

Estudo da Influência do Átomo de Calcogênio no Comportamento Mesomórfico de Novos Calcogenol Ésteres Líquido-Cristalinos

Daniel S. Rampon* (PG), Aloir A. Merlo (PQ), Paulo H. Schneider (PQ).
(danieldasrampon@yahoo.com.br)

Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, CEP 91501-970, Porto Alegre, Brasil.

Palavras Chave: Calcogenol Ésteres, cristais líquidos, calcogênios.

Introdução

A química dos organocalcogênios tem recebido grande atenção nas últimas décadas. Em destaque, estão os compostos orgânicos de selênio, devido a sua versatilidade na aplicação como intermediários sintéticos,¹ na síntese de inúmeros compostos biologicamente ativos,² bem como no desenvolvimento de materiais orgânicos de interesse tecnológico.³ Neste contexto, nossos recentes resultados na preparação de selenoésteres fluorescentes líquido-cristalinos mostraram o potencial de cristal líquido desses materiais.⁴ A mudança do átomo de calcogênio (O, S, Se) na estrutura molecular de cristais líquidos pode proporcionar modificações interessantes no comportamento mesomórfico, sendo pouco investigada.⁵ Buscando compreender a influência do átomo de calcogênio no fenômeno líquido-cristalino, apresentamos a síntese e estudo comparativo do comportamento térmico de novos ésteres e selenoésteres baseados no núcleo rígido tolano (Figura 1).

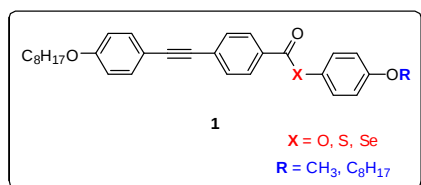
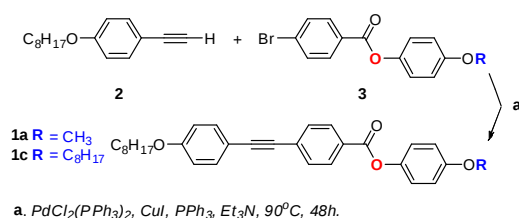


Figura 1. Ésteres e Selenoésteres baseados no núcleo tolano.

Resultados e Discussão

A síntese dos derivados selenoésteres **1b** e **1d** foi realizada de acordo com a referência 4. Os intermediários aril acetilenos terminais **2**, também utilizados para a síntese dos selenoésteres, foram submetidos a um acoplamento de Sonogashira com os ésteres **3**, produzindo os respectivos produtos finais **1a** e **1c** (Esquema 1).



Esquema 1. Síntese dos análogos Ésteres com estrutura molecular **1**.

O comportamento térmico dos compostos **1a-d** foi analisado através de MOLP (Microscopia Óptica de Luz polarizada) e DSC. Os dados obtidos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Temperaturas ($^\circ\text{C}$) de transição de fase para os ésteres e selenoésteres líquido-cristalinos **1a-d**.

CL	X	R	Seqüência de Fases ($^\circ\text{C}$)*
1a	O	CH ₃	Cr 128,4 N 219,4 I
1b	Se	CH ₃	Cr 108,1 N 218,8 I
1c	O	C ₈ H ₁₇	Cr 108,3 SmC 155,2 N 196,7 I
1d	Se	C ₈ H ₁₇	Cr 66,8 Sml 121,7 SmC 163,3 N 202,5 I

* No aquecimento.

Observa-se que a presença do átomo de selênio na estrutura molecular **1** proporcionou a redução do ponto de fusão e um incremento na temperatura de clareamento (N-I), com isso aumentando a faixa de temperatura da mesofase. Além disso, o surgimento da mesofase inclinada Sml no selenoester **1d**, sugere que o selênio está aumentando a estabilidade das mesofases esmécticas. Os análogos tioésteres estão em etapa final de análise do comportamento térmico.

Conclusões

A presença do átomo de selênio na estrutura molecular dos compostos líquido-cristalinos (**1**) proporcionou um aumento da faixa de existência das mesofases esmécticas. O estudo do comportamento térmico dos análogos tioésteres fornecerá maiores informações para a compreensão da influência do átomo calcogênio no comportamento líquido-cristalino destes materiais.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERGS.

¹ (a) Wirth, T.; Freudendahl, D. M.; Shahzad, S. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1649. (b) Wirth, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3740-3749. (c) Perin, G. Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1277.

² (a) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255.

³ (a) Shimizu, Y.; Oikawa, K.; Nakayama, K-I.; Guillon, D. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4223.

⁴ Rampon, D. S.; Schneider, P. H.; Merlo, A. A.; Rodembusch, F. S.; Schneider, J. M. F. M.; Bechtold, I. H.; Gonçalves, P. F. B. *J. Mat. Chem.* **2010**, 20, 715.

⁵ Dewar, M. J. S.; Riddle, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6658.