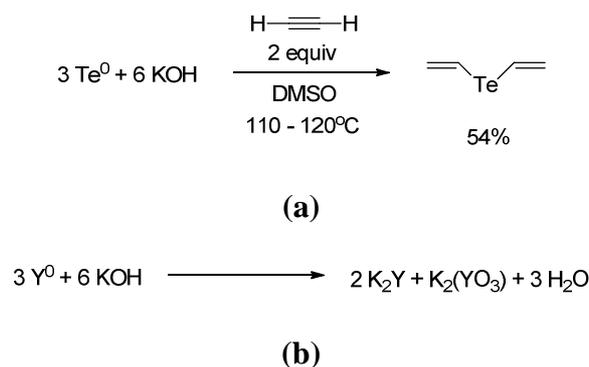


Figura 52: Resumo dos principais fatores estereoeletrônicos envolvidos nas reações de ciclização nucleofílica promovidas por eletrófilos. (a) Interações HOMO-LUMO entre o Nucleófilo-complexo E^+ /acetileno; (b) Diagrama de orbitais moleculares apresentando a mudança da simetria do LUMO no acetileno após a coordenação com o E^+ .^{162a}

Conforme apresentamos ao longo da discussão, heterociclos aromáticos contendo átomos de calcogênio exercem um importante papel na síntese orgânica. No entanto, a preparação dos análogos contendo S, Se e Te apresentam muitos desafios sintéticos, uma vez que as metodologias atuais empregam reagentes caros, de difícil manuseio, ou um maior número de etapas reacionais.⁴²

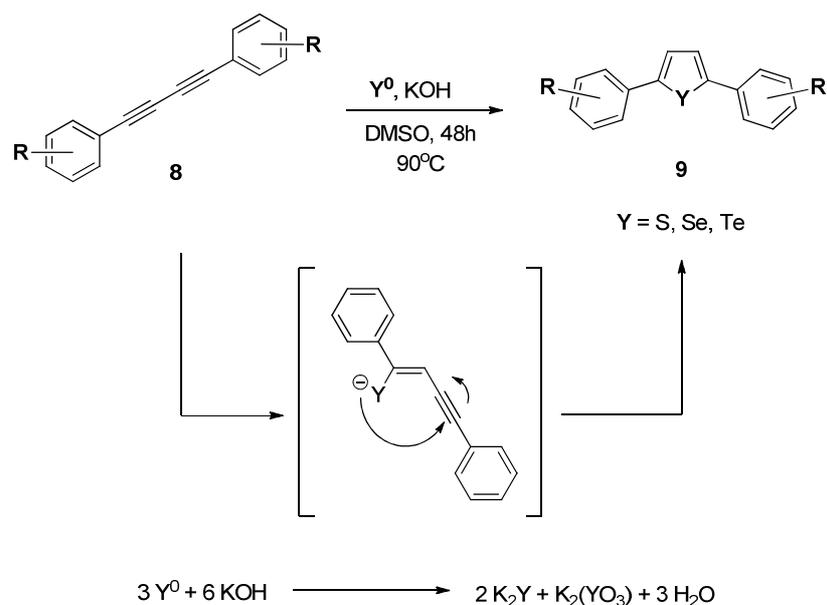
A partir do interesse na preparação de calcogenofenos 2,5-dissubstituídos, buscamos desenvolver uma metodologia versátil e barata para síntese de destes heterociclos empregando reagentes simples e disponíveis nas rotas sintéticas anteriores, como por exemplo, 1,3-butadienos-1,4-dissubstituídos. No curso da pesquisa, observamos que a estrutura 1,3-butadieno-1,4-dissubstituído fornece um sítio reativo eficiente para o ataque nucleofílico de ânions calcogenolato (esquema 27). Desta forma, buscando reduzir o custo sintético e financeiro para preparação dos calcogenofenos **2a-g**, verificamos que o sistema $Y^0/KOH/DMSO$ ($Y = S, Se, Te$) pode ser utilizado de forma efetiva para a preparação *in situ* da espécie nucleofílica Y^{2-} , que por sua vez pode agir na adição frente a triplas ligações $C\equiv C$.^{161h,164}



Esquema 27: Síntese de teluretos vinílicos empregando o sistema $\text{Te}^0/\text{KOH}/\text{DMSO}$ (a); desproporcionamento oxidativo-redutivo para preparação de espécies Y^{2-} .

Recentemente, os sistemas $\text{Y}^0/\text{KOH}/\text{DMSO}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) foram empregados na preparação de dicalcogenetos de diarila e selenetos de diarila.^{22,161e-f,161h,165} Estes precedentes na literatura forneceram as bases experimentais e teóricas para síntese de calcogenofenos 2,5-dissubstituídos, conforme a proposta apresentada no esquema 28.

Os estudos preliminares buscaram a otimização das condições reacionais, considerando a estequiometria adequada para a formação de 1,0 equivalente da espécie nucleofílica Y^{2-} . Assim, 1,4-difenilbutadiino e Se^0 foram usados como substratos modelo. Observando a tabela 7, verificamos que sob temperatura ambiente e durante 24 horas, a reação apresentou 39% de rendimento (tabela 7, entrada 1) do 2,5-difenilselenofeno. O aumento da temperatura e tempo reacional proporcionou excelentes rendimentos do produto (entradas 2 e 3). Considerando as condições reacionais propostas, observou-se que o método é efetivo em solventes polares apróticos (entradas 4-6), indicando que a solvatação do cátion no meio reacional exerce um papel fundamental no mecanismo, possivelmente através da formação de um meio superbásico.¹⁶⁶



Esquema 28: Proposta para síntese de calcogenofenos 2,5-dissubstituídos a partir de 1,3-butadienos-1,4-dissubstituídos utilizando o sistema $Y^0/KOH/DMSO$ ($Y = S, Se, Te$).

O efeito específico de solvatação dos cátions pode ser observado na entrada 7 da tabela 7, pelo uso de tolueno juntamente com 20 mol% do éter coroa 18-coroa-6 fornecendo rendimento de 59%. Além disso, o emprego do hidróxido de sódio manteve os excelentes resultados (entrada 8). O uso de bases mais fracas como carbonato de potássio reduziu a formação dos produtos, e a baixa conversão no produto obtido com carbonato de céσιο (entradas 9 e 10) reforça a importância da formação do sistema superbásico por efeito de solvatação específica dos cátions Na^+ e K^+ .

A metodologia também foi investigada frente irradiação por micro-ondas, contudo não se observou a formação do produto (entrada 8). O método apresentou ótimos rendimentos, bem como um procedimento experimental simples e com reagentes de baixo custo. O escopo reacional está sendo ampliado, no entanto, resultados preliminares mostram bons rendimentos para preparação dos análogos 2,5-difeniltiofeno (76%) e 2,5-difeniltelurofeno (70%). Os produtos foram identificados através de espectrometria de massas de baixa resolução, com os compostos apresentando o íon molecular e fragmentações de acordo com as estruturas propostas. Esta pesquisa está em fase preliminar, e será ampliada durante o período de pós-doutorado, mediante aos animadores resultados relatados.

Tabela 7: Otimização das condições reacionais para a nova metodologia para produção de calcogenofenos 2,5-dissubstituídos.


Entrada ^a	Solvente	Base	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b
1	DMSO	KOH	25	24	39
2	DMSO	KOH	90	24	67
3	DMSO	KOH	90	48	98
4	DMF	KOH	90	48	96
5	MeCN	KOH	82	48	84
6	Tolueno	KOH	90	48	0
7	Tolueno	KOH/18-Coroa-6 ^c	90	48	59
8	DMSO	NaOH	90	48	98
9	DMSO	K ₂ CO ₃	90	48	58
10	DMSO	Cs ₂ CO ₃	90	48	23
11 ^d	DMSO	KOH	90	1h	0

^a1,0 equiv de 1,4-difenilbutadiino, 1,5 equiv de Se⁰, 3 equiv de base, sob atmosfera inerte. ^bRendimentos isolados. ^c20 mol%. ^dSob irradiação de micro-ondas, potência de 100 W.

4.5 Investigações sobre a metodologia de arilação direta regioseletiva do selenofeno catalisada por paládio

O interesse pela preparação e investigação das propriedades mesomórficas de novos calcogenofenos também tem despertado atenção para os métodos de funcionalização e construção destes heterociclos. Quando comparado com seus análogos tiofenos e furanos, os telurofenos e selenofenos são pouco descritos na literatura com relação a síntese e reatividade, tornando este campo de estudo atraente. Uma vez que inúmeros heterociclos aromáticos π -doadores ou π -deficientes vêm sendo empregados com sucesso em processos de ativação da ligação C-H em arilações diretas,⁹⁷ torna-se interessante investigar o comportamento dos análogos de selênio e telúrio frente a estas reações. Neste sentido, também é curioso verificar que muitos destes métodos possuem características em comum com relação aos sistemas catalíticos, através do uso de um ligante que pode atuar como base de Lewis para abstração do hidrogênio da ligação C-H durante o estado de transição da metalação.⁹⁵

Por outro lado, apesar dos recentes avanços no escopo e compreensão mecanística das arilações diretas, estes métodos não foram investigados frente ao acoplamento cruzado com o selenofeno (**5**). Pode-se imaginar que um dos fatores limitantes para o estudo da arilação direta do selenofeno seja a desativação catalítica do paládio pela coordenação com espécies de organoselênio.^{114e}

A síntese do selenofeno, bem como dos derivados substituídos destes heterociclos, possui ampla analogia com a preparação de tiofenos, e diversos métodos são descritos na literatura.⁴² Do ponto de vista retrossintético, os procedimentos para construção de análogos com substituintes complexos ocorrem majoritariamente através de ciclizações nucleofílicas promovidas por eletrófilos, ou acoplamentos cruzados utilizando o heterociclo aromático previamente ativado como haleto, ou como reagente organometálico (B, Mg, Sn and Zn).⁴³ Neste cenário, a arilação direta pode prevenir a pré-ativação do selenofeno, reduzindo o número de etapas reacionais. Desta forma, o contínuo interesse na síntese de compostos de organoselênio como materiais orgânicos funcionais nos incentivou a desenvolver um novo método para a arilação direta do selenofeno catalisada por paládio.¹⁶⁷

As condições reacionais foram avaliadas empregando o selenofeno (**5**) e o bromobenzeno (**6a**). Os primeiros testes empregaram as condições de Fagnou para a arilação direta de heterociclos similares.^{97a} O sistema catalítico foi constituído por Pd(OAc)₂, uma fosfina alquílica (PCy₃·HBF₄), carbonato de potássio como base, e ácido piválico como aditivo em DMA (*N,N*-dimetilacetamida). Neste sentido, foi obtido o produto **7a** de acoplamento direto com completa regioseletividade na posição 2 do selenofeno, entretanto, foram alcançados baixos rendimentos do produto **7a**, mesmo com o aumento das quantidades de catalisador, ligante e base (tabela 8).

Tabela 8: Avaliação das condições reacionais para a arilação direta do selenofeno (**5**) catalisada por paládio, condições de Fagnou.^{97a}

Entrada ^a	Pd(OAc) ₂ (mol %)	PCy ₃ ·HBF ₄ (mol %)	PivOH (mol %)	Base (equiv)	Rendimento ^d (%)
1	2	4	30	K ₂ CO ₃ (1,5)	4
2 ^b	2	4	30	K ₂ CO ₃ (1,5)	7
3 ^c	2	4	30	K ₂ CO ₃ (1,5)	2
4	2	4	30	K ₂ CO ₃ (3,0)	9
5	2	4	30	Cs ₂ CO ₃ (3,0)	Traço
6	4	8	30	K ₂ CO ₃ (3,0)	15
7	4	12	30	K ₂ CO ₃ (3,0)	8

^aCondições reacionais: **6a** (0,1 mmol), selenofeno (**5**) (3 equiv), base (equiv), PivOH (mol %), Pd(OAc)₂ (mol %), PCy₃·HBF₄ (mol %), DMA (0,1 M). ^bDMA (0,1 M). ^c**5:6a** relação (3:1). ^dRendimento por HPLC.

A regioseletividade na posição 2 da reação de arilação direta do selenofeno (**5**) foi identificada através de espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C (figura 53), onde verifica-se no espectro de no RMN de ¹H um duplete em 7,9 ppm (*J* = 5,6 Hz), com integral referente a um hidrogênio.^{44a} Além disso, não foi observado singlete característico da posição 2, que surge

quando o heterociclo de 5 membros aromático apresenta substituinte na posição 3. As integrais dos demais hidrogênios aromáticos, bem como os deslocamentos químicos no RMN de ^{13}C , estão de acordo com a estrutura proposta.

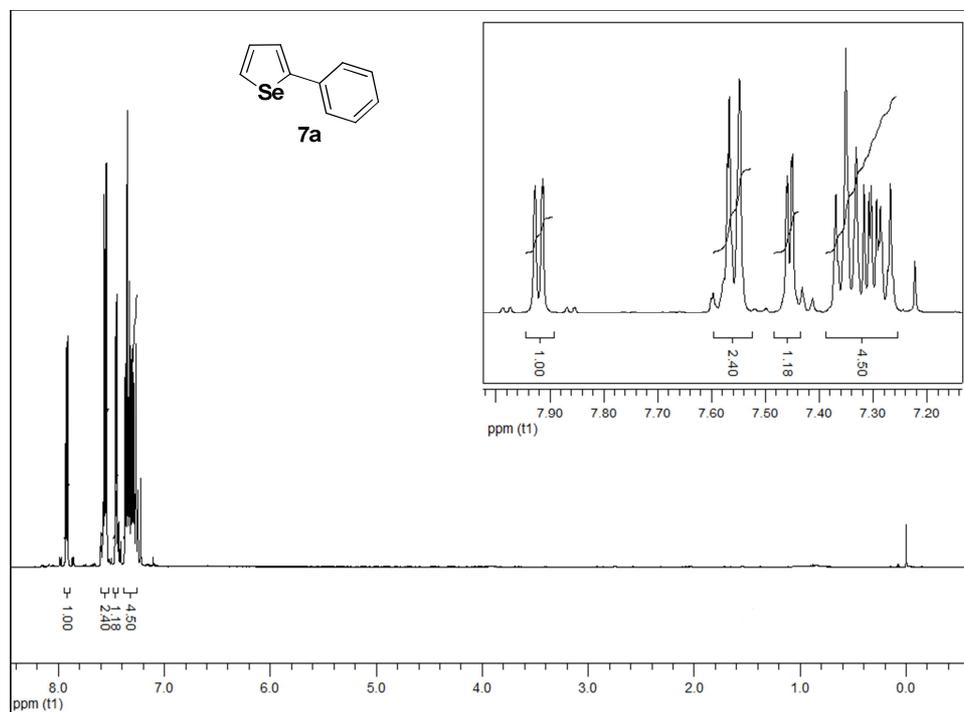


Figura 53: Espectro de RMN ^1H do selenofeno **7a** (CDCl_3 , 400 MHz).

Posteriormente, buscando incrementar a formação do produto **7a**, avaliaram-se diferentes solventes, conforme demonstrado na tabela 9. Observa-se que o aumento nas quantidades dos reagentes catalíticos e da base juntamente com o incremento nos tempos reacionais, não forneceu bons rendimentos, mesmo após o uso de outros solventes, como DMF (*N,N*-dimetilformamida), alcançando-se o produto (**7a**) com 18% de rendimento (tabela 9, entrada 2).

Tabela 9: Avaliação das condições reacionais para a arilação direta do selenofeno (**5**) catalisada por paládio, condições de Fagnou.^{97a}

Entrada ^a	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento ^c (%)
1	DMA	100	24	14
2	DMF	100	24	18
3	Tolueno	110	24	0
4	DMSO	100	24	0
5	DMF	100	36	17
6	DMF	60	24	11

^aCondições reacionais: **6a** (0.1 mmol), **5** (3 equiv), base (3 equiv), PivOH (30 mol %), Pd(OAc)₂ (4 mol %), PCy₃·HBF₄ (8 mol %), Solvente (0,1 M). ^b**5:6a** relação (3:1). ^cRendimento por HPLC.

Uma vez que estas condições reacionais não foram efetivas, buscamos investigar a influência dos ligantes fosfinas no sistema catalítico, bem como dos aditivos ácidos carboxílicos (tabela 10). Verificou-se que a quantidade de ácido píválico representa um importante papel, uma vez que foi alcançado rendimento de 30% pelo aumento da fração deste reagente para 60 mol% (tabela 10, entradas 1 e 2). O aumento adicional na quantidade de ácido píválico para valores acima de 60 mol% não forneceu melhor rendimento.

Posteriormente, o estudo da natureza dos ligantes demonstrou que os rendimentos reacionais reduzem pelo uso de fosfinas com forte caráter σ -doador ou com um amplo ângulo de cone (entradas 1-4). Isto está em contraste com os relatos das arilações diretas em heterociclos aromáticos análogos.⁹⁷ Pode-se destacar uma correlação entre o ângulo de cone da fosfina e a atividade catalítica,¹⁶⁸ onde a redução deste ângulo fornece melhores resultados do produto **7a** (entradas 2-7). Desta forma, obtendo-se bons rendimentos com o uso da trifenilfosfina (PPh₃) (entradas 6 e 7, respectivamente).

A literatura também apresenta resultados onde o uso de fosfinas menos volumosas e com caráter σ -doador moderado, podem proporcionar o favorecimento da arilação direta.^{97m,100a,103a,169} Desta forma, o uso de tais ligantes possivelmente pode facilitar a coordenação do heterociclo aromático pela formação de um centro metálico de paládio deficiente eletronicamente, ou proporcionar um sítio de coordenação com equilíbrio favorável para o selenofeno frente ao ligante.^{107b,170} Adicionalmente, o aumento da quantidade de PPh₃ para 16 mol% produziu bom rendimento do produto **7a** (82%) (entrada 7). Aparentemente, os melhores rendimentos reacionais também estão relacionados com uma sinergia entre a natureza da fosfina e as quantidades relativas adequadas para estabilização das espécies de

Pd^0 .¹⁷¹ Foram analisadas diversas bases e aditivos ácidos carboxílicos (entradas 7-14), sendo relatado que a combinação adequada para obtenção do produto **7a** envolve o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, trifenilfosfina, ácido piválico e carbonato de potássio em DMF. Além disso, identificamos que outras fontes de paládio são efetivas nesta metodologia (entradas 15 e 16). É importante mencionar que se observam pequenas frações do subproduto resultante da arilação direta nas posições 2 e 5 do selenofeno. Adicionalmente, a estequiometria dos reagentes busca controle para a monoarilação, empregando excesso de selenofeno (**5**) no meio reacional, como relatado em diversos destes processos similares de ativação C-H.^{91,108,109p, 172} Sob análise por cromatografia gasosa e líquida, verifica-se o excesso de selenofeno (**5**) permanecendo no meio reacional, bem como a formação em pequena fração do 2,2'-biselenofeno e da 1,1'-bifenila.

Tabela 10: Avaliação das condições reacionais para a arilação direta do selenofeno (**5**) catalisada por paládio.

Entrada	Ligante (mol %)	Aditivo (mol %)	Base	Rendimento ^b (%)
1	PCy ₃ ·HBF ₄ (8)	PivOH (30)	K ₂ CO ₃	18
2	PCy ₃ ·HBF ₄ (8)	PivOH (60)	K ₂ CO ₃	30
3	P(<i>t</i> -Bu) ₂ Me·HBF ₄ (8)	PivOH (60)	K ₂ CO ₃	46
4	P(<i>o</i> -tol) ₃ (8)	PivOH (60)	K ₂ CO ₃	8
5	XPhos (8)	PivOH (60)	K ₂ CO ₃	55
6	PPh ₃ (8)	PivOH (60)	K ₂ CO ₃	73
7	PPh₃ (16)	PivOH (60)	K₂CO₃	82
8	PPh ₃ (16)	PivOH (60)	Cs ₂ CO ₃	37
9	PPh ₃ (16)	PivOH (60)	K ₃ PO ₄	46
10	PPh ₃ (16)	PivOH (60)	KOAc	68
11	PPh ₃ (16)	Ácido Butírico (60)	K ₂ CO ₃	42
12	PPh ₃ (16)	AcOH (60)	K ₂ CO ₃	71
13	PPh ₃ (16)	CF ₃ CO ₂ H (60)	K ₂ CO ₃	29
14	PPh ₃ (16)	HCO ₂ H (60)	K ₂ CO ₃	0
15 ^c	-	PivOH (60)	K ₂ CO ₃	80
16 ^d	PPh ₃ (8)	PivOH (60)	K ₂ CO ₃	60

^aCondições reacionais: **6a** (0.1 mmol, 1 equiv), **5** (3 equiv), base (3 equiv), aditivo (mol %), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (4 mol %), ligante (mol %), DMF (1 ml), 24h e 100°C. ^bRendimento por HPLC. ^c $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4 mol %). ^d $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (4 mol %).

Buscando explorar o escopo e limitações desta reação, o acoplamento entre diversos haletos de arila (**6a-s**) e o selenofeno (**5**) foi avaliado empregando as condições apropriadas (tabela 11). Em todos os casos, a regioseletividade do método produziu os produtos de arilação direta na posição 2 do selenofeno em moderados a ótimos rendimentos (30-93%).

Tabela 11: Escopo da arilação direta do selenofeno (**5**).

Entrada ^a	Produto 20		Haleto de Arila (X)	Rendimento (%) ^b
1		7a	Br	82
2			I	93
3		7b	Br	78
4			I	90
5		7c	Br	64
6			Br	56
7		7d	I	68
8			Br	55
9		7e	I	65
10			Br	40
11		7f	I	60
12		7g	Br	70
13			Br	50
14		7h	I	57
15		7i	Br	65
16			Br	60
17		7j	I	69
18			Br	30
19 ^c		7k	I	47

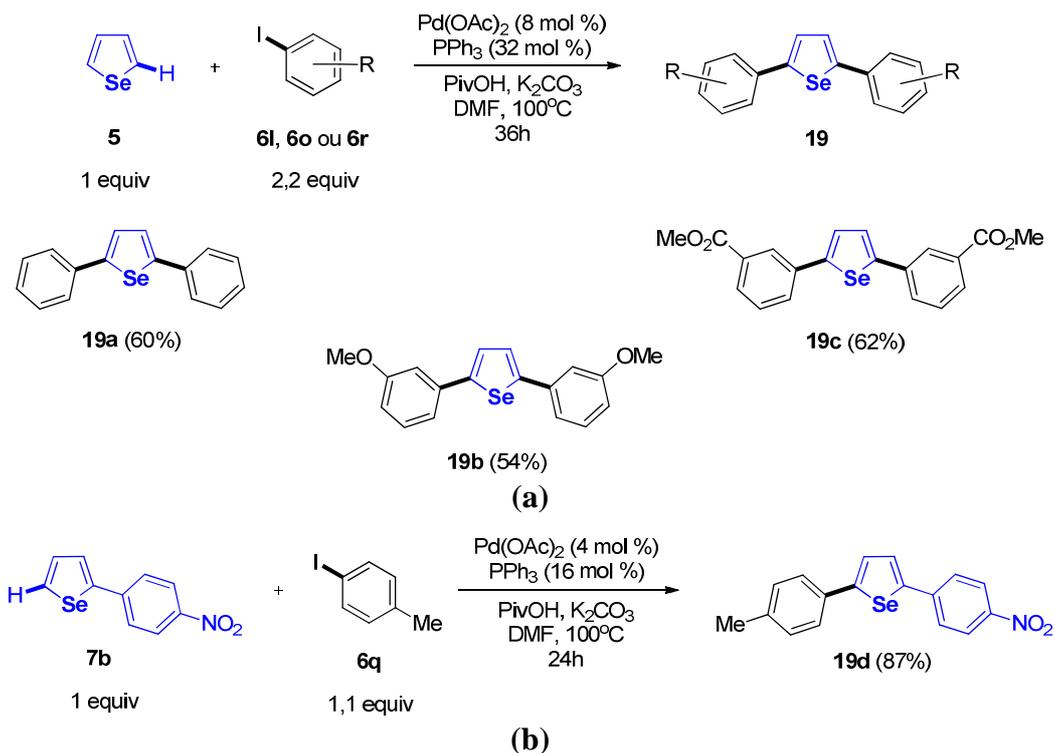
^aCondições reacionais: Haleto de arila (**6a-s**) (0.5 mmol, 1 equiv), **5** (3 equiv), Pd(OAc)₂ (4 mol %), PPh₃ (16 mol %), PivOH (60 mol %), K₂CO₃ (3 equiv), DMF (5 mL), 100 °C for 24h, N₂. ^bRendimentos isolados. ^c48h.

A reação foi compatível com diversos grupos funcionais, como cetona, éter, nitro, éster e haletos. Foi possível identificar que substituintes retiradores de elétrons no haleto de arila (tabela 11, entradas 3-12) apresentaram maiores rendimentos dos produtos de acoplamento, como esperado a partir do envolvimento de uma adição oxidativa no ciclo catalítico. Por sua vez, haletos de arila com grupos doadores de elétrons apresentaram menor reatividade (entradas 13-19). Deve-se destacar que a arilação direta também foi eficiente com haletos heteroaromáticos (entrada 12). Com relação aos efeitos estéricos no haleto de arila, verificamos que o acoplamento cruzado entre o selenofeno (**5**) e o 1-bromo-2-metilbenzo (**6i**) (entrada 15) proporcionou rendimentos equivalentes ao derivado com a metila na posição 4 no haleto de arila (entrada 13), no entanto, o aumento dos efeitos estéricos pelo uso do 2-bromo-1,3,5-trimetilbenzo não permitiu a arilação direta. Notavelmente, iodetos de arila

reagiram com o selenofeno para formar os produtos desejados em moderados a bons rendimentos (entradas 2, 4, 7, 9, 11, 14, 17 e 19). Estes resultados estão em forte contraste com relatos anteriores, que indicam a desativação do paládio frente às arilações diretas pelo acúmulo de íons iodeto no meio reacional.^{86p,100a,173,174}

Com o objetivo de produzir 2,5-diarilselenofenos, avaliamos as melhores condições reacionais para obtenção destes derivados em uma única etapa reacional. Estes estudos estão em andamento, contudo, resultados preliminares mostram que o ajuste detalhado das variáveis reacionais é indispensável para a produção eficiente dos 2,5-diarilselenofenos. Por meio de reações testes empregando o selenofeno (**5**) e iodobenzeno (**6l**) para a produção do produto **19a**, observamos que a concentração reacional com relação ao haleto de arila é uma variável importante. Neste sentido, torna-se essencial manter as concentrações reacionais em 0,1 M, tendo em vista evitar a reação paralela de homoacoplamento para a produção da 1,1'-bifenila, que ocorre através da transmetalção bimolecular entre as espécies paládio-arila.^{85e,105a,175} Além disso, um suave excesso de iodeto de arila (2,2 equiv) com relação ao selenofeno (**5**) foi necessário para obter-se bons rendimentos, bem como tempos reacionais estendidos, e maiores quantidades de catalisador, base e aditivo (esquema 29). Cabe destacar que o aumento da quantidade de iodobenzeno (3,0 equiv) no meio reacional não forneceu melhores resultados do produto **19a**.

Deste modo, os derivados de selenofeno dissubstituídos nas posições 2 e 5 (**19a**, **19b** e **19c**) foram obtidos em uma única etapa em bons rendimentos (esquema 29a). Além disso, os produtos arilados na posição 2 (**7b**) podem seguir um novo evento de arilação direta, para produzir os 2,5-diarilselenofenos não-simétricos (**19d**) em excelentes rendimentos (esquema 29b).

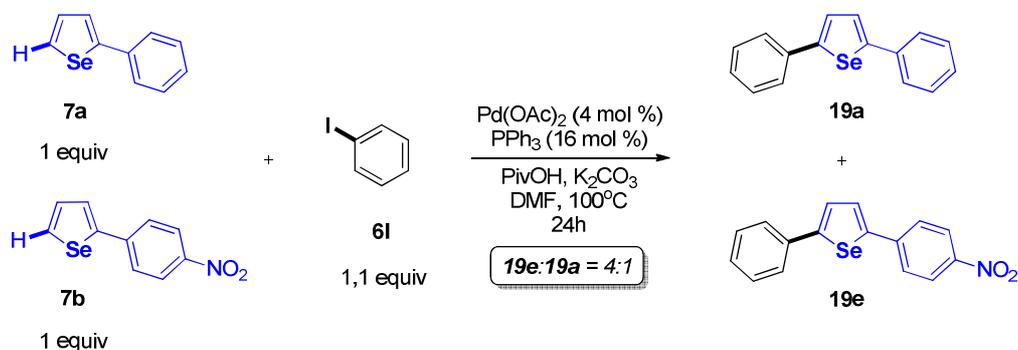


Esquema 29: Síntese dos 2,5-diarilselenofenos simétricos (a) e não-simétricos (b).

Deve-se ressaltar que esta abordagem sintética para a preparação de 2,5-diarilselenofenos torna-se muito interessante, uma vez que em apenas uma simples etapa pode-se obter derivados do selenofeno simétricos e não-simétricos para a investigação frente as propriedades mesomórficas e fotofísicas.

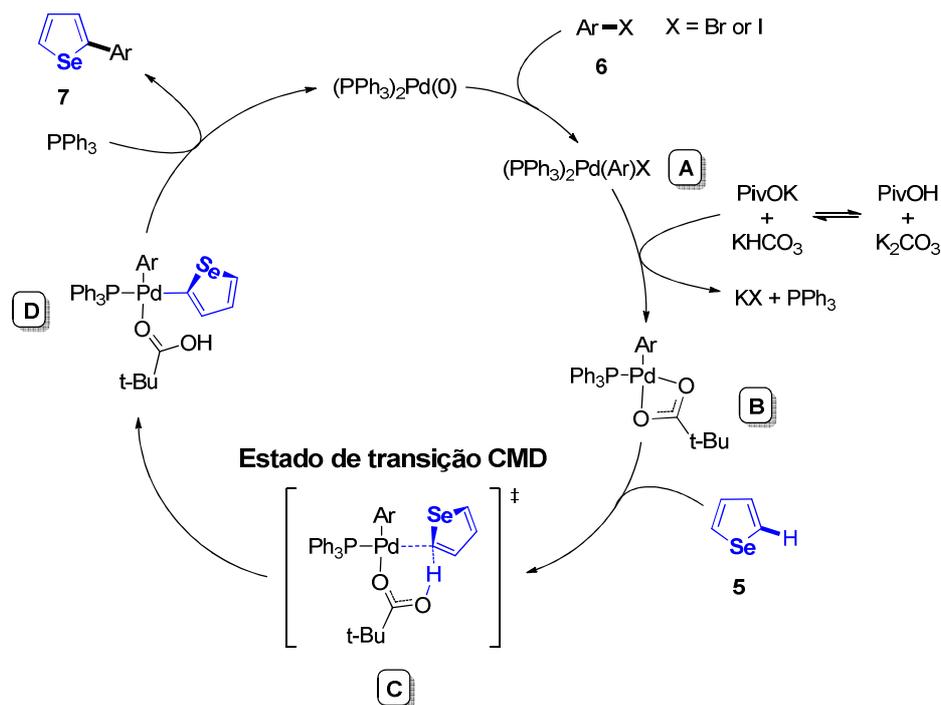
Considerando a importância e versatilidade dos acoplamentos cruzados via ativação C-H, é importante desenvolver uma compreensão mecanística destas reações com variados substratos. Como observamos, diferentes caminhos reacionais podem ser propostos para as arilações diretas,^{86m,176} contudo, os mecanismos de ativação da ligação C-H através da substituição eletrofílica aromática ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$) ou Metalação-Desprotonação Concertada (CMD) possuem amplo suporte experimental e teórico. Pesquisas anteriores salientam a relevante influência dos substituintes conjugados ao heterociclo aromático frente a reatividade das ligações C-H.^{109r,177} Quando um mecanismo $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ está envolvido na metalação da ligação C-H, grupos retiradores de elétrons ligados ao anel aromático reduzem a reatividade do sistema. Além disso, observa-se que o caráter π -doador do selenofeno permite sua participação efetiva em reações convencionais de substituição eletrofílica aromática,¹⁷⁸ portanto o mecanismo de metalação eletrofílica pode ser uma proposta plausível. Uma vez que diferenças na relação dos produtos poderão ser observadas mediante a variação dos substituintes ligados ao heterociclo, podem-se arquitetar experimentos para avaliar os caminhos reacionais.

Desta forma, buscando compreender a natureza do processo de ativação da ligação C-H do selenofeno, um experimento competitivo intermolecular foi desenvolvido. Empregando as condições reacionais adequadas para arilação direta dos 2-arilselenofenos (esquema 29), adicionou-se no mesmo frasco reacional 1,1 equivalentes do iodobenzeno (**6I**), catalisadores, base e aditivo, para o acoplamento cruzado competitivo com 1,0 equivalente do 2-(4-nitrofenil)selenofeno (**7b**) e 1,0 equivalente do 2-fenilselenofeno (**7a**) (esquema 30). Notavelmente, verifica-se a conversão majoritária do iodobenzeno (**6I**) no composto **19e**, indicando que o selenofeno mais deficiente eletronicamente (**7b**) reage mais efetivamente no processo de arilação direta (**19e:19a** = 4:1), sendo o contrário do esperado via um mecanismo S_EAr . Além disso, como observamos na tabela 10, o papel fundamental do pivalato de potássio pode indicar o envolvimento de um agente para a transferência de hidrogênio, implicando em um mecanismo CMD para a ativação C-H do selenofeno.



Esquema 30: Estudo competitivo e distribuição de produtos na arilação direta de 2-arilselenofenos.

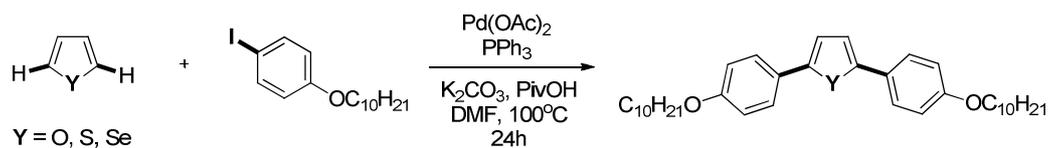
Considerando os resultados apresentados, pode-se sugerir um mecanismo coerente para esta transformação (esquema 31). Primeiramente, o haleto de arila (X = Br, I) sofre uma adição oxidativa pela espécie (PPh₃)₂Pd(0) presente em equilíbrio no meio reacional, formando o intermediário (PPh₃)₂Pd(Ar)X (**A**). A seguir, o íon pivalato pode substituir o íon haleto na espécie **A**, e posteriormente formar o quelato **B** mediante a dissociação em equilíbrio de um ligante fosfina, e coordenação dos elétrons livres no oxigênio do grupo pivalato. Deste modo, a espécie **B** fornece um sítio transitório para a aproximação do selenofeno (**5**).^{86m,109p,179} Simultaneamente com a coordenação do heterociclo de selênio, um mecanismo CMD pode estar envolvido na clivagem da ligação C-H, como apresentado no estado de transição **C**. Em seguida, o intermediário **D** pode fornecer via eliminação reductiva o produto de arilação direta na posição 2 do selenofeno e o catalisador regenerado.



Esquema 31: Proposta de ciclo catalítico para a arilação direta do selenofeno (5).

O desenvolvimento desta nova metodologia de acoplamento cruzado via ativação C-H do selenofeno tem como objetivo investigar o comportamento de moléculas orgânicas contendo selênio frente aos acoplamentos cruzados, como também aplicar o método para síntese rápida e simples de materiais funcionais derivados de calcogenofenos. A seguir, será demonstrada a aplicação da nova metodologia para a preparação de calcogenofenos com potencial aplicação na área de materiais.

Buscando demonstrar a utilidade do método de arilação direta para a construção rápida e simples de moléculas funcionais, aplicamos o acoplamento cruzado para a síntese dos calcogenofenos com possíveis propriedades líquido-cristalinas (esquema 32). Como se pode observar, além de demonstrar o amplo escopo da metodologia pelo uso do furano e tiofeno sob as mesmas condições reacionais do selenofeno (5), pode-se alcançar um caminho simples e eficiente para a preparação dos calcogenofenos simétricos 2,5-dissubstituídos em uma única etapa, tendo em vista a investigação da influência do átomo calcogênio nas propriedades mesomórficas e fotofísicas destes compostos.



Esquema 32: Síntese dos calcogenofenos 2,5-dissubstituídos através da nova metodologia de arilação direta de calcogenofenos catalisada por paládio.

O iodeto de arila foi preparado de forma similar aos brometos de arila com estrutura geral **14** (esquema 18). Após a caracterização estrutural, as propriedades térmicas e fotofísicas destas moléculas serão avaliadas.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese foi relatada a síntese de novos compostos derivados de organocalcogênios, com especial atenção no estudo da química dos compostos orgânicos de selênio frente às propriedades mesomórficas, espectroscópicas e fotofísicas. Além disso, buscamos avaliar o efeito que o átomo de selênio exerce nestas propriedades, através da preparação e estudo das moléculas análogas contendo oxigênio, enxofre ou telúrio. A caracterização estrutural foi realizada utilizando espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C , espectroscopia no Infravermelho, bem como análise elementar e espectrometria de massas de alta resolução. As propriedades térmicas das moléculas sintetizadas foram analisadas através de DSC, MOLP e TGA.

Neste sentido, foi possível verificar que os calcogenoésteres líquido-cristalinos **1a-l** demonstraram boa estabilidade térmica e amplas faixas de temperatura para o comportamento mesomórfico. De forma geral, observamos que polarizabilidade do átomo calcogênio é um importante fator com relação a estabilidade das mesofases. Observa-se que a estabilidade líquido-cristalina não segue a ordem de polarizabilidade ($\text{Se} > \text{S} > \text{O}$), com os tioésteres apresentando as maiores amplitudes do comportamento mesomórfico. Possivelmente, o acréscimo na polarizabilidade do enxofre somada a maior deslocalização da carga deste calcogênio sobre o anel benzênico e sobre o grupo carbonila proporciona a maior estabilidade mesomórfica. Adicionalmente, a função selenoéster pode proporcionar o aumento complementar da estabilidade de mesofases de maior ordem, a partir do aumento da histerese relatada nestes materiais. Em situações onde não foi possível a identificação por MOLP das mesofases, análises de difração de raio-X estão em andamento através da colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Carsten Tschierske e Marko Prehm da Universidade Martin Luther, em Halle Saale, na Alemanha. Até o momento, esta pesquisa resultou em dois artigos publicados em periódicos,⁷⁴ bem como um artigo em fase final de elaboração, descrevendo o comportamento da série de calcogenoésteres **1a-l**.

O comportamento fotosférico representativo de seis calcogenoésteres (**1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l**) foi investigado, buscando compreender o papel do átomo calcogênio nas características eletrônicas destas estruturas moleculares. Os compostos foram analisados empregando espectroscopia de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência no estado estacionário. De modo a examinar a transferência de carga no estado excitado, aplicou-se a correlação de Lippert-Mataga entre os máximos de fluorescência e a função da polaridade do solvente (Δf). Além disso, cálculos teóricos foram desenvolvidos em conjunto com o grupo de pesquisa de química teórica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, usando a teoria da densidade

funcional dependente do tempo (TD-DFT), de forma a investigar a geometria molecular e distribuição de carga nos estados eletrônicos fundamentais e excitados. Este trabalho resultou em um artigo, que foi aprovado recentemente para publicação na revista *Journal of Physical Organic Chemistry*.¹⁴³

Quando modificamos a polarizabilidade e eletronegatividade do átomo calcogênio seguindo do oxigênio para o selênio, observa-se um suave deslocamento dos máximos de absorção para maiores comprimentos de onda (deslocamento batocrômico). Nos espectros de fluorescência, observa-se um efeito solvatocrômico, onde a emissão máxima dos calcogenoésteres desloca para o vermelho com o aumento da polaridade do solvente, indicando que o momento de dipolo destes calcogenoésteres é maior no estado excitado do que no estado fundamental ($\mu_e > \mu_g$). Apesar das modificações do átomo calcogênio ($Y = O, S, Se$) não deslocarem significativamente os máximos de emissão considerando o mesmo solvente, observa-se que diferença de energia HOMO-LUMO (ΔE) reduz com mudança do átomo de oxigênio pelo enxofre e selênio.

A correlação de Lippert-Mataga buscou averiguar a existência de um estado ICT nos calcogenoésteres apresentados. Deve destacar que somente os ésteres **1a** e **1c** apresentaram a correlação linear. A aplicação da equação de Lippert-Mataga para os compostos **1d**, **1f**, **1h** e **1i** não exibiu evidências sobre processos de transferência de carga intramolecular nos estados eletrônicos fundamentais e excitados, apesar dos valores para os deslocamentos de Stokes indicarem que a deslocalização da carga pode ocorrer nos estados excitados.

Cálculos moleculares, usando a teoria da densidade funcional dependente do tempo (TD-DFT) foram desenvolvidos de forma a investigar a geometria e distribuição de carga nos estados fundamentais e excitados. No estado excitado S^1 , os calcogenoésteres investigados teoricamente apresentam os momentos de dipolo orientados pela polarizabilidade do átomo calcogênio, e assim a ordem crescente da polarização torna-se $O < S < Se$. De fato, relata-se no estado excitado uma ordem inversa nos momentos de dipolo molecular se comparado ao estado fundamental, onde os selenoésteres apresentam maior polarização do que os respectivos ésteres e tioésteres.

Apresentamos a síntese de novos calcogenofenos 2,5-dissubstituídos (**2a-g**) e 2,3,5-trissubstituídos (**3a-d** e **4a-g**) através da ciclização nucleofílica promovida por eletrófilo dos (*Z*)-calcogenoeninos (**21a-g**). A rota sintética demonstra bons rendimentos e processos de purificação simples. Além disso, apresentamos os resultados preliminares sobre o

desenvolvimento de um processo para obtenção de calcogenofenos 2,5-dissubstituídos a partir de 1,3-butadienos-1,4-dissubstituídos, utilizando o sistema $Y^0/KOH/DMSO$.

No curso desta pesquisa, também demonstramos inovações com relação as abordagens sintéticas para a preparação de calcogenofenos funcionalizados, pelo desenvolvimento de novas metodologias de síntese orgânica. Desta forma, relatamos um novo método de arilação direta regioseletiva de selenofenos catalisada por paládio. O estudo frente a arilação direta do selenofeno resultou em um artigo recentemente submetido para a revista *Journal of Organic Chemistry*.¹⁶⁷

6 PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Materiais e Métodos

Os experimentos desta pesquisa foram desenvolvidos no LASOMI – Laboratório de Síntese de Materiais Inteligentes (K 202), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação dos Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider e Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo, no Leibniz Institute of Plant Biochemistry, Institut für Chemie da Martin-Luther-Universität, em Halle Saale, Alemanha, sob orientação do Prof. Dr. Ludger Wessjohann, no LNMO - Laboratório de Novos Materiais Orgânicos, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch e no Laboratório de Química Teórica e Computacional do Grupo de Química Teórica (GQT), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Prof. Dr. Paulo Fernando Gonçalves. Quando necessário, os solventes foram purificados, secos e degaseados antes de serem usados, conforme procedimentos usuais.¹⁸⁰ Os solventes utilizados nos processos de extração foram destilados previamente. Os materiais de partida foram obtidos de fontes comerciais (Sigma Aldrich Chemical Co., Acros Organics and ABCR Chemicals), e utilizados sem purificação prévia. As reações sob atmosfera inerte foram desenvolvidas empregando atmosfera de nitrogênio. As fosfinas e os sais de fosfônio (PPh_3 (99%), $\text{PCy}_3 \cdot \text{HBF}_4$ (97%), $\text{P}(t\text{-Bu})_2\text{Me} \cdot \text{HBF}_4$ (97%), $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (97%), XPhos (97)), bem como as fontes de paládio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (98%), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (99%), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (98%)), foram obtidos de fontes comerciais, armazenados em dessecador, e usados sem purificação preliminar. Selênio elementar e magnésio metálico foram obtidos comercialmente e secos em estufa a 50°C durante 24 horas antes do uso.

As reações foram acompanhadas por análise cromatográfica em camada delgada (CCD) Merck com 0.2 mm de sílica gel 60 F₂₅₄ com indicador UV, e a revelação foi realizada em câmara com luz ultravioleta, cuba de iodo e solução ácida de vanilina. As cromatografias em coluna foram realizadas com sílica gel 60 (70 – 230 mesh) ou sílica flash (200-400 mesh) sob média pressão, usando como eluente um solvente ou mistura de solventes apropriados. As temperaturas de fusão e caracterização das texturas das mesofases foram analisadas utilizando microscópio óptico de luz polarizada Olympus BX-43 equipado com Hot Stage FP90 Mettler Toledo FP82HT. Os pontos de fusão e as temperaturas de transição das amostras que apresentaram comportamento líquido-cristalino foram coletadas utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura (DSC) Mettler Toledo P82H-FP90, série DSC Q-2000 da TA Instruments. As análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas em um equipamento

TA Instruments, modelo SDT Q600, sob atmosfera de nitrogênio. As análises de espectrometria de massas de baixa resolução foram desenvolvidas empregando um equipamento Shimadzu GC-MS-QP5050, acoplado com um cromatógrafo Shimadzu GC com coluna capilar DB-17. As análises elementares foram desenvolvidas em um analisador CHN Perkin-Elmer 2400, e os dados de espectrometria de massas de alta resolução foram obtidos utilizando um espectrometro MicrOTOF-Q II (Bruker Daltonics). Os ensaios de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram desenvolvidos em um aparelho Agilent equipado com coluna Merck LiChroCART LiChrospher C18 100Å 5µm (ID 4mm, length 125 mm) sob 210 nm & 254 nm, gradiente de 2-100% acetonitrila em água por 20min, e 100% MeCN por 5 min.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C foram realizadas utilizando espectrômetros Varian VNMRS-300 (75) MHz, Varian Inova-300 (75) MHz e Bruker 300 (75) MHz, tendo como solvente clorofórmio deuterado (CDCl_3), dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6), e empregando trimetilsilano (TMS) como padrão interno. Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em partes por milhão (ppm) com relação ao tetrametilsilano (TMS) e quanto aos sinais residuais dos solventes deuterados $\delta_{\text{H/C}}$ 7,26/77,00 (CDCl_3) e $\delta_{\text{H/C}}$ 2,50/39,50 (DMSO- d_6) relativos ao tetrametilsilano (TMS). Os valores das constantes de acoplamento J [Hz] foram obtidos diretamente dos espectros e os padrões de multiplicidade dos sinais são atribuídos como s (singleto), d (dubleto), t (triplete), q (quarteto), qt (quintuplete), m (multiplete), dd (duplo dubleto), dt (duplo triplete) e b (sinal largo). Os espectros no Infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Varian FT-IR-640.

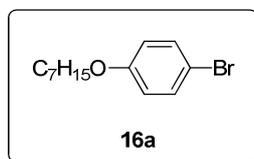
As análises fotofísicas foram realizadas utilizando solventes Merck. Os espectros de UV-Vis foram adquiridos em um espectrômetro Shimadzu UV-2450PC. As medidas de emissão de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301-PC. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente, em concentrações de $\sim 10^{-6}$ M. A correção do espectro foi realizada para a análise do espectro real, pela eliminação da resposta instrumental, tal como o comprimento de onda característico do monocromador ou do detector, usando Rodamina B como padrão interno. A correlação de Lippert-Mataga foi desenvolvida utilizando soluções dos calcogenoésteres em diclorometano/1,4-dioxano (fração volumétrica do diclorometano: 1,00, 0,50, 0,30, 0,20, 0,10, 0).

Todos os cálculos teóricos foram desenvolvidos empregando o software *Gaussian 09*, usando a revisão 2009 C.01.¹⁸¹ A aplicação da teoria do funcional da densidade dependente

do tempo (TD-DFT) proporciona resultados satisfatórios sobre a descrição dos estados excitados de menor energia a um custo computacional relativamente baixo,¹⁸² especialmente para estados localmente excitados, contudo de forma menos satisfatória para estados de transferência de carga de Rydberg.¹⁸³ Foi observado que funcionais corrigidos de longo alcance podem proporcionar uma descrição mais precisa dos estados excitados de transferência de carga.¹⁸¹ Desta forma, utilizamos os funcionais de longo alcance, que são modelados para trabalhos onde envolvam excitações eletrônicas para orbitais de alta energia. Neste trabalho empregamos o funcional CAM-B3LYP.¹⁸⁴ Combinando com a base duplo zeta para as otimizações geométricas e cálculos de frequências, chamados 6-31+G(d),¹⁸⁵ e base triplo zeta para avaliações das energias, chamados 6-311++G(2d,p),¹⁸⁶ foram obtidas boas estruturas qualitativas, populações eletrônicas e energias de transição do estado fundamental e excitado das moléculas estudadas em solução. Os efeitos dos solventes foram incluídos no formalismo das equações integrais do modelo contínuo polarizável (IEF-PCM).¹⁵⁷ As geometrias em equilíbrio dos estados eletrônicos e propriedades dos compostos foram primeiramente obtidas a partir da geometria de menor energia do estado fundamental de cada uma das espécies utilizando o funcional CAM-B3LYP, juntamente com a base 6-31+G(d). Posteriormente, desenvolvemos a avaliação da população energética de um ponto singular, utilizando os mesmos funcionais em conjunto com a base 6-311++G(2d,p). As geometrias no equilíbrio dos estados eletrônicos excitados e propriedades das moléculas foram obtidas similarmente, desenvolvendo os cálculos de energia TD-DFT CAM-B3LYP, em conjunto com a base triplo zeta da estrutura otimizada do estado fundamental, de forma a determinar quais excitações são as menos energéticas e mais prováveis (de acordo com a maior força do oscilador). Em todos os casos, o primeiro estado excitado foi significativamente mais provável, sendo selecionado para obtenção da geometria pelo método TD-DFT, usando o funcional CAM-B3LYP com base duplo zeta. A etapa final foi utilizar a avaliação energética e populacional em cada estado excitado com geometria otimizada através do método CAM-B3LYP/6-311++G(2d,p) dependente do tempo em um ponto singular.

6.2 Síntese e caracterização dos compostos

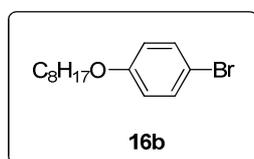
6.2.1 Síntese do 1-bromo-4-*n*-(heptiloxi)benzeno (16a)



Procedimento I:¹¹⁰ Em um balão bitubulado, 4-bromofenol (26 g, 150 mmol) e carbonato de potássio (25 g, 178 mmol) foram adicionados a acetonitrila (200 ml), e aquecidos a 50°C durante 15 min. Após, 1-bromoheptano (28 ml, 178 mmol) foi adicionado lentamente à mistura sob temperatura de 50°C, deixando sob refluxo durante 24 horas. O sólido branco formado foi filtrado sob celite e concentrado. O resíduo foi dissolvido em éter etílico (100 ml), lavado com uma solução 0,1 M de hidróxido de sódio (2 x 100 ml), água (2 x 100 ml), e após seco com Na₂SO₄ anidro. O solvente foi removido com evaporação, e o produto foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando gradiente de hexano/acetato de etila como eluente. O composto obtido é um óleo viscoso amarelo claro.

Fórmula Molecular: C₁₃H₁₉BrO. **MM:** 271,2 g/mol. **Rendimento:** 33,80 g; 83%. **T.e.:** 115°C (1 mmHg).^{110d} **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,90 (t, *J* = 6,3 Hz, 3H); 1,31-1,46 (m, 8H); 1,78 (qt, 2H); 3,90 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 6,70 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 7,3 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,2; 22,2; 26,0; 27,8; 28,0; 31,7; 68,4; 112,8; 116,2; 132,3; 158,4.

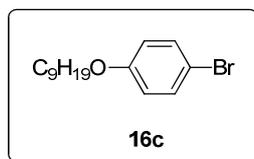
6.2.2 Síntese do 1-bromo-4-*n*-(octiloxi)benzeno (16b)



Procedimento I: Preparado de acordo com o procedimento I.

Fórmula Molecular: C₁₄H₂₁BrO. **MM:** 285,2 g/mol. **Rendimento:** 40,64 g; 95%. **T.e.:** 117°C (1 mmHg).^{110d} **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); 1,28-1,43 (m, 10H); 1,72 (qt, 2H); 3,83 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 6,71 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,3 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,0; 22,6; 25,9; 29,1; 29,2; 29,3; 31,7; 68,1; 112,4; 116,1; 132,0; 158,1.

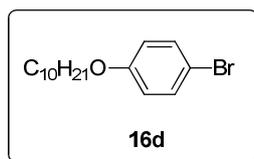
6.2.3 Síntese do 1-bromo-4-*n*-(noniloxi)benzeno (16c)



Procedimento I: Preparado de acordo com o procedimento I.

Fórmula Molecular: C₁₅H₂₃BrO. **MM:** 299,2 g/mol. **Rendimento:** 39,1 g; 87%. **T.e.:** 115°C (1 mmHg). ^{110d} **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,90 (t, *J* = 6,2 Hz, 3H); 1,36-1,48 (m, 12H); 1,82 (qt, 2H); 3,90 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 6,70 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 7,30 (d, *J* = 9,20 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,6; 25,1; 29,1; 29,3; 29,4; 29,5; 32,0; 68,2; 112,7; 116,2; 132,3; 158,4.

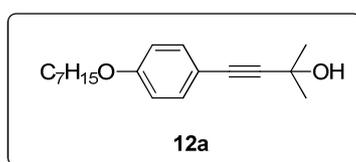
6.2.4 Síntese do 1-bromo-4-*n*-(deciloxi)benzeno (16d)



Procedimento I: Preparado de acordo com o procedimento I.

Fórmula Molecular: C₁₆H₂₅BrO. **MM:** 313,3 g/mol. **Rendimento:** 39,00 g; 83%. **T.e.:** 146°C (1 mmHg). ^{110d} **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,89 (t, *J* = 6,4, 3H); 1,26-1,43 (m, 14H); 1,73 (m, 2H); 3,86 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H); 6,51 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,30 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,6; 25,9; 29,1; 29,3; 29,4; 29,5; 29,6; 31,8; 68,0; 112,3; 116,1; 132,2; 158,1.

6.2.5 Síntese do 4-(4-*n*-heptiloxifenil)-2-metil-3-butin-2-ol (12a)



Procedimento II:¹¹⁰ Em um balão selado sob atmosfera de nitrogênio e barra magnética, foi adicionado tetraidrofurano:diisopilamina (4:1, 50 ml), 2-metil-3-butin-2-ol (7 ml, 70 mmol) e 1-bromo-4-heptiloxibenzeno (**16a**) (9 g, 32 mmol). A solução foi degaseada com fluxo de nitrogênio, e depois deixada sob agitação a temperatura ambiente durante 15 min. A

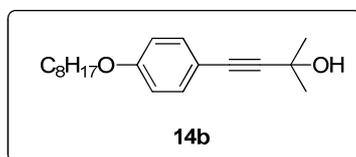
seguir, sob temperatura ambiente, foi adicionado CuI (0,24 g, 1,28 mmol, 4 mol %), PPh₃ (0,67 g, 2,56 mmol, 8 mol %), e PdCl₂(PPh₃)₂ (0,9 g, 1,28 mmol, 4 mol %). A mistura foi aquecida por 24 h a 75°C. Após resfriamento, o bruto da reação foi filtrado sob celite, realizando lavagens com CH₂Cl₂ (100 ml). O filtrado foi concentrado, e o óleo escuro resultante foi dissolvido em CH₂Cl₂ (200 ml) e lavado com água (3 x 80 ml), ácido clorídrico 1 M gelado (80 ml) e novamente com água (2 x 80 ml). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro e posteriormente evaporada. O sólido restante foi purificado em cromatografia em coluna, utilizando-se gradiente de hexano/acetato de etila como eluente. Como resultado, foi obtido um sólido amarelo claro.

Fórmula Molecular: C₁₈H₂₆O₂. **MM:** 274,4 g/mol. **Rendimento:** 7,38 g; 84%. **T.f.:** 61°C.^{110d}

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,89 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); 1,25-1,48 (m, 8H); 1,60 (s, 6H); 1,78 (qt, 2H); 3,94 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 6,70 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H); 7,20 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,0; 22,6; 25,9; 29,0; 29,1; 31,5; 31,7; 65,7; 68,0; 82,1; 92,3; 114,3; 114,4; 132,9; 159,0. IR (KBr, ν = cm⁻¹): 833; 1168; 1249; 1511; 1611; 2234; 2858; 2930; 3445.

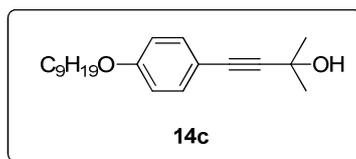
6.2.6 Síntese do 4-(4-*n*-octiloxifenil)-2-metil-3-butin-2-ol (14b)



Procedimento II: Preparado de acordo com o procedimento II.

Fórmula Molecular: C₁₉H₂₈O₂. **MM:** 288,4 g/mol. **Rendimento:** 7,40 g; 80%. **T.f.:** 60,2°C.^{110d} ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,89 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); 1,28-1,44 (m, 10H); 1,60 (s, 6H); 1,80 (qt, 2H); 2,20 (s, 1H); 3,90 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 6,80 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,30 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,0; 22,6; 25,9; 29,1; 29,2; 29,3; 31,5; 31,8; 65,7; 68,0; 82,1; 92,2; 114,4; 114,5; 133,0; 159,1. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 843; 1168; 1240; 1512; 1602; 2226; 2850; 2949; 3436.

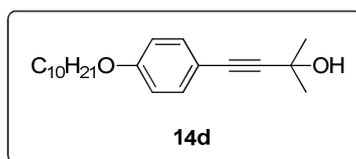
6.2.7 Síntese do 4-(4-*n*-noniloxifenil)-2-metil-3-butin-2-ol (14c)



Procedimento II: Preparado de acordo com o procedimento II.

Fórmula Molecular: C₂₀H₃₀O₂. **MM:** 302,5 g/mol. **Rendimento:** 8,52 g; 88%. **T.f.:** 60,5°C. ^{110d} **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,88 (t, *J* = 6,4 Hz, 3H); 1,27-1,45 (m, 12H); 1,61 (s, 6H); 1,78 (qt, 2H); 3,80 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 6,70 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H); 7,20 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,0; 22,7; 25,9; 29,1; 29,2; 29,3; 29,5; 31,5; 31,8; 65,5; 68,0; 82,1; 92,2; 114,4; 114,5; 133,0; 159,1. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 843; 1168; 1249; 1502; 1603; 2226; 2849; 2921; 3446.

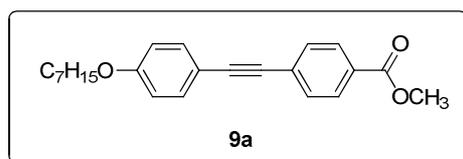
6.2.8 Síntese do 4-(4-*n*-deciloxifenil)-2-metil-3-butin-2-ol (14d)



Procedimento II: Preparado de acordo com o procedimento II.

Fórmula Molecular: C₂₁H₃₂O₂. **MM:** 316,5 g/mol. **Rendimento:** 8,61 g; 85%. **T.f.:** 40,6°C. ^{110d} **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,86 (t, *J* = 6,4 Hz, 3H); 1,27-1,44 (m, 14H); 1,61 (s, 6H); 1,77 (qt, 2H); 2,11 (s, 1H); 3,94 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 6,81 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,33 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,6; 26,0; 29,1; 29,3; 29,4; 29,5; 29,6; 31,5; 31,8; 65,6; 68,0; 82,0; 92,2; 114,3; 114,4; 133,0; 159,1. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 843; 1168; 1240; 1512; 1611; 2849; 2929; 3455.

6.2.9 Síntese do 4,4-(heptiloxifeniletinil)benzoato de metila (9a)

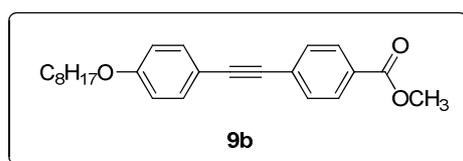


Procedimento III.^{74a} KOH (0,5 g, 9 mmol) e tolueno (40 ml) foram adicionados a um balão bitubulado, deixando-se sob agitação durante 15 min. a 50°C. Após, uma solução de 4,4-

heptiloxifenil-2-metil-3-butin-2-ol (**12a**) (0,82 g, 3 mmol) e tolueno (10 ml) foi adicionado ao frasco reacional sob temperatura de 50°C, deixando-se sob refluxo durante 4 horas. Em seguida, o solvente foi destilado no ao final da reação, e o resíduo foi dissolvido em CH₂Cl₂ (50 ml), lavando-se com água (3 x 30 ml). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente evaporado, obtendo-se um óleo amarelo. Este óleo foi utilizado diretamente em um novo acoplamento de Sonogashira com o 4-bromobenzoato de metila, de acordo com o procedimento II. Após resfriamento, o bruto da reação foi filtrado sob celite, realizando lavagens com CH₂Cl₂ (100 ml). O filtrado foi concentrado, e o óleo escuro resultante foi dissolvido em CH₂Cl₂ (200 ml) e lavado com água (3 x 80 ml), ácido clorídrico 1 M gelado (80 ml) e novamente com água (2 x 80 ml). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro e posteriormente evaporada. O sólido restante foi purificado em cromatografia em coluna, utilizando-se gradiente de hexano/acetato de etila como eluente. O sólido branco restante foi recristalizado em hexano.

Fórmula Molecular: C₂₃H₂₆O₃. **MM:** 350,5 g/mol. **Rendimento:** 0,53 g; 50%. **T.f.:** 113°C. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,89 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); 1,30-1,45 (m, 8H); 1,78 (qt, 2H); 3,92 (s, 3H); 3,98 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 6,84 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,44 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,58 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 8,00 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,2; 22,7; 26,2; 29,6; 31,8; 52,2; 68,4; 77,2; 87,5; 92,8; 114,4; 114,6; 128,5; 129,2; 129,5; 131,7; 133,2; 159,8; 166,9. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 1105; 1249; 1286; 1602; 1728; 2217; 2858; 2929.

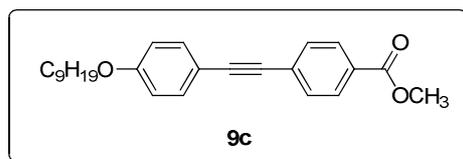
6.2.10 Síntese do 4,4-(octiloxifeniletinil)benzoato de metila (**9b**)



Procedimento III: Preparado de acordo com o procedimento III.

Fórmula Molecular: C₂₄H₂₈O₃. **MM:** 364,5 g/mol. **Rendimento:** 0,66 g; 60%. **T.f.:** 112,6°C.^{74a} **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,89 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H); 1,29-1,45 (m, 10H); 1,79 (qt, 2H); 3,92 (s, 3H); 3,97 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 6,90 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,40 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,60 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H); 8,00 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,3; 31,8; 52,2; 68,1; 77,2; 87,4; 92,7; 114,4; 114,6; 128,5; 129,0; 129,5; 131,3; 133,2; 159,6; 166,6. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 1168; 1223; 1630; 1720; 2135; 2849; 2921.

6.2.11 Síntese do 4,4-(noniloxifeniletinil)benzoato de metila (9c)

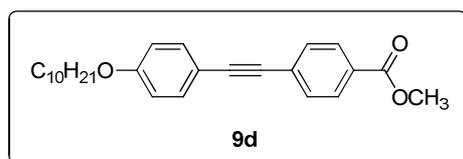


Procedimento III: Preparado de acordo com o procedimento III.

Fórmula Molecular: C₂₅H₃₀O₃. **MM:** 378,5 g/mol. **Rendimento:** 0,79 g; 70%. **T.f.:** 110,8°C.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,82 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); 1,21-1,40 (m, 12H); 1,75 (m, 2H); 3,92 -3,95 (m, 5H); 6,78 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 7,40 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 7,50 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H); 7,95 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,3; 23,3; 26,6; 29,8; 29,9; 30,1; 30,2; 32,6; 52,8; 68,8; 88,1; 93,4; 115,1; 115,3; 129,1; 129,7; 129,7; 130,1; 131,9; 160,3; 167,3. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 1104; 1276; 1602; 1720; 2217; 2849; 2913.

6.2.12 Síntese do 4,4-(deciloxifeniletinil)benzoato de metila (9d)

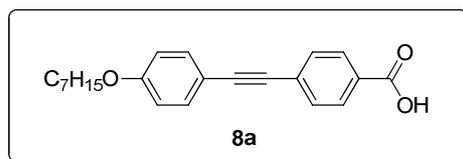


Procedimento III: Preparado de acordo com o procedimento III.

Fórmula Molecular: C₂₆H₃₂O₃. **MM:** 392,5 g/mol. **Rendimento:** 0,66 g; 56%. **T.f.:**

104,2°C. ¹⁴³ ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,90 (t, *J* = 6,4, 3H); 1,27-1,46 (m, 14H); 1,79 (qt, 2H); 3,92 (s, 3H); 3,97 (t, *J* = 6,3 Hz, 2H); 6,88 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,45 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,56 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 8,00 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,4; 22,9; 26,3; 29,4; 29,6; 29,7; 29,8; 29,9; 32,2; 52,5; 68,4; 87,7; 93,0; 114,6; 114,9; 128,7; 129,3; 129,8; 131,5; 133,5; 159,9; 166,9. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 1115; 1276; 1592; 1720; 2225; 2849; 2921.

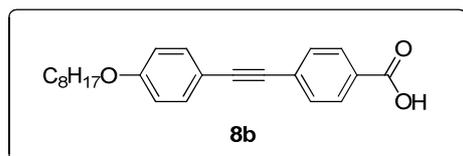
6.2.13 Síntese do ácido 4,4-(heptiloxifeniletinil)benzóico (8a)



Procedimento IV:^{74,187} Em um balão bitubulado, 4,4-(heptiloxifeniletinil) benzoato de metila (**9a**) (0,8 g, 2,3 mmol) foi dissolvido em THF (30 ml), deixando-se sob agitação até a solubilização. A seguir, foi adicionado KOH 1M (12 ml), e a reação permaneceu sob refluxo durante 24 horas. A solução resultante foi concentrada. O sólido obtido foi dissolvido em água (60 ml), e a solução foi acidificada utilizando-se HCl conc. (pH=1). O sólido branco foi precipitado, lavado com água e seco sob vácuo. O produto foi obtido após a recristalização com EtOH (sólido branco).

Fórmula Molecular: C₂₂H₂₄O₃. **MM:** 336,4 g/mol. **Rendimento:** 0,63 g; 82%. **T.f.:** Dc > 232 °C. **¹H RMN** (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); 1,28-1,45 (m, 8H); 1,78 (m, 2H); 3,98 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H); 6,84 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 7,44 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,52 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 8,00 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 13,3; 21,5; 24,9; 27,8; 28,2; 30,7; 67,8; 87,0; 91,9; 113,4; 114,6; 126,8; 129,0; 129,9; 130,7; 132,7; 159,0; 166,2. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 825; 1241; 1592; 1675; 2207; 2849; 2921, 3436.

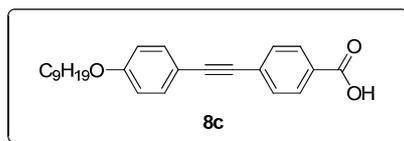
6.2.14 Síntese do ácido 4,4-(octiloxifeniletinil)benzóico (8b)



Procedimento IV: Preparado de acordo com o procedimento IV.

Fórmula Molecular: C₂₃H₂₆O₃. **MM:** 350,5 g/mol. **Rendimento:** 0,73 g; 90%. **T.f.:** Dc > 250 °C. **¹H RMN** (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 0,89 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H); 1,30-1,44 (m, 10H); 1,70 (m, 2H); 4,00 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H); 7,00 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,50 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,60 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 8,00 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 13,6; 21,7; 25,2; 28,3 (2 C); 28,4; 30,9; 67,5; 87,1; 92,1; 113,4; 114,8; 126,9; 129,2; 130,0; 130,9; 132,9; 159,2; 164,0; 166,4. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 828; 1248; 1601; 1675; 2218; 2849; 2921, 3440.

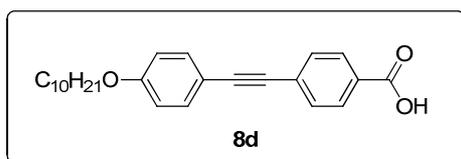
6.2.15 Síntese do ácido 4,4-(noniloxifeniletinil)benzóico (8c)



Procedimento IV: Preparado de acordo com o procedimento IV.

Fórmula Molecular: C₂₄H₂₈O₃. **MM:** 364,5 g/mol. **Rendimento:** 0,64 g; 77%. **T.f.:** Dc > 240 °C. ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 0,86-0,89 (m, 3H); 1,28-1,43 (m, 12H), 1,75-1,79 (m, 2H); 3,96-4,00 (m, 2H); 6,94-6,98, (m, 2H); 7,40-7,55 (m, 2H); 7,58-7,62 (m, 2H), 7,94-7,98 (m, 2H). ¹³C RMN (75 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 13,8; 21,8; 25,0; 28,1; 28,2; 28,3; 28,5; 30,8; 67,6; 87,0; 92,0; 113,4; 114,7; 126,4; 129,1; 130,8; 131,2; 132,7; 159,2; 166,2. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 1240; 1602; 1692; 2217; 2840; 2913, 3428.

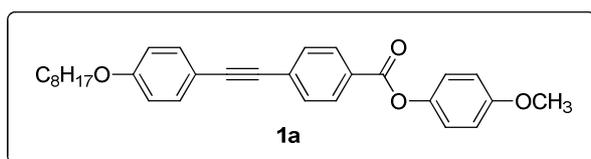
6.2.16 Síntese do ácido 4,4-(deciloxifeniletinil)benzóico (8d)



Procedimento IV: Preparado de acordo com o procedimento IV.

Fórmula Molecular: C₂₅H₃₀O₃. **MM:** 378,5 g/mol. **Rendimento:** 0,65 g; 75%. **T.f.:** Dc > 250 °C. ^{74a} ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 0,86 (t, J = 6,9 Hz, 3H); 1,26-1,41 (m, 14H); 1,72 (qt, 2H); 4,00 (t, J = 6,4 Hz, 2H); 6,96 (d, J = 8,8 Hz, 2H); 7,49 (t, J = 8,3 Hz, 4H); 7,90 (d, J = 8,0 Hz, 2H). ¹³C RMN (75 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 14,3; 22,4; 25,9; 28,3; 28,5; 29,0; 29,3; 29,5; 31,7; 68,3; 86,0; 91,5; 112,3; 113,5; 125,0; 126,9; 127,8; 131,5; 132,0; 158,0; 165,2. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 1249; 1592; 1683; 2217; 2849; 2913; 3436.

6.2.17 Síntese do 4-(octiloxifeniletinil)benzoato de 4-metoxifenila (1a)

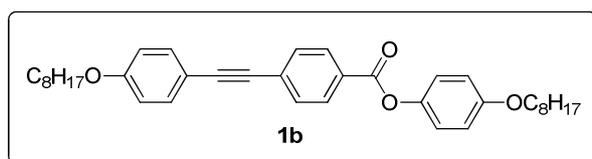


Procedimento V:^{74b,118e,188} A uma solução de 4-metóxfenol (0,26 g, 2,1 mmol) e ácido 4,4-(octiloxifeniletinil)benzóico (8b) (0,3 g, 0,85 mmol) em diclorometano seco (50 ml) e sob

atmosfera de nitrogênio, foi adicionado p-toluenossulfonato de 4-dimetilamino(piridínio) (DPTS) (0,02 g, 0,08 mmol, 10 mol%) e *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (0,2 g, 0,93 mmol). A reação permaneceu sob agitação durante 24 horas a temperatura ambiente. O resíduo reacional foi dissolvido em diclorometano (100 ml) e filtrado sob celite, realizando lavagens com diclorometano (100 ml). A solução obtida foi lavada com água (50 ml), solução saturada de bicarbonato de sódio (2 x 50 ml) e água novamente (50 ml). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro e posteriormente concentrada. O sólido resultante foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando-se gradiente de hexano/acetato de etila como eluente. O sólido branco restante foi recristalizado em hexano.

Fórmula Molecular: C₃₀H₃₂O₃. **MM:** 456,6 g/mol. **Rendimento:** 0,28 g; 72%. **T.f.:** Cr 122,2 °C N 221,9 °C I. ^{74b,143} **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,82 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); 1,22-1,39 (m, 10H); 1,70 (qt, 2H); 3,76 (s, 3H); 3,91 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 6,80 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 6,90 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 7,10 (d, *J* = 9,1 Hz, 2H); 7,40 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,50 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 8,10 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,6; 25,9; 29,1; 29,2; 29,3; 31,8; 55,6; 68,1; 87,4; 93,2; 114,3; 114,5; 114,6; 122,4; 128,4; 129,1; 130,0; 131,3; 133,2; 144,3; 157,3; 159,7; 165,0. **HRMS-ESI:** *m/z* anal. calcd. para C₃₀H₃₃O₄ [M + H]⁺ 457,5856. Encontrado: 457,5842. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 2876; 2808; 2167; 1692; 1556; 1458; 1427.

6.2.18 Síntese do 4-(4-octiloxifeniletinil)benzoato de 4-octiloxifenila (1b)

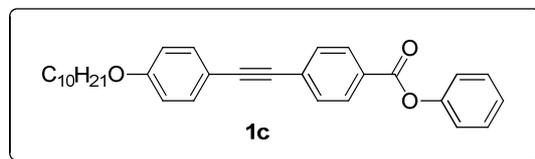


Procedimento V: Preparado de acordo com o procedimento V.

Fórmula Molecular: C₃₇H₄₆O₃. **MM:** 554,8 g/mol. **Rendimento:** 0,44 g; 94%. **T.f.:** Cr₁ 93,3 °C Cr₂ 105,3 °C SmC 152,3 °C N 195,2 °C I. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,82 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H); 1,20-1,40 (m, 20H); 1,75 (m, 4H); 3,90 (m, 4H); 6,78 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 6,85 (d, *J* = 9,1 Hz, 2H); 7,05 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H); 7,40 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 7,58 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 8,05 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,8 (2 C); 23,3 (2 C); 26,7 (2 C); 29,8 (2 C); 29,9 (2 C); 30,0 (2 C); 32,5 (2 C); 68,8; 69,1; 88,1; 93,8; 115,1; 115,3; 115,8; 123,0; 129,2; 129,7; 130,7; 132,1; 133,9; 144,8; 157,6; 160,4; 165,8. **Anal. calcd.**

para $C_{37}H_{46}O_3$: C, 71,94%. H, 6,62%. Encontrado: C, 72,97%. H, 6,68%. **IV** (KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$): 889; 1250; 1593; 1684; 2210; 2849; 2922.

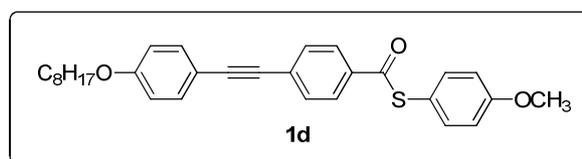
6.2.19 Síntese do 4-(4-deciloifeniletinil)benzoato de fenila (**1c**)



Procedimento V: Preparado de acordo com o procedimento V.

Fórmula Molecular: $C_{31}H_{34}O_3$. **MM:** 454,6 g/mol. **Rendimento:** 0,29 g; 74%. **T.f.:** Cr 96,0 °C SmA 123,0 °C N 142,5 °C I. $^{143} \text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0,89 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H); 1,21-1,38 (m, 12H); 1,44-1,49 (m, 2H); 1,79 (qt, 2H); 3,98 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H); 6,89 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,30 (m, 3H); 7,46 (m, 4H); 7,62 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 8,16 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H). $^{13}\text{C RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14,1; 22,6; 26,0; 29,1; 29,2; 29,3; 29,5; 31,8; 31,9; 68,1; 87,4; 93,3; 114,3; 114,6; 121,6; 125,9; 128,4; 129,2; 129,5; 130,0; 131,4; 133,3; 150,9; 159,7; 164,7. **Anal. calcd. para $C_{31}H_{34}O_3$:** C, 81,91%. H, 7,54%. Encontrado: C, 81,91%. H, 7,22%. **IV** (KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$): 1495; 1519; 1600; 1739; 2218; 2850; 2922.

6.2.20 Síntese do 4-(octiloxifeniletinil)benzotioato de 4-metoxifenila (**1d**)

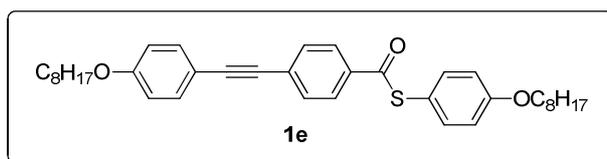


Procedimento VI:⁷⁴ Em um balão bitubulado sob atmosfera de nitrogênio, foi adicionado diclorometano anidro (30 ml) e o 1,2-bis-(4-metoxifenil) dissulfeto (**11c**) (0,22 g, 0,8 mmol), agitando-se durante 10 min. até a completa solubilização. Em seguida, é adicionado lentamente tributílfosfina (0,15 ml, 0,8 mmol), deixando-se sob agitação durante 15 min. Após a descoloração da solução, inseriu-se lentamente uma solução de ácido 4,4-(octiloxifeniletinil)benzóico (**8b**) em diclorometano (0,14 g, 0,4 mmol), deixando-se sob agitação à temperatura ambiente durante 24 horas. O bruto da reação foi solubilizado em diclorometano (30 ml), lavado com água (50 ml), solução de bicarbonato de sódio sat. (2 x 50 ml), e novamente com água (2 x 50 ml). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro, evaporada, e o sólido restante foi purificado com cromatografia em coluna, utilizando-se

gradiente de hexano/acetato de etila como eluente. Em seguida, o sólido foi recristalizado hexano.

Fórmula Molecular: $C_{30}H_{32}O_3S$.^{74,143} **MM:** 472,6 g/mol. **Rendimento:** 0,10 g; 50%. **T.f.:** Cr₁ 62,9 °C Cr₂ 114,5 °C N 247,6 °C I. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,82 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H); 1,22-1,39 (m, 10H); 1,70 (qt, 2H); 3,78 (s, 3H); 3,91 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 6,80 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 6,90 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,30 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,40 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,50 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,90 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,6; 26,0; 29,1; 29,2; 29,3; 31,8; 55,3; 68,1; 87,3; 93,4; 114,3; 114,6; 115,0; 117,6; 127,3; 129,2; 131,5; 133,2; 135,3; 136,6; 159,7; 160,8; 190,2. **HRMS-ESI:** *m/z* anal. calcd. para $C_{30}H_{33}O_3S$ [M + H]⁺ 473.6562. Encontrado: 473.6541. **IV** (KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$): 2920, 2852, 2216, 1667, 1587, 1513, 1494.

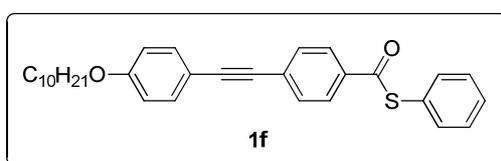
6.2.21 Síntese do 4-(4-octiloxifeniletinil)benzotioato de 4-octiloxifenila (1e)



Procedimento VI: Preparado de acordo com o procedimento VI.

Fórmula Molecular: $C_{37}H_{46}O_3S$. **MM:** 570,8 g/mol. **Rendimento:** 0,12 g; 55%. **T.f.:** Cr 64,2 °C SmI 120,0 °C SmC 164,0 °C N 207,3 °C I. **¹H RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,82-0,90 (m, 6H); 1,23-1,45 (m, 20H); 1,78-1,82 (m, 4H); 3,95-4,15 (m, 4H); 6,88 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 6,95 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,40 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,50 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,61 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 8,00 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H). **¹³C RMN** (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,6; 26,0; 29,2; 29,3; 29,4; 29,7; 31,8; 68,2 (2 C); 88,2; 94,1; 115,3; 115,6; 116,1; 116,3; 127,0; 128,8; 131,9; 133,9; 136,2; 138,0; 159,8; 160,5; 190,7 (Faltam 7 C na região dos C alquílicos - sobrepostos). **HRMS-ESI:** *m/z* anal. calcd. para $C_{37}H_{46}O_3S$ [M + Na]⁺ 593.3065. Encontrado: 593.3063. **IV** (KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$): 825; 1249; 1592; 1674; 2217; 2850; 2923.

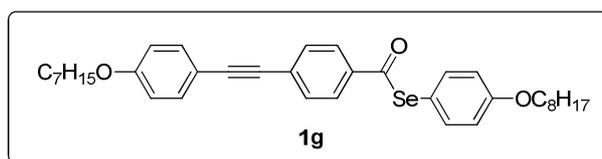
6.2.22 Síntese do 4-(4-deciloifeniletinil)benzotioato de fenila (1f)



Procedimento VI: Preparado de acordo com o procedimento VI.

Fórmula Molecular: $C_{31}H_{34}O_2S$. **MM:** 470,7 g/mol. **Rendimento:** 0,10 g; 54%. **T.f.:** Cr 92,9 °C SmB 113,0 °C SmA 137,9 °C N 175,6 °C I. ^{143}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,82 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H); 1,20-1,36 (m, 14H); 1,69 (qt, 2H); 3,86 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 6,80 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H); 7,37 (m, 7H); 7,50 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 7,90 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H). ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,8; 23,3; 26,7; 29,8; 29,9; 30,0; 30,1; 30,2; 32,5; 68,7; 88,0; 94,2; 114,9; 115,3; 127,8; 128,1; 129,9; 130,0; 130,2; 132,2; 134,0; 135,7; 135,8; 160,4; 189,9. **Anal. calcd. para** $C_{31}H_{34}O_2S$: C, 79,11%. H, 7,28%. Encontrado: C, 77,41%. H, 6,94%. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 1466; 1512; 1591; 1671; 2208; 2850; 2930.

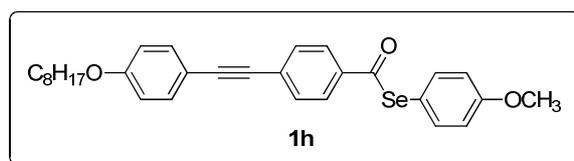
6.2.23 Síntese do 4-(4-heptiloxifeniletinil)benzoselenoato de 4-octiloxifenila (1g)



Procedimento VI: Preparado de acordo com o procedimento VI.

Fórmula Molecular: $C_{36}H_{44}O_3Se$. **MM:** 603,7 g/mol. **Rendimento:** 0,14 g; 58%. **T.f.:** Cr 58,1 °C SmX 71,9 °C SmI ou F 115,5 °C SmC 154,8 °C N 200,5 °C I. 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,89 (m, 6H); 1,25-1,46 (m, 18H); 1,80 (qt, 4H); 3,96-4,2 (m, 4H); 6,85 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 6,92 (d, $J = 8,7$, 2H); 7,40-7,48 (m, 4H); 7,60 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 7,88 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H). ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,7; 23,3; 23,4; 26,6; 26,7; 29,7; 29,8; 29,9; 30,0; 32,4; 32,5; 68,8; 68,9; 88,1; 94,3; 115,0; 115,3; 116,3; 116,4; 127,9; 129,5; 130,1; 132,0; 133,9; 138,5; 160,4; 160,8; 194,3 (Faltam 2 C na região dos C alquílicos - sobrepostos). **Anal. calcd. para** $C_{36}H_{44}O_3Se$: C, 71,62%. H, 7,35%. Encontrado: C, 70,58%. H, 7,68%. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 833; 888; 1240; 1592; 1683; 2217; 2850; 2931.

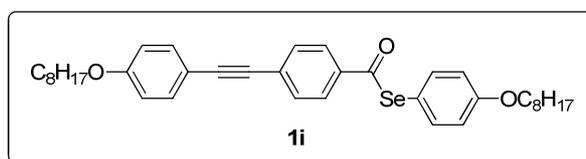
6.2.24 Síntese do 4-(octiloxifeniletinil)benzoselenoato de 4-metoxifenila (1h)



Procedimento VI: Preparado de acordo com o procedimento VI.

Fórmula Molecular: $C_{30}H_{32}O_3Se$. **MM:** 519,5 g/mol. **Rendimento:** 0,12 g, 60%. **T.f.:** Cr 118,1°C N 218,8°C I. ⁷⁴ **¹H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,89 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H); 1,30-1,50 (m, 10H); 1,80 (qt, 2H); 3,85 (s, 3H); 3,98 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H); 6,90 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 7,00 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 7,48 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 7,50 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 7,60 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H); 7,90 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H). **¹³C RMN** (75,5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,8; 23,3; 26,7; 29,8; 29,9; 30,0; 32,5; 56,0; 68,8; 88,0; 94,3; 115,0; 115,3; 115,9; 116,7; 127,9; 130,2; 132,4; 134,0; 137,8; 138,5; 160,4; 161,2; 194,2. Anal. calcd. para $C_{30}H_{32}O_3Se$: C, 69,35%. H, 6,21%. Encontrado: C, 68,95%. H, 6,65%. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 885; 1027; 1246; 1493; 1591; 1672; 2281; 2281; 2854; 2919.

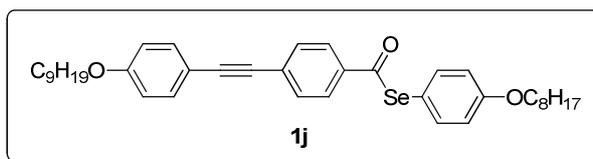
6.2.25 Síntese do 4-(4-octiloxifeniletinil)benzoselenoato de 4-octiloxifenila (1i)



Procedimento VI: Preparado de acordo com o procedimento VI.

Fórmula Molecular: $C_{37}H_{46}O_3Se$. **MM:** 617,7 g/mol. **Rendimento:** 0,16 g, 64%. **T.f.:** Cr 66,8°C SmI 121,7°C SmC 163,3°C N 202,5°C I. ^{74a} **¹H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,81 (t, 6H); 1,20-1,40 (m, 20H); 1,55-1,75 (m, 4H); 3,90-4,00 (m, 4H); 6,80 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 6,85 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,38 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,39 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,50 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 7,80 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H). **¹³C RMN** (75,5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,8; 23,4; 26,7 (2 C); 29,8 (2 C); 29,9 (2 C); 30,0; 32,5 (2 C); 68,7; 68,8; 88,1; 94,3; 115,0; 115,3; 116,3; 116,4; 127,9; 130,1; 132,4; 134,0; 137,8; 138,4; 160,4; 160,8; 194,2 (Faltam 3 C na região dos C alquílicos - sobrepostos). Anal. calcd. para $C_{37}H_{46}O_3Se$: C, 71,94%. H, 7,51%. Encontrado: C, 72,54%. H, 7,90%. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 820; 885; 1248; 1510; 1592; 1674; 2218; 2854; 2920.

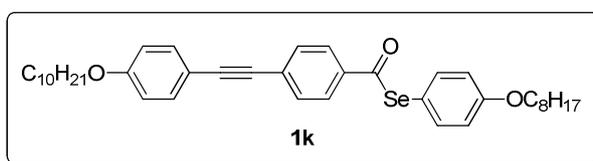
6.2.26 Síntese do 4-(4-noniloxifeniletinil)benzoselenoato de 4-octiloxifenila (1j)



Procedimento VI: Preparado de acordo com o procedimento VI.

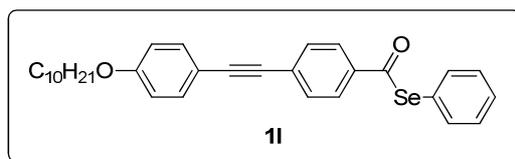
Fórmula Molecular: $C_{38}H_{48}O_3Se$. **MM:** 631,7 g/mol. **Rendimento:** 0,15 g, 61%. **T.f.:** Cr 64,2 °C SmI ou F 122,3 °C SmC 166,9 °C N 196,9 °C I. **1H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,88-0,92 (m, 6H); 1,29-1,46 (m, 22H); 1,74-1,83 (m, 4H); 3,95-4,00 (m, 4H); 6,80 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H); 6,98 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H); 7,45-7,49 (m, 4H); 7,58 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 7,92 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H). **^{13}C RMN** (75,5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,8; 23,4; 26,7 (2 C); 29,9 (3 C); 30,0 (2 C); 32,2; 32,5; 32,6; 68,8 (2 C); 88,0; 94,2; 115,0; 115,3; 116,3; 116,4; 127,9; 130,1; 132,4; 134,0; 137,8; 138,4; 160,4; 160,8; 194,2 (Faltam 3 C na região dos C alquílicos - sobrepostos). Anal. calcd. para $C_{38}H_{48}O_3Se$: C, 72,25%. H, 7,66%. Encontrado: C, 72,33%. H, 7,63%. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 816; 888; 1258; 1592; 1683; 2218; 2858; 2921.

6.2.27 Síntese do 4-(4-deciloxifeniletinil)benzoselenoato de 4-octiloxifenila (1k)



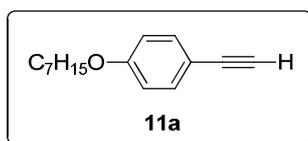
Procedimento VI: Preparado de acordo com o procedimento VI.

Fórmula Molecular: $C_{39}H_{50}O_3Se$. **MM:** 645,8 g/mol. **Rendimento:** 0,21 g, 80%. **T.f.:** Cr 43,2 °C SmX 69,3 °C SmI ou F 122,1 °C SmC 157,3 °C N 185,7 °C I. **1H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,86-0,90 (m, 6H); 1,27-1,45 (m, 24H); 1,79 (qt, 4H); 3,94-3,99 (m, 4H); 6,85 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 6,95 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,43-7,50 (m, 4H); 7,59 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 7,90 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H). **^{13}C RMN** (75,5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,8; 23,4 (2 C); 26,7 (2 C); 29,9 (3 C); 30,0 (2 C); 30,1; 30,2; 30,3; 32,5; 32,6; 68,7; 68,8; 88,1; 94,2; 115,0; 115,3; 116,3; 116,4; 128,0; 130,1; 132,4; 134,0; 138,0; 138,5; 160,4; 160,8; 194,2 (Falta 1 C na região dos C alquílicos - sobreposto). Anal. calcd. para $C_{39}H_{50}O_3Se$: C, 72,54%. H, 7,80%. Encontrado: C, 72,31%. H, 7,37%. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 753; 843; 1267; 1692; 2213; 2857; 2921.

6.2.28 Síntese do 4-(4-deciloxifeniletinil)benzoselenoato de fenila (**11**)

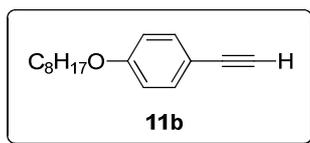
Procedimento VI: Preparado de acordo com o procedimento VI.

Fórmula Molecular: $C_{31}H_{34}O_2Se$. **MM:** 517,6 g/mol. **Rendimento:** 0,16 g, 78%. **T. f.:** Cr 96,6 °C SmB 105,4 °C SmA 129,4 °C N 149,4 °C I.¹⁴³ **1H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,81 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H); 1,21 (m, 14H); 1,72 (m, 2H); 3,91 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H); 6,81 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 7,37 (m, 5H); 7,51 (m, 4H); 7,83 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H). **^{13}C RMN** (75,5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,8; 23,4; 26,7; 28,7; 29,8; 30,0 (2 C); 30,2; 32,6; 68,8; 88,0; 94,4; 115,3; 115,4; 128,0; 129,7; 130,1; 130,3; 132,4; 134,0; 134,7; 137,0; 137,7; 160,4; 193,2. Anal. calcd. para $C_{31}H_{34}O_2Se$: C, 71,94%. H, 6,62%. Encontrado: C, 72,97%. H, 6,68%. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 1473; 1508; 1589; 1678; 2213; 2847; 2919.

6.2.29 Síntese do 1-etinil-4-n-heptiloxibenzeno (**11a**)

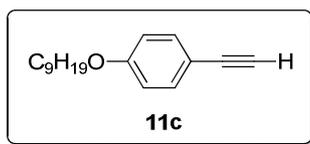
Procedimento VII:⁷⁴ KOH (0,5 g, 9 mmol) e tolueno (40 ml) foram adicionados a um balão bitubulado, deixando-se sob agitação durante 15 min. a 50°C. Após, uma solução de 4,4-heptiloxifenil-2-metil-3-butin-2-ol (**12a**) (0,82 g, 3 mmol) e tolueno (10 ml) foi adicionado ao frasco reacional, deixando-se sob refluxo durante 4 horas. Em seguida, o solvente foi destilado no ao final da reação, e o resíduo foi dissolvido em CH_2Cl_2 (50 ml), lavando-se com água (3 x 30 ml). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente evaporado, obtendo-se um óleo amarelo, que foi utilizado diretamente na próxima reação.

Fórmula Molecular: $C_{15}H_{20}O$. **MM:** 216,3 g/mol. Óleo amarelo.¹¹⁰ **1H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,78 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H); 1,15-1,31 (m, 8H); 1,63 (qt, 2H); 2,85 (s, 1H); 3,77 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H); 6,68 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 7,29 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H). **^{13}C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,7; 23,2; 26,6; 29,7; 29,8; 32,4; 68,6; 76,3; 84,4; 114,6; 115,0; 134,1; 160,1.

6.2.30 Síntese do 1-etinil-4-n-octiloxibenzeno (11b)

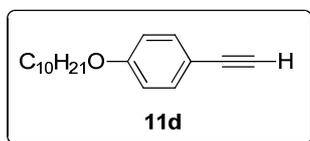
Procedimento VII: Preparado de acordo com o procedimento VII.

Fórmula Molecular: C₁₆H₂₂O. **MM:** 230,3 g/mol. Óleo amarelo. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,90 (t, *J* = 6,2 Hz, 3H); 1,26-1,50 (m, 10H); 1,68 (qt, 2H); 2,98 (s, 1H); 3,96 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 6,72 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,32 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,8; 23,5; 26,7; 29,8; 29,9; 30,0; 32,5; 68,7; 76,3; 84,4; 115,1; 115,2; 134,2; 160,2.

6.2.31 Síntese do 1-etinil-4-n-noniloxibenzeno (11c)

Procedimento VII: Preparado de acordo com o procedimento VII.

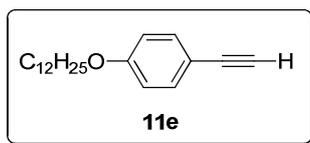
Fórmula Molecular: C₁₇H₂₄O. **MM:** 244,4 g/mol. Óleo amarelo. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,88 (t, 3H); 1,27-1,43 (m, 12H); 1,73 (qt, 2H); 2,96 (s, 1H); 3,86 (t, 2H); 6,77 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,37 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,7; 23,4; 26,6; 29,8; 29,9; 30,1; 30,2; 32,6; 68,6; 76,3; 84,4; 114,6; 115,0; 134,1; 160,1.

6.2.32 Síntese do 1-etinil-4-n-deciloxibenzeno (11d)

Procedimento VII: Preparado de acordo com o procedimento VII.

Fórmula Molecular: C₁₈H₂₆O. **MM:** 258,4 g/mol. Óleo amarelo. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,88 (t, *J* = 6,4 Hz, 3H); 1,27-1,44 (m, 14H); 1,74 (qt, 2H); 2,96 (s, 1H); 3,88 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H); 6,78 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 7,39 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H). ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,7; 23,4; 26,7; 29,8; 30,0 (2 C); 30,1; 30,3; 32,6; 68,6; 76,3; 84,4; 114,5; 115,0; 134,1; 160,1.

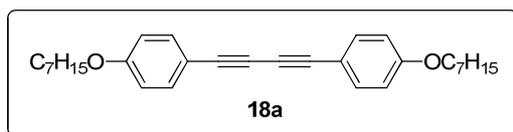
6.2.33 Síntese do 1-etinil-4-n-dodeciloxibenzeno (11e)



Procedimento VII: Preparado de acordo com o procedimento VII.

Fórmula Molecular: $C_{20}H_{30}O$. **MM:** 286,4 g/mol. Óleo amarelo. $^{110} \text{H RMN}$ (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,80 (t, $J = 6,2$ Hz, 3H); 1,18-1,51 (m, 18H); 1,68 (qt, 2H); 2,91 (s, 1H); 3,85 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H); 6,74 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,33 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H). $^{13}C \text{ RMN}$ (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,8; 23,4; 26,7; 29,8; 30,0; 30,1; 30,2; 30,3 (3 C); 32,6; 68,7; 76,3; 84,4; 114,5; 115,1; 134,2; 160,2.

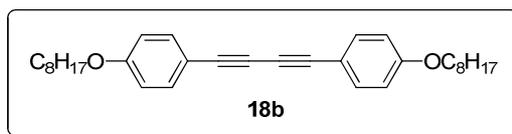
6.2.34 Síntese do 1,4-bis(4-heptiloxifenil)-1,3-butadiino (18a)



Procedimento VIII:¹⁵⁹¹ Em um balão foi adicionado acetonitrila (50 mL), deixando-se o solvente sob suave fluxo de ar. A seguir, foi adicionado 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undeca-7-eno (DBU) (0,46 g, 3 mmol, 1 equiv), *N,N,N',N'*-tetrametiletenodiamina (TMEDA) (5,3 mg, 0,04 mmol, 1,5 mol%) e CuCl (6,0 mg, 0,06 mmol, 2 mol%), permanecendo sob agitação durante 10 minutos a temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado o 1-etinil-4-n-heptiloxibenzeno (**11a**), com a reação permanecendo a temperatura ambiente, agitação e borbulhamento de ar, durante 24 horas. Após, o solvente foi removido sob pressão reduzida, e o bruto reacional foi dissolvido em diclorometano e filtrado sob celite. O resíduo foi lavado com água (3 x 80 ml), ácido clorídrico 1 M gelado (80 ml) e novamente com água (2 x 80 ml). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro, e posteriormente concentrada. O sólido restante foi purificado em cromatografia em coluna, utilizando-se gradiente de hexano/acetato de etila como eluente. O sólido branco restante foi recristalizado em hexano.

Fórmula Molecular: $C_{30}H_{38}O_2$. **MM:** 430,6 g/mol. **Rendimento:** 0,44 g, 68 %. **T.f:** Cr 104,7 °C N 135,6 °C I, sólido branco. $^1H \text{ RMN}$ (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,81 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H); 1,22-1,38 (m, 16H); 1,69 (qt, 4H); 3,86 (t, $J = 6,2$ Hz, 4H); 6,75 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H); 7,35 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H). $^{13}C \text{ RMN}$ (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,7; 23,3; 26,6; 29,7; 29,8; 32,4; 68,7; 73,5; 81,9; 114,3; 115,3; 134,6; 160,5.

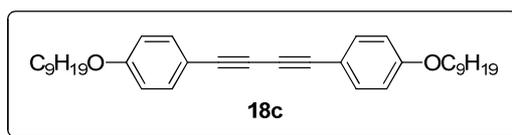
6.2.35 Síntese do 1,4-bis(4-octiloxifenil)-1,3-butadiino (18b)



Procedimento VIII: Preparado de acordo com o procedimento VIII.

Fórmula Molecular: $C_{32}H_{42}O_2$. **MM:** 458,7 g/mol. **Rendimento:** 0,48 g, 70 %. **T.f:** Cr 103,9 °C N 130,2 °C I, sólido branco. **1H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,88 (t, $J = 6,5$ Hz, 6H); 1,28-1,44 (m, 20H); 1,76 (qt, 4H); 3,94 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H); 6,83 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H); 7,35 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H). **^{13}C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,8; 23,3; 26,7; 29,8; 29,9; 30,0; 32,5; 68,8; 73,5; 82,0; 114,3; 115,3; 134,7; 160,5.

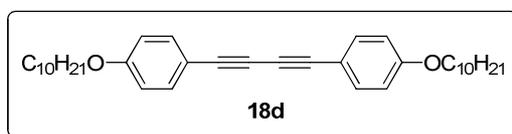
6.2.36 Síntese do 1,4-bis(4-noniloxifenil)-1,3-butadiino (18c)



Procedimento VIII: Preparado de acordo com o procedimento VIII.

Fórmula Molecular: $C_{34}H_{46}O_2$. **MM:** 486,7 g/mol. **Rendimento:** 0,52 g, 71 %. **T.f:** 94,2°C, sólido branco. **1H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,88 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H); 1,27-1,43 (m, 24H); 1,75 (qt, 4H); 3,92 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H); 6,81 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H); 7,42 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H). **^{13}C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,8; 23,3; 26,6; 29,8; 29,9; 30,0; 30,2; 32,5; 68,7; 73,6; 82,0; 114,2; 115,2; 134,6; 160,5.

6.2.37 Síntese do 1,4-bis(4-deciloxifenil)-1,3-butadiino (18d)

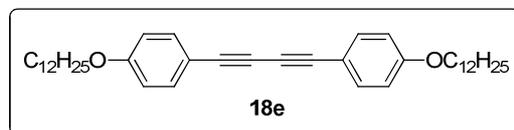


Procedimento VIII: Preparado de acordo com o procedimento VIII.

Fórmula Molecular: $C_{36}H_{50}O_2$. **MM:** 514,8 g/mol. **Rendimento:** 0,63 g, 81 %. **T.f:** 97,1°C, sólido branco. **1H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,80 (t, $J = 7,2$ Hz, 6H); 1,19-1,36 (m, 28H); 1,70 (qt, 4H); 3,86 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H); 6,75 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H); 7,35 (d, $J = 8,3$ Hz,

4H). ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14,8; 23,4; 26,7; 29,8; 29,9; 30,0; 30,1; 30,2; 32,6; 68,8; 73,6; 82,0; 114,3; 115,3; 134,7; 160,5.

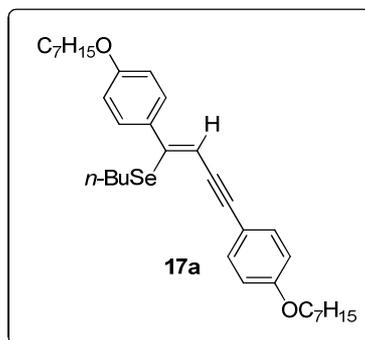
6.2.38 Síntese do 1,4-bis(4-dodeciloxifenil)-1,3-butadiino (18e)



Procedimento VIII: Preparado de acordo com o procedimento VIII.

Fórmula Molecular: $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_2$. **MM:** 570,9 g/mol. **Rendimento:** 0,66 g, 77 %. **T.f:** 96,4°C, sólido branco. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0,88 (t, $J = 6,5$ Hz, 6H); 1,26-1,44 (m, 36H); 1,76 (qt, 4H); 3,95 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H); 6,83 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H); 7,44 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H). ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14,8; 23,4; 26,7; 29,8; 29,9; 30,0; 30,2; 30,3; 30,4; 31,0; 32,6; 68,8; 73,6; 82,0; 114,3; 115,3; 134,7; 160,5.

6.2.39 Síntese do (Z)-1-(*n*-butilselênio)-1,4-(4-heptiloxifenil)-but-1-en-3-ino (17a)

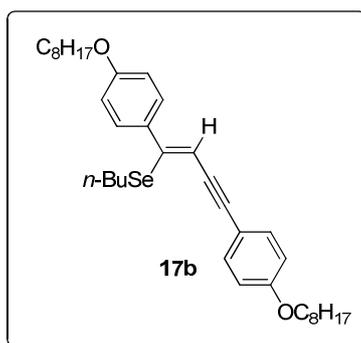


Procedimento IX:^{44a} A uma suspensão de selênio elementar (0,08 g, 1 mmol) em THF seco (20 ml) sob atmosfera de nitrogênio e agitação magnética, foi adicionado *n*-BuLi (0,4 mL de uma solução 2,5 M, 1 mmol). Uma solução amarela foi formada. Após, foi adicionado o 1,4-bis(4-heptiloxifenil)-1,3-butadiino (**17a**) (0,43 g, 1 mmol), juntamente com etanol deoxigenado (25 mL). A reação foi mantida sob refluxo por 24 horas. A seguir, a reação foi diluída em acetato de etila (60 mL) e lavada com solução saturada de NH_4Cl (30 mL) e solução saturada de NaCl (2 x 30 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 , e concentrada sob vácuo. O bruto da reação foi purificado através de cromatografia em coluna, utilizando gradiente de hexano e acetato de etila como eluentes.

Fórmula Molecular: $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Se}$. **MM:** 567,7 g/mol. **Rendimento:** 0,41 g, 72 %. Sólido amarelo. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0,81 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H); 0,89 (t, $J = 6,8$ Hz,

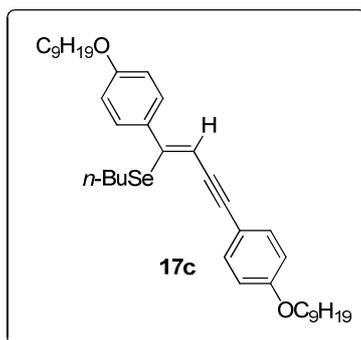
6H); 1,22-1,60 (m, 20H); 1,77 (qt, 4H); 2,61 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 3,94-4,00 (m, 4H); 6,15 (s, 1H); 6,80-6,90 (m, 4H); 7,41-7,50 (m, 4H). ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13,5; 14,0; 22,6; 22,7; 25,9; 26,5; 26,6; 29,0; 29,2 (2 C); 31,7; 32,4; 68,0 (2 C); 87,5; 96,5; 110,2; 114,2; 114,4; 115,6; 129,4; 132,4; 132,7; 146,2; 159,1; 159,3 (Faltam 4 C na região dos C alquílicos - sobrepostos).

6.2.40 Síntese do (Z)-1-(*n*-butilselênio)-1,4-(4-octiloxifenil)-but-1-en-3-ino (17b)



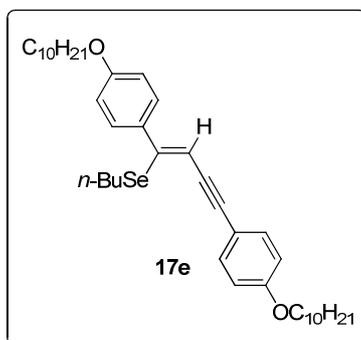
Procedimento IX: Preparado de acordo com o procedimento IX.

Fórmula Molecular: $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{Se}$. **MM:** 595,8 g/mol. **Rendimento:** 0,48 g, 81 %. Sólido amarelo. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0,82 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H); 0,89 (t, $J = 6,9$ Hz, 6H); 1,22-1,60 (m, 24H); 1,75-1,81 (m, 4H); 2,61 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 3,94-4,00 (m, 4H); 6,18 (s, 1H); 6,82-6,90 (m, 4H); 7,40-7,45 (m, 4H). ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13,5; 14,1; 22,6; 22,8; 26,0 (2 C); 26,5; 29,2 (3 C); 29,3; 31,8; 32,5; 68,0 (2 C); 87,5; 96,5; 110,3; 114,2; 114,5; 115,6; 129,4; 132,5; 132,7; 146,2; 159,1; 159,4 (Faltam 5 C na região dos C alquílicos - sobrepostos).

6.2.41 Síntese do (Z)-1-(*n*-butilseleno)-1,4-(4-noniloxifenil)-but-1-en-3-ino (17c)

Procedimento IX: Preparado de acordo com o procedimento IX.

Fórmula Molecular: C₃₈H₅₆O₂Se. **MM:** 623,8 g/mol. **Rendimento:** 0,53 g, 85 %. Sólido amarelo. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,79 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H); 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 6H); 1,22-1,58 (m, 28H); 1,70-1,82 (m, 4H); 2,60 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 3,94-4,00 (m, 4H); 6,18 (s, 1H); 6,83-6,90 (m, 4H); 7,38-7,42 (m, 4H). ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13,4; 14,0; 22,6; 22,7; 25,9 (2 C); 26,5; 29,1; 29,2; 29,3; 29,5; 31,8; 32,4; 67,9 (2 C); 87,5; 96,5; 110,2; 114,2; 114,4; 115,6; 129,3; 132,4; 132,6; 146,1; 159,0; 159,3 (Faltam 7 C na região dos C alquílicos - sobrepostos).

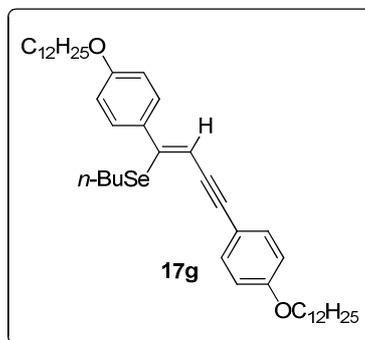
6.2.42 Síntese do (Z)-1-(*n*-butilseleno)-1,4-(4-deciloxifenil)-but-1-en-3-ino (17e)

Procedimento IX: Preparado de acordo com o procedimento IX.

Fórmula Molecular: C₄₀H₆₀O₂Se. **MM:** 651,9 g/mol. **Rendimento:** 0,51 g, 78 %. Sólido amarelo. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,80 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H); 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 6H); 1,21-1,60 (m, 32H); 1,79 (qt, 4H); 2,61 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H); 3,95-4,00 (m, 4H); 6,17 (s, 1H); 6,80-6,90 (m, 4H); 7,40-7,45 (m, 4H). ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13,5; 14,1; 22,6; 22,8; 26,0 (2 C); 26,5; 29,2 (2 C); 29,3; 29,4; 29,5 (2 C); 31,9; 32,5; 68,0 (2 C); 87,5;

96,5; 110,3; 114,2; 114,4; 115,6; 129,4; 132,5; 132,7; 146,2; 159,1; 159,4 (Faltam 7 C na região dos C alquílicos - sobrepostos).

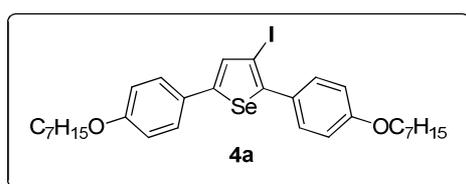
6.2.43 Síntese do (Z)-1-(*n*-butilselênio)-1,4-(4-dodeciloifenil)-but-1-en-3-ino (167)



Procedimento IX: Preparado de acordo com o procedimento IX.

Fórmula Molecular: $C_{44}H_{68}O_2Se$. **MM:** 708,0 g/mol. **Rendimento:** 0,41 g, 58 %. Sólido amarelo. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,82 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H); 0,88 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H); 1,20-1,60 (m, 40H); 1,75-1,82 (m, 4H); 2,61 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 3,94-4,00 (m, 4H); 6,18 (s, 1H); 6,80-6,90 (m, 4H); 7,40-7,45 (m, 4H). ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 13,5; 14,1; 22,7; 22,8; 26,0 (3 C); 26,6; 29,1; 29,2 (2 C); 29,3; 29,4; 29,6 (3 C); 31,9; 32,5; 68,1 (2 C); 87,4; 96,5; 110,2; 114,2; 114,5; 115,6; 129,4; 132,5; 132,9; 146,2; 159,1; 159,4 (Faltam 8 C na região dos C alquílicos - sobrepostos).

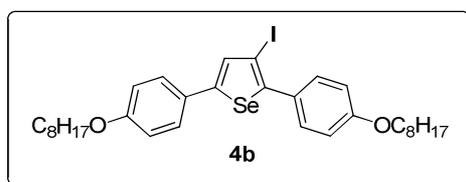
6.2.44 2,5-bis(4-heptiloxifenil)-3-iodoselenofeno (4a)



Procedimento X:^{44a} A uma solução do (Z)-1-(*n*-butilselênio)-1,4-(4-heptiloxifenil)-but-1-en-3-ino (**17a**) (0,28 g, 0,5 mmol) em diclorometano (10 mL) foram adicionados gradativamente 1,1 equivalentes de I_2 (0,14 g, 0,55 mmol) em 15 mL de diclorometano. A solução foi mantida sob temperatura ambiente e agitação durante 15 minutos. O excesso de I_2 foi removido pela lavagem da reação com uma solução saturada de $Na_2S_2O_3$ (40 mL). Em seguida, a solução restante foi extraída com diclorometano (3 x 30 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 , e concentrada sob vácuo. Os produtos foram purificados por cromatografia em coluna, utilizando gradiente de hexano e acetato de etila como eluentes.

Fórmula Molecular: $C_{30}H_{39}IO_2Se$. **MM:** 637,5 g/mol. **Rendimento:** 0,26 g, 82 %. Sólido marrom escuro. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,90 (t, $J = 6,7$ Hz, 6H); 1,20-1,50 (m, 16H); 1,77-1,82 (m, 4H); 3,90-4,00 (m, 4H); 6,84 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 6,89 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,31 (s, 1H); 7,38 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 7,48 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H). ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,1; 22,6; 25,9; 26,0; 29,0; 29,2; 31,7; 68,0 (2 C); 79,7; 114,2; 114,8; 127,1; 127,6; 128,5; 130,4; 133,2; 144,8; 150,5; 159,2 (2 C) (Faltam 5 C na região dos C alquílicos - sobrepostos).

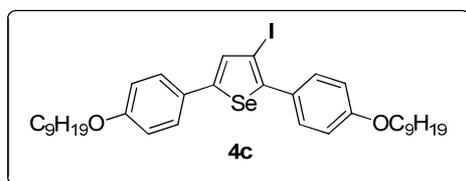
6.2.45 2,5-bis(4-octiloxifenil)-3-iodoselenofeno (4b)



Procedimento X: Preparado de acordo com o procedimento X.

Fórmula Molecular: $C_{32}H_{43}IO_2Se$. **MM:** 665,5 g/mol. **Rendimento:** 0,29 g, 88 %. Sólido marrom escuro. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,89 (t, $J = 6,3$ Hz, 6H); 1,22-1,52 (m, 20H); 1,72-1,81 (m, 4H); 3,90-4,02 (m, 4H); 6,88 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 6,91 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,32 (s, 1H); 7,40 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,49 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H). ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,1; 22,6; 26,0 (2 C); 29,2; 29,3; 31,8; 68,0; 68,1; 79,7; 114,3; 114,8; 127,2; 127,7; 128,6; 130,5; 133,2; 144,8; 150,5; 159,2 (2 C) (Faltam 5 C na região dos C alquílicos - sobrepostos).

6.2.46 2,5-bis(4-noniloxifenil)-3-iodoselenofeno (4c)

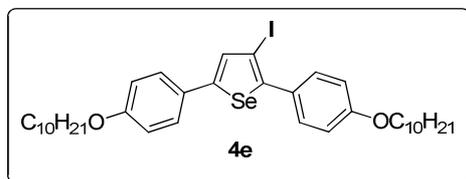


Procedimento X: Preparado de acordo com o procedimento X.

Fórmula Molecular: $C_{34}H_{47}IO_2Se$. **MM:** 693,6 g/mol. **Rendimento:** 0,29 g, 83 %. Sólido marrom escuro. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,89 (t, $J = 6,6$ Hz, 6H); 1,21-1,52 (m, 24H); 1,70-1,82 (m, 4H); 3,90-4,00 (m, 4H); 6,86 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 6,91 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,32 (s, 1H); 7,40 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 7,49 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H). ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,1; 22,6; 26,0 (2 C); 29,2 (C); 29,4; 29,5; 31,9; 68,0; 68,1; 79,7; 114,3;

114,9; 127,1; 127,7; 128,6; 130,5; 133,2; 144,8; 150,5; 159,2 (2 C) (Faltam 7 C na região dos C alquílicos - sobrepostos).

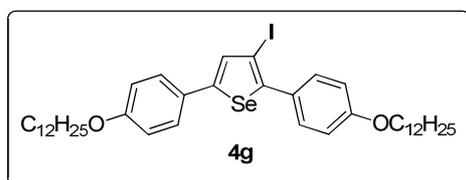
6.2.47 2,5-bis(4-deciloxfenil)-3-iodoselenofeno (4e)



Procedimento X: Preparado de acordo com o procedimento X.

Fórmula Molecular: $C_{36}H_{51}IO_2Se$. **MM:** 721,6 g/mol. **Rendimento:** 0,31 g, 85 %. Sólido marrom escuro. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,88 (t, $J = 6,6$ Hz, 6H); 1,22-1,60 (m, 28H); 1,76-1,82 (m, 4H); 3,92-4,02 (m, 4H); 6,87 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 6,92 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 7,33 (s, 1H); 7,41 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 7,49 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H). ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,1; 22,7; 26,0 (2 C); 29,2 (2 C); 29,4; 29,5; 29,6; 31,9; 68,0 (2 C); 79,7; 114,3; 114,9; 127,2; 127,7; 128,6; 130,5; 133,2; 144,9; 150,6; 159,2 (2 C) (Faltam 8 C na região dos C alquílicos - sobrepostos).

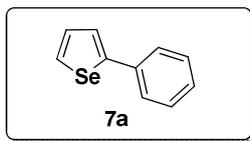
6.2.48 2,5-bis(4-dodeciloxfenil)-3-iodoselenofeno (4g)



Procedimento X: Preparado de acordo com o procedimento X.

Fórmula Molecular: $C_{40}H_{59}IO_2Se$. **MM:** 777,8 g/mol. **Rendimento:** 0,35 g, 91 %. Sólido marrom escuro. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,90 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H); 1,22-1,50 (m, 36H); 1,78 (qt, 4H); 3,92-4,00 (m, 4H); 6,88 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 6,93 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 7,33 (s, 1H); 7,42 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,50 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H). ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14,1; 22,7; 26,0 (3 C); 29,1; 29,2 (2 C); 29,3; 29,4; 29,5; 29,6 (2 C); 29,7; 31,8; 68,0 (2 C); 79,7; 114,3; 114,6; 127,2; 127,7; 128,6; 130,5; 133,2; 144,9; 150,6; 159,3 (2 C).

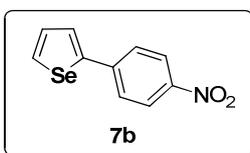
6.2.49 Síntese do 2-fenilselenofeno (7a)



Procedimento XI:¹⁶⁷ Em um frasco flambado e selado, contendo uma barra magnética e atmosfera de nitrogênio, foi adicionado K_2CO_3 (0,21 g, 1,5 mmol, 3 equiv), $Pd(OAc)_2$ (4,5 mg, 0,02 mmol, 4 mol %), PPh_3 (21 mg, 0,08 mmol, 16 mol %), e ácido píválico (PivOH) (31 mg, 0,3 mmol, 60 mol %). Após, acrescentou-se o iodobenzeno (**6I**) (0,10 g, 0,5 mmol, 1 equiv). Em seguida, foi adicionado *N,N*-dimetilformamida (DMF) (0,1 M) e selenofeno (197 mg, 1,5 mmol, 3 equiv). A reação permaneceu sob agitação e temperatura de 100 °C durante 24 horas. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente, diluída com acetato de etila, lavada com solução saturada de cloreto de sódio (3 x 20 mL) e água (20 mL), e seca com Na_2SO_4 anidro. O bruto da reacional foi concentrado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando gradiente de hexano/acetato de etila como eluente.

Fórmula Molecular: $C_{10}H_8Se$. **MM:** 207,1 g/mol. **Rendimento:** 96 mg, 93%. **T.f:** 56–58 °C, sólido branco.^{44a} **1H RMN** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,92 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H); 7,56 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H); 7,45 (d, $J = 3,8$ Hz, 1H); 7,37-7,25 (m, 4H). **^{13}C RMN** (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 150,8; 136,4; 130,6; 129,9; 128,9; 127,5; 126,3; 125,2. **MS** (IE, 70 eV): m/z 208 [M^+]. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 684; 758; 1444; 1499; 3055.

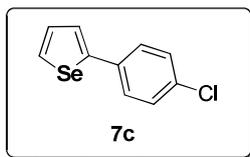
6.2.50 Síntese do 2-(4-nitrofenil)selenofeno (7b)



Procedimento XI: Preparado de acordo com o procedimento XI.

Fórmula Molecular: $C_{10}H_7NO_2Se$. **MM:** 252,1 g/mol. **Rendimento:** 113 mg, 90%. **T.f:** 142–145 °C, sólido amarelo.^{43b,189} **1H RMN** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,21 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 8,11 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H); 7,67 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H); 7,64 (d, $J = 3,8$ Hz, 1H); 7,38 (dd, $J = 3,9$ e 5,6 Hz, 1H). **^{13}C RMN** (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 147,7; 146,2; 142,5; 133,2; 131,1; 128,0; 126,5; 124,4. **MS** (EI, 70 eV): m/z 253 [M^+]. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 693; 860; 1110; 1332; 1508; 1592; 3002.

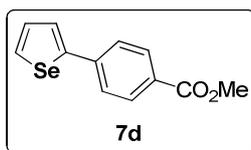
6.2.51 Síntese do 2-(4-clorofenil)selenofeno (7c)



Procedimento XI: Preparado de acordo com o procedimento XI.

Fórmula Molecular: $C_{10}H_7ClSe$. **MM:** 241,6 g/mol. **Rendimento:** 77 mg, 64%. **T.f:** 135–138 °C, sólido verde claro. ^{43b} **1H RMN** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,93 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H); 7,46 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 7,41 (d, $J = 3,6$ Hz, 1H); 7,30 (m, 3H). **^{13}C RMN** (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 149,3; 134,8; 130,6; 130,4; 129,1; 129,0; 127,5; 125,7. **MS** (EI, 70 eV): m/z 242 $[M^+]$. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 675; 823; 1092; 1482; 3074.

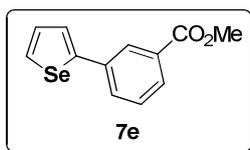
6.2.52 Síntese do 4-(selenofen-2-il)benzoato de metila (7d)



Procedimento XI: Preparado de acordo com o procedimento XI.

Fórmula Molecular: $C_{12}H_{10}O_2Se$. **MM:** 265,2 g/mol. **Rendimento:** 90 mg, 68%. **T.f:** 134–135 °C, sólido branco. ¹⁹⁰ **1H RMN** (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,02 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 8,02 (d, $J = 5,2$ Hz, 1H); 7,61 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 7,57 (d, $J = 3,6$ Hz, 1H); 7,34 (dd, $J = 5,6$ e 3,9 Hz, 1H). **^{13}C RMN** (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 166,7; 149,3; 140,6; 131,6; 130,8; 130,2; 128,8; 126,7; 126,0; 52,1; **MS** (EI, 70 eV): m/z 266 $[M^+]$; **HRMS** (ESI, M^+) calcd para $C_{12}H_{10}O_2Se^+$: $[M + Na]^+$ 288,9744. Encontrado: $[M + Na]^+$ 288,9739. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 712; 767; 1119; 1277; 1434; 1601; 1712; 2935; 3102.

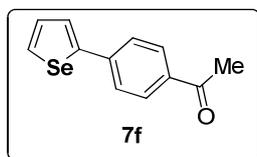
6.2.53 Síntese do 3-(selenofen-2-il)benzoato de metila (7e)



Procedimento XI: Preparado de acordo com o procedimento XI.

Fórmula Molecular: $C_{12}H_{10}O_2Se$. **MM:** 265,2 g/mol. **Rendimento:** 86 mg, 65%. **T.f:** 42-44 °C, sólido branco. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,23 (s, 1H); 7,95 (m, 2H); 7,73 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 7,53 (d, $J = 4,0$ Hz, 1H); 7,42 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H); 7,33 (dd, $J = 5,6$ e 3,8 Hz, 1H); 3,94 (s, 3H). ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 166,7; 149,4; 136,7; 130,8; 130,7; 130,6; 130,5; 128,9; 128,4; 127,2; 126,0; 52,2. **MS** (EI, 70 eV): m/z 266 [M^+]; **HRMS** (ESI, M^+) calcd para $C_{12}H_{10}O_2Se^+$: [$M + Na$] $^+$ 288,9744. Encontrado: [$M + Na$] $^+$ 288,9740. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 694; 749; 1193; 1240; 1305; 1434; 1582; 1712; 2953; 3092.

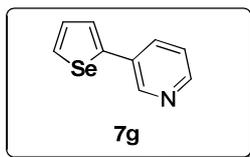
6.2.54 Síntese do 1-(4-(selenofen-2-il)fenil)etanona (7f)



Procedimento XI: Preparado de acordo com o procedimento XI.

Fórmula Molecular: $C_{12}H_{10}OSe$. **MM:** 249,2 g/mol. **Rendimento:** 75 mg, 60%. **T.f:** 125-127 °C, sólido branco.^{44a} 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,03 (d, $J = 5,5$ Hz, 1H); 7,94 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 7,63 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 7,59 (d, $J = 3,8$ Hz, 1H); 7,35 (dd, $J = 5,6$ e 3,8 Hz, 1H); 2,60 (s, 3H). ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 197,2; 149,2; 140,7; 135,8; 131,8; 130,8; 129,1; 126,8; 126,1; 26,5. **MS** (EI, 70 eV): m/z 250 [M^+]; **HRMS** (ESI, M^+) calcd para $C_{12}H_{10}OSe^+$: [$M + Na$] $^+$ 272,9795. Encontrado: [$M + Na$] $^+$ 272,9795. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 702; 823; 953; 1175; 1268; 1592; 1675; 3000; 3065.

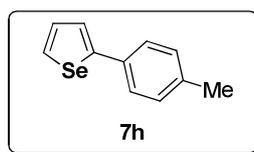
6.2.55 Síntese do 3-(selenofen-2-il)piridina (7g)



Procedimento XI: Preparado de acordo com o procedimento XI.

Fórmula Molecular: C₉H₇NSe. **MM:** 208,1 g/mol. **Rendimento:** 73 mg, 70%. Óleo marrom claro. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,83 (s, 1H); 8,51 (s, 1H); 8,03 (d, *J* = 5,6 Hz, 1H); 7,87 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H); 7,53 (d, *J* = 3,8 Hz, 1H); 7,35 (m, 2H). ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 147,4; 146,3; 145,8; 134,1; 132,8; 131,8; 130,8; 126,1; 124,0. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* 209 [M⁺]; **HRMS** (ESI, M⁺) calcd para C₉H₇NSe⁺: [M + H]⁺ 209,9822. Encontrado: [M + H]⁺ 209,9820. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 693; 795; 1406; 1471; 1594; 3037.

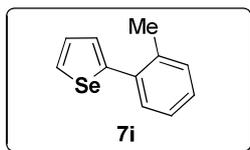
6.2.56 Síntese do 2-(p-tolil)selenofeno (7h)



Procedimento XI: Preparado de acordo com o procedimento XI.

Fórmula Molecular: C₁₁H₁₀Se. **MM:** 221,2 g/mol. **Rendimento:** 63 mg, 57%. **T.f:** 27-30°C, sólido branco. ^{44a}¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7,87 (d, *J* = 5,6 Hz, 1H); 7,44 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 7,40 (d, *J* = 3,7 Hz, 1H); 7,28 (m, 1H); 7,15 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H); 2,33 (s, 3H). ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 149,4; 137,4; 133,6; 129,6; 128,9; 127,5; 125,9; 125,6; 21,2. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* 222 [M⁺]. **IV** (KBr, ν = cm⁻¹): 675; 804; 1212; 1434; 1508; 2926; 3012.

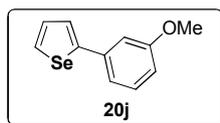
6.2.57 Síntese do 2-(o-tolil)selenofeno (7i)



Procedimento XI: Preparado de acordo com o procedimento XI.

Fórmula Molecular: $C_{11}H_{10}Se$. **MM:** 221,2 g/mol. **Rendimento:** 72 mg, 65%. Óleo incolor. ^{44a}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,00 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H); 7,38 (d, $J = 6,7$ Hz, 1H); 7,31 (m, 1H); 7,21 (m, 4H); 2,41 (s, 3H). ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 149,4; 136,2; 135,6; 130,7; 130,6; 130,5; 129,6; 128,5; 127,7; 125,8; 21,2. **MS** (EI, 70 eV): m/z 222 $[M^+]$. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 684; 758; 832; 925; 1212; 1444; 1499; 2944; 3065.

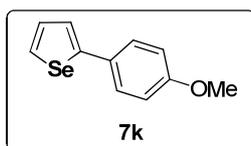
6.2.58 Síntese do 2-(3-metóxfenil)selenofeno (7j)



Procedimento XI: Preparado de acordo com o procedimento XI.

Fórmula Molecular: $C_{11}H_{10}OSe$. **MM:** 237,2 g/mol. **Rendimento:** 82 mg, 69%. Óleo incolor. ^{191}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,92 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H); 7,45 (d, $J = 3,8$ Hz, 1H); 7,31-7,22 (m, 2H); 7,15 (d, $J = 7,8$, 1H); 7,01 (s, 1H); 6,83 (dd, $J = 8,2$ e 2,4, 1H); 3,83 (s, 3H). ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 159,9; 150,6; 137,7; 130,5; 130,1; 129,8; 125,4; 119,0; 112,9; 112,0; 55,3. **MS** (EI, 70 eV): m/z 238 $[M^+]$; **HRMS** (ESI, M^+) calcd para $C_{11}H_{10}OSe^+$: $[M + H]^+$ 238,9975. Encontrado: $[M + H]^+$ 238,9971. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 693; 777; 1054; 1230; 1471; 1592; 2953; 3046.

6.2.59 Síntese do 2-(4-metóxfenil)selenofeno (7k)

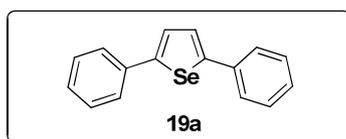


Procedimento XI: Preparado de acordo com o procedimento XI.

Fórmula Molecular: $C_{11}H_{10}OSe$. **MM:** 237,2 g/mol. **Rendimento:** 56 mg, 47%. **T.f:** 107-109°C, sólido branco. $^{44a,192}H$ RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,84 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H);

7,48 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 7,33 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H); 7,27 (dd, $J = 5,6$ e $3,8$, 1H); 6,88 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 3,80 (s, 3H). ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 159,2; 150,6; 130,5; 128,8; 127,7; 127,5; 124,1; 114,2; 55,3. **MS** (EI, 70 eV): m/z 238 [M^+]. **IV** (KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$): 693; 824; 1036; 1175; 1258; 1508; 1610; 2926; 3000.

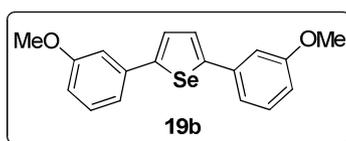
6.2.60 Síntese do 2,5-difenilselenofeno (19a)



Procedimento XII.¹⁶⁷ Em um frasco flambado e selado, contendo uma barra magnética e atmosfera de nitrogênio, foi adicionado K_2CO_3 (0,91 g, 6,6 mmol, 2,2 equiv), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (54 mg, 0,24 mmol, 8 mol %), PPh_3 (0252 g, 0,96 mmol, 32 mol %), e ácido piválico (PivOH) (184 mg, 1,8 mmol, 60 mol %). Após, acrescentou-se o iodobenzeno (**6I**) (1,35 g, 6,6 mmol, 2,2 equiv). Em seguida, foi adicionado *N,N*-dimetilformamida (DMF) (0,1 M) e selenofeno (393 mg, 3,0 mmol, 1 equiv). A reação permaneceu sob agitação e temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 36h. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente, diluída com acetato de etila, lavada com solução saturada de cloreto de sódio (3 x 50 mL) e água (50 mL), e seca com Na_2SO_4 anidro. O bruto da reacional foi concentrado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando gradiente de hexano/acetato de etila como eluente.

Fórmula Molecular: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Se}$. **MM:** 283,2 g/mol. **Rendimento:** 511 mg, 60%. **T.f:** 172–173 $^\circ\text{C}$, sólido branco.^{44a} ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,56 (d, $J = 7,3$ Hz, 4H); 7,44 (s, 2H); 7,36 (t, $J = 7,5$ Hz, 4H); 7,27 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H). ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 149,8; 136,3; 128,9; 127,6; 126,2; 126,0. **MS** (EI, 70 eV): m/z 284 [M^+]. **IV** (KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$): 684; 749; 804; 898; 1027; 1462; 1490; 1592; 3046.

6.2.61 Síntese do 2,5-Bis(3-metóxfenil)selenofeno (19b)

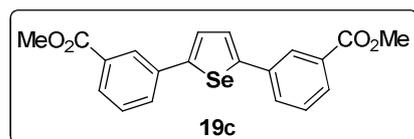


Procedimento XII: Preparado de acordo com o procedimento XII.

Fórmula Molecular: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Se}$. **MM:** 343,3 g/mol. **Rendimento:** 556 mg, 54 %. **T.f:** 73–74 $^\circ\text{C}$, sólido laranja claro. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,44 (s, 2H); 7,29 (t, $J = 7,9$

Hz, 2H); 7,16 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H); 7,10 (m, 2H); 6,84 (dd, $J = 8,2$ e $2,0$ Hz, 2H); 3,86 (s, 6H). ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 160,0; 149,7; 137,6; 129,9; 126,3; 118,7; 113,1; 111,7; 55,3. MS (EI, 70 eV): m/z 344 [M^+]; HRMS (ESI, M^+) calcd para $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Se}^+$: [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 345,0394. Encontrado: [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ 345,0383. IV (KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$): 675; 777; 841; 1054; 1156; 1230; 1424; 1592; 2944; 3009.

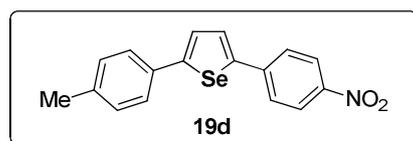
6.2.62 Síntese do 3,3'-(selenofeno-2,5-di-il)dibenzoato de dimetila (19c)



Procedimento XII: Preparado de acordo com o procedimento XII.

Fórmula Molecular: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Se}$. **MM:** 399,3 g/mol. **Rendimento:** 743 mg, 62 %. **T.f:** 119-120 °C, sólido verde claro. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,23 (s, 2H); 7,95 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H); 7,73 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H); 7,53 (s, 2H); 7,44 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H); 3,95 (s, 6H). ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 166,6; 149,1; 136,4; 130,9; 130,2; 129,0; 128,6; 127,0; 126,9; 52,2. MS (EI, 70 eV): m/z 400 [M^+]; HRMS (ESI, M^+) calcd para $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Se}^+$: [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 423,0112. Encontrado: [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 423,0112. IV (KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$): 695; 740; 1101; 1258; 1453; 1721; 2935; 3037.

6.2.63 Síntese do 2-(4-nitrofenil)-5-(p-tolil)selenofeno (19d)

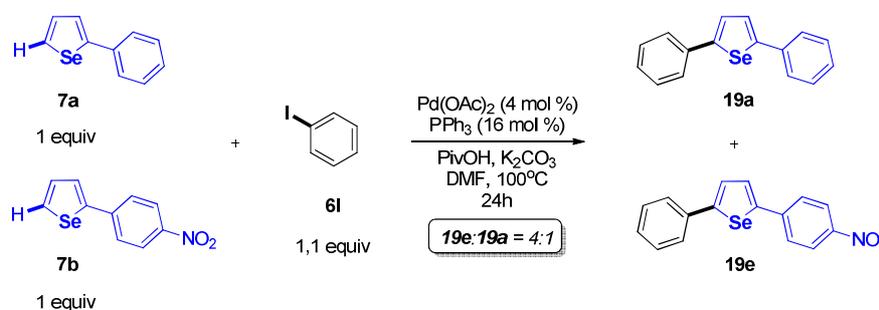


Procedimento XIII:¹⁶⁷ Em um frasco flambado e selado, contendo uma barra magnética e atmosfera de nitrogênio, foi adicionado K_2CO_3 (0,15 g, 1,1 mmol, 1,1 equiv), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (9 mg, 0,04 mmol, 4 mol %), PPh_3 (42 mg, 0,16 mmol, 16 mol %), e ácido piválico (PivOH) (61 mg, 0,6 mmol, 60 mol %). Após, acrescentou-se o 1-iodo-4-metilbenzeno (**6q**) (240 mg, 1,1 mmol, 1,1 equiv). Em seguida, foi adicionado *N,N*-dimetilformamida (DMF) (0,1 M) e 2-(4-nitrofenil)selenofeno (**7b**) (252 mg, 1,0 mmol, 1 equiv). A reação permaneceu sob agitação e temperatura de 100 °C durante 24 horas. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente, diluída com acetato de etila, lavada com solução saturada de cloreto de sódio (3 x 20 mL) e água (20 mL), e seca com Na_2SO_4 anidro. O bruto da reacional foi

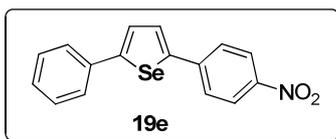
concentrado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando gradiente de hexano/acetato de etila como eluente.

Fórmula Molecular: $C_{17}H_{13}NO_2Se$. **MM:** 342,2 g/mol. **Rendimento:** 298 mg, 87 %. **T.f:** Cr 180,6 °C N 193,7 °C I, sólido amarelo. ^{191}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,25 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H); 7,71-7,63 (m, 4H); 7,50 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H); 7,23 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H); 2,40 (s, 3H). ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 153,6; 145,7; 142,5; 138,5; 132,9; 129,8; 129,2; 129,1; 126,2; 126,1; 124,5; 21,3. **MS** (EI, 70 eV): m/z 343 $[M^+]$; **HRMS** (ESI, M^+) calcd para $C_{17}H_{13}NO_2Se^+$: $[M + H]^+$ 344,0190. Encontrado: $[M + H]^+$ 344,0189. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 693; 749; 796; 851; 1110; 1351; 1518; 1601; 2916; 3065.

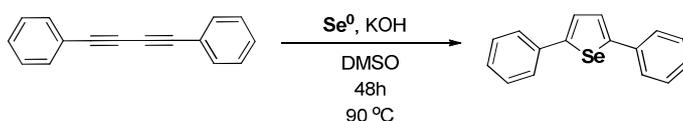
6.2.64 Experimento competitivo: síntese do 2-(4-nitrofenil)-5-fenilselenofeno (19e)



Procedimento XIV:¹⁶⁷ Em um frasco flambado e selado, contendo uma barra magnética e atmosfera de nitrogênio, foi adicionado K_2CO_3 (0,15 g, 1,1 mmol, 1,1 equiv), $Pd(OAc)_2$ (9 mg, 0,04 mmol, 4 mol %), PPh_3 (42 mg, 0,16 mmol, 16 mol %), e ácido píválico ($PivOH$) (61 mg, 0,6 mmol, 60 mol %). Após, acrescentou-se o iodobenzeno (**6l**) (224 mg, 1,1 mmol, 1,1 equiv). Em seguida, foi adicionado *N,N*-dimetilformamida (DMF) (0,1 M) e os dois selenofenos 2-substituídos (252 mg do 2-(4-nitrofenil)selenofeno (**7b**) (1,0 mmol, 1 equiv) e 207 mg do 2-fenilselenofeno (**7a**) (1,0 mmol, 1equiv)) ao mesmo tempo. A reação permaneceu sob agitação e temperatura constante de $100^\circ C$ até a conversão de 100% do iodobenzeno (**7l**), observada por cromatografia líquida em camada delgada. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente, diluída com acetato de etila, lavada com solução saturada de cloreto de sódio (3 x 20 mL) e água (20 mL), e seca com Na_2SO_4 anidro. A razão dos produtos no bruto da reacional foi analisada por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas de baixa resolução. O bruto da reação foi concentrado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando gradiente de hexano/acetato de etila como eluente.



Fórmula Molecular: $C_{16}H_{11}NO_2Se$. **MM:** 328,2 g/mol. **T.f:** 208-210 °C, sólido amarelo.¹⁹¹
¹H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,22 (d, $J = 8,9$, 2H); 7,69-7,57 (m, 5H); 7,50 (d, $J = 4,1$ Hz, 1H); 7,24-7,33 (m, 3H). **¹³C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 165,0; 153,4; 146,7; 146,4; 142,5; 135,7; 129,1; 128,4; 126,6; 126,2; 126,1; 124,4. **MS** (EI, 70 eV): m/z 329 [M^+]; **HRMS** (ESI, M^+) calcd para $C_{16}H_{11}NO_2Se^+$: [$M + H$]⁺ 330,0033. Encontrado: [$M + H$]⁺ 330,0031. **IV** (KBr, $\nu = cm^{-1}$): 684; 758; 814; 1073; 1351; 1508; 1592; 2861; 2916; 3012.



Procedimento XV: Em um frasco flambado e selado, contendo uma barra magnética e atmosfera de nitrogênio, foi adicionado 3 mL de DMSO anidro. Em seguida, acrescentou-se KOH (168 mg, 3 mmol) e Se^0 (120 mg, 1,5 mmol), deixando-se sob agitação durante 10 min. a temperatura ambiente. Após, foi adicionado o 1,4-difenilbutadiino (101 mg, 0,5 mmol), e a reação permaneceu sob agitação e temperatura constante de 90 °C durante 48h. A mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente, diluída com acetato de etila, lavada com solução saturada de cloreto de sódio (3 x 20 mL) e água (20 mL), e seca com Na_2SO_4 anidro. O bruto da reação foi concentrado e purificado por cromatografia em coluna, utilizando gradiente de hexano/acetato de etila como eluente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. (a) Dutcher, J. R.; Marangoni, A. G. (ed). *Soft Materials: Structure and Dynamics*. Marcel Dekker, New York, **2005**. (b) Zvelindovsky, A. V. (ed). *Nanostructured Soft Matter*. Springer, Dordrecht, **2007**. (c) Hamley, I. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1692. (d) Kato, T.; Mizoshita, N.; Kishimoto, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 38.
2. (a) Weder, C.; Sarwa, C.; Montali, A.; Bastiaansen, G.; Smith, P. *Science*. *1998*, *279*, 835. (b) Pasechnik, S. V.; Chigrinov, V. G.; Shmeliova, D. V. *Liquid Crystals: Viscous and Elastic Properties*. Wiley-VCH, Weinheim, **2009**. (c) Vicari, L. (ed). *Optical Applications of Liquid Crystals*. Institute of Physics Publishing, Philadelphia, **2010**.
3. (a) Li, Q. (ed). *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications*. John Wiley & Sons, New Jersey, **2012**. (b) Rey, A. D. *Soft Matter*. **2010**, *6*, 3402. (d) Lowe, A. M.; Abbott, N. L. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 746.
4. Woltman, S. J.; Jay, J. D.; Crawford, G. P. *Liquid Crystals: Frontiers in Biomedical Applications*. World Scientific Publishing, Singapore, **2007**.
5. (a) Kato, T. *Science*. **2002**, *295*, 2414. (b) Lehn, J.-M. *Science*. **2002**, *295*, 2400. (c) Shahinpoor, M.; Schneider, H.-J. *Intelligent Materials*. RSC Publishing, Cambridge, UK, **2008**.
6. (a) Freudendahl, D.M.; Santoro, S.; Shahzad, S.A.; Santi, C.; Wirth, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8409. (b) 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**.
7. (a) Mugesh, G.; du Mont, W.-W.; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125. (b) Sarma, B. K.; Mugesh, G. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 965. (c) Nascimento, V.; Alberto, E. E.; Tondo, D. W.; Dambrowski, D.; Detty, M. R.; Nome, F.; Braga, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 138. (d) Shabaan, S.; Ba, L. A.; Abbas, M.; Burkholz, T.; Denkert, A.; Gohr, A.; Wessjohann, L.; Sasse, F.; Weber, W.; Jacob, C. *Chem. Commun.* **2009**, 4702. (e) Doering, M.; Ba, L. A.; Lilienthal, N.; Nicco, C.; Scherer, C.; Abbas, M.; Zada, A. L. P.; Coriat, R.; Burkholz, T.; Wessjohann, L.; Diederich, M.; Batteux, F.; Herling, M.; Jacob, C. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 6954.
8. (a) (b) Devillanova, F. A. (ed). *Handbook of Chalcogen Chemistry, New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*. RSC Publishing, Dorchester, UK, **2006**. (b) Inoue, S.;

Jigami, T. T.; Nozoe, H.; Aso, Y.; Ogura, F.; Otsubo, T. *Heterocycles*. **2000**, *52*, 159. (e) Mukherjee, A. J.; Zade, S. S.; Singh, H. B.; Sunoj, R. B. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4357.

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

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

11. (a) Klayman, D. L.; Gunther, W. H. *Organic Selenium compounds: Their chemistry and biology*. Ed. Wiley-Interscience: New York, **1973**. (b) Tiecco, M. *Top. Curr. Chem.* **2000**, *5*, 7. (c) Nicolaou, K. C.; Petasi, N. A. *Selenium in Natural Products Synthesis*. CIS: Philadelphia, PA, **1984**. (d) Patai, S.; Rappoport, Z. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*. vol. 1. Wiley: New York, **1986**. (e) Liotta, D. *Organoselenium Chemistry*. Wiley: New York, **1987**. (f) Krief, A.; Hevesi, L. *Organoselenium Chemistry I*. Springer: Berlin, **1988**. (g) Reich, H. J. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 22. (h) Mugesh, G.; Singh, H. B. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 226. (i) Paulmier, C. *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*. in *Organic Chemistry Series 4*, ed. by J. E. Baldwin, Pergamon Press, Oxford, **1986**. (j) Wirth, T. in *Topics in Current Chemistry* 208. Springer-Verlag, Heidelberg, **2000**. (k) Wirth, T. (ed). *Organoselenium Chemistry: Synthesis and Reactions*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**.

12. (a) Schwarz, K; Foltz, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3292. (b) Lam, J.; Breteler, H.; Amson, T.; Hansen, L. in *Chemistry and Biology of Naturally-occurring Acetilenes and related Compounds*. ed. Elsevier: Amsterdam, **1988**. (c) Santos, D. B.; Barbosa, N. V. B.; Schiar, V. P. P.; Ribeiro, M. C. P.; Schwab, R. S.; Meinerz, D. F.; Allebrandt, J.; Rocha, J. B. T.; Nogueira, C. W.; Aschner, M. *Mut. Res.* 2009, *676*, 21. (d) Karvekar, M. D.; Narajji, C.; Das, A. K. In *J. Pharm. Science*. 2007, *346*. (e) Flohé, L.; Gunzler, W. A.; Schock, H. H. *FEBS Lett.* **1973**, *32*, 132. (f) Rotruck, J. T.; Pope, A. L.; Ganther, H. E.; Swanson, A. B.; Hafeman, D. G.; Hoekstra, W. G. *Science*. **1973**, *179*, 588. (g) Spallholz, J. E.; Martin, J. L.; Ganther, H. E. (eds). *Selenium in biology and medicine*. AVI, Westport, **1981**. (h) Shamberger, R. J. *Biochemistry of selenium*. Plenum Press, New York, **1983**. (i) Schrauzer, G. N. *Selen. Barth*, Heidelberg, **1998**. (j) Frankenberger, W. T.; Engberg, R. A. (eds). *Environmental chemistry of selenium*. Dekker, New York, **1998**.

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

14. (a) Back, T. G. *Organoselenium Chemistry – A practical approach*. Ed. Oxford University Press, New York, 1999; (b) Silveira, C. C.; Larghi, E. L. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 327. (c) Drabowicz, J.; Wirth, T. *Organoselenium Chemistry: modern developments in organic synthesis*. Ed. Springer-Verlag: Berlin, **2000**. (d) Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 131. (e) Krief, A. *Tetrahedron*. **1980**, *36*, 2531.
15. (a) Lavoix, A.; Hevesi, L. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *33*, 4433. (b) Yoshimatsu, M.; Yoshiuchi, T.; Shimizu, H.; Hori, M. Kataoka, T. *Synlett.* **1993**, 121. (c) Seebach, D. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 487. (d) Seebach, D. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 511. (f) Van Ende, D.; Cravador, A.; Krief, A. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 1. (g) Clarembeau, M.; Cravador, A.; Dumont, W.; Hevesi, L.; Krief, A. Lucchetti, L.; Van Ende, D. *Tetrahedron*. **1985**, *41*, 4793. (i) Silveira, C. C.; Lenardão, E. J.; Comasseto, J. V.; Dabdoub, M. J. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5741. (j) Petragnani, N.; Rodrigues, R.; Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, 281. (k) Dumont, W.; Sevrin, M.; Krief, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 541. (l) Silveira, C. C.; Comasseto, J. V.; Catani, V. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 931. (m) Hermans, B.; Hevesi, L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6141. (n) Yoshimatsu, M.; Shimizu, H.; Hori, M. Kataoka, T. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1011.
16. Nsunda, K.M.; Hevesi, L. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *39*, 4441.
17. (a) Wirth, T. in *Topics in Current Chemistry 208*. Springer-Verlag, Heidelberg, **2000**. (b) Krief, A. in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. ed. by E. V. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon Press, New York, **1995**, vol. 11. Chapter 13. (c) Paulmier, C. *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*. in Organic Chemistry Series 4, ed. by J. E. Baldwin, Pergamon Press, Oxford, **1986**.
18. (a) Nicolaou, K. C.; Petasi, N. A. *Selenium in Natural Products Synthesis*. CIS: Philadelphia, PA, **1984**. (b) Patai, S.; Rappoport, Z. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*. vol. 1. Wiley: New York, **1986**. (c) Liotta, D. *Organoselenium Chemistry*. Wiley: New York, **1987**. (d) Krief, A.; Hevesi, L. *Organoselenium Chemistry I*. Springer: Berlin, **1988**. (e) Reich, H. J. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 22. (f) Liotta, D. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 28. (g) Muges, G.; Singh, H. B. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 226.
19. Reich, H. J.; Renga, J. H.; Reich, I. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434.
20. (a) Rheinboldt, H. *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*. **1955**, *9*, 949. (b) Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2697.

21. Klayman, D. L.; Griffin, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 197.
22. Singh, D.; Deobald, A. M.; Camargo, L. R. S.; Tabarelli, G.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3288.
23. (a) Wirth, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3740-3749. (b) Freudendahl, D. M.; Shahzad, S. A.; Wirth, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *11*, 1649.
24. (a) Huguet, J. L. *Adv. Chem. Ser.* **1967**, 345. (b) Sharpless, K. B.; Young, M. W.; Lauer, R. F. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *22*, 1979. (c) Reich, H. J. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2570. (b) Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7154. (d) Sevrin, M.; Vanende, D.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *30*, 2643. (e) Sevrin, M.; Dumont, W.; Hevesi, L. D.; Krief, A. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *30*, 2647. (f) Seebach, D.; Peleties, N. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 511. (g) Seebach, D.; Beck, A. K. *Angew. Chem. Int. Engl.* **1974**, *13*, 806. (h) Reich, H. J.; Shah, S. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3250. (i) Silveira, C. C.; Braga, A. L.; Vieira, A. S.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 662.
25. (a) Mori, K. *Tetrahedron.* **1976**, *32*, 1101. (b) Miyashita, M.; Suzuki, T.; Yoshikoshi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3728. (c) Miyashita, M.; Suzuki, T.; Yoshikoshi, A. *Chem. Lett.* **1987**, 2387. (d) Miyashita, M.; Hoshino, M.; Yoshikoshi, A. *Chem Lett.* **1990**, 791. (e) Hayakawa, H.; Ohmori, M.; Takamichi, K.; Matsuda, F.; Miyashita, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1219. (f) Masamune, S.; Kaiho, T.; Garvey, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5521. (g) Kim, K. S.; Park, J. I.; Moon, H. K.; Yi, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 1945. (h) Kim, K. S.; Park, J. I.; Ding, P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6471. (j) Wirth, T.; Kulicke, K. J.; Fragale, G. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2686. (k) Cardillo, G.; Orena, M. *Tetrahedron.* **1990**, *46*, 3321. (l) Hall, A.; Meldrum, K. P.; Therond, P. R.; Wightman, R. H. *Synlett.* **1997**, 123. (m) Paulmier, C. *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1986**. (n) Myers, A. G.; Gin, D. Y.; Rogers, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4697. (o) Hayes, C. J.; Pattenden, G. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 271. (p) Kolb, H. C.; Hoffmann, H. M. R. *Tetrahedron: Asymmetry.* **1990**, *1*, 237.
26. Sohn, T-I.; Kim, M. J.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12226.
27. (a) Boger, D. L.; Mathvinink, R. J. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1429. (b) Hiirio, T.; Morita, Y.; Inoue, T.; Kambe, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 455. (c) Quirante, J.; Vila, X.; Escolano, C.; Bonjoch, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2323. (d) Allin, S. M.; Barton, W. R. S.; Bowman, W. R.; McInally, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7887. (e) Evans, D. A.; Managan,

T.; Rheigold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11009. (f) Bennasar, M. –L.; Roca, T.; Griera, R.; Bosch, J. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7546. (g) Sviridov, A. F.; Ermolenko, M. S.; Yashunsky, D. V.; Kochetkoc, N. K. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4355. (h) Kozikowski, A. P.; Ames, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 860. (i) Mukaiyama, T. *Challenges in Synthetic Organic Chemistry*. Clarendon Press: Oxford, **1990**. (j) Kozikowski, A. P.; Ames, A. *Tetrahedron*. **1985**, *41*, 4835. (k) Noyori, R.; Sato, T.; Hayakawa, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2561. (l) Crich, D.; Fortl, S. M. *Tetrahedron Letters*. **1987**, *28*, 2895. (m) Crich, D. *e col. Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2585. (n) Crich, D. *e col. Heterocycles*. **1989**, *28*, 67. (o) Bacchi, M. D.; Denenmark, D. *Heterocycles*. **1989**, *28*, 583. (p) Boger, D. L.; Mathvink, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4003. (q) Boger, D. L. *e col. J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1779. (r) Boger, D. L. *e col. J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1429. Bennasar, M-L.; Roca, T. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4213.

28. (a) Durek, T.; Alewood, P. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12042. (b) Gais, H. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1977**, *16*, 244. (c) Nicolaou, K. C. *Tetrahedron*. **1977**, *33*, 683. (d) Taniguchi T, Tamura O, Uchiyama M, Muraoka O, Tanabe G, Ishibashi H. *Synlett*. **2005**, 1179. (f) Martin, S. F.; Chen, K. X.; Eary, C. T. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 79. (g) Chen, Z.; Fan, J.; Kende, A. S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 79. (h) Hart, D. J. *Arkivoc*. **2010**, *4*, 32. (i) Pedersen, J. M.; Bowman, W. R.; Elsegood, M. R. J.; Fletcher, A. J.; Lovell, P. J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10615. (j) Boger, D. L.; Hong, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8515. (k) Foster, R. A. A.; Willis, M. C. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 63. (l) Deiters, A.; Chen, K.; Eary, C. T.; Martin, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4541. (m) Bennasar, M. L.; Roca, T.; García-Díaz, D. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9033.

29. Fujiwara, S-I.; Kambe, N. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *251*, 87.

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

42. (a) Ranu, B. C.; Mandal, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5793. (b) Ranu, B. C.; Mandal, T.; Samanta, S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1439. (c) Marin, G.; Braga, A. L.; Rosa, A. S.; Galetto, F. Z.; Burrow, R. A.; Gallardo, H.; Paixão, M. W. *Tetrahedron*. **2009**, *65*, 4614. (d) Movassagh, B.; Mirshojaei, F. *Monatshefte fur Chemie*. **2003**, *134*, 831. (e) Renson, M.; Draguet, C. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1962**, *71*, 260. (f) Silveira, C. C.; Larghi, E. L.; Braga, A. L. *Organometallics*. **1999**, *18*, 5183. (g) Zhang, Y.; Yu, Y.; Lin, R. *Synth. Commun.* **1993**, *23*,

189. (h) Wang, L. *Synth. Commun.* **1999**, *18*, 3107. (i) Zhang, Y. M.; Liu, Y. K. *Synth. Commun.* **1999**, *22*, 4043. (j) Braga, A. L.; Schneider, P. H.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7195. (k) Munbunjong, W.; Lee, E. H.; Ngermaneerat, P.; Kim, S. J.; Sing, G.; Chavarisi, W.; Jang, D. O. *Tetrahedron.* **2009**, *65*, 2467. (l) Singh, D.; Narayanaperumal, S.; Gul, K.; Godoi, M.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *Green Chem.* **2010**, *12*, 957. (m) Beletskaya, I. P.; Sigeev, A. S.; Peregudov, A. S.; Petrovskii, P. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *12*, 1703. (n) Ren, K.; Wang, M.; Liu, P.; Wang, L. *Synthesis.* **2010**, *7*, 1078. (o) Lin, S-M.; Zhang, J-L.; Chen, J-I.; Gao, W-X.; Ding, J-C.; Sua, W-K.; Wu, H-Y. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *9*, 1616. (p) Dan, W.; Deng, H.; Chen, J.; Liu, M.; Ding, J.; Wu, H. *Tetrahedron.* **2010**, *66*, 7384.
31. (a) Sonoda, N.; Inoue, T.; Takeda, T.; Kambe, N.; Ogawa, A.; Ryu, I. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5824. (b) Tingoli, M.; Temperini, A.; Testaferri, L.; Tieco, M. *Synlett.* **1995**, 1129.
32. (a) Sviridov, A. F.; Ermolenko, M. S.; Yashunsky, D. V.; Kochetkoc, N. K. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4355. (b) Kozikowski, A. P.; Ames, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 860.
33. (a) Grieco, P. A.; Yokoyama, Y.; Williams, E. J. *Org. Chem.* **1978**, *43*, 1283. (b) Batty, D.; Crich, D. *Synthesis.* **1990**, *4*, 273. (c) Singh, U.; Ghosh, S. K.; Chadha, M. S.; Mamdapur, V. R. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 255. (d) Haynes, R. K.; Indorato, C. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1183. (e) Endo, T.; Ikenaga, S.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 2632. (f) Masamune, S.; Hayase, Y.; Schilling, W.; Chan, W. K.; Bates, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5756. (g) Grieco, P. A.; Clark, D. S.; Withers, G. P. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2945. (h) Grieco, P. A.; Jaw, J. Y.; Claremon, D. A.; Nicolau, K. C. *J. Org. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* **1976**, *46*, 1215. (i) Gais, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 244. (j) Masamune, S.; Hayase, Y.; Schilling, W.; Chan, W. K.; Bates, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6756. (k) Smith, M. B. *Organic Synthesis*. Ed. McGraw-Hill: Singapore, **1994**.
34. Braga, A. L.; Martins, T. L. C.; Silveira, C. C.; Rodrigues, O. E. D. *Tetrahedron.* **2001**, *57*, 3297.
35. Hevesi, L.; Wautier, H.; Desauvage, S. *J. Am. Chem. Soc., Chemm. Commun.* **1981**, 738.
36. Fujiwara, S-I.; Asai, A.; Shin-ike, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1724-1726.
37. Panda, A. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *254*, 1056.

38. Meotti, F. C.; Silva, D. O.; Santos, A. R. S.; Zeni, G.; Rocha J. B. T.; Nogueira, C. W. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2003**, *15*, 37.
39. Gonçalves, C. E. P.; Araldi, D.; Panatieri, R. B.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G.; Nogueira, C. W. *Life Sci.* **2005**, *76*, 2221.
40. (a) Zeni, G.; Lüdtke, D. S.; Nogueira, C. W.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A.; Rocha, J. B. T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8927. (b) Zeni, G.; Nogueira, C. W.; Panatieri, R. B.; Silva, D.O.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Silveira, C. C.; Stefani, H. A.; Rocha, J. B. T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7921.
41. (a) Srivastava, P. C.; Robins, R. K. *J. Med. Chem.* **1983**, *26*, 445. (b) Streeter, D. G.; Robins, R. K. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1983**, *115*, 544. (c) Kirsi, J. J.; North, J.; McKernan, P. A.; Murray, B. K.; Canonico, P. G.; Huggins, J. W.; Srivastava, P. C.; Robins, R. K. *Antimicrob. Agents Chemother.* **1983**, *24*, 353.
42. (a) Rhoden, C. R. B.; Zeni, G. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1301. (b) Gronowitz, S.; Hörnfeldt, A-B. *Thiophenes*. Elsevier, Oxford, **2004**.
43. (a) Prediger, P.; Brandão, R.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5422. (b) Prediger, P.; Moro, A. V.; Nogueira, C.W.; Savegnago, L.; Menezes, P. H.; Rocha, J. B. T.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3786. (c) Barros, O. S. R.; Nogueira, C. W.; Stangherlin, E. C.; Menezes, P. H.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1552. (d) Barros, O. S. R.; Favero, A.; Nogueira, C. W.; Menezes, P. H.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2179. (e) Schumacher, R. F.; Alves, D.; Brandão, R.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2647. (f) Schumacher, R. F.; Alves, D.; Brandão, R.; Nogueira C. W.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 538. (g) Yang, R.; Tian, R.; Yan, J.; Zhang, Y.; Yang, J.; Hou, Q.; Yang, W.; Zhang, C.; Cao, Y. *Macromolecules.* **2005**, *38*, 244. (h) Alghamdi, A. A. B.; Watters, D. C.; Yi, H.; Al-Faifi, S.; Almeataq, M. S.; Coles, D.; Kingsley, J.; Lidzey, D. G.; Iraqi, A. *J. Mater. Chem. A.* **2013**, *1*, 5165. (i) Stedt, T.; Frejd, T. *Organometallics.* **1983**, *5*, 598. (j) Takahashi, K.; Gunji, A. *Heterocycles.* **1996**, *43*, 941. (k) Shabana, R.; Galal, A.; Mark Jr. H. B.; Zimmer, H.; Gronowitz, S.; Hörnfeldt. A.-B. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 239. (l) Panatieri, R. R.; Reis, J. S.; Borges, L. P.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Synlett.* **2006**, *18*, 3161.
44. (a) Alves, D.; Luchese, C.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6726. (b) Stein, A. L.; Bilheri, F. N.; Rosário, A. R.; Zeni, G. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2972. (c)

Grimaldi, T. B.; Godoi, B.; Roehrs, J. A.; Sperança, A.; Zeni, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2646. (d) Roehrs, J. A.; Pistoia, R. P.; Back, D. F.; Zeni, G. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 1791. (e) Gai, B. M.; Stein, A. L.; Roehrs, J. A.; Bilheri, F. N.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 798. (e) Barancelli, D. A.; Acker, C. I.; Menezes, P. H.; Zeni, G. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1529. (f) Godoi, B.; Schumacher, R. F.; Zeni, G. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2937.

45. Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Pereira, M. A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9503.

46. (a) Lehmann, O.; Zeitsch, F. *Phys. Chem.* **1889**. (b) Reinitzer, R. *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421. (c) (a) Wang, X-J.; Zhou, Q-F. *Liquid Crystalline Polymers*. World Scientific Publishing, London: **2004**. (d) Friedel, G. *Annales de Physique.* **1922**, *18*, 273. (c) Gennes, P. G. *The Physics of Liquid Crystals*. Ed. Oxford University Press, Oxford, **1974**.

47. (a) Goodby, J. W.; Saez, I. M.; Cowling, S. J.; Gortz, V.; Draper, M.; Hall, A. W.; Sia, S.; Cosquer, G.; Lee, S-E.; Raynes, E. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2754. (b) Schenning, A. P. H.; Meijer, E. W. *Chem. Commun.* **2005**, 3245. (c) Katz, H. W.; Bao, Z.; Gilat, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359. (d) Simpson, C. D.; Wu, J.; Watson, M. D.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494. (e) Hough, L. E.; Spannuth, M.; Nakata, M., Coleman, D. A.; Jones, C. D.; Dantlgraber, G.; Tschierske, C.; Watanabe, J.; Korblova, E.; Walba, D. M.; MacLennan, J. E.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. *Science.* **2009**, *325*, 452. (f) Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, T.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231. (g) Link, D. R.; Natale, G.; Shao, R.; MacLennan, J. E.; Clark, N. A.; Korblova, E.; Walba, D. M. *Science.* **1997**, *278*, 1924. (h) Etxebarria, J.; Ros, M. B. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2919. (i) Angelova, A.; Angelov, B.; Mutafchieva, R.; Lesieur, S. Couvreur, P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 147.

48. (a) Goodby, J. W.; Bruce, D. W.; Hird, M.; Imrie, C.; Neal M. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2631.

49. Nakata, M.; Zanchetta, G.; Chapman, B. D.; Jones, C. D.; Cross, J. O.; Pindak, R.; Bellini, T.; Clark, N. A. *Science.* **2007**, *318*, 1276.

50. (a) Collings, P.J.; Patel, J.S. *Handbook of Liquid Crystal Research*. Ed. Oxford University press, New York, **1997**. (b) Goodby, J.; Demus, D.; Gray, G. W.; Spiess, W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*. vol. 2A, Wiley-VCH, New York, **1998**. (c) Goodby, J.; Demus,

D.; Gray, G. W.; Spiess, W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals: Fundamentals*. vol. 1, Wiley-VCH, New York, **1998**.

51. Collings, P.J; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals*. Ed. Taylor and Francis, **1997**.

52. Spells, D. J.; Lindsey, C.; Dalton, L. R.; Wu, S-T. *Liq. Cryst.* **2002**, 29, 12, 1529.

53. (a) Yersin, H. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*. Wiley, New York, **2007**. (b) Kitai, A. *Luminescent Materials and Applications*, Wiley, New York, **2008**. (c) Vieira, A. A.; Gallardo, H.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 5916. (d) Gallardo, H.; Cristiano, R.; Vieira, A. A. Filho, R. A. W. N.; Srivastava, R. M. *Synthesis*. **2008**, 4, 605. (e) Gallardo, H.; Cristiano, R.; Vieira, A. A.; Filho, R. A. W. N.; Srivastava, R. M.; Bechtold, I. H. *Liq. Cryst.* **2008**, 35, 857. (f) Gallardo, H.; Bryk, F. R.; Vieira, A. A.; Frizon, T. E.; Conte, G.; Souza, B. S.; Eccher, J.; Bechtold, I. H. *Liq. Cryst.* **2009**, 36, 839. (g) Lydon, D. P.; Porrès, L.; Beeby, A.; Marder, T. B.; Low, P. J. *New. J. Chem.* **2005**, 29, 972. (h) Giménez, R.; Piñol, M.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1377. (i) Maeda, I.; Maeda, T.; Mizuno, K.; Fujimoto, K.; Shimizu, H.; Inouye, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 824. (j) Wicklein, A.; Muth, M-A.; Thelakkat, M. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 8646. (k) Qu, S.; Wang, H.; Zhu, W.; Luo, J.; Fan, Y.; Song, L.; Zhang, H-X.; Liu, X. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 3875. (l) Sato, T.; Awano, H.; Haba, O.; Katagiri, H.; Pu, Y-J.; Takahashi, T.; Yonetake, K. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 8379. (m) Qu, S.; Wang, L.; Liu, X.; Li, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3512. (n) Roy, B.; De, N.; Majumdar, K. C. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 1456. (o) Martin, R. E.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1350. (p) Yuan, W. Z.; Yu, Z-Q.; Tang, Y.; Lam, J. W. Y.; Xie, N.; Lu, P.; Chen, E-Q.; Tang, B. Z. *Macromolecules*. **2011**, 44, 9618.

54. (a) Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, J.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1231. (b) Cristiano, R.; Gallardo, H.; Vieira, A.; Ely, F. *Liq. Cryst.* **2006**, 33, 4, 381. (c) Cristiano, R.; Conte, G.; Gallardo, H.; Ely, F. *Synth. Commun.* **2006**, 36, 951. (d) Cristiano, R.; Gallardo, H.; Westphal, E.; Bechtold, I.; Bortoluzzi, A. J. *Tetrahedron*. **2007**, 63, 2851. (e) Yu, F. C.; Yu, L. J. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5410. (f) Kishikawa, K.; Harris, M. C.; Swager, T. M. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 867. (g) Bedel, J. P.; Rouillon, J. C.; Marcerou, J. P.; Laguerre, M.; Nguyen, H. T.; Achard, M. F. *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 1411. (h) Murthy, H.N.S.; Sadashiva, B.K. *Liq. Cryst.* **2004**, 31, 567. (i) Murthy, H.N.S.; Sadashiva, B.K. *Liq. Cryst.* **2004**, 31, 1377. (j) Dunemann, U.; Schroder, M.W.; Pelzl, G.; Diele, S.; Weissflog, W. *Liq.*

Cryst. **2005**, 32, 151. (k) Heppke, G.; Moro, D. *Science.* **1998**, 279, 1872. (l) Walba, D.M.; Korblova, E.; Shao, R.; MacLennan, J.E.; Link, D.R.; Glaser, M.A.; Clark, N.A. *Science.* **2000**, 288, 2181.

55. Eremin, A.; Jákli, A. *Soft Matter.* **2013**, 9, 615.

56. Pieranski, P.; Oswald, P. *Smetic and Columnar Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments.* Ed. Taylor and Francis, **2006**.

57. (a) Vorlander, D.; Apel, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, 65, 1101. (b) Pelzl, G.; Wirth, I.; Weissflog, W. *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 969.

58. (a) Fukuda, A.; Takanashi, Y.; Isozaki, T.; Ishikawa, K.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 997. (b) Link, D. R.; Natale, G.; Shao, R.; MacLennan, J. E.; Clark, N. A.; Korblova, E.; Walba, D. M. *Science.* **1997**, 278, 1924.

59. Kozmik, V.; Polasek, P.; Seidler, A.; Kohout, M.; Svoboda, J.; Novotná, V.; Glogarov, M.; Pocięcha, D. *J.Mater.Chem.* **2010**, 20, 7430.

60. (a) Ramamorthy, A. (Ed). *Thermotropic Liquid Crystals: Recent Advances.* Springer, Dordrecht, **2007**. (b) Matsuzaki, H.; Matsunaga, Y. *Liq. Cryst.* **1993**, 14, 105. (c) Prasad, V. *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 145. (d) Takezoe, H.; Takanishi, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, 597.

61. Hird, M. *Liq. Cryst. Today.* **2005**, 14, 9.

62. (a) Han, J.; Chang, Xiao-Y.; Zhu, Li-R.; Wang, Yan-M.; Meng, Ji-B.; Lai, Siu-W.; Chui, Sin-Y. *Liq. Cryst.* **2008**, 35, 1379. (b) Vilela, G. D.; da Rosa, R. R.; Schneider, P. H.; Bechtold, I. H.; Eccher, J.; Merlo, A. A. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6569. (c) Tavares, A.; Ritter, O. M. S.; Vasconcelos, U. B.; Arruda, B. C.; Schrader, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A. *Liq. Cryst.* **2010**, 37, 159. (d) Shanker, G.; Tschierske, C. *Tetrahedron.* **2011**, 67, 8635. (e) Seed, A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 2046. (f) Zafiropoulos, N. A.; Choi, E-J.; Digemans, T.; Lin, W.; Samulski, E. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3821. (g) Belaissaoui, A.; Cowling, S. J.; Goodby, J. W. *Liq. Cryst.* **2013**, 40, 421. (h) Vita, F.; Placentino, I. F.; Ferrero, C.; Singh, G.; Samulski, E. T.; Francescangeli, O. *Soft Matter.* **2013**, 9, 6475.

63. Seed, A.J.; Hird, M.; Styring, P.; Gleeson, H.F.; Mills, J.T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 299, 19.

64. Collings, P. J.; Hird, M. In: *Introduction of Liquid Crystals. Chemistry and Physics.* CRC Press, **1997**.

65. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence Spectroscopy*. New York: Plenum Press, **1999**.
66. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, **2002**.
67. Nguyen, T.; Moline, P.; Destruel, P. *Organic and Polymer-Based Light-emitting Diodes*. In: Nalwa, H. S. (ed.). *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. San Diego: Academic Press, **2001**, 10, 1, 3-51.
68. Stokes, G. G. *Phil. Trans. R. Soc. (London)*. **1852**, 142, 463.
69. (a) Subramanian, R.; Patterson, L. K.; Levanon, H. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 93, 578. (b) David, C.; Baeyens-Volant, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 106, 45. (c) Bubel, O. N.; Bezborodov, U. S.; Rachkevich, V. S. *Zh. Org. Khim.* **1982**, 18, 1240. (d) Ikeda, T.; Kuhihara, S.; Tazuke, S. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6550. (e) Chudgar, N. K.; Parekh, M. K., Madhavrao, S. S.; Sharma, H. C. *Liq. Cryst.* **1995**, 19, 807. (f) Gill, R. E.; Meetsma, A.; Hadziioannou, G. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 212. (g) Davey, A. P.; Howard, R. G.; Blau, W. J. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 417. (h) Strehmel, B.; Sarker, A. M.; Malpert, J. H.; Strehmel, V.; Seifert, H.; Neckers, D. *C. J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1226. (i) Kim, S.; Park, S. Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Sect. A.* **1999**, 337, 405. (j) Bacher, A.; Bentley, P. G.; Bradley, D. D. C.; Douglas, L. K.; Glarvey, P. A.; Grell, M.; Whitehead, K. S.; Turner, M. L. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2985. (k) Attias, A.-J.; Cavalli, C.; Bloch, B.; Guillou, N.; Noel, C. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2057. (l) Attias, A.-J.; Hapiot, P.; Wintgens, V.; Valat, P. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 461. (m) Sumiyoshi, T.; Takahashi, I.; Tsuboi, Y.; Miyasaka, H.; Itaya, A.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Thin Solid Films.* **2000**, 370, 285. (n) Oriol, L.; Piñol, M.; Serrano, J. L.; Martínez, C.; Alcalá, R.; Cases, R.; Sánchez, C. *Polymer.* **2001**, 42, 2737. (o) Sentman, A. C.; Gin, D. L. *Adv. Mater.* **2001**, 13 (18), 1398. (p) Sato, N.; Ishii, R.; Nakashima, S.; Yonetake, K.; Kido, J. *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 1211. (q) Schenning, A. P. H. J.; Kilbinger, A. F. M.; Biscarini, F.; Cavallini, M.; Cooper, H. J.; Derrick, P. J.; Feast, W. J.; Lazzaroni, R.; Leclere, Ph.; McDonell, L. A.; Meijer, E. W.; Meskers, S. C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1269. (r) Millaruelo, M.; Oriol, L.; Piñol, M.; Sánchez, P. L.; Serrano, J. L. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2003**, 155, 29. (s) Haristoy, D.; Tsiourvas, D. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2079.
70. Yamane, S.; Tanabe, K.; Sagara, Y.; Kato, T. *Top. Curr. Chem.* **2012**, 318, 395.
71. Sagara, Y.; Kato, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9128.

72. (a) Patra, A.; Wijsboom, Y. H.; Leitus, G.; Bendikov, M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 896. (b) *Handbook of Thiophene-based Materials*; Perepichka, I. F., Perepichka, D. F., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2009**.
73. Heppke, G.; Martens, J.; Praefcke, K.; Simon, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 318.
74. (a) 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. (b) 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.
75. (a) Petrov, V. A. (ed). *Fluorinated Heterocyclic Compounds*. John Wiley & Sons, New Jersey, **2009**. (b) Mills, K.; Joule, J. A. *Heterocyclic Chemistry*. 5 ed. John Wiley & Sons, Chichester, **2010**. (c) Tyrell, J. A.; Quin, L. D. *Fundamentals of Heterocyclic Chemistry, Importance in Nature and in the Synthesis of Pharmaceuticals*. John Wiley & Sons, New Jersey, **2010**. (d) Eicher, T.; Hauptmann, S.; Speicher, A. *The Chemistry of Heterocycles*. Wiley-VCH, Weinheim, **2013**. (e) Sterner, O. *Chemistry, Health and Environment*. 2 ed. Wiley-VCH. Weinheim, **2010**. (f) Gupta, R. R.; Krygowski, T. M.; Cyranski, M. K. (eds). *Aromaticity in Heterocyclic Compounds*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2009**.
76. (a) Crouch, D. J.; Skabara, P. J.; Lohr, J. E.; McDouall, J. J. W.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Sparrowe, D.; Shkunov, M.; Coles, S. J.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6567. (b) Kim, B.; Yeom, H. R.; Yun, M. H.; Kim, J. Y.; Yang, C. *Macromolecules*. **2012**, *45*, 8658. (c) Gao, D.; Hollinger, J.; Seferos, D. S. *ACS Nano*. **2012**, *6*, 7114. (d) Edmund F.; McNeil, P.; McNeil, A. J. *Macromolecules*. **2012**, *45*, 5948. (e) Haid, S.; Mishra, A.; Urich, C.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4435. (f) Okamoto, T.; Kudoh, K.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5301. (g) Takimiya, K.; Kunugi, Y.; Konda, Y.; Ebata, H.; Toyotakimia, Y.; Otsubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3044. (h) Hollinger, J.; Jahnke, A. A.; Coombs, N.; Seferos, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8546. (i) Kronemeijer, A. J.; Gili, E.; Shahid, M.; Rivnay, J.; Salleo, A.; Heeney, M.; Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1558. (j) Mei, J.; Diao, Y.; Appleton, A. L.; Fang, L.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6724. (k) Kaur, M.; Yang, D. S.; Shin, J.; Lee, T. W.; Choi, K.; Cho, M. J.; Choi, D. H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5495. (l) McCormick, T. M.; Jahnke, A. A.; Lough, A. J.; Seferos, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3542. (m) Alves, M. R. A.; Calado, H. D. R.; Matencio, T.; Donnici, C. L. *Quím. Nova*. **2010**, *10*, 2165. (n) Lin, L. Y.; Lu, C-W.; Huang, W-C.; Chen, Y-H.; Lin, H-W.; Wong, K-T. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4962.

- (o) Yanga, Y. S.; Yasuda, T.; Kakizoea, H.; Mieno, H.; Kinod, H.; Tateyama, Y.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6483. (p) Kim, C.; Chen, M.-C.; Chiang, Y.-J.; Guo, Y.-J.; Youn, J.; Huang, H.; Liang, Y.-J.; Lin, Y.-J.; Huang, Y.-W.; Hu, T.-S.; Lee, G.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 801.
77. Yamada, K.; Okamoto, T.; Kudoh, K.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 072102.
78. Shimizu, Y.; Oikawa, K.; Nakayama, K-I.; Guillon, D. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4223.
79. Yamada, K.; Okamoto, T.; Kudoh, K.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 072102.
80. Shimizu, Y.; Oikawa, K.; Nakayama, K-I.; Guillon, D. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4223.
81. Fichou, D. (ed). *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
82. (a) Kun, L.; Yungi, L. *Current Organic Chemistry*. **2010**, *18*, 2017. (b) Chujo, Y. (ed). *Conjugated Polymer Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, **2010**. (c) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208. (d) Hoeben, J. M. F.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.
83. (a) Groenendaal, L. B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481. (b) Turbiez, M.; Frère, P.; Leriche, P.; Mercier, N.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2005**, 1161. (c) Heywang, G.; Jonas, F. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 116. (d) Groenendaal, L. B.; Zotti, G.; Aubert, P.-H.; Waybright, S. M.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 855.
84. (a) Garnier, F.; Hajlaoui, R.; El Kassmi, A.; Horowitz, G.; Laigre, L.; Porzio, W.; Armanini, M.; Provasoli, F. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3334. (b) Kunugi, Y.; Takimiya, K.; Yamane, K.; Yamashita, K.; Aso, Y.; Otsubo, T. *Chem. Mater.* **2002**, *15*, 6. (c) Takimiya, K.; Kunugi, Y.; Konda, Y.; Niihara, N.; Otsubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5084. (d) Kong, H.; Chung, D. S.; Kang, I.-N.; Park, J.-H.; Park, M.-J.; Jung, I. H.; Park, C. E.; Shim, H.-K. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3490.
85. (a) Godula, K.; Sames, D. *Science*. **2008**, *312*, 67. (b) Hartwig, J. F. *Nature*. **2008**, *455*, 314. (c) Azambuja, F.; Correia, C. R. D. *Quim. Nova*. **2011**, *10*, 1779. (d) Yu, Q.; Shi, Z. (eds). *Topics in Current Chemistry: C-H Activation*. v. 292, Springer, London, **2010**. (e) Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174. (f) Stuart, D. R.; Fagnou, K. *Science*. **2007**, *316*, 1172. (g) Dyker, G. (ed). *Handbook of C-H Transformations*. Wiley-

VCH, Weinheim, **2005**. (h) Ackermann, L. *Modern Arylation Methods*. Wiley VCH, Weinheim, **2009**.

86. (a) Chen, D. Y. K.; Youn, S. O. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9452. (b) Ramkumar, N.; Nagarajan, R. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2802. (c) Jana, R.; Pathak, T. P.; Sigman, M. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1417. (d) Weibel, J.-M.; Blanc, A.; Pale, P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3149. (e) Shi, W.; Liu, C.; Lei, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2761. (f) Harayama, T.; Akamatsu, H.; Okamura, K.; Miyagoe, T.; Akiyama, T.; Abe, H.; Takeuchi, Y. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **2001**, 523. (g) Liegault, B.; Petrov, I.; Gorelsky, S. I.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1047. (h) Cameron, M.; Foster, B. S.; Lynch, J. E.; Shi, Y.-J.; Dolling, U. H. *Org. Proc. Res. Dev.* **2006**, *10*, 398. (i) Campbell, A. N.; Cole, K. P.; Martinelli, J. R.; May, S. A.; Mitchell, D.; Pollock, P. M.; Sullivan, K. A. *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 273. (j) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147. (k) Ackermann, L.; Vicente, R.; Kapdi, A. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792. (l) Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094. (m) Ackermann, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315. (n) Campeau, L.-C.; Stuart, D.R.; Fagnou, K. *Aldrichim. Acta.* **2007**, *40*, 35. (o) Seregina, I. V.; Gevorgyan, V. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1173. (p) Campeau, L.-C.; Fagnou, K. *Chem. Commun.* **2006**, 1253. (q) Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174.

87. Espinet, P.; Echavarren, E. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704.

88. Suzuki, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722.

89. Negishi, E.-i. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738.

90. (a) Bajracharya, G. B.; Daugulis, O. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4625. (b) Shirakawa, E.; Itoh, K. I.; Higashino, T.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15537.

91. Schipper, D. J.; Fagnou, K. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1594.

92. (a) Song, G.; Wang, F.; Li, X. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3651. (b) Ackermann, L.; Vicente, R. *Top. Curr. Chem.* **2010**, *292*, 211. (c) Bouffard, J.; Itami, K. *Top. Curr. Chem.* **2010**, *292*, 231. (d) Daugulis, O. *Top. Curr. Chem.* **2010**, *292*, 57. (e) Kulkarni, A. A.; Daugulis, O. *Synthesis.* **2009**, 4087. (f) Sun, C. L.; Li, B. J.; Shi, Z. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293.

93. (a) Negishi, E.; Meijere, A. (ed). *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*. Wiley- Interscience: New York, **2002**. (b) Suzuki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6723. (c) Han, F.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5270.

94. (a) Ess, D. H.; Goddard, W. A., III; Periana, R. A. *Organometallics*. **2010**, *29*, 6459. (b) Ess, D. H.; Nielsen, R. J.; Goddard III, W. A.; Periana, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11686.
95. (a) Winstein, S.; Traylor, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3747. (b) Fung, C. W.; Khorramdel-Vahed, M.; Ranson, R. J.; Roberts, R. M. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*. **1980**, 267. (c) Kleiman, J.; Dubeck, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544. (d) Cope, A. C.; Siekman, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272. (e) Cope, A. C.; Friedrich, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909. (f) Dupont, J.; Pfeffer, M. *Palladacycles*. Wiley-VCH, Weinheim, **2008**. (g) Bruce, M. I. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73. (h) Ryabov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403. (i) Vicente, J.; Saura-Llamas, I. *Comments Inorg. Chem.* **2007**, *28*, 39. (j) Ryabov, A. D.; Sakodinskaya, I. K.; Yatsimirsky, A. K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2629. (k) Davies, D. L.; Donald, S. M. A.; Macgregor, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13754. (l) Vigalok, A.; Uzan, O.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12539.
96. (a) Dubrovina, N. V.; Börner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5883. (b) Ackermann, L. *Synthesis*. **2006**, 1557. (c) Ackermann, L. *Synlett*. **2007**, 507.
97. (a) Liégault, B.; Lapointe, D.; Caron, L.; Vlassova, A.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1826. (b) Guchhait, S. K.; Kandekar, S.; Kashyap, M.; Taxak, N.; Bharatam, P. V. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8321. (c) Huestis M. P.; Fagnou, K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1357. (d) Reddy, V. P.; Qiu, R.; Iwasaki, T.; Kambe, N. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1290. (e) Ueda, K.; Yanagisawa, S.; Yamaguchi, J.; Itami, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8946. (f) Bensaid, S.; Roger, J.; Beydoun, K.; Roy, D.; Doucet, H. *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 3524. (g) Campeau, L.-C.; Rousseaux, S.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18020. (h) Campeau, L.-C.; Stuart, D. R.; Leclerc, J.-P.; Bertrand-Laperle, M.; Villemure, E.; Sun, H.-Y.; Lasserre, S.; Guimond, N.; Lecavallier, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3291. (i) Liu, B.; Li, J.; Song, F.; You, J. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10830. (j) Carrër, A.; Brinet, D.; Florent, J.-C.; Rousselle, P.; Bertounesque, E. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1316. (k) Chen, L.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; Doucet, H. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1111. (l) Fu, H. Y.; Chen, L.; Doucet, H. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4473. (m) Zhuravlev, F. A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2929. (n) Yokooji, A.; Satoh, T.; Miura, M.; Nomura, M. *Tetrahedron*. **2004**, *60*, 6757. (o) S. Tamba, Y. Okubo, S. Tanaka, D. Monguchi, A. Mori, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6998.

98. (a) Lapointe, D.; Fagnou, K. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1118. (b) Wencel-Delord, J.; Dröge, T.; Liu, F.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740. (c) Larionov, E.; Nakanishi, M.; Katayev, D.; Besnard, C.; Kündig, E. P. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1995. (d) Ackermann, L.; Vicente, R.; Althammer, A. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2299. (e) Rousseaux, S.; Gorelsky, S. I.; Chung, B. K. W.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10692.
99. (a) González, J. J.; García, N.; Gómez-Lor, B.; Echavarren, A. M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1286. (b) García-Cuadrado, D.; Braga, A. A. C.; Maseras, F.; Echavarren, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1066.
100. (a) Campeau, L.-C.; Parisien, M.; Leblanc, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9186. (b) Lafrance, M.; Blaquière, N.; Fagnou, K. *Chem. Commun.* **2004**, 2874. (c) Parisien, M.; Valette, D.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7578. (d) Campeau, L.-C.; Parisien, M.; Jean, A.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 581.
101. Simmons, E. M.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3066.
102. García-Cuadrado, D.; de Mendoza, P.; Braga, A. A. C.; Maseras, F.; Echavarren, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6880.
103. (a) Lafrance, M.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *Tetrahedron.* **2008**, *64*, 6015. (b) Leclerc, J.-P.; André, M.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1711. (c) Lafrance, M.; Blaquière, N.; Fagnou, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *5*, 811. (d) Parisien, M.; Valette, D.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7578.
104. (a) Ames, D. E.; Bull, D. *Tetrahedron.* **1982**, *38*, 383. (b) Nakamura, N.; Tajima, Y.; Sakai, K. *Heterocycles.* **1982**, *17*, 235. (c) Ames, D. E.; Opalko, A. *Tetrahedron.* **1984**, *40*, 1919. (d) Akita, Y.; Itagaki, Y.; Takizawa, S.; Ohta, A. *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 1477. (e) Grigg, R.; Sridharan, V.; Stevenson, P.; Sukirthalingam, S.; Worakun, T. *Tetrahedron.* **1990**, *46*, 4003. (f) Ohta, A.; Akita, Y.; Ohkuwa, T.; Chiba, M.; Fukunaga, R.; Miyafuji, A.; Nakata, T.; Tani, N.; Aoyagi, Y. *Heterocycles.* **1990**, *31*, 1951. (g) Kozikowski, A. P.; Ma, D. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3317. (h) Kuroda, T.; Suzuki, F. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6915. (i) Aoyagi, Y.; Inoue, A.; Koizumi, I.; Hashimoto, R.; Tokunaga, K.; Gohma, K.; Komatsu, J.; Sekine, K.; Miyafuji, A.; Kunoh, J.; Honma, R.; Akita, Y.; Ohta, A. *Heterocycles.* **1992**, *33*, 257. (j) Desarbre, E.; Me´rou, J.-Y. *Heterocycles.* **1995**, *41*, 1987. (k) Basnak, I.; Takatori, S.; Walker, R. T. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4869. (l) Gozzi, C.; Lavenot, L.; Ilg, K.; Penalva, V.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8867. (m) Lavenot

- L.; Gozzi, C.; Ilg, K.; Orlova, I.; Penalva, V.; Lemaire, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 49. (n) Pivsa-Art, S.; Satoh, T.; Kawamura, Y.; Miura, M.; Nomura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 467. (o) Akita, Y.; Itagaki, Y.; Takizawa, S.; Ohta, A. *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 1477.
105. (a) Lane, B. S.; Sames, D. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2897. (b) Toure, B. B.; Lane, B. S.; Sames, D. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1979. (c) Wang, X.; Lane, B. S.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4996. (d) Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848. (e) Deprez, N. R.; Kalyani, D.; Krause, A.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4972. (f) Grimster, N. P.; Gauntlet, C.; Godfrey, C. R. A.; Gaunt, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3125. (g) Phipps, R. J.; Grimster, N. P.; Gaunt, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8172. (h) Yang, S-D.; Sun, C-L.; Fang, S.; Li, B-J.; Li, Y-Z.; Shi, Z-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1473. (i) Lebrasseur, N.; Larrosa, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2926. (j) Daugulis, O.; Zaitsev, V. G.; Shabashov, D.; Pham, Q-N.; Lazarev, A. *Synlett.* **2006**, *20*, 3382.
106. (a) Lafrance, M.; Rowley, C. N.; Woo, T. K.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8754. (b) Lafrance, M.; Shore, D.; Fagnou, K. *Org. Lett.* **2006**, *22*, 5097.
107. (a) Davies, D. L.; Donald, S. M. A.; Macgregor, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13754. (b) Biswas, B.; Sugimoto, M.; Sakaki, S. *Organometallics.* **2000**, *19*, 3895.
108. Lafrance, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496.
109. (a) Malakar, C. C.; Schmidt, D.; Conrad, J.; Beifuss, U. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1378. (b) Malakar, C. C.; Schmidt, D.; Conrad, J.; Beifuss, U. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1972. (c) Aljaar, N.; Malakar, C. C.; Conrad, J.; Strobel, S.; Schleid, T.; Beifuss, U. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7793. (d) Sudheendran, K.; Malakar, C.; Conrad, J.; Beifuss, U. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10194. (e) Demory, E.; Farran, D.; Baptiste, B.; Chavant, P. Y.; Blandin, V. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7901. (f) Kim, D.; Hong, S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4466. (g) Liégault, B.; Lee, D.; Huestis, M. P.; Stuart, D. R.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5022. (h) Rousseaux, S.; Davi, M.; Sofack-Kreutzer, J.; Pierre, C.; Kefalidis, C. E.; Clot, E.; Fagnou, K.; Baudoin, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10706. (i) Fujinami, Y.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 67. (j) Roger, J.; Gottumukkala, A. L.; Doucet, H. *Chem. Cat. Chem.* **2010**, *2*, 20. (k) Campeau, L-C.; Bertrand-Laperle, M.; Leclerc, J-P.; Villemure, E.; Gorelsky, S.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3276. (l) Tan, Y.; Barrios-Landeros, F.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3683. (m) Tan, Y.; Hartwig, J. F. *J. Am.*

Chem. Soc. **2011**, *133*, 3308. (n) Zhang, L.; Fang, D-C. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2405. (o) Saget, T.; Perez, D.; Cramer, N. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1354. (p) Sun, H-Y.; Gorelsky, S.; Stuart, D. R.; Campeau, L-C.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8180. (q) Lapointe, D.; Markiewicz, T.; Whipp, C. J.; Toderian, A.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 749. (r) Gorelsky, S.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 658.

110. (a) Merlo, A. A.; Braun, J. E.; Vasconcelos, U.; Ely, F. Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 657. (b) Vasconcelos, U.; Dalmolin, E.; Merlo, A. A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1027. (c) Vasconcelos, U. B.; Merlo, A. A. *Synthesis.* **2006**, *7*, 1141. (d) Vasconcelos, U. B.; Vilela, G. D.; Schrader, A.; Borges, A. C. A.; Merlo, A. A. *Tetrahedron.* **2008**, *64*, 4619. (e) Tavares, A.; Livotto, P. R.; Gonçalves, P. F. B.; Merlo, A. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1742. (f) Tavares, A.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *6*, 889.

111. (a) Cooksy, A. L.; Xu, D. *J. Mol. Struct.* **2007**, *815*, 119. (b) Cook, K. S.; Piers, W.E.; McDonald, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5411. (c) Merlet, S.; Birau, M.; Wang, Z.Y. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2157. (d) Dyer, D.J.; Lee, V.Y.; Twieg, R.J. *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 271. (e) Seto, K.; Shimojitosho, H.; Imazaki, H.; Matsubara, H.; Takahashi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1020. (f) Hird, M.; Toyne, K. J.; Gray, G. W. *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 741. (h) Cross, G. J.; Seed, A. J.; Toyne, K. J. Goodby, J. W.; Hird, M.; Artal, M. C. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1555. (i) Yatabe, T.; Suzuki, Y. Kawanishi, Y. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4468. (j) Skelton, G. W.; Dong, D.; Tuffin, R. P.; Kelly, S. M. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 450. (k) Spells, D. J.; Lindsey, C.; Dalton, L. R. *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1529. (l) Wang, K.; Jákli, A.; Li, H.; Yang, Y.; Wen, J. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1705. (m) Tang, G.; Wang, Y.; Wen, J. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1623. (n) Wang, K.; Yang, Y.; Wen, J. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1649. (o) Okano, K.; Shishido, A.; Ikeda, T.; Shiono, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *441*, 275. (p) Chen, B.; Sun, G.; Xu, S. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 421. (q) Sekine, C.; Iwakura, K.; Konya, N.; Minai, M.; Fujisawa, K. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1375. (r) Chen, B.; Sun, G.; Xu, S. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 767. (s) Sekine, C.; Konya, N.; Minai, M.; Fujisawa, K. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1495. (t) Eggers, L.; Bu, V. *Tetrahedron Asym.* **1999**, *10*, 4485. (u) Nguyen, H. T.; Twieg, R. J.; Nabor, M. F.; Isaert, N.; Destrade, C. *Ferroelectrics.* **1991**, *121*, 187. (v) Achard, M. F.; Hardouin, F.; Cha, S. W.; Jin, J. *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 755. (x) Iannacchione, G. S.; Garland, C. W. *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 69. (y) Ribeiro, A. C.; Nguyen, H. T.; Galeme, Y.; Guillon, D. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 27. (z) Hsu, S-F.; Lin, W-C.; Lai, Y-H.; Lin, S-Y. *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 939.

112. (a) Ely, F.; Bortoluzzi, A. J.; Gallardo, H.; Merlo, A. A. *Braz. J. Phys.* **2002**, *32*, 548. (b) Urban, S.; Czub, J.; Dabrowski, R.; Kresse, H. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 119. (c) Liao, Y-M.; Janarthanan, N.; Hsu, C-S.; Gauza, S. Wu, S-T. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 1199. (d) Li, H.; Wen, J. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 1127. (e) Gauza, S.; Parish, A.; Wu, S-T.; Spadlo, A.; Dabrowski, R. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 483. (f) Young, D.D.; Scharrer, E.; Yoa, M.V. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *408*, 21. (g) Li, B.; He, W.; Wang, L.; Xiao, X.; Yang, H. *Soft Matter.* **2013**, *9*, 1172.
113. Savall, B. M.; Fontimayor, J. R.; Edwards, J. P. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2490.
114. (a) Carin, C. C.; Seechurn, J.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J. Snieckus, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *21*, 5062. (b) Glaser, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422. (c) Han, F-S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5270. (d) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *21*, 2337. (e) Beletskaya, I. P.; Ananikov, V. P. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1596. (f) Jana, R.; Pathak, T. P.; Sigman, M. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1417. (g) Suzuki, A.; Miyaura, N. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457. (h) Roglans, A.; Pla-Quintana, A.; Mañas, M. M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4622. (i) Cahiez, G.; Moyeux, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1435. (j) Sore, H. F.; Galloway, W. R. J. D.; Spring, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1845. (k) Mehta, V. P.; Eycken, E. V. V. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4925. (l) Phapale, V. B.; Cárdenas, D. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1598. (m) Xue, L.; Lin, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1692. (n) Sarlah, D.; Bulger, P. G.; Nicolaou, K. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442. (o) Nishihara, Y. (ed) *Applied Cross-Coupling Reactions*. Springer-Verlag, Berlin, **2013**.
115. (a) Brandsma, L. *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: Methods and Techniques*. Ed. Elsevier: Oxford, **2004**; p 293. (b) Sonogashira, K. *In Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*. Diederich, F., de Meijera, A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**; vol. 1, p 319. (c) Tykwinski, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1566. (d) Negishi, E.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979. (e) Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46. (f) Rossi, R.; Carpita, A.; Bellina, F. *Org. Prep. Proced. Int.* **1995**, *27*, 127. (g) Sonogashira, K. *In Comprehensive Organic Synthesis*. Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon: Oxford, **1991**; vol. 3, p 521. (h) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922. (i) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084.
116. (a) Takahashi, S.; Kuroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Synthesis.* **1980**, 627. (b) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467. (c) He, C.; Ke, J.; Xu, H.; Lei, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1.

117. (a) Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176. (b) Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534. (c) Ahlquist, M.; Norrby, P-O. *Organometallics.* **2007**, *26*, 550. (d) Roland, S.; Mangeney, P.; Jutand, A. *Synlett.* **2006**, 3084. (e) Littke, A. F.; Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 10. (f) Green, J. C.; Herbert, B. J.; Lonsdale, R. J. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6054. (g) Oestreich, M. (ed). *The Mizoroki-Heck Reaction*. John Wiley & Sons, Chichester, **2009**. (h) Nolan, S. P. (ed). *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

118. (a) Boden, E. P; Keck, G. E. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2394. (b) Moore, J. S.; Stupp, S. I. *Macromolecules.* **1990**, *23*, 65. (c) Luman, N. R.; Kim, T.; Grinstaff, M. W. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 7–8, 1375. (d) Hassner, A.; Alexanian, V. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *46*, 4475. (e) Steglich, W.; Neises, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *7*, 522. (f) Spivey, A. C.; Arseniyadis, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5436.

119. (a) Kice, J. L. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 58. (b) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry B*. 5 ed, Springer, **2007**. (c) Toru, T.; Bolm, C. *Organosulfur Chemistry in Asymmetric Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, **2008**. (d) Page, P. *Organosulfur Chemistry, Synthetic and Stereochemical Aspects*. Academic Press, San Diego, **1998**. (e) Whitham, G. H. *Organosulfur Chemistry*. Oxford Press, Oxford, **1995**.

120. (a) Piette, J. L.; Renson, M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1970**, *79*, 383. (b) Viana, L. H.; Dabdoub, M. J. *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 1619. (c) Beelitz, K.; Praefcke, K.; Gronowitz, S. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 167. (d) Bergmann, J.; Engman, L. *Synthesis.* **1980**, 569. (e) Ranu, B. C.; Mandal, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5793. (f) Ranu, B. C.; Mandal, T.; Samanta, S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1439. (g) Marin, G.; Braga, A. L.; Rosa, A. S.; Galetto, F. Z.; Burrow, R. A.; Gallardo, H.; Paixão, M. W. *Tetrahedron.* **2009**, *65*, 4614. (h) Movassagh, B.; Mirshojaei, F. *Monatshefte fur Chemie.* **2003**, *134*, 831. (i) Renson, M.; Draguet, C. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1962**, *71*, 260. (j) Silveira, C. C.; Larghi, E. L.; Braga, A. L. *Organometallics.* **1999**, *18*, 5183. (k) Zhang, Y.; Yu, Y.; Lin, R. *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 189. (l) Wang, L. *Synth. Commun.* **1999**, *18*, 3107. (m) Zhang, Y. M.; Liu, Y. K. *Synth. Commun.* **1999**, *22*, 4043. (n) Braga, A. L.; Schneider, P. H.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7195. (o) Munbunjong, W.; Lee, E. H.; Ngermaneerat, P.; Kim, S. J.; Sing, G.; Chavarisi, W.; Jang, D. O. *Tetrahedron.* **2009**, *65*, 2467. (p) Singh, D.; Narayanaperumal, S.; Gul, K.; Godoi, M.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *Green Chem.* **2010**, *12*, 957. (q) Beletskaya, I. P.; Sigeev, A. S.; Peregudov, A. S.; Petrovskii, P. V. *Russ. J.*

Org. Chem. **2001**, *12*, 1703. (p) Ren, K.; Wang, M.; Liu, P.; Wang, L. *Synthesis*. **2010**, *7*, 1078. (q) Lin, S-M.; Zhang, J-L.; Chen, J-I.; Gao, W-X.; Ding, J-C.; Sua, W-K.; Wu, H-Y. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *9*, 1616. (r) Dan, W.; Deng, H.; Chen, J.; Liu, M.; Ding, J.; Wu, H. *Tetrahedron*. **2010**, *66*, 7384.

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

122. (a) Sviridov, A. F.; Ermolenko, M. S.; Yashunsky, D. V.; Kochetkoc, N. K. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4355. (b) Kozikowski, A. P.; Ames, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 860.

123. (a) Grieco, P. A.; Yokoyama, Y.; Williams, E. J. *Org. Chem.* **1978**, *43*, 1283. (b) Batty, D.; Crich, D. *Synthesis*. **1990**, *4*, 273. (c) Singh, U.; Ghosh, S. K.; Chadha, M. S.; Mamdapur, V. R. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 255. (d) Haynes, R. K.; Indorato, C. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1183. (e) Endo, T.; Ikenaga, S.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 2632. (f) Masamune, S.; Hayase, Y.; Schilling, W.; Chan, W. K.; Bates, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5756. (g) Grieco, P. A.; Clark, D. S.; Withers, G. P. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2945. (h) Grieco, P. A.; Jaw, J. Y.; Claremon, D. A.; Nicolau, K. C. *J. Org. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* **1976**, *46*, 1215. (i) Gais, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 244. (j) Masamune, S.; Hayase, Y.; Schilling, W.; Chan, W. K.; Bates, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6756. (k) Smith, M. B. *Organic Synthesis*. Ed. McGraw-Hill: Singapore, **1994**.

124. Braga, A. L.; Martins, T. L. C.; Silveira, C. C.; Rodrigues, O. E. D. *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 3297.

125. Hevesi, L.; Wautier, H.; Desauvage, S. *J. Am. Chem. Soc., Chemm. Commun.* **1981**, 738.

126. Fujiwara, S-I.; Asai, A.; Shin-ike, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1724-1726.

127. (a) Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Khalili, D.; Motevalli, S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4882. (b) Pittelkow, M.; Kamounah, F. S.; Boas, U.; Pedersen, B.; Christensen, J. B. *Synthesis*. **2004**, 2485. (c) Blaszczyk, A.; Elbing, M.; Mayor, M. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2722. (d) Das, R.; Chakraborty, D. *Synthesis*. **2011**, 1621. (e) Khan, A. T.; Choudry, L. H.; Ghosh, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *13*, 2782. (f) Ishihara, K.; Nakayama, M.; Ohara, S.; Yamamoto, H. *Tetrahedron*. **2002**, *58*, 8179. (g) Chandra, K. L.; Saravan, P.; Singh, R. K.; Singh, V. K. *Tetrahedron*. **2002**, *58*, 1369. (h) Lin, S-M.; Zhang, J-L.; Chen, J-X.; Gao, W. X.; Ding, J-C. Su, W-K.; Wu, H. Y. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *9*, 1616. (i) Corey, E. J.;

- Nicolaou, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5614. (j) Mukaiyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 707.
128. Singh, A. K.; Roy, M. *J. Photochem. Photobiol. A.* **1992**, *69*, 49.
129. Reich, H. J.; Renga, J. H.; Reich, I. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434.
130. (a) Rheinboldt, H. *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*. **1955**, *9*, 949. (b) Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2697.
131. (a) Kingsbury, C. A.; Ebert, G. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1981**, *9*, 315. (b) Piette, J. L.; Deberg, D.; Baiwir, M.; Llabres, G. *Spectrochim. Acta.* **1980**, *36A*, 769. (c) Llabres, G.; Baiwir, M. *Spectrochim. Acta.* **1982**, *38A*, 595. (d) Baiwir, M. Llabres, G. *Spectrochim. Acta.* **1983**, *39A*, 693. (e) Baiwir, M.; Llabres, G.; Pardon, M-C.; Piette, J-L. *Spectrochim. Acta.* **1986**, *42A*, 57.
132. Deakyne, C. A.; Ludden, A. K.; Roux, M. V.; Notario, R.; Demchenko, A. V.; Chickos, J. S.; Liebman, J. F. *J. Phys. Chem. B.* **2010**, *114*, 16253.
133. (a) Zibarev, A. V.; Furin, G. G.; Fedotov, M. A. *J. Fluor. Chem.* **1985**, *1-2*, 207. (b) Glaser, R.; Chen, N.; Wu, H.; Knotts, N.; Kaupp, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4412. (c) Lantto, P.; Vaara, J.; Kantola, A. M.; Telkki, V-V.; Schimmelpfennig, B.; Ruud, K.; Jokisaari, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *11*, 2762.
134. Abramczyk, H.; Kołodziejki, M.; Waliszewska, G. *Chem. Phys.* **1998**, *228*, 313.
135. (a) Coates, J. in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Meyers, R. A., Ed.; John Wiley & Sons, New York, **2000**; p 10815. (b) Kalsi, P. S. *Spectroscopy of Organic Compounds*. 6 ed, New Age International, New Delhi, **2005**. (c) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7 ed., John Wiley & Sons, New Jersey, **2005**.
136. Piette, J. L.; Renson, M. *Spectrochim. Acta.* **1973**, *28A*, 285.
137. Fleming, I. *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, **2010**.
138. (a) Gronowitz, S.; (ed). *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Thiophene and Its Derivatives*. John Wiley and Sons, Lund, **1985**. (b) Kwart, H.; King, K. G. *d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur*. Springer, Berlin, **1977**. (c) Wolfe, S.; LaJohn, L. A.; Bernardi, F.; Mangini, A.; Tonachini, G. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3789.

139. (a) Gray, G. W.; Goodby, J. W. *Smectic Liquid Crystals: Textures and Structures*. Leonard Hill: Glasgow and London, **1984**. (b) Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*. Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
140. (a) Petrov, V. F. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *442*, 63. (b) Dewar, M. J. S.; Riddle, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6658. (c) Senthil, S.; Kamalraj, V. R.; Wu, S. L. *J. Mol. Struct.* **2008**, *886*, 175.
141. (a) Goodby, J.; Demus, D.; Gray, G. W.; Spiess, W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*. vol. 2A, Wiley-VCH, New York, **1998**.
142. Castellano, J. A.; Goldmacher, J. E.; Barton, L. A.; Kane, J. S. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3501.
143. Rampon, D. S.; Santos, F. S.; Descalzo, R. R.; Toldo, J. M.; Gonçalves, P. F. B.; Schneider, P. H.; Rodembusch, F. S. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, (Aprovado em agosto de 2013).
144. (a) Demus, D.; Goodby, J. (ed). *Physical Properties of Liquid Crystals*. Wiley-VCH, Weinheim, **1999**. (b) Marguta, R. G.; del Río, E. M.; Miguel, E. *J. Phys. Condens. Matter.* **2006**, *18*, 10335.
145. Goodby, J. W. in *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, v. 4; Johnson, J., Griffin A. C., Eds.; Plenum, New York, **1984**, 175-201.
146. Gong, Z. -L.; Zheng, L. -W.; Zhao, B. -X. *J. Lumin.* **2012**, *132*, 318.
147. Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects In Organic Chemistry*. 3rd ed. Wiley-VCH, Marburg, **2004**, 352.
148. (a) Bushby, R. J.; Kelly, S. M.; O'Neil, M. (eds). *Liquid Crystalline Semiconductors*. v. 169, Springer, Dordrecht, **2013**. (b) Li, Q. *Self-Organized Organic Semiconductors: From Materials to Device Applications*. John Wiley & Sons, New Jersey, **2010**. (c) Li, Q. (ed). *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics and Applications*. John Wiley & Sons, New Jersey, **2012**.
149. Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899.
150. (a) Zachariasse, K. A.; Grobys, M.; von der Haar, T.; Hebecker, A.; Il'ichev, Y. V.; Jiang, Y. B.; Morawski, O.; Kühnle, W. J. *Photochem. Photobiol. A Chem.* **1996**, *102*, 59. (b)

Santos, F. S.; Costa, T. M. H.; Stefani, V.; Gonçalves, P. F. B.; Descalzo, R. R.; Benvenuti, E. V.; Rodembusch, F. S. *J. Phys. Chem. A*. **2011**, *115*, 13390.

151. (a) Lakowicz, J. R. *In: Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer; 3 ed, **2006**, 207. (b) Bhasikuttan, A. C.; Palit, D. K.; Sapre, A. V.; Mittal, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 67. (c) Yang, J.; He, Q.; Lin, H.; Bai, F. *Anal. Sci.* **2001**, *17*, 203. (d) Singh, M. K.; Pal, H.; Bhasikuttan, A.; Sapre, A. V. *Photochem. Photobiol.* **1998**, *68*, 32.

152. Lippert, E.; Lüder, W.; Moll, F.; Nägele, W.; Boos, H.; Prigge, H.; Seibold-Blankenstein, I. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 695.

153. Santos, F. S.; Gonçalves, P. F. B.; Descalzo, R. R.; Benvenuti, E. V.; Rodembusch, F. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10994.

154. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*. **1988**, *37*, 785. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (c) Yanai, T.; Tew, D.; Handy, N. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.

155. Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.

156. McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.

157. (a) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117. (b) Miertuš, S.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239. (c) Mennucci, B.; Cancès, E.; Tomasi, J. *J. Phys. Chem. B*. **1997**, *101*, 10506.

158. (a) Radatz, C. S.; Alves, D. S.; Schneider, P. H. *Tetrahedron*. **2013**, *69*, 1316. (b) Jesse, C. R.; Del Fabbro, L.; Filho, C.; Souza, L.; Savegnago, L.; Alves, D.; Schneider, P. H.; Salles, H. D. *Brain Research*. **2012**, *1475*, 31. (c) Schwab, R. S.; Schneider, P. H. *Tetrahedron*. **2012**, *68*, 10449. (d) Pavin, N. F.; Donato, F.; Cibir, F. W.; Jesse, C. R.; Schneider, P. H.; Salles, H. D.; Soares, L. A.; Alves, D.; Savegnago, L. *Eur. J. Pharm.* **2011**, *668*, 169. (e) Rampon, D. S.; Giovenardi, R.; Silva, T. L.; Rambo, R. S.; Merlo, A. A.; Schneider, P. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7066.

159. (a) Hay, A. S.; *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320. (b) Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632. (c) Yus, M.; Alonso, F. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1441. (d) Wendlandt, A. E.; Suess, A. M.; Stahl, S. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11062. (e) Balaraman, K.; Kesavan, V. *Synthesis*. **2010**, 3461. (f) Kurita, T.; Abe, M.; Maegawa, T.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. *Synlett*. **2007**, 2521. (g) Yan, J.; Lin, F.; Yang, Z. *Synthesis*. **2007**, 1301. (h) Jia, X.; Yin, K.; Li, C.; Lia, J.; Biana, H. *Green Chem.* **2011**, *13*,

2175. (i) Yin, K.; Li, C.; Lia, J.; Jia, X. *Green Chem.* **2011**, *13*, 591. (ii) Chen, S-N.; Wu, W. Y.; Tsai, F. Y. *Green Chem.* **2009**, *11*, 269. (j) Li, J. H.; Liang, Y.; Xie, Y-X. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4393. (k) Vilhelmsen, M. H.; Jensen, J.; Tortzen, C. G.; Nielsen, M. B. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *4*, 701. (l) Adimurthy, S.; Malakar, C. C.; Beifuss, U. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5648.

160. (a) Alves, D.; Luchese, C.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6726. (b) Stein, A. L.; Bilheri, F. N.; Rosário, A. R.; Zeni, G. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2972. (c) Grimaldi, T. B.; Godoi, B.; Roehrs, J. A.; Sperança, A.; Zeni, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2646. (d) Roehrs, J. A.; Pistoia, R. P.; Back, D. F.; Zeni, G. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 1791. (e) Gai, B. M.; Stein, A. L.; Roehrs, J. A.; Bilheri, F. N.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 798. (f) Barancelli, D. A.; Acker, C. I.; Menezes, P. H.; Zeni, G. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1529. (g) Godoi, B.; Schumacher, R. F.; Zeni, G. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2937.

161. (a) Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B. *Tetrahedron.* **1995**, *36*, 9839. (b) Dabdoub, M. J.; Baroni, A. C. M.; Lenardão, E. J.; Gianeti, T. R.; Hurtado, G. R. *Tetrahedron.* **2001**, *57*, 4271. (c) Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Pereira, M. A.; Baroni, A. C. M.; Marques, F. A.; Oliveira, P. R.; Guerrero Jr, P. G. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5141. (d) Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1595. (e) Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1277. (f) Zeni, G.; Lüdtke, D.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032. (g) Stefani, H. A.; Petragani, N. *Tellurium in Organic Synthesis*. vol. 2. Elsevier, Amsterdam, **2010**.

162. (a) Gilmore, K.; Alabugin, I. V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6513. (b) Vasilevsky, S. F.; Mikhailovskaya, T. F.; Mamatyuk, V. I.; Salnikov, G. E.; Bogdanchikov, G. A.; Manoharan, M.; Alabugin, I. V. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8106. (c) Alabugin, I. V.; Gold, B. *J. Org. Chem.* (Just Accepted Manuscript). (d) Alabugin, I. V.; Gilmore, K.; Manoharan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12608.

163. (a) Deslongchamps, P. *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford, **1983**. (b) Smith, M. B. *Organic Synthesis*. 3 ed. Elsevier, United States, **2011**. (c) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*. Oxford Press, New York, **2012**. (d) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry A*. 5 ed. Springer, New York, **2007**.

164. (a) Trofimov, B. A.; Amasova, S. V.; Gusarova, N. K.; Musorin, G. K. *Tetrahedron*. **1982**, *38*, 713.
165. (a) Bottesele, G. V.; Godoi, M.; Galetto, F.; Bettanin, L.; Singh, D.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2012**, *365*, 186. (b) Jiang, Y.; Qin, Y.; Xie, S.; Zhang, X.; Dong, J.; Ma, D. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5250. (c) Reddy, V. P.; Kumar, A. V.; Swapna, K.; Rao, K. R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 951.
166. (a) Yuan, Y.; Thomé, I.; Kim, S. H.; Chen, D.; Beyer, A.; Bonnamour, J.; Zuidema, E.; Chang, S.; Bolm, C. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2892. (b) Larionova, E. Y.; Vitkovskayaa, N. M.; Kobychева, V. B.; Skitnevskaya, A. D.; Shmidt, E. Y.; Trofimov, B. A. *Doklady Chem.* **2011**, *2*, 167.
167. Rampon, D. S.; Wessjohann, L. A.; Schneider, P. H. *J. Org. Chem.* **2013**, (submetido).
168. (a) Bilbrey, J. A.; Kazez, A. H.; Locklin, J.; Allen, W. D. *J. Comp. Chem.* **2013**, *34*, 1189. (b) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
169. (a) Yanagisawa, S.; Sudo, T.; Noyori, R.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11748. (b) Hitce, J.; Retailleau, P.; Baudoin, O. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 792. (c) Engle, K. M.; Wang, D-H.; Yu, J-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14137. (d) Zhuravlev, F. A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2929.
170. René, O.; Fagnou, K. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2116.
171. Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.
172. Schipper, D. J.; el-Salfiti, M.; Whipp, C. J.; Fagnou, K. *Tetrahedron*. **2009**, *65*, 4977.
173. (a) Leclerc, J.-P.; Fagnou, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *46*, 7781. (b) Wang, J.-X.; McCubbin, J. A.; Jin, M.; Laufer, R. S.; Mao, Y.; Crew, A. P.; Mulvihill, M. J.; Snieckus, V. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2923.
174. Amatore, C.; Jutand, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314.
175. (a) Amatore, C.; Carre, E.; Jutand, A. *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 100. (b) Ozawa, F.; Hidaka, T.; Yamamoto, T.; Yamamoto, A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 253.
176. Gallego, G. M.; Sierra, M. A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4857.
177. Lane, B. S.; Brown, M. A. Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8050.

178. (a) Lebedev, M. V.; Nenajdenko, V. G.; Balenkova, E. S. *Synthesis*. **1998**, 89. (b) Cyranski, M. K.; Krygowski, T. M. *Topics in Heterocyclic Chemistry: Aromaticity in Heterocyclic Compounds*. Springer: Heidelberg, **2009**. (c) Umezawa, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1936**, *11*, 775. (d) Yur'ev, Yu. K.; Zaitseva, E. L.; Rozantsev, G. G. *Zhurnal Obshchei Khimii*. **1960**, *30*, 2207. (e) Nakayama, J.; Dong, H.; Sawada, K.; Ishii, A.; Kumakura, S. *Tetrahedron*. **1996**, *52*, 471. (f) Kim, K.; Jo, C.; Easwaramoorthi, S.; Sung, J.; Kim, D. H.; Churchill, D. G. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4881. (g) Arena, G.; Cali, R.; Maccarone, E.; Passerini, A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, *2*, 1941.
179. (a) Lafrance, M.; Gorelsky, S. I.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14570. (b) Zhao, D.; Wang, W.; Lian, S.; Yang, F.; Lan, J.; You, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1337.
180. (a) Armarego, W.L.F.; Chai, L. L. C. *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed.; Elsevier: Boston, 2003. (b) Huestis M. P.; Fagnou, K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1357.
181. Gaussian 09, Revision C.01. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
182. (a) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218. (b) Furche, F.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433. (c) Jacquemin, D.; Wathelet, V.; Perpète, E. A.; Adamo, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2420.
183. Peach, M. J.; Benfield, P.; Helgaker, T.; Tozer, D. J. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044118.
184. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*. **1988**, *37*, 785. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (c) Yanai, T.; Tew, D.; Handy, N. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
185. Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.

186. McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
187. Suzuki, M.; Sato, A.; Kurose, H.; Hanabusa, K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2741.
188. Tavares, A.; Arruda, B. C.; Boes, E. S.; Stefani, V.; Stassen, H. K.; Campo, L. F.; Bechtold, I. H.; Merlo, A. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, 23, 880.
189. (a) Gronowitz, S.; Johnson, I.; Hornfeldt, A. B. *Chem. Scr.* **1975**, 7, 111. (b) Ng, S-C.; Xu, L. *Adv. Mater.* **1998**, 18, 1525.
190. Matyushecheva, G. I; Tolmachev, A.I; Shulezhko, A.A; Shulezhko, L.M.; Yagupolskii, L.M. *Zhurnal Obshchei Khimii.* **1976**, 46, 162.
191. Prim, D.; Joseph, D.; Kirsch, G. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 1-4, 137.
192. Fringuelli, F.; Serena, B.; Taticchi, A. *J. Am. Chem. Soc. Perkin Trans 2.* **1980**, 7, 971.

7 ANEXOS

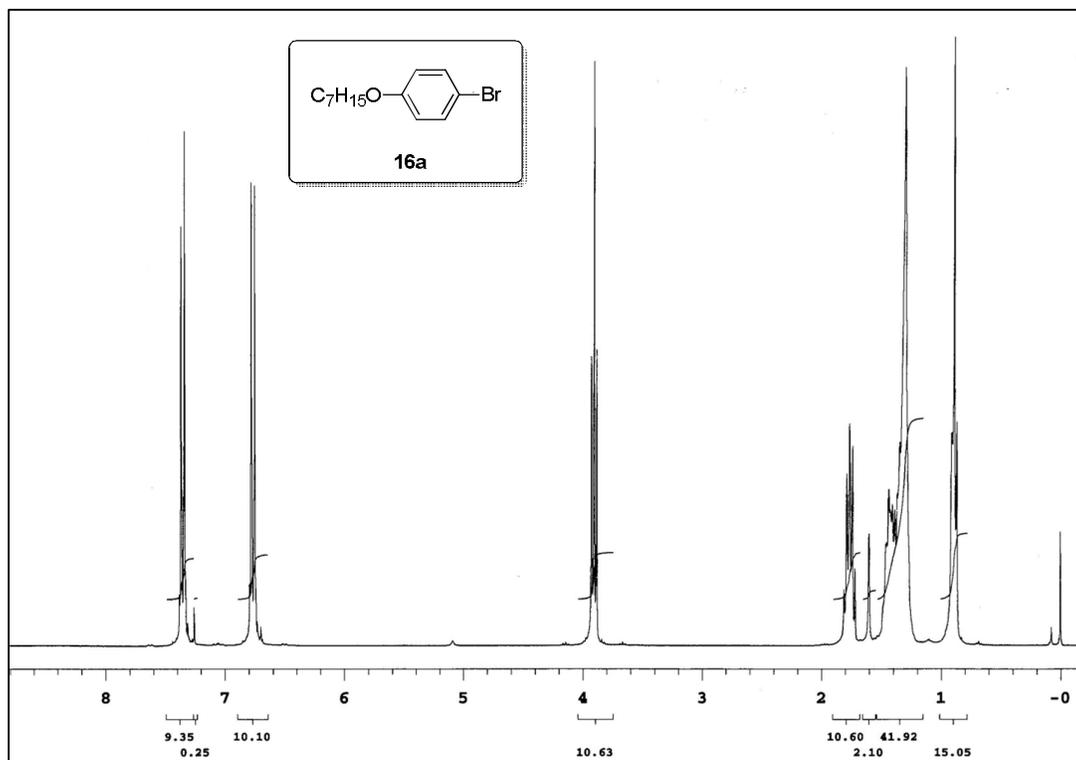


Figura 1: Espectro de RMN ^1H do composto **16a** (CDCl_3 , 300 MHz).

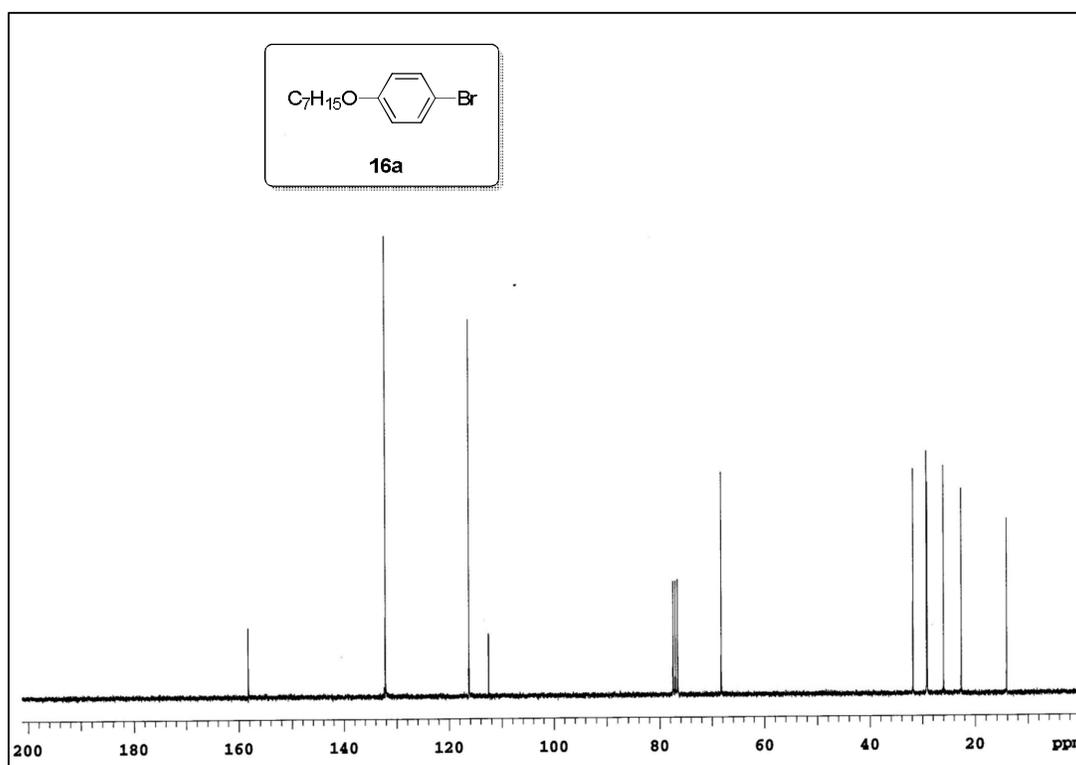


Figura 2: Espectro de RMN ^{13}C do composto **16a** (CDCl_3 , 75 MHz).

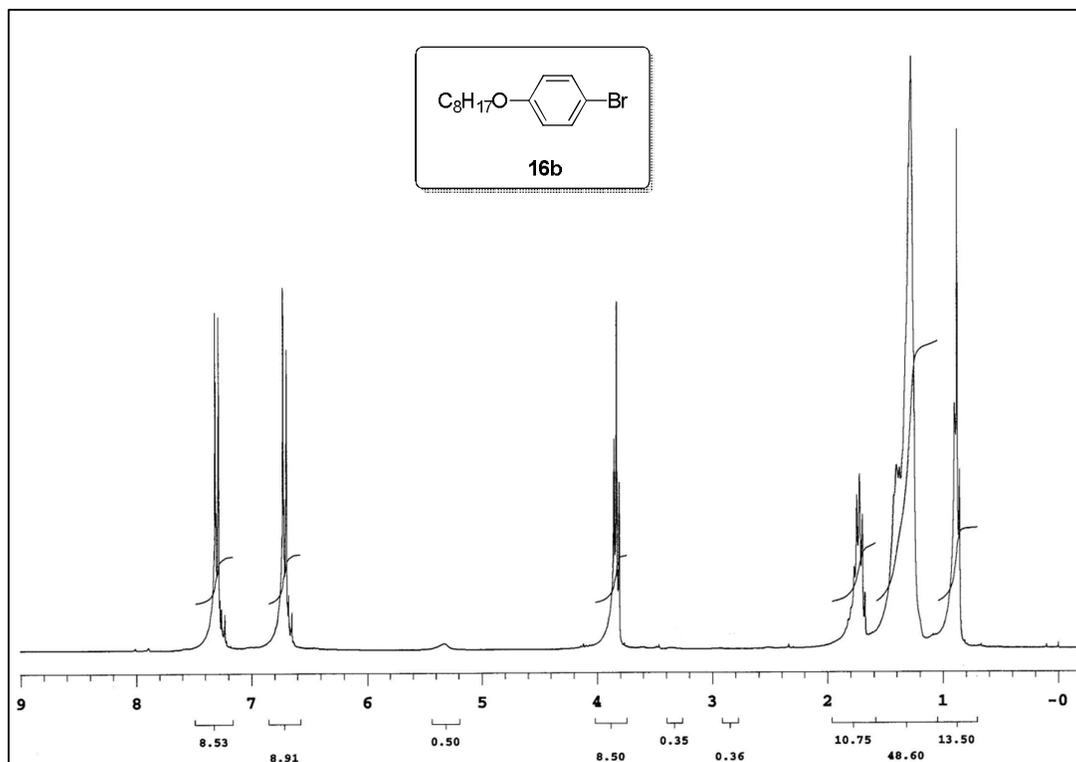


Figura 3: Espectro de RMN ^1H do composto **16b** (CDCl_3 , 300 MHz).

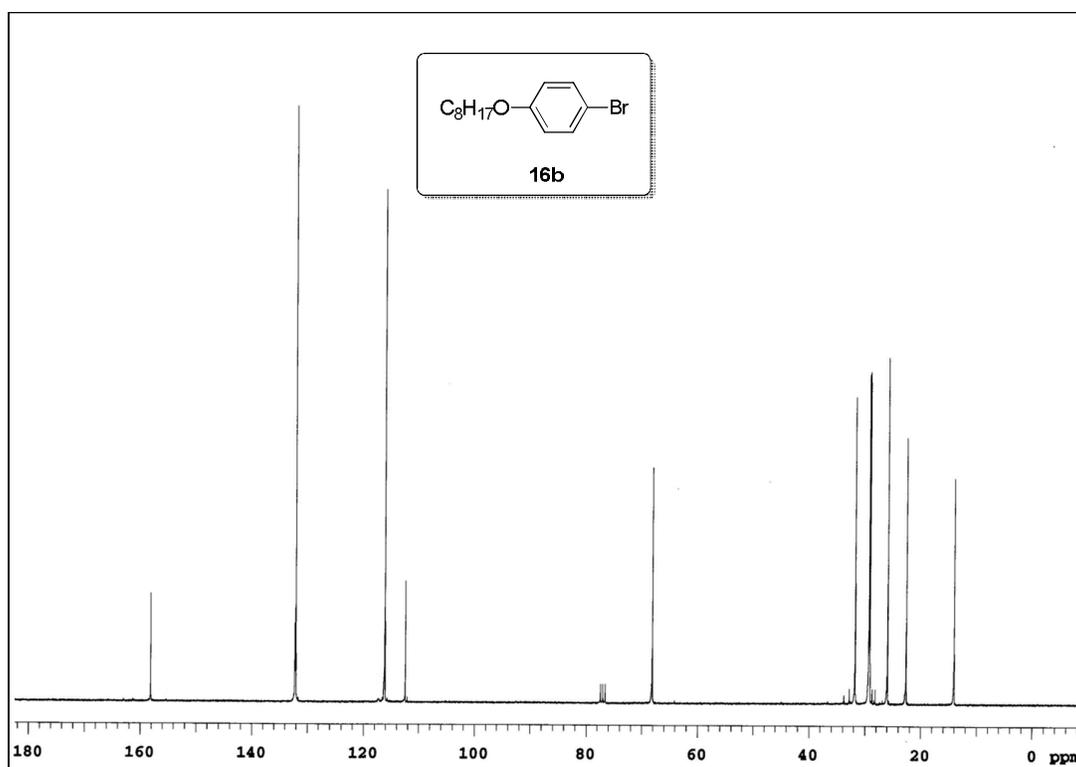


Figura 4: Espectro de RMN ^{13}C do composto **16b** (CDCl_3 , 75 MHz).

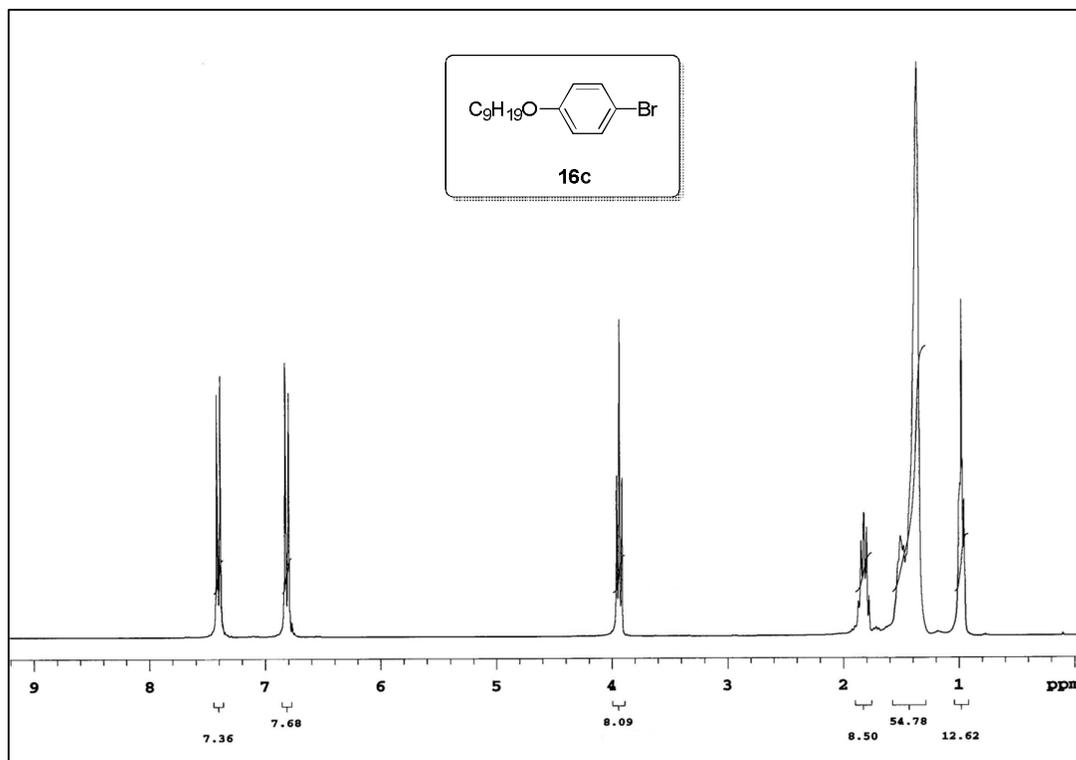


Figura 5: Espectro de RMN ^1H do composto **16c** (CDCl_3 , 300 MHz).

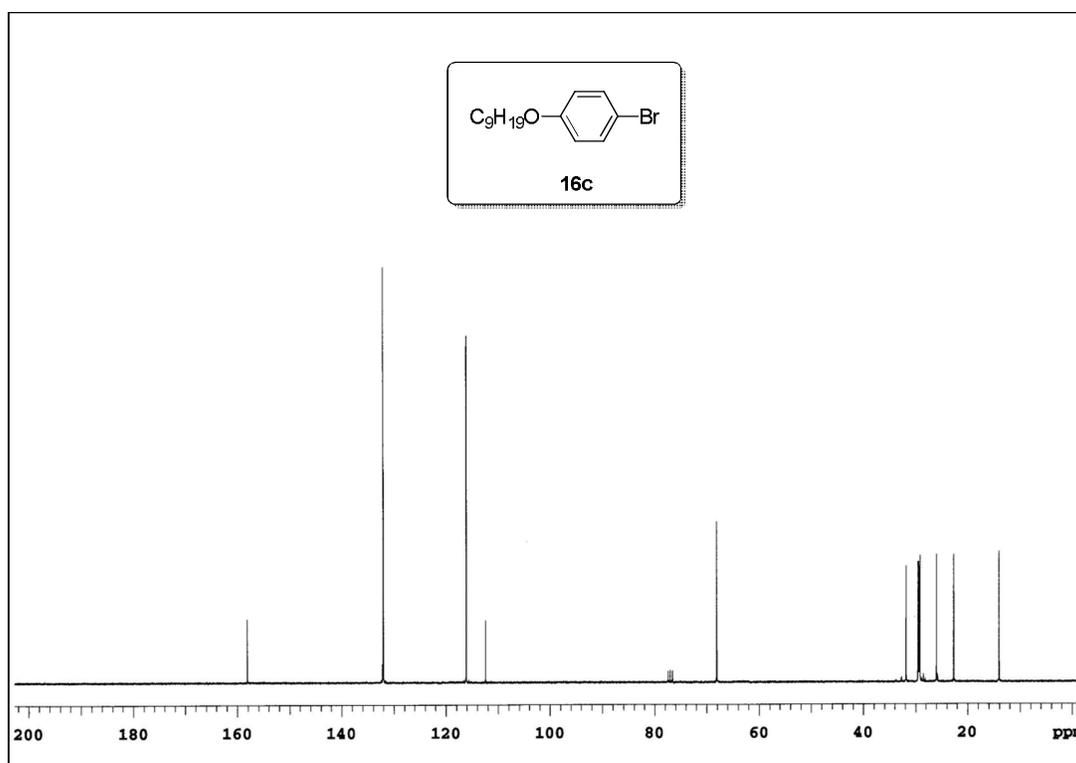


Figura 6: Espectro de RMN ^{13}C do composto **16c** (CDCl_3 , 75 MHz).

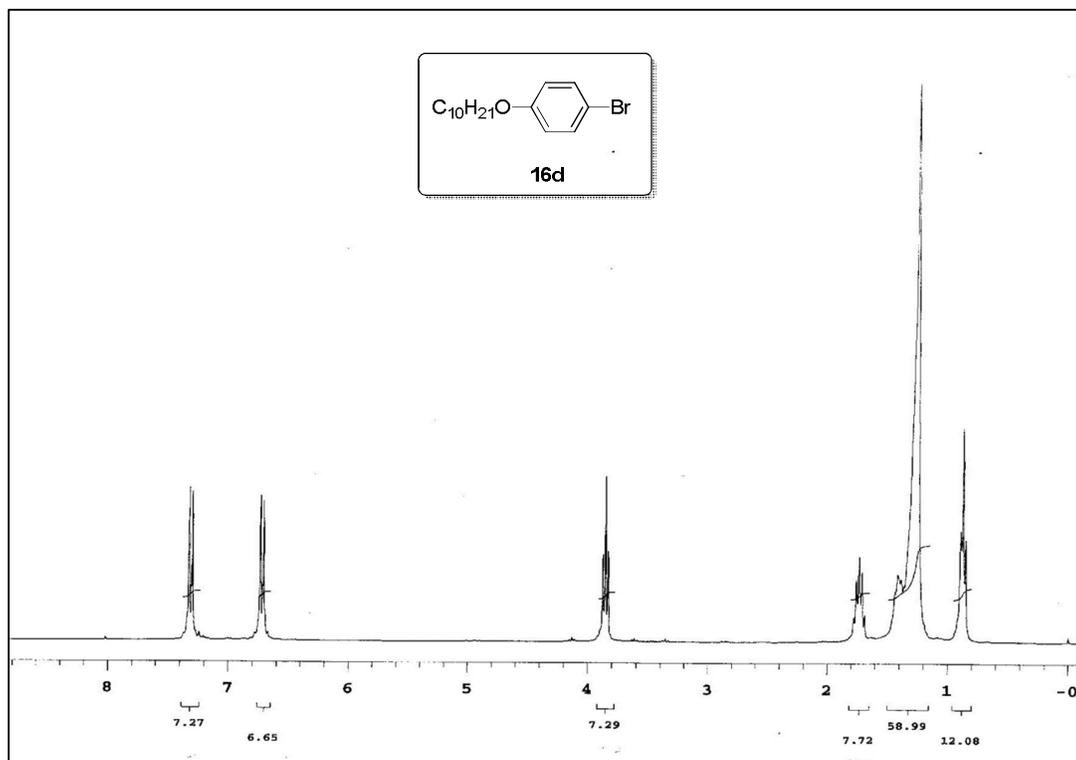


Figura 7: Espectro de RMN ^1H do composto **16d** (CDCl_3 , 300 MHz).

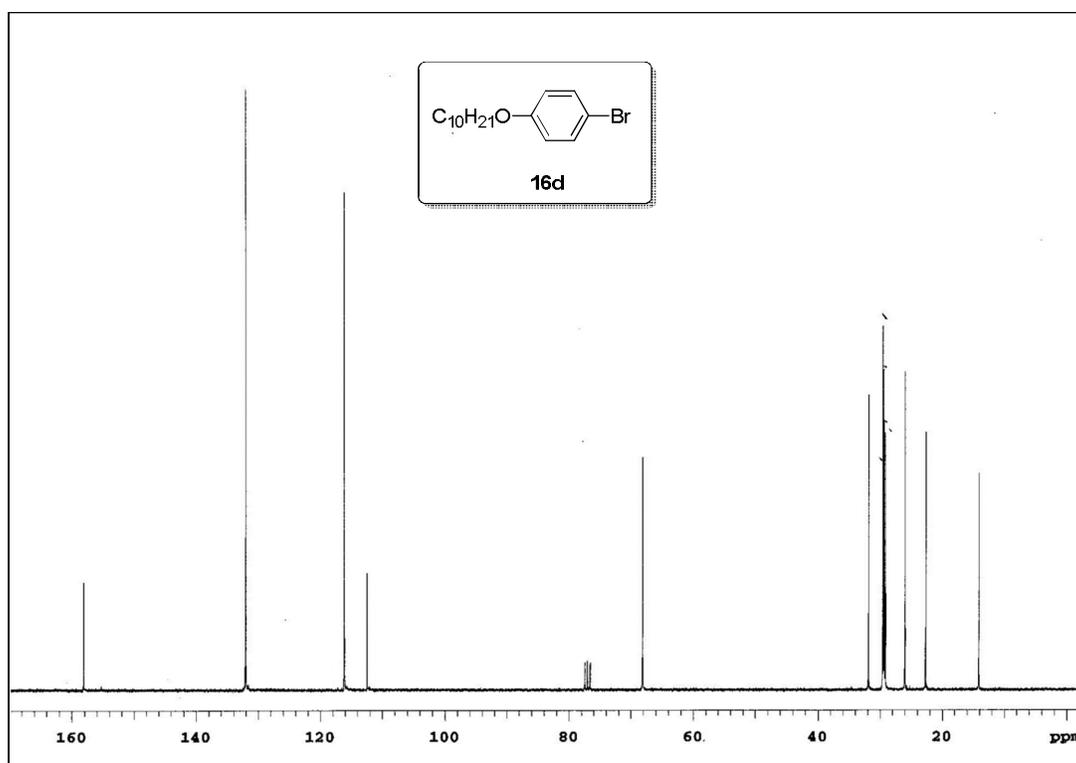


Figura 8: Espectro de RMN ^{13}C do composto **16d** (CDCl_3 , 75 MHz).

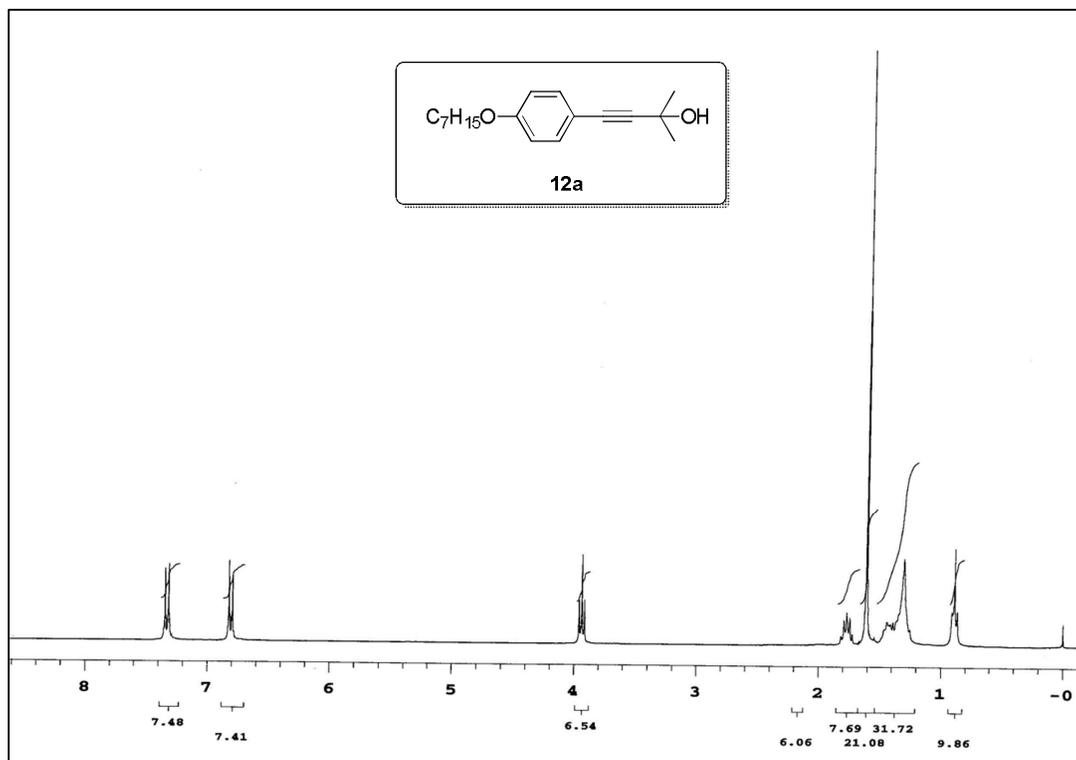


Figura 9: Espectro de RMN ^1H do composto **12a** (CDCl_3 , 300 MHz).

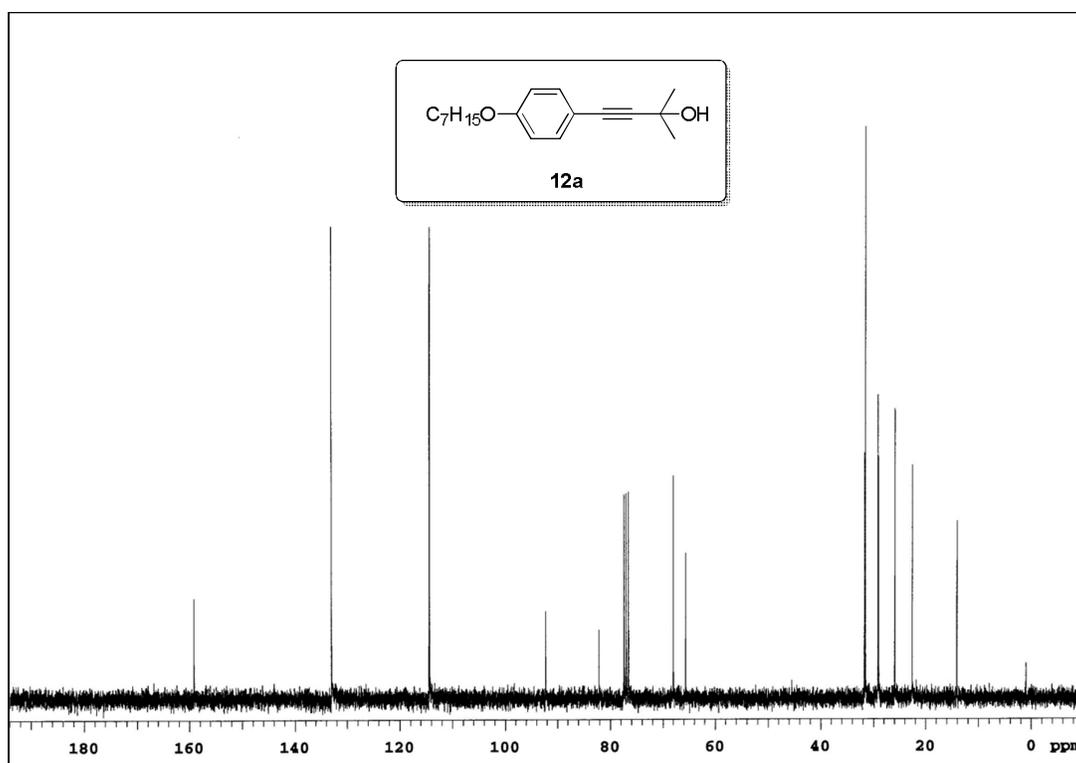


Figura 10: Espectro de RMN ^{13}C do composto **12a** (CDCl_3 , 75 MHz).

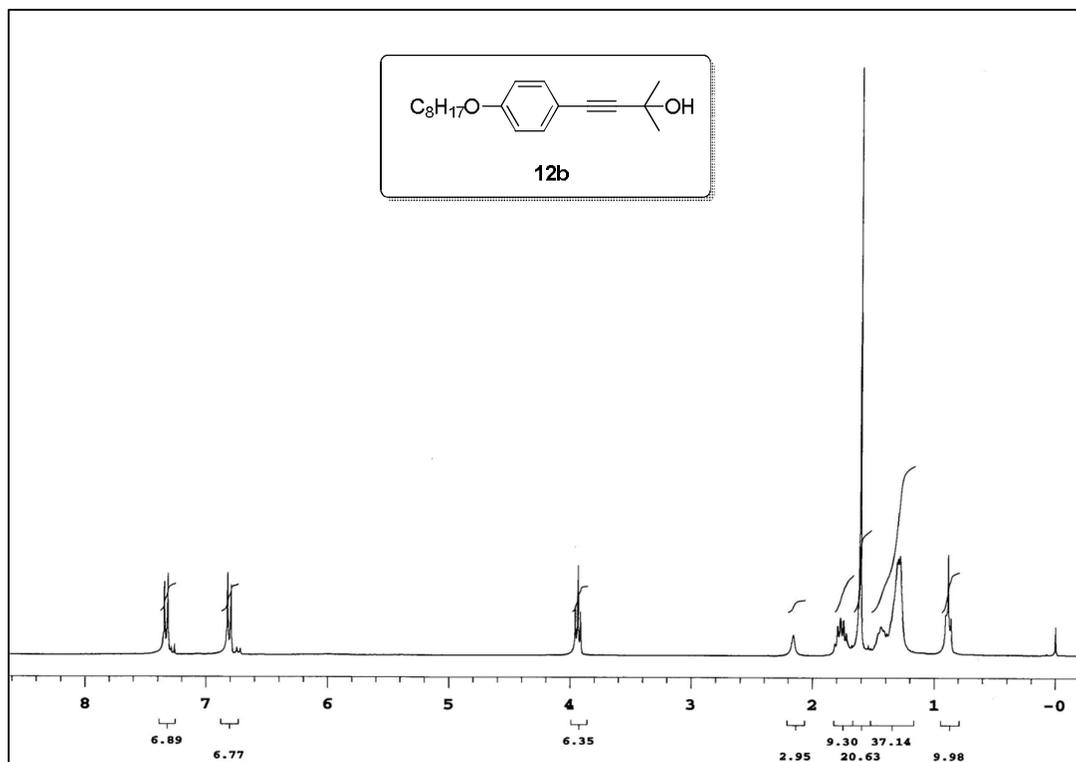


Figura 11: Espectro de RMN ^1H do composto **12b** (CDCl_3 , 300 MHz).

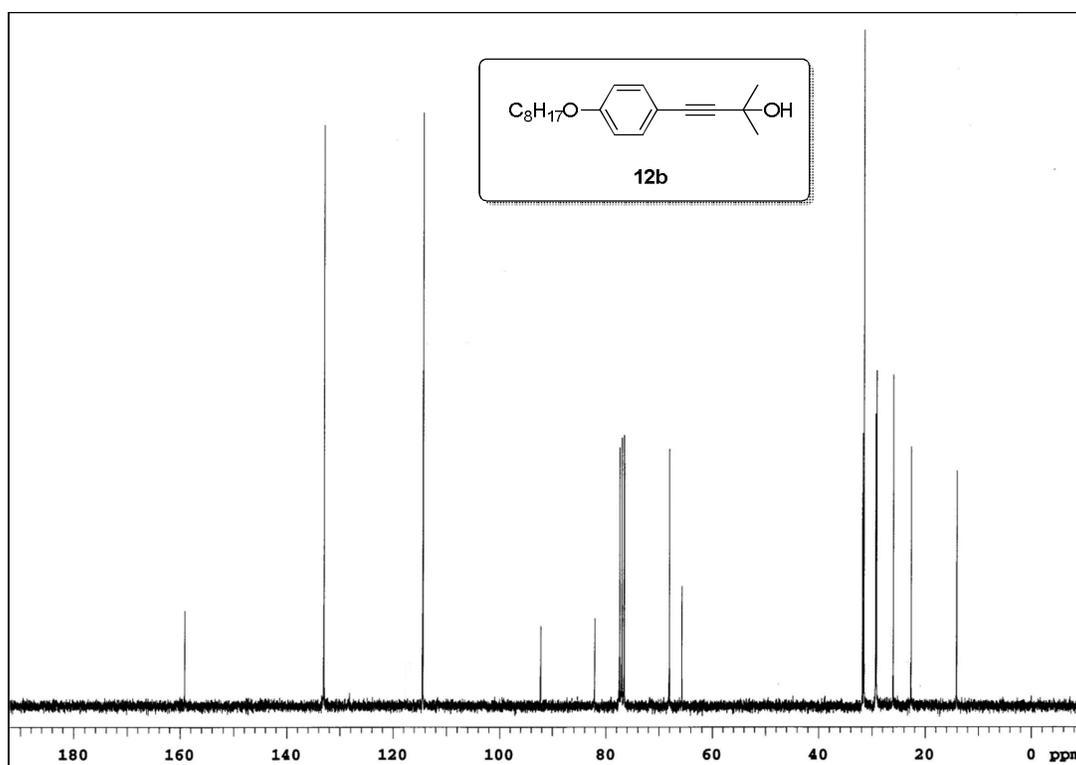


Figura 12: Espectro de RMN ^{13}C do composto **12b** (CDCl_3 , 75 MHz).

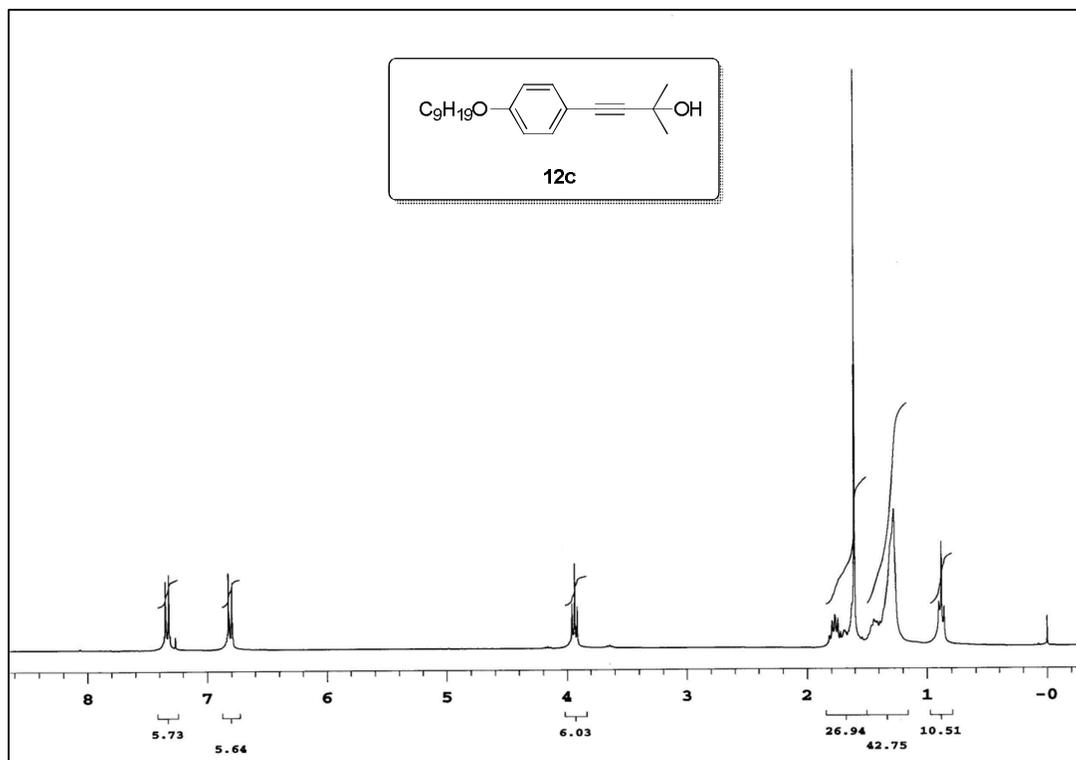


Figura 13: Espectro de RMN ^1H do composto **12c** (CDCl_3 , 300 MHz).

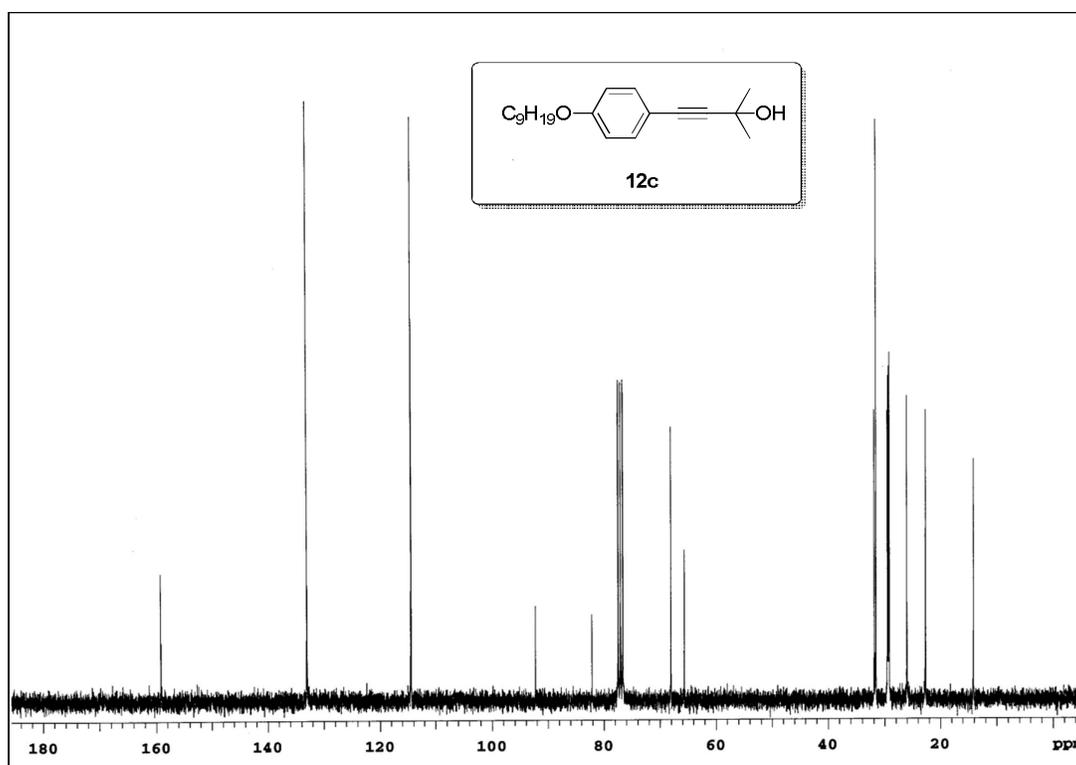


Figura 14: Espectro de RMN ^{13}C do composto **12c** (CDCl_3 , 75 MHz).

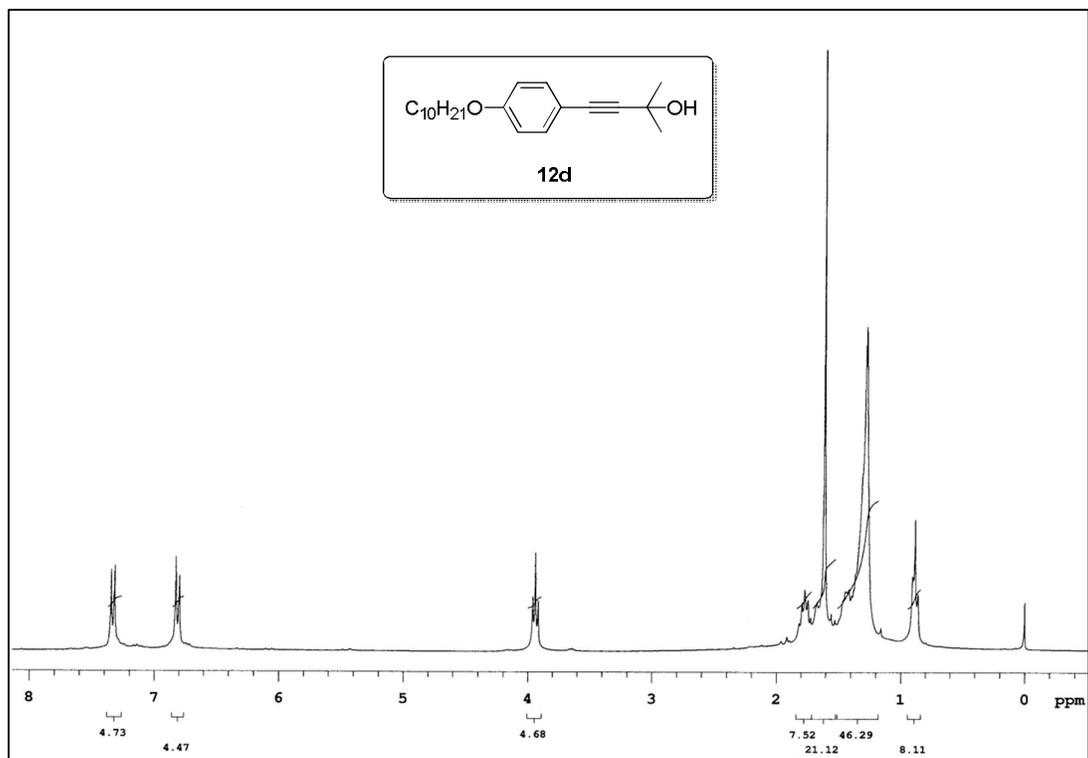


Figura 15: Espectro de RMN ^1H do composto **12d** (CDCl_3 , 300 MHz).

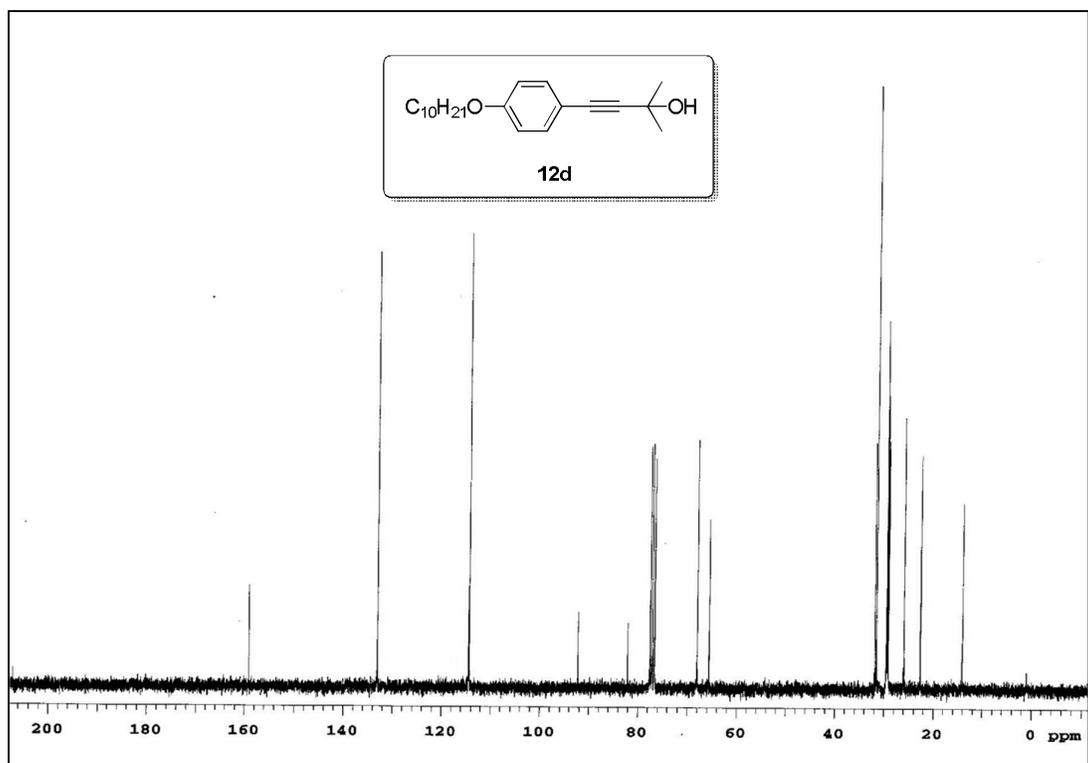


Figura 16: Espectro de RMN ^{13}C do composto **12d** (CDCl_3 , 75 MHz).

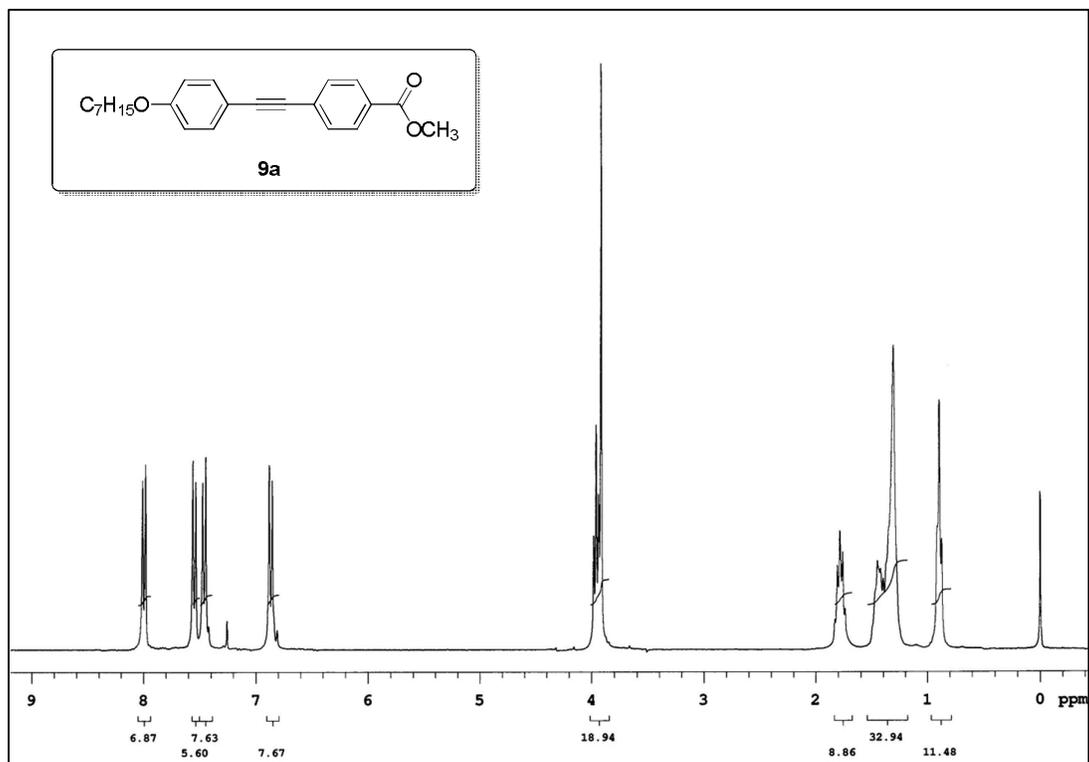


Figura 17: Espectro de RMN ^1H do composto **9a** (CDCl_3 , 300 MHz).

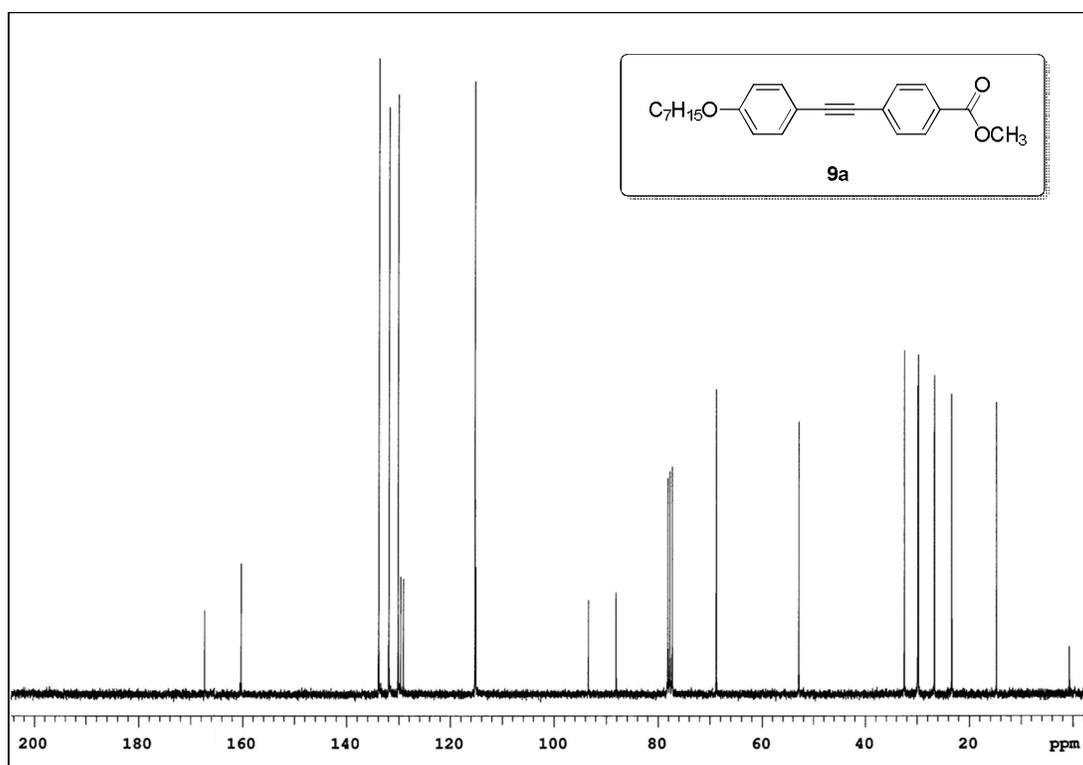


Figura 18: Espectro de RMN ^{13}C do composto **9a** (CDCl_3 , 75 MHz).

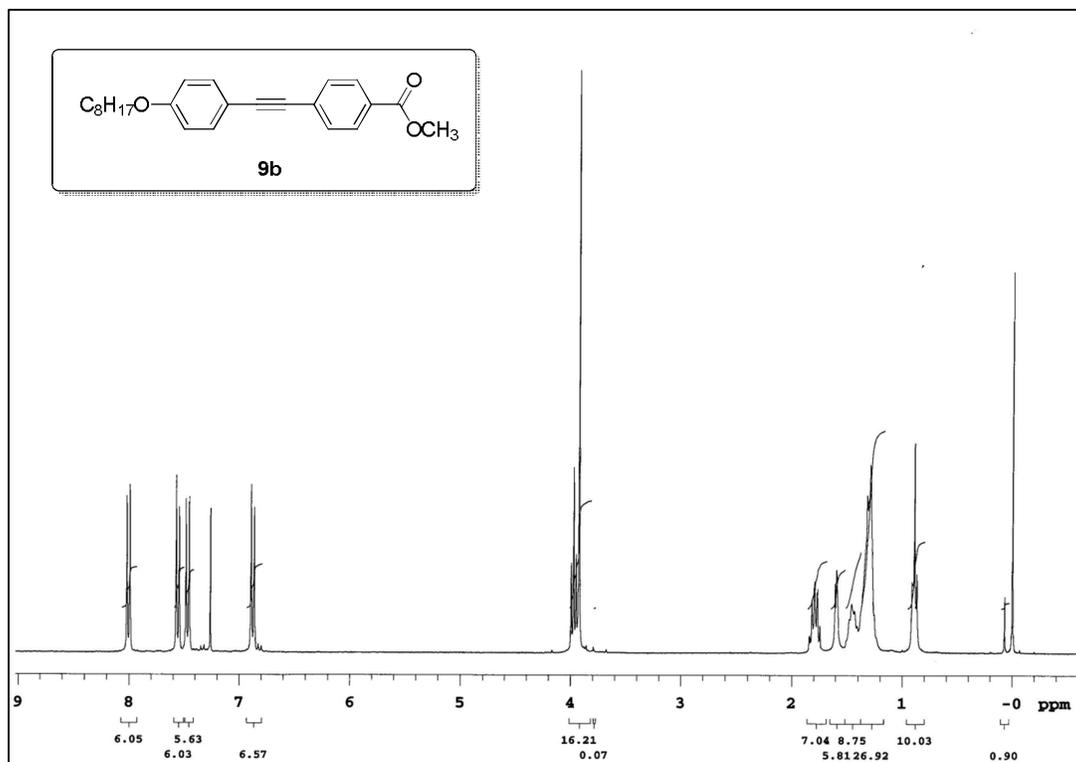


Figura 19: Espectro de RMN ^1H do composto **9b** (CDCl_3 , 300 MHz).

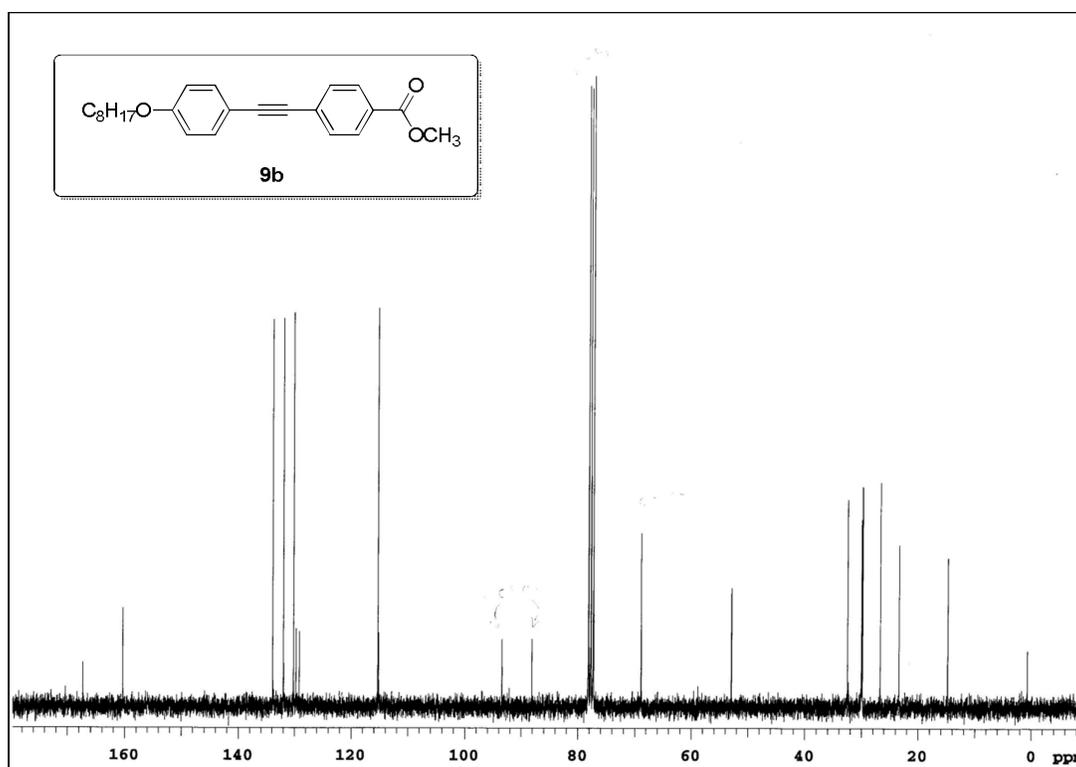


Figura 20: Espectro de RMN ^{13}C do composto **9b** (CDCl_3 , 75 MHz).

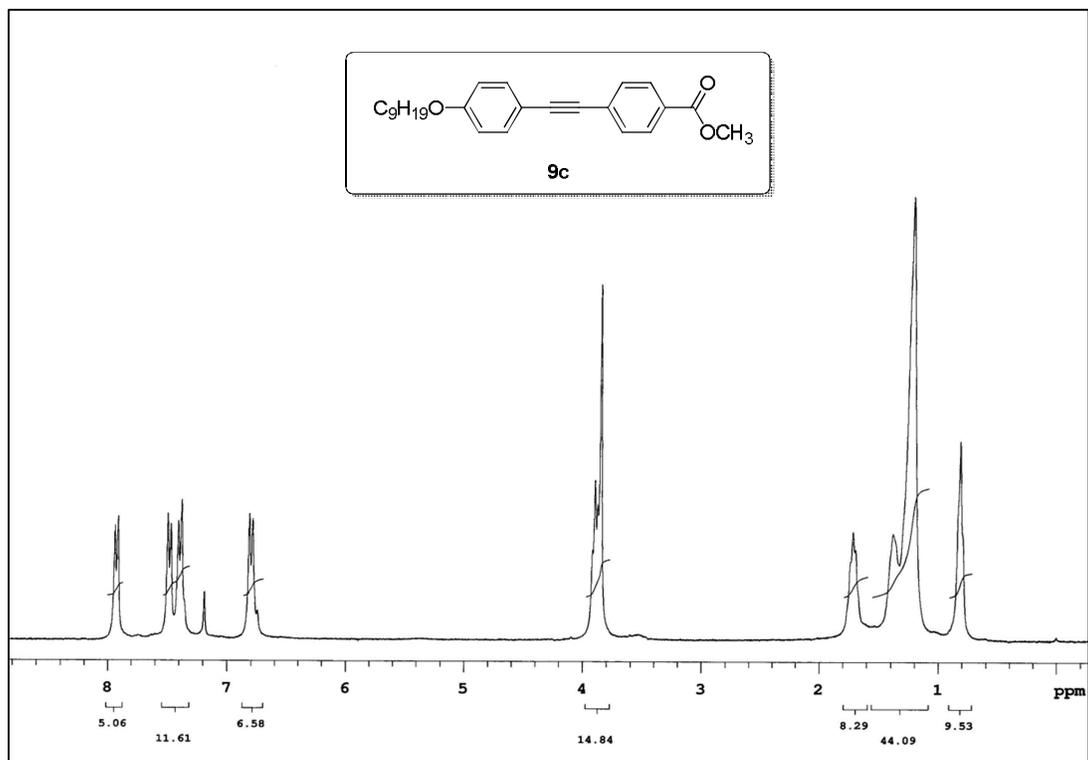


Figura 21: Espectro de RMN ^1H do composto **9c** (CDCl_3 , 300 MHz).

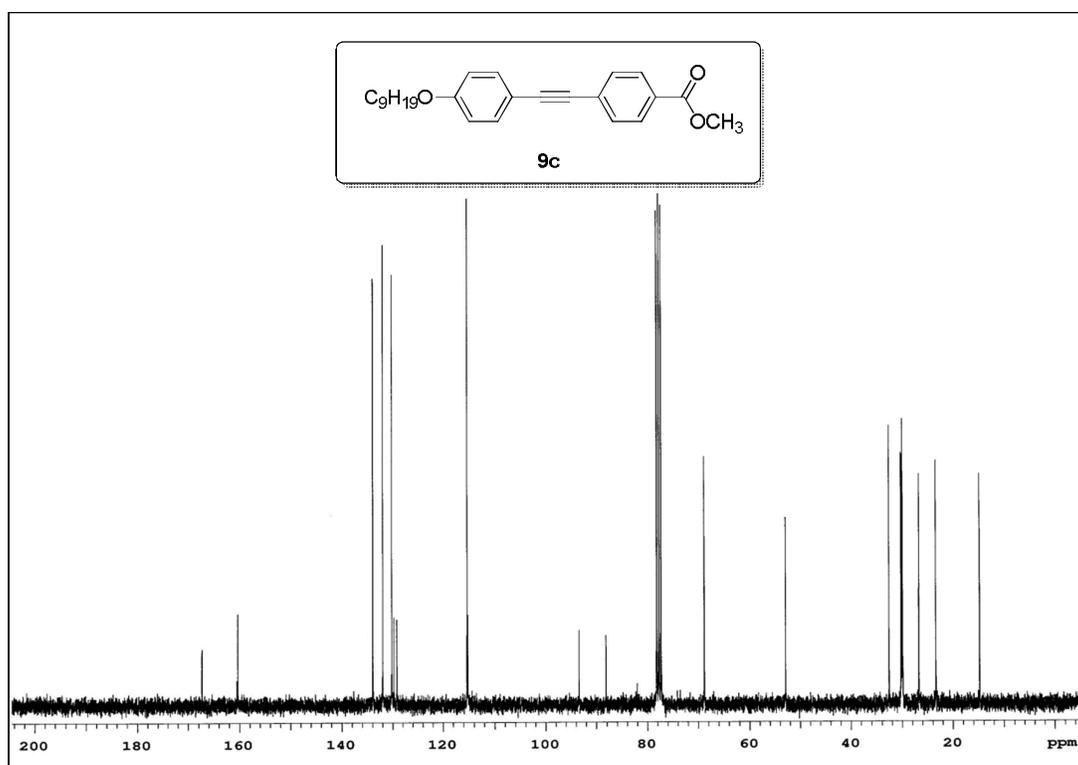


Figura 22: Espectro de RMN ^{13}C do composto **9c** (CDCl_3 , 75 MHz).

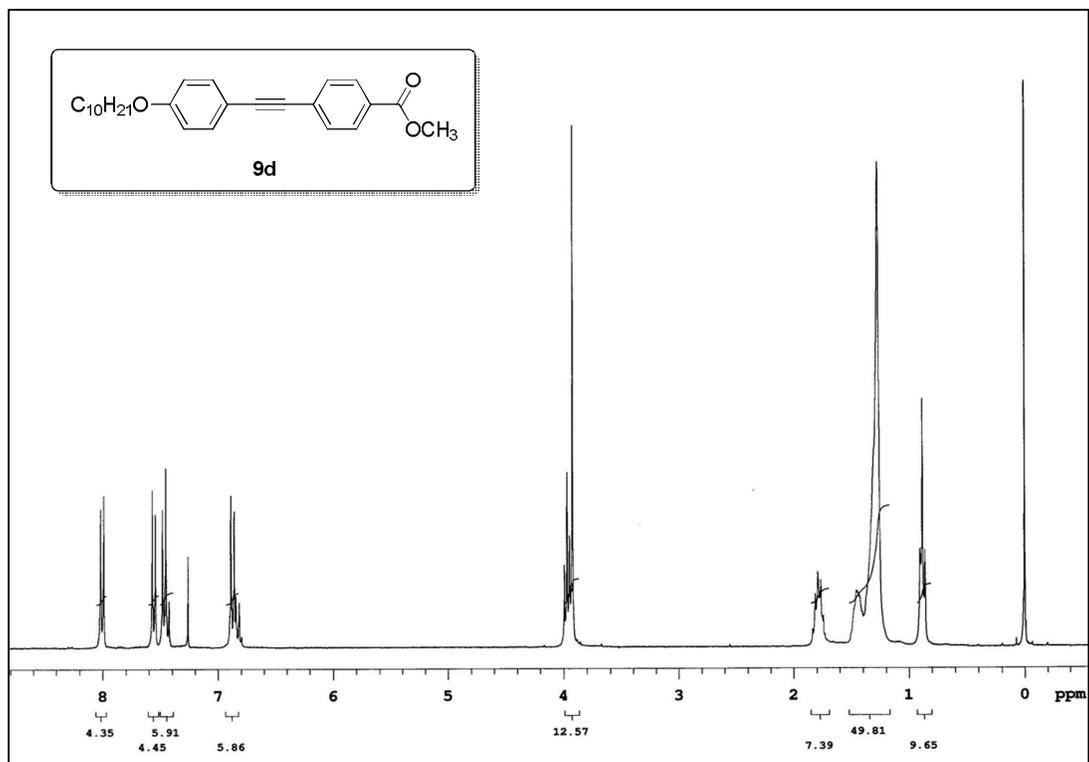


Figura 23: Espectro de RMN ^1H do composto **9d** (CDCl_3 , 300 MHz).

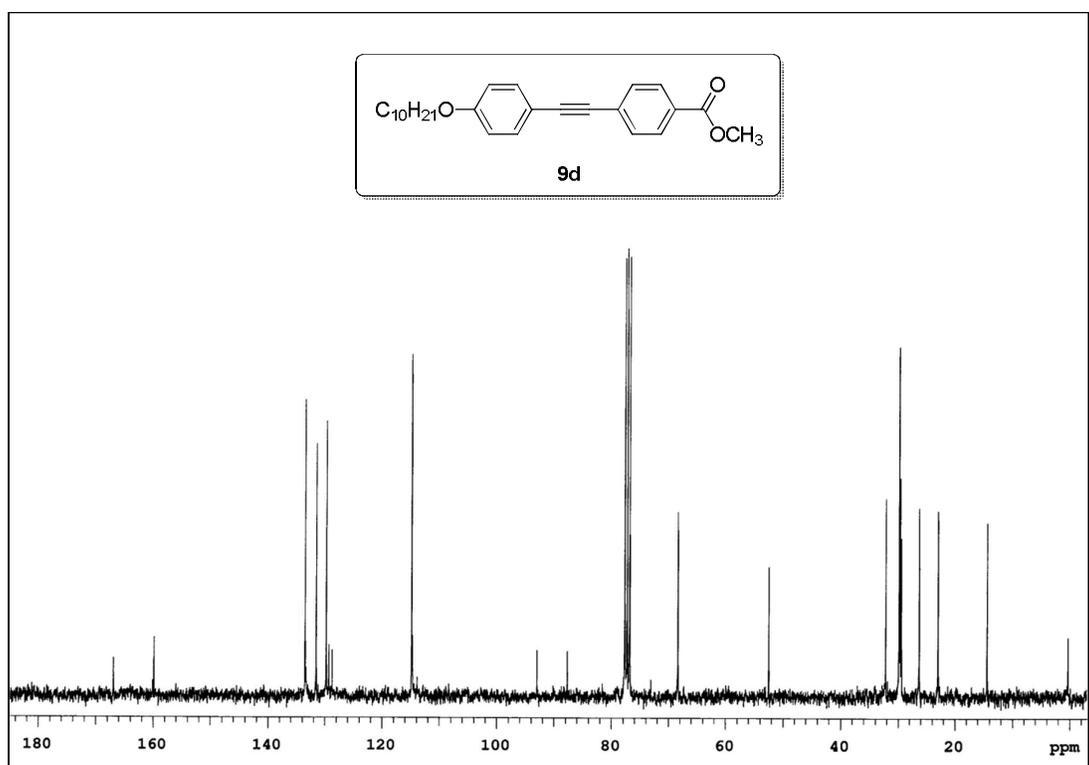


Figura 24: Espectro de RMN ^{13}C do composto **9d** (CDCl_3 , 75 MHz).

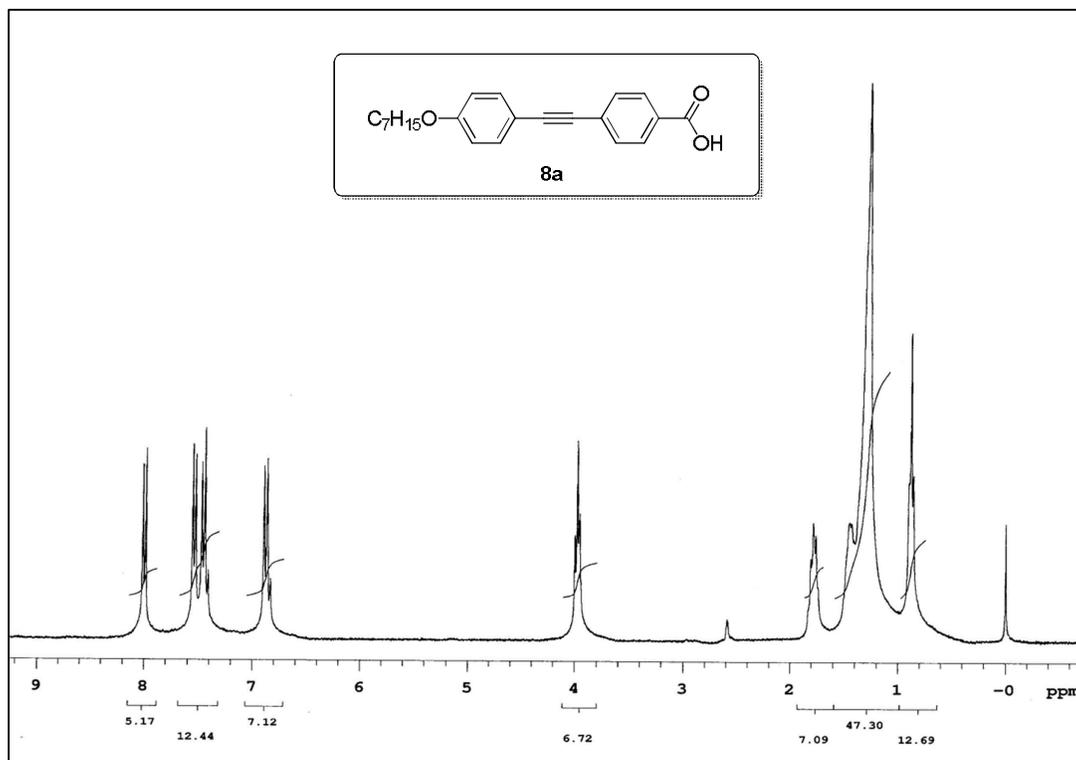


Figura 25: Espectro de RMN ^1H do composto **8a** (DMSO- d_6 , 300 MHz).

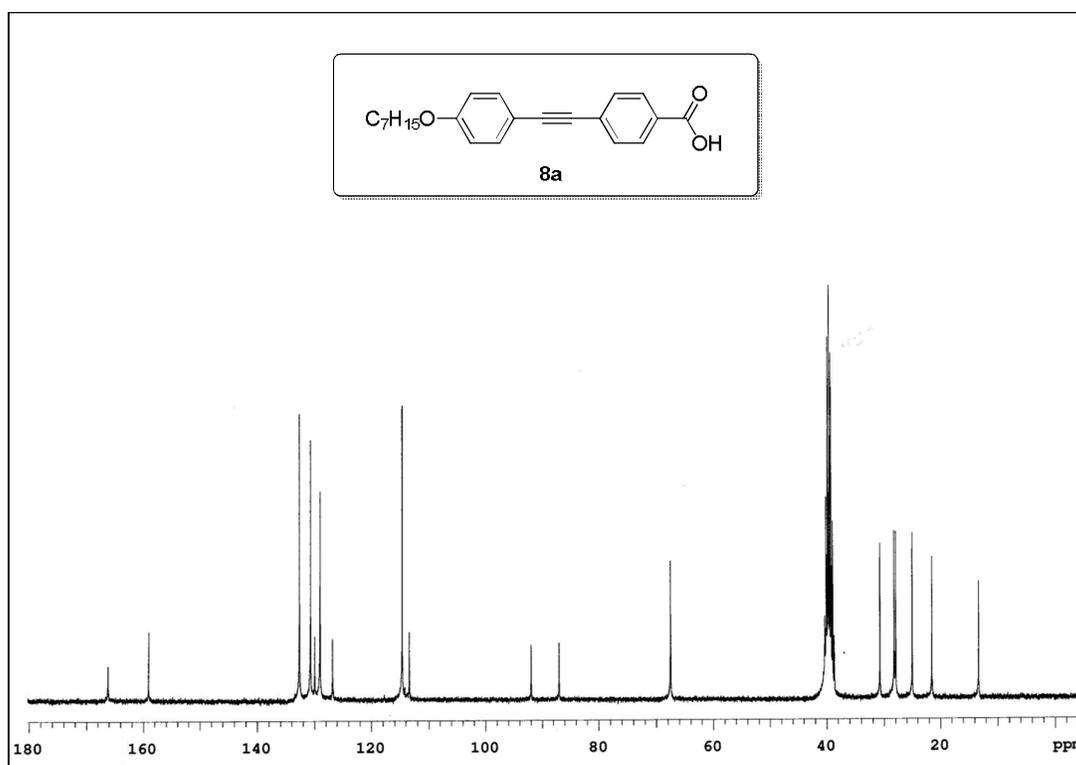


Figura 26: Espectro de RMN ^{13}C do composto **8a** (DMSO- d_6 , 75 MHz).

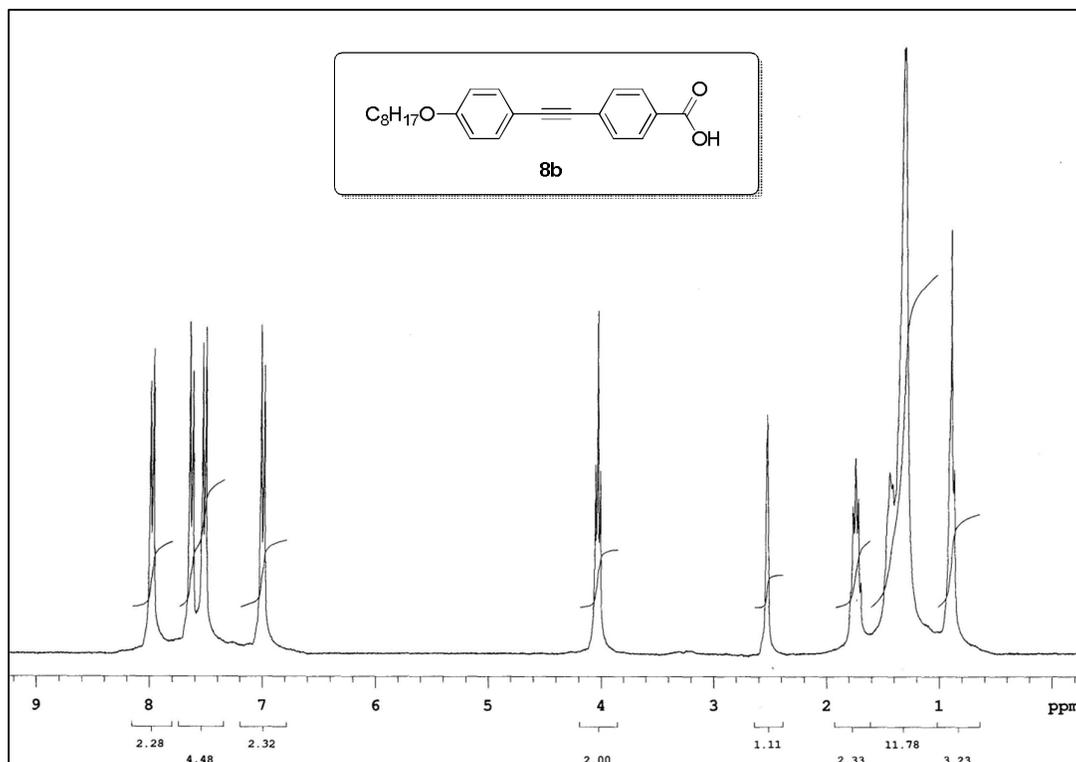


Figura 27: Espectro de RMN ^1H do composto **8b** (DMSO- d_6 , 300 MHz).

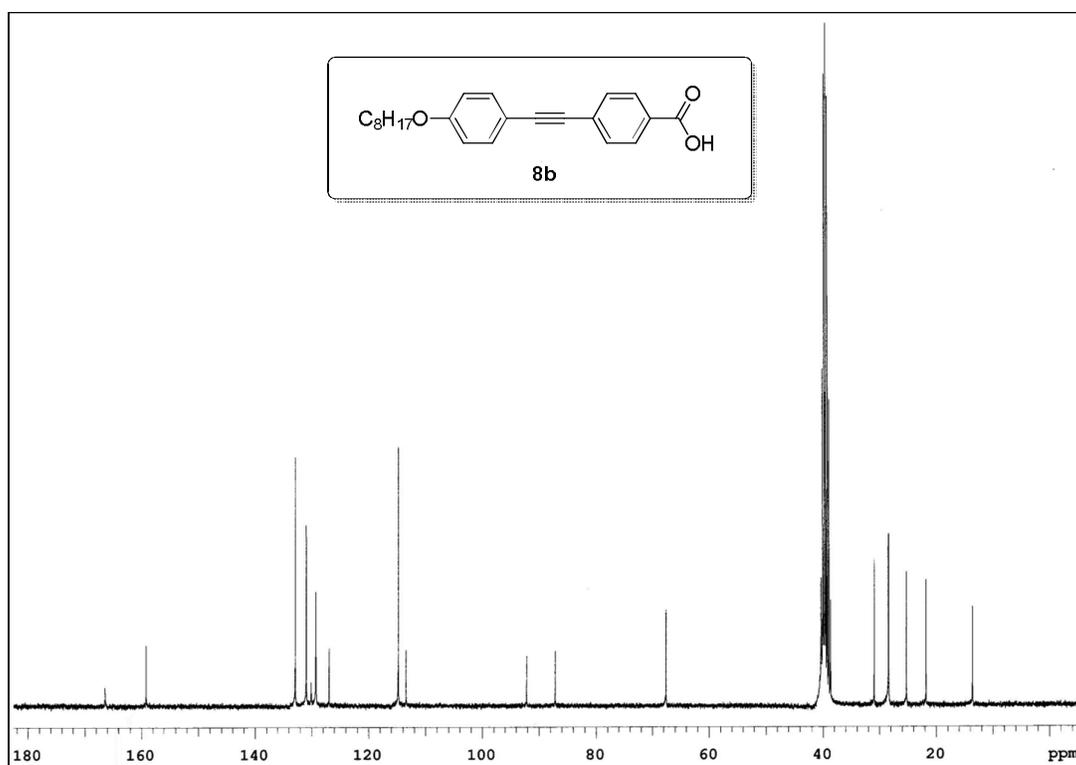


Figura 28: Espectro de RMN ^{13}C do composto **8b** (DMSO- d_6 , 75 MHz).

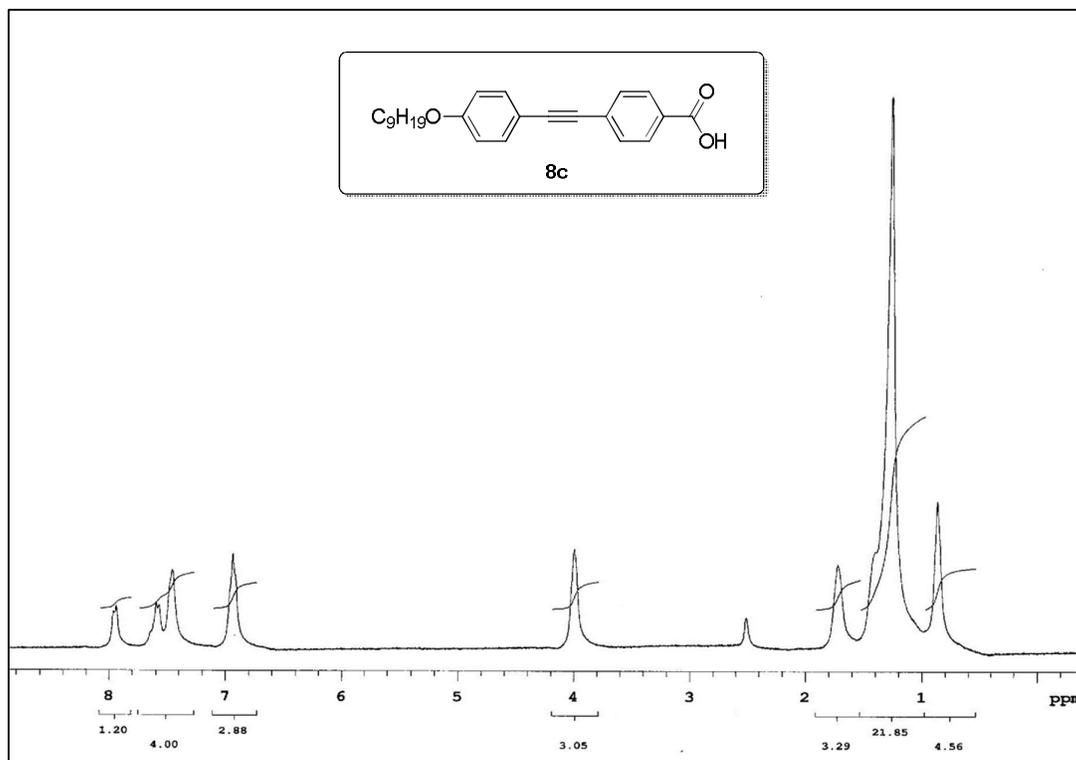


Figura 29: Espectro de RMN ^1H do composto **8c** (DMSO- d_6 , 300 MHz).

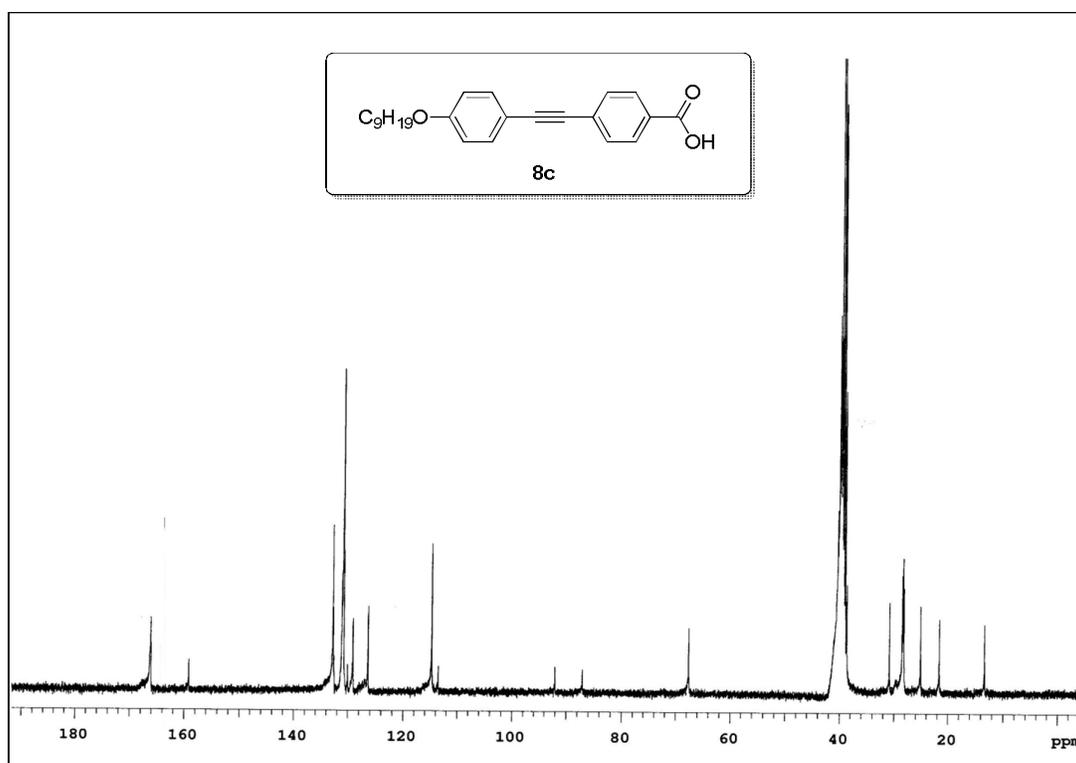


Figura 30: Espectro de RMN ^{13}C do composto **8c** (DMSO- d_6 , 75 MHz).

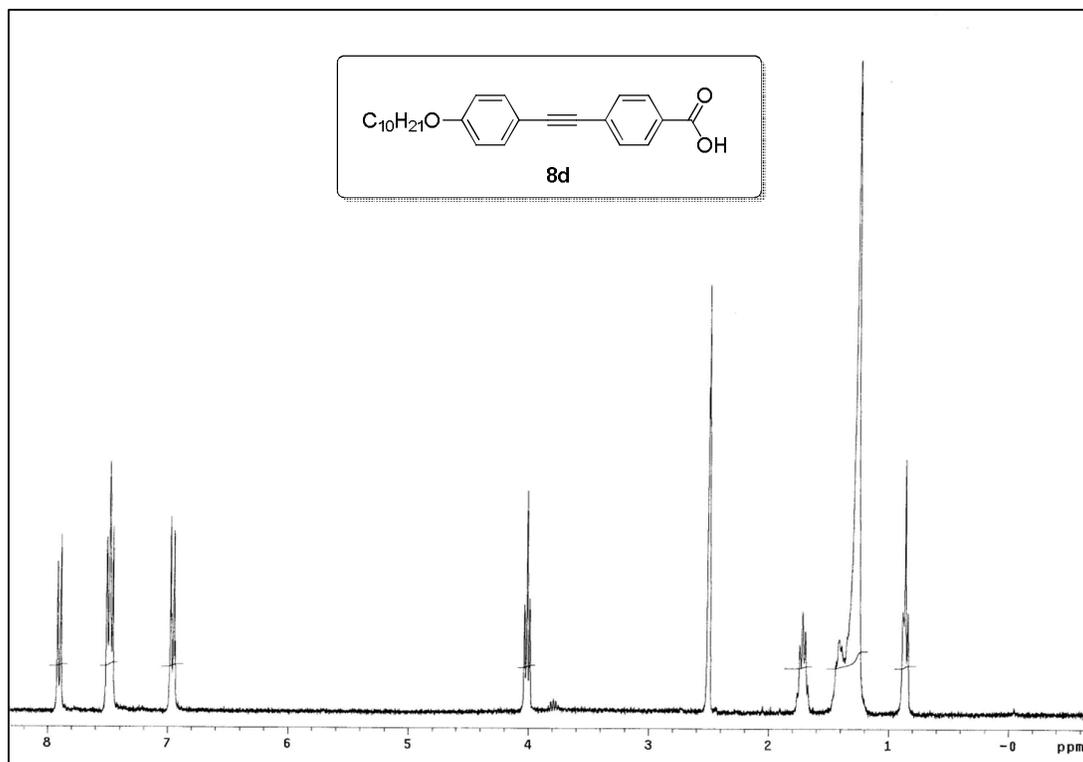


Figura 31: Espectro de RMN ^1H do composto **8d** (DMSO-d_6 , 300 MHz).

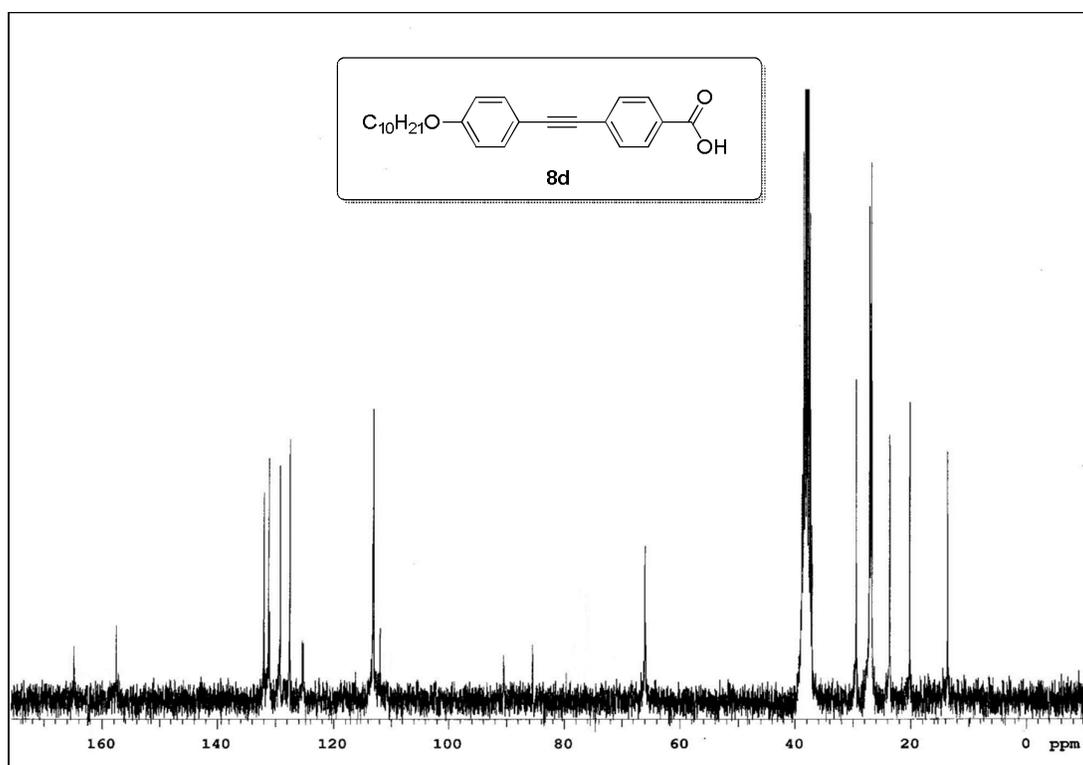


Figura 32: Espectro de RMN ^{13}C do composto **8d** (DMSO-d_6 , 75 MHz).

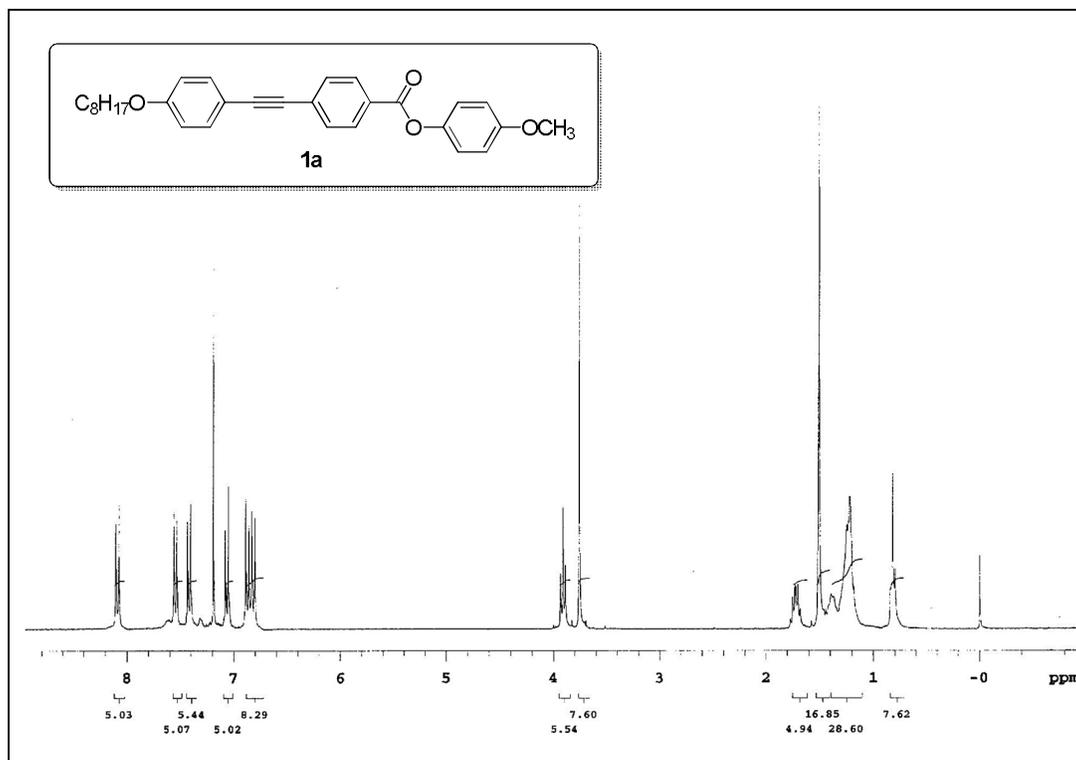


Figura 33: Espectro de RMN ¹H do composto **1a** (CDCl₃, 300 MHz).

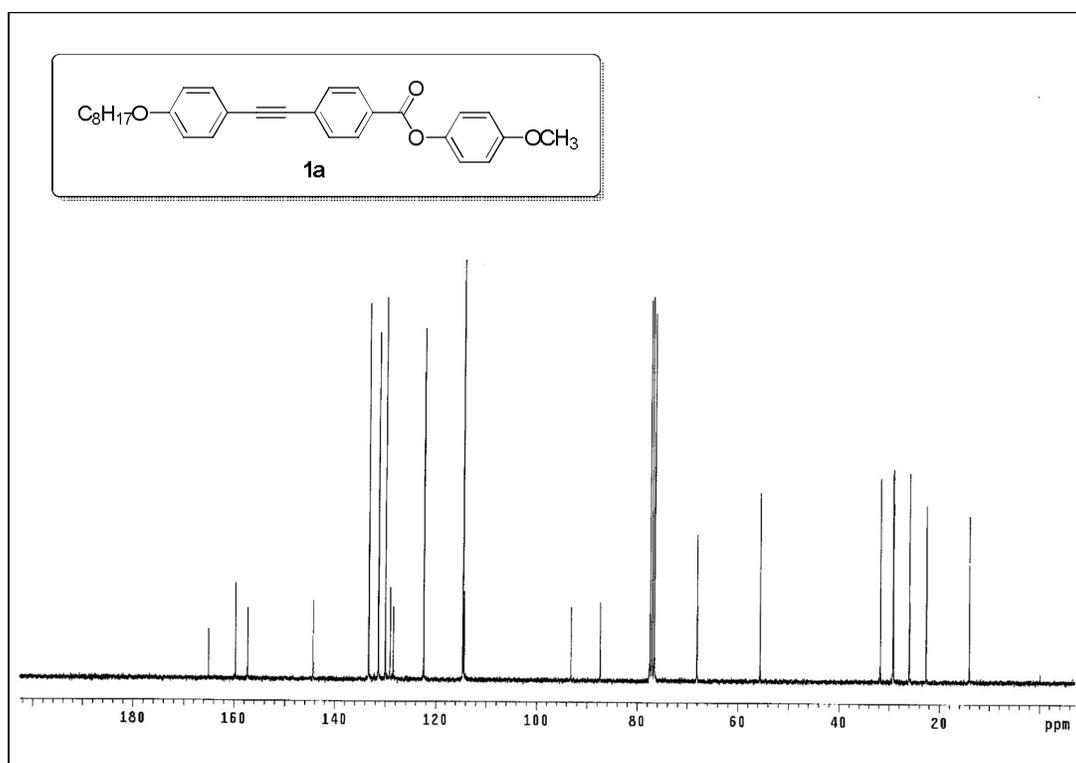


Figura 34: Espectro de RMN ¹³C do composto **1a** (CDCl₃, 75 MHz).

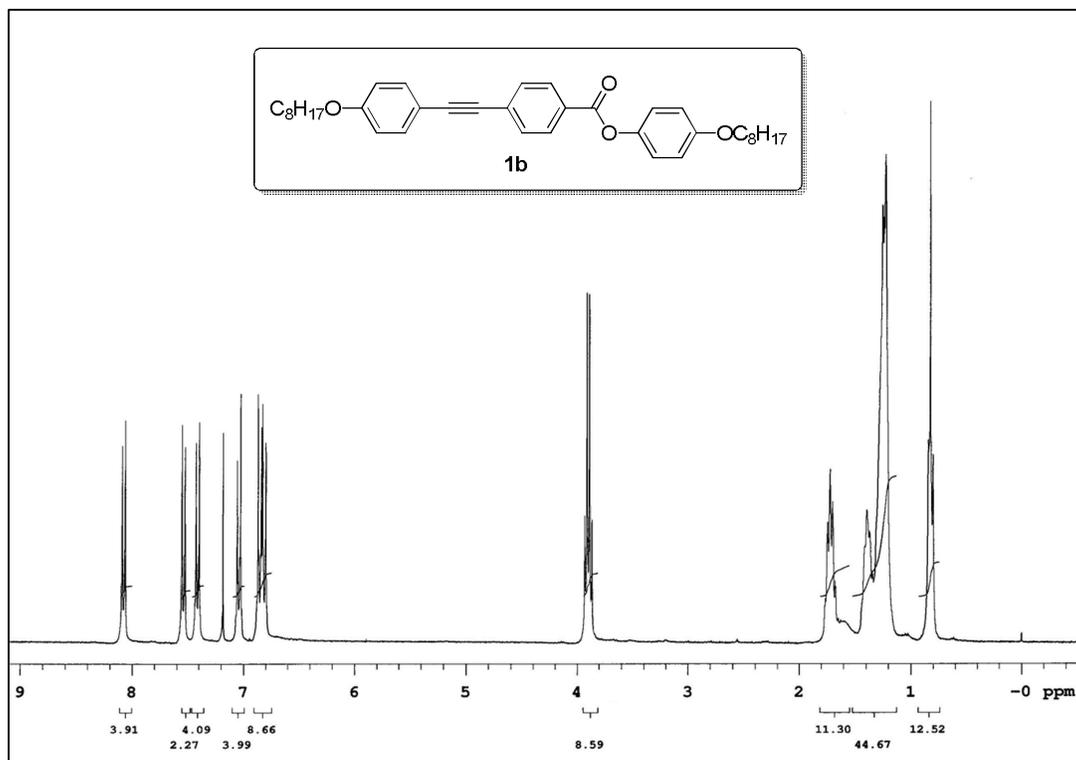


Figura 35: Espectro de RMN ^1H do composto **1b** (CDCl_3 , 300 MHz).

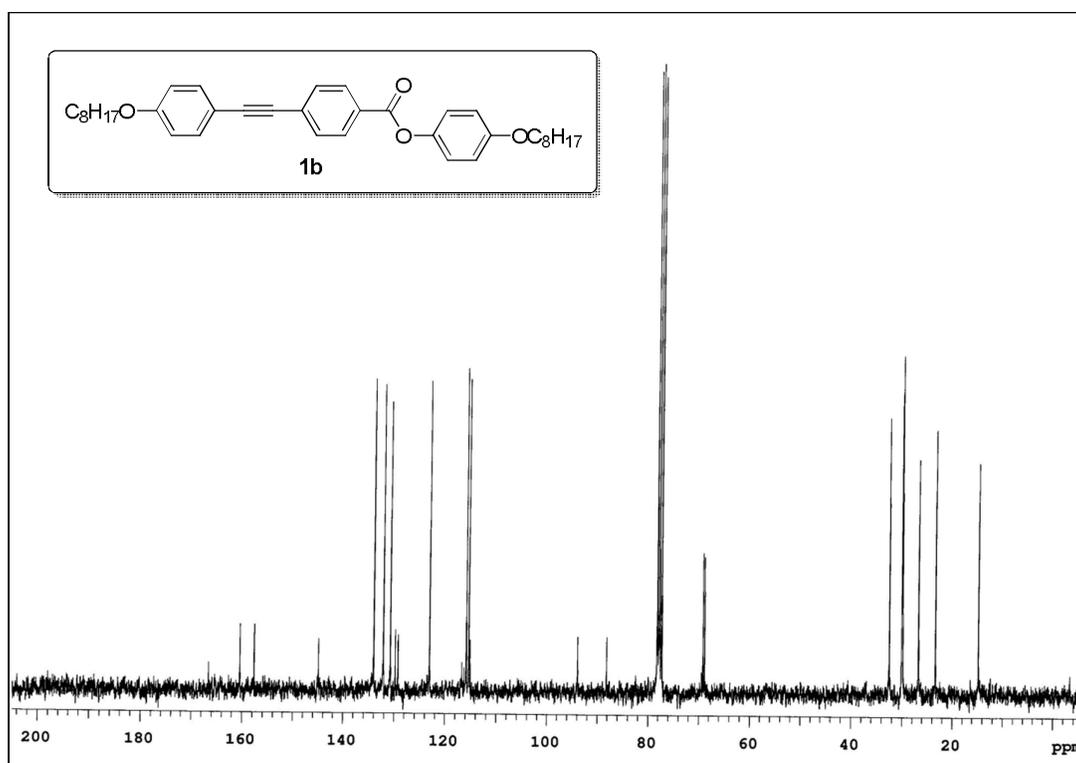


Figura 36: Espectro de RMN ^{13}C do composto **1b** (CDCl_3 , 75 MHz).

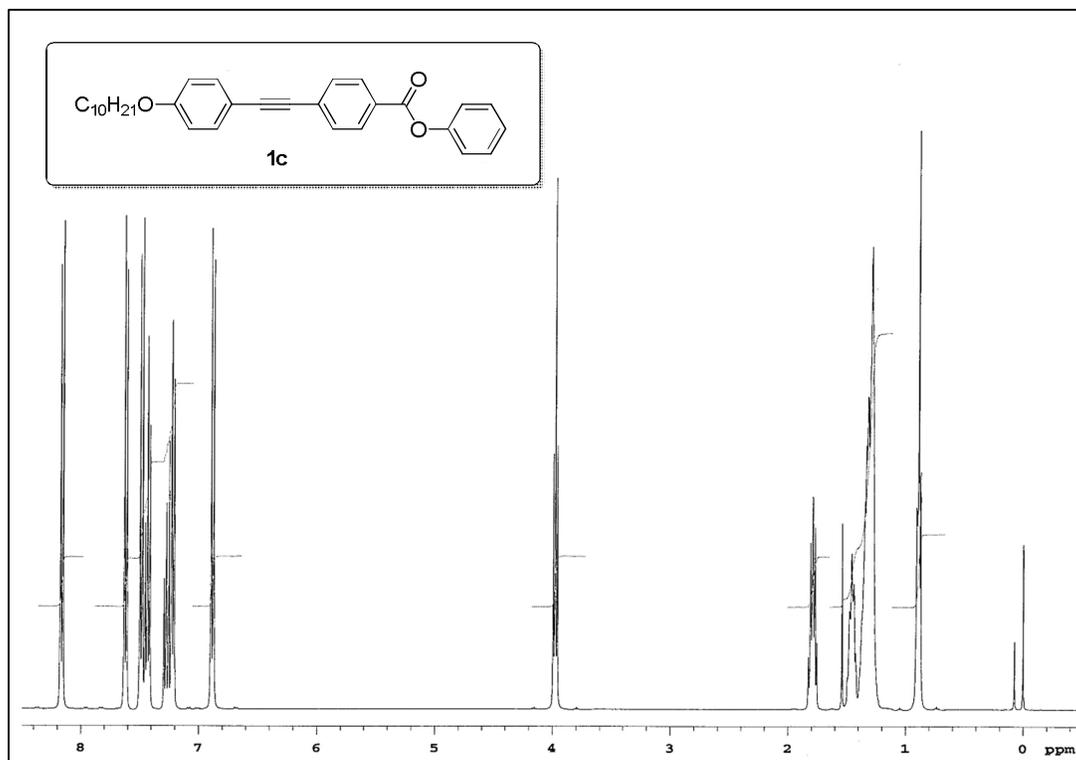


Figura 37: Espectro de RMN ^1H do composto **1c** (CDCl_3 , 400 MHz).

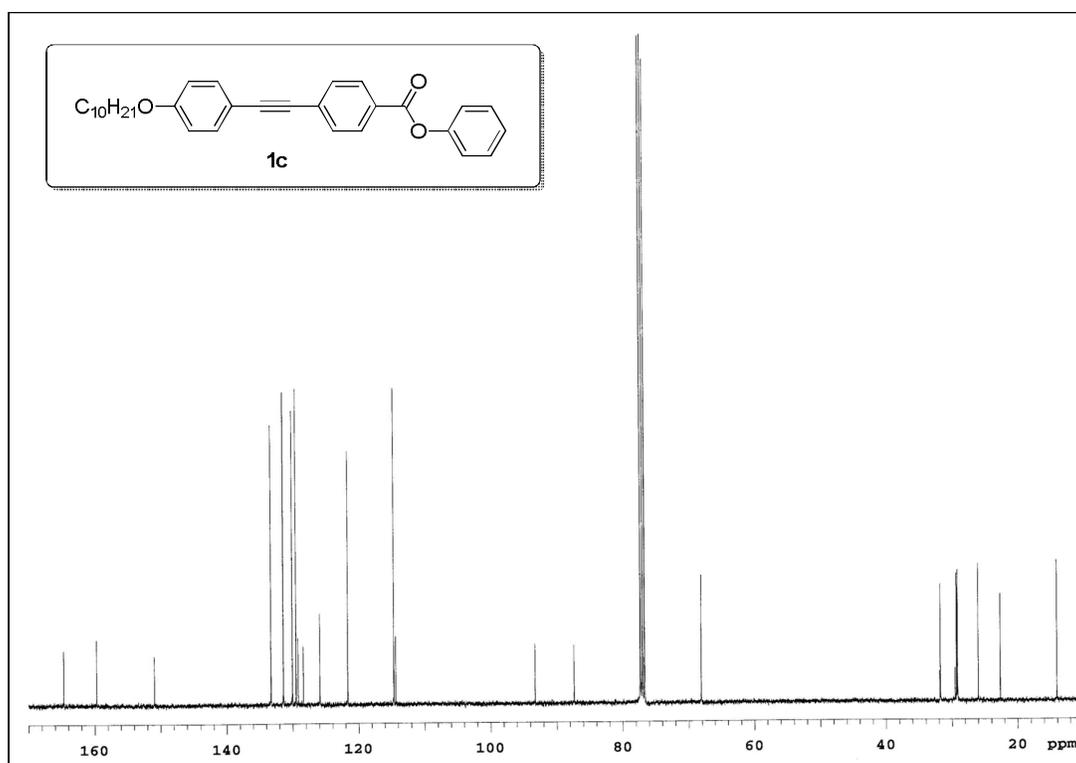


Figura 38: Espectro de RMN ^{13}C do composto **1c** (CDCl_3 , 100 MHz).

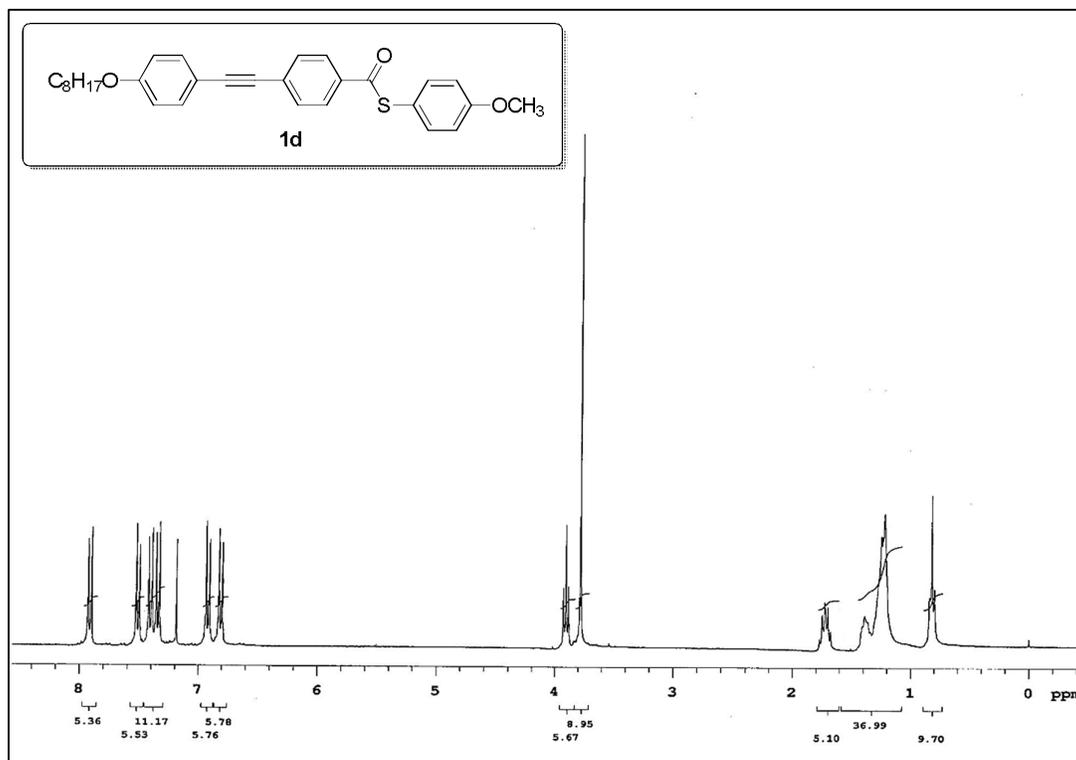


Figura 39: Espectro de RMN ^1H do composto **1d** (CDCl_3 , 300 MHz).

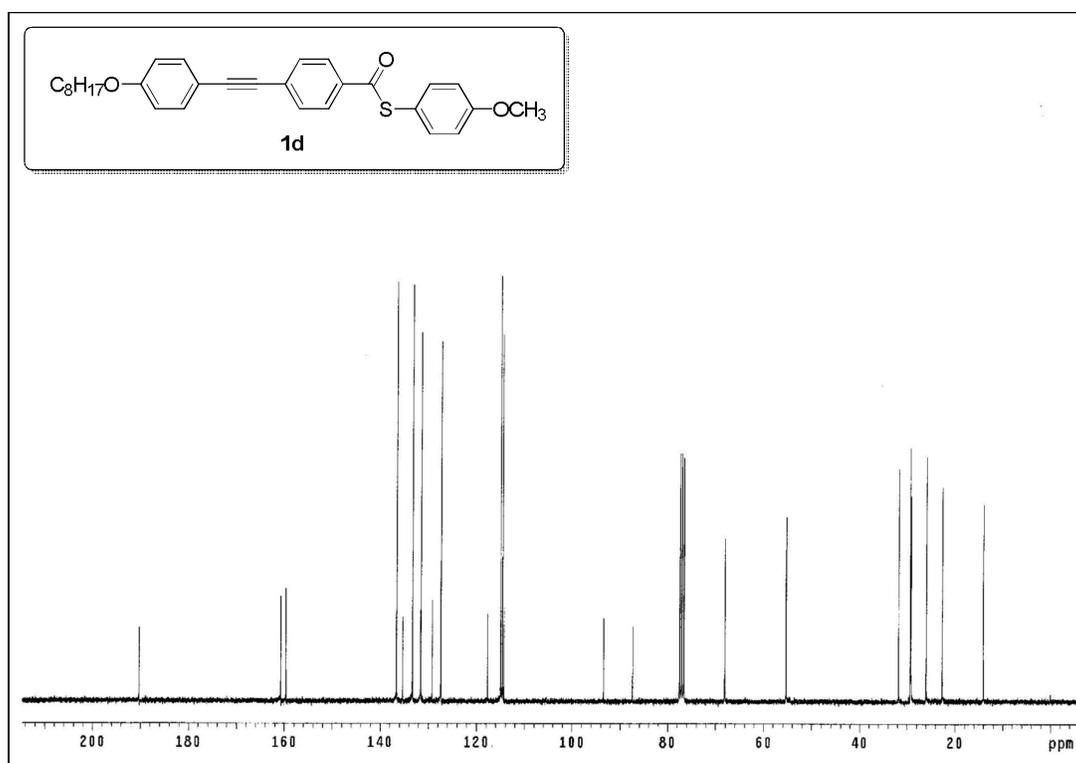


Figura 40: Espectro de RMN ^{13}C do composto **1d** (CDCl_3 , 75 MHz).

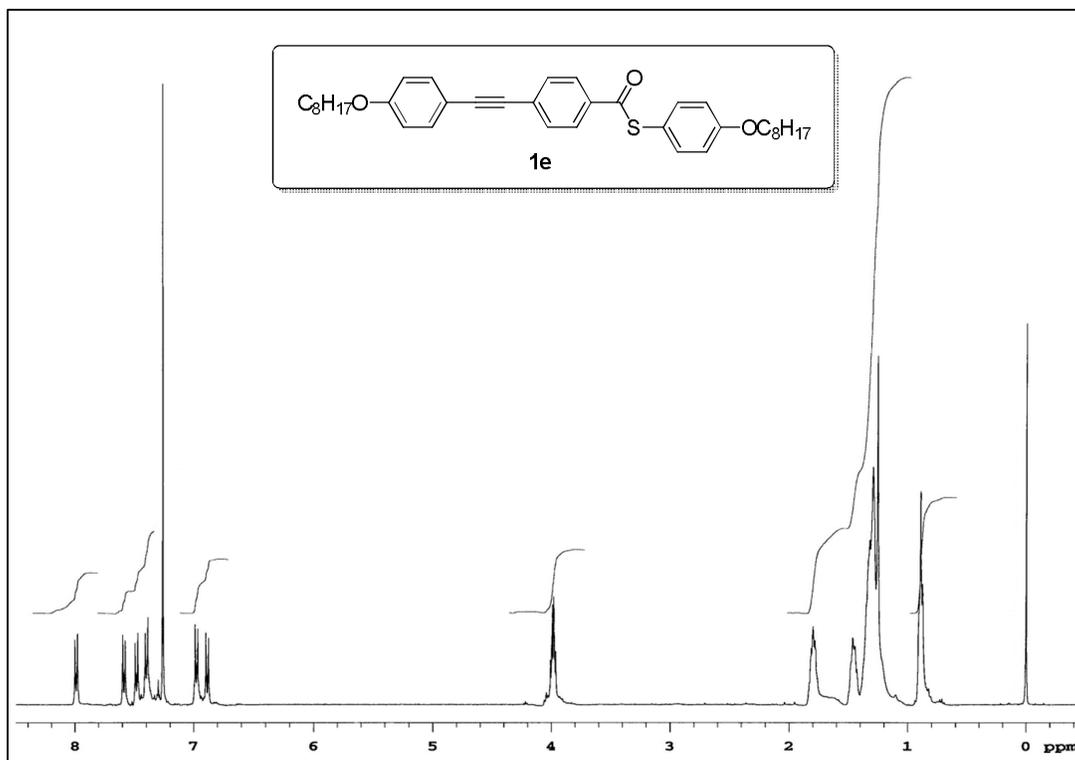


Figura 41: Espectro de RMN ¹H do composto **1e** (CDCl₃, 400 MHz).

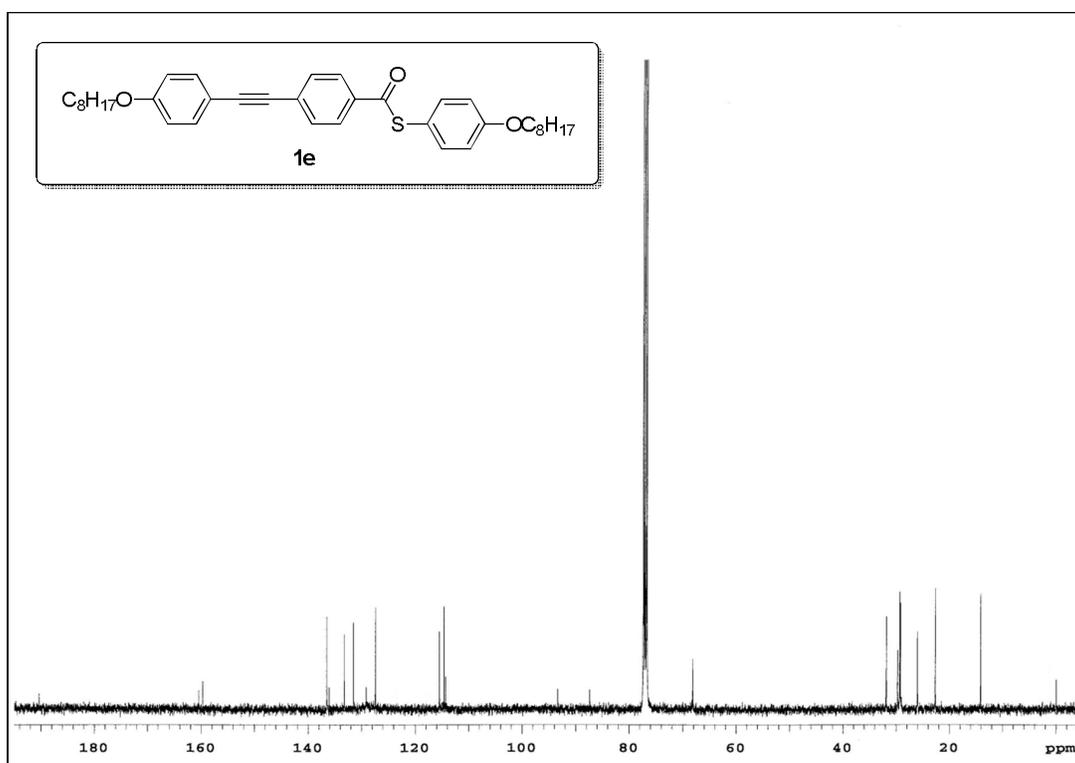


Figura 42: Espectro de RMN ¹³C do composto **1e** (CDCl₃, 100 MHz).

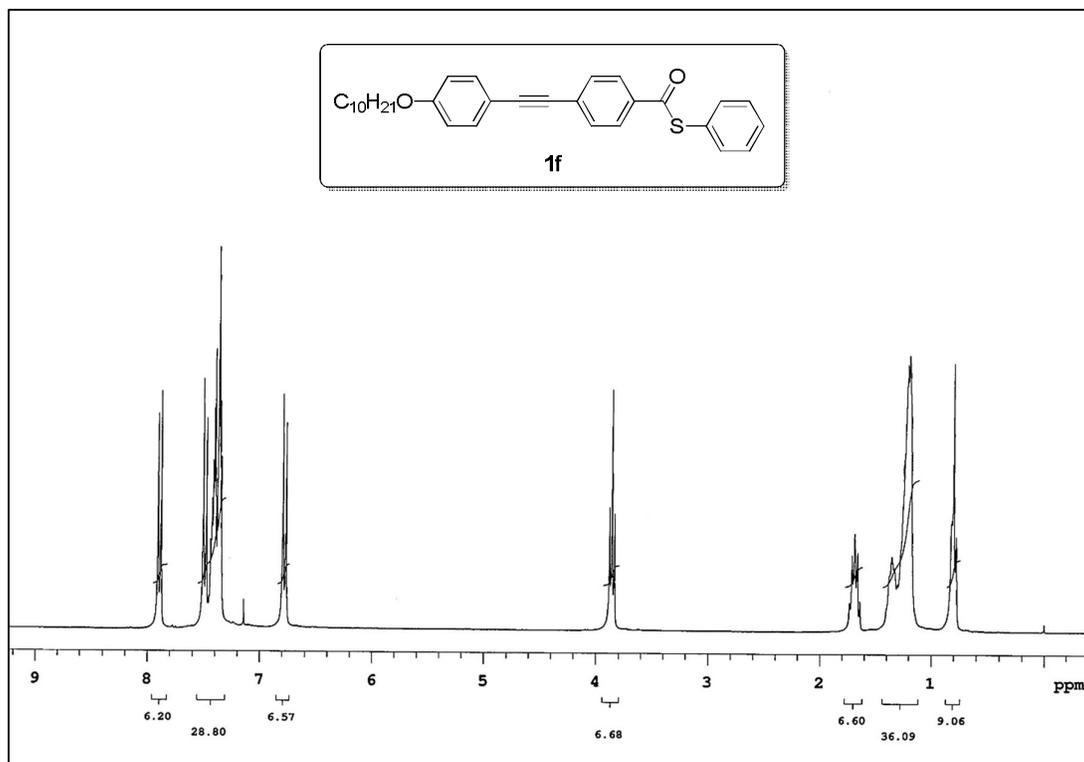


Figura 43: Espectro de RMN ^1H do composto **1f** (CDCl_3 , 300 MHz).

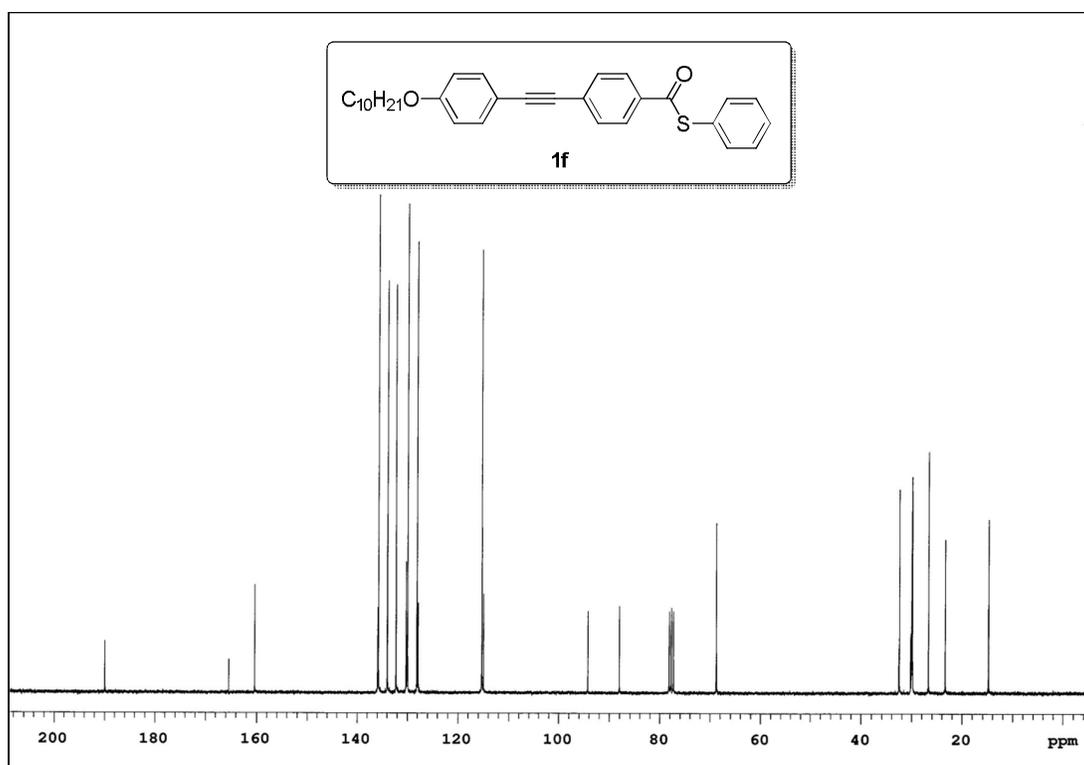


Figura 44: Espectro de RMN ^{13}C do composto **1f** (CDCl_3 , 75 MHz).

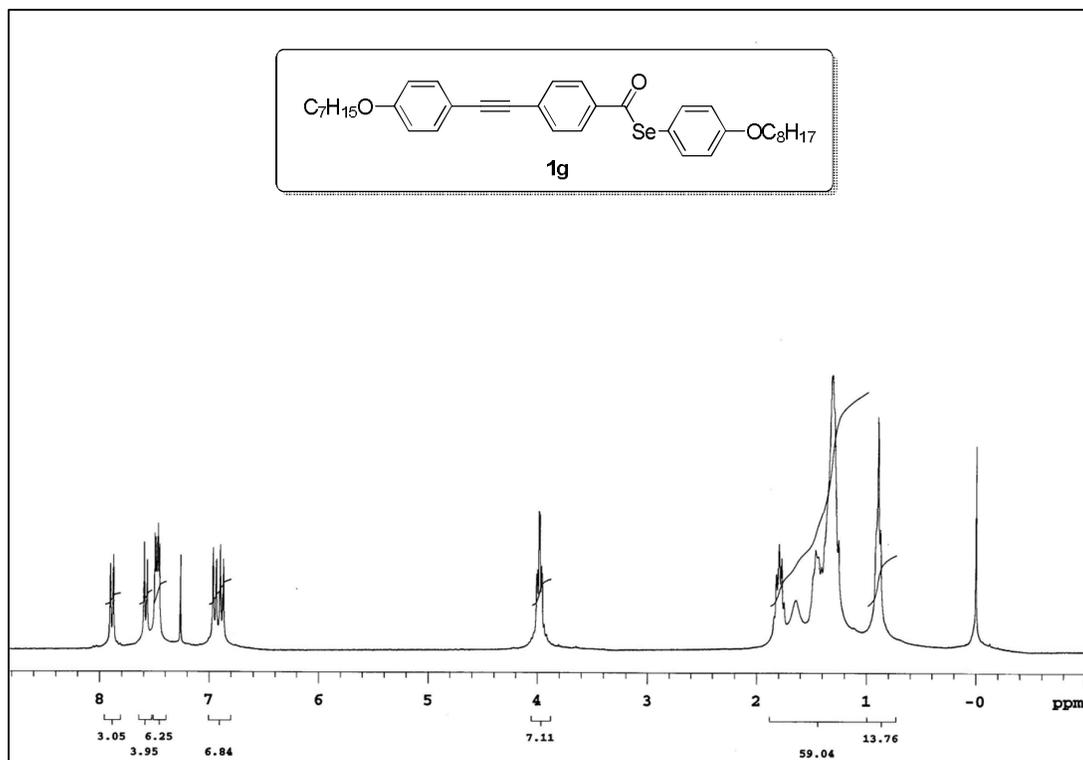


Figura 45: Espectro de RMN ¹H do composto **1g** (CDCl₃, 300 MHz).

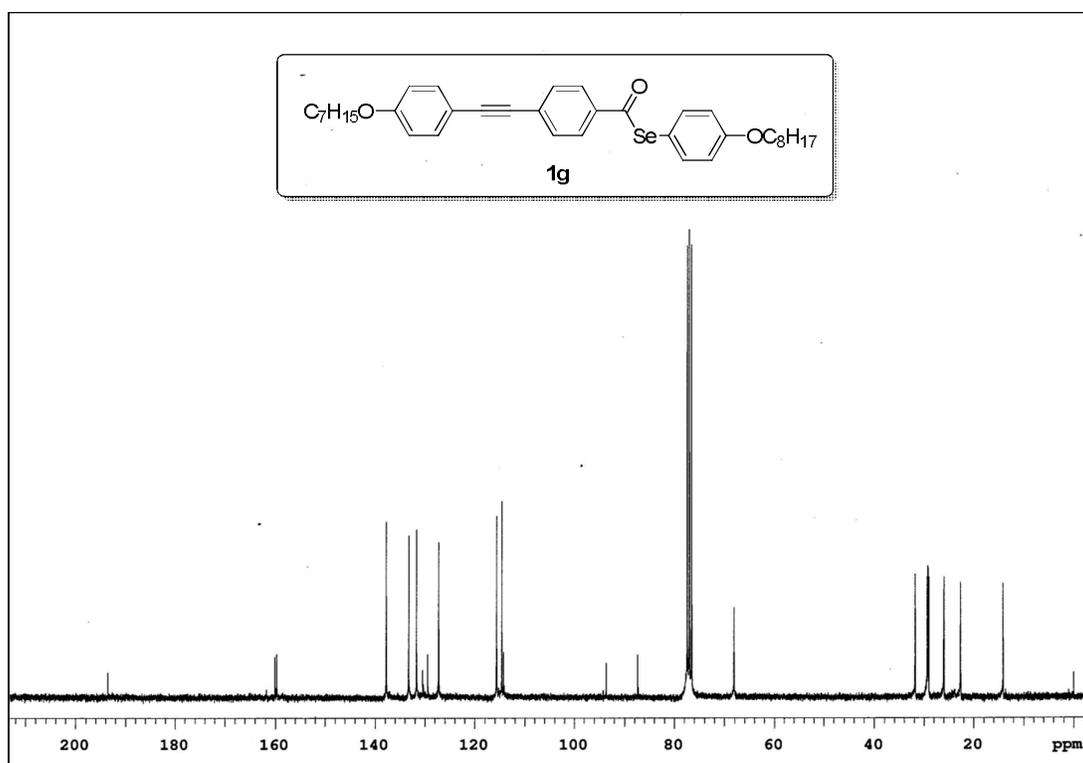


Figura 46: Espectro de RMN ¹³C do composto **1g** (CDCl₃, 75 MHz).

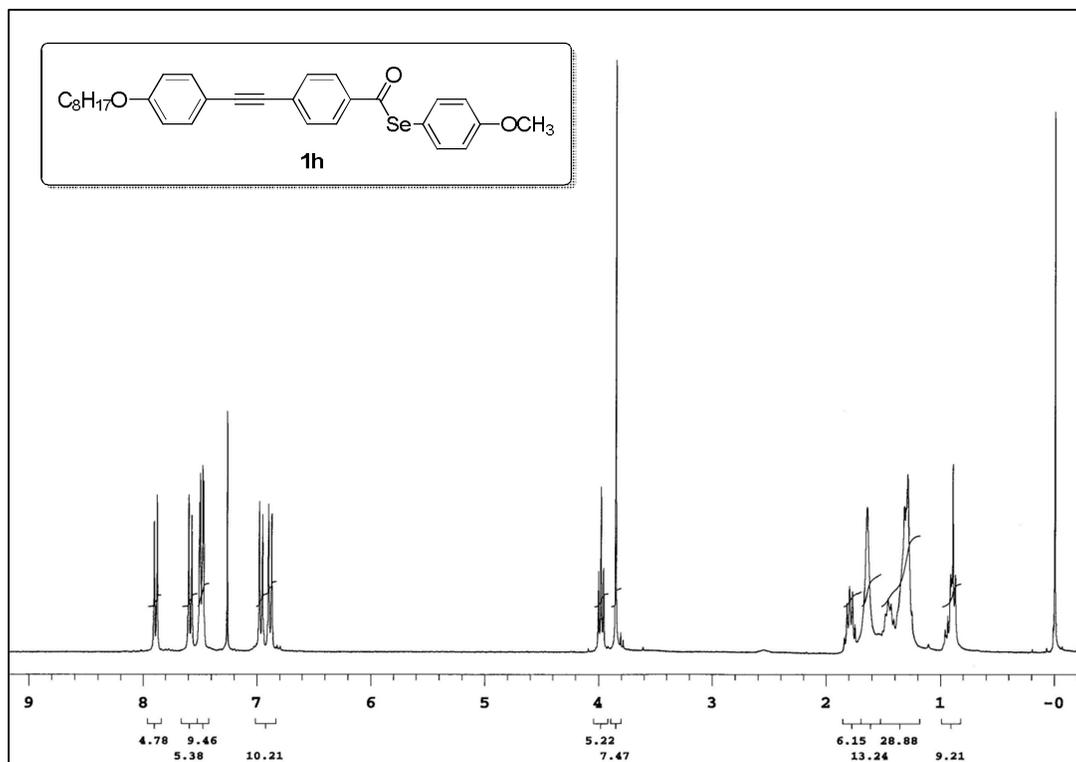


Figura 47: Espectro de RMN ^1H do composto **1h** (CDCl_3 , 300 MHz).

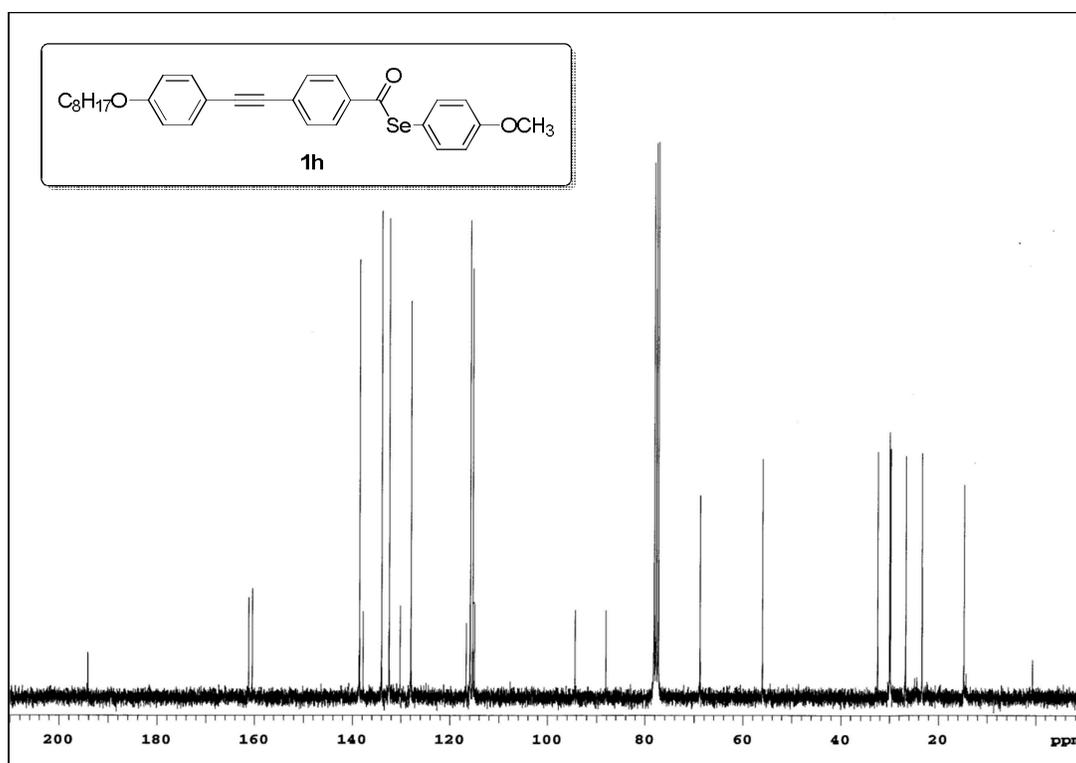


Figura 48: Espectro de RMN ^{13}C do composto **1h** (CDCl_3 , 75 MHz).

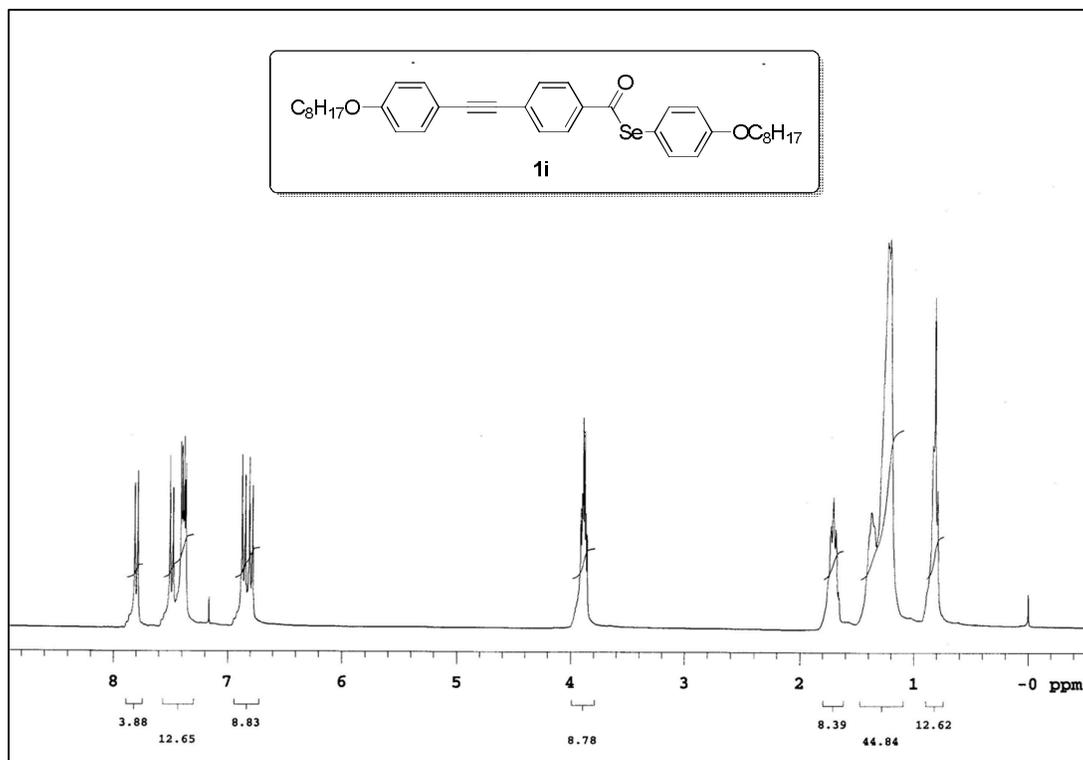


Figura 49: Espectro de RMN ¹H do composto **1i** (CDCl₃, 300 MHz).

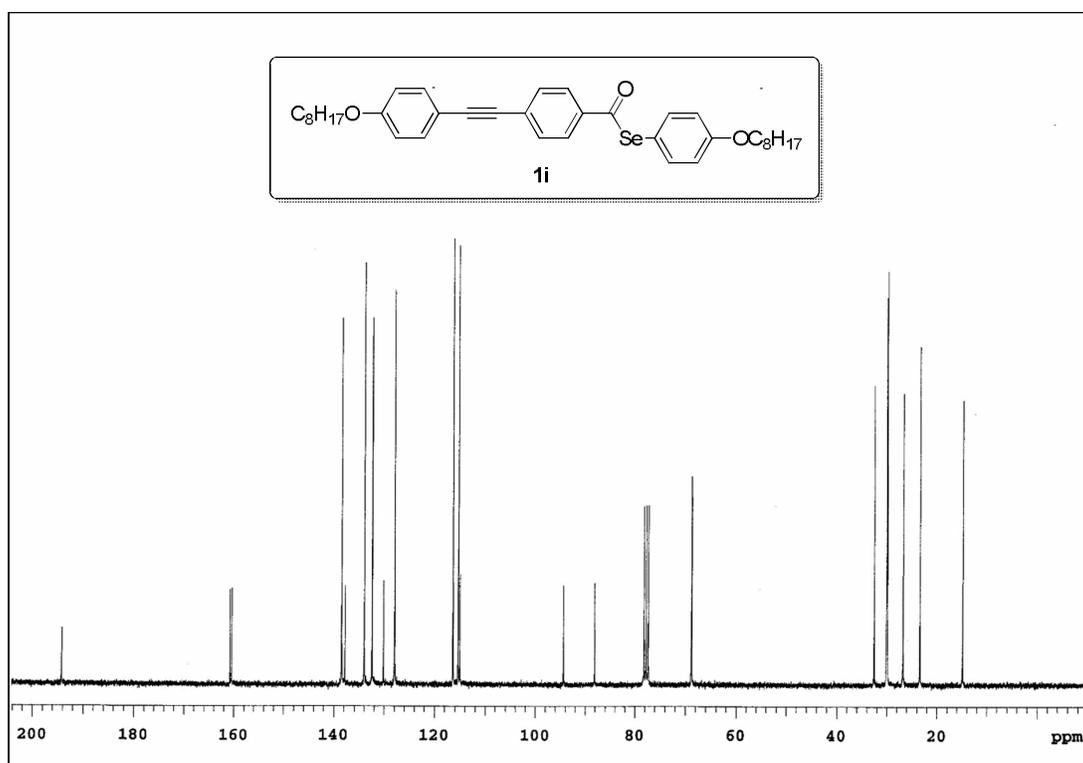


Figura 50: Espectro de RMN ¹³C do composto **1i** (CDCl₃, 75 MHz).

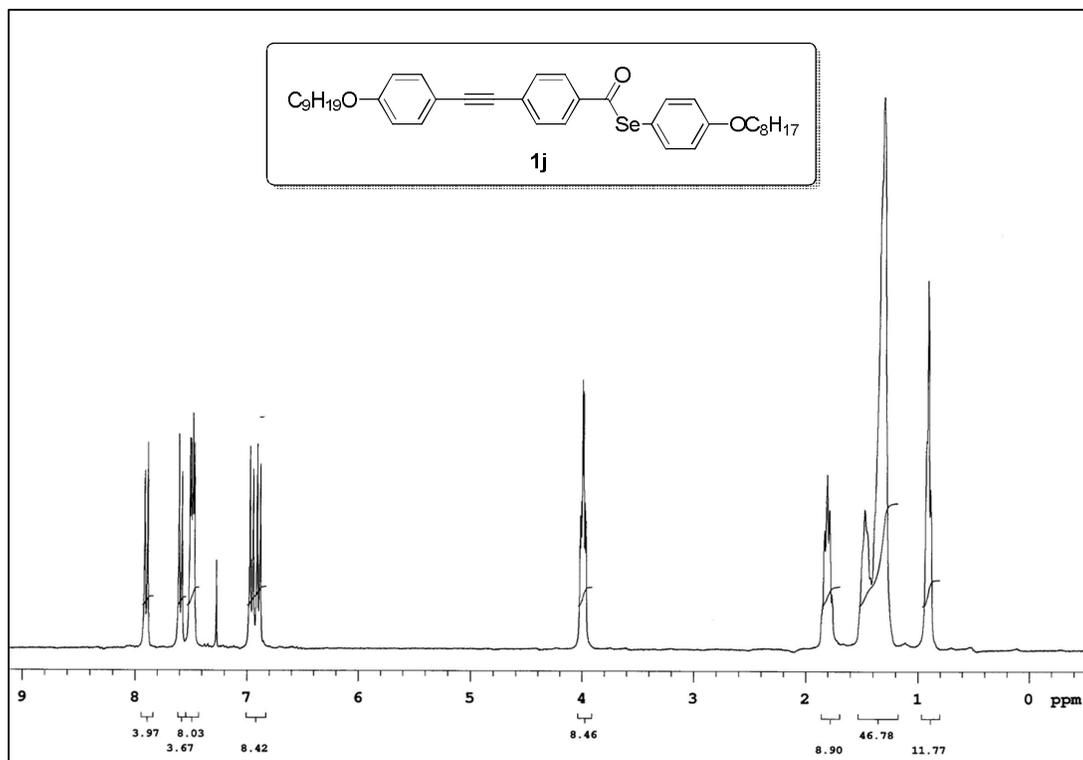


Figura 51: Espectro de RMN ^1H do composto **1j** (CDCl_3 , 300 MHz).

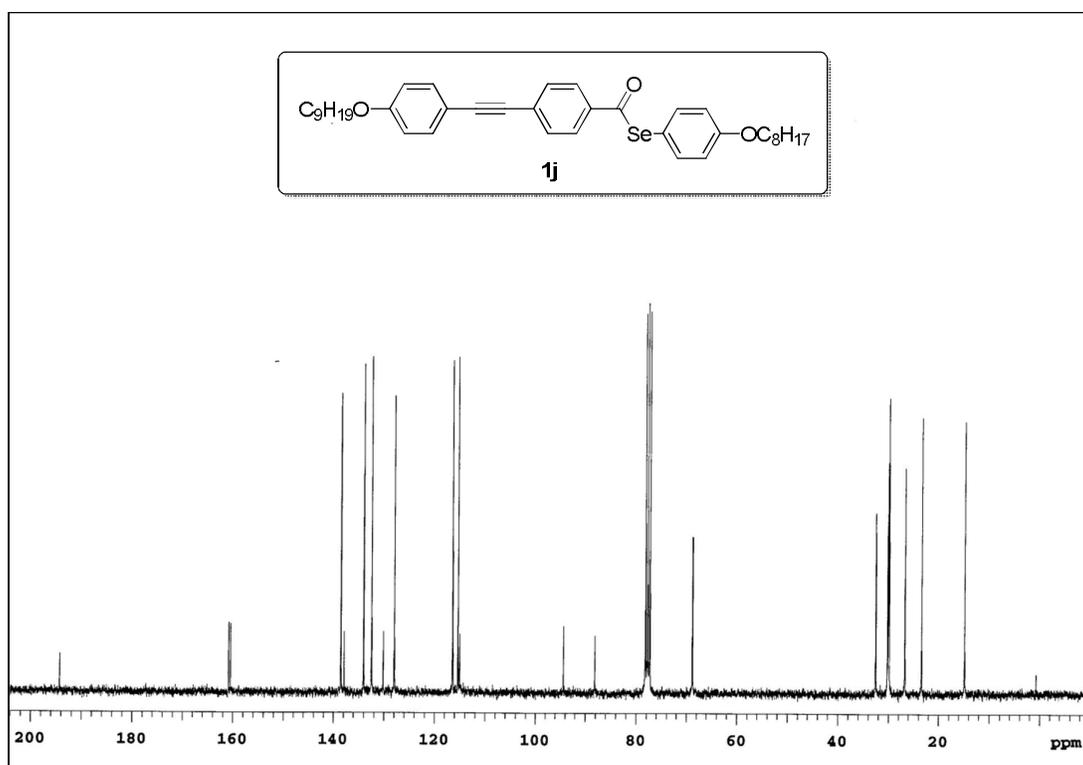


Figura 52: Espectro de RMN ^{13}C do composto **1j** (CDCl_3 , 75 MHz).

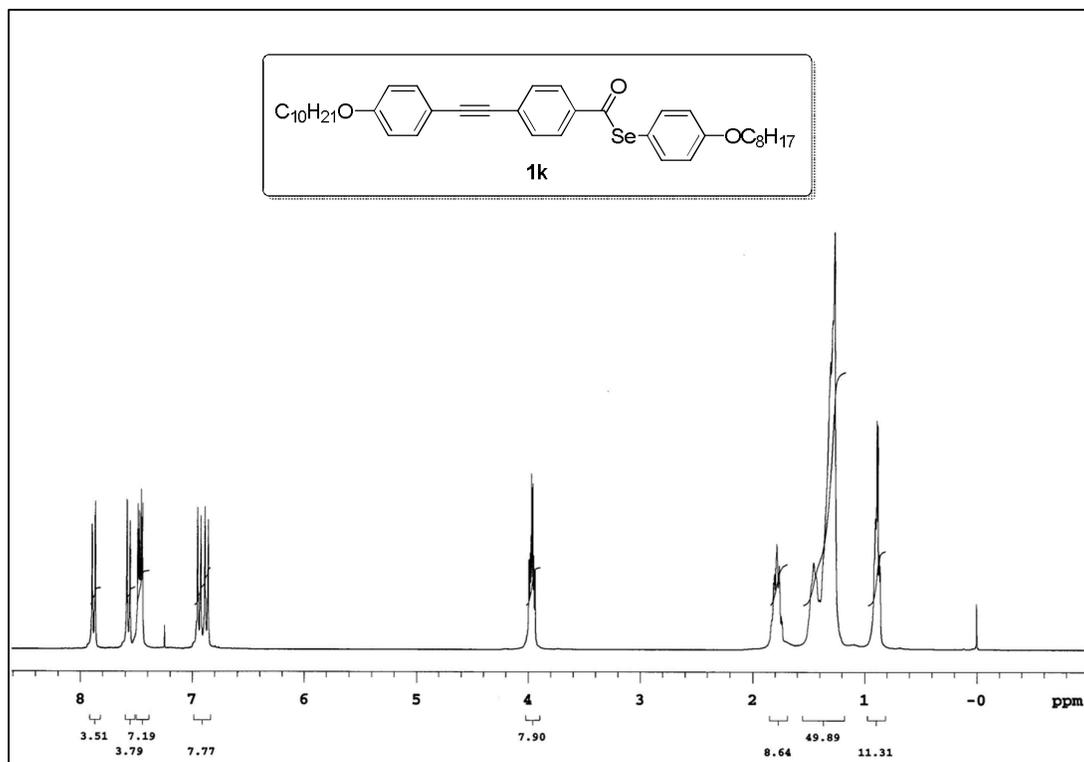


Figura 53: Espectro de RMN ¹H do composto **1k** (CDCl₃, 300 MHz).

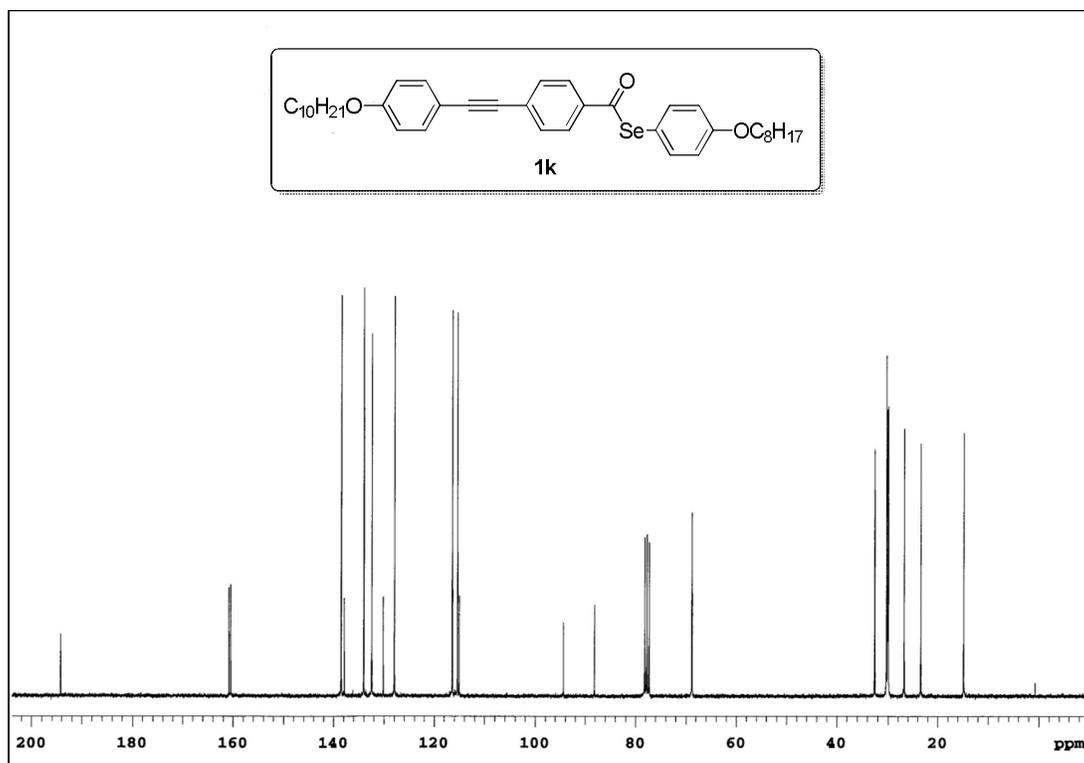


Figura 54: Espectro de RMN ¹³C do composto **1k** (CDCl₃, 75 MHz).

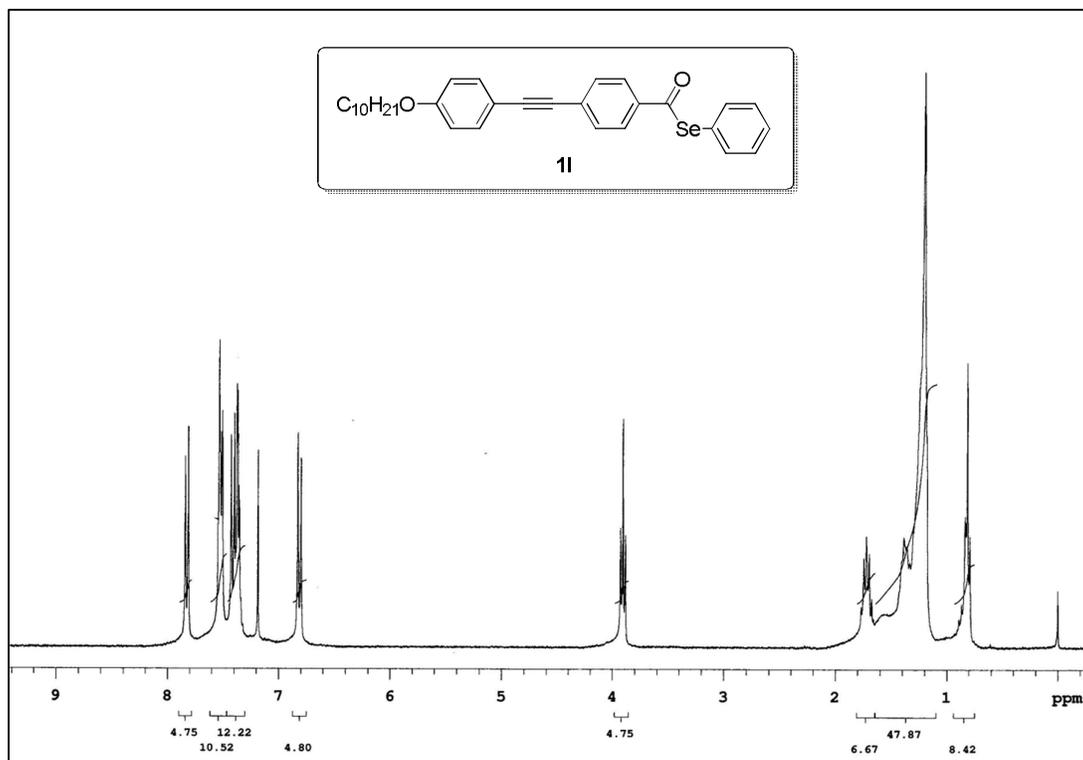


Figura 55: Espectro de RMN ^1H do composto **11** (CDCl_3 , 300 MHz).

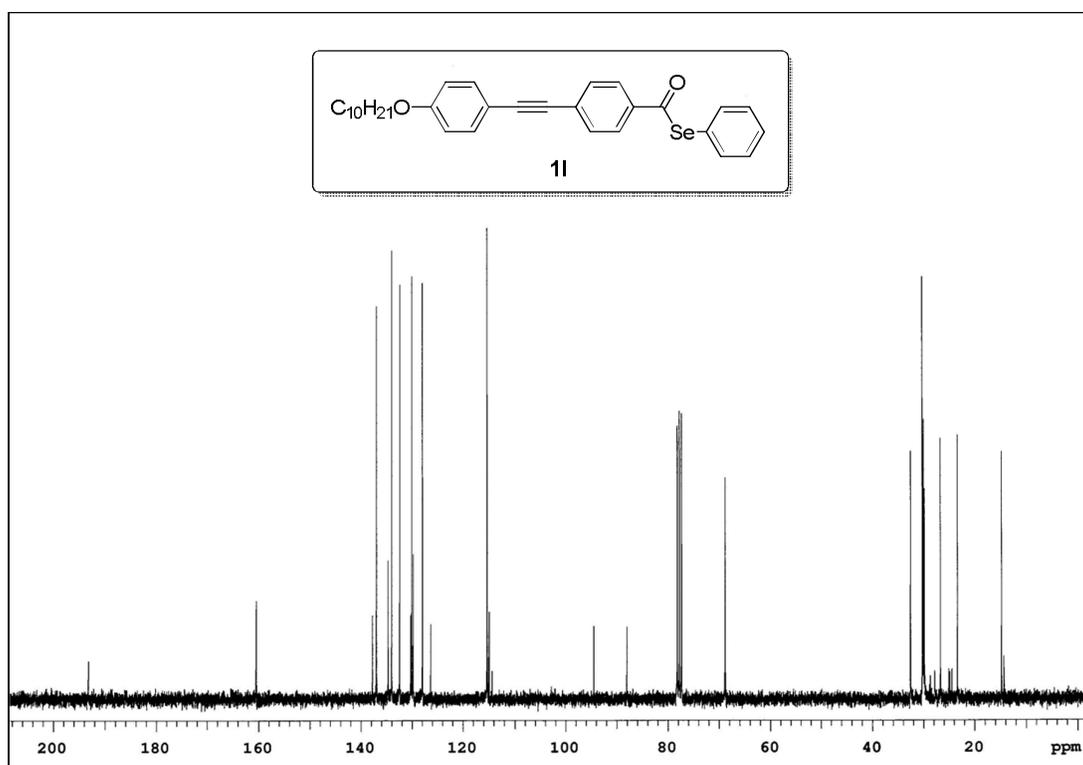


Figura 56: Espectro de RMN ^{13}C do composto **11** (CDCl_3 , 75 MHz).

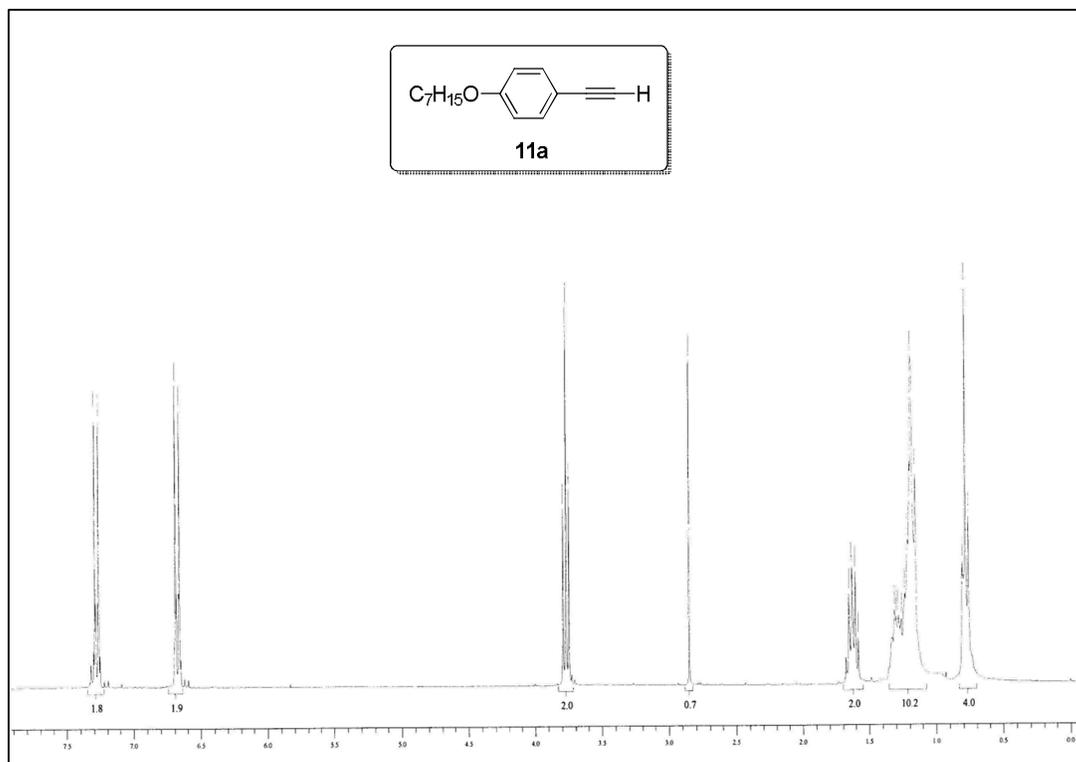


Figura 57: Espectro de RMN ^1H do composto **11a** (CDCl_3 , 300 MHz).

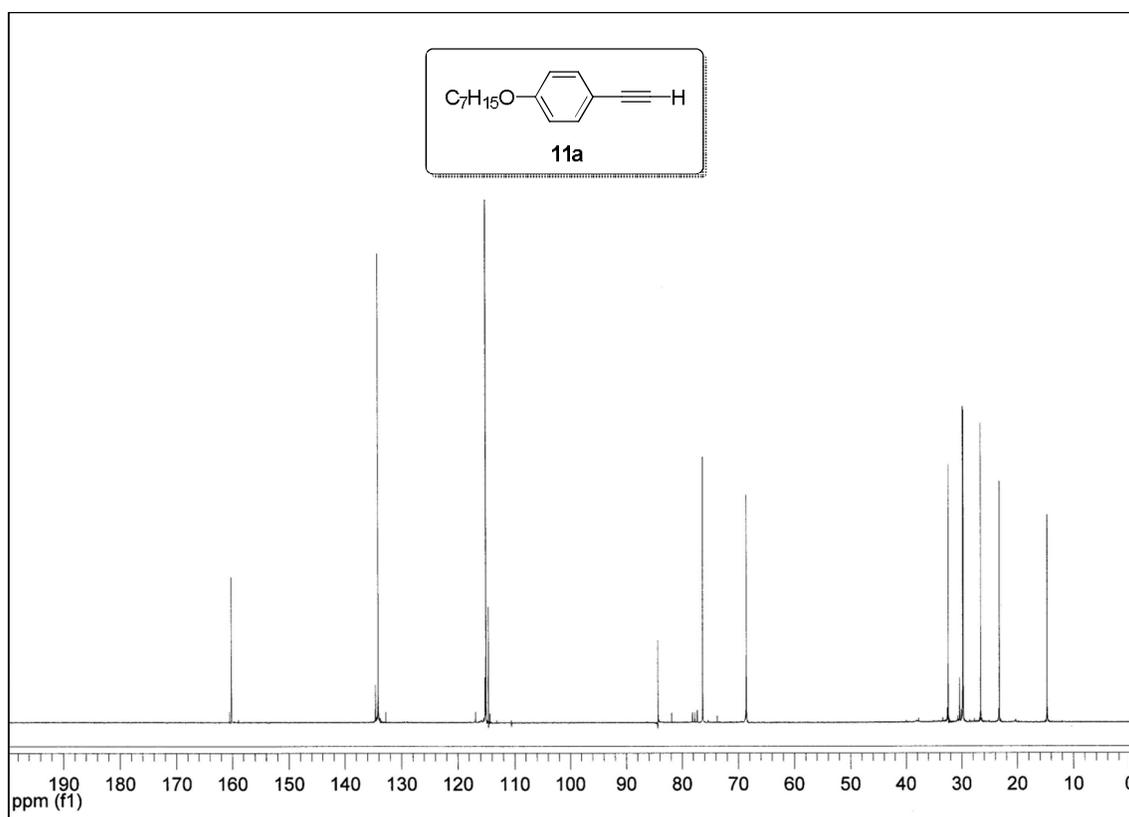


Figura 58: Espectro de RMN ^{13}C do composto **11a** (CDCl_3 , 75 MHz).

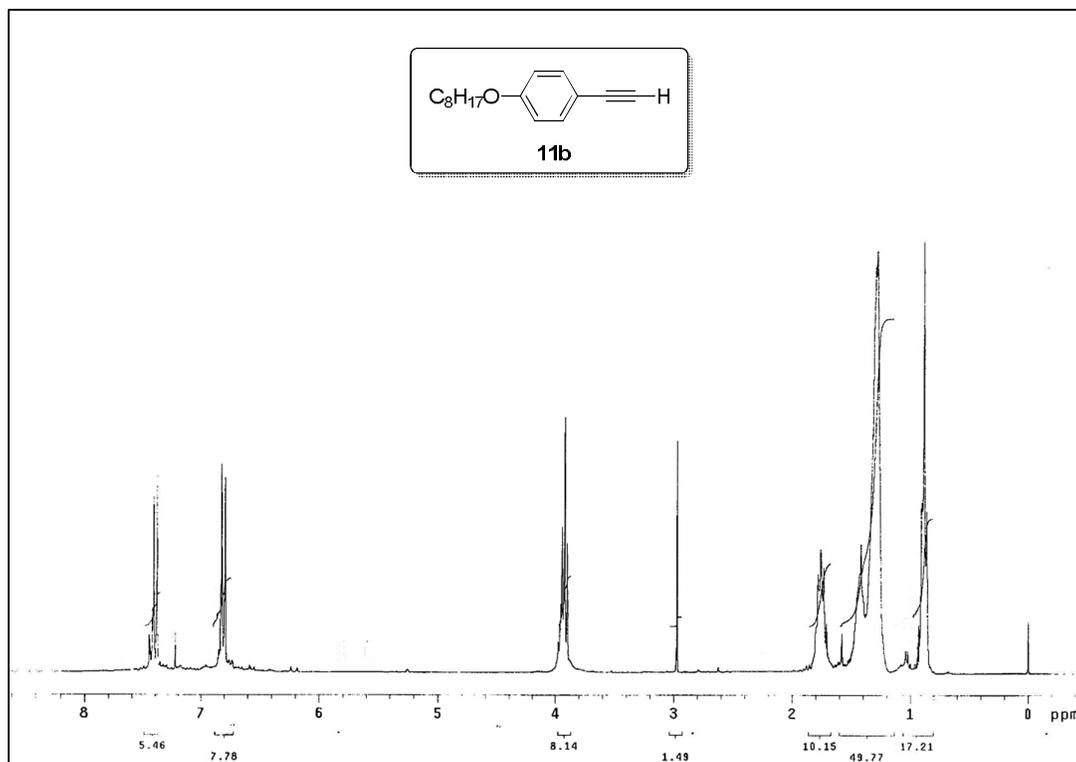


Figura 59: Espectro de RMN ^1H do composto **11b** (CDCl_3 , 300 MHz).

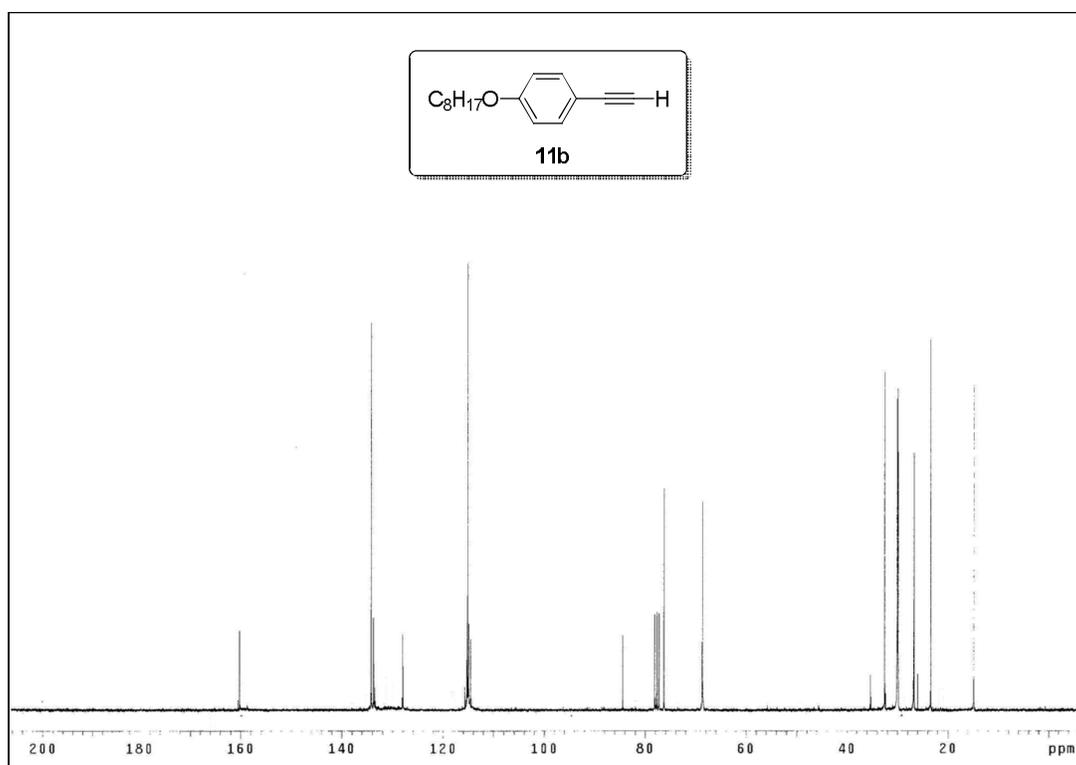


Figura 60: Espectro de RMN ^{13}C do composto **11b** (CDCl_3 , 75 MHz).

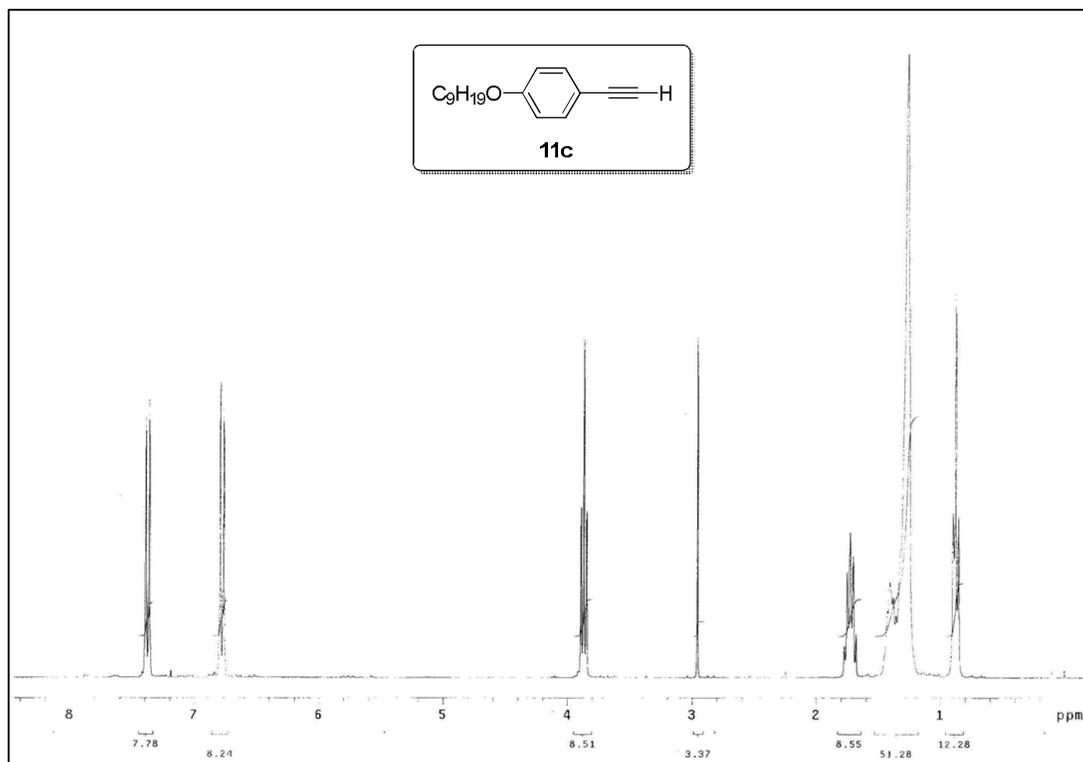


Figura 61: Espectro de RMN ^1H do composto **11c** (CDCl_3 , 300 MHz).

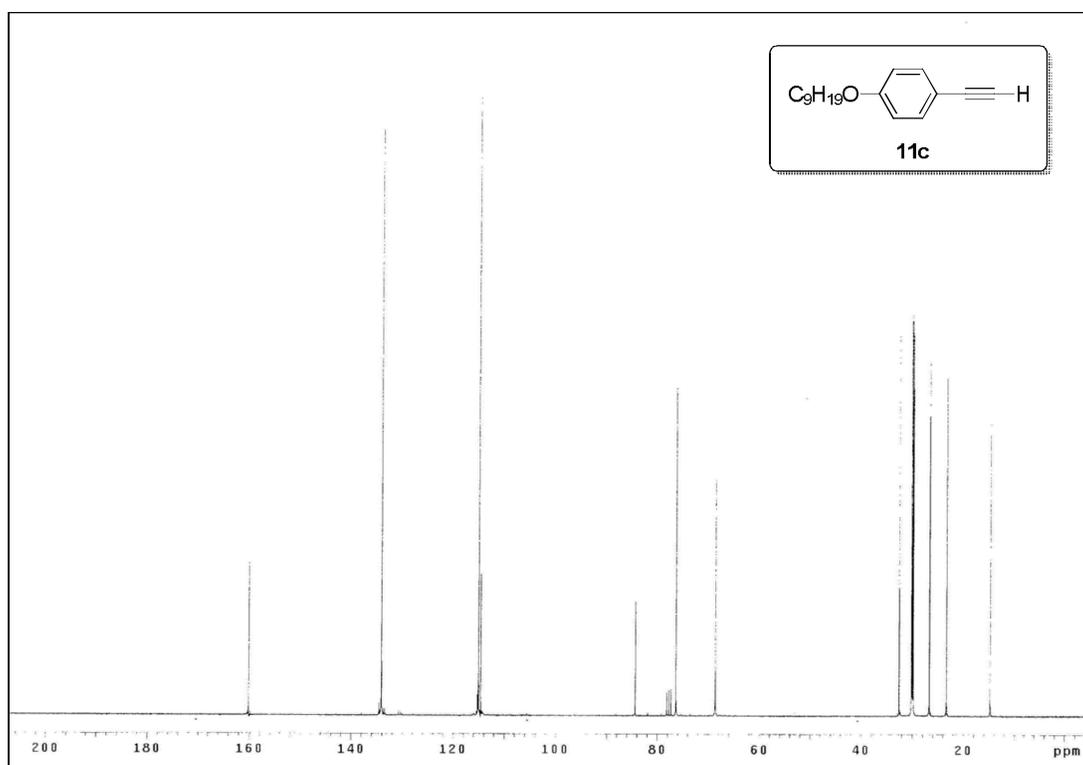


Figura 62: Espectro de RMN ^{13}C do composto **11c** (CDCl_3 , 75 MHz).

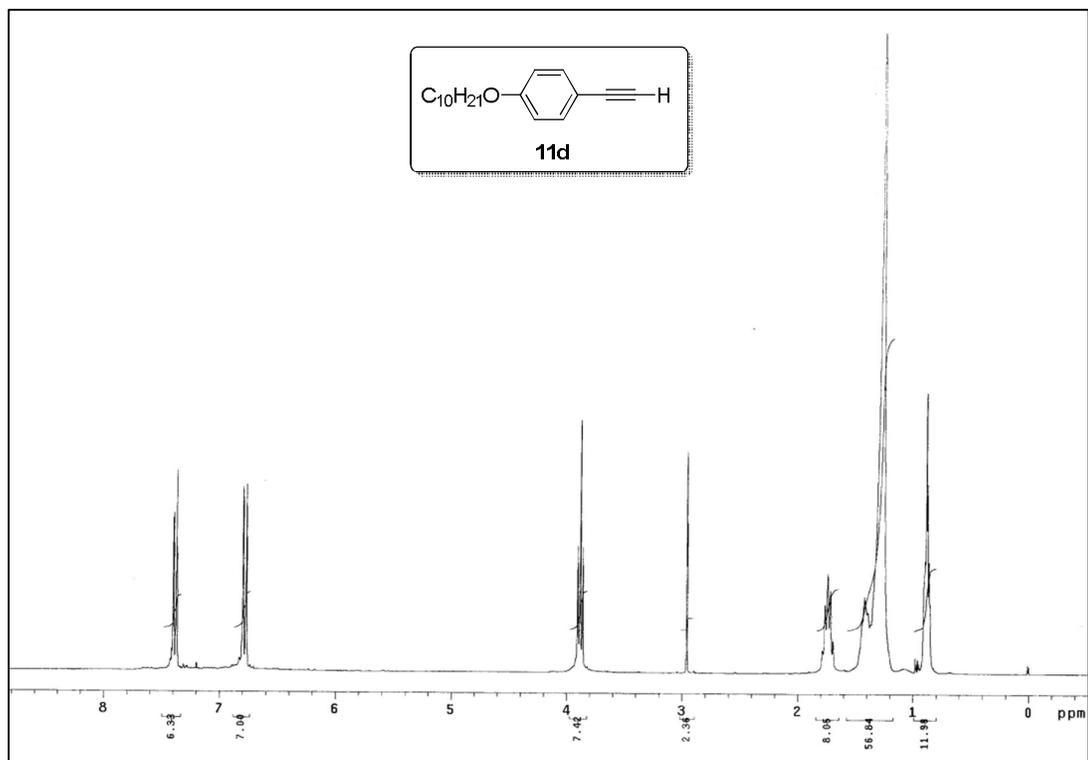


Figura 63: Espectro de RMN ^1H do composto **11d** (CDCl_3 , 300 MHz).

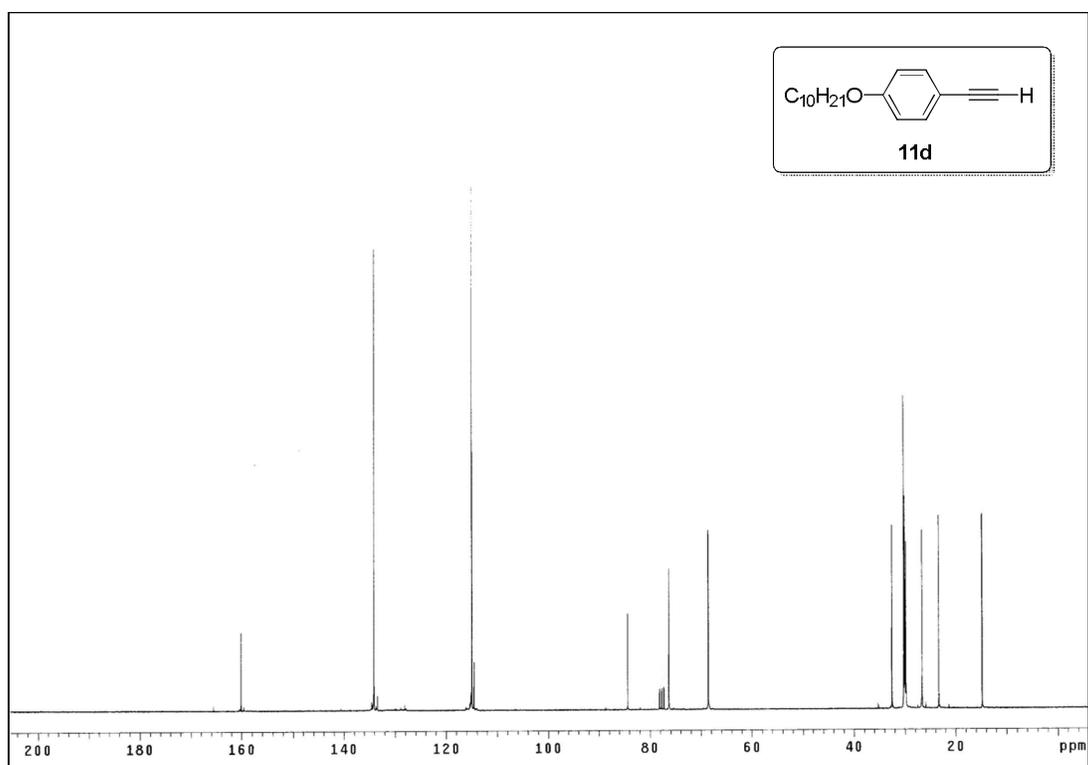


Figura 64: Espectro de RMN ^{13}C do composto **11d** (CDCl_3 , 75 MHz).

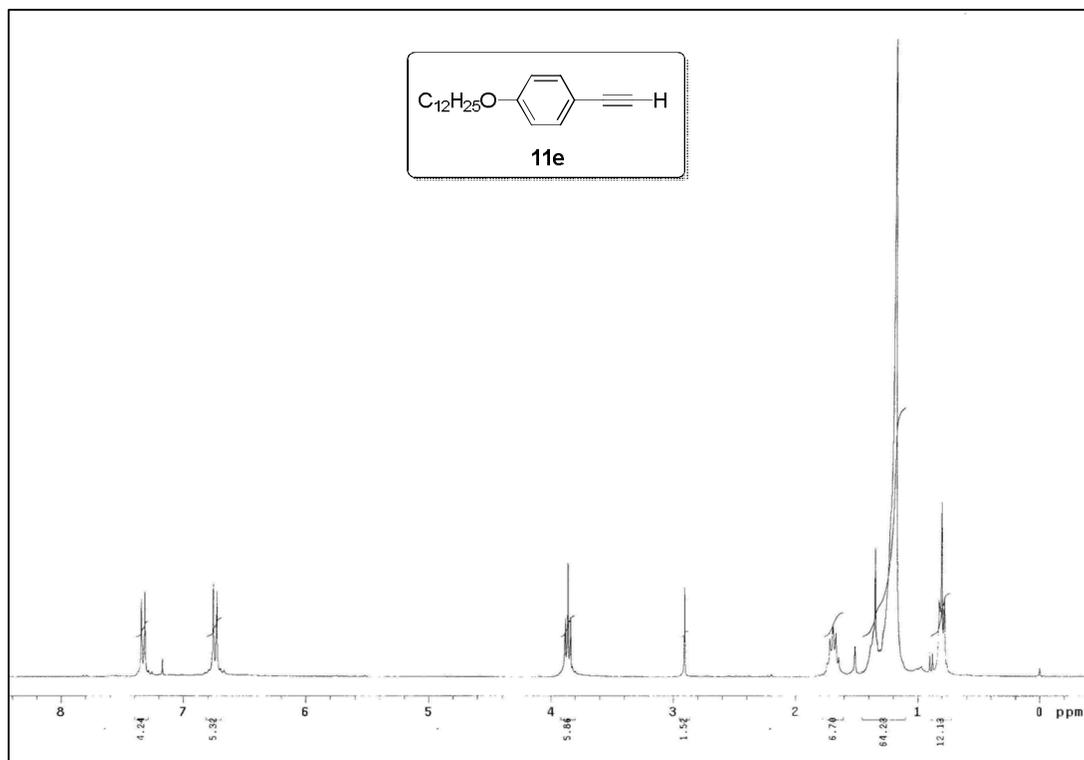


Figura 65: Espectro de RMN ^1H do composto **11e** (CDCl_3 , 300 MHz).

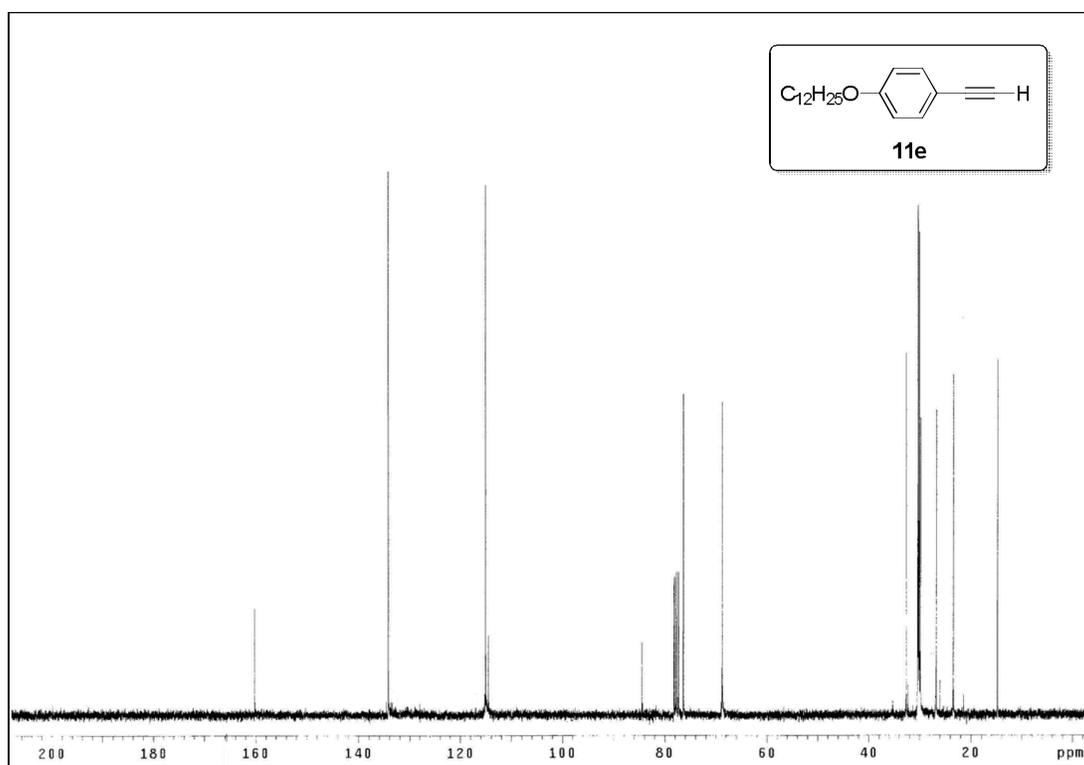


Figura 66: Espectro de RMN ^{13}C do composto **11e** (CDCl_3 , 75 MHz).

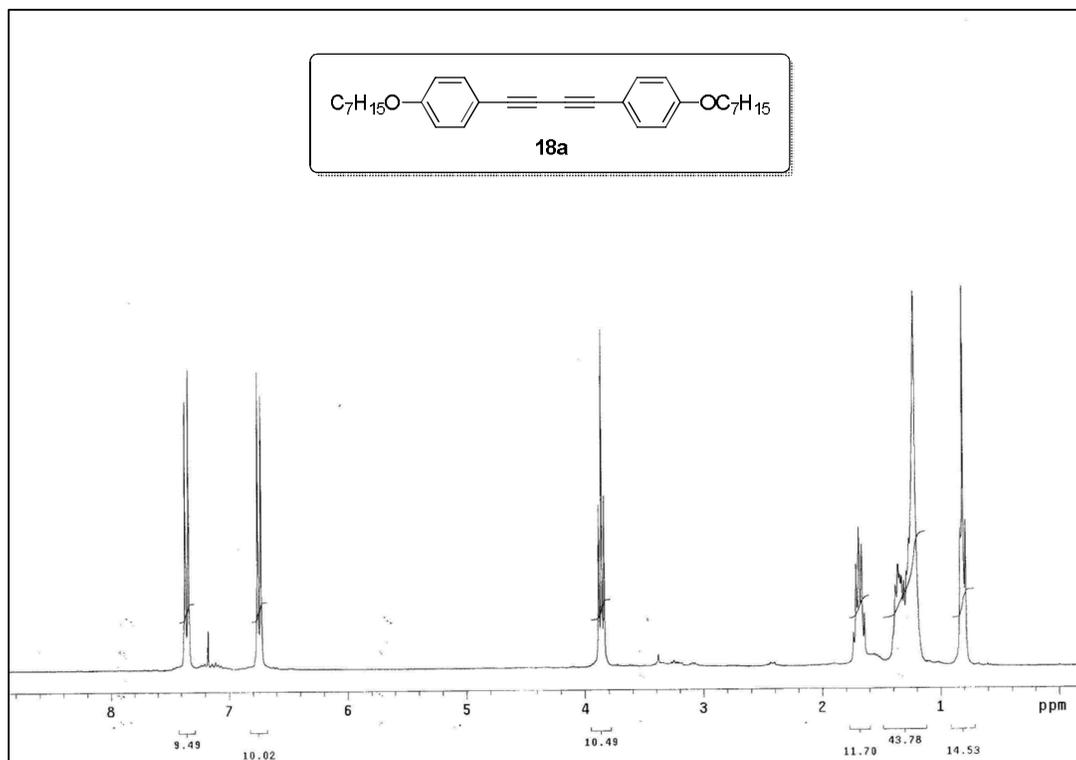


Figura 67: Espectro de RMN ^1H do composto **18a** (CDCl_3 , 300 MHz).

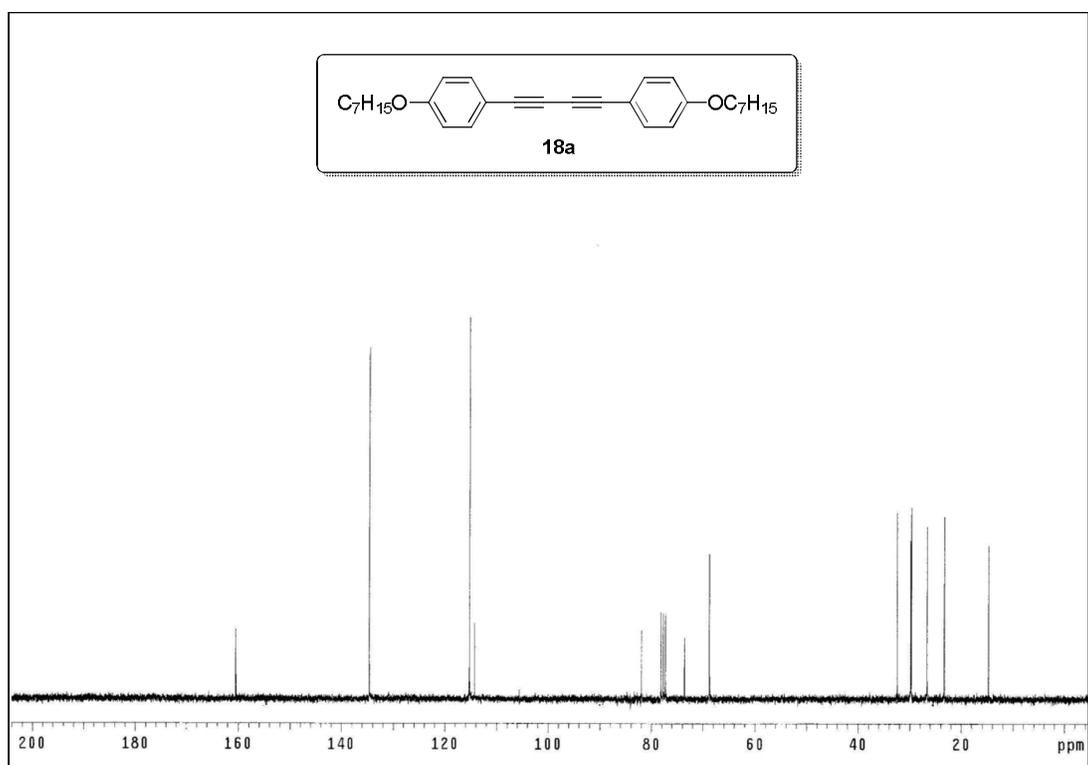


Figura 68: Espectro de RMN ^{13}C do composto **18a** (CDCl_3 , 75 MHz).

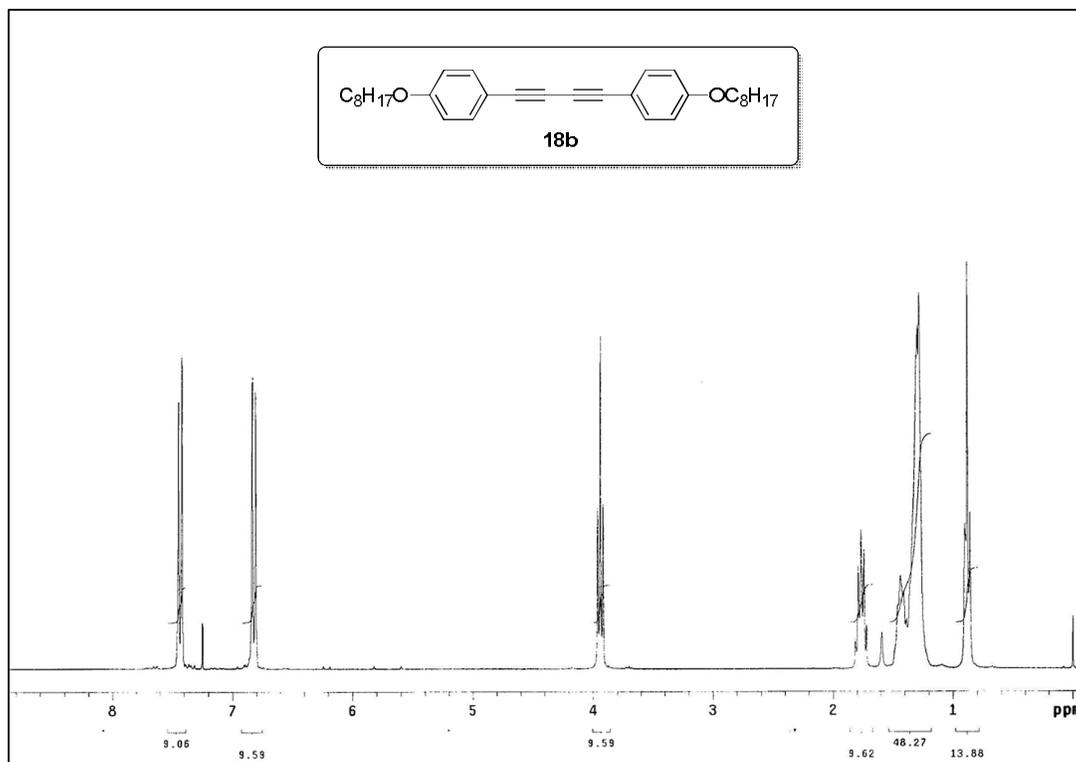


Figura 69: Espectro de RMN ¹H do composto **18b** (CDCl₃, 300 MHz).

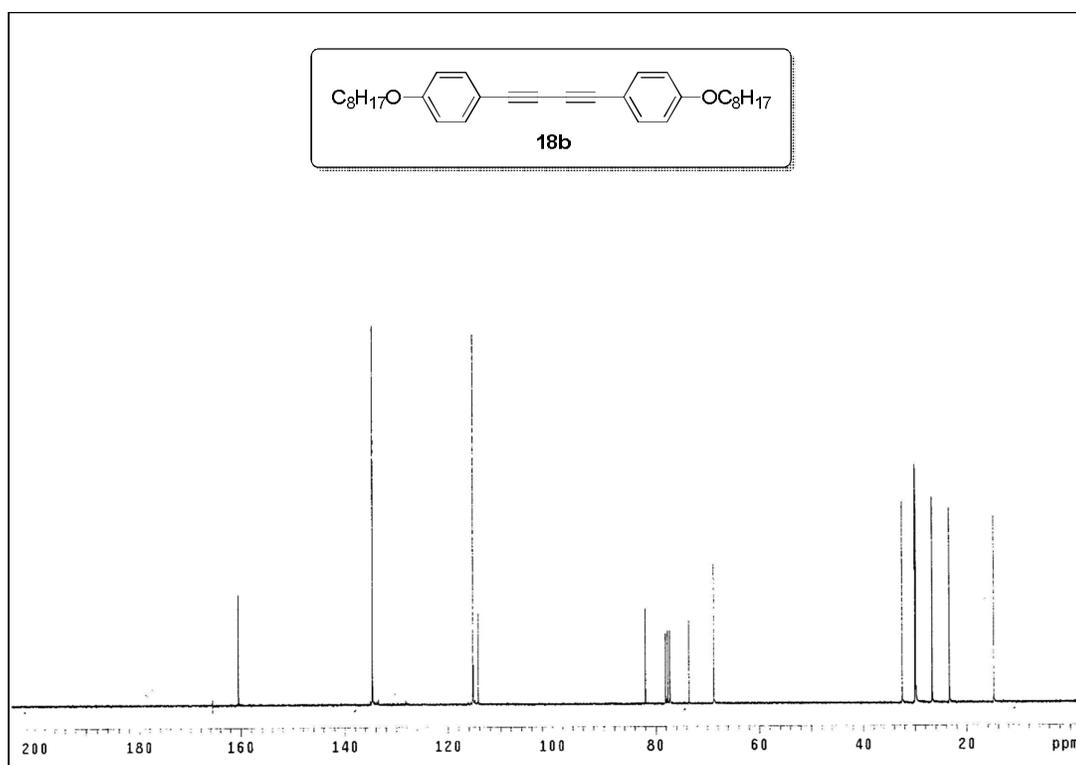


Figura 70: Espectro de RMN ¹³C do composto **18b** (CDCl₃, 75 MHz).

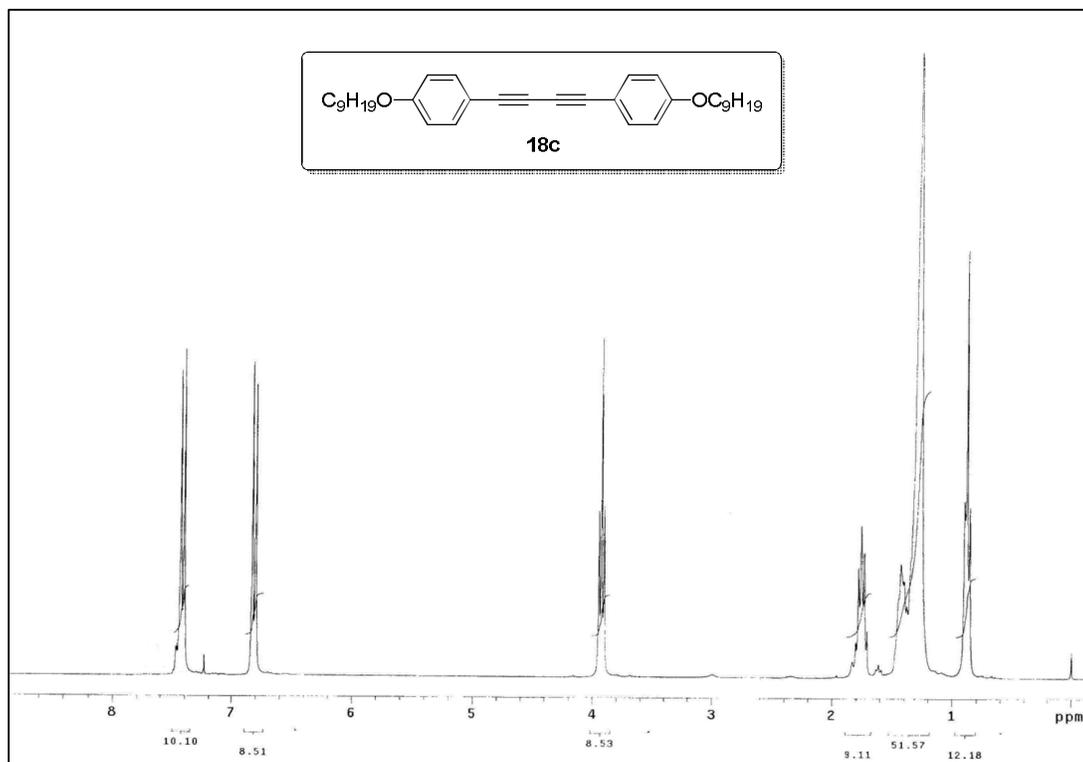


Figura 71: Espectro de RMN ¹H do composto **18c** (CDCl₃, 300 MHz).

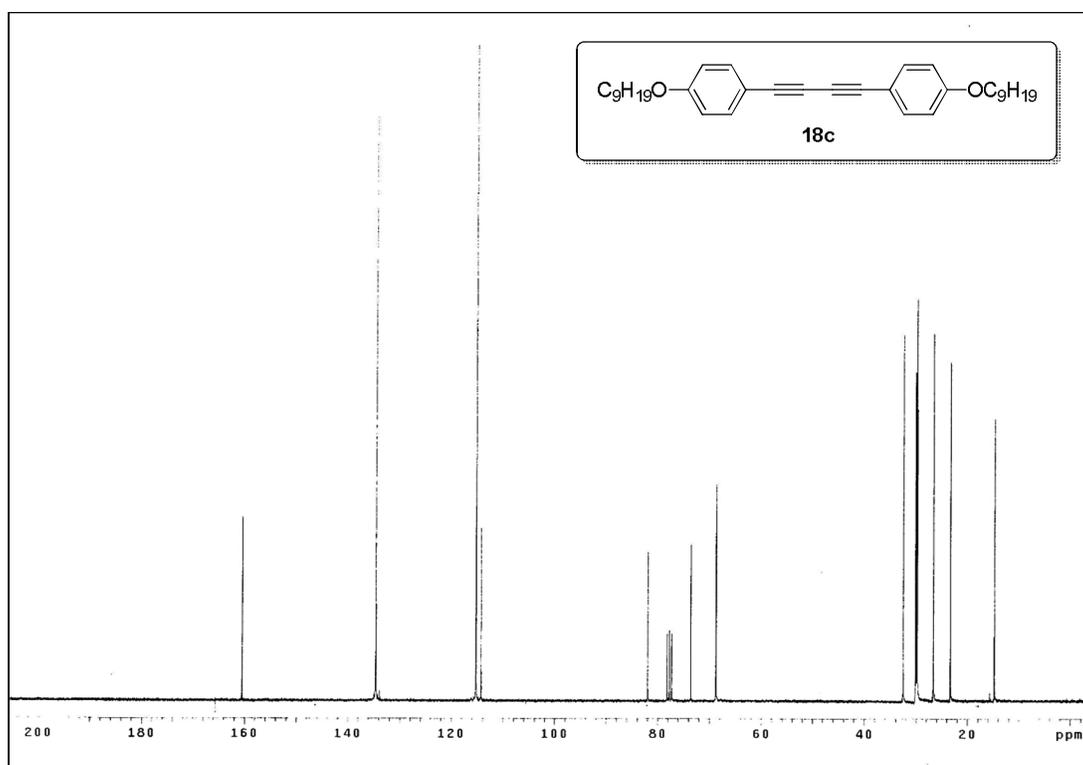


Figura 72: Espectro de RMN ¹³C do composto **18c** (CDCl₃, 75 MHz).

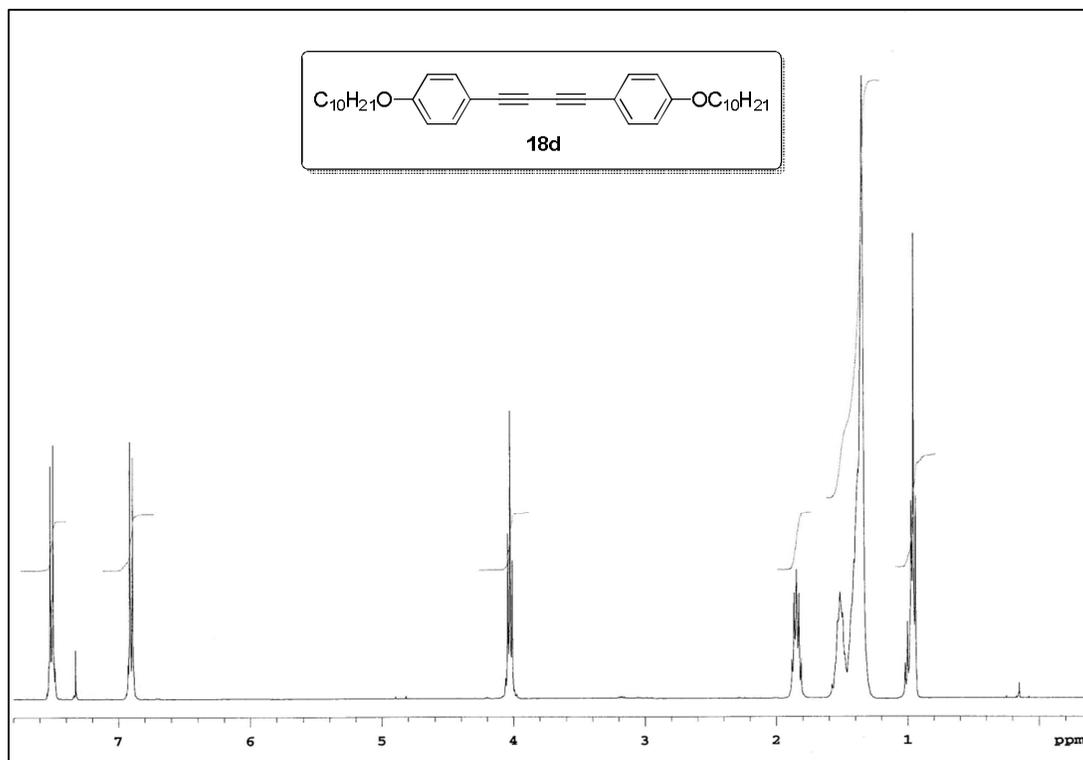


Figura 73: Espectro de RMN ^1H do composto **18d** (CDCl_3 , 300 MHz).

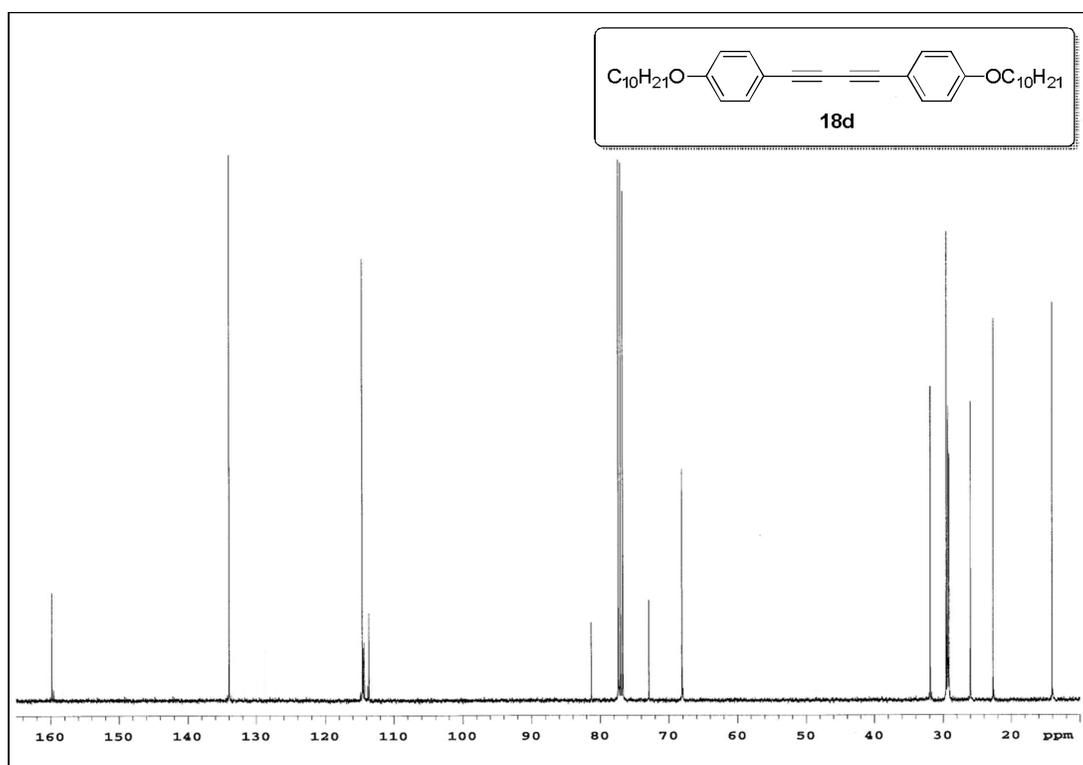


Figura 74: Espectro de RMN ^{13}C do composto **18d** (CDCl_3 , 75 MHz).

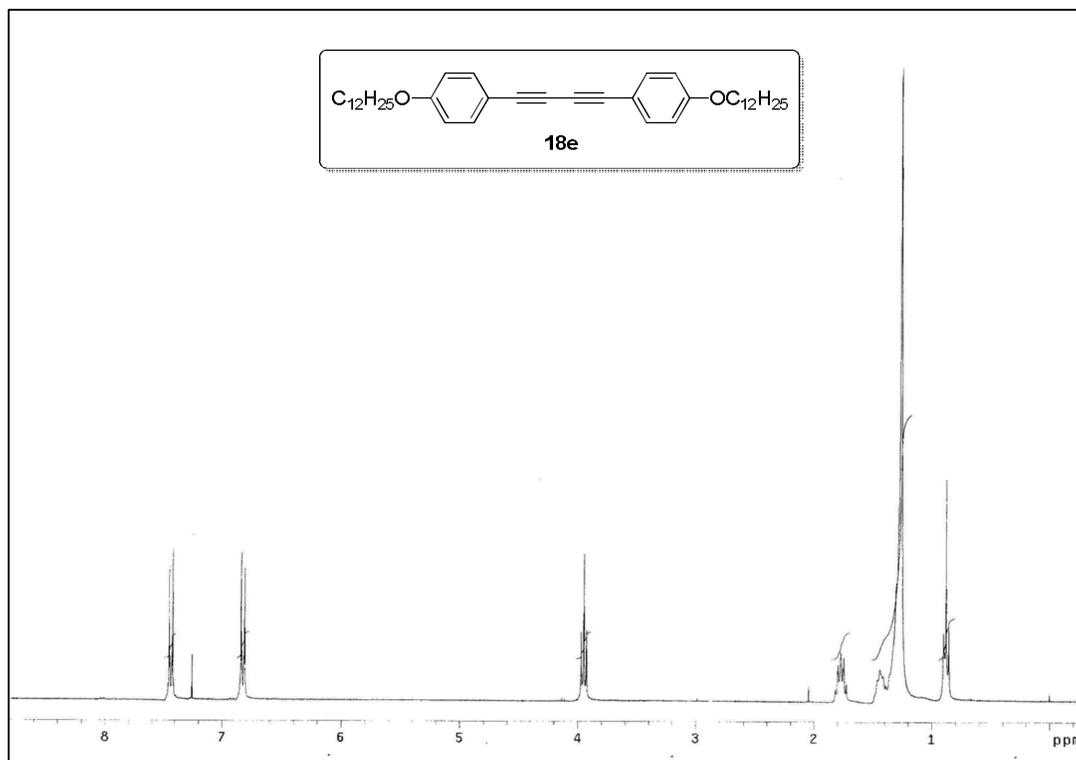


Figura 75: Espectro de RMN ¹H do composto **18e** (CDCl₃, 300 MHz).

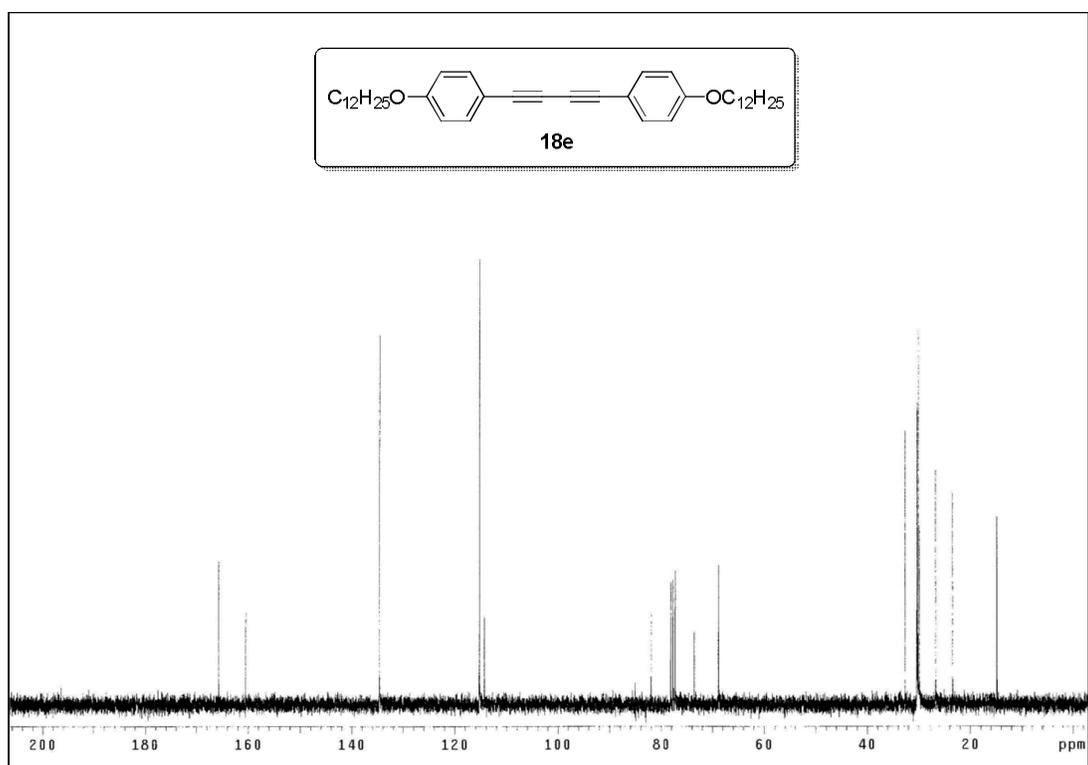


Figura 76: Espectro de RMN ¹³C do composto **18e** (CDCl₃, 75 MHz).

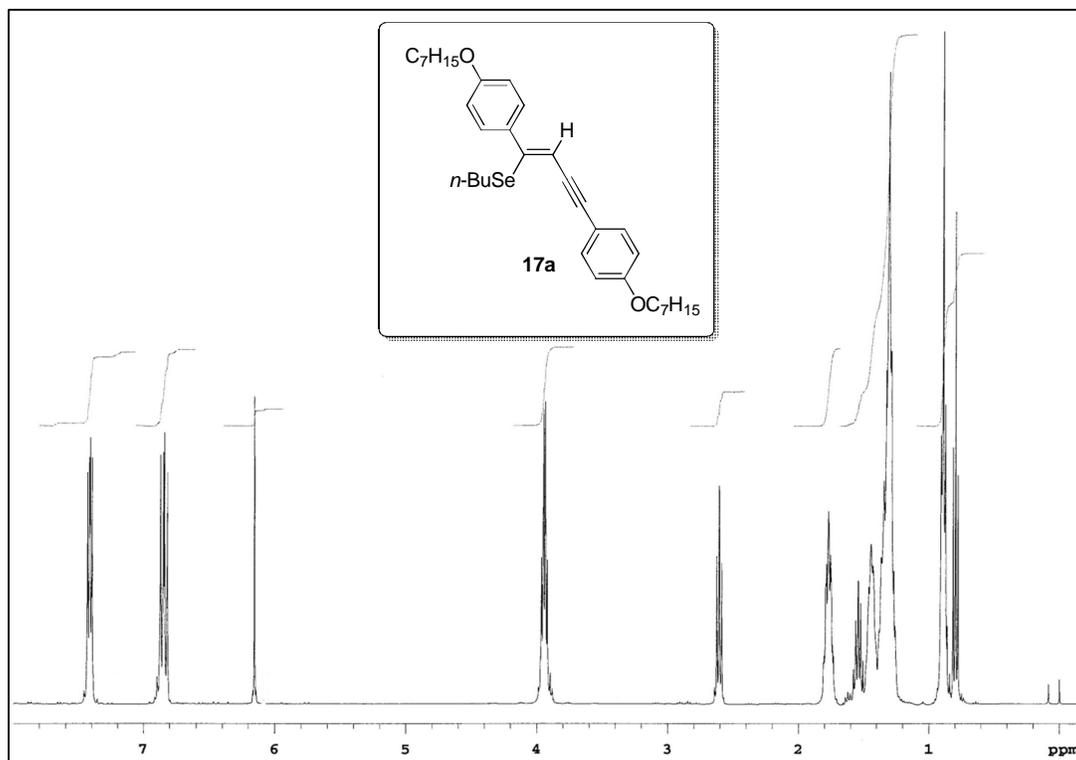


Figura 77: Espectro de RMN ^1H do composto **17a** (CDCl_3 , 400 MHz).

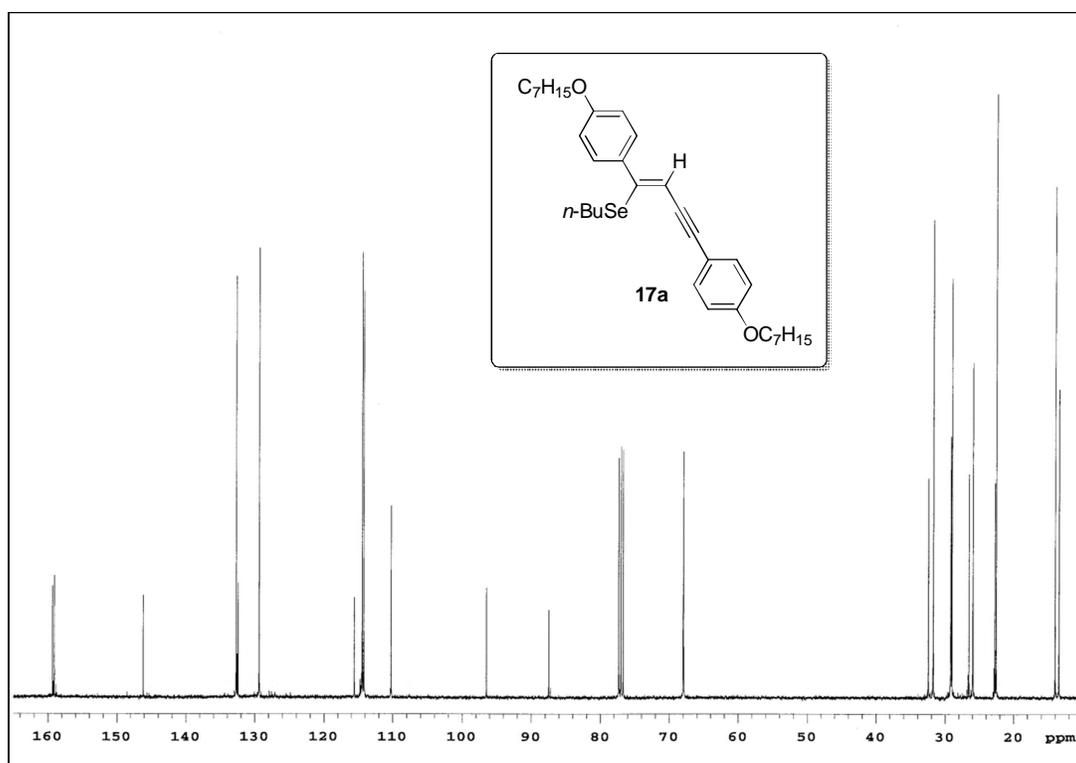


Figura 78: Espectro de RMN ^{13}C do composto **17a** (CDCl_3 , 100 MHz).

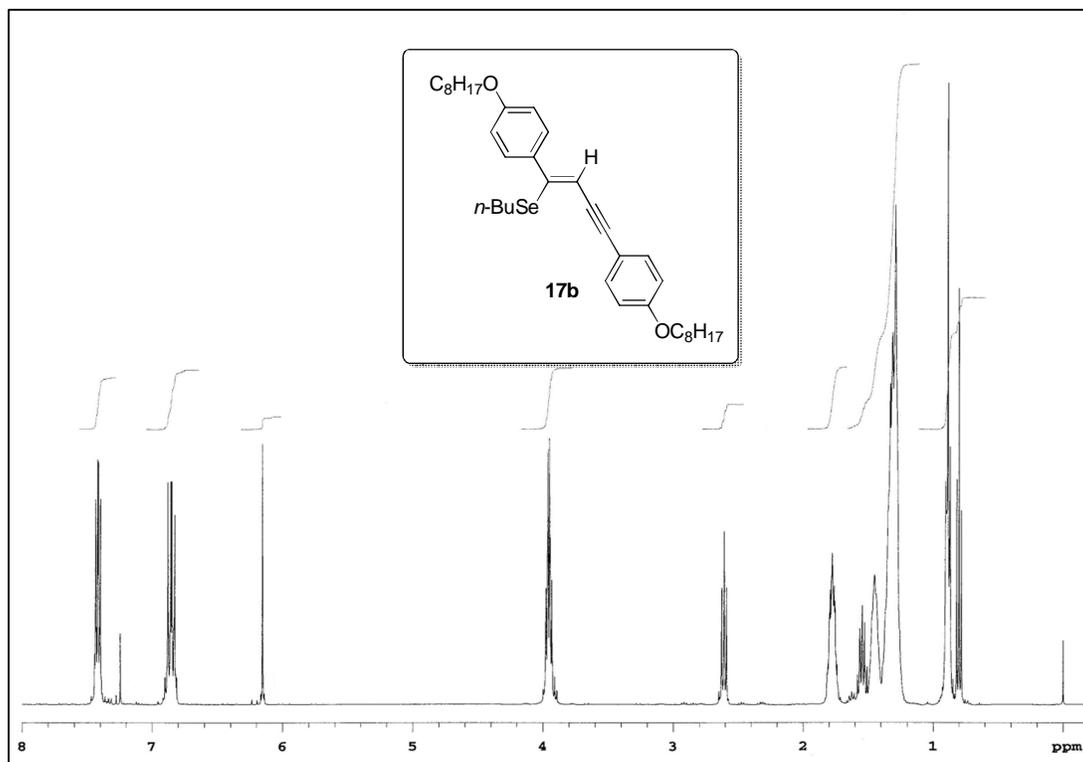


Figura 79: Espectro de RMN ^1H do composto **17b** (CDCl_3 , 400 MHz).

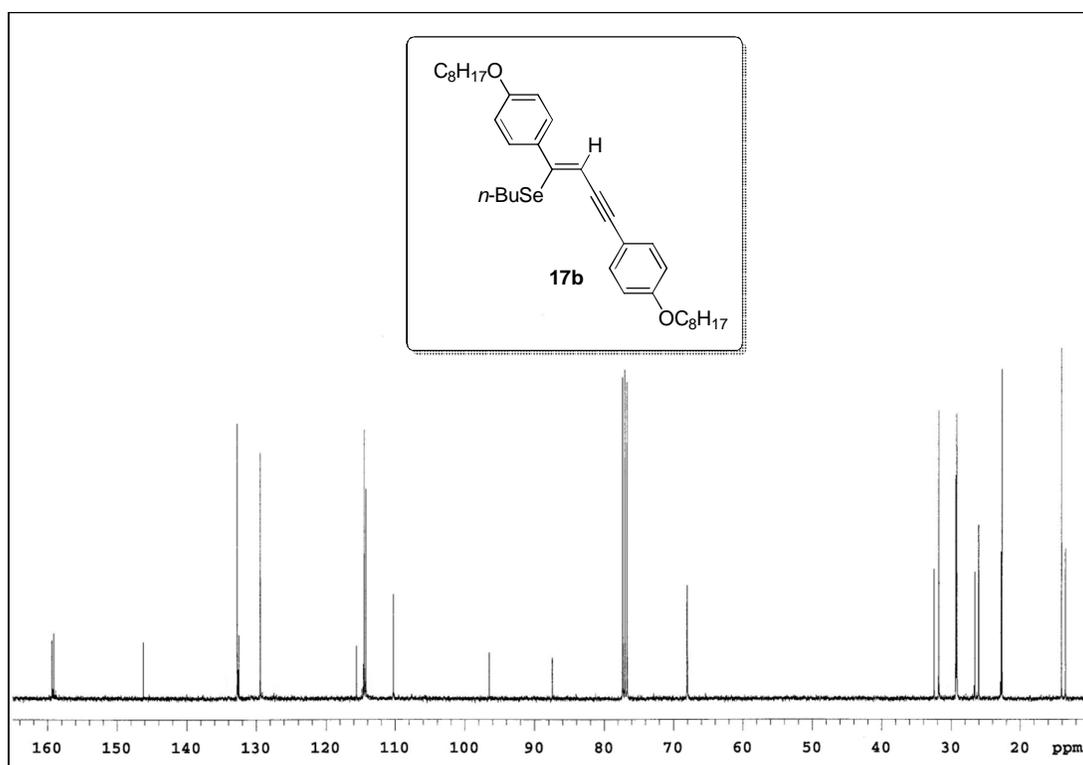


Figura 80: Espectro de RMN ^{13}C do composto **17b** (CDCl_3 , 100 MHz).

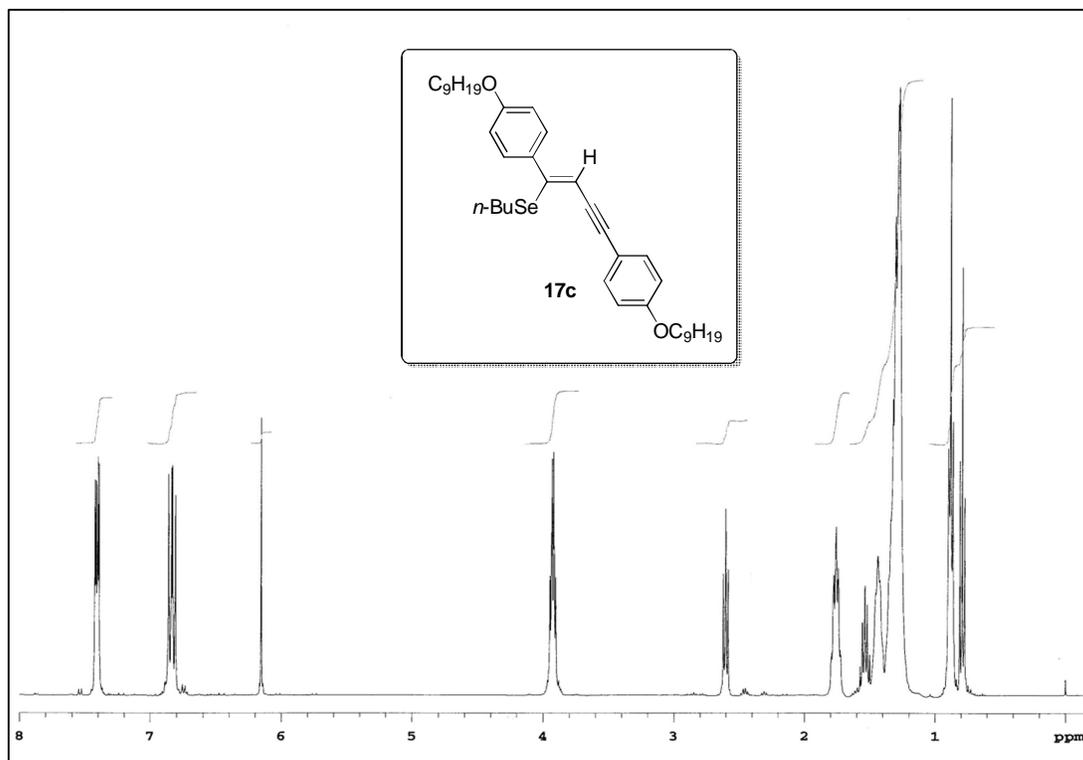


Figura 81: Espectro de RMN ^1H do composto **17c** (CDCl_3 , 400 MHz).

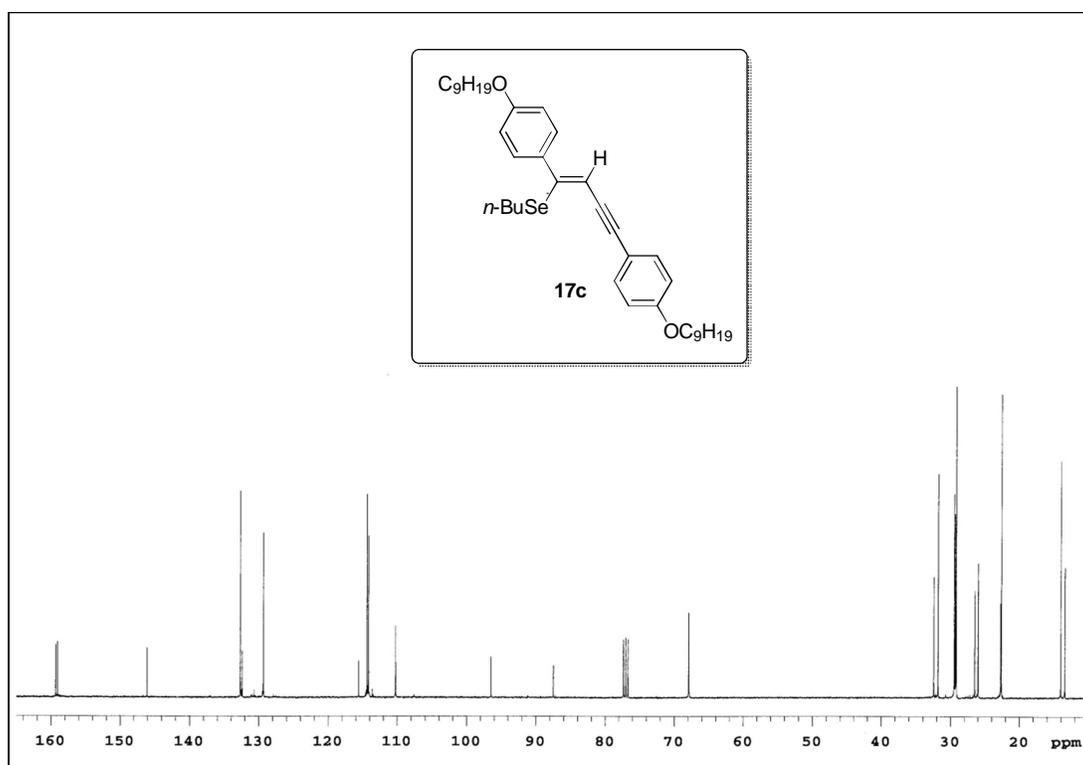


Figura 82: Espectro de RMN ^{13}C do composto **17c** (CDCl_3 , 100 MHz).

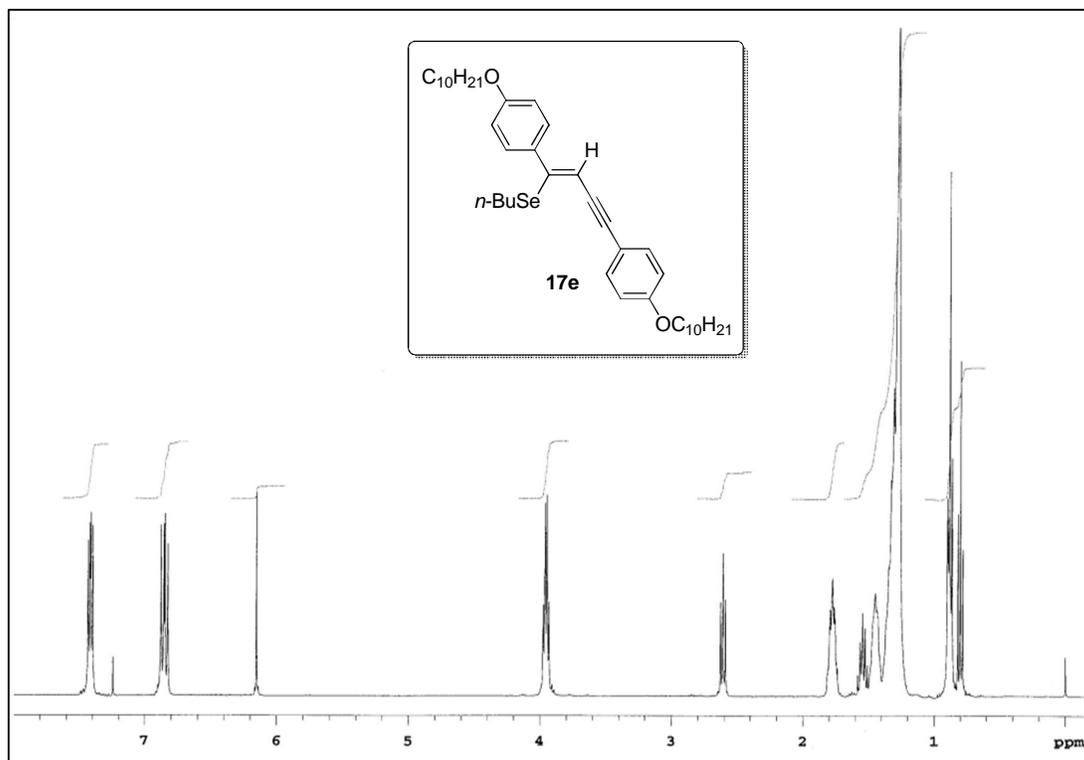


Figura 83: Espectro de RMN ^1H do composto **17e** (CDCl_3 , 400 MHz).

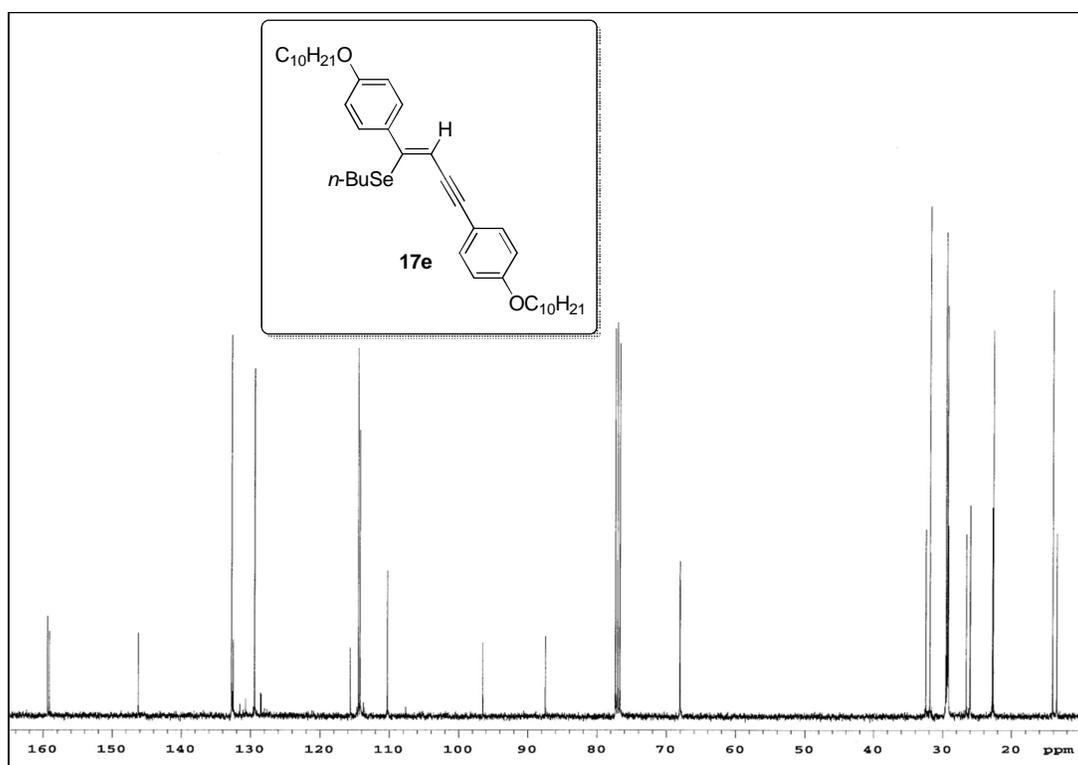


Figura 84: Espectro de RMN ^{13}C do composto **17e** (CDCl_3 , 100 MHz).

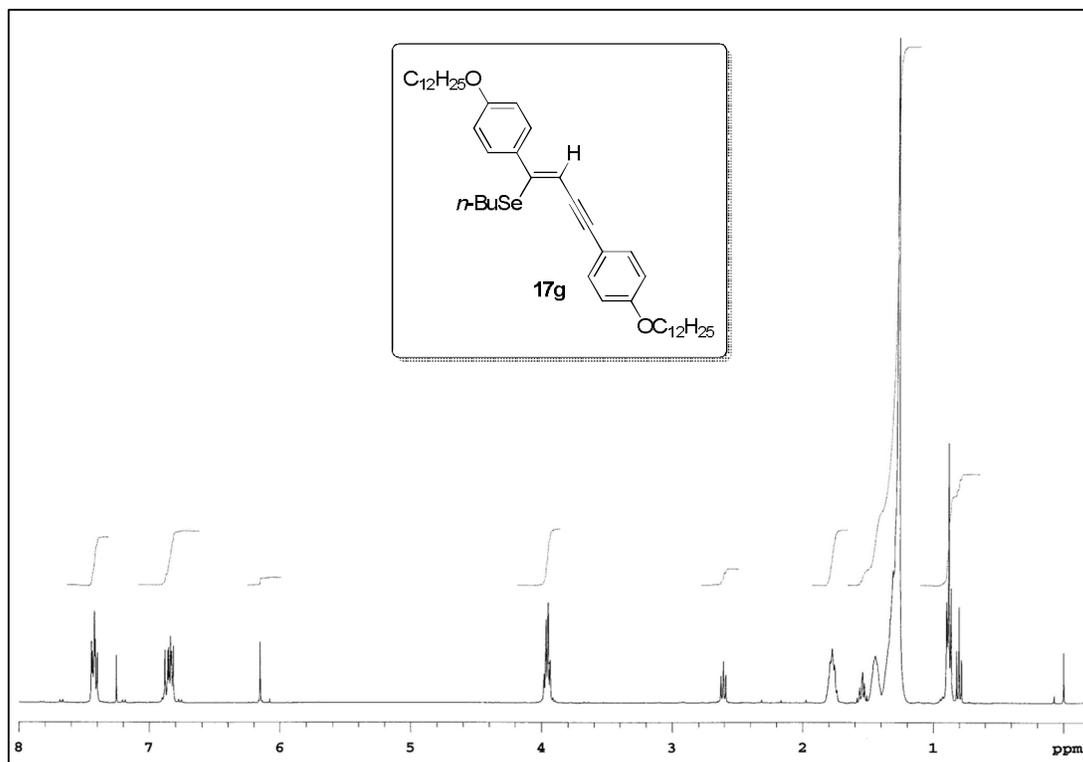


Figura 85: Espectro de RMN ^1H do composto **17g** (CDCl_3 , 400 MHz).

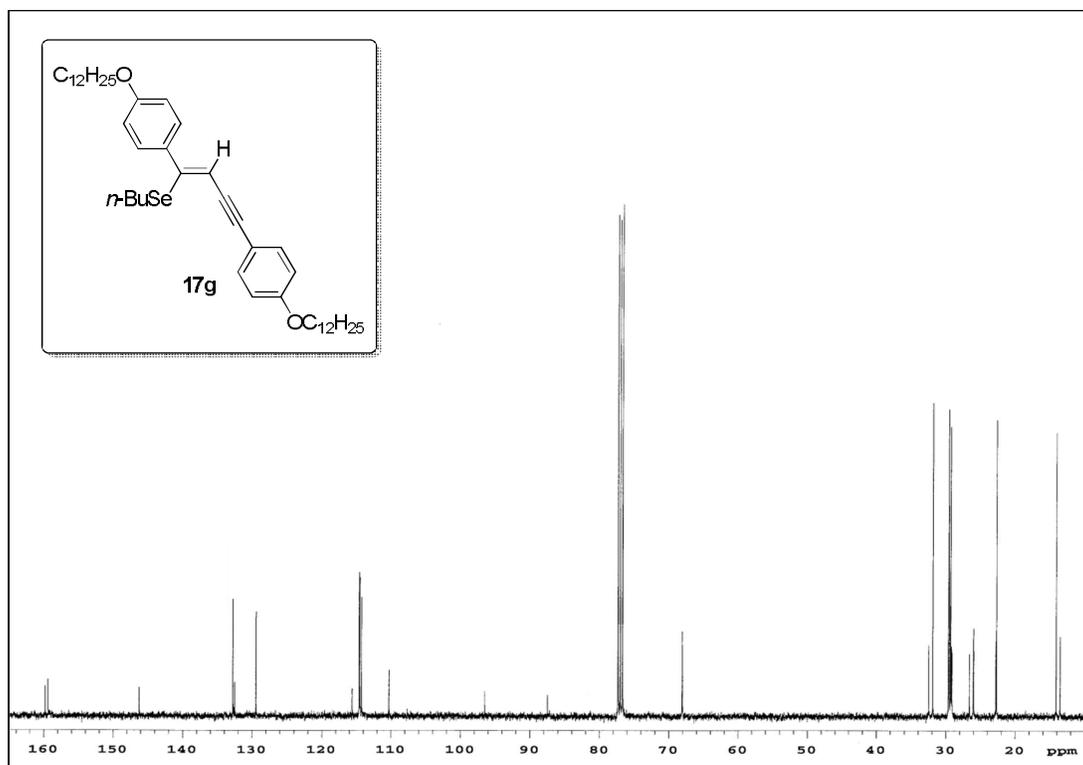


Figura 86: Espectro de RMN ^{13}C do composto **17g** (CDCl_3 , 100 MHz).

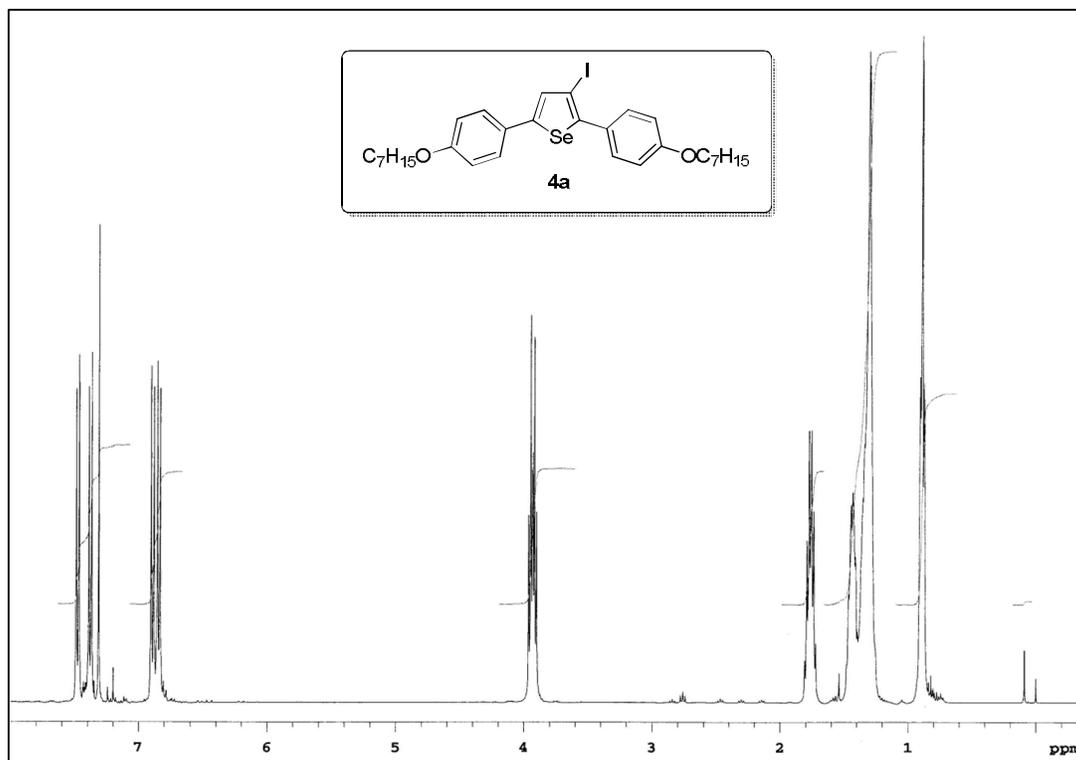


Figura 87: Espectro de RMN ^1H do composto **4a** (CDCl_3 , 400 MHz).

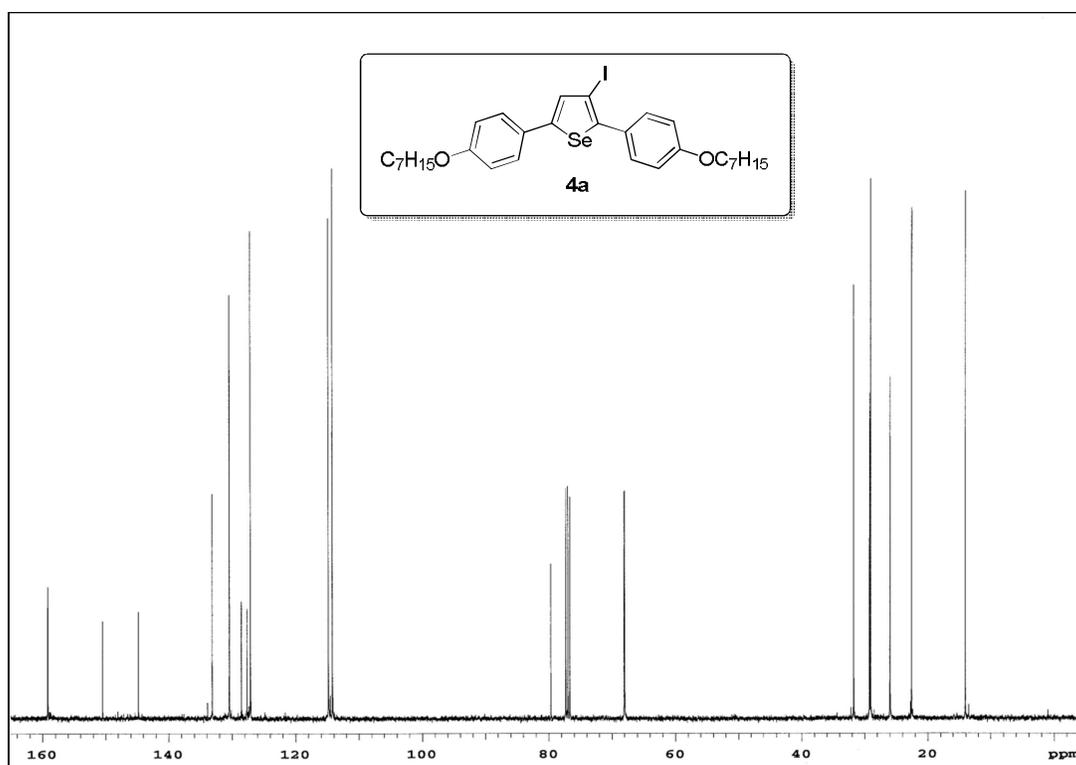


Figura 88: Espectro de RMN ^{13}C do composto **4a** (CDCl_3 , 100 MHz).

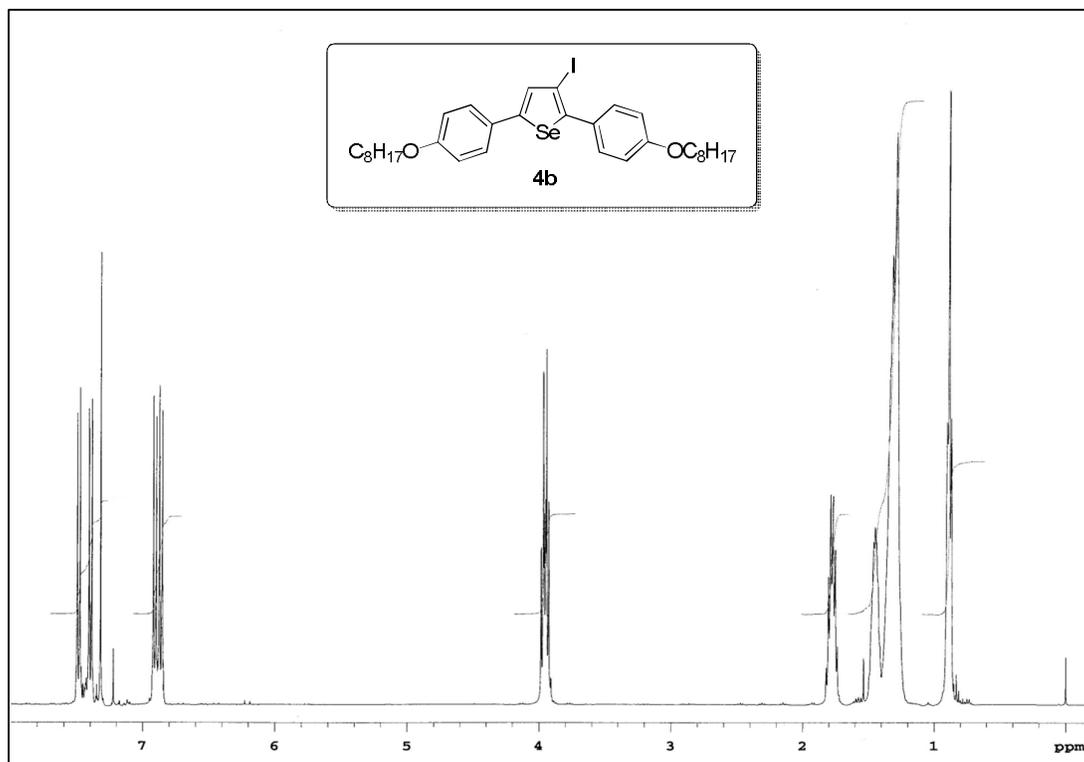


Figura 89: Espectro de RMN ^1H do composto **4b** (CDCl_3 , 400 MHz).

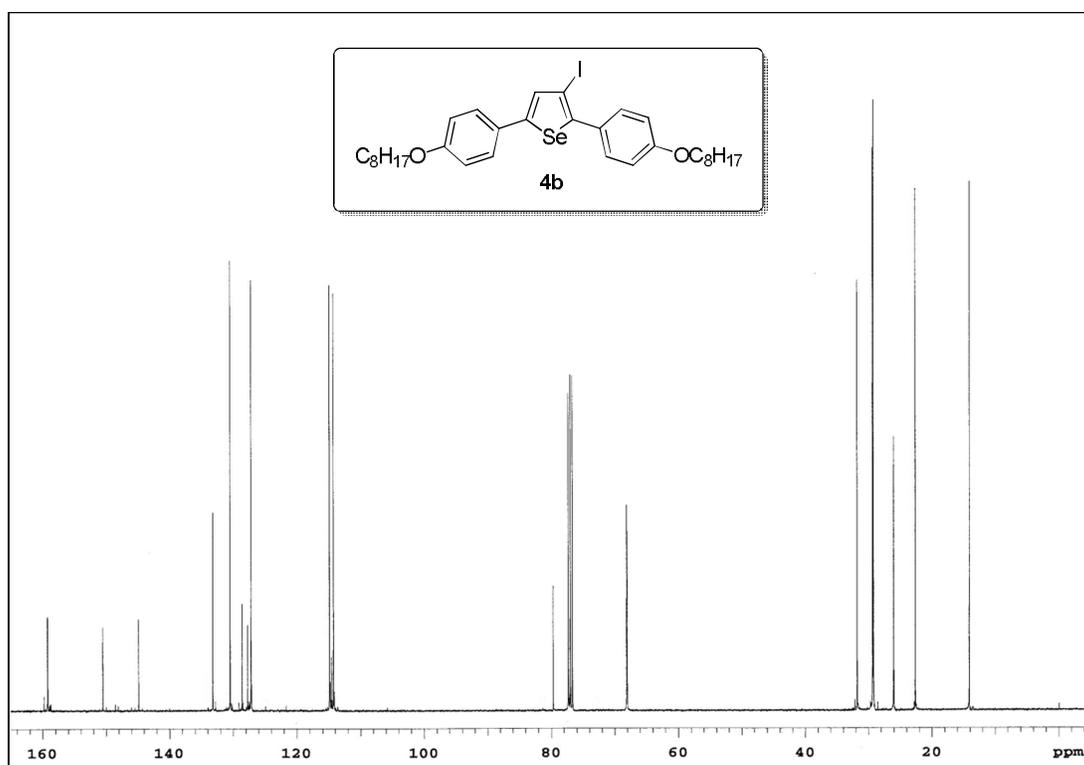


Figura 90: Espectro de RMN ^{13}C do composto **4b** (CDCl_3 , 100 MHz).

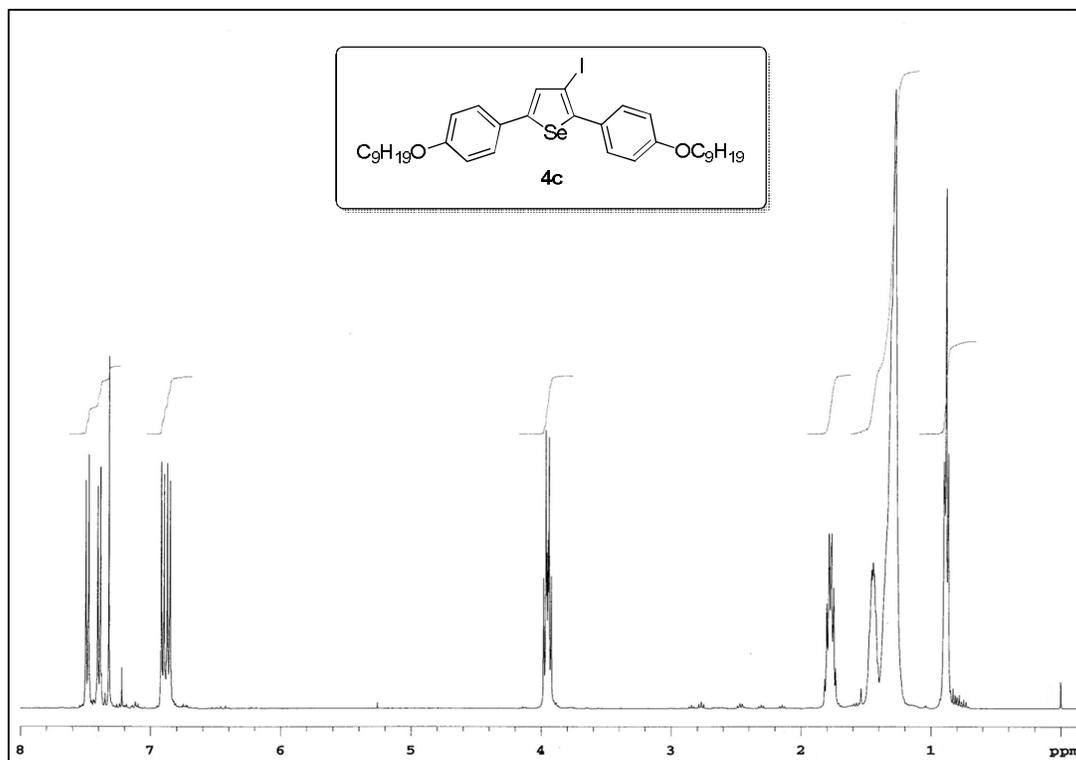


Figura 91: Espectro de RMN ^1H do composto **4c** (CDCl_3 , 400 MHz).

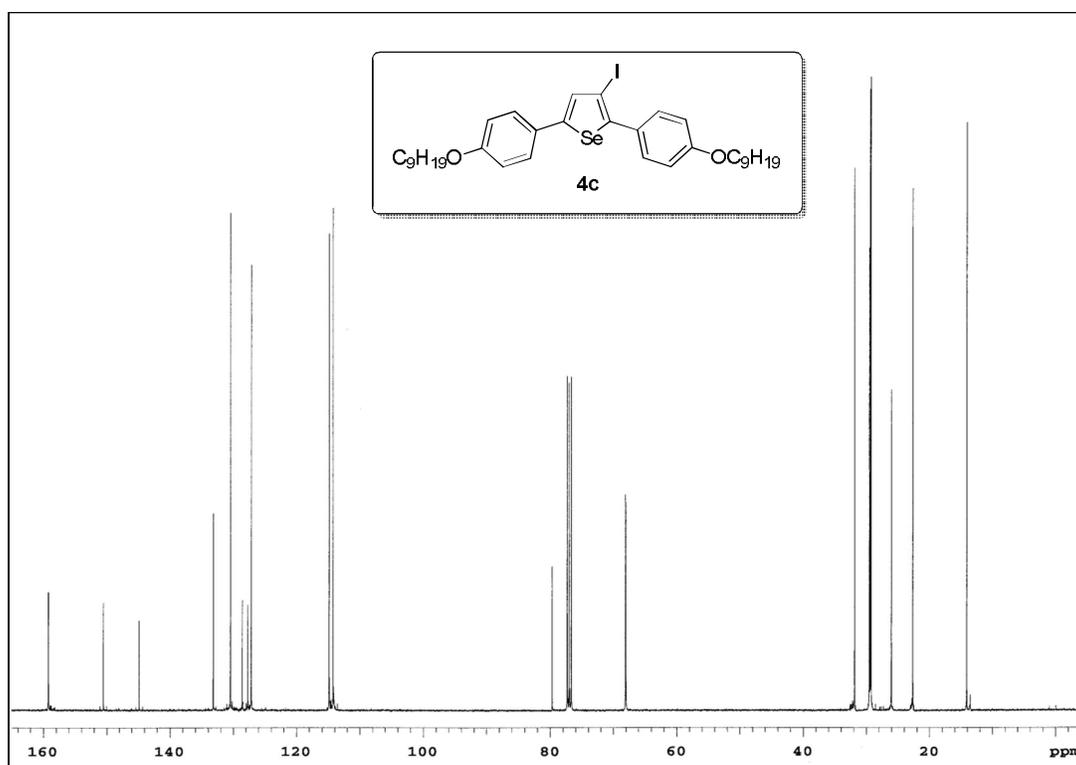


Figura 92: Espectro de RMN ^{13}C do composto **4c** (CDCl_3 , 100 MHz).

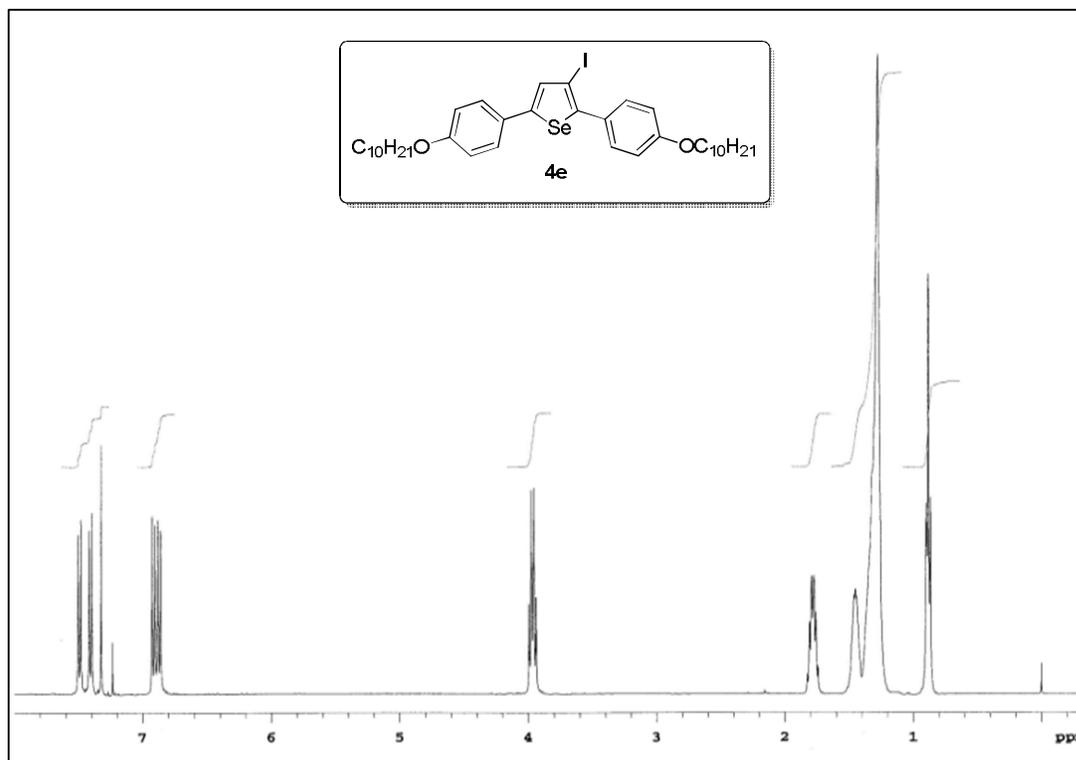


Figura 93: Espectro de RMN ^1H do composto **4e** (CDCl_3 , 400 MHz).

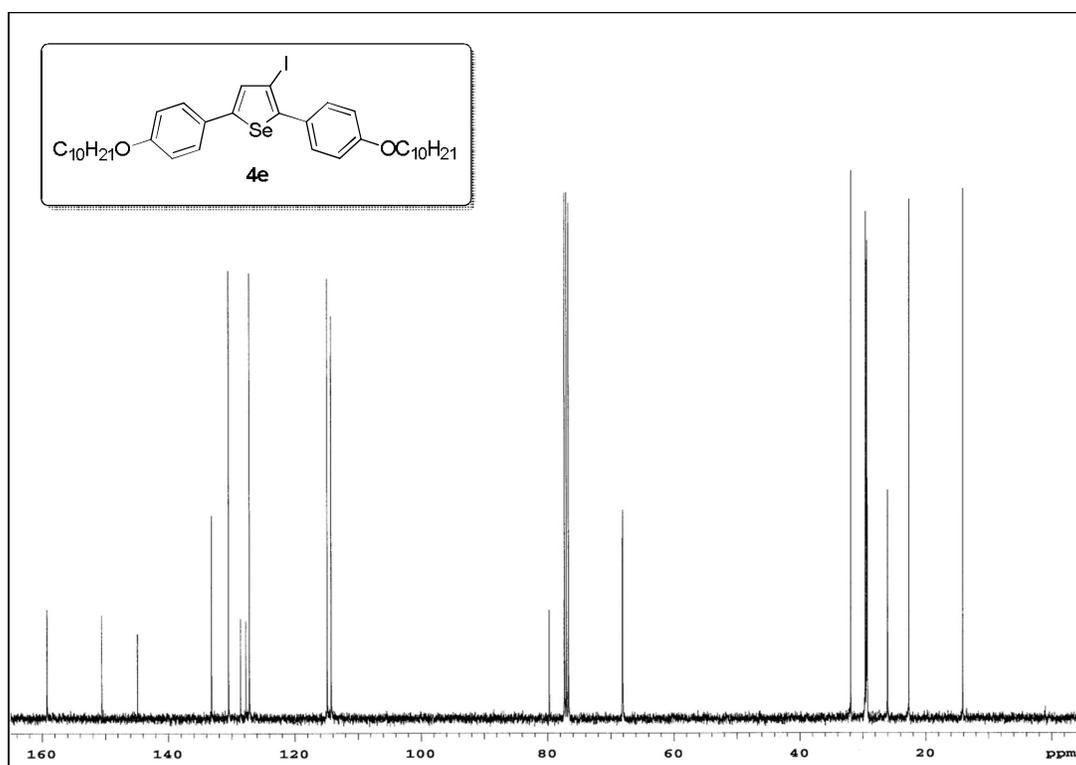


Figura 94: Espectro de RMN ^{13}C do composto **4e** (CDCl_3 , 100 MHz).

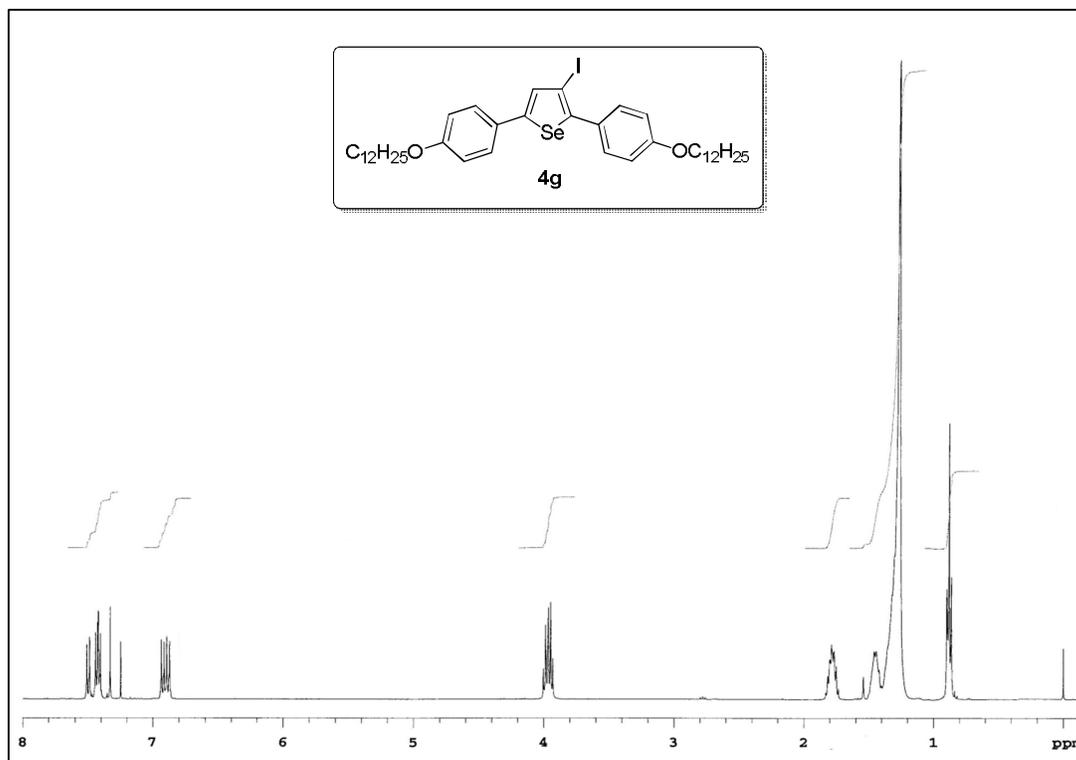


Figura 95: Espectro de RMN ^1H do composto **4g** (CDCl_3 , 400 MHz).

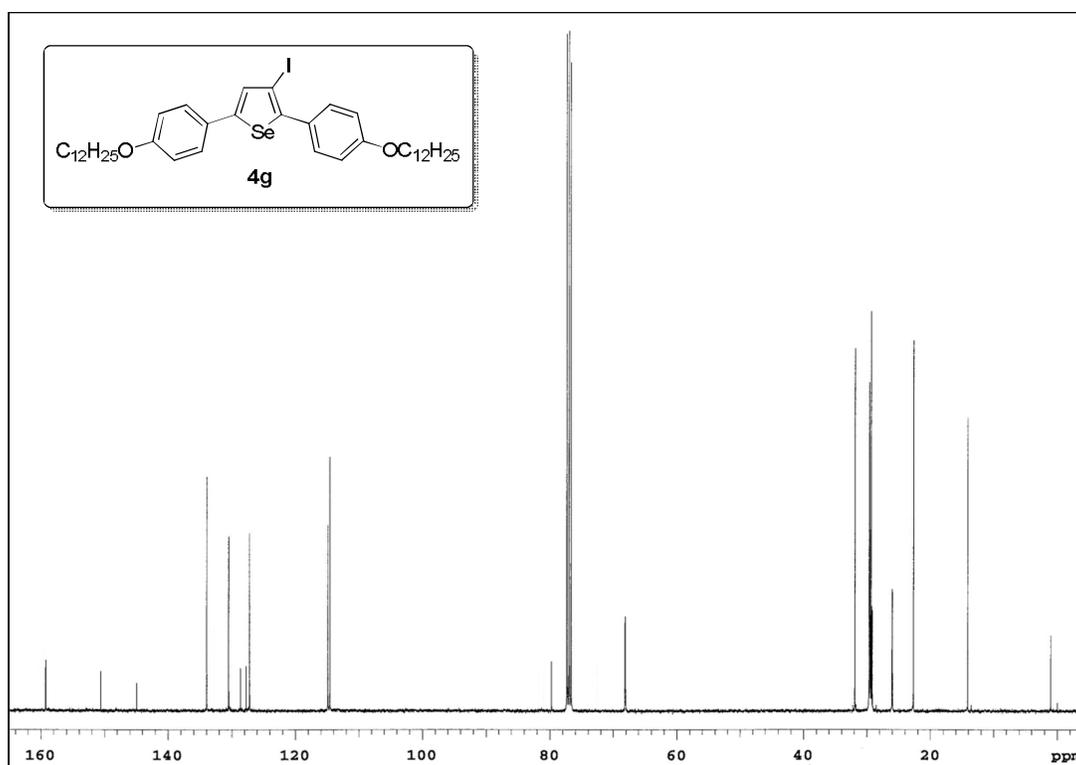


Figura 96: Espectro de RMN ^{13}C do composto **4g** (CDCl_3 , 100 MHz).

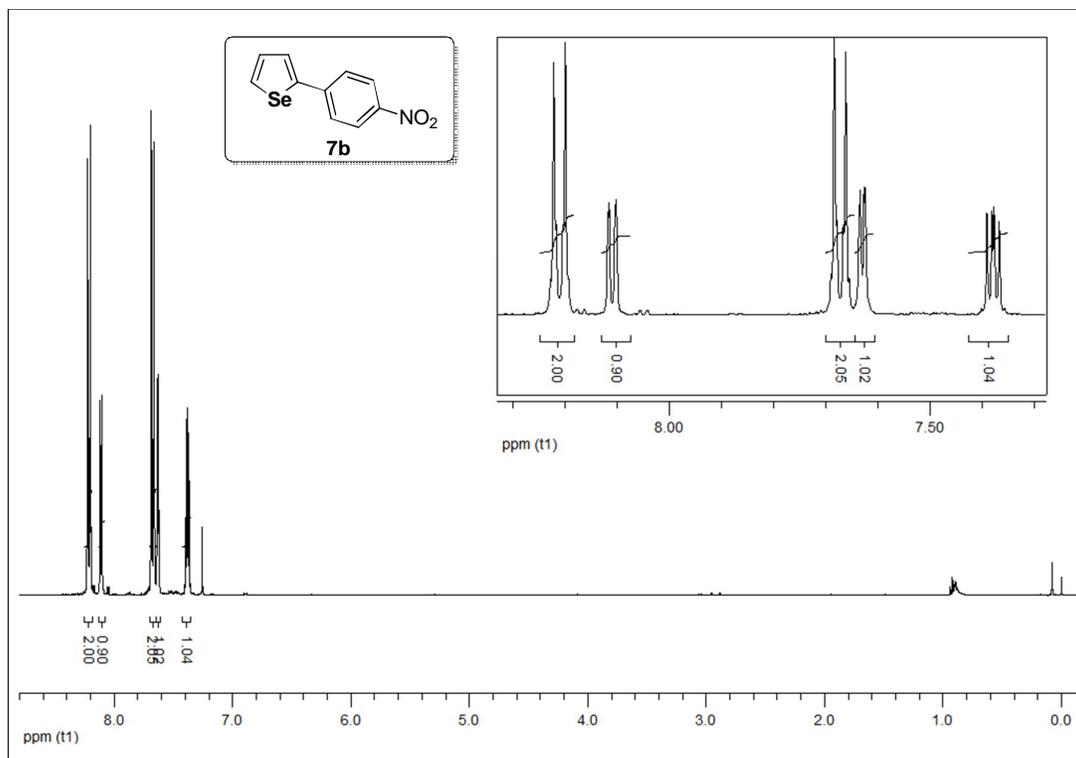


Figura 99: Espectro de RMN ^1H do composto **7b** (CDCl_3 , 400 MHz).

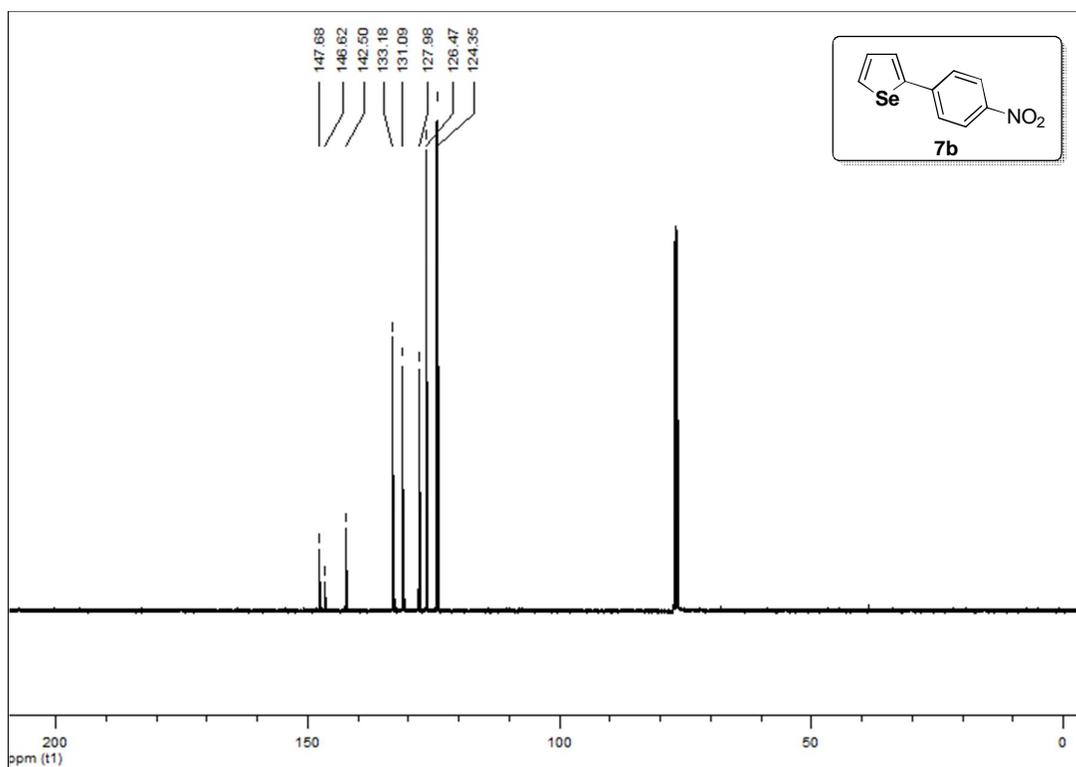


Figura 100: Espectro de RMN ^{13}C do composto **7b** (CDCl_3 , 100 MHz).

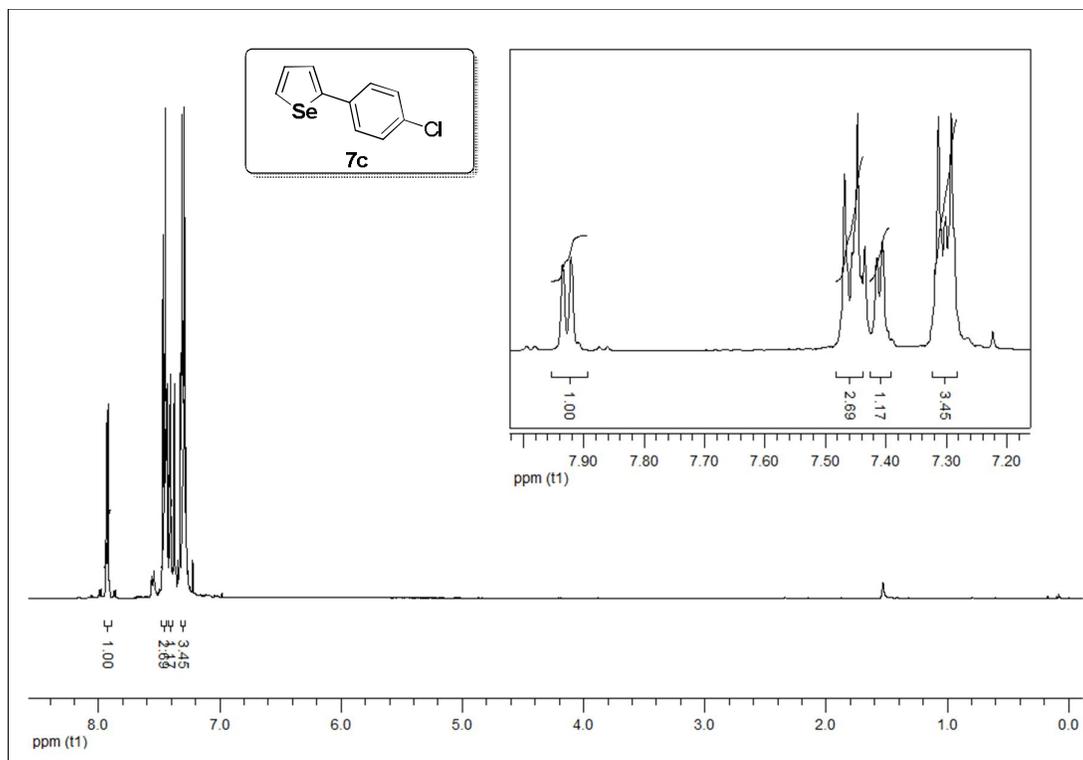


Figura 101: Espectro de RMN ^1H do composto **7c** (CDCl_3 , 400 MHz).

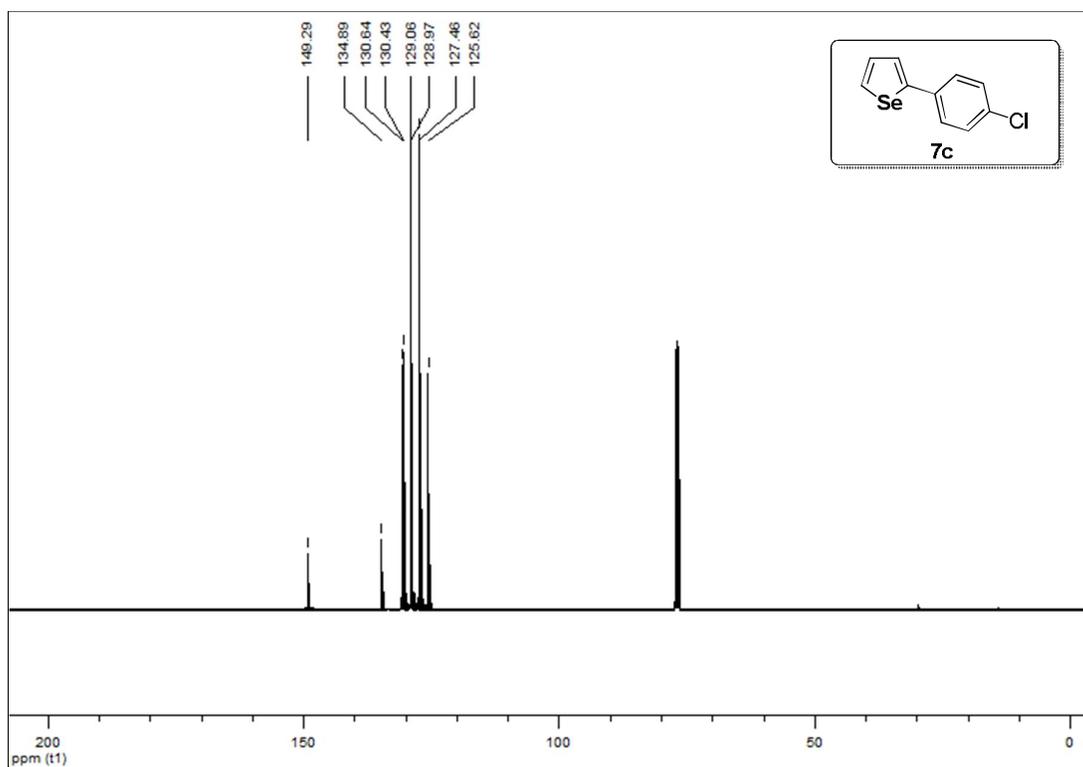


Figura 102: Espectro de RMN ^{13}C do composto **7c** (CDCl_3 , 100 MHz).

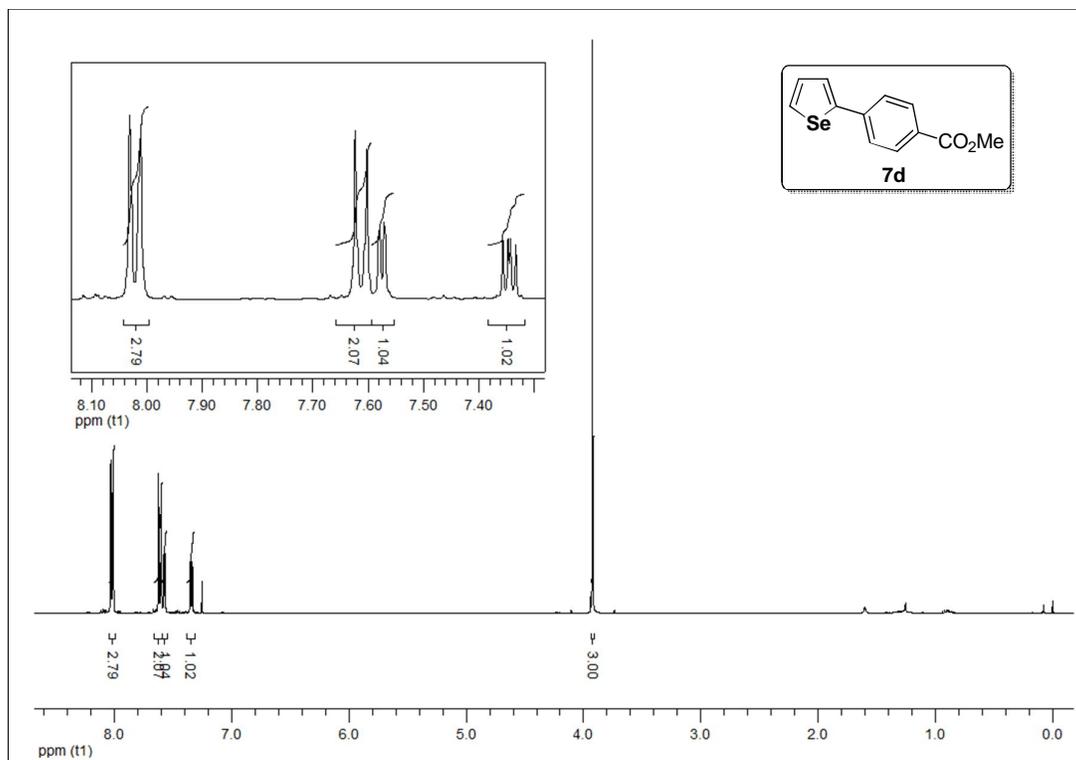


Figura 103: Espectro de RMN ^1H do composto **7d** (CDCl_3 , 400 MHz).

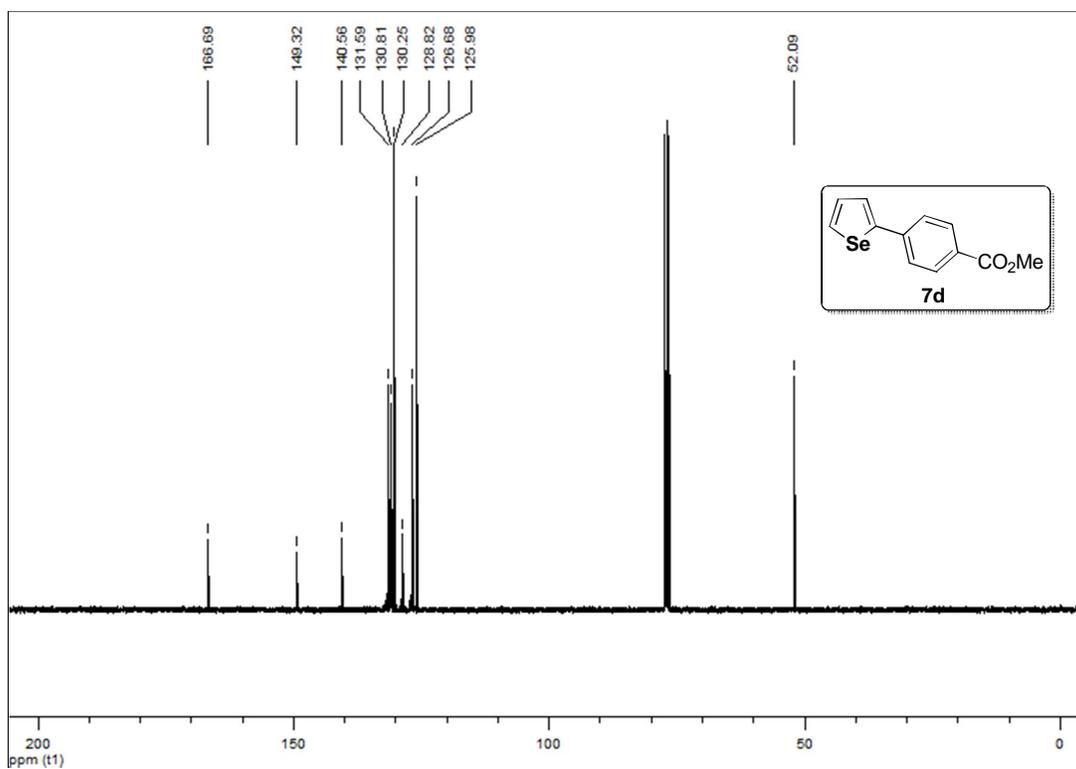


Figura 104: Espectro de RMN ^{13}C do composto **7c** (CDCl_3 , 100 MHz).

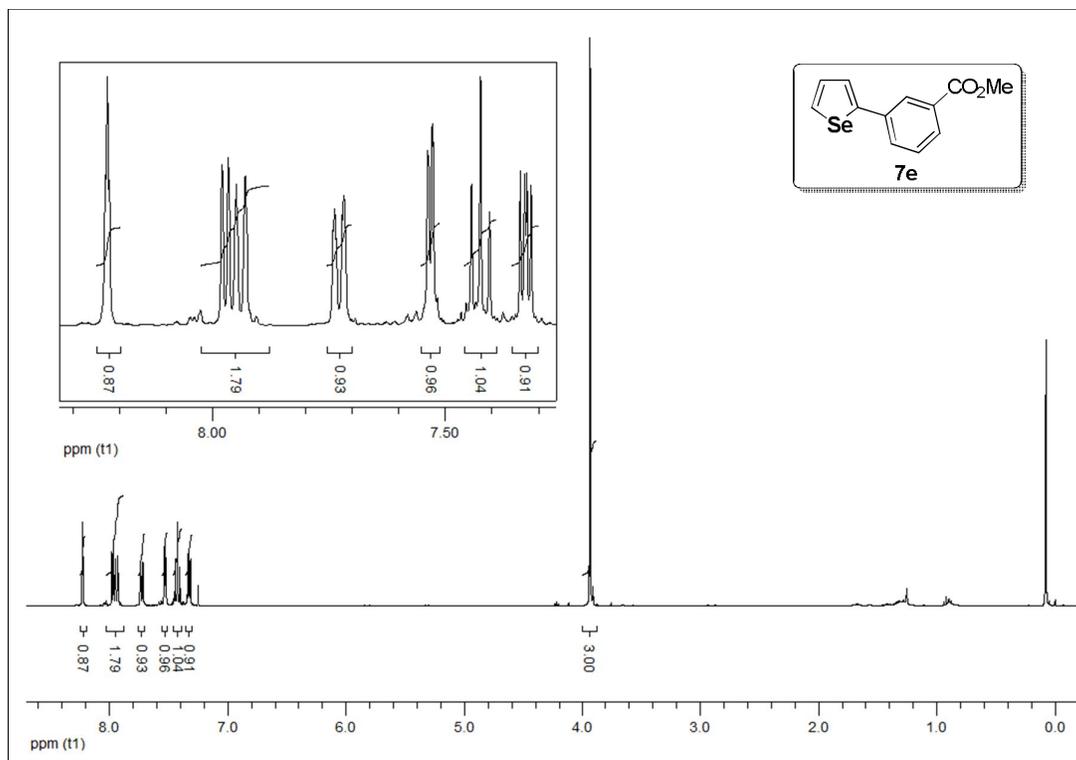


Figura 105: Espectro de RMN ^1H do composto **7e** (CDCl_3 , 400 MHz).

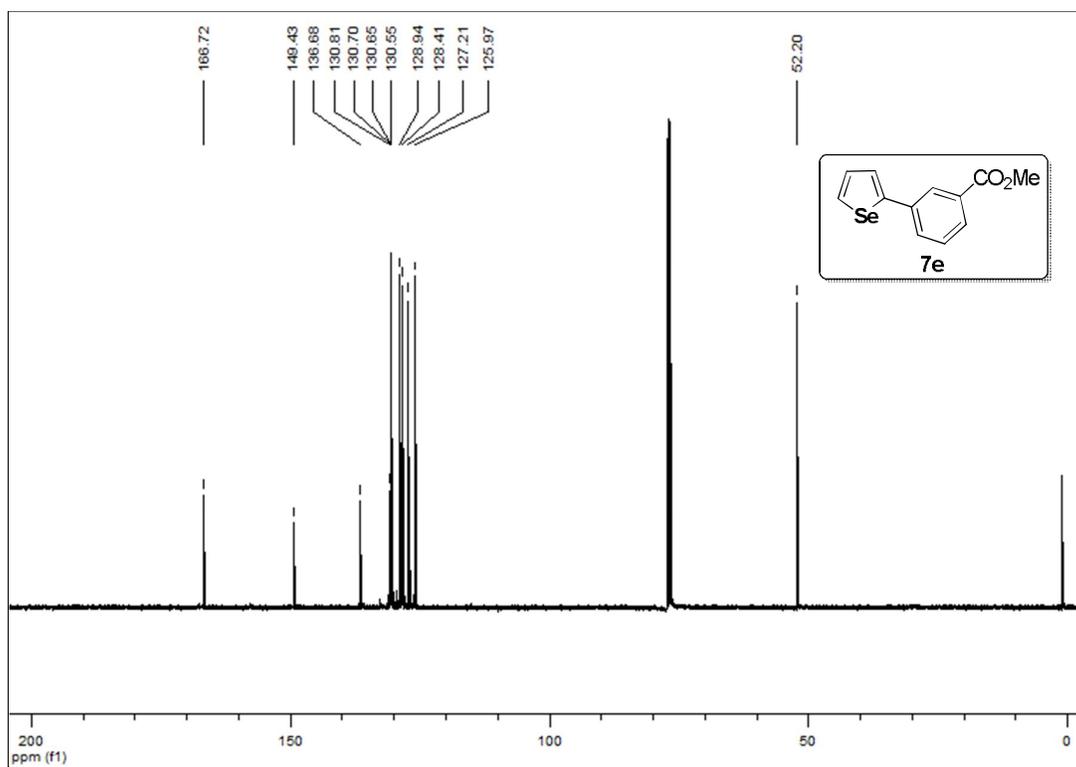


Figura 106: Espectro de RMN ^{13}C do composto **7e** (CDCl_3 , 100 MHz).

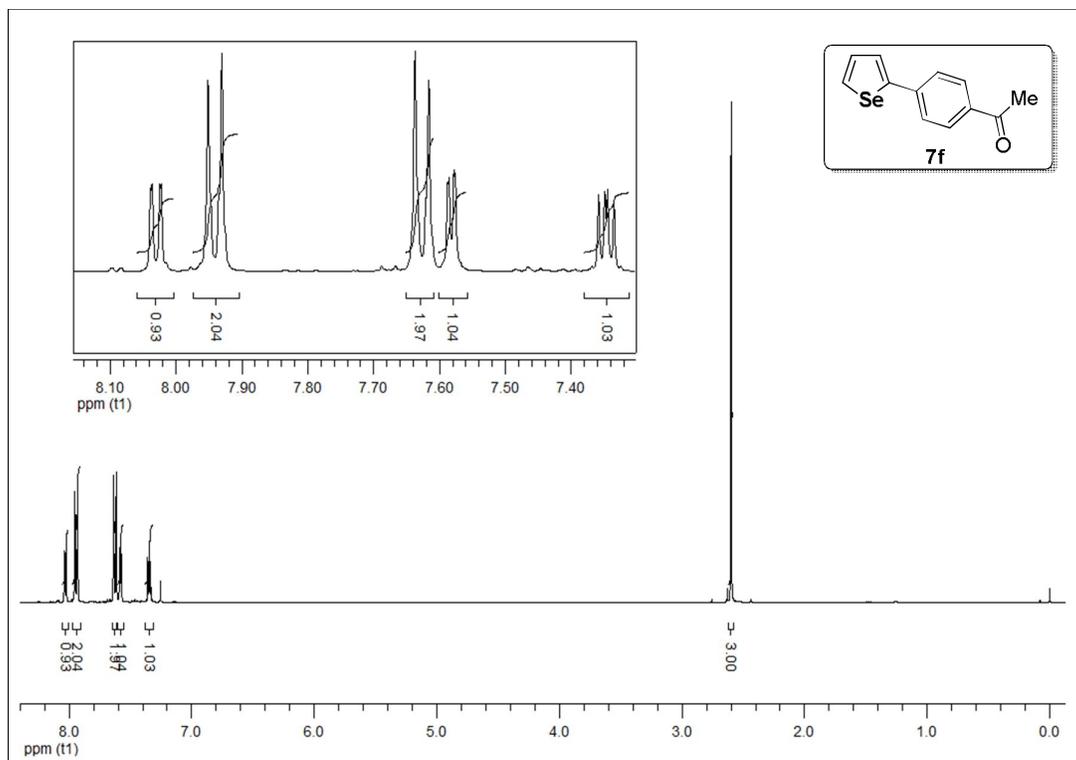


Figura 107: Espectro de RMN ^1H do composto **7f** (CDCl_3 , 400 MHz).

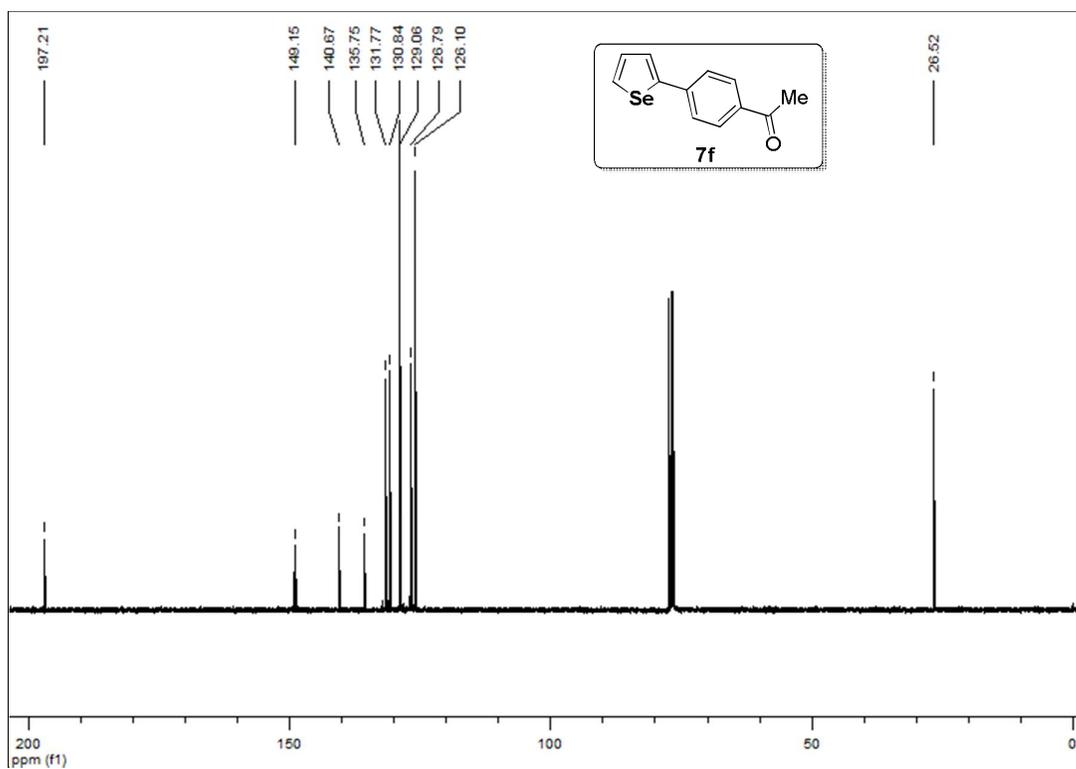


Figura 108: Espectro de RMN ^{13}C do composto **7f** (CDCl_3 , 100 MHz).

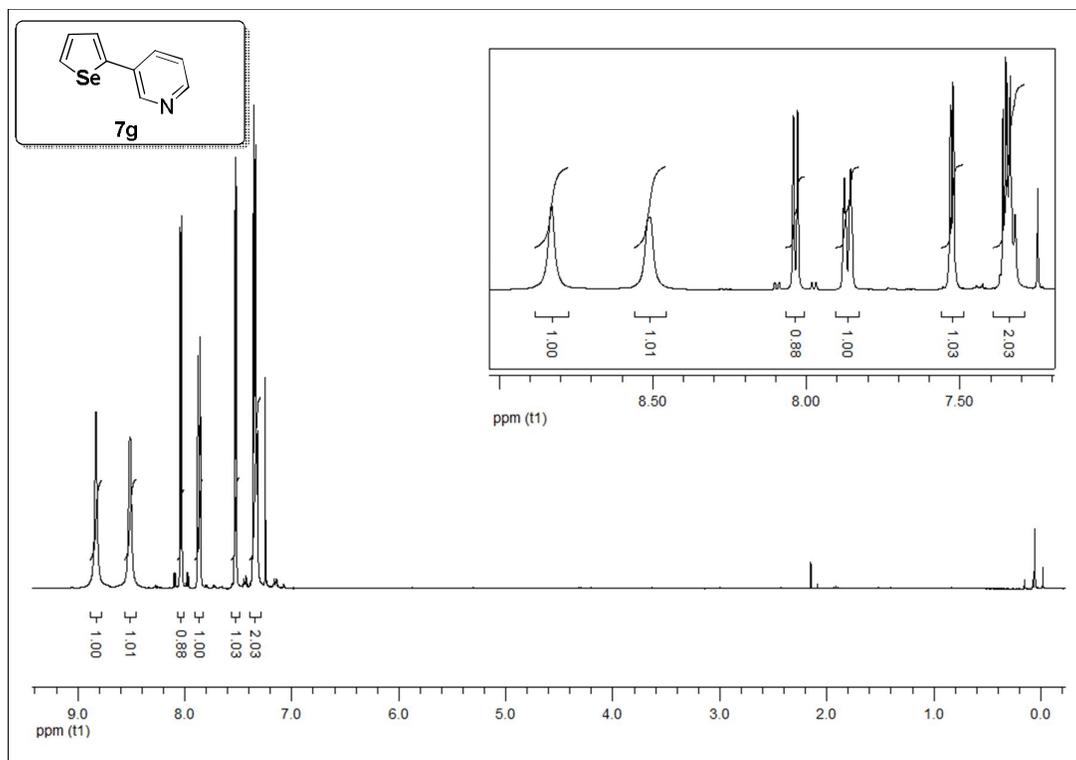


Figura 109: Espectro de RMN ^1H do composto **7g** (CDCl_3 , 400 MHz).

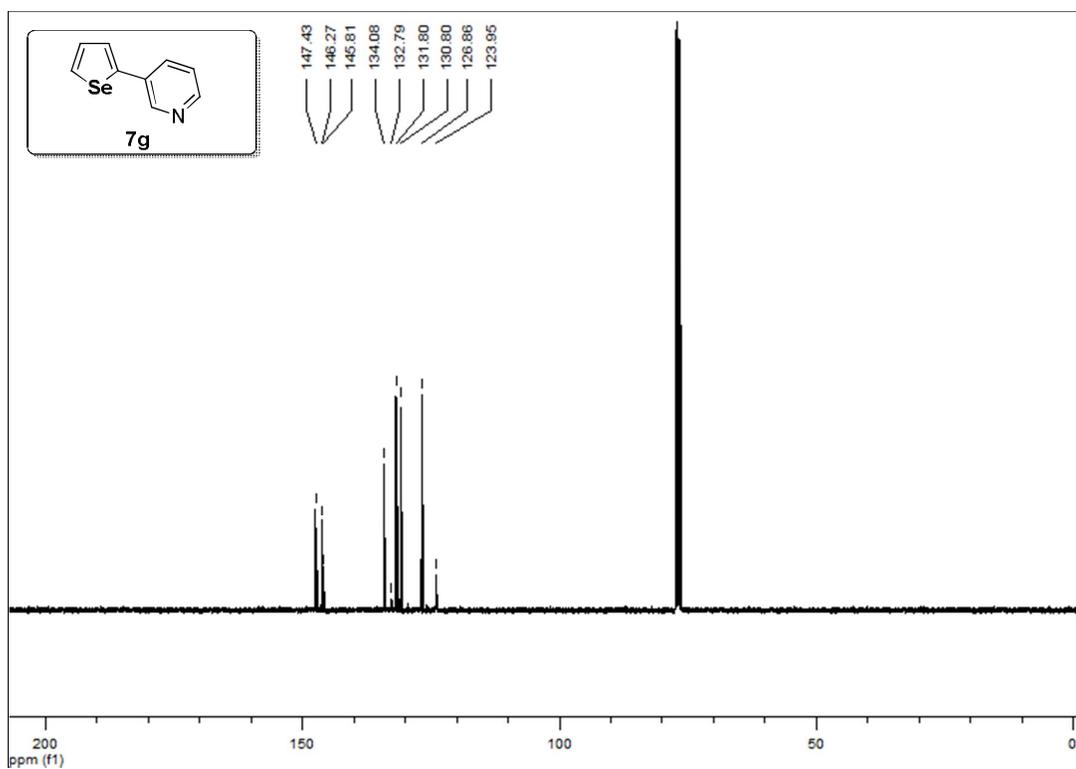


Figura 110: Espectro de RMN ^{13}C do composto **7g** (CDCl_3 , 100 MHz).

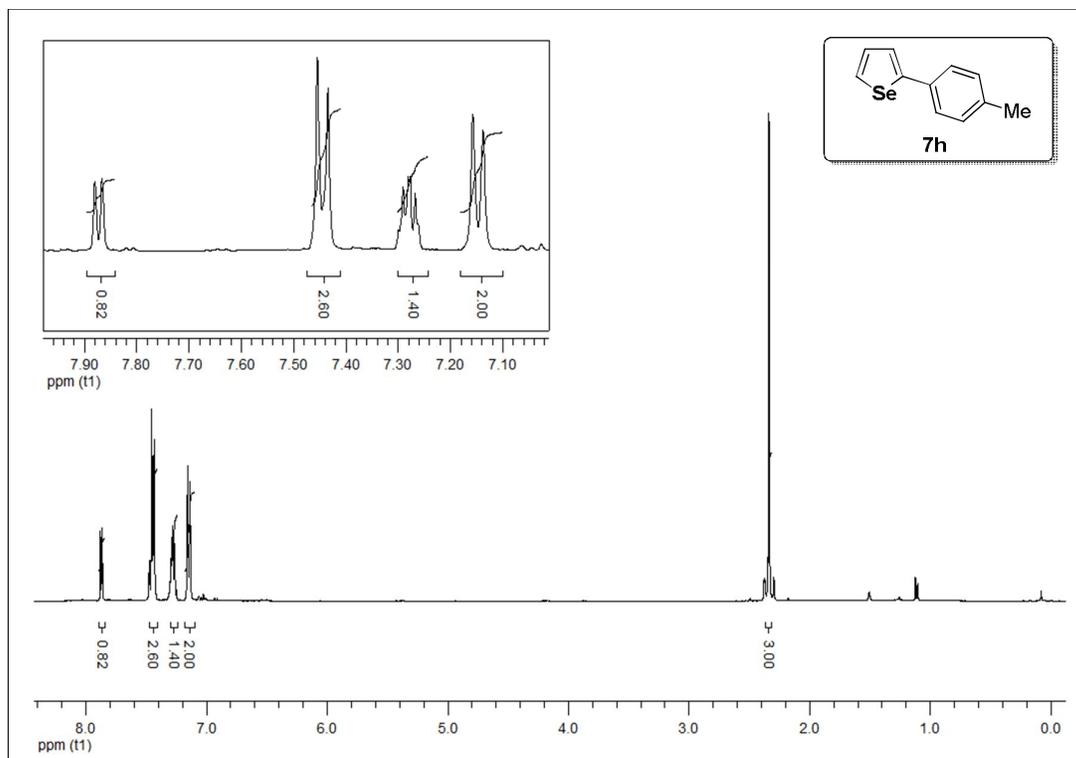


Figura 111: Espectro de RMN ^1H do composto **7h** (CDCl_3 , 400 MHz).

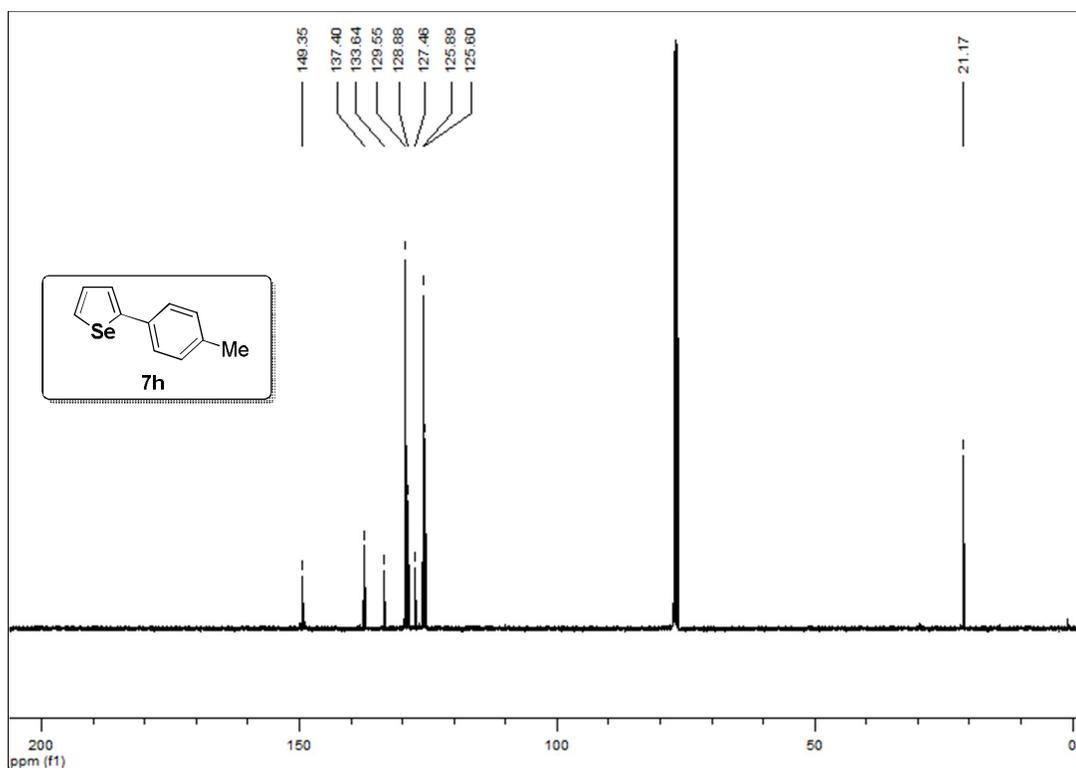


Figura 112: Espectro de RMN ^{13}C do composto **7h** (CDCl_3 , 100 MHz).

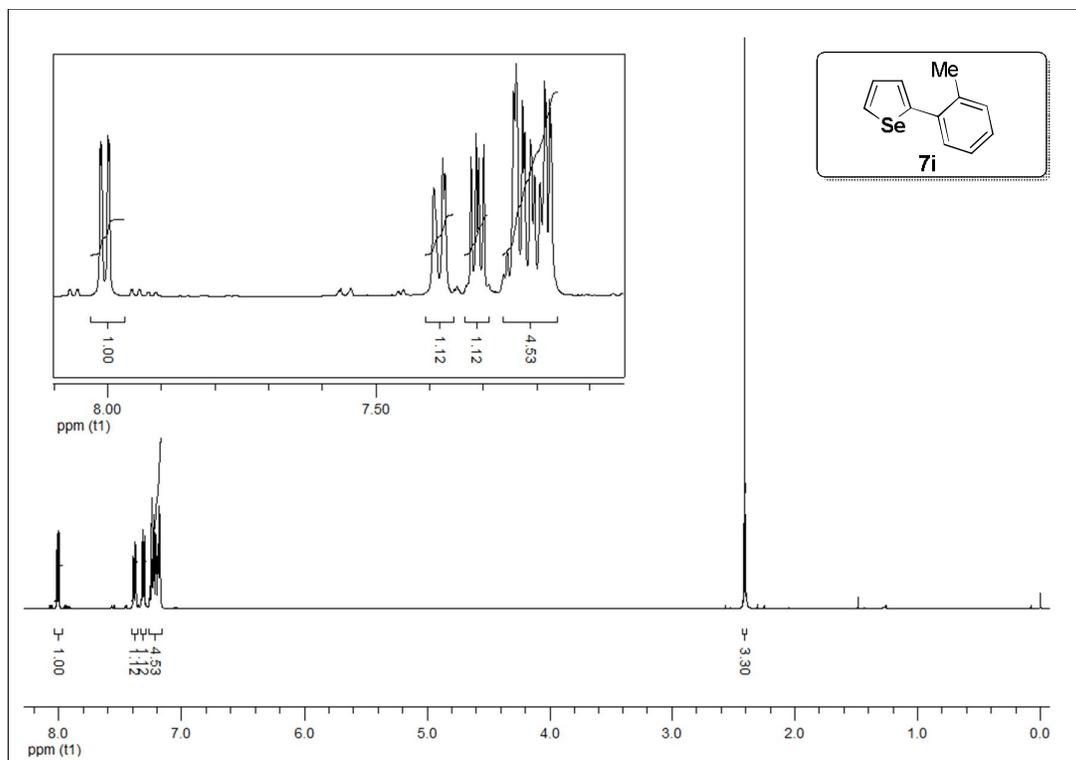


Figura 113: Espectro de RMN ^1H do composto **7i** (CDCl_3 , 400 MHz).

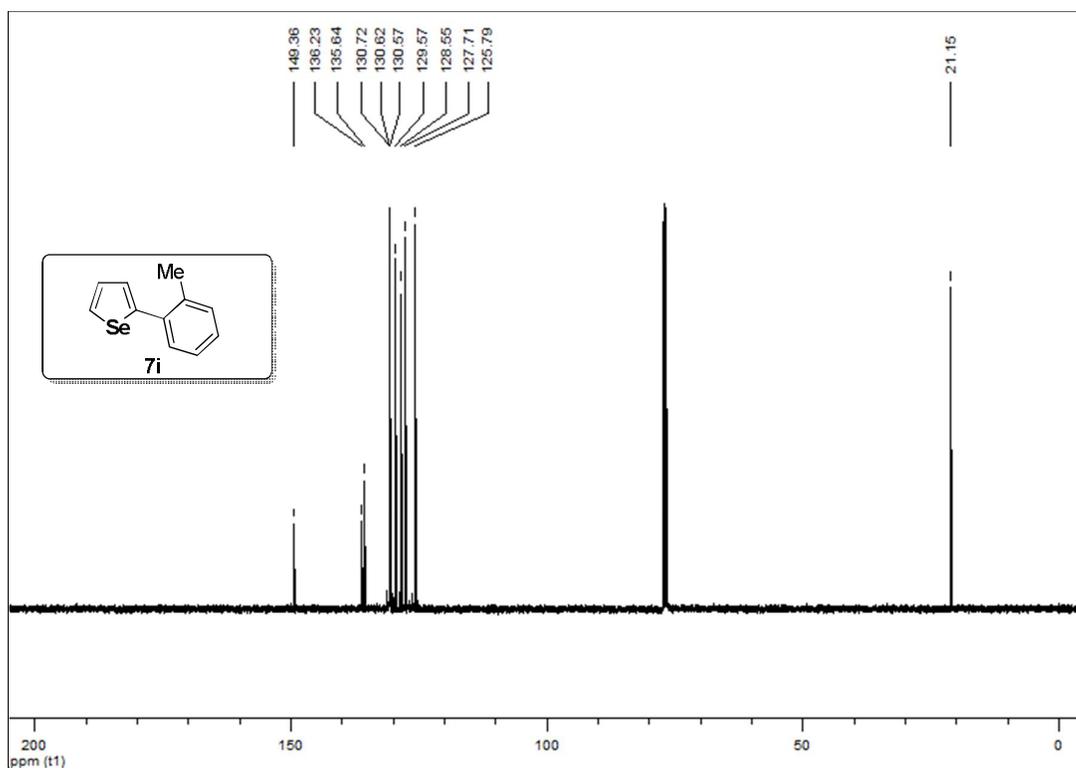


Figura 114: Espectro de RMN ^{13}C do composto **7i** (CDCl_3 , 100 MHz).

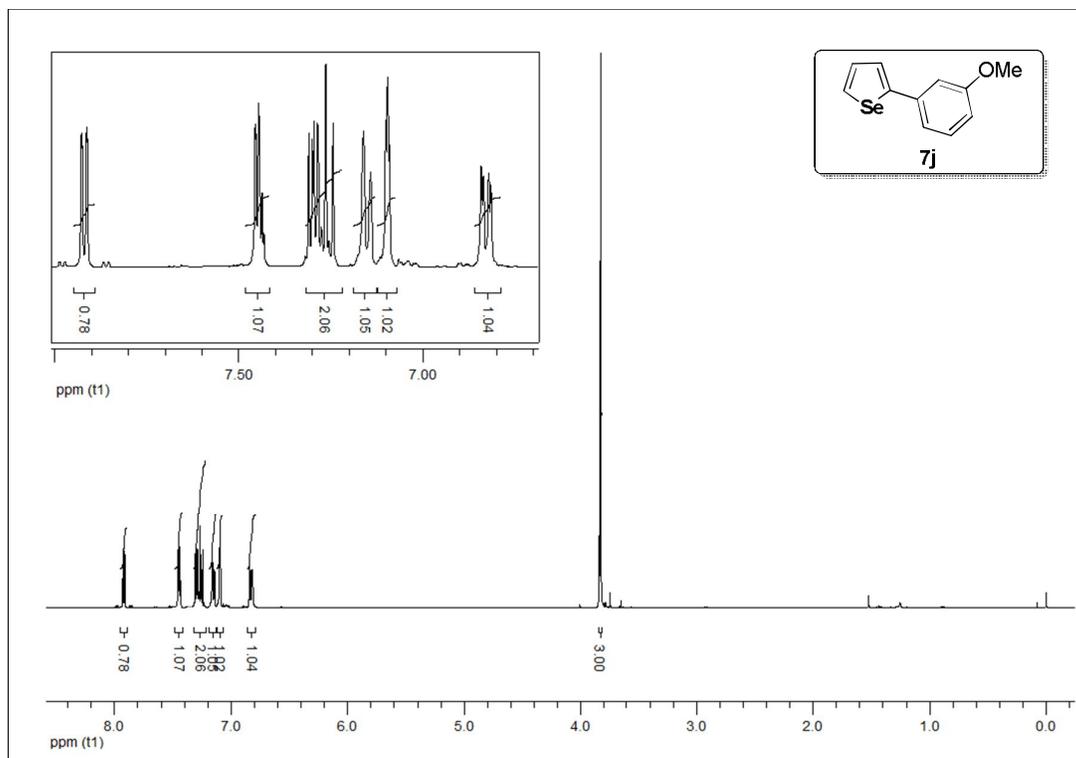


Figura 115: Espectro de RMN ^1H do composto **7j** (CDCl_3 , 400 MHz).

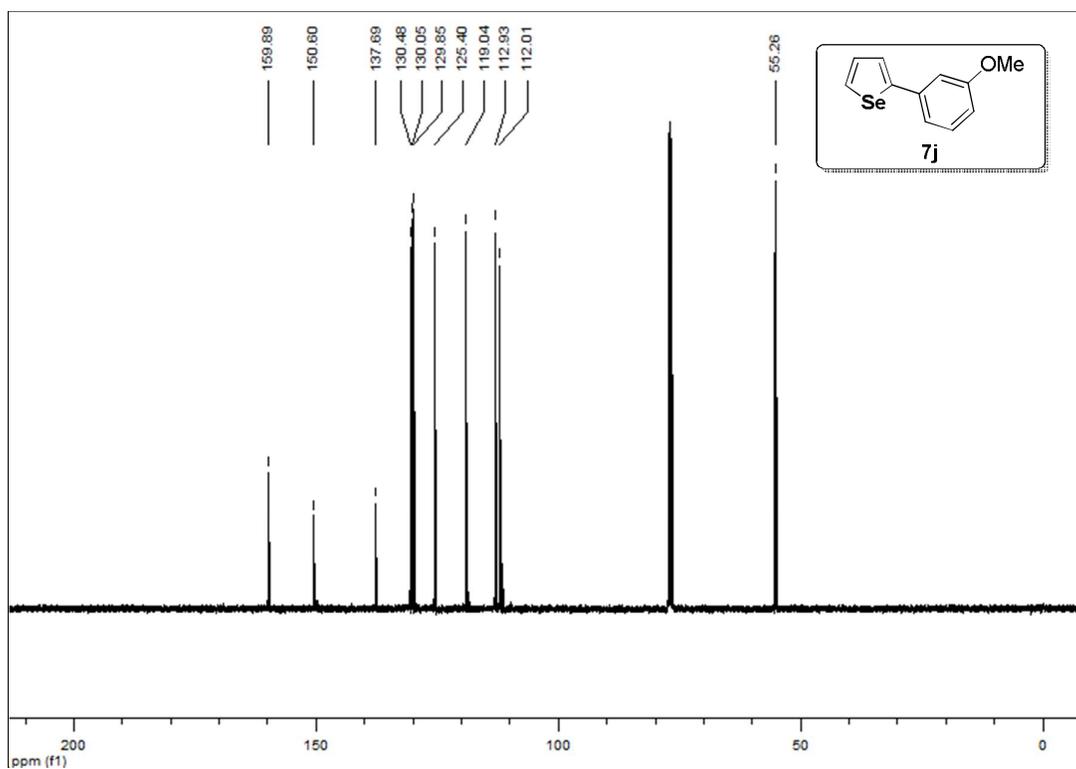


Figura 116: Espectro de RMN ^{13}C do composto **7j** (CDCl_3 , 100 MHz).

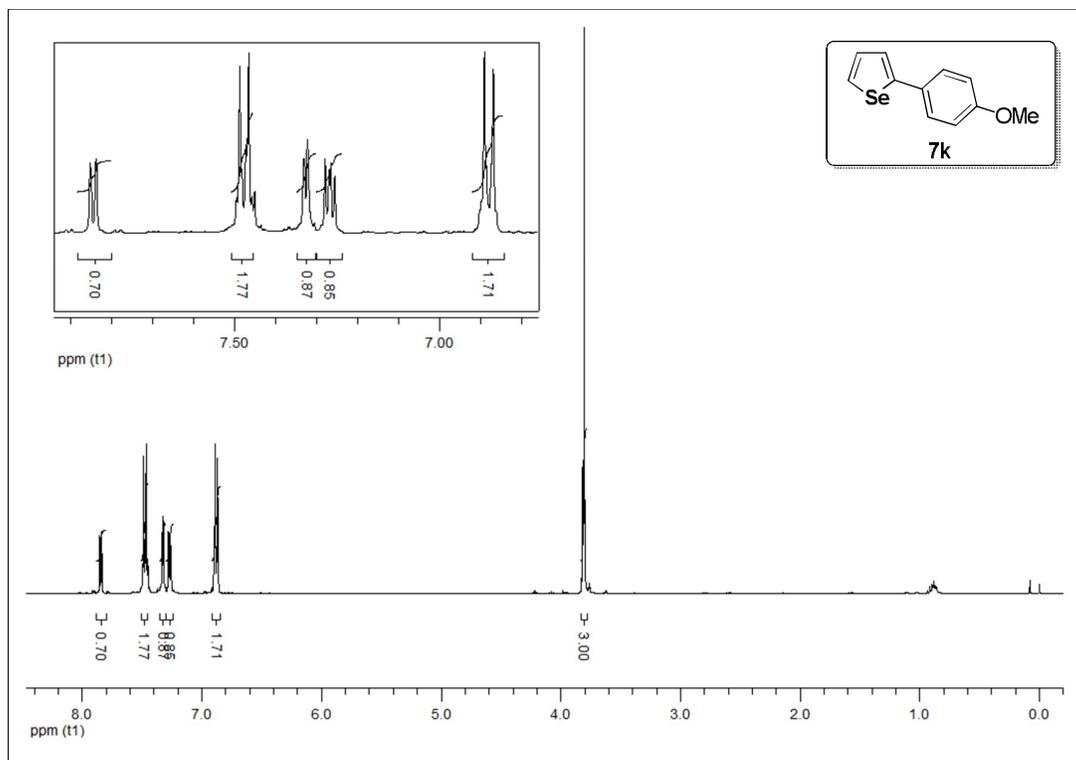


Figura 117: Espectro de RMN ^1H do composto **7k** (CDCl_3 , 400 MHz).

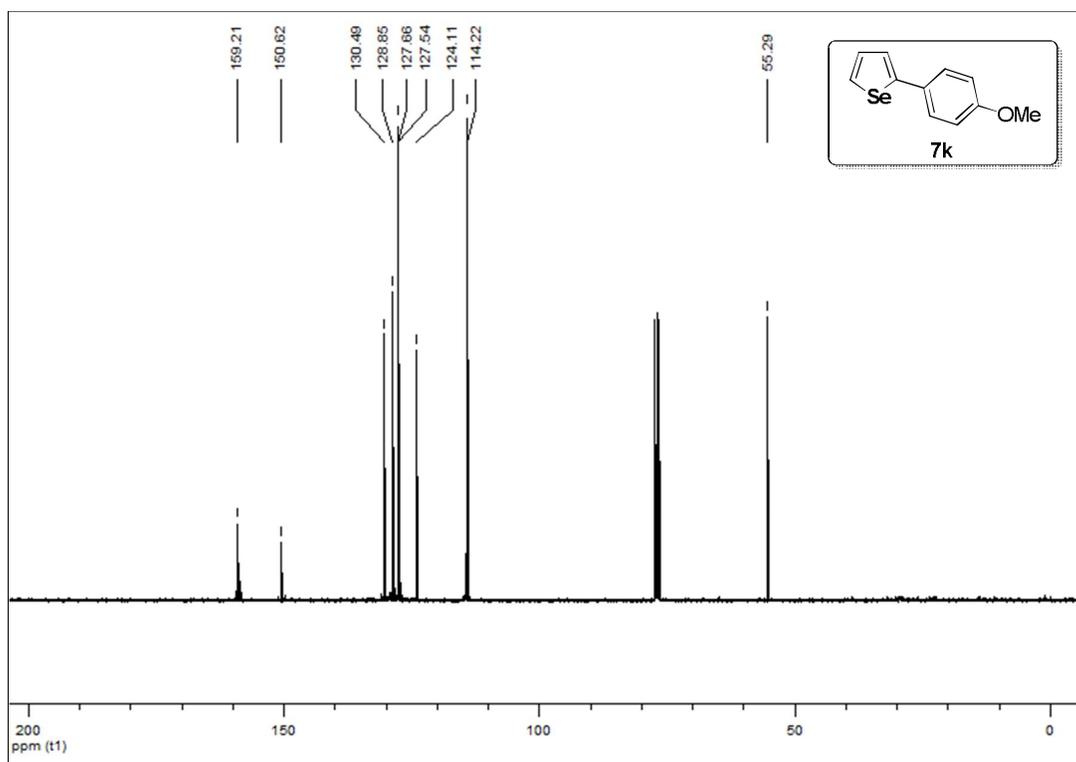


Figura 118: Espectro de RMN ^{13}C do composto **7k** (CDCl_3 , 100 MHz).

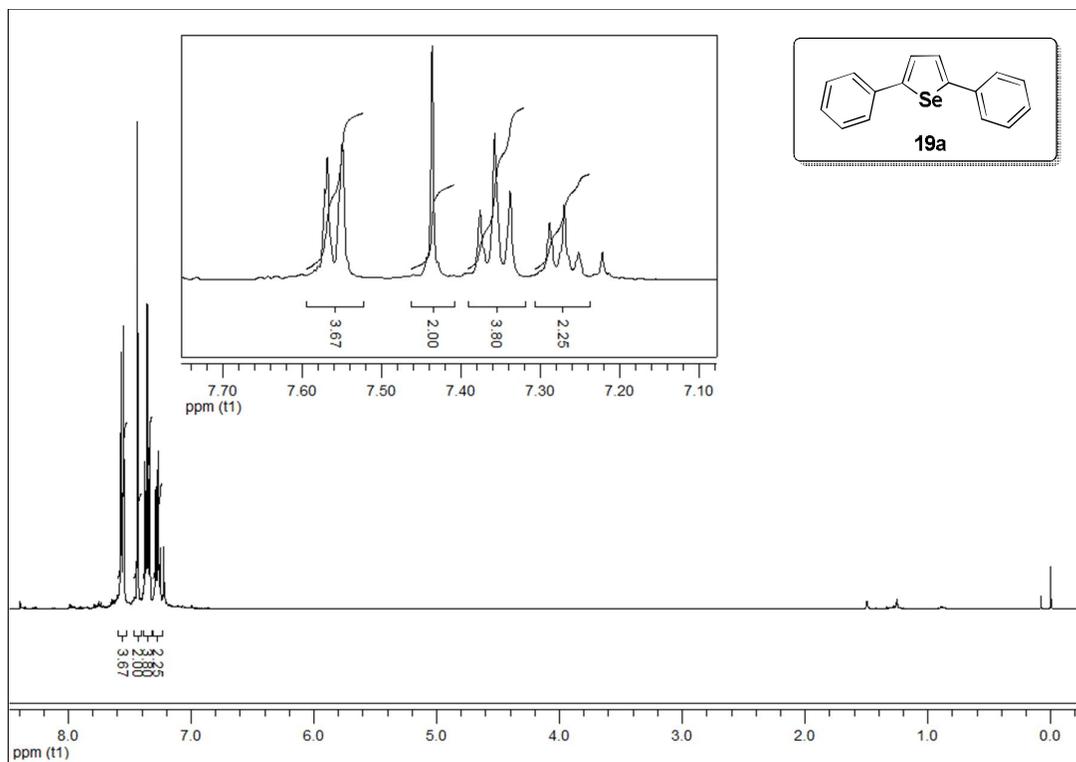


Figura 119: Espectro de RMN ^1H do composto **19a** (CDCl_3 , 400 MHz).

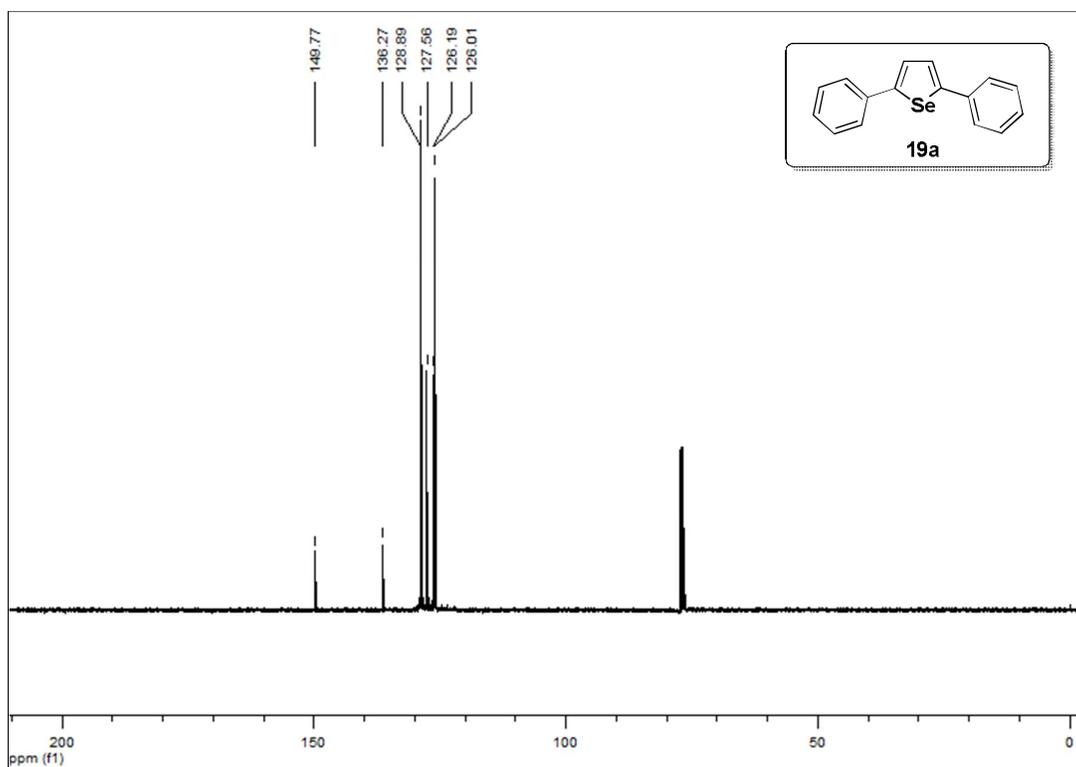


Figura 120: Espectro de RMN ^{13}C do composto **19a** (CDCl_3 , 100 MHz).

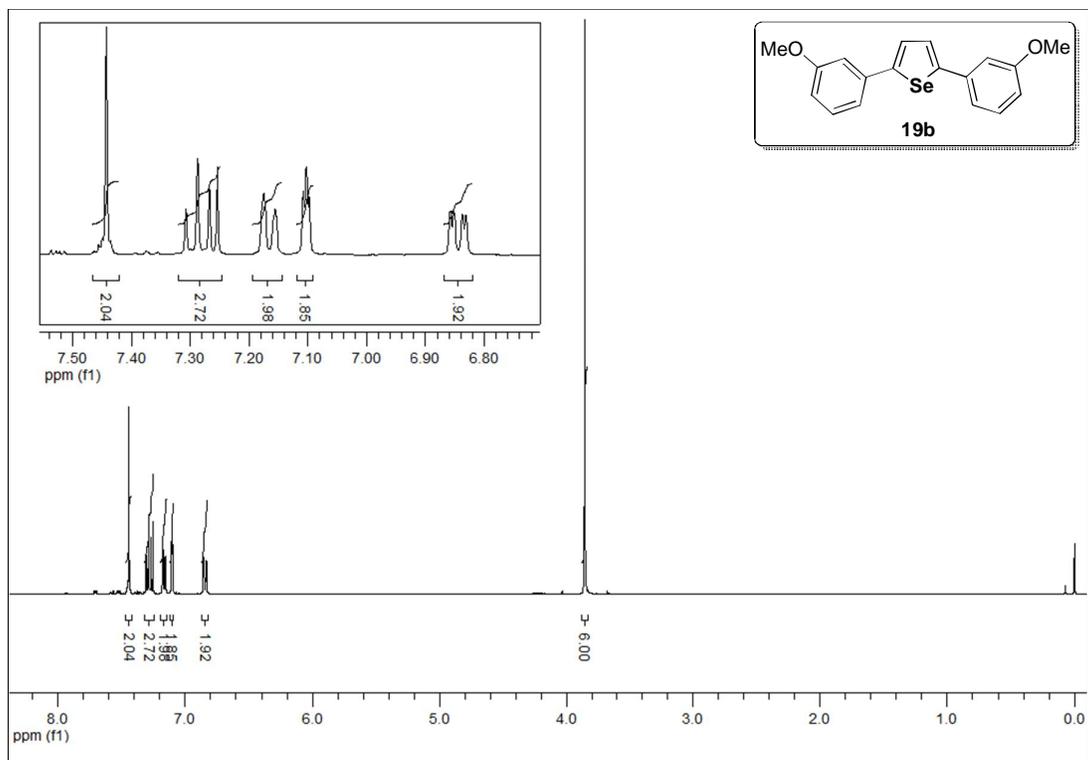


Figura 121: Espectro de RMN ^1H do composto **19b** (CDCl_3 , 400 MHz).

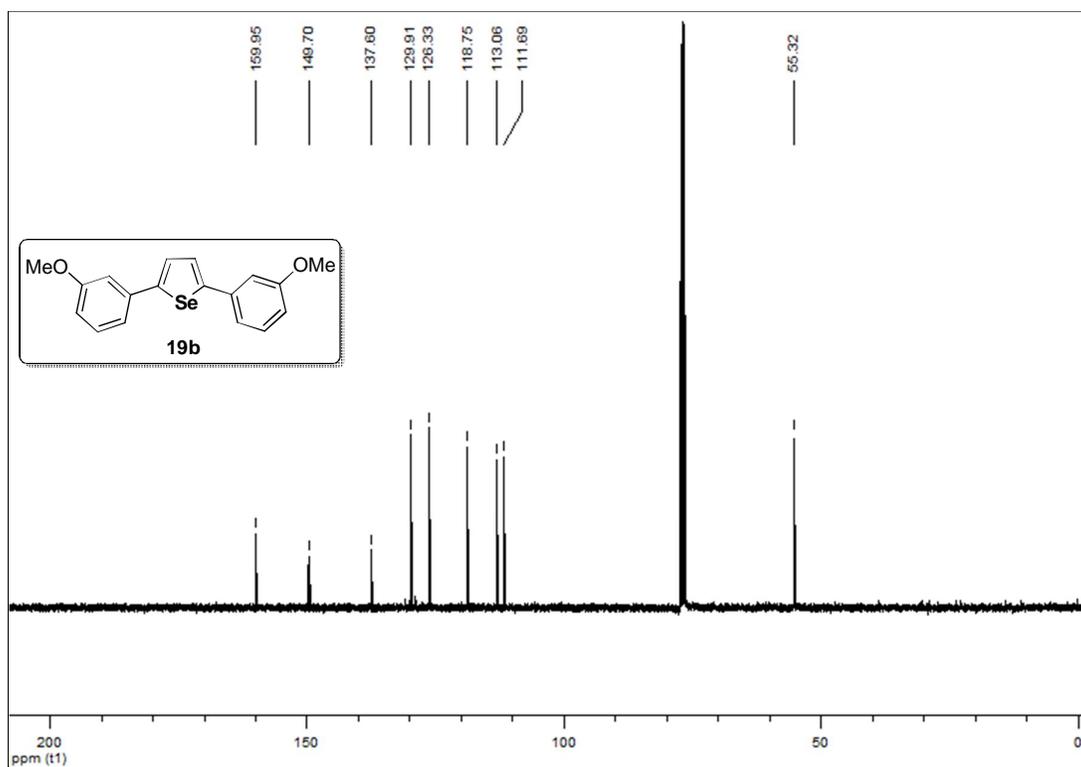


Figura 122: Espectro de RMN ^{13}C do composto **19b** (CDCl_3 , 100 MHz).

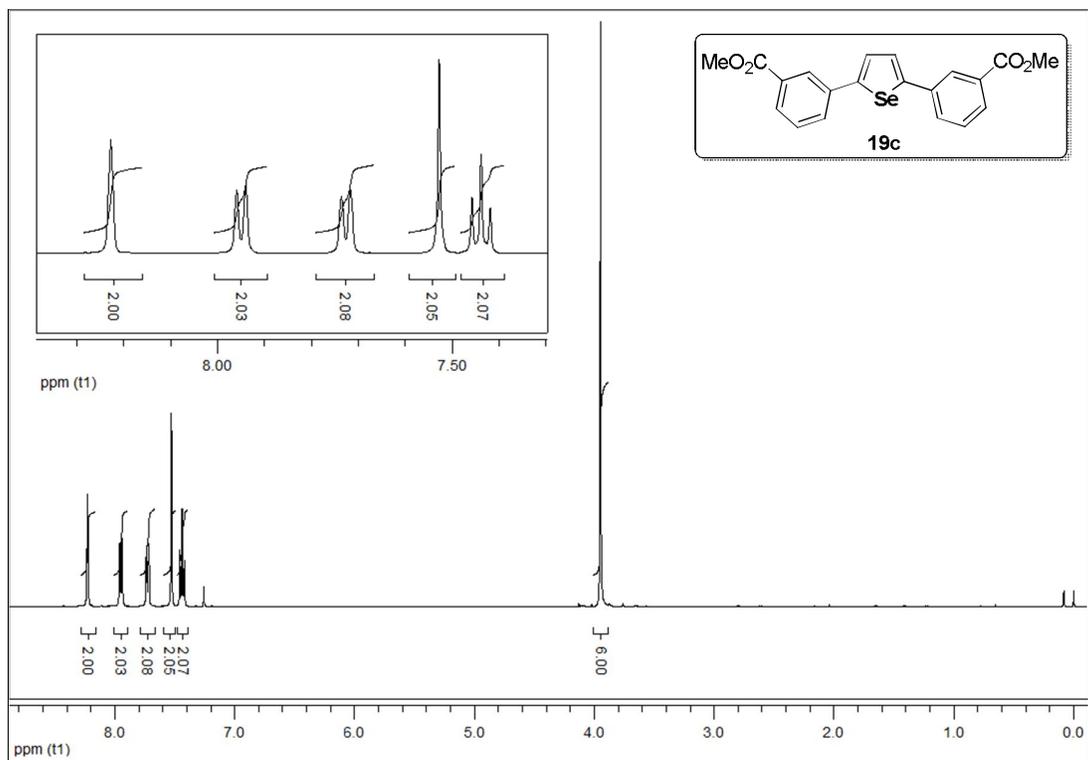


Figura 123: Espectro de RMN ^1H do composto **19c** (CDCl_3 , 400 MHz).

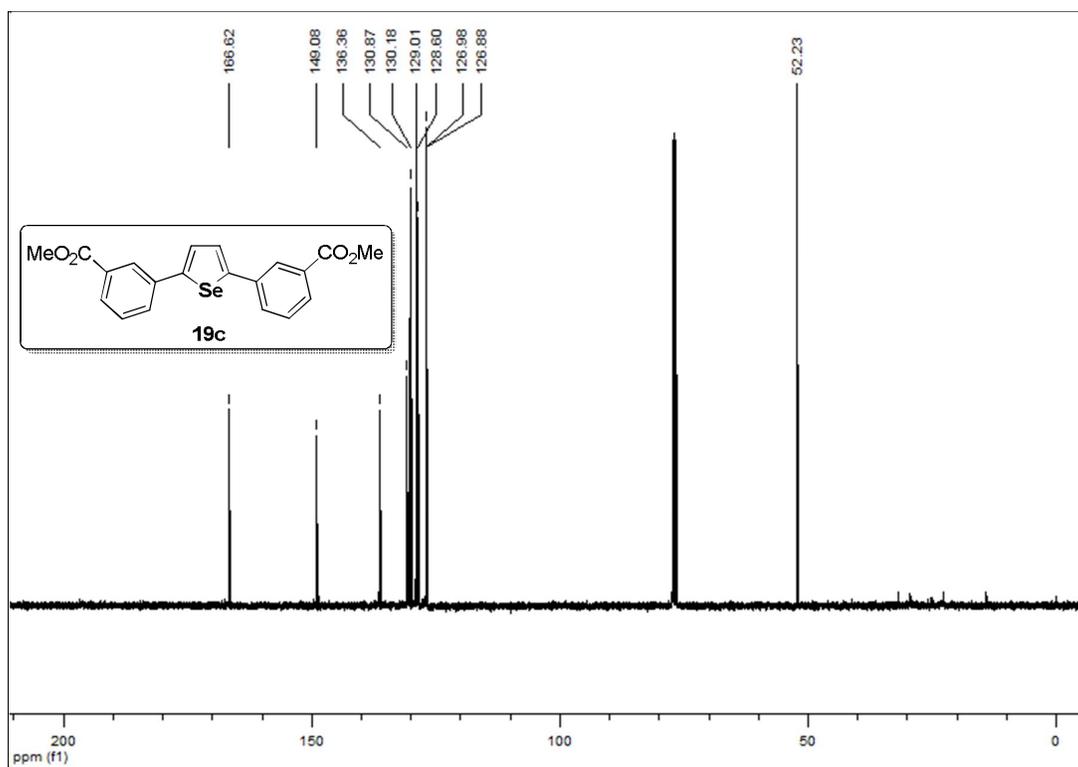


Figura 124: Espectro de RMN ^{13}C do composto **19c** (CDCl_3 , 100 MHz).

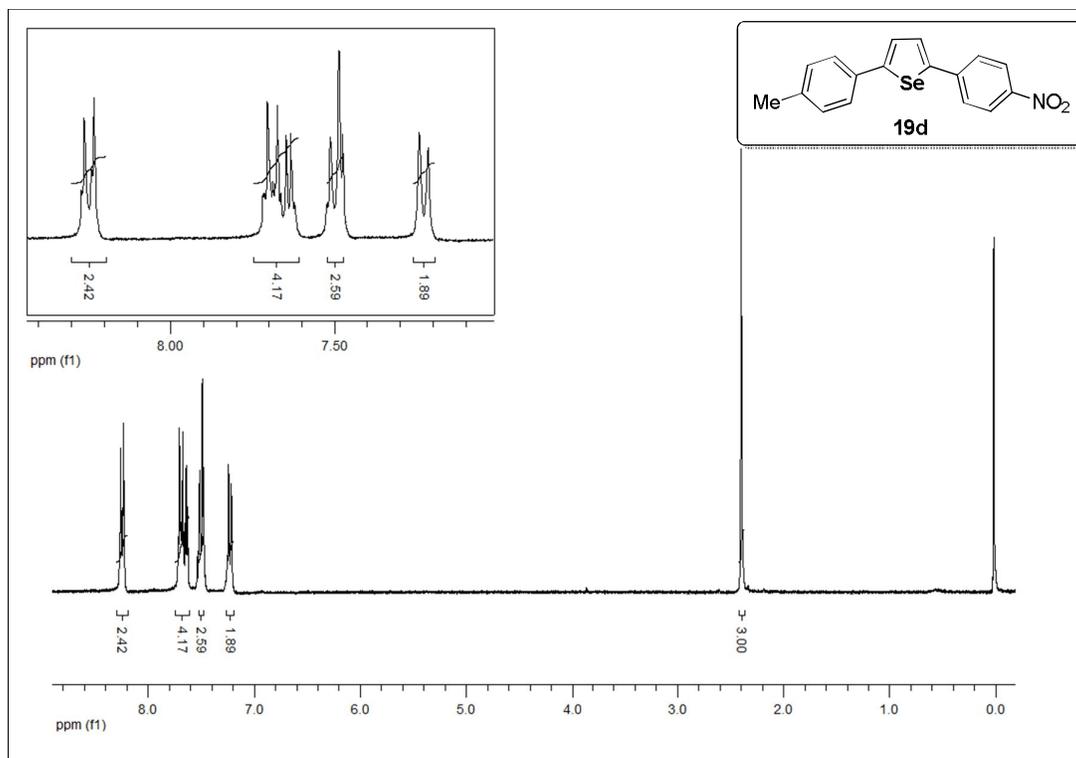


Figura 125: Espectro de RMN ^1H do composto **19d** (CDCl_3 , 400 MHz).

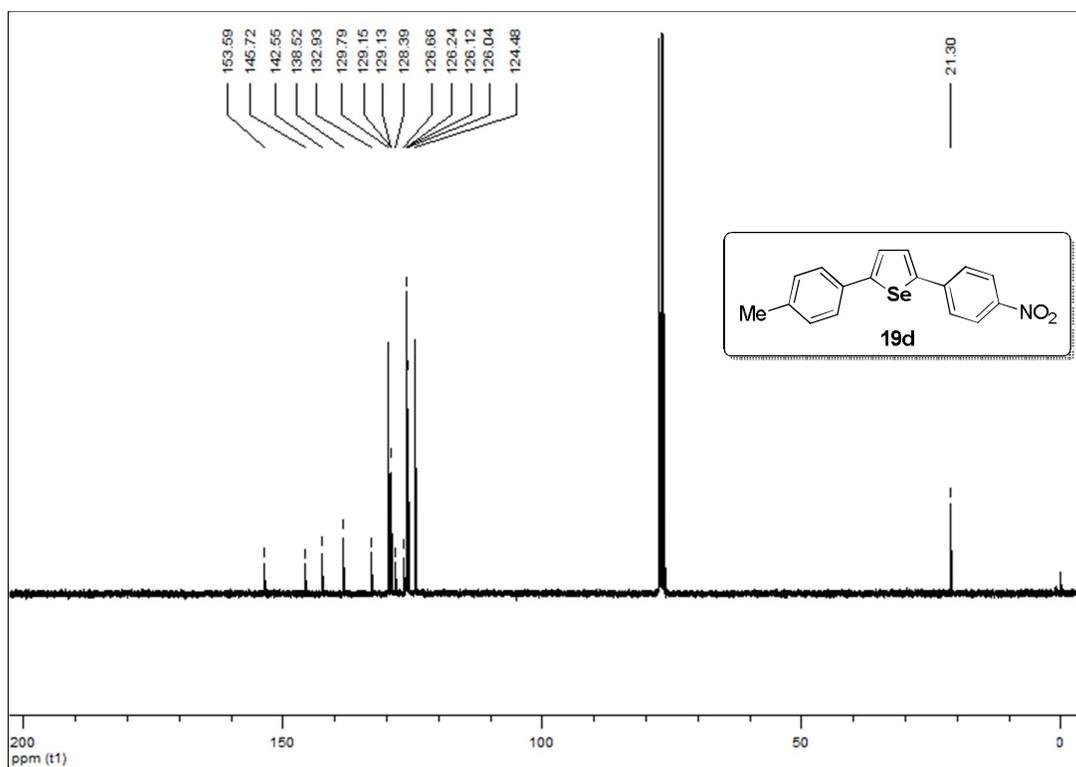


Figura 126: Espectro de RMN ^{13}C do composto **19d** (CDCl_3 , 100 MHz).

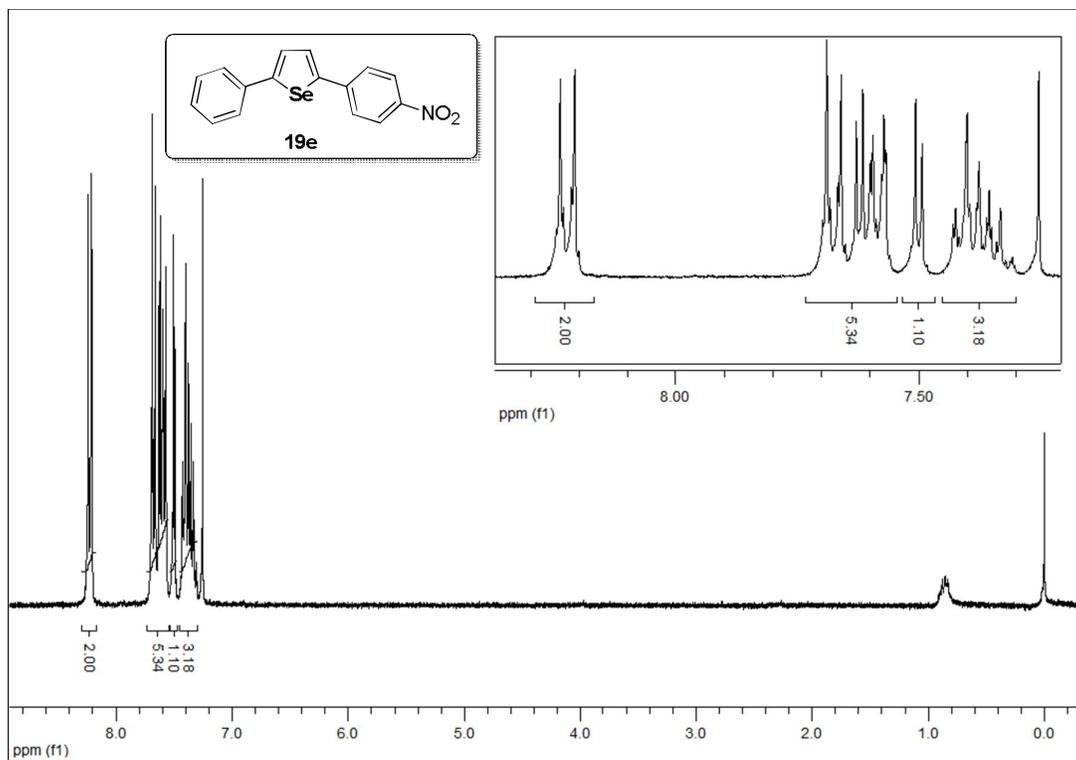


Figura 127: Espectro de RMN ^1H do composto **19e** (CDCl_3 , 300 MHz).

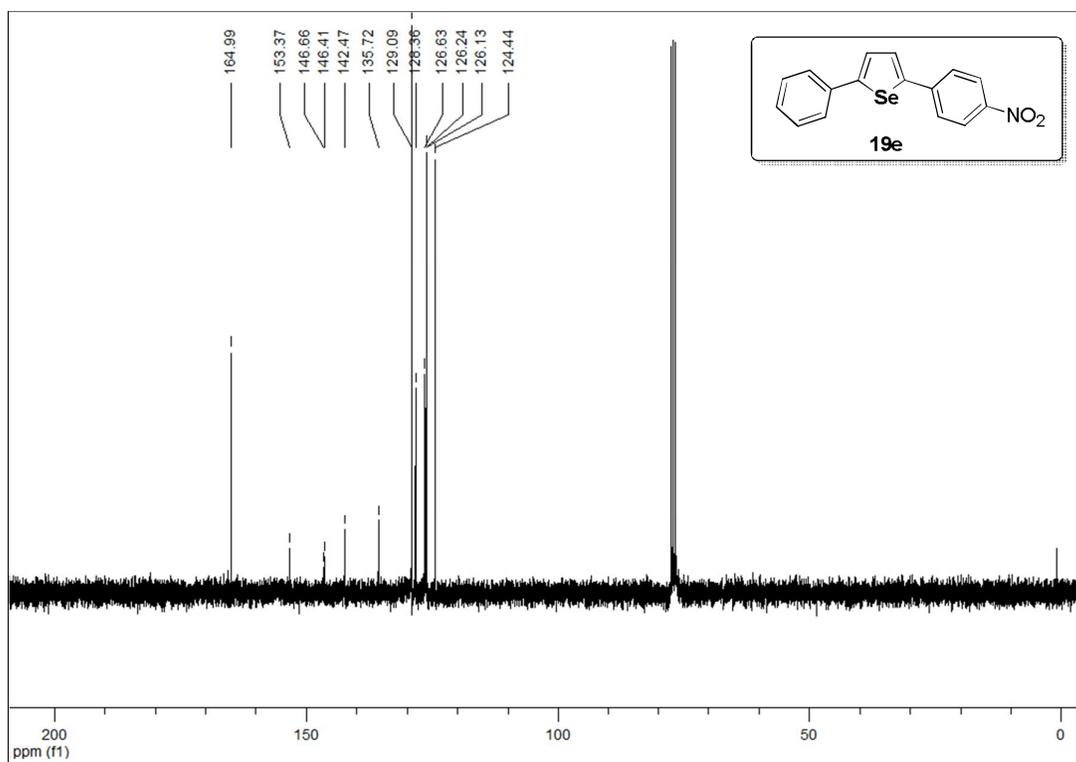


Figura 128: Espectro de RMN ^{13}C do composto **19e** (CDCl_3 , 75 MHz).

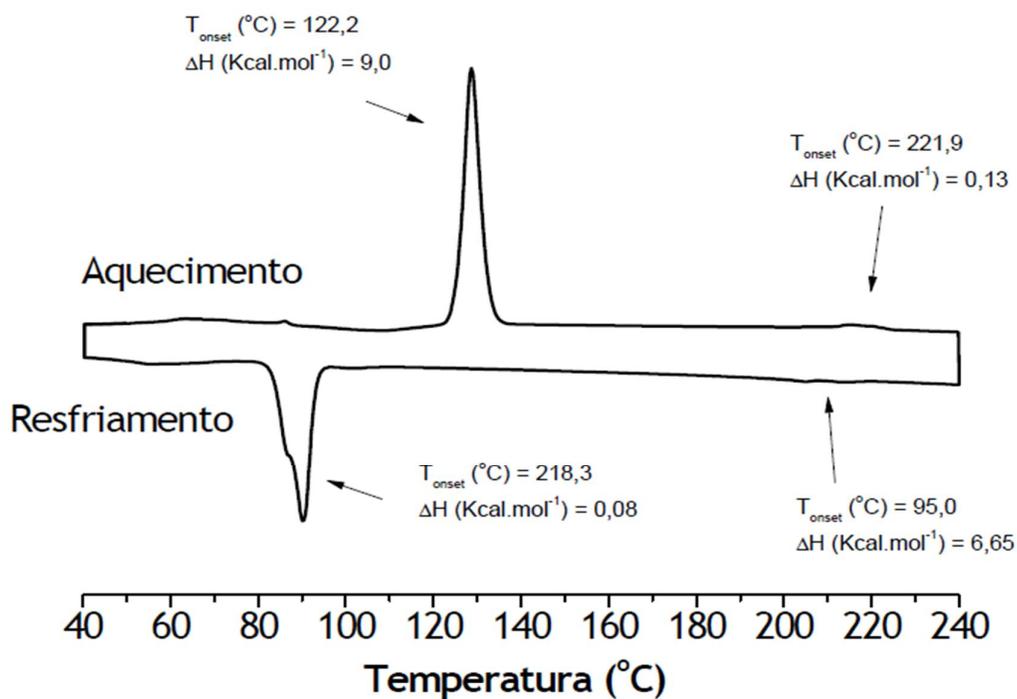


Figura 129: Termograma de DSC do composto **1a** ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

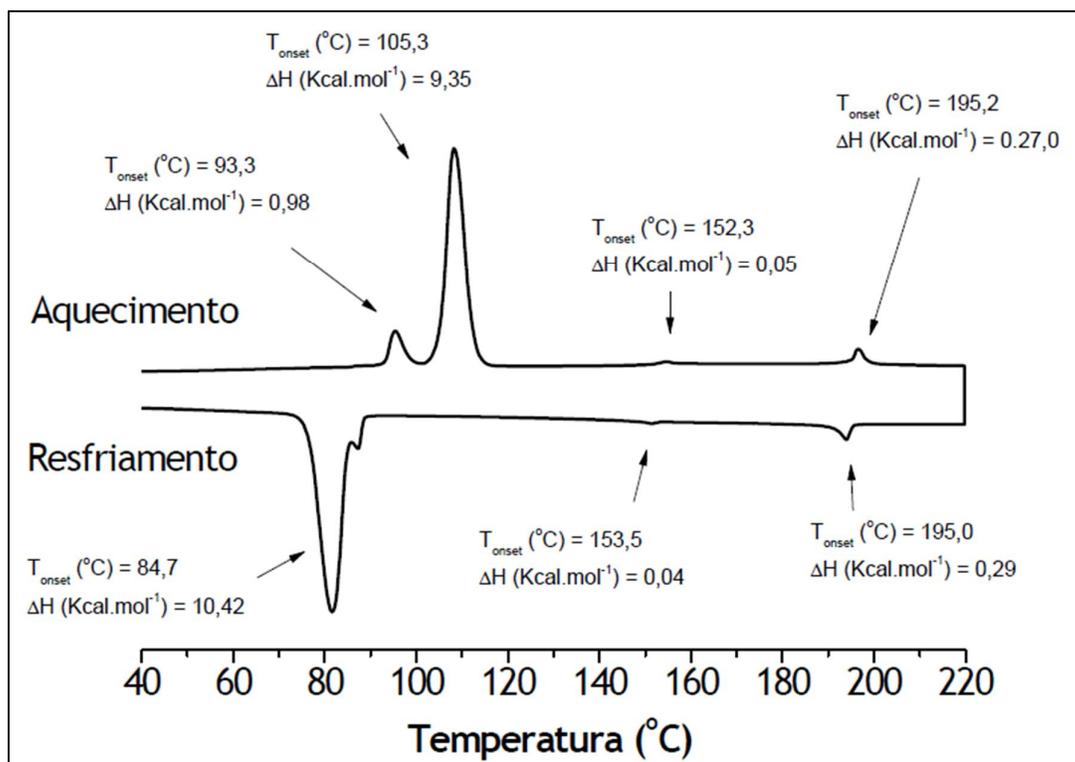


Figura 130: Termograma de DSC do composto **1b** ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

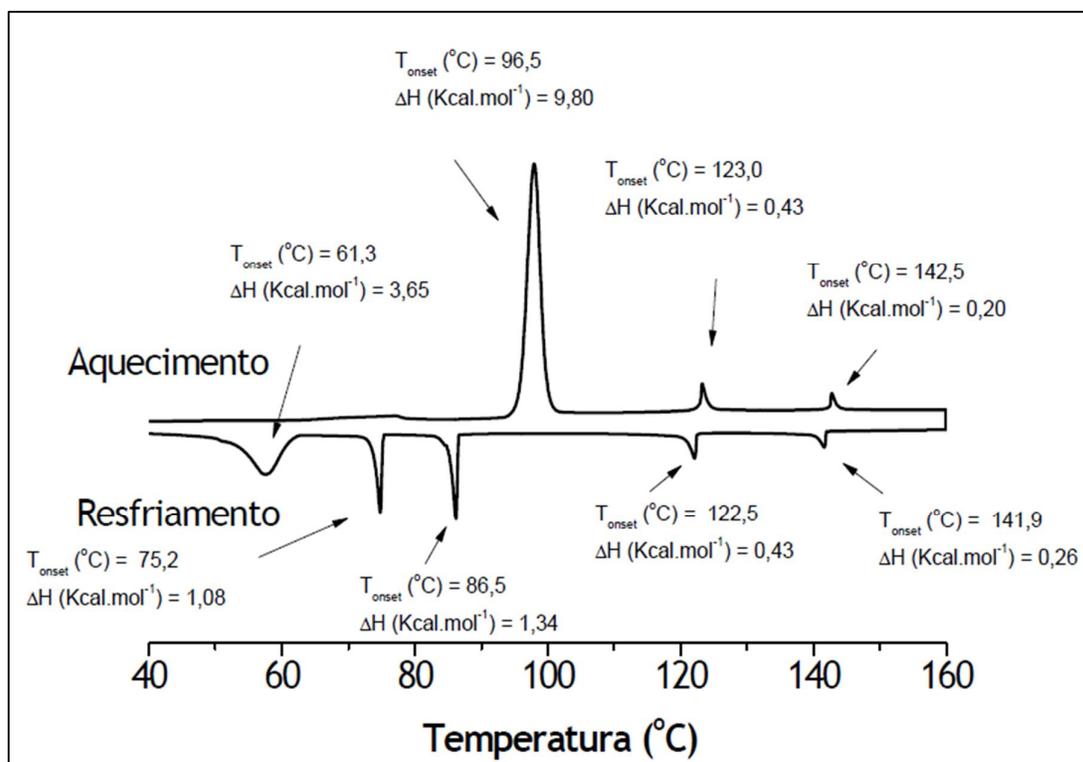


Figura 131: Termograma de DSC do composto **1c** ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

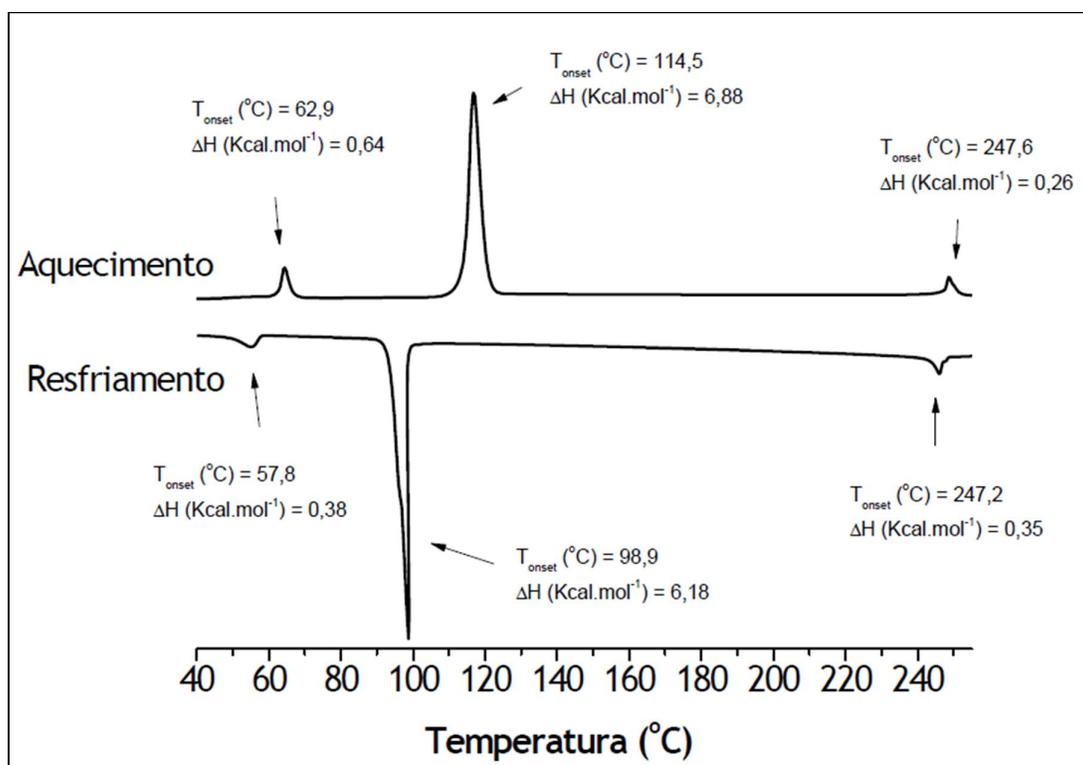


Figura 132: Termograma de DSC do composto **1d** ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

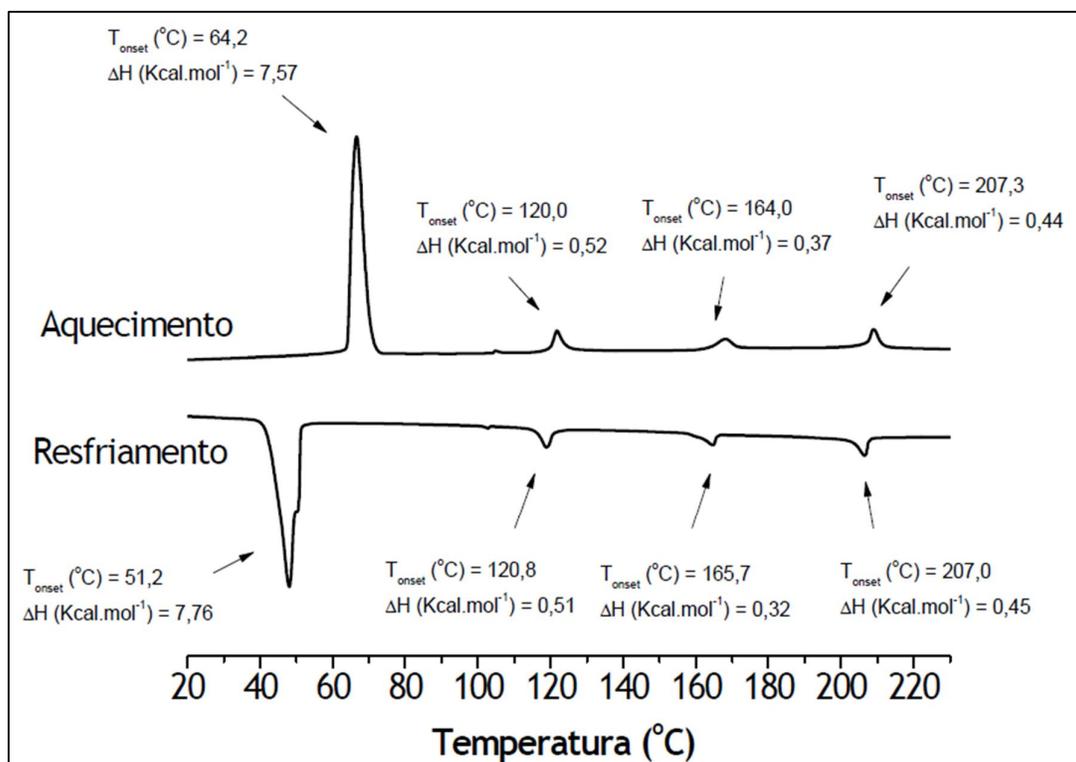


Figura 133: Termograma de DSC do composto **1e** (10°C/min).

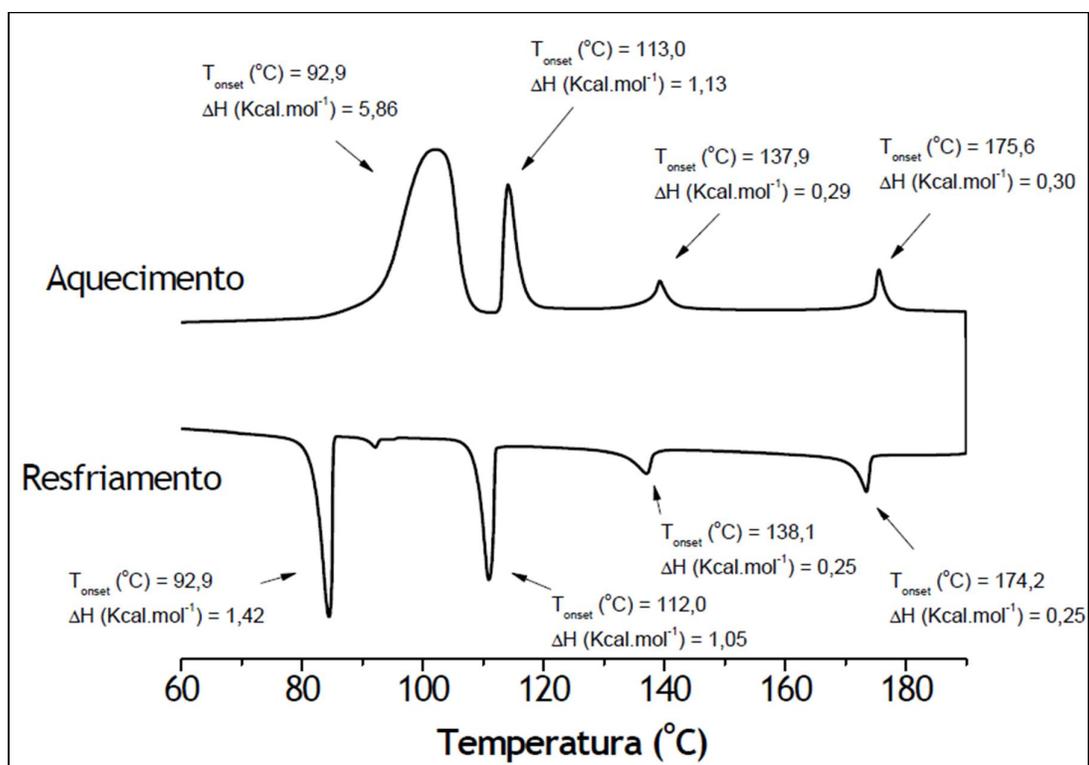


Figura 134: Termograma de DSC do composto **1f** (10°C/min).

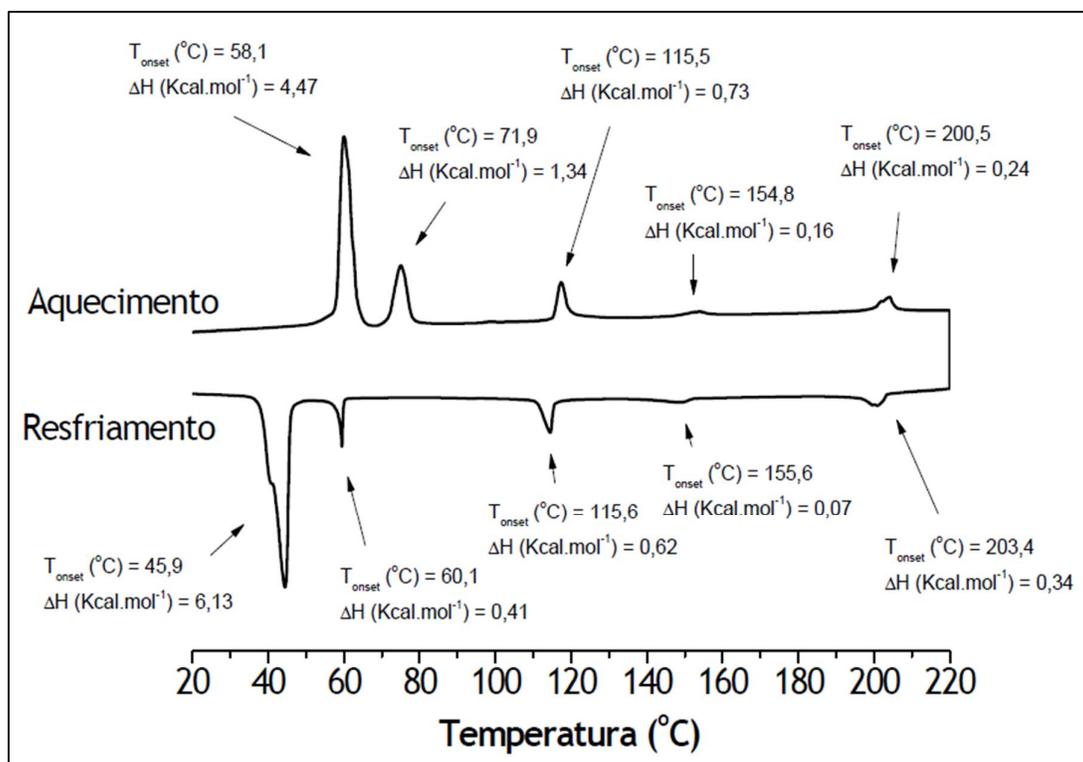


Figura 135: Termograma de DSC do composto **1g** (10°C/min).

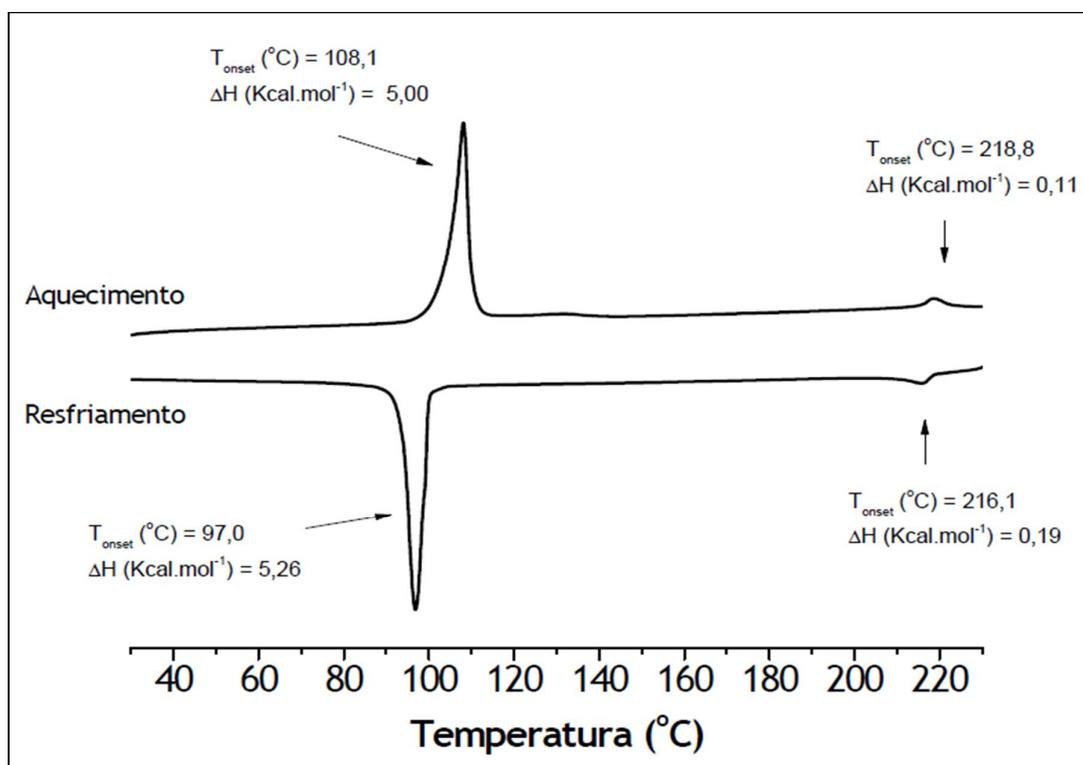


Figura 136: Termograma de DSC do composto **1h** (10°C/min).

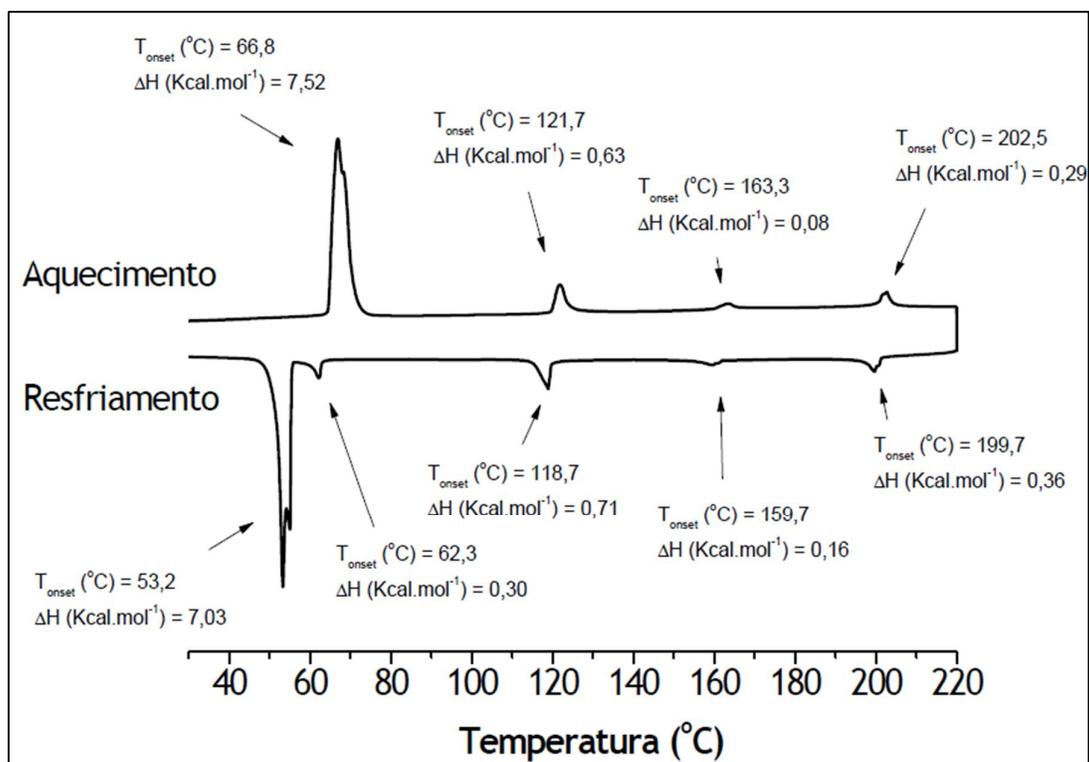


Figura 137: Termograma de DSC do composto **1i** (10°C/min).

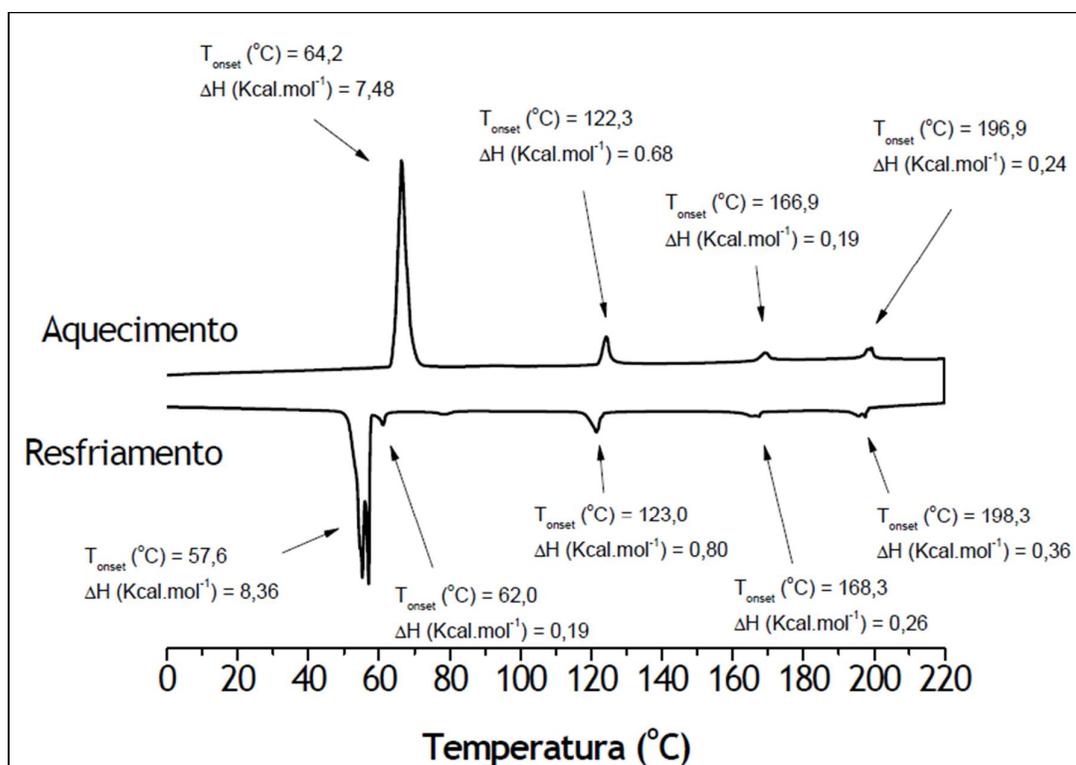


Figura 138: Termograma de DSC do composto **1j** (10°C/min).

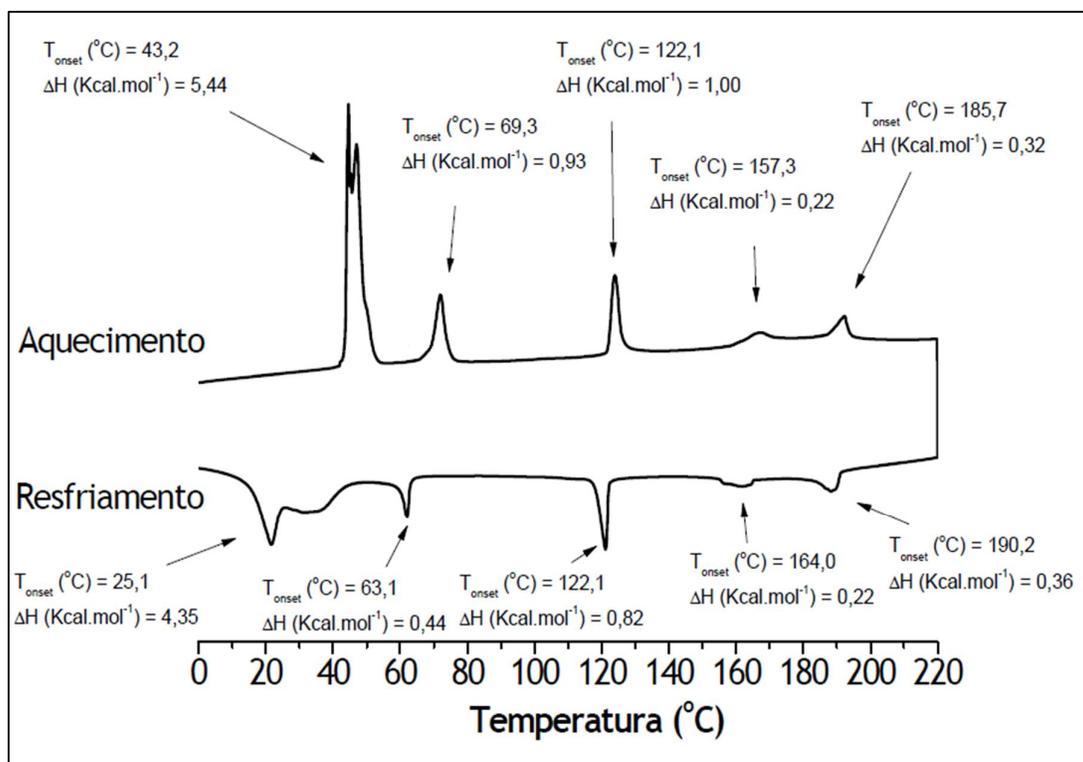


Figura 139: Termograma de DSC do composto **1k** (10°C/min).

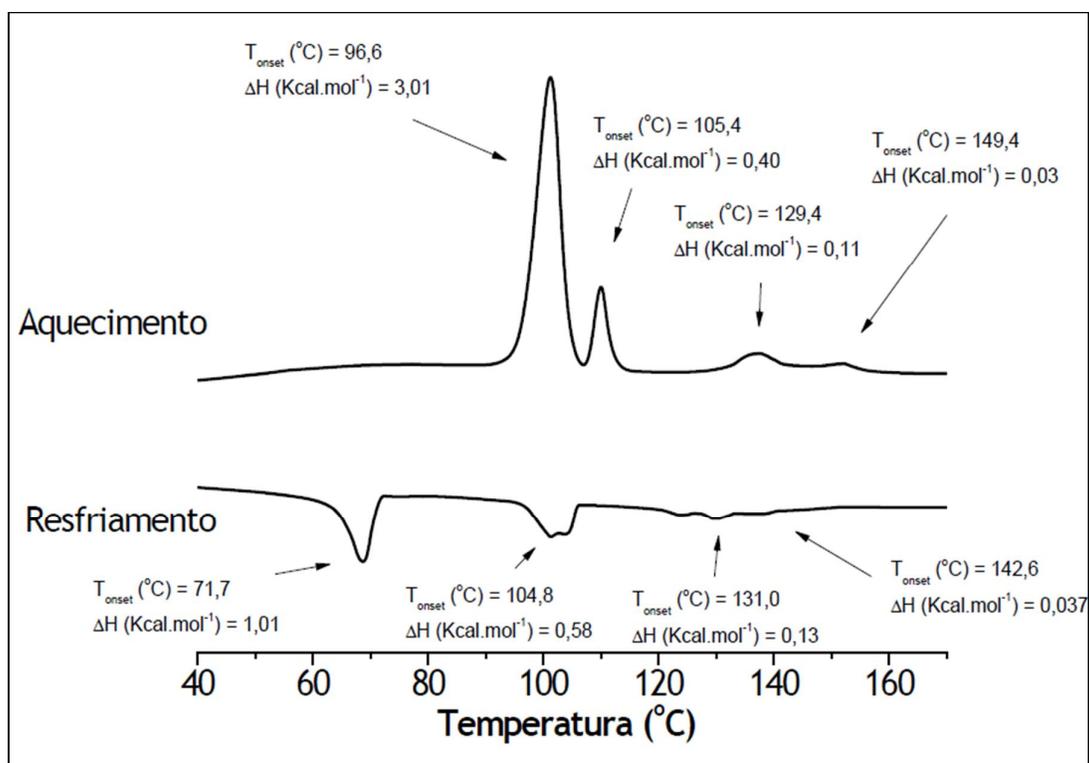


Figura 140: Termograma de DSC do composto **1l** (10°C/min).

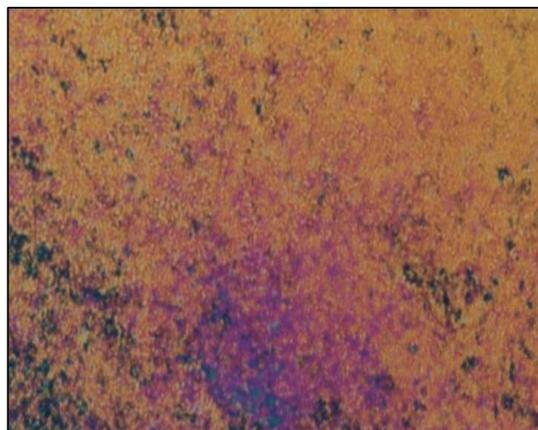


Figura 141: Textura planar da mesofase nemática do composto **1a** no resfriamento (150°C, 10x).

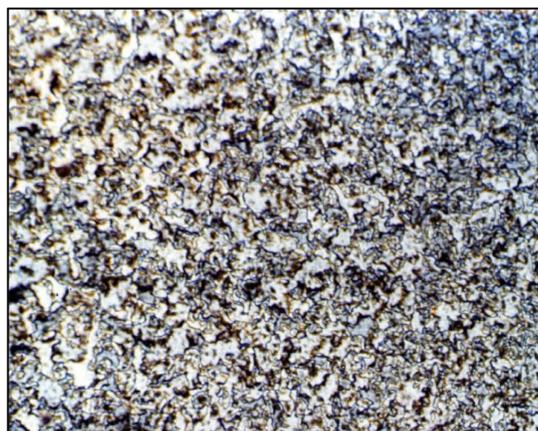


Figura 142: Textura *schlieren* granulada da mesofase esméctica C do composto **1b** no resfriamento (149,5°C, 10x).

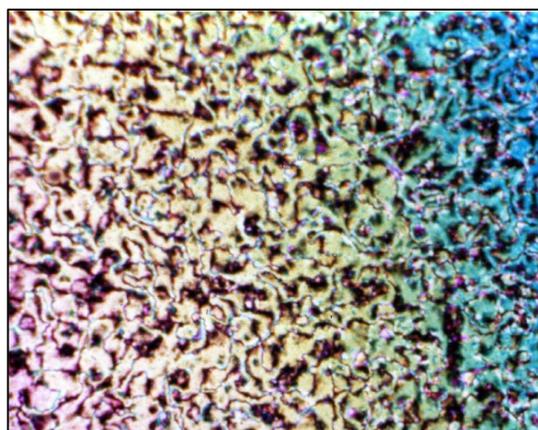


Figura 143: Textura *thread-like* da mesofase nemática do composto **1b**, resfriamento (176,7°C, 10x).

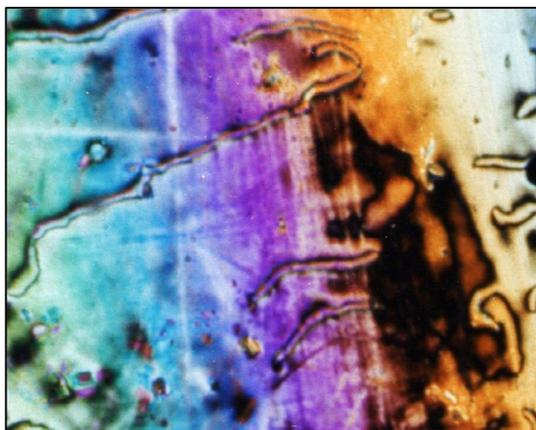


Figura 144: Textura *thread-like* da mesofase nemática do composto **1c** no resfriamento (133,4°C, 10x).

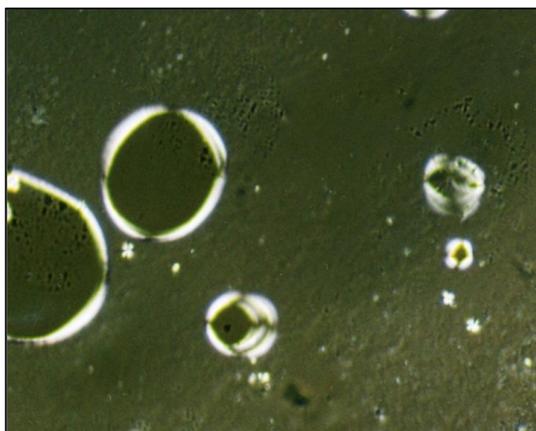


Figura 145: Textura homeotrópica da mesofase esméctica A do composto **1c** no resfriamento, (118,2°C, 10x).

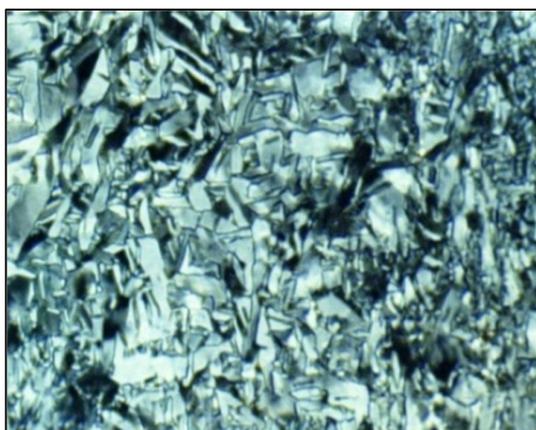


Figura 146: Textura mosaico da mesofase esméctica B do composto **1c** no resfriamento (79,0°C, 10x).

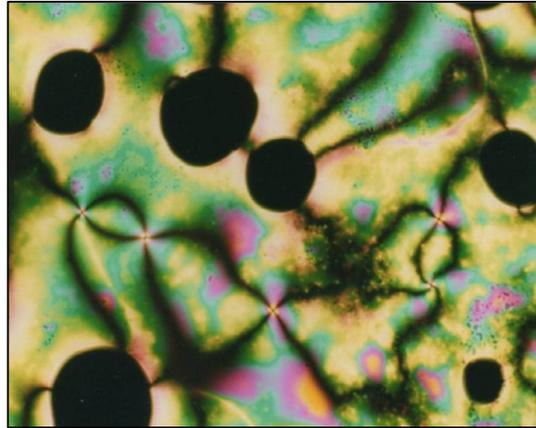


Figura 147: Textura *schlieren* da mesofase nemática do composto **1d** no resfriamento, (220°C, 10x).

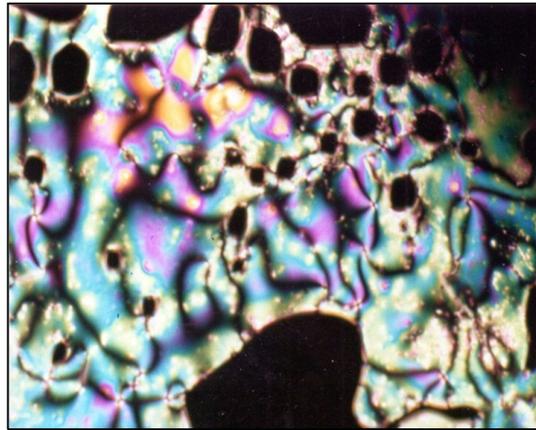


Figura 148: Textura *schlieren* da mesofase nemática do composto **1e** no resfriamento, (189,8°C, 10x).



Figura 149: Textura *schlieren* granulada da mesofase esméctica C do composto **1e** no resfriamento (140,3°C, 10x).

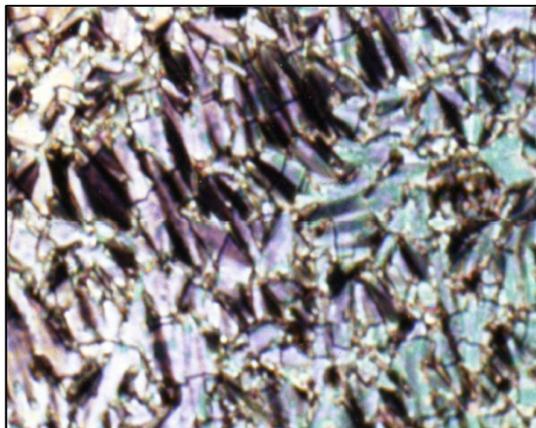


Figura 150: Textura mosaico da mesofase esméctica I do composto **1e** no resfriamento (96,5°C, 10x).

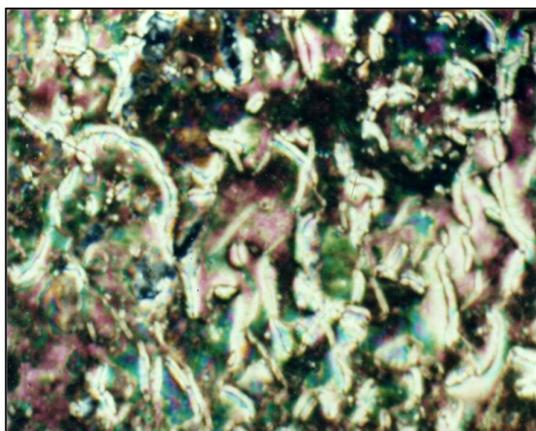


Figura 151: Textura *thread-like* da mesofase nemática do composto **1f** no resfriamento (169,2°C, 10x).



Figura 152: Textura homeotrópica da mesofase esméctica A do composto **1f** no resfriamento, (132,9°C, 10x).

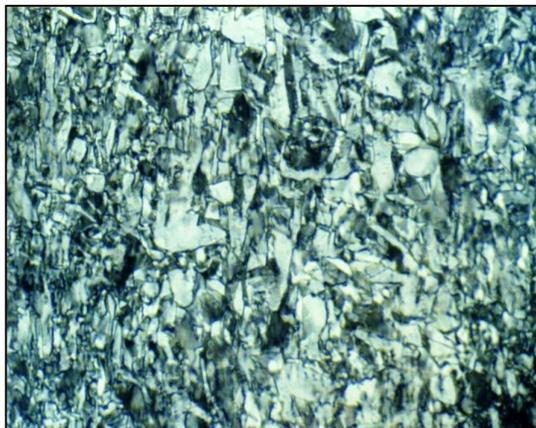


Figura 153: Textura mosaico da mesofase esmética B do composto **1f** no resfriamento ($87,3^{\circ}\text{C}$, 10x).

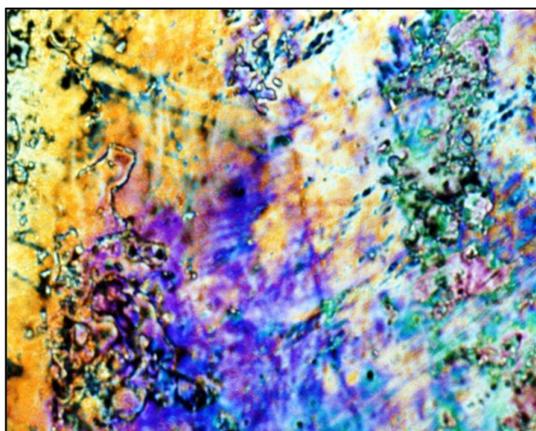


Figura 154: Textura planar da mesofase nemática do composto **1g** no resfriamento ($194,0^{\circ}\text{C}$, 10x).

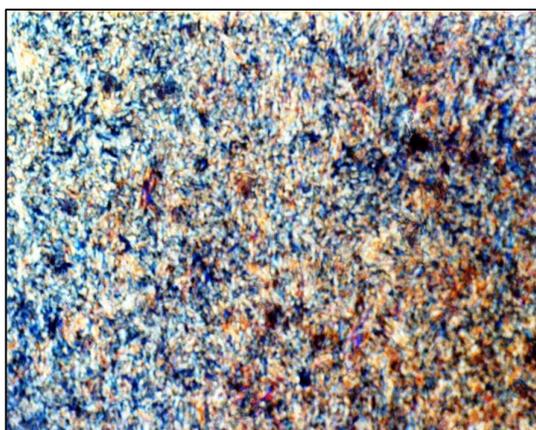


Figura 155: Textura *schlieren* granulada da mesofase esmética C do composto **1g** no resfriamento ($132,1^{\circ}\text{C}$, 10x).

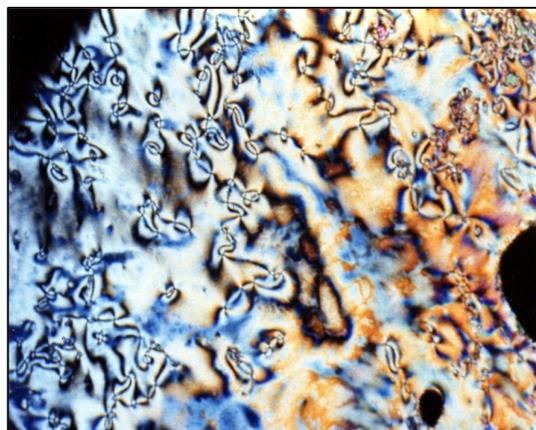


Figura 156: Textura do tipo *schlieren* da mesofase esmética I ou F do composto **1g** no resfriamento ($109,3^{\circ}\text{C}$, 10x).

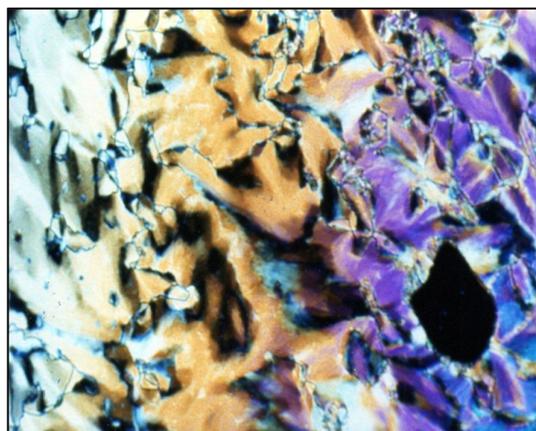


Figura 157: Textura mosaico da mesofase esmética X do composto **1g** no resfriamento (46°C , 10x).

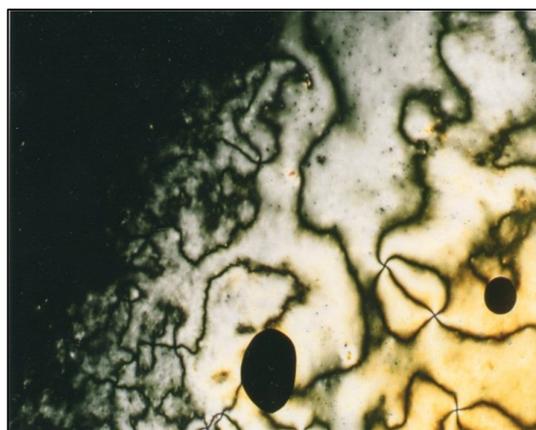


Figura 158: Textura *schlieren* da mesofase nemática do composto **1h** no resfriamento, ($174,0^{\circ}\text{C}$, 10x).

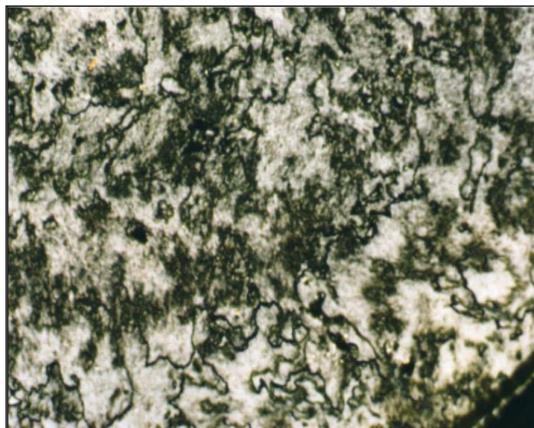


Figura 159: Textura *thread-like* da mesofase nemática do composto **1i** no resfriamento (164,0°C, 10x).

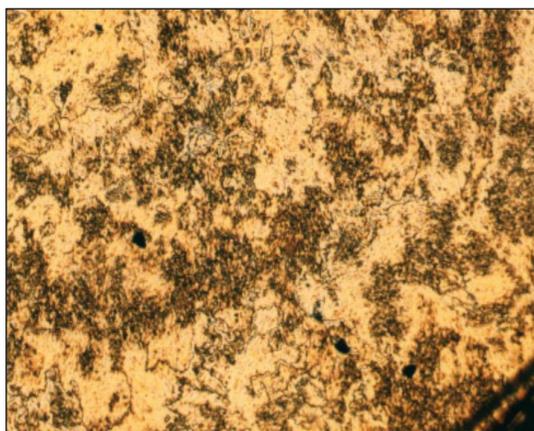


Figura 160: Textura *schlieren* granulada da mesofase esméctica C do composto **1i** no resfriamento (144,0°C, 10x).

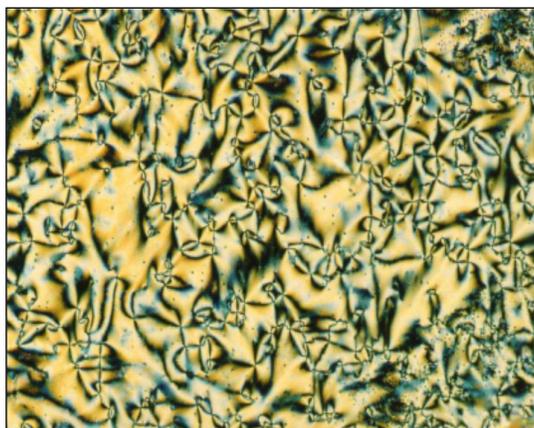


Figura 161: Textura do tipo *schlieren* da mesofase esméctica I do composto **1i** no resfriamento (105,0°C, 10x).



Figura 162: Textura mosaico paramórfica da mesofase esmética I do composto **1i** no resfriamento (82,0°C, 10x).



Figura 163: Textura mosaico da mesofase esmética I do composto **1i** no resfriamento (100,5°C, 10x).



Figura 164: Textura mosaico da mesofase esmética X do composto **1i** no resfriamento (58,0°C, 10x).

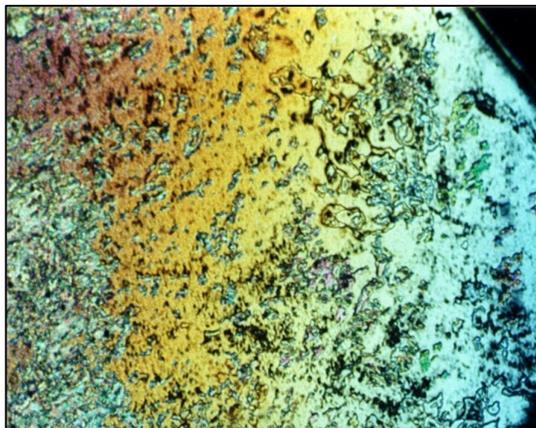


Figura 165: Textura planar da mesofase nemática do composto **1j** no resfriamento (188,1°C, 10x).

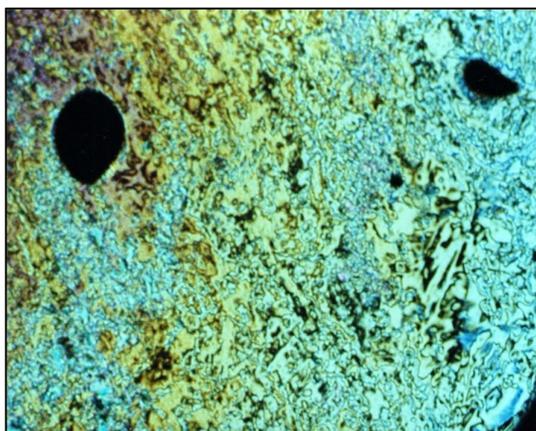


Figura 166: Textura *schlieren* granulada da mesofase esméctica C do composto **1j** no resfriamento (137,3°C, 10x).

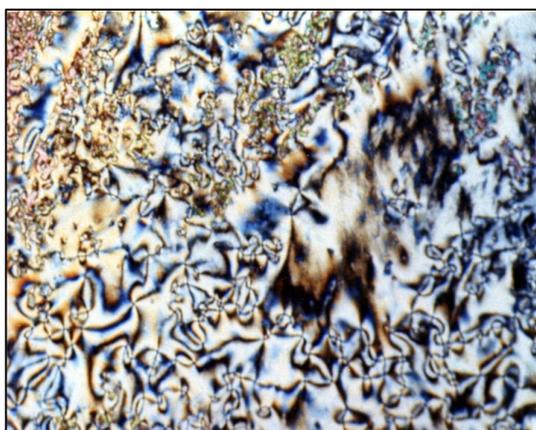


Figura 167: Textura do tipo *schlieren* da mesofase esméctica I ou F do composto **1j** no resfriamento (116,3,0°C, 10x).

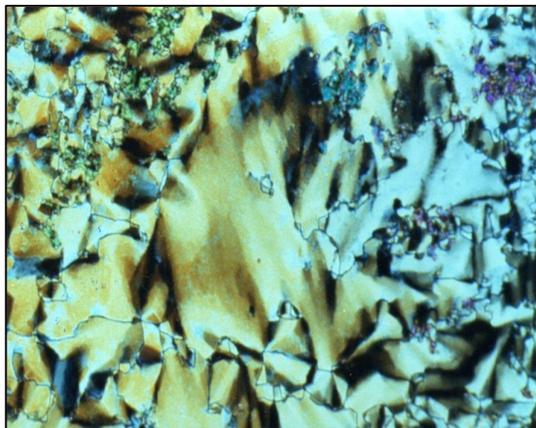


Figura 168: Textura mosaico da mesofase esmética X do composto **1j** no resfriamento ($59,0^{\circ}\text{C}$, 10x).



Figura 169: Textura *thread-like* da mesofase nemática do composto **1k** no resfriamento ($184,6^{\circ}\text{C}$, 10x).



Figura 170: Regiões com a textura *broken fan-shaped*, e regiões com a textura *schlieren* granulada da mesofase esmética C do composto **1k** no resfriamento ($144,6^{\circ}\text{C}$, 10x).

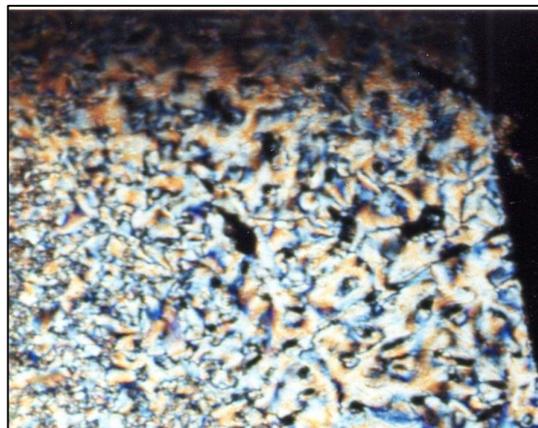


Figura 171: Textura do tipo *schlieren* da mesofase esmética I ou F do composto **1k** no resfriamento ($108,1^{\circ}\text{C}$, 10x).

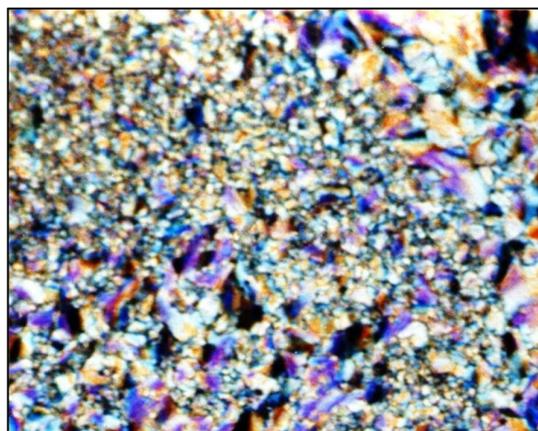


Figura 172: Textura mosaico da mesofase esmética X do composto **1k** no resfriamento ($42,9^{\circ}\text{C}$, 10x).

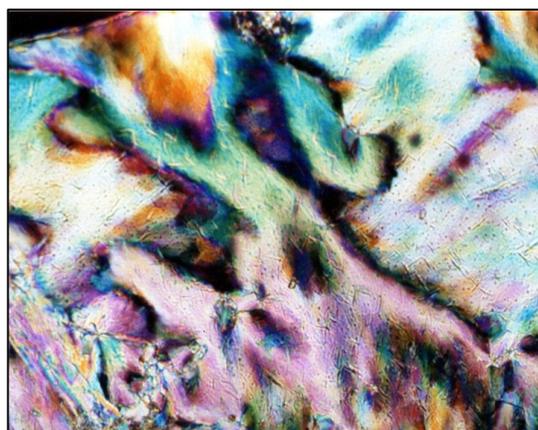


Figura 173: Textura planar da mesofase nemática do composto **1l** no resfriamento ($133,4^{\circ}\text{C}$, 10x).

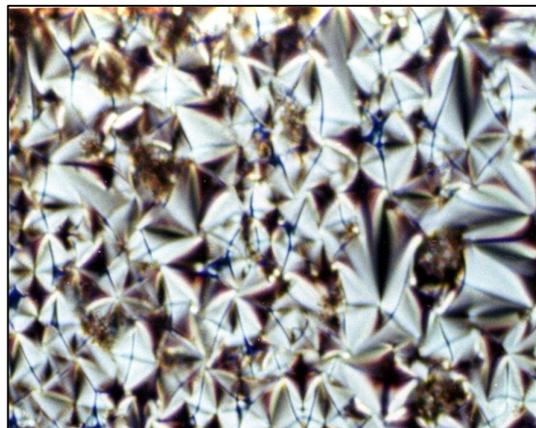


Figura 174: Textura focal cônica da mesofase esméctica A do composto **11** no resfriamento (110,6°C, 10x).

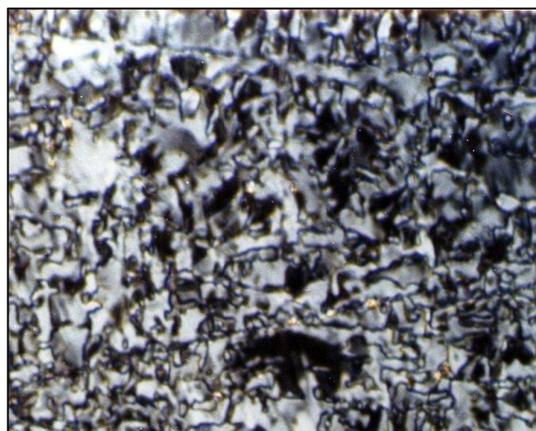


Figura 175: Textura mosaico da mesofase esméctica B do composto **11** no resfriamento (97,2°C, 10x).

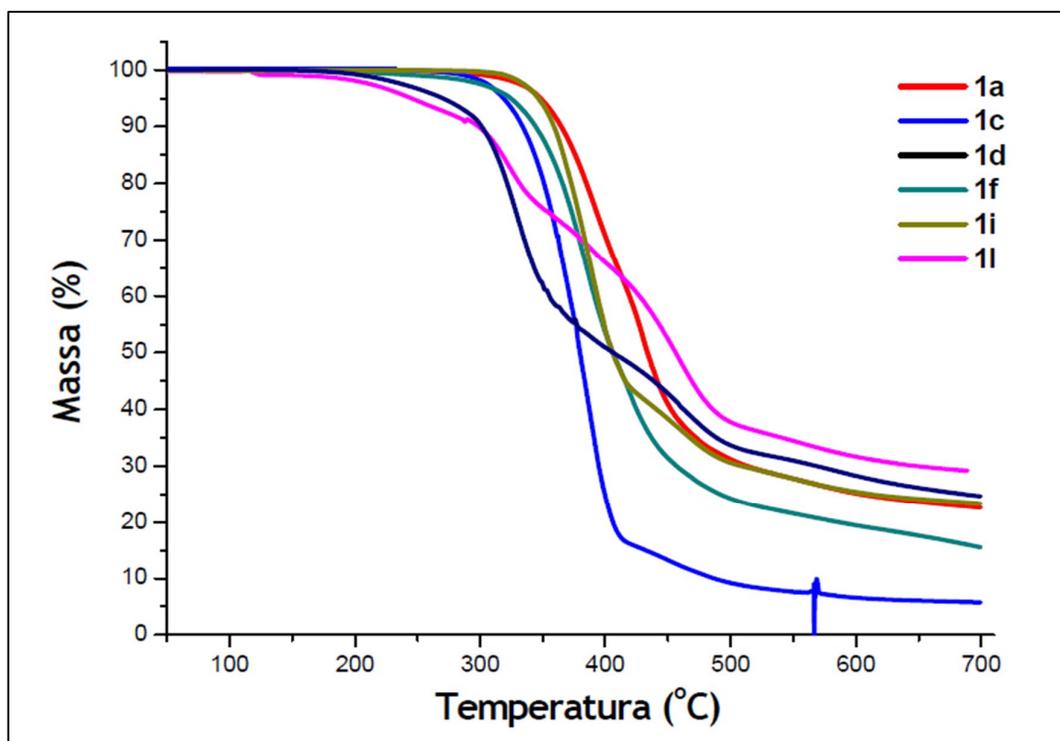


Figura 176: Curvas de TGA representativa dos calcogenoésteres líquido cristalinos **1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1i** e **1l**.

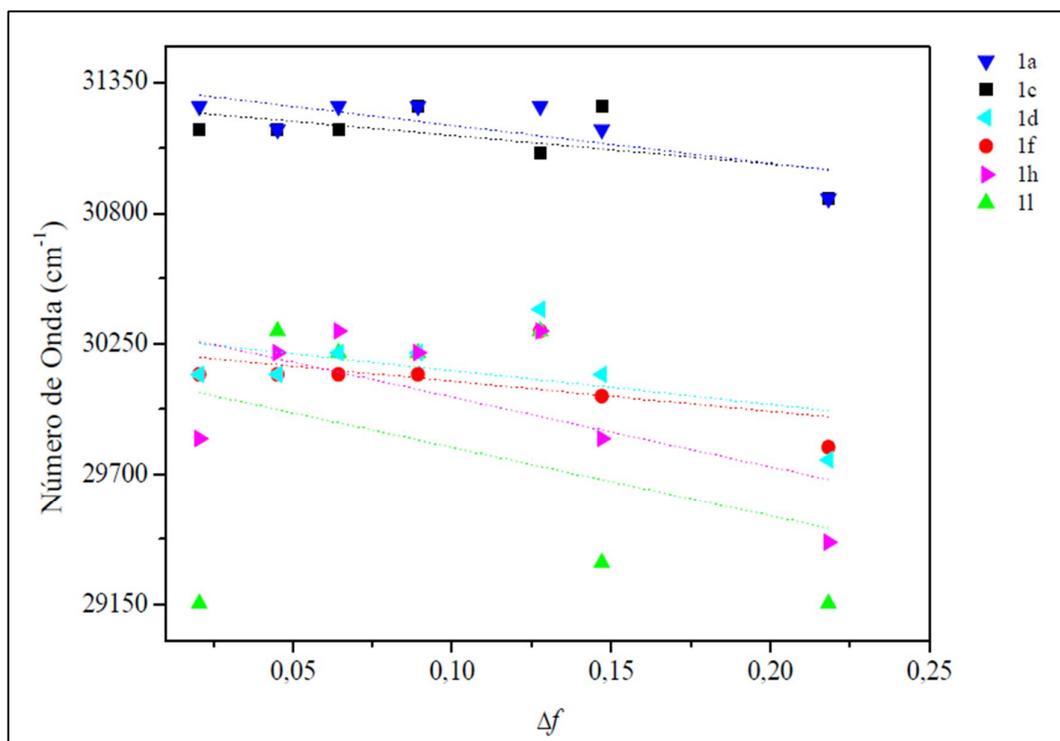


Figura 177: Efeito do solvente na posição espectral dos máximos de absorção dos calcogenoésteres **1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l**. A função da polaridade do solvente (Δf) de Lippert-Mataga foi obtida conforme descrito no capítulo 4.

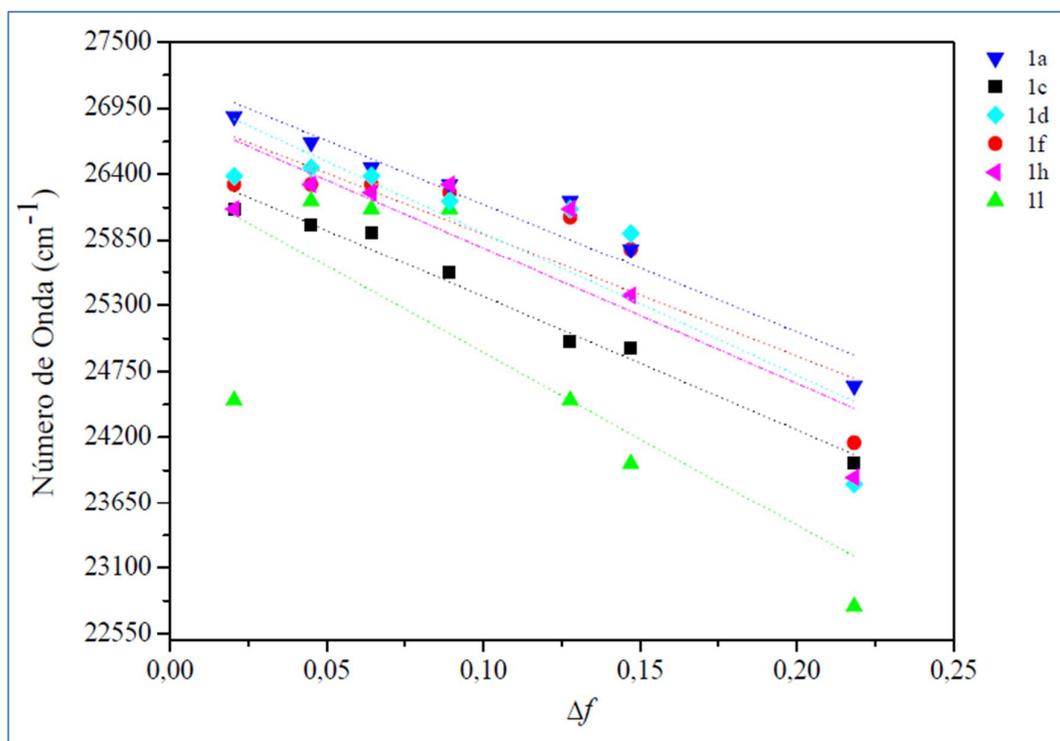


Figura 178: Efeito do solvente na posição espectral dos máximos de emissão de fluorescência dos calcogenoésteres **1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1h** e **1l**. A função da polaridade do solvente (Δf) de Lippert-Mataga foi obtida conforme descrito no capítulo 4.

Tabela 1: Coeficientes de correlação lineares obtidos a partir das funções da polaridade do solvente (Δf) de Lippert-Mataga.

Composto	R ² (Absorbância)	R ² (Emissão)
1a	0.23	0.68
1b	0.10	0.70
1c	0.50	0.92
1d	0.05	0.48
1e	0.21	0.73
1f	0.24	0.98

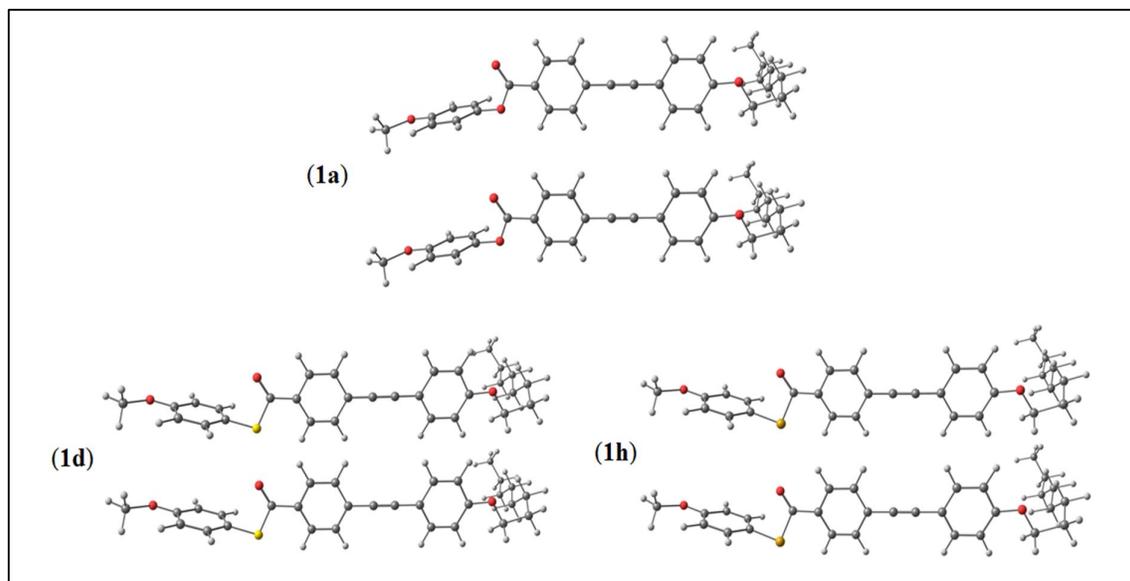


Figura 179: Geometrias moleculares de menor energia dos calcogenoésteres **1a**, **1d** e **1h** no estado fundamental (inferior) e estado excitado (superior).

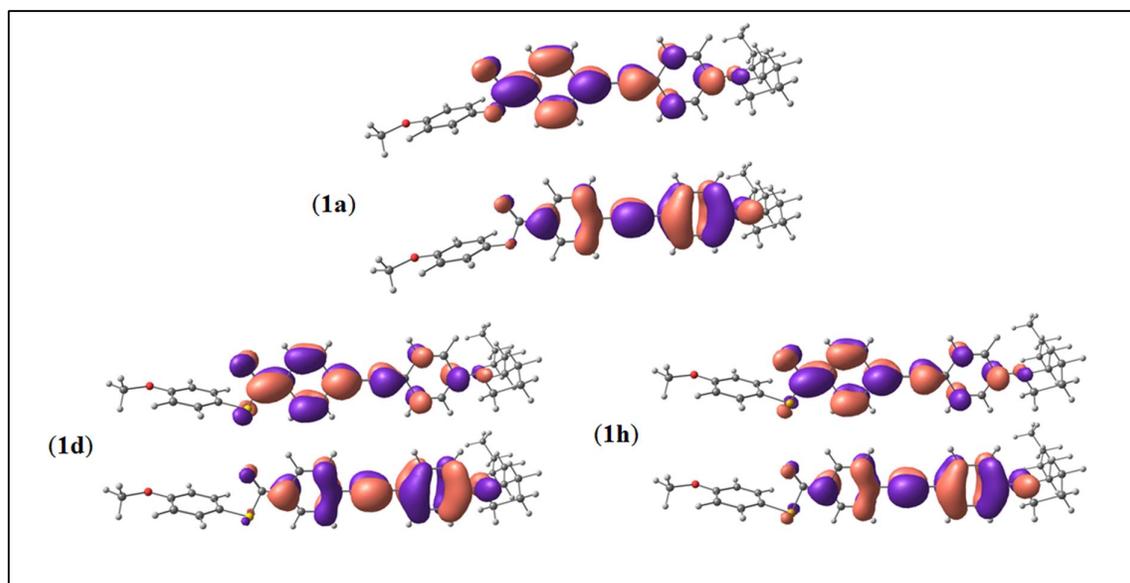


Figura 180: Orbitais HOMO (inferior) e LUMO (superior) dos calcogenoésteres **1a**, **1d** e **1h**.

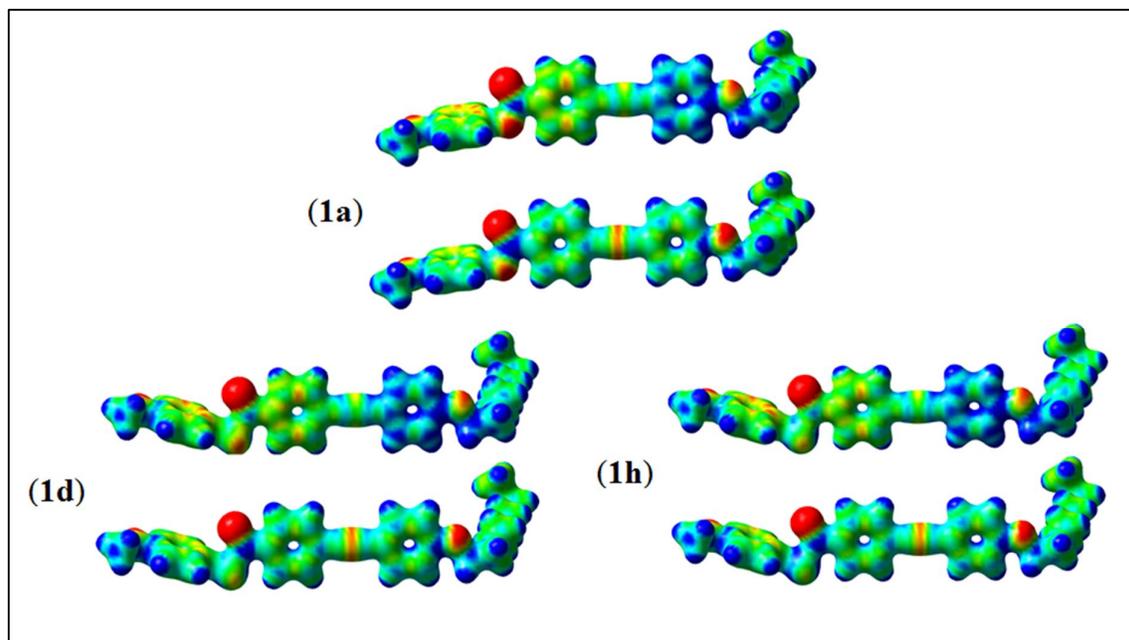


Figura 181: Mapas de potencial eletrostático dos calcogenoésteres **1a**, **1d** e **1h** no estado fundamental S_0 (inferior) e no primeiro estado excitado S_1 (superior). Regiões com potencial negativo (maior densidade de elétrons) são apresentadas em vermelho, e regiões com potencial positivo (menor densidade de elétrons) são demonstradas em azul.

