



**Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química Fundamental  
Programa de Pós-graduação em Química**

dQF

Mário Sérgio Silva Oliveira

**Síntese de derivados não simétricos do 1,3,4-oxadiazol  
e estudo computacional de suas propriedades  
ópticas não-lineares**

Recife  
2018

Mário Sérgio Silva Oliveira

**Síntese de derivados não simétricos do 1,3,4-oxadiazol  
e estudo computacional de suas propriedades  
ópticas não-lineares**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química

**Orientador: Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão (DQF – UFPE)**

**Co-orientador: Prof. Gustavo Laureano Coêlho de Moura (DQF – UFPE)**

Recife  
2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

O48s Oliveira, Mário Sérgio Silva.

Síntese de derivados não simétricos do 1,3,4-oxadiazol e estudo computacional de suas propriedades ópticas não-lineares/ Mário Sérgio Silva Oliveira. – 2018.

86 f.: il., fig., tab.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química. Recife, 2018.

Inclui referências e apêndices.

1. Físico-Química. 2. Cromóforos. 3. Óptica não-linear. 4. Hiperpolarizabilidade. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago (orientador). II. Título.

541.3

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2019-81

**MÁRIO SÉRGIO SILVA OLIVEIRA**

**SÍNTESE DE DERIVADOS NÃO SIMÉTRICOS DO 1,3,4-OXADIAZOL E ESTUDO COMPUTACIONAL DE SUAS PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química

Aprovação: 09 / 08 / 2018

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão**

Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Química Fundamental

---

**Prof. Ricardo Luiz Longo**

Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Química Fundamental – UFPE

---

**Prof. Ronaldo Nascimento de Oliveira**

Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Departamento de Química - UFRPE

Dedicado à minha família, em especial à  
minha mãe, Maria José Silva Oliveira.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Eduardo Falcão pelo acolhimento no grupo de pesquisa, pela orientação e pelos valiosos ensinamentos ao longo deste trabalho. Ao professor Gustavo Moura pela coorientação e ensinamentos em química computacional. Dois exemplos de caráter e muita paciência.

Aos professores do DQF pelas proveitosas discussões e transmissão de conhecimentos. Agradeço em especial aos professores Daniela Navarro, Arnaldo de Carvalho e Arnóbio Gama.

A todo pessoal da Central Analítica do DQF pela boa recepção e auxílio nos experimentos, especialmente Eliete, pela simpatia e precisão nas análises. Aos demais funcionários do DQF, especialmente Patrícia pela gentileza e ajuda prestada.

Aos amigos do grupo de pesquisa, Rodolfo (Makarrão), Thiago, Rudson, Crislaine, Aluiz, Maysa, Karol e Nathalia por toda ajuda e momentos de descontração. Agradeço especialmente ao grande amigo Arthur, que foi fundamental no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos que fiz no DQF, Júlio, Paulo, Anderson, Gerson e Valentina, pelo incentivo e pela ajuda neste trabalho.

Ao pessoal dos laboratórios das professoras Ivani e Janaína por todo auxílio prestado.

À minha família, que sempre me apoiou em todos os passos da minha vida.

Ao CNPq e à FACEPE pelo auxílio financeiro

## RESUMO

A pesquisa por novos materiais que apresentem propriedades ópticas não-lineares tem estimulado intensas investigações, tanto teóricas quanto experimentais. Isto se deve à importância desses materiais em diversas tecnologias, tais como comunicações, computação, lasers, óptica integrada, processamento dinâmico de imagens, etc. Neste trabalho realizamos a modelagem computacional de 15 cromóforos, dos quais 13 possuem estruturas inéditas e observamos suas propriedades eletrônicas. Dentre os 15 cromóforos, sintetizamos e caracterizamos 5 moléculas contendo como centro rígido o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. Este centro foi ligado, por um dos lados, a grupos fenilênicos e grupos terminais alquílicos, e pelo outro lado, a grupos tiofênicos ou piridínicos (grupos doadores de elétrons). Estudamos os efeitos da variação do grupo doador terminal e da ponte aromática (oxadiazol + grupo fenileno) nas propriedades ópticas não-lineares dos cromóforos. Todos apresentaram altos valores de hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) em relação à *p*-nitroanilina, que é utilizada como padrão para este tipo de medida. Observamos que quando aumentamos o centro rígido com sistemas de elétrons  $\pi$ , ocorre uma diminuição na diferença de energia HOMO-LUMO e o consequente aumento nos valores das hiperpolarizabilidades dos compostos. As moléculas dos grupos contendo anéis piridínicos nas posições 2 e 4 apresentaram os maiores valores de  $\beta$ .

**Palavras-chave:** Cromóforos. Óptica não-linear. Hiperpolarizabilidade. HOMO-LUMO. Momento de dipolo.

## ABSTRACT

The search for new materials that are present in the nonlinear region has stimulated intense investigations, both theoretical and experimental. That is, they may differ in raw materials such as communications, computing, lasers, integrated optics, image processing, etc. This work making computational model of 15 chromophores, of which 13 have unpublished structures and watch their electronic properties. Among these, we synthesize and characterize 5 molecules containing as center the heterocycle 1,3,4 - oxadiazole, we link a benzene group and the terminal groups are alkyl chains, as well as thiophenic or pyridine groups. Plan the compounds initially, maintaining them as alkyl chains, the center of flexibility and the selection of thiophene and pyridine end groups. Later we varied the center and kept the terminal groups. The articles of the metropolitans non-lineares of cromóforos acids with different structures, which which an non-upper levels of hiperpolarizability ( $\beta$ ) in relation to molecule of p-nitroanilina, that is such as usual pattern for this type of measure. Observances that not supported the center with systems of electrons  $\pi$ , related to hyper pressure of HOMO-LUMO and the increase the top of the hiperpolarizabilidades ( $\beta$ ) dos compostos. The molecules of the groups that use pyridines at positions 2 and 4 were highlighted because they had the highest values of  $\beta$ .

**Keywords:** Chromophores. Nonlinear Optics. Hyperpolarizability. HOMO-LUMO. Dipole Moment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas moleculares dos isômeros do grupo oxadiazol. ....	18
Figura 2 - Polarização induzida em função do campo elétrico aplicado (a) e campo elétrico da luz (linha vermelha) e da polarização induzida (linha azul) em função do tempo. (b).....	22
Figura 3 - Polarização em três dimensões de uma partícula sujeita a um campo elétrico e sua representação matricial. ....	22
Figura 4 – Representação de um feixe de luz não polarizada se propagando (a) e feixe de luz não polarizada atravessando um material birrefringente (b). ....	24
Figura 5 - Onda de polarização assimétrica (a) e diagrama de polarização não-linear em função do campo elétrico aplicado (b).....	25
Figura 6 - Ilustração dos componentes da onda de polarização assimétrica da geração do segundo harmônico óptico. ....	25
Figura 7 - Processo de geração de segundo harmônico (a) e diagrama de energia para geração de segundo harmônico (b) ....	27
Figura 8 - Estruturas propostas por Marder <i>et al.</i> .....	35
Figura 9 - Diagrama RM1-TDHF versus Valor Experimental Marder. ....	37
Figura 10 - Moléculas propostas neste trabalho. ....	40
Figura 11 - Planejamento estrutural dos cromóforos polares curvos. ....	51
Figura 12 - Estrutura geral dos compostos sintetizados ....	51
Figura 13 - Espectros RMN <sup>1</sup> H dos compostos OXA-2-Tio, OXA-3-Tio, OXA-3-Py e OXA-4-Py (300 MHz) em CDCl <sub>3</sub> .....	57
Figura 14 - Espectros RMN <sup>1</sup> H das moléculas OXA-2-Tio e DIOXABn-2-Tio (300 MHz) em CDCl <sub>3</sub> .....	58
Figura 15 - Espectros de IV dos compostos OXA-2-Tio e OXA-3-Tio.....	59
Figura 16 - Espectros de IV dos compostos OXA-3-Py e OXA-4-Py. ....	59
Figura 17 - Espectros de absorção UV-Vis dos compostos sintetizados.....	60
Figura 18 - Diagrama de energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, suas diferenças de energia e suas respectivas hiperpolarizabilidades.....	62
Figura 19 - Estruturas de orbitais moleculares (a) tiofeno e (b) piridina. ....	62
Figura 20 - Estruturas de ressonância da piridina nas posições: (a) dois e (b) quatro.....	63
Figura 21 – Estruturas HOMO-LUMO das moléculas sintetizadas. ....	63

Figura 22 - Hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) em função do momento de dipolo ( $\mu$ ) para todas as estruturas simuladas. ....	64
Figura 23 - Hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) em função do <i>gap</i> HOMO-LUMO para todas as estruturas simuladas. ....	65

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, através da reação ciclodesidratação de 1,2-diacilhidrazinas (II).....	19
Esquema 2 - Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, utilizando cloreto de ácido e um ariltetrazol. ....	20
Esquema 3 - Procedimento geral para a preparação de cloretos de ácido.....	42
Esquema 4 - Procedimento geral para a preparação das moléculas do grupo OXA. ....	42
Esquema 5 - Procedimento geral para a preparação do grupo DIOXA.....	45
Esquema 6 - Procedimento geral para a preparação do grupo DIOXABn. ....	46
Esquema 7 - Estratégia sintética dos cromóforos propostos. ....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Hiperpolarizabilidades teóricas e experimentais (em unidades de $10^{-30}$ esu) para os polienos sintetizados por Marder <i>et al</i> , 1994. ....	36
Tabela 2 - Rendimentos e pontos de fusão dos cromóforos sintetizados. ....	55
Tabela 3 - Valores de $\beta$ calculados para as moléculas propostas no programa computacional MOPAC 2016. ....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

d	Dubleto
dd	Duplo dubleto
DMF	Dimetilformamida
e.s.u.	Unidades eletrostáticas
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital / Orbital molecular ocupado de maior energia
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento
KDP	Dihidrogeno fostato de potássio
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital / Orbital molecular vazio de menor energia
NLO	Óptica não-linear
PC	Polímeros de Coordenação
ppm	Partes por milhão
Py	Piridina
RM1	Recife Model 1
RMN	Ressonância magnética nuclear
s	Singleto
t	Tripleto
TDHF	Hartree-Fock dependente do tempo
THF	Tetrahidrofurano
Tio	Tiofeno
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
$\alpha$	Polarizabilidade
$\beta$	Primeira hiperpolarizabilidade
$\gamma$	Segunda hiperpolarizabilidade
$\mu$	Momento de dipolo
$\delta$	Deslocamento químico
$\chi$	Susceptibilidade elétrica

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>Compostos com Propriedades Ópticas Não-Lineares</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>A química dos derivados do 1,3,4-Oxadiazol</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2</b>	<b>Propriedades Ópticas dos Materiais</b> .....	<b>20</b>
2.2.1	Propriedades Ópticas Lineares.....	20
2.2.2	Propriedades Ópticas Não-Lineares .....	24
<b>2.3</b>	<b>A Abordagem Computacional</b> .....	<b>28</b>
2.3.1	O Método Hartree-Fock Dependente do Tempo .....	29
<b>3</b>	<b>VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>34</b>
<b>3.1</b>	<b>Validação do Método Computacional</b> .....	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>38</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes e Purificações</b> .....	<b>38</b>
<b>4.2</b>	<b>Metodologia Sintética</b> .....	<b>40</b>
4.2.1	Preparação dos Cromóforos.....	40
4.2.1.1	<i>Moléculas Finais</i> .....	42
4.2.2	Cromóforo não simétrico derivado do 2,2'-bis(1,3,4-oxadiazol) .....	45
4.2.2.1	<i>Intermediários</i> .....	46
4.2.3	Cromóforo não simétrico derivado do 1,4-di(1,3,4-oxadiazol-2-il) benzeno .....	46
4.2.3.1	<i>Intermediários</i> .....	47
4.2.3.2	<i>Molécula Final</i> .....	48

<b>4.3</b>	<b>Metodologia Computacional.....</b>	<b>50</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>51</b>
<b>5.1</b>	<b>Estrutura dos Cromóforos.....</b>	<b>51</b>
<b>5.2</b>	<b>Síntese e Caracterização dos Cromóforos.....</b>	<b>52</b>
<b>5.3</b>	<b>Estrutura Eletrônica e Orbitais Moleculares de Fronteira (HOMO e LUMO).....</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>67</b>
<b>6.1</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>67</b>
<b>6.2</b>	<b>Perspectivas.....</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>68</b>
	<b>APÊNDICE A - ESPECTROS DE RMN.....</b>	<b>72</b>
	<b>APÊNDICE B - ESPECTROS DE UV-Vis.....</b>	<b>81</b>
	<b>APÊNDICE C - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (IV).....</b>	<b>84</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Compostos com Propriedades Ópticas Não-Lineares

A pesquisa por novos materiais que apresentem propriedades ópticas não-lineares, como a geração de novas frequências, mistura de ondas, conjugação de fase, entre outras tem levado a intensas investigações, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Isto se dá pela importância destes materiais em diversas tecnologias tais como comunicação, computação óptica, lasers, óptica integrada, etc. (Amalanathan *et al*, 2013; Badshah *et al*, 2014).

A óptica não-linear começou a ser estudada por Peter Franken e colaboradores, depois da demonstração do primeiro laser em 1960, por Theodore Maiman. Eles iniciaram seus trabalhos com a observação do segundo harmônico gerado em um cristal de quartzo. Ao incidir um feixe de laser de rubi no cristal, observou-se que a luz refletida era formada por duas componentes com frequências diferentes e que o segundo feixe gerado possuía o dobro da frequência do feixe incidente, mas com baixa intensidade (Franken *et al*, 1961; Kanis *et al*, 1994). Na verdade, alguns efeitos ópticos não-lineares, como o efeito Pockels (observado em 1893) e o efeito Raman (observado em 1928), já eram conhecidos. Porém, só após o desenvolvimento do laser tais efeitos começaram a ser aplicados, uma vez que são necessárias altas intensidades de campos eletromagnéticos para sua melhor observação (Franken e Ward, 1963; Higgins, 1994).

De um modo geral, existem três grupos de materiais que apresentam propriedades ópticas não-lineares (NLO): os sólidos inorgânicos, as estruturas semicondutoras em multicamadas e os aglomerados moleculares (Brédas *et al*, 1994). Os cristais inorgânicos tradicionalmente usados para aplicações em NLO são o dihidrogenofosfato de potássio (KDP),  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ . Estes compostos são polarizados através da separação de suas cargas, quando são submetidos a um campo elétrico. As estruturas em multicamadas podem se comportar como superfícies refletoras (banda fotônica) ou anti-refletoras em que a largura e a posição espectral dependem diretamente da espessura das camadas e do valores relativos de índices de refração. No entanto, sistemas orgânicos vêm ganhando espaço por apresentarem não-linearidades ópticas relativamente elevadas, alta velocidade de processamento de sinal e flexibilidade de fabricação em formas distintas (filmes, cristais e fibras), o que possibilita a sua integração em vários tipos de dispositivos (Wu *et al*, 2013; Tonnelé *et al*, 2018). Além disso, compostos orgânicos possuem uma grande vantagem, porque suas propriedades podem ser modificadas através da adição ou substituição de grupos na molécula.

A utilização de moléculas orgânicas em óptica não-linear vem sendo investigada desde a década de 1970. Entretanto, a síntese era realizada sem planejamento, em que não se tinha ideia da magnitude da resposta não-linear do material. A partir daí se iniciou a busca por novos materiais capazes de fornecer respostas não-lineares otimizadas, através do planejamento de sua estrutura química (Shen, 1984; Zyss, 1994). Com o avanço das técnicas computacionais e o desenvolvimento de programas de modelagem molecular fundamentados em química quântica, tornou-se possível fazer uma estimativa das diversas propriedades dos sistemas moleculares estudados, melhorando a compreensão da relação entre a estrutura eletrônica e a magnitude da resposta não-linear. Uma vez que os métodos de química quântica têm grande utilidade no entendimento desta relação, eles se mostram promissores na previsão das propriedades NLO (Trzesniak, 2002).

As hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem,  $\beta$  e  $\gamma$  respectivamente, são as propriedades ópticas não-lineares mais investigadas. Estas são estudadas separadamente. Para que os materiais orgânicos moleculares e poliméricos apresentem hiperpolarizabilidade  $\beta$ , é fundamental que suas moléculas não possuam centro de inversão, ou seja, elas não devem ser centrossimétricas. Esta limitação não é observada para a hiperpolarizabilidade  $\gamma$ , ou hiperpolarizabilidades de ordem ímpar de forma geral. Os materiais que possuem elevados valores de  $\beta$  tem importância fundamental nos campos da computação e telecomunicações, pois podem ser aplicados como chaveadores e moduladores eletroópticos, além de várias outras áreas (Liu *et al*, 2015; Nandhini *et al*, 2018).

Os compostos orgânicos utilizados em óptica não-linear geralmente são formados por pontes polienicas separando grupos doadores (D) e retiradores (R) de elétrons. Nestes compostos, as magnitudes das hiperpolarizabilidades são fortemente influenciadas pela presença de sistemas com elétrons  $\pi$  deslocalizados (Wu *et al*, 2014; Kalinin *et al*, 2018). Publicações recentes têm investigado quais os efeitos da presença de grupos doadores e receptores de pares eletrônicos (D e/ou R) na magnitude da resposta óptica não-linear, a natureza da cadeia, o grau de substituição dos grupos D e R, assimetria molecular, além de observar parâmetros como processabilidade e estabilidade dos materiais (Mahmood *et al*, 2015; Wu *et al*, 2017).

Dentre os sistemas moleculares que apresentam altos valores de hiperpolarizabilidades ( $\beta$ ), estão os sistemas quinoidais (Zhang *et al*, 2014; Kawabata *et al*, 2017). Muitas classes de compostos orgânicos têm sido utilizadas como materiais para óptica não-linear, dentre elas pode-se destacar os cristais líquidos poliméricos (Jeong *et al*, 2015), polímeros dopados

(Ghambari e Dorrnian, 2015), sistemas D-R com pontes de porfirinas (Araki e Toma, 2002), além de polienos e carotenoides (Stanculescu *et al.*, 2011; Souza *et al.*, 2015).

O objetivo do presente trabalho consistiu em aliar teoria e prática através do planejamento de estruturas químicas baseadas em trabalhos anteriores, com a finalidade de obter materiais que apresentem altos valores de hiperpolarizabilidade  $\beta$  e possam ser aplicados em dispositivos diversos.

A parte teórica deste trabalho foi realizada utilizando-se as estruturas químicas projetadas para apresentarem altos valores de hiperpolarizabilidades e otimizadas pelo hamiltoniano RM1 (Rocha *et al.*, 2006), codificado no programa MOPAC 2016 (Stewart *et al.*, 2016). As intensidades das polarizabilidades de segunda e terceira ordem foram determinadas pelo método Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF) (Sekino e Bartlett, 1986; Karna e Dupuis, 1991), o qual fornece hiperpolarizabilidades estáticas e dependentes da frequência. Devido ao fato de os sistemas estudados apresentarem uma grande quantidade de átomos, foi adotada a metodologia de cálculo semiempírica.

O trabalho experimental consistiu em realizar a síntese de 5 moléculas (em que 4 delas possuem estruturas inéditas) pertencentes à classe dos cromóforos, previamente idealizadas através de um programa computacional.

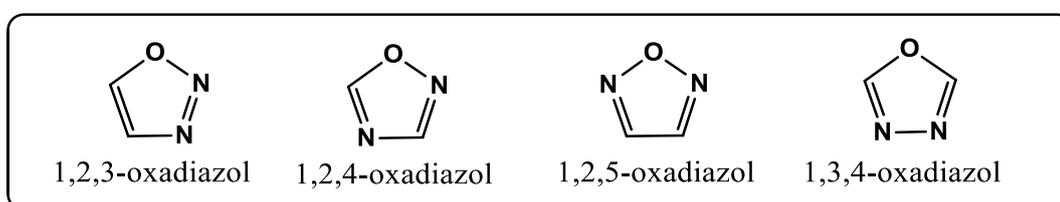
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 A química dos derivados do 1,3,4-Oxadiazol

Os oxadiazóis são uma classe de compostos químicos aromáticos heterocíclicos da família oxazol, com a fórmula molecular  $C_2H_2N_2O$ . Sistemas deste tipo são nomeados a partir do átomo de oxigênio. Eles têm se apresentado de grande importância prática, devido ao seu caráter aromático, em que o tipo de interação entre os elétrons ( $\pi$ - $\pi$  *stacking*) é conhecida por auxiliar transferência de carga nestes sistemas. Esta, por sua vez, ocorre em alta velocidade devido à massa dos elétrons e à conjugação da ligação  $\pi$ .

Existem quatro isômeros de oxadiazóis, que estão representados na figura abaixo.

Figura 1: Estruturas moleculares dos isômeros do grupo oxadiazol.



O 1,3,4-oxadiazol, base dos compostos estudados neste trabalho, e seus isômeros são formados por um heterociclo aromático de cinco membros. Muitos destes compostos atuam como uma estrutura versátil na síntese orgânica e no desenvolvimento de medicamentos pelo fato de exibir atividades biológicas úteis e diversas (Palmer *et al*, 2006; Shanker *et al*, 2012), podendo ser aplicado na síntese de fármacos, produção de polímeros, preparação de corantes e como filtros de luz em fotografia (Hetzheim e Möckel, 1966).

No âmbito das propriedades eletrônicas, os derivados do 1,3,4-oxadiazol, são bastante requisitados por serem eficientes sistemas capazes de auxiliar a transferência de carga, funcionando como “pontes” entre grupos doadores de elétrons e grupos receptores de elétrons.

A aromaticidade destes compostos contribui de maneira efetiva para que as cargas possuam maior mobilidade. Em alguns dispositivos a separação de cargas ocorre como resultado da dissociação de excitons através da interação do exciton com interfaces, impurezas, defeitos ou altos campos elétricos (Bilke, 2001).

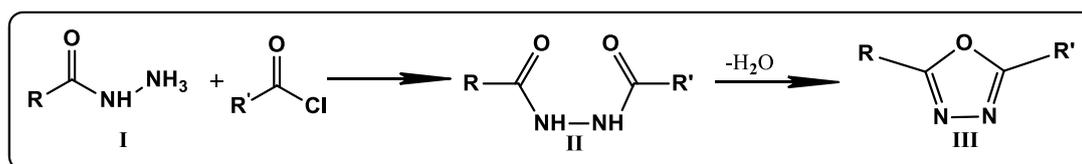
No campo das atividades biológicas e farmacológicas, os oxadiazóis se destacam devido às suas atividades antituberculosa, antibacterianas, antivirais, antiinflamatórias, antifúngicas e inseticidas. Compostos heterocíclicos contendo o grupo oxadiazol possuem

intensa atividade farmacocinética, associada a uma lipofilicidade que influencia a capacidade do fármaco para atingir o alvo por difusão através da membrana (Ahsan *et al*, 2012).

No cenário dos polímeros de coordenação (PCs), o grupo oxadiazol pode ser incorporado na estrutura dos PCs, para servirem como ligantes de sítios metálicos através de interações supramoleculares do tipo Metal-Ligante (M-L) e serem aplicados em displays, sensores, dispositivos ópticos, além tecnologias na escala nanométrica. Estas estruturas híbridas (orgânica-inorgânica) se mostram promissoras na formação de materiais luminescentes, pois tanto a porção orgânica quanto a inorgânica podem fornecer bases para apresentar luminescência, devido às possíveis transições eletrônicas. Alguns ligantes contendo grupos oxadiazóis são utilizados para induzir a produção PCs quirais (Dzhardimalieva e Uflyand, 2017).

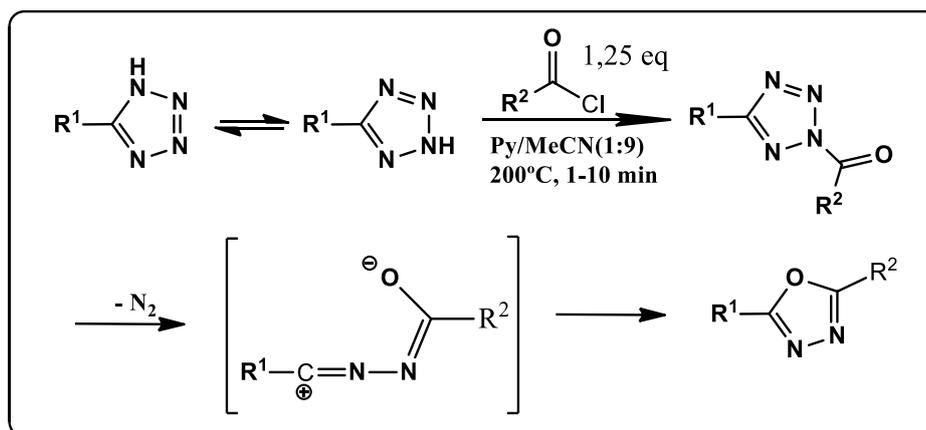
A química do 1,3,4-oxadiazol data de meados de 1890, mas somente a partir da década de 60 é que a investigação nesse campo foi intensificada (Hetzheim e Möckel, 1966). Existem diversas metodologias descritas na literatura para sintetizar o 1,3,4-oxadiazol (Kumar *et al*, 2012; Gao *et al*, 2015; Reddy *et al*, 2015; Wang *et al*, 2015; Fan *et al*, 2016;). Dentre estas, destacam-se duas, devido à sua praticidade. A primeira delas está descrita no esquema 1. Inicialmente, um derivado de hidrazida I reage com um cloreto de ácido para formar o intermediário diacilhidrazina II. Posteriormente, o composto III é formado, através de uma ciclodesidratação, em que o agente desidratante, pode ser:  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ , ou  $\text{PCl}_5$ .

Esquema 1: Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, através da reação ciclodesidratação de 1,2-diacilhidrazinas (II).



A segunda metodologia, demonstrada no esquema 2, segue o procedimento geral da reação de Huisgen, em que um cloreto de ácido reage com um ariltetrazol em piridina (Huisgen *et al*, 1961). O processo ocorre em duas etapas: na primeira, ocorre o ataque nucleofílico do nitrogênio do grupo tetrazol sobre a carbonila do cloreto de ácido, dando origem ao intermediário II. Em seguida, acontece um rearranjo com a eliminação de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), acompanhado da formação do intermediário III. Esta estrutura é estabilizada por ressonância nas formas canônicas IV e V. Posteriormente, ocorre um ataque do oxigênio sobre o carbocátion, formando o heterociclo 1,3,4-oxadiazol VI.

Esquema 2: Formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, utilizando cloreto de ácido e um ariltetrazol.



## 2. 2 Propriedades Ópticas dos Materiais

### 2. 2. 1 Propriedades Ópticas Lineares

A óptica é o ramo da física que estuda os efeitos resultantes da interação da radiação eletromagnética advinda de uma onda de luz com os campos elétricos e magnéticos dos materiais ou de outras ondas de luz. Na física, os modelos lineares são geralmente, uma aproximação de ordem mais baixa do fenômeno que realmente está ocorrendo. Esta regra vale também para os fenômenos ópticos. Portanto, a óptica é essencialmente não-linear. Desta forma, pode-se dizer que a distinção entre óptica linear e não-linear é artificial. (Zyss e Chemla, 1987).

A interação da luz com a matéria pode originar diversos efeitos, tais como: refração, reflexão, absorção e espalhamento de luz, os quais são conhecidos como efeitos ópticos lineares. Estes, com exceção do espalhamento inelástico, são capazes de causar alterações na onda de luz sem, entretanto, modificar sua frequência (Higgins, 1994).

O fenômeno da absorção linear ocorre quando um feixe de radiação eletromagnética é atenuado durante a sua passagem através de um meio material, devido à absorção da energia do feixe de luz pela matéria. Geralmente a energia absorvida é convertida em calor ou outra forma de energia molecular. A radiação eletromagnética é uma das várias maneiras pelas quais a energia viaja no espaço, ela tem características de onda e partícula (fótons). Assim, a radiação é formada por meio de “pacotes” de energia chamados de fótons, os quais são responsáveis pela propagação de campos elétricos e magnéticos. Esses fótons são absorvidos quando sua energia, ou parte dela, é transferida para átomos ou moléculas dentro de uma substância.

Quando as ondas de um feixe de luz (e outras formas de radiação eletromagnética) encontram uma superfície ou outro limite que não absorve a energia da radiação, ocorre o fenômeno da reflexão da luz. Este fenômeno foi observado inicialmente pelo matemático grego Euclides (300 a. C.). Entretanto, ele só foi descrito a partir de uma lei matemática, cerca de 1500 anos depois, pelo cientista árabe Alhazen.

O campo elétrico da luz e a distribuição de densidade eletrônica no interior de um material são propriedades dependentes do tempo. No interior dos materiais, o campo elétrico interno depende da distribuição de densidade eletrônica. Já a distribuição de densidade eletrônica interna é uma função dependente dos campos elétricos externos aos quais os materiais estão sujeitos.

Quando um material é submetido a um campo elétrico uniforme, suas cargas são aceleradas e ocorre a produção de radiação eletromagnética. O vetor campo elétrico oscilante da luz em função do tempo  $\vec{E}(t)$  é descrito como:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (1)$$

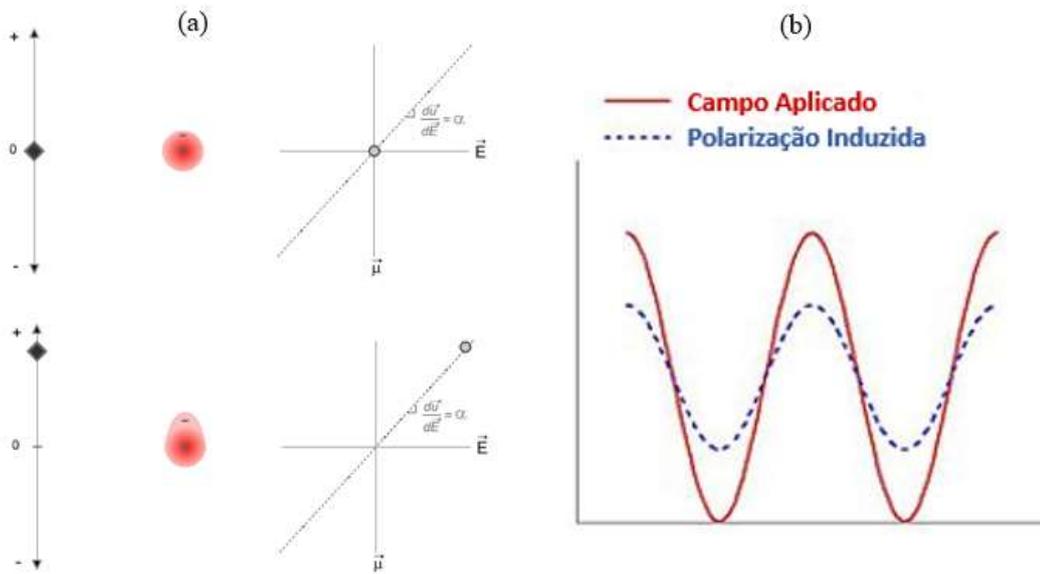
em que  $E_0$  é a magnitude do campo elétrico da luz no vácuo, e  $\omega$  é a sua frequência.

O campo elétrico interage com as cargas do material, induzindo a formação de momentos de dipolo  $\mu^{ind}$  que oscilam com a mesma frequência do campo. As cargas polarizadas por fontes de luz respondem de maneira linear à magnitude do campo aplicado de acordo com a equação:

$$\vec{P} = \vec{\mu}^{ind}(t) = \alpha \vec{E}(t) \quad (2)$$

em que  $\vec{P}$  é o vetor polarização das cargas e  $\alpha$  é chamado de polarizabilidade. Na figura (2a)  $\alpha$  representa a inclinação da curva. As polarizações geradas no interior dos materiais são consequências das diferentes interações que ocorrem entre suas partículas e o campo elétrico. Isto indica que partículas leves, como os elétrons, conseguem acompanhar o movimento oscilatório do campo. Por outro lado, estruturas como moléculas polares e núcleos, necessitam de campos elétricos com frequências menores para serem eficientemente polarizados. Quando as cargas do material não conseguem acompanhar o movimento oscilatório do campo, ocorre uma diferença de fase entre o campo elétrico incidente e a polarização. Assim, o máximo da polarização ocorrerá algum tempo após as cargas experimentarem o máximo do campo aplicado. A figura 2 ilustra estes comportamentos.

Figura 2: (a) Polarização induzida em função do campo elétrico aplicado e (b) Campo elétrico da luz (linha vermelha) e da polarização induzida (linha azul) em função do tempo.



Desta forma, é possível observar que existe uma relação de dependência entre a polarização induzida e a frequência do campo incidente, que pode ser escrita como

$$\vec{P}(\omega) = \vec{\mu}^{ind}(\omega) = \alpha(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (3)$$

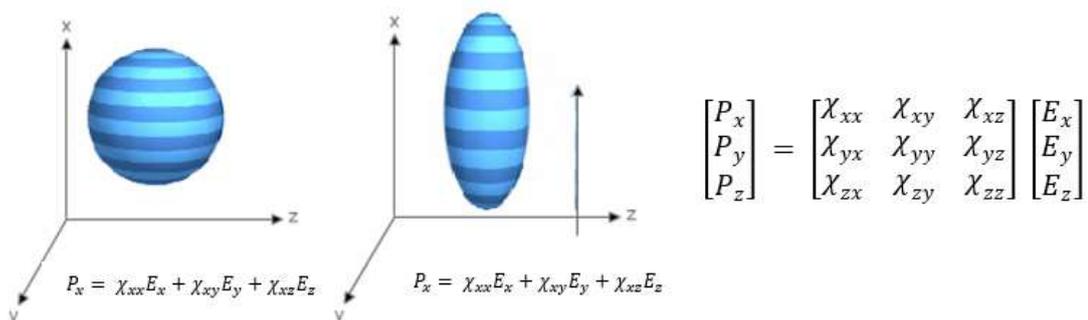
Nas substâncias para a aplicação em dispositivos, a polarização macroscópica observada é escrita como

$$\vec{P}(\omega) = \chi(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (4)$$

em que  $\chi(\omega)$  é a susceptibilidade linear do material, que é interpretada como a soma das polarizabilidades das partículas constituintes do material, considerando-se que não há interação entre elas.

A susceptibilidade linear é melhor descrita como sendo uma grandeza tensorial, sendo representado por uma matriz. A figura 3 representa a polarização em três dimensões de uma partícula quando sujeita a um campo elétrico e sua representação matricial. A magnitude da polarização depende fortemente das componentes do campo, não sendo necessariamente igual em todas as direções.

Figura 3: Polarização em três dimensões de uma partícula sujeita a um campo elétrico e sua representação matricial.



Pode-se observar o caráter anisotrópico da polarizabilidade na figura 3, em que os balões são tratados como moléculas. O campo elétrico aplicado em uma direção arbitrária do plano cartesiano causa também uma deformação (polarização) no balão, nas outras direções, indicando que para explicar o impacto do campo elétrico em cada direção são necessários três elementos. Desta forma, nove elementos são utilizados para determinar a polarizabilidade. Estes componentes são escritos como uma matriz quadrada de dimensão 3 e representam o tensor susceptibilidade com elementos  $\chi_{ij}(\omega)$ .

As propriedades ópticas como a refração, a reflexão, a absorção e o espalhamento dependem de como a radiação interage com o meio no qual o material está inserido. A constante dielétrica  $\epsilon(\omega)$  e a susceptibilidade linear do material  $\chi(\omega)$ , são efeitos da luz sobre o meio. A susceptibilidade linear  $\chi$ , é um tensor que se relaciona com o índice de refração em função da frequência  $\mathbf{n}(\omega)$  e com a constante dielétrica  $\epsilon(\omega)$  a partir da seguinte equação:

$$\mathbf{n}^2(\omega) = \epsilon(\omega) = \mathbf{1} + 4\pi\chi(\omega) \quad (5)$$

Esta relação é válida para frequências ópticas na ausência de absorção e pode ser entendida da seguinte maneira. O índice de refração  $\mathbf{n}$  em função do tempo, de um material é definido por

$$\mathbf{n}(t) = \mathbf{c}/\mathbf{v} \quad (6)$$

em que  $\mathbf{v}$  é a velocidade da luz no material e  $\mathbf{c}$  é a velocidade da luz no vácuo.

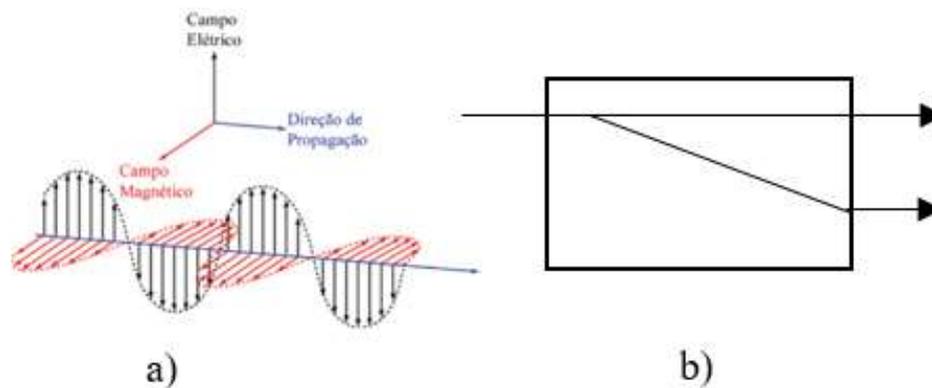
Na ausência de absorção para frequências ópticas, a constante dielétrica de um material se relaciona com o quadrado do índice de refração

$$\epsilon(\omega) = \mathbf{n}^2(\omega) \quad (7)$$

em que  $\epsilon(\omega)$  é dado por  $\epsilon(\omega) = \mathbf{1} + 4\pi\chi(\omega)$ , justificando a equação 5.

A equação 5, é importante pois faz a conexão entre uma propriedade do material, pois  $\chi(\omega)$  se relaciona com as polarizabilidades dos átomos ou moléculas que constituem o material e uma propriedade da luz (sua velocidade). Assim, quando um feixe de luz atravessa um material e se propaga através dele uniformemente em todas as direções, dizemos que o material é isotrópico. Entretanto, há materiais em que o índice de refração varia de acordo com a direção em que o feixe de luz o atravessa. Estes são chamados materiais anisotrópicos. Uma das consequências da anisotropia dos materiais é o fenômeno conhecido como birrefringência.

Figura 4: a) Representação de um feixe de luz não polarizada se propagando em uma determinada direção e b) feixe de luz não polarizada atravessando um material birrefringente.

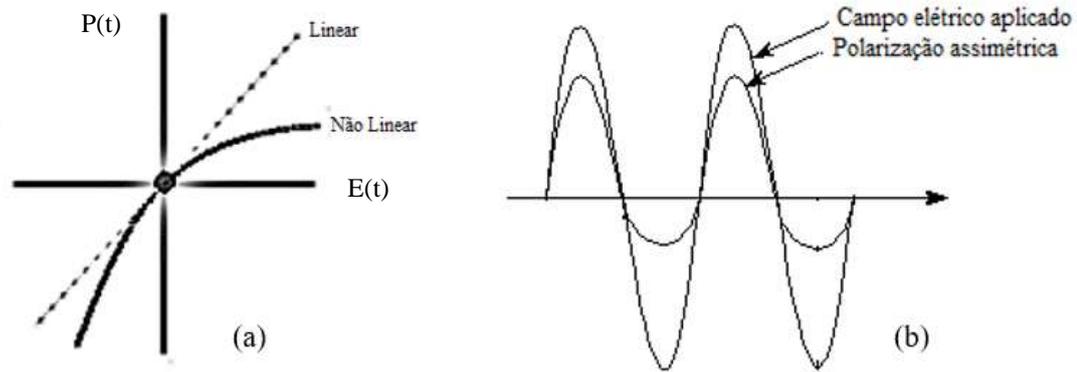


Este fenômeno pode ser entendido considerando-se que o feixe de luz não polarizada é formado por dois raios polarizados ortogonalmente, indicando que os campos elétricos estão a  $90^\circ$  um em relação ao outro e propagam-se na mesma direção. Em materiais anisotrópicos, os raios se deparam com diferentes índices de refração nas direções de propagação e perpendiculares à propagação, o que é responsável pela divergência dos raios. Desta forma, cada raio encontrará um ambiente elétrico diferente, à medida que atravessa o material. O chamado raio lento é o componente para o qual o material possui o maior índice de refração (velocidade de fase mais lenta), enquanto o raio rápido é aquele com um menor índice de refração. Fatores que contribuem para o valor do retardo são a magnitude da diferença nos índices de refração para os ambientes vistos pelos raios ordinários (que atravessam o material em linha reta) e extraordinários (raios desviados), e também a espessura do meio/material. Entretanto, existem algumas direções nos meios anisotrópicos, em que os dois raios componentes do feixe de luz encontram o mesmo índice de refração e assim, permanecem colineares. Estas direções de propagação são conhecidas como eixos ópticos. Materiais com um eixo óptico são chamados de uniaxiais, e aqueles com dois eixos ópticos são biaxiais.

## 2. 2. 2 Propriedades Ópticas não-Lineares

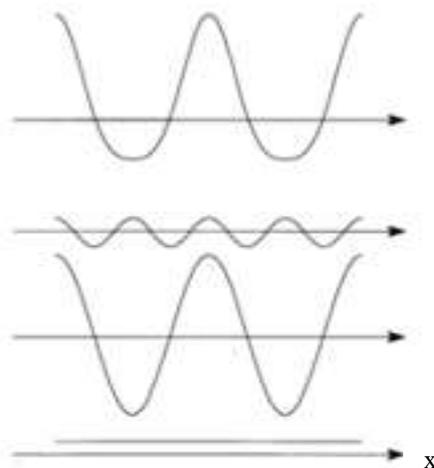
Como foi dito anteriormente, os modelos lineares são apenas uma aproximação para o fenômeno que ocorre na realidade. Assim, quando um material polarizável é submetido à ação de um campo elétrico, suas cargas são induzidas a uma polarização e isto gera um campo elétrico no interior do material. Este campo provoca uma mudança na onda de luz que incide no material e esta, por sua vez, causa uma mudança na polarização. Desta forma, se um material recebe um estímulo, responde de maneira não-linear, como pode ser visto na figura 5(a).

Figura 5: (a) diagrama de polarização não-linear em função do campo elétrico aplicado e (b) onda de polarização assimétrica.



Os efeitos resultantes da polarização não-linear geralmente só podem ser observados nos materiais quando eles são submetidos a campos elétricos intensos (como os associados à luz de um laser). O resultado da onda de polarização é apresentado com máximos bem pronunciados em uma direção e suavizados na outra figura. 5 (b). Quando esta polarização assimétrica é separada em seus componentes, observa-se os seguintes resultantes: um componente estático, um componente com a mesma frequência do campo elétrico incidente e um componente com o dobro da frequência do campo incidente. Este indica a geração do segundo harmônico, como mostrado na figura 6.

Figura 6: Ilustração das componentes da onda de polarização assimétrica da geração do segundo harmônico óptico.



A expressão matemática (aproximada) para a polarização não-linear é obtida através de uma expansão em série do momento dipolar induzido:

$$\vec{\mu}_i^{ind} = \alpha_{ij} \mathbf{E}_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + \frac{1}{6} \gamma_{ijkl} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l + \dots \quad (8)$$

em que  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são chamadas respectivamente de polarizabilidade (responsável pela resposta linear), primeira hiperpolarizabilidade (resposta não-linear de 2ª ordem) e segunda hiperpolarizabilidade (resposta não-linear de 3ª ordem). O caráter não harmônico da extensão de energia potencial do sistema está associado com os elementos de ordem mais alta ( $\beta$ ,  $\gamma$ , entre outros) da expansão em série acima.

Nos materiais macroscópicos, a polarização não-linear pode ser interpretada de maneira análoga através da expressão

$$\vec{P}_i(\omega) = \chi_{ij}^{(1)} \mathbf{E}_j + \chi_{ijk}^{(2)} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + \chi_{ijkl}^{(3)} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l + \dots \quad (9)$$

Na expressão acima,  $\chi^{(n)}$  são as susceptibilidades elétricas que se relacionam com as propriedades intrínsecas do material. Estes tensores de ordem  $n+1$  trazem consigo informações a respeito do grau de não-linearidade em que o material responde a um dado estímulo provocado pelo campo elétrico. As propriedades de simetria do meio em que os materiais estão inseridos é que determinam as suas susceptibilidades (New, 2011; Rodriguez, 2016).

A grandeza  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade linear, uma grandeza que rege os processos ópticos lineares do material,  $\chi^{(2)}$  é a susceptibilidade de segunda ordem, um tensor de ordem três que associa o quadrado do campo elétrico à polarização. Os processos ópticos não-lineares de segunda ordem são explicados pela magnitude de  $\chi^{(2)}$ . O tensor de quarta ordem,  $\chi^{(3)}$  faz a ligação da polarização ao cubo do campo elétrico, em que sua intensidade descreve a potência dos processos ópticos não-lineares de ordem três.

Como foi mencionado anteriormente, o campo elétrico da luz induz as cargas do material a uma polarização oscilante e este material emite radiação na frequência da oscilação do campo. No caso de materiais com propriedades lineares a radiação emitida tem a mesma frequência da luz incidente. Para materiais com propriedades ópticas não-lineares a resposta ao estímulo do campo elétrico é diferente, como por exemplo a geração do segundo harmônico e o efeito eletroóptico linear (Pockels).

A geração de segundo harmônico pode ser compreendida levando-se em conta a relação em termos de troca de fótons entre as diferentes frequências do campo elétrico. Para simplificar, as grandezas  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$  são tratadas como sendo quantidades escalares, além disso,

considera-se um único campo elétrico interagindo com o material. Assim, como o campo elétrico é dado por

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \quad (10)$$

A polarização pode ser reescrita como

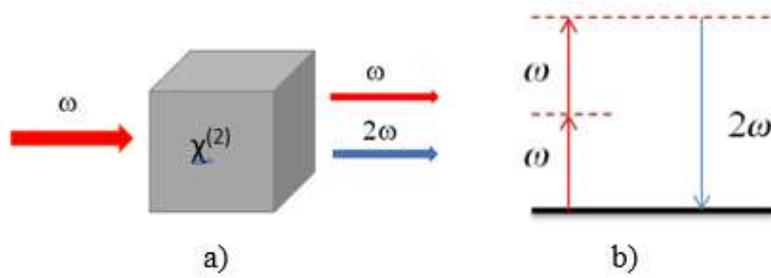
$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} \mathbf{E}_0^2 \cos^2(\omega t) + \chi^{(3)} \mathbf{E}_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots \quad (11)$$

Utilizando identidades trigonométricas para  $\cos^2 x$  e  $\cos^3 x$ , podemos reescrever

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} \mathbf{E}_0^2 [1 + \cos(2\omega t)] + \chi^{(3)} \mathbf{E}_0^3 \left[ \frac{3}{4} \cos(\omega t) + \frac{1}{4} \sin(\omega t) \right] \quad (12)$$

Observando-se a equação acima é possível identificar parcelas com novas frequências, relativas à polarização não-linear. A parte referente ao segundo harmônico gera dois termos, um independente e o outro dependente da frequência. O termo independente (constante) é chamado de retificação óptica e indica que quando um material com comportamento não-linear recebe radiação de alta potência ele é polarizado. O termo dependente da frequência representa o processo de formação do segundo harmônico. Este processo pode ser observado na figura 7a que quando a luz incide no material gera uma componente com a mesma frequência ( $\omega$ ), da luz incidente e um outro componente com o dobro da frequência ( $2\omega$ ) da luz incidente. Examinando a figura 7b, nota-se que são necessários dois fótons com frequência  $\omega$  para gerar um fóton de frequência  $2\omega$ .

Figura 7: (a) Processo de geração de segundo harmônico (b) diagrama de energia para geração de segundo harmônico.



Outro efeito observado é o efeito eletroóptico linear (efeito Pockels), em que se verifica que aplicando um campo elétrico estático a um material, é possível causar uma alteração nos seus índices de refração (Shen, 1984; Prasad e Williams, 1991; Boyd, 2008). Nestes materiais, a combinação entre o campo elétrico da luz e o campo estático ( $E_{est}$ ) através da susceptibilidade ( $\chi^{(2)}$ ), origina a polarização de segunda ordem que é descrita como

$$\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} \mathbf{E}_0 \mathbf{E}_{est} \cos(\omega t) \quad (13)$$

Considerando a equação expandida até o termo de segunda ordem e desprezando as parcelas de ordem mais elevada, observa-se que a polarização total na frequência da luz incidente é

$$P(\omega) = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^2 E_0 E_{est} \cos(\omega t) \quad (14)$$

A equação acima mostra que a voltagem aplicada altera a susceptibilidade linear do material e também o índice de refração do material, uma vez que estas grandezas se relacionam através da equação 5.

A equação que define a variação no índice de refração quando um material é exposto a um campo elétrico é dada abaixo (Franken e Ward, 1963; Higgins, 1994)

$$\frac{1}{\underline{n}_{ij}^2} = \frac{1}{n_{ij}^2} + r_{ijk} E_k + S_{ijkl} E_k E_l + \dots \quad (15)$$

Na expressão acima,  $\underline{n}_{ij}^2$  é o novo índice de refração do material,  $n_{ij}$  é o índice de refração na ausência do campo elétrico externo,  $r_{ijk}$  é o coeficiente de Pockels e  $s_{ijkl}$  é o coeficiente de Kerr.

Estes efeitos são responsáveis por muitas aplicações tecnológicas (Shen, 1984; Prasad e Williams, 1991; Boyd, 2008). No efeito Pockels, por exemplo, a luz, ao atravessar um material eletroóptico, pode ser modulada pelas variações do índice de refração, induzidas pela ação do campo aplicado. Entre os dispositivos que utilizam este efeito estão os chaveadores ópticos e os moduladores.

### 2.3 A Abordagem Computacional

A maneira de se fazer ciência tem sido modificada com os diversos avanços tecnológicos. Atualmente, é possível obter informações a respeito das propriedades dos materiais antes de sintetizá-los no laboratório. A utilização de métodos de química teórica implementados em computadores conduziu a um grande avanço diversas áreas da química, em especial a área de construção de novas moléculas. Assim, é possível descrever sistemas moleculares relativamente complexos com grande precisão.

Os métodos de química molecular teórica são separados em métodos clássicos e métodos quânticos. Nos métodos clássicos utiliza-se a mecânica newtoniana para abordar o problema. Por outro lado, métodos quânticos fazem uma abordagem em termos da mecânica quântica. O sistema a ser estudado é que determina qual o tipo de abordagem que deve ser adotado, sendo possível também utilizar uma abordagem híbrida. O método utilizado neste trabalho faz o tratamento quântico dos sistemas moleculares. Muitos destes métodos estão fundamentados na teoria dos orbitais moleculares.

Dois tipos de abordagem podem ser aplicados para estes métodos. Eles são divididos em métodos semiempíricos, em que são feitas simplificações baseadas em resultados teóricos e experimentais e os métodos *ab initio*, em que as soluções são obtidas através da resolução de todas as equações do sistema em estudo, sem levar em consideração resultados pré-existentes.

Existem diversos métodos propostos para encontrar os orbitais eletrônicos de átomos com muitos elétrons. Entre esses, destacam-se o método Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Em estruturas com grandes quantidades de átomos são adotadas abordagens semiempíricas para estas metodologias.

Estes métodos de química teórica computacional são utilizados para estimar as propriedades ópticas não-lineares das substâncias. As expressões para os processos não-lineares até a terceira ordem foram desenvolvidas por Karna e Dupuis (1991). Eles incorporaram novas expressões, fundamentadas no teorema  $(2n+1)$  da teoria de perturbação, contribuindo para a redução dos trabalhos computacionais. Entretanto, as equações se tornam mais complexas. Esta técnica permite calcular a energia de ordem  $(2n+1)$  do sistema, a partir do conhecimento da função de onda de ordem  $n$ , que é obtida através da resolução da equação de Schrödinger. A seguir, descrevemos esta metodologia de maneira resumida, baseada no artigo de Karna e Dupuis.

### 2. 3. 1 O Método Hartree-Fock Dependente do Tempo

Introduzir campos elétricos oscilantes em métodos acoplados baseados em Hartree-Fock não é uma tarefa trivial. Neste trabalho, descreveremos resumidamente a maneira como (Karna e Dupuis, 1991) formularam as equações do método TDHF para obter as hiperpolarizabilidades de moléculas. Este método permite o cálculo das polarizabilidades de primeira, segunda e terceira ordem, tanto para o caso estático, quanto para o caso dinâmico. Aqui consideramos a interação dos elétrons de uma molécula de camada fechada com um campo elétrico externo, que possui um componente estático e um oscilante. Para facilitar, consideraremos todas as grandezas expressas nas equações como escalares. Esta interação pode ser expressa (a partir da perturbação que o campo elétrico externo causa no sistema) da seguinte maneira:

$$H'(r,t) = -\mu \cdot E(e^{\pm i\omega t} + 1) \quad (16)$$

em que a parte exponencial pode ser escrita como

$$e^{\pm i\omega t} = e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t} \quad (17)$$

o operador do momento de dipolo é dado por

$$\mu^{el}(r) = -\sum_n^N e r_n \quad (18)$$

em que  $e$  é a carga do elétron e  $r_n$  representa as suas coordenadas eletrônicas.

A próxima etapa é resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo. Para um sistema molecular, temos

$$[\mathbf{H}^{(0)}(r) + \mathbf{H}''(\mathbf{r}, t) - i(\partial/\partial t)]\Psi(r, t) = 0 \quad (19)$$

Na equação acima,  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  é a função de onda dependente do tempo. Para resolvê-la, deve-se restringir  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  a um único determinante de Slater, que é a forma mais simples de descrever a função de onda eletrônica ( $\Psi$ ) do sistema (Trzesniak, 2002). O processo de simplificação conduz à uma equação de autovalores que são descritos em uma matriz. A equação a seguir corresponde à forma matricial da equação de Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF) utilizando o princípio variacional (Frenkel, 1934).

$$\mathbf{FC} - i\partial/\partial t \mathbf{SC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (20)$$

$$\partial/\partial t \mathbf{C}^\dagger \mathbf{SC} = 0 \quad (21)$$

em que  $\mathbf{C}$  representa a matriz dos coeficientes dos orbitais moleculares dependentes do tempo,  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é a matriz dos multiplicadores de Lagrange,  $\mathbf{S}$  é a matriz de sobreposição expressa por

$$S_{ij}(1) = (\chi_i(1)|\chi_j(1)) \quad (22)$$

e  $\mathbf{F}$  é a matriz de Fock dada por:

$$\mathbf{F} = \mathbf{H} + \mathbf{D}[2\mathbf{J} + \mathbf{K}] \quad (23)$$

Na equação acima,  $\mathbf{H}$  é a matriz de integrais de um elétron,  $\mathbf{J}$  é a matriz de dois elétrons de Coulomb,  $\mathbf{K}$  é a matriz de troca de dois elétrons, e  $\mathbf{D}$  é a matriz densidade.

A matriz densidade é definida em função das matrizes dos coeficientes dos orbitais moleculares,

$$\mathbf{D} = \mathbf{CnC}^\dagger \quad (24)$$

em que  $n$  é a matriz diagonal que contém os números de ocupação dos orbitais. O símbolo  $^\dagger$  é utilizado para designar a matriz transposta.

As matrizes relativas às integrais de um e dois elétrons e também a matriz de troca são definidas sobre as funções em termos da função de base

$$\mathbf{H}_{ij}(1) = \left\langle \chi_i(1) \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}} \right| \chi_j(1) \right\rangle \quad (25)$$

$$\mathbf{J}_{ijkl}(1,2) = \left\langle \chi_i(1)\chi_j(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(2)\chi_l(2) \right\rangle \quad (26)$$

$$\mathbf{K}_{ijkl}(1,2) = \left\langle \chi_i(1)\chi_k(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j(2)\chi_l(2) \right\rangle \quad (27)$$

As matrizes  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{K}$  não dependem do campo elétrico externo aplicado.

As matrizes  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{C}$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}$  e  $\mathbf{D}$  são expandidas em termos das perturbações externas, e isto resulta nas expansões em função da magnitude e da direção do campo elétrico, que é expresso por

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^0 + \mathbf{E}^i \mathbf{F}^i + (2!)^{-1} \mathbf{E}^i \mathbf{E}^j \mathbf{F}^{ij} + (3!)^{-1} \mathbf{E}^i \mathbf{E}^j \mathbf{E}^k \mathbf{F}^{ijk} + \dots \quad (28)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}^0 + \mathbf{E}^i \mathbf{C}^i + (2!)^{-1} \mathbf{E}^i \mathbf{E}^j \mathbf{C}^{ij} + (3!)^{-1} \mathbf{E}^i \mathbf{E}^j \mathbf{E}^k \mathbf{C}^{ijk} + \dots \quad (29)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^0 + \mathbf{E}^i \boldsymbol{\varepsilon}^i + (2!)^{-1} \mathbf{E}^i \mathbf{E}^j \boldsymbol{\varepsilon}^{ij} + (3!)^{-1} \mathbf{E}^i \mathbf{E}^j \mathbf{E}^k \boldsymbol{\varepsilon}^{ijk} + \dots \quad (30)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^0 + \mathbf{E}^i \mathbf{D}^i + (2!)^{-1} \mathbf{E}^i \mathbf{E}^j \mathbf{D}^{ij} + (3!)^{-1} \mathbf{E}^i \mathbf{E}^j \mathbf{E}^k \mathbf{D}^{ijk} + \dots \quad (31)$$

Nas expressões acima, os índices  $i, j$  e  $k$  indicam a direção da perturbação. Os números sobrescritos representam a ordem da perturbação, e a soma sobre os índices repetidos está implícita.

$$F^i = F_i^{(1)}; (i = x, y, z) \quad (32)$$

$$F^{ij} = F_{ij}^{(2)}; (i, j = x, y, z) \quad (33)$$

$$F^{ijk} = F_{ijk}^{(3)}; (i, j, k = x, y, z) \quad (34)$$

Usando como exemplo a matriz de densidade, a perturbação é expressa por

$$\mathbf{D}^i = e^{\pm i\omega t} \mathbf{D}^i(\pm\omega) + \mathbf{D}^i(0) \quad (35)$$

$$\mathbf{D}^{ij} = e^{\pm 2i\omega t} \mathbf{D}^{ij}(\pm\omega, \pm\omega) + e^{\pm i\omega t} \left\{ \mathbf{D}^{ij}(0, \pm\omega) + \mathbf{D}^{ij}(\pm\omega, 0) \right\} + \mathbf{D}^{ij}(\pm\omega, \omega) + \mathbf{D}^{ij}(0, 0) \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{ijk} = & e^{\pm 3i\omega t} \mathbf{D}^{ijk}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) + e^{\pm 2i\omega t} \left\{ \mathbf{D}^{ijk}(0, \pm\omega, \pm\omega) + \mathbf{D}^{ijk}(\pm\omega, 0, \pm\omega) + \right. \\ & \left. \mathbf{D}^{ijk}(\pm\omega, \pm\omega, 0) \right\} + e^{\pm i\omega t} \left\{ \mathbf{D}^{ijk}(\pm\omega, \pm\omega, \mp\omega) + \mathbf{D}^{ijk}(\pm\omega, \mp\omega, \pm\omega) + \right. \end{aligned}$$

$$\mathbf{D}^{ijk}(\mp\omega, \pm\omega, \pm\omega)\} + e^{\pm i\omega t}\{\mathbf{D}^{ijk}(0,0, \pm\omega) + \mathbf{D}^{ijk}(0, \pm\omega, 0) + \mathbf{D}^{ijk}(\pm\omega, 0,0)\} + \{\mathbf{D}^{ijk}(0, \pm\omega, \mp\omega) + \mathbf{D}^{ijk}(\pm\omega, 0, \mp\omega) + \mathbf{D}^{ijk}(\pm\omega, \mp\omega, 0) + \mathbf{D}^{ijk}(0,0,0)\} \quad (37)$$

Expressões similares para as matrizes  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{D}$  e  $\boldsymbol{\varepsilon}$  são obtidas através do mesmo tratamento.

Substituindo as expansões das matrizes na equação de Hartree-Fock dependente do tempo e igualando-se os coeficientes dos termos exponenciais nos dois lados da equação, é possível obter as equações (TDHF) de diferentes ordens. No artigo de Karna e Dupuis (1991) podem ser encontradas todas as equações, bem como as metodologias utilizadas em suas resoluções.

As hiperpolarizabilidades relativas aos variados efeitos ópticos podem ser determinadas se as matrizes densidade forem conhecidas, a partir dos elementos da matriz momento de dipolo  $\mathbf{p}^i$ , ( $i = x,y,z$ ), com o cálculo sendo realizado sobre as funções de base  $\phi$ . Nestas funções,  $a$  e  $b$  representam, respectivamente, o estado fundamental e um estado excitado do sistema, conforme a equação

$$\mathbf{p}_{ab}^i = -\langle\phi_a|e^i|\phi_b\rangle \quad (38)$$

Partindo-se da matriz densidade,  $\mathbf{D}$ , a contribuição eletrônica para o momento de dipolo da molécula pode ser calculado através da equação

$$\mu_i^{el} = Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}] \quad (39)$$

em que  $Tr$  é o traço da matriz definido como

$$Tr[\mathbf{M}] = \sum_m \mathbf{M}_{mm} \quad (40)$$

Substituindo a equação 31 na equação 38, obtemos:

$$\mu_i(E) = Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}^{(0)}] + Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}^j] \mathbf{E}^j + (2!)^{-1} Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}^{jk}] \mathbf{E}^j \mathbf{E}^k + (3!)^{-1} Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}^{jkl}] \mathbf{E}^j \mathbf{E}^k \mathbf{E}^l + \dots \quad (41)$$

A equação abaixo descreve a contribuição eletrônica para o momento de dipolo molecular em função do campo elétrico aplicado.

$$\mu_i^{el}(\mathbf{E}) = \mu_i^{el(0)} + \alpha_{ij} \mathbf{E}_j + (2!)^{-1} \beta_{ijk} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + (3!)^{-1} \gamma_{ijkl} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l \quad (42)$$

Comparando-se as equações 41 e 42 obtém-se as seguintes expressões:

$$\mu_i^{el(0)} = Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}^{(0)}] \quad (43)$$

$$\alpha_{ij} = Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}^j] \quad (44)$$

$$\beta_{ijk} = Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}^{jk}] \quad (45)$$

$$\gamma_{ijkl} = Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}^{jkl}] \quad (46)$$

No artigo original de Karna e Dupuis, existe um sinal negativo nos termos do lado direito das equações 49 a 52, devido a um equívoco na atribuição dos sinais na equação 42 (Karna e Dupuis, 1991).

As hiperpolarizabilidades calculadas a partir do método TDHF são obtidas a partir da derivada analítica do momento de dipolo molecular. A primeira hiperpolarizabilidade estática é dada por

$$\beta_{ijk}(0;0,0) = -Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}^{jk}(0,0)] \quad (54)$$

A expressão de geração do segundo harmônico (SHG) é dada por

$$\beta_{ijk}(\mp 2\omega, \pm\omega, \pm\omega) = Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}^{jk}(\pm\omega, \pm\omega)] \quad (55)$$

A segunda hiperpolarizabilidade estática é expressa por

$$\gamma_{ijkl}(0;0,0,0) = -Tr[\mathbf{H}^i \mathbf{D}^{jkl}(0,0,0)] \quad (56)$$

enquanto para o processo dinâmico de geração do segundo harmônico induzido pelo campo elétrico DC (EFISHG), temos que:

$$\gamma_{ijkl}(\mp 2\omega, 0, \pm\omega, \pm\omega) = -Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}^{jkl}(0, \pm\omega, \pm\omega)] \quad (57)$$

e a geração do terceiro harmônico é expressa por

$$\gamma_{ijkl}(\mp 3\omega, \pm\omega, \pm\omega, \pm\omega) = -Tr[\mathbf{p}^i \mathbf{D}^{jkl}(\pm\omega, \pm\omega, \pm\omega)] \quad (58)$$

A metodologia TDHF foi adotada para o cálculo das hiperpolarizabilidades  $\beta$  e  $\gamma$  de todas as moléculas avaliadas neste trabalho.

## 3 VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS

### 3.1 Verificação do Método Computacional

Para analisar as propriedades ópticas não-lineares das estruturas propostas neste trabalho utilizamos a metodologia Hartree-Fock dependente do tempo, implementada no programa computacional Mopac 2016 (Stewart *et al*, 1993). O método de orbitais moleculares semi-empírico adotado foi o RM1.

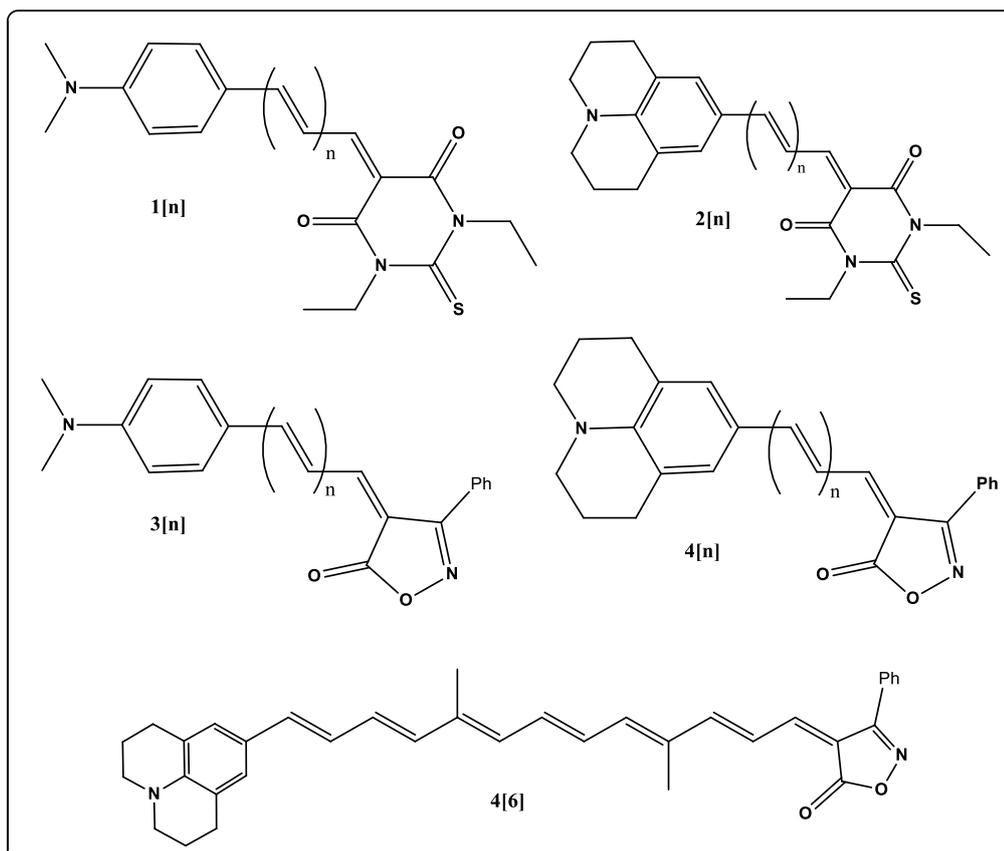
O método RM1 permite o cálculo de diversas propriedades das estruturas estudadas, como as propriedades ópticas não-lineares. Aqui a propriedade observada foi a norma da hiperpolarizabilidade estática  $[\beta_0]$ , isto é, a resposta não-linear de segunda ordem do material, quando submetido à ação de um campo elétrico externo. Quando um determinado composto apresenta altos valores de  $\beta_0$ , geralmente possui também altas magnitudes em outras propriedades não-lineares de segunda ordem (Moura *et al*, 1996).

É possível comparar os valores semi-empíricos RM1-TDHF calculados e os valores obtidos experimentalmente, e assim observar se estes valores seguem uma tendência. Abordagens anteriores relacionaram resultados experimentais com os resultados teóricos utilizando a metodologia semi-empírica de campo finito (Dewar *et al*, 1985; Kurtz *et al*, 1990; Lu e Lee, 1992). Um trabalho realizado por Matauzawa e Dixon, (1992) relacionou resultados calculados por métodos computacionais com experimentais, obtendo um ajuste linear. Entretanto, os valores experimentais de  $[\beta_0]$  observados não ultrapassaram  $96 \times 10^{-30}$  e.s.u. que pode ser considerado um alto valor em relação à *p*-nitroanilina que é considerado um padrão para este tipo de análise e possui  $[\beta_0]$   $5,9 \times 10^{-30}$  e.s.u. Eles observaram também que os valores calculados são menores quando comparados com os valores medidos para  $\beta_{\text{exp}} > 25 \times 10^{-30}$  e.s.u. (Barzoukas *et al*, 1992). Assim, geralmente quando moléculas projetadas apresentam altos valores calculados de  $[\beta_0]$  espera-se que os valores experimentais sejam ainda mais altos. A intenção deste trabalho é determinar como o método RM1-TDHF se comporta para compostos com variados valores experimentais de  $[\beta_0]$ .

Isto ocorre devido a uma série de fatores inerentes à comparação entre valores calculados e experimentais, como as limitações impostas pelo conjunto de base mínimo usado em cálculos semi-empíricos, e negligência dos efeitos do solvente em alguns métodos. Entretanto, utilizando o método RM1, podemos considerar o efeito do solvente. Na intenção de comparar as hiperpolarizabilidades calculadas e experimentais utilizamos uma série de compostos sintetizados por (Marder *et al*, 1994), os quais apresentaram valores experimentais  $\beta_{\text{exp}}$  de até  $(911 \times 10^{-30})$  e.s.u.

Inicialmente, montamos as estruturas projetadas por (Marder *et al*, 1994) no programa Hyperchem, otimizamos suas geometrias usando o *default* do programa e posteriormente criamos um arquivo .zmt. Em seguida, utilizando o método RM1-TDHF implementado no programa MOPAC 2016, inserimos o arquivo criado anteriormente e aplicando as palavras-chave “*rm1, dmin=0, e gnorm=0*”. Assim, o programa inicia o cálculo de parâmetros como geometria da molécula, momento de dipolo, *gap* HOMO-LUMO entre outros. Em seguida é criado um novo arquivo acrescentado da palavra-chave “*polar*” para obter as polarizabilidades de ordens mais altas. Os resultados obtidos para as hiperpolarizabilidades estáticas [ $\beta_0$ ] foram calculados utilizando um campo elétrico estático, além de considerarmos as moléculas isoladas e também em interação com o solvente (clorofórmio) pela aplicação da palavra chave “*eps=4.81*”, na qual o valor 4.81 representa a constante dielétrica do solvente.

Figura 8: Estruturas propostas por Marde *et al*.



A tabela 1 apresenta os resultados obtidos para as hiperpolarizabilidades estáticas calculadas para as moléculas isoladas e para elas em interação com o solvente, comparando com resultados experimentais observados (Marder *et al*, 1994).

Tabela 1: Hiperpolarizabilidades teóricas e experimentais (em unidades de  $10^{-30}$  esu) para os polienos sintetizados por (Marder *et al*, 1994).

Molécula <sup>a</sup>	$[\beta_0]_{\text{RM1}}^{\text{b}}$ ( $10^{-30}$ esu)	$[\beta_0]_{\text{RM1}}^{\text{c}}$ ( $10^{-30}$ esu)	$[\beta_0]_{\text{exp}}^{\text{d}}$ ( $10^{-30}$ esu)
1[0]	17	20	48
1[1]	29	35	150
1[2]	44	55	347
1[3]	59	71	772
2[0]	26	34	56
2[1]	55	66	186
2[2]	65	71	490
2[3]	80	86	911
3[0]	12	13	27
3[1]	24	27	90
3[2]	36	42	218
3[3]	61	75	528
4[0]	26	33	34
4[1]	42	50	100
4[2]	56	64	339
4[3]	70	80	485
4[6]	86	93	849

<sup>a</sup> Moléculas utilizadas por (Marder *et al*, 1994).

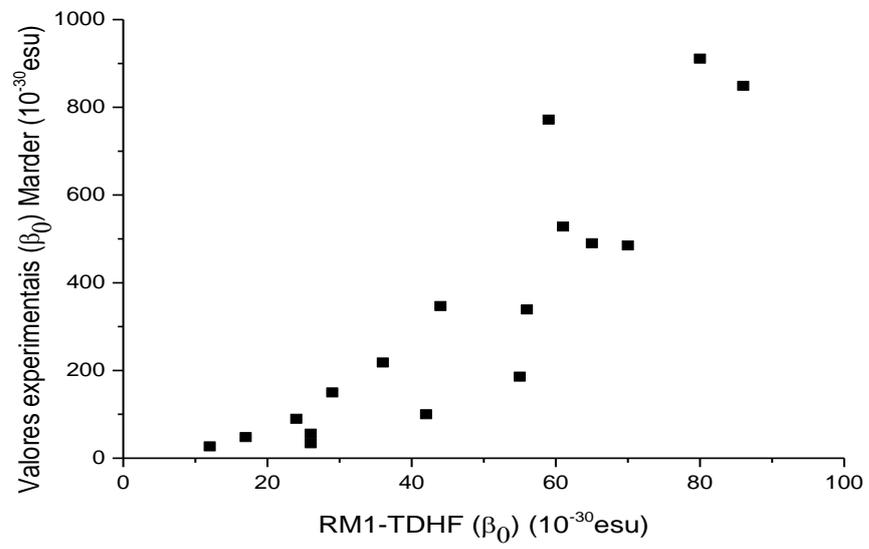
<sup>b</sup>  $[\beta_0]_{\text{RM1}}^{\text{b}}$  valores calculados para as moléculas isoladas utilizando o método RM1-TDHF no programa MOPAC.

<sup>c</sup>  $[\beta_0]_{\text{RM1}}^{\text{c}}$  valores calculados para as moléculas em interação com o solvente utilizando o método RM1-TDHF no programa MOPAC.

<sup>d</sup>  $[\beta_0]_{\text{exp}}^{\text{d}}$  são as hiperpolarizabilidades determinadas experimentalmente (Marder *et al*, 1994)

De acordo com a tabela acima é possível concluir que em termos gerais, o método RM1-TDHF pode ser utilizado para reproduzir tendências com um certo grau de confiabilidade. Além disso, o diagrama abaixo confirma este comportamento.

Figura 9: Diagrama RM1-TDHF versus Valor Experimental Marder.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e Purificações

Utilizamos os seguintes reagentes neste trabalho:

Acetonitrila (J. T. Baker, 99,5%)	Bissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) (Vetec, 97,5%)
Cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ) (Merck, 97%)	Hidreto de sódio e boro ( $\text{NaBH}_4$ ) (Dinâmica, 98%)
1-bromododecano (Aldrich, 98%)	Azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ) (Vetec, 99,5%)
4-hidroxibenzaldeído (Aldrich, 98%)	N,N, Dimetilformamida (DMF) (Dinâmica, 99,8%)
Carbonato de Potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) (Dinâmica, 99,8%)	Cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (Dinâmica, 99,5%)
Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (Dinâmica, 99,8%)	Ácido 2-tiofenocarboxílico (Aldrich, 98%)
Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ , 99,8%) (Synth)	Ácido 3-tiofenocarboxílico (Aldrich, 98%)
Ácido tereftálico (BDC)	Piridina (Vetec, 98%)
Metanol (MeOH) (Dinâmica, 96%)	Ácido clorídrico (HCl) (Dinâmica, 37%)
Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Dinâmica, 99,8%)	Ácido 3-piridinocarboxílico (Aldrich, 98%)
Bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) (Vetec, 99,7%)	Ácido 4-piridinocarboxílico (Aldrich, 98%)
Hidróxido de potássio (KOH) (Dinâmica, 90%)	Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) (Neon, 99%)
Tetrahidrofurano (THF) (Dinâmica, 99,8%)	
Iodo ( $\text{I}_2$ ) (Vetec, 99,8%)	
Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (Dinâmica 30%)	

Os solventes (clorofórmio, acetato de etila e hexano) utilizados na purificação dos produtos foram destilados. Utilizamos  $\text{CaH}_2$  para secar a piridina, em seguida realizamos uma destilação fracionada e isolamos o solvente em atmosfera inerte. Analisamos os produtos por cromatografia de camada delgada em placas de alumínio revestidas com uma camada delgada de sílica gel 60 e indicador UV<sub>254</sub> – Marcherey – Nagel.

## **Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

As análises de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram realizadas utilizando dois espectrômetros de ressonância magnética nuclear. Os equipamentos utilizados são da marca VARIAN modelo Unity Plus. Para o núcleo de  $^1\text{H}$ , eles atuam, um com uma frequência de 300 e o outro de 400 MHz, e para o núcleo de  $^{13}\text{C}$ , nas frequências de 75 e 100 MHz, respectivamente. Preparamos as amostras utilizando clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Os sinais observados têm as suas multiplicidades representadas da seguinte forma: *s* (simpleto), *d* (dubleto), *dd* (duplo dubleto), *t* (tripleto), *q* (quarteto), *qui* (quinteto) e *m* (multiplete).

## **Espectroscopia de Infravermelho (IV)**

Os espectros de IV foram gerados por um equipamento da marca Bruker modelo IFS 66. A faixa de número de onda da radiação utilizada foi entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas em pastilha de KBr.

## **Análise Térmica**

A determinação do ponto de fusão foi realizada utilizando um aparelho Electrothermal / MEL-TEMP.

## **Espectroscopia de Absorção no UV-Vis**

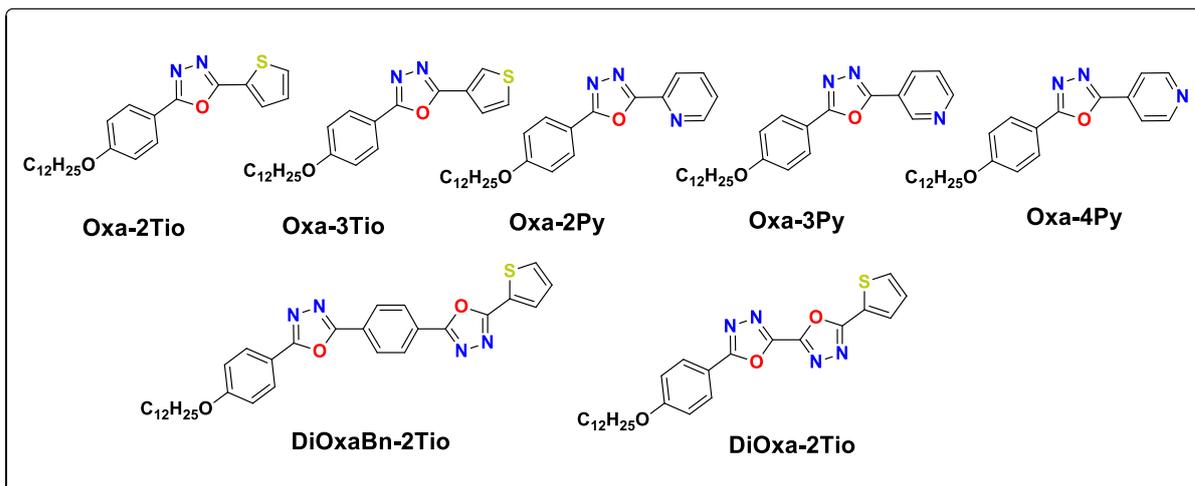
Obtivemos os espectros de absorção de UV-Vis com o espectrofotômetro Cary 50 / Varian (lâmpada de xenônio). A faixa de comprimento de onda da radiação utilizada foi entre 200 e 600 nm.

## 4. 2 Metodologia Sintética

### 4. 2. 1 Preparação dos Cromóforos

#### Cromóforos não simétricos derivados do 1,3,4-Oxadiazol ():

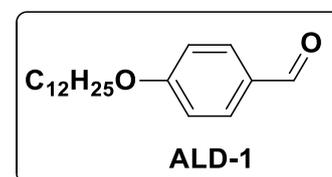
Figura 10: Moléculas propostas neste trabalho.



#### 4-(dodeciloxi)benzaldeído (ALD-1)

Reação de alquilação do grupo fenol via  $S_N2$ :

Adicionou-se 1 g (8,19 mmol) de 4-hidroxibenzaldeído, 50mL de acetonitrila, 2,26 g (16,35 mmol) de  $K_2CO_3$  e 2,45 g (9,83 mmol) de bromododecano em um balão de 100 mL equipado com condensador de refluxo. Posteriormente, colocou-se a reação sob refluxo durante 24 horas.



**Purificação:** Resfriou-se a reação à temperatura ambiente, adicionou-se 20 mL de diclorometano, filtrou-se para retirar o  $K_2CO_3$ , concentrou-se a solução e isolou-se o produto através de coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente hexano:acetato 95:5). Foram obtidos 2,35 g (**98,7%**) do produto alquilado (**ALD-1**), um líquido incolor.

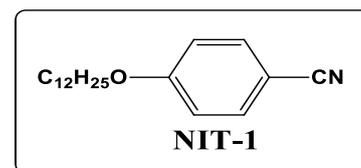
**RMN- $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 0,89 (*t*, 3H,  $CH_3$ ), 1,15 – 1,36 (*sinial largo*, 16H,  $-CH_2-$ ), 1,47 (*t*,  $^3J$ , 2H,  $-CH_2-$ ); 1,82 (*qui*, 2H,  $-CH_2CH_2O-$ ), 4,04 (*t*, 2H,  $-CH_2O-$ ), 7,00 (*d*,  $^3J$  = 8,8 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar), 7,83 (*d*,  $^3J$  = 8,8 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar), 9,89 (*s*, 1H,  $-COH$ ).

**RMN- $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 75 MHz, ppm):  $\delta$  = 14,1; 23,0; 26,0; 29,0; 29,3; 29,5; 29,57; 29,62; 29,64; 31,9; 68,4; 114,7; 129,7; 132,0; 164,2; 190,8.

**4-bis(dodeciloxi)benzonitrila (NIT-1)**

*Preparação de Nitrila a partir de Aldeído:*

Adicionou-se em um balão de 50 mL, 2,2 g (8,7 mmol) de



$I_2$ , sob agitação, a uma solução de 2,3 g (7,9 mmol) do aldeído **ALD-1** em 20 mL de THF e 6,6 mL de  $NH_4OH$  (28%). Deixou-se a mistura reacional sob agitação durante 6 horas a temperatura ambiente.

**Purificação:** Adicionou-se uma solução aquosa de  $Na_2S_2O_3$  (10%) até o desaparecimento da coloração marrom (excesso de  $I_2$ ). Posteriormente, extraiu-se em  $CHCl_3$ , o que forneceu a nitrila **NIT-1** e o remanescente do aldeído **ALD-1**. Em seguida, dissolveu-se a amostra em 20 mL de THF e adicionou-se  $NaBH_4$  até reduzir o aldeído residual ao álcool (acompanhando por TLC). Por fim, filtrou-se a solução, evaporou-se o THF e purificou-se o sólido por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente  $CHCl_3:Hex$  2:3), obtendo-se 2,14 g (94%) da nitrila **NIT-1** pura

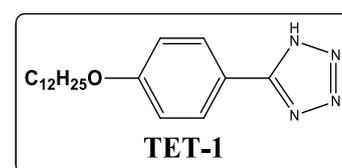
**RMN- $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 0,88 (*t*,  $^3J$ , 3H,  $CH_3$ ); 1,2-1,4 (*signal largo*, 16H,  $-CH_2-$ ); 1,48 (*t*,  $^3J$ , 2H,  $-CH_2-$ ); 1,77 (*qui*, 2H,  $-CH_2CH_2O-$ ); 3,93 (*t*,  $^3J$  = 6,6 Hz, 2H,  $-CH_2O-$ ); 6,64 (*t*,  $^4J$  = 3 Hz, 1H,  $\delta$ -Ar); 6,74 (*d*,  $^4J$  = 3 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar).

**RMN- $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 75 MHz, ppm):  $\delta$  = 14,09; 22,66; 25,97; 29,09; 29,32; 29,34; 29,56; 29,61; 31,89; 68,33; 115,06; 115,67; 120,64; 123,75; 128,80; 133,97; 161,95; 162,24; 165,10.

**(4-bis(dodeciloxi)fenil)-1H-tetrazol (TET-1)**

*Preparação do tetrazol a partir da nitrila:*

Em um balão de 100 mL adicionou-se 2,3 g (4,8 mmol) da nitrila **NIT-1**, 1,3 g (20 mmol) de  $NaN_3$ , 1,05 g (20 mmol) de  $NH_4Cl$  e 20 mL de DMF, e submeteu-se a mistura a refluxo durante 12 horas.



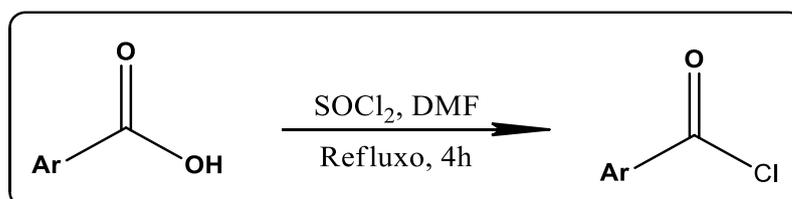
**Purificação:** Verteu-se a solução em água com gelo e deixou-se sob agitação. Posteriormente, filtrou-se o sólido a vácuo e recristalizou-se em etanol quente, o que forneceu 2,4 g (96%) do tetrazol **TET-1**.

**RMN- $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 0,87 (*t*, 3H,  $CH_3$ ); 1,20 -1,32 (*signal largo*, 16H,  $-CH_2-$ ); 1,48 (*t*,  $^3J$ , 2H,  $-CH_2-$ ); 1,70 (*qui*, 2H,  $-CH_2CH_2O-$ ); 3,89 (*t*,  $^3J$  = 6,6 Hz, 2H,  $-CH_2O-$ ); 4,53 (*s*, 1H,  $NH-$ ); 6,65 (*t*,  $^4J$  = 3 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar); 7,73 (*d*,  $^4J$  = 3 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar).

**RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,35; 29,41; 29,58; 29,64; 29,67; 31,9; 36,4; 68,4; 76,2; 105,1; 105,4; 114,4; 125,2; 157,2; 160,9.

### Procedimento Geral para Preparação dos Cloretos de Ácidos

Esquema 3: Procedimento geral para a preparação de cloretos de ácido.

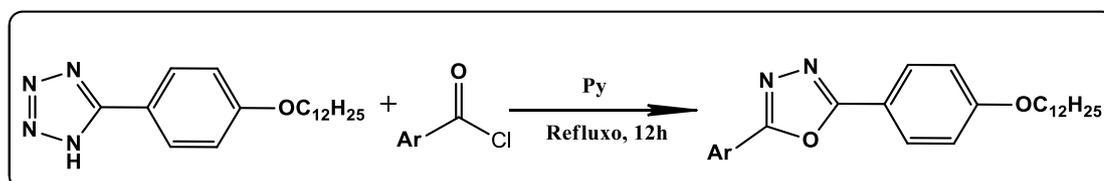


Em um balão de duas bocas adicionou-se (1,64 mmol) dos respectivos ácidos (**Ac-2Tio**, **Ac-3Tio**, **Ac-2Py**, **Ac-3Py** e **Ac-4Py**). Sob agitação, adicionou-se 5 mL de SOCl<sub>2</sub>, duas gotas de DMF e submeteu-se o sistema a um refluxo durante quatro horas. Em seguida, retirou-se o cloreto de tionila por destilação, o que resultou nos respectivos cloretos de ácidos (**Cl-2Tio**, **Cl-3Tio**, **Cl-2Py**, **Cl-3Py** e **Cl-4Py**). Logo após a retirada dos voláteis, resfriou-se o sistema a temperatura ambiente, e reiniciou-se o refluxo durante 12 horas com o sistema isolado de oxigênio. Devido à instabilidade dos cloretos de ácido, as reações foram realizadas *in situ*. Assim, não foi possível caracterizar os compostos nem calcular os seus rendimentos.

#### 4.2.1.1 Moléculas Finais

##### Procedimento Geral para Preparação do Grupo Oxadiazol.

Esquema 4: Procedimento geral para a preparação das moléculas do grupo OXA.

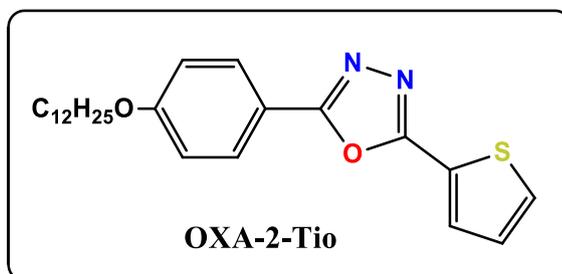


Aos respectivos cloretos de ácido previamente sintetizados (**Cl-2Tio**, **Cl-3Tio**, **Cl-2Py**, **Cl-3Py** e **Cl-4Py**) adicionou-se 1,1 equivalentes (1,80 mmol,) do **TET-1** *in situ*. Posteriormente, adicionou-se 10 mL de piridina seca. A reação foi posta sob refluxo durante 12 horas.

**Purificação:** A mistura reacional foi vertida em água destilada com gelo e deixou-se sob agitação. Por fim, filtrou-se o sólido e cristalizou-se em etanol quente, o que forneceu um

sólido parcialmente puro. Os procedimentos de purificação adicionais de cada composto foram descritos individualmente.

### 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(tiofen-2-il)-1,3,4-oxadiazol (OXA-2-Tio)



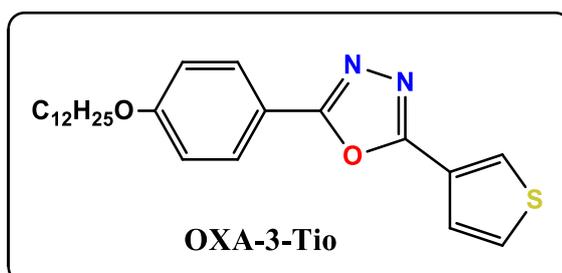
De acordo com o procedimento descrito acima utilizou-se 300 mg (2,34 mmol) do cloreto de tiofeno-2-carbonilo, adicionou-se 810 mg (2,45 mmol) do **TET-1** e 5 mL de piridina.

**Purificação:** Cristalizou-se o sólido por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  9,5:0,5), o que forneceu 426 mg (44%) do produto **OXA-2-Tio** puro, um sólido branco amarelado. Ponto de fusão (P. F.= 93-96°C)

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 0,88 (*t*, <sup>3</sup>J, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,27 (*s*, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,47 (*t*, <sup>3</sup>J, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,81 (*qui*, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,03 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 7,01 (*d*, <sup>3</sup>J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H-); 7,18 (*d*, <sup>4</sup>J = 5 Hz, 1H,  $\delta$ -Ar); 7,55 (*d*, <sup>4</sup>J = 5 Hz, 1H,  $\delta$ -Ar); 7,81 (*d*, <sup>4</sup>J = 3,7 Hz, 1H,  $\delta$ -Ar); 8,03 (*dd*, <sup>3</sup>J = 9,0 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar)

**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 14,1; 22,66; 26,97; 29,11; 29,32; 29,34; 29,53; 29,56; 29,61; 29,63; 31,9; 68,3; 114,9; 115,9; 125,5; 128,1; 128,7; 129,4; 129,8; 160,34; 161,99; 162,20; 164,05.

### 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(tiofen-3-il)-1,3,4-oxadiazol (OXA-3-Tio)



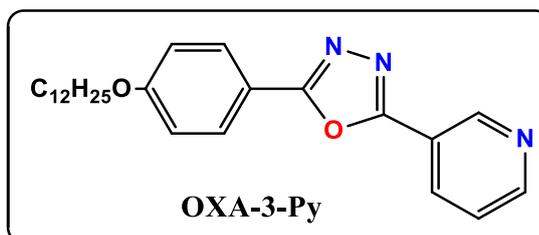
De acordo com o procedimento descrito acima, utilizou-se 300 mg (2,34 mmol) do cloreto de tiofeno-2-carbonilo, adicionou-se 810 mg (2,45 mmol) do **TET-1** e 5 mL de piridina.

**Purificação:** Recristalizou-se o sólido por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  9,5:0,5), o que forneceu 412 mg (43%) do produto **OXA-3-Tio** puro, um sólido branco amarelado. (P. F.= 84-87°C)

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 0,88 (*t*, <sup>3</sup>J, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1,36 (*s*, 16H, -CH<sub>2</sub>); 1,49 (*t*, 2H, -CH<sub>2</sub>); 1,82 (*qui*, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 4,03 (*t*, <sup>3</sup>J = 6,6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 6,54 (*t*, <sup>4</sup>J = 3 Hz, 1H,  $\delta$ -Ar); 7,01 (*d*, <sup>4</sup>J = 3 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar); 7,47 (*dd*, <sup>4</sup>J = 3 Hz, 1H,  $\delta$ -Ar); 7,73 (*d*, <sup>4</sup>J = 3 Hz, 1H,  $\delta$ -Ar); 8,05 (*m*, <sup>4</sup>J = 3 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar);

**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 14,10; 14,18; 22,57; 22,68; 25,91; 25,99; 29,12; 29,33; 29,58; 29,64; 31,91; 68,3; 114,97; 116,07; 116,10; 125,52; 126,06; 127,02; 127,27; 128,64; 160,87; 161,95; 162,16; 164,01.

#### 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(piridin-3-il)-1,3,4-oxadiazol (OXA-3-Py)



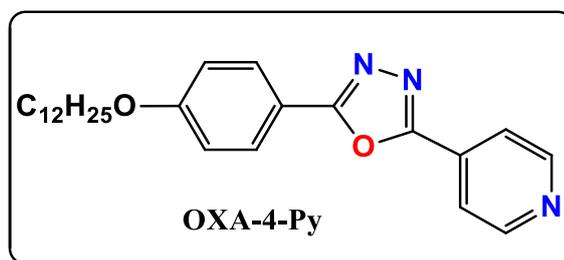
De acordo com o procedimento descrito acima, utilizou-se 288 mg (2,34 mmol) do cloreto de tiofeno-2-carbonilo, adicionou-se 810 mg (2,45 mmol) do **TET-1** e 5 mL de piridina.

**Purificação:** Por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  9,5:0,5), o que forneceu 405 mg (42,5%) do produto **OXA-3-Py** puro, um sólido branco amarelado. (P. F.= 92-95°C)

**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 0,88 (*t*, <sup>3</sup>J, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,27 (*s*, 16H, -CH<sub>2</sub>); 1,49 (*t*, 2H, -CH<sub>2</sub>); 1,82 (*qui*, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 4,04 (*t*, <sup>3</sup>J = 6,6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 7,03 (*d*, <sup>4</sup>J = 8,9 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar); 7,48 (*d*, <sup>4</sup>J = 8,0 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar). 8,07 (*d*, <sup>4</sup>J = 9,0 Hz, 1H,  $\delta$ -Ar) 8,42 (*d*, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, 1H, ) 8,78 (*d*, <sup>3</sup>J = 4,9 Hz, 1H,  $\delta$ -Ar ); 9,34 (*s*, 1H,  $\delta$ -Ar)

**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 14,09; 22,66; 25,97; 29,09; 29,32; 29,34; 29,53; 29,56; 29,61; 29,63; 31,89; 68,33; 114,83; 115,06; 115,67; 120,64; 123,75; 128,80; 133,97; 147,76; 152,19; 161,95; 162,24; 165,10.

## 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(piridin-3-il)-1,3,4-oxadiazol (OXA-4-Py)



Utilizou-se 288 mg (2,34 mmol) do cloreto de tiofeno-2-carbonilo, 810 mg (2,45 mmol) do **TET-1** e 5 mL de piridina de acordo com o procedimento descrito acima.

**Purificação:** purificou-se o sólido recristalizado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  9,5:0,5), o que forneceu 401 mg (42%) do produto **OXA-4-Py** puro, um sólido branco amarelado. (P. F. = 87-90°C)

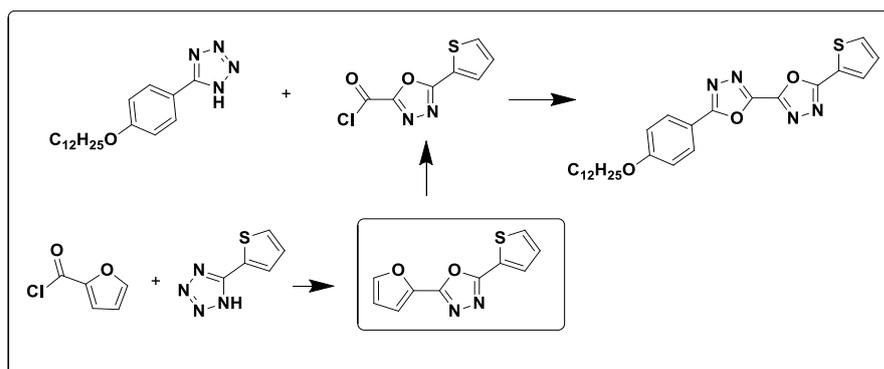
**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 0,88 (t, <sup>3</sup>J, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,27 (s, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1,48 (t, <sup>3</sup>J 2H,  $-\text{CH}_2$ ) 1,82 (qui, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ); 4,04 (t, <sup>3</sup>J = 6,5 Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ); 7,03 (d, <sup>4</sup>J = 8,9 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar); 7,97 (d, <sup>4</sup>J = 6,1 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar); 8,07 (d, <sup>3</sup>J = 8,9 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar); 8,83 (d, <sup>3</sup>J = 6,0 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar)

**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 14,08; 22,66; 25,87; 25,97; 29,08 29,32; 29,34; 29,53; 29,56; 29,61; 29,63; 31,73; 31,89; 68,35; 115,11; 115,47; 120,19; 128,80; 128,92; 131,19; 150,81; 162,22; 162,41; 165,37; 165,51.

### 4.2.2 Cromóforo não simétrico derivado do 2,2'-bi(1,3,4-oxadiazol)

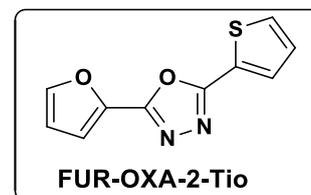
*Procedimento Geral para a Formação do 5-(4-(dodeciloxi)fenil)-5'-(tiofen-2-il)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazol) (DIOXA-2-Tio)*

Esquema 5: Procedimento geral para a preparação do grupo DIOXA.



### 4.2.2.1 Intermediários

#### 2-(furan-2-il)-5-(tiofen-2-il)-1,3,4-oxadiazol (FUR-OXA-2-Tio)



Utilizou-se o procedimento geral para a preparação dos cloretos de ácido descrito anteriormente no esquema 3, utilizando o ácido furano-2-carboxílico. Em seguida, em um balão de 100 mL, adicionou-se 461 mg (3,6 mmol) do cloreto de furano-2-carbonilo, 408mg (3 mmol) do 5-(tiofen-2-il)-2H-tetrazol (**TET-2-Tio**), 5 mL de piridina de acordo com o procedimento descrito no esquema 4.

**Purificação:** recristalizou-se o sólido por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  9,5:0,5), o que forneceu 300 mg (86,56%) do produto **OXA--FUR** puro, um sólido amarelado.

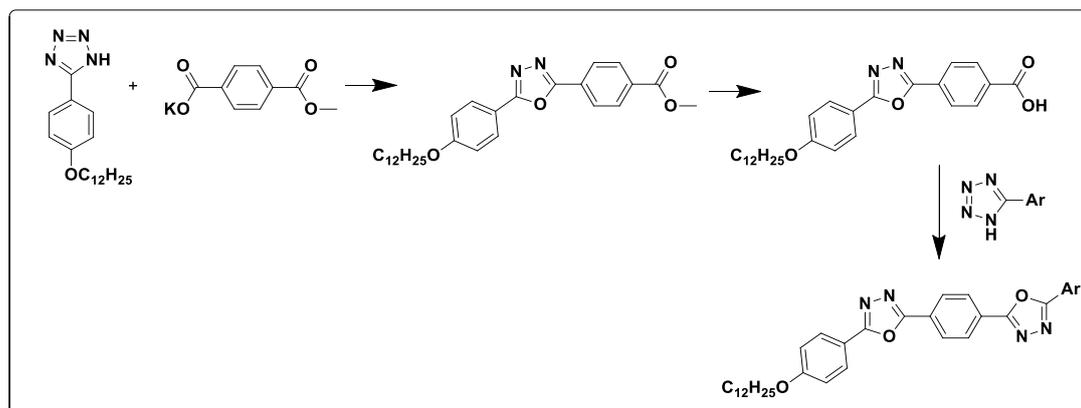
**RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 6,62 (dd,  $^4J$  = 3,4 - 1,7 Hz, 1H,  $\delta$ -Ar); 7,32 – 7,13 (m, 2H,  $\delta$ -Ar); 7,58 (d,  $^4J$  = 5,0 Hz, 1H,  $\delta$ -Ar); 7,67 (s, 1H,  $\delta$ -Ar); 7,83 (d,  $^4J$  = 3,5 Hz, 1H,  $\delta$ -Ar).

**RMN-<sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 112,2; 114,2; 124,7; 128,2; 130; 130,4; 139,2; 145,8 156,8; 160,2.

### 4.2.3 Cromóforo não simétrico derivado do 1,4-di(1,3,4-oxadiazol-2-il)benzeno

*Procedimento Geral para a Síntese do 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(4-(5-(tiofen-2-il)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)-1,3,4-oxadiazol (DIOXABn-2-Tio):*

Esquema 6: Procedimento geral para a preparação do grupo DIOXABn.

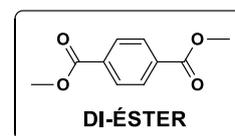


#### 4.2.3.1 Intermediários

Para a reação de formação do 5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1Htetrazol (TET-1) utilizou-se o mesmo procedimento descrito no item 4.2.1.1.

#### Tereftalato de dimetilo (DI-ÉSTER)

##### Reação de Esterificação do Ácido Tereftálico:

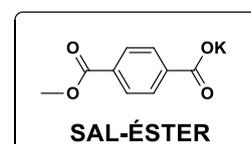


Em um balão de 500 mL adicionou-se 5,56 g do ácido tereftálico (BDC), (33,47 mmol), 100 mL de metanol, 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99,8%) e colocou-se o sistema em agitação sob refluxo durante 12 horas. **Tratamento:** Adicionou-se uma solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> até o pH da solução se tornar levemente básico (~ 7 ou 8), medido com papel de pH. Em seguida, com o auxílio de um funil de separação, adicionou-se diclorometano, lavou-se por três vezes, secou-se em MgSO<sub>4</sub>, extraiu-se a fase orgânica e evaporou-se o solvente. **Purificação:** Cristalizou-se o produto obtido em etanol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) e obteve-se 6,10 g (93,92%) de um sólido branco.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm):  $\delta$  = 3,95 – 3,88 (*m*, 6H); 8,11 (*s*, 4H,  $\delta$ -Ar)

#### 4- (metoxycarbonil) benzoato de potássio (SAL-ÉSTER)

##### Conversão do di-Éster ao Sal-Éster:

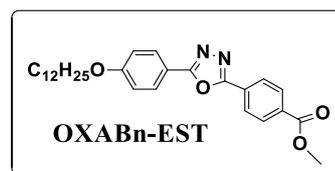


Em um balão de 50 mL adicionou-se 2,00 g (10,30 mmol) do tereftalato de dimetila, dissolveu-se em 12 mL de tolueno e deixou-se agitando a 80°C durante 2 horas. Após este período, em um béquer, dissolveu-se 5,64 g (100 mmol) de hidróxido de potássio em 3,3 mL de metanol, adicionou-se ao balão e esperou-se por 20 minutos sob agitação em temperatura ambiente para obter-se um precipitado, que foi filtrado em seguida. **Purificação:** Adicionou-se clorofórmio por três vezes para lavar o produto. Em seguida cristalizou-se o precipitado em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/metanol (3:1), colocou-se em um dessecador, e obteve-se 1,87 g (82,94%) de um sólido branco amarelado.

**RMN-<sup>1</sup>H** (D<sub>2</sub>O, 300 MHz, ppm):  $\delta$  = 3,78 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>); 7,75 (*d*, <sup>4</sup>J = 8,0 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar); 7,87 (*d*, <sup>4</sup>J = 8,0 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar);

#### 4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-ilo)benzoato de metilo

Inicialmente seguiu-se o procedimento geral para preparação de cloreto de ácido descrito na seção 6.2.1.1, substituindo os ácidos por 0,925 g (4,24 mmol) do Sal-Éster. Seguiu-se também o mesmo procedimento geral para a formação do grupo oxadiazol, utilizando-se 1,4 g (3 mmol) do (TET-1). **Purificação:** Purificou-se o sólido cristalizado em metanol por coluna cromatográfica de sílica-flash (eluente: clorofórmio), o que forneceu 1,70 g (86,29%) do produto **OXABn-EST** puro, um sólido acinzentado.

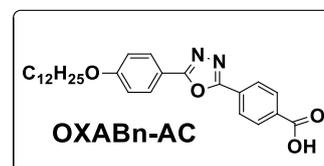


**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm):  $\delta$  = 0,88 (*t*, <sup>3</sup>J, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,27 (*s*, 16H, -CH<sub>2</sub>-); 1,48 (*t*, <sup>3</sup>J 2H, -CH<sub>2</sub>) 1,82 (*qui*, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 3,97 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>) 7,02 (*d*, <sup>4</sup>J = 8.9 Hz, 4H,  $\delta$ -Ar); 8,07 (*d*, <sup>4</sup>J = 8,9 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar); 8,19 (*s*, 2H);

**RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm):  $\delta$  = 14,09; 22,67; 26,0; 29,10; 29,33; 29,35; 29,54; 29,57; 29,61; 29,64; 31,90, 52,42; 68,32; 115,04; 115,81; 126,67; 127,9; 128,79; 130,22; 132,58; 162,2; 162,31; 165,08; 166,14.

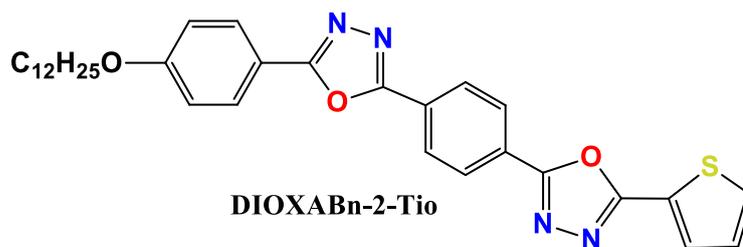
#### Ácido 4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-ilo)benzoico

Em um balão de 50 mL, dissolveu-se 333 mg (716 mmol) do OXABn-EST em uma mistura de 15 mL de THF e 5 mL de água, em seguida dissolveu-se 201 mg de KOH e submeteu-se a mistura reacional a refluxo durante 6 horas. **Purificação:** Adicionou-se H<sub>2</sub>O e HCl concentrado, colocou-se a mistura sob agitação durante 30 minutos, filtrou-se o precipitado a vácuo recristalizou-se o produto em etanol. Foram obtidos 303 mg (93,81%) do produto **OXABn-AC**, um sólido branco amarelado.



#### 4.2.3.2 Molécula final

#### 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(4-(5-(tiofen-2-il)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)-1,3,4-oxadiazol (DIOXABn-2-Tio)



Novamente seguiu-se o procedimento geral para preparação dos cloretos de ácidos descrito na seção 4.2.1, utilizando-se 330 mg (0,73 mmol) do **OXABn-AC**. Seguiu-se também o mesmo procedimento geral para a formação do grupo oxadiazol, utilizando-se 330 mg (0,70 mmol) do **OXABn-Cl**, 137 mg (0,87 mmol) do TET-2-Tio. **Purificação:** Purificou-se o sólido recristalizado por coluna cromatográfica de sílica-flash (eluente: clorofórmio), o que forneceu 212 mg (56,38%) do produto **DIOXABn-2-Tio** puro, um sólido amarelado.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm):  $\delta$  = 0,88 (*t*, <sup>3</sup>J, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,27 (*s*, 16H, -CH<sub>2</sub>-); 1,48 (*t*, <sup>3</sup>J, 2H, -CH<sub>2</sub>) 1,83 (*qui*, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 4,04 (*t*, <sup>3</sup>J = 6,6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-); 7,03 (*d*, <sup>4</sup>J = 9,1 Hz, 4H); 7,03 (*d*, <sup>4</sup>J = 9,1 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar); 7,22 (*d*, <sup>4</sup>J = 5,0, Hz, 1H,  $\delta$ -Ar); 7,61 (*d*, <sup>4</sup>J = 5,0, Hz,  $\delta$ -Ar); 7,88 (*d*, <sup>4</sup>J = 3,8, Hz, 1H,  $\delta$ -Ar); 8,08 (*d*, <sup>4</sup>J = 9,0 Hz, 2H,  $\delta$ -Ar); 8,28 (*s*, 4H)

**RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm):  $\delta$  = 14,09; 22,67; 25,98; 29,11; 29,33; 29,35; 29,54; 29,57; 29,61; 29,64; 31,90; 68,33; 115,06; 115,77; 124,90; 126,12; 126,82; 127,34; 127,46; 128,28; 128,01; 130,13; 130,56; 161,27; 126,22; 163,17; 165,08.

### 4.3 Metodologia Computacional

As estruturas iniciais das moléculas estudadas neste trabalho foram obtidas utilizando o software de modelagem molecular, HyperChem. O método de otimização de geometria aqui utilizado é o método padrão fornecido pelo programa, MM+. As cadeias alquílicas assumiram conformações planas, bem como as orientações entre os anéis. Posteriormente, criou-se um arquivo com extensão (\*.zmt), a partir das estruturas otimizadas. Em seguida, utilizou-se este arquivo como INPUT no programa MOPAC 2016, acrescido das palavras-chave (*rm1*, *ddmin=0*, *gnorm=0* e *eps=4.81*) com uma extensão (.mop). Na sequência, a geometria das moléculas foi re-otimizada pelo hamiltoniano RM1 (Recife Model 1) (Rocha *et al.*, 2006) e foram obtidas algumas propriedades das moléculas (arquivo OUTPUT), tais como calor de formação, momento de dipolo, potencial de ionização, energias de HOMO-LUMO, entre outras.

As polarizabilidades estáticas de 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> ordem, respectivamente  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , foram obtidas através de um arquivo com extensão .arc fornecido no passo anterior, acrescido da palavra-chave (*polar*). Em seguida, este foi salvo, novamente com extensão (.mop) e utilizado para fazer um novo INPUT no programa MOPAC 2016. As hiperpolarizabilidades estáticas  $\beta$  e  $\gamma$  dependentes da frequência foram calculadas através da técnica Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF), com o método de orbitais moleculares semi-empírico RM1, codificado no programa MOPAC 2016.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Estrutura dos Cromóforos

Para obter-se cromóforos com propriedades ópticas não-lineares, geralmente são utilizadas moléculas com estruturas do tipo “push-pull” (D- $\pi$ -A), em que D é um grupo doador de elétrons, A é um grupo aceitador de elétrons e  $\pi$  é o centro rígido da molécula contendo um sistema aromático. Planejamos a síntese de sete cromóforos polares (Figura 11) centrados no grupo 1,3,4-oxadiazol, em que cinco deles possuem uma das extremidades ligadas a grupos terminais dodecilóxi e a outra extremidade ligada a grupos aromáticos substituídos. Os outros dois cromóforos sofrem uma variação no centro rígido e têm os seus grupos terminais mantidos. A intenção deste trabalho é verificar (a partir de métodos computacionais) como as mudanças estruturais afetam as propriedades ópticas não-lineares (especialmente as hiperpolarizabilidades  $\beta$ ) dos compostos.

Figura 11: Planejamento estrutural dos cromóforos polares.

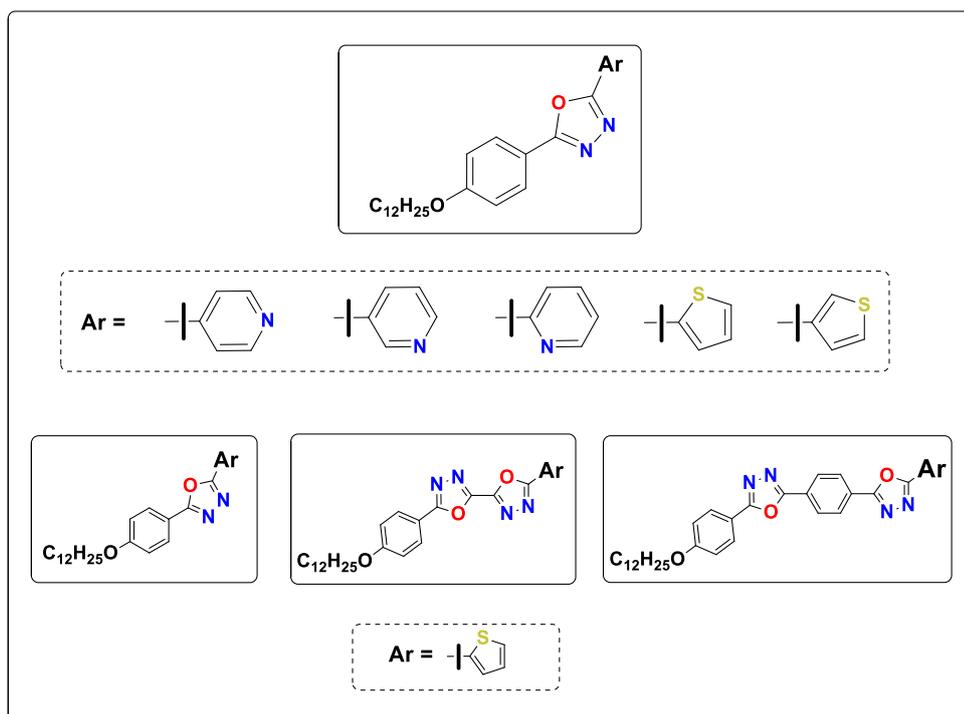
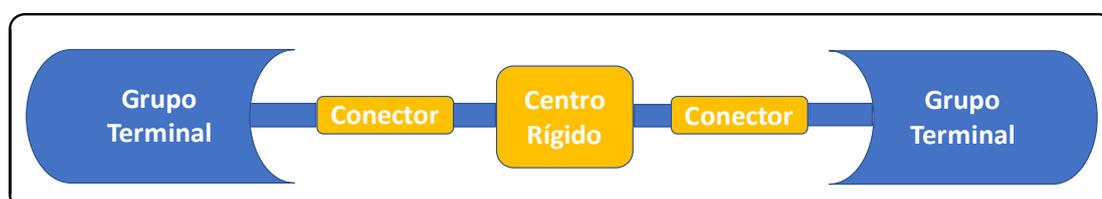


Figura 12: Estrutura geral dos compostos sintetizados



**I – Grupo Terminal:** Influencia na flexibilidade da molécula (longas cadeias laterais (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O-), proporcionam maior anisotropia molecular. Pequenas alterações (tais como variar os grupos tiofênicos e piridínicos) podem levar a mudanças significativas nas propriedades físicas (como pontos de fusão) e químicas (como “*gap*” HOMO-LUMO) do composto.

**II – Conectores orgânicos:** São utilizados para facilitar a quebra da simetria da molécula. Também funcionam como uma ponte na distribuição da densidade eletrônica, porque têm a função de alongar o centro rígido. Exemplo: anel benzênico.

**III – Centro Rígido:** Responsável pela forma da molécula, geralmente apresenta caráter aromático. Alguns destes materiais possuem propriedades ópticas não-lineares e aplicação na área da fotônica. Exemplo: grupo oxadiazol.

## 5.2 Síntese e Caracterização dos Cromóforos

Realizamos a síntese dos reagentes intermediários contendo alguns grupos orgânicos característicos, como os tetrazóis. Este grupo foi utilizado na síntese de todos os compostos finais deste trabalho.

### Intermediários

A rota de síntese estabelecida para cada intermediário é apresentada a seguir.

#### Tetrazol:

Etapa 1: A alquilação do grupo fenólico se iniciou através da reação de formação de éter de Williamson utilizando o 1-bromododecano, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e o solvente butanona ou acetonitrila. O K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (sal básico) foi utilizado para formar a base conjugada do grupo fenólico, o ânion fenolato, servindo para ativar o grupo nucleofílico e desta forma, contribuir para facilitar o ataque via S<sub>N</sub>2 no haleto de alquila.

Etapa 2: Convertemos o aldeído em nitrila a partir do tratamento com I<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub>OH, o solvente utilizado foi o THF. A oxidação dos intermediários nitrogenados conduziu à formação da nitrila.

Etapa 3: Sintetizamos os tetrazóis correspondentes a partir do tratamento das nitrilas obtidas na etapa anterior com NaN<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>Cl, o solvente utilizado foi o DMF. O mecanismo proposto por Finnegan e colaboradores, se baseia no ataque nucleofílico que o carbono do grupo nitrila sofre pela ação do íon azida. Inicialmente origina-se o intermediário iminoazida, que é posteriormente ciclizado ao anel tetrazol (Finnegan *et al*, 1958).

### **Ácido 5(tiofen-2-il)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxílico (Ác-2-Tio-OXA)**

Etapa 1: Sintetizamos os cloretos de ácido partindo do ácido 2-tiofeno carboxílico, que promove um ataque nucleofílico no enxofre do  $\text{SOCl}_2$ , que possui caráter eletrofílico. Em seguida ocorre o ataque eletrofílico do íon cloreto ao grupo acila do ácido, originando assim o composto desejado.

Etapa 2: Produzimos o FUR-OXA-2-Tio combinando o cloreto de ácido com um grupo tetrazol, o qual atua como um nucleófilo, atacando a carboxila do cloreto e formando o anel heterocíclico 1,3,4-oxadiazol.

### **Ácido 4-(5-(4-(dodeciloxi) fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)benzoico (OXABn-Ac)**

Etapa 1: Obtivemos o ácido tereftálico a partir de garrafas PET pela hidrólise básica do polímero. A hidrólise forneceu o ácido 1,4-benzenodicarboxílico, conhecido por ácido tereftálico, e o 1,2- etanodiol (glicol).

Etapa 2: Esterificamos o ácido tereftálico a partir da reação com metanol catalisada por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e alcançamos o equilíbrio em poucas horas. Na ausência de ácidos fortes, a reação ocorre lentamente.

Etapa 3: Sintetizamos o éster carboxilato de potássio através de uma hidrólise básica. Este processo ocorre por meio de um ataque nucleofílico do grupo ( $\text{OH}^-$ ) de uma base forte ao carbono da carbonila, formando o íon alcóxido e posteriormente o sal de potássio. A mono-hidrólise do di-éster foi controlada devido à adição do KOH em excesso, pois no momento em que ocorre a formação do sal, ele precipita.

Etapa 4: Formamos o cloreto de ácido, com o procedimento foi detalhado anteriormente.

Etapa 5: Produzimos o grupo oxadiazol, com o procedimento detalhado anteriormente.

Etapa 6: Hidrolisamos em meio básico o OXABn-EST produzido na etapa anterior, e em seguida adicionamos HCl concentrado para formar o respectivo ácido OXABn-Ac.

## **Moléculas Finais**

A rota de síntese utilizada para todas as moléculas finais seguiu o mesmo procedimento de formação de oxadiazóis descrito anteriormente na página 42.

Esquema 7: Estratégias sintética dos cromóforos propostos.

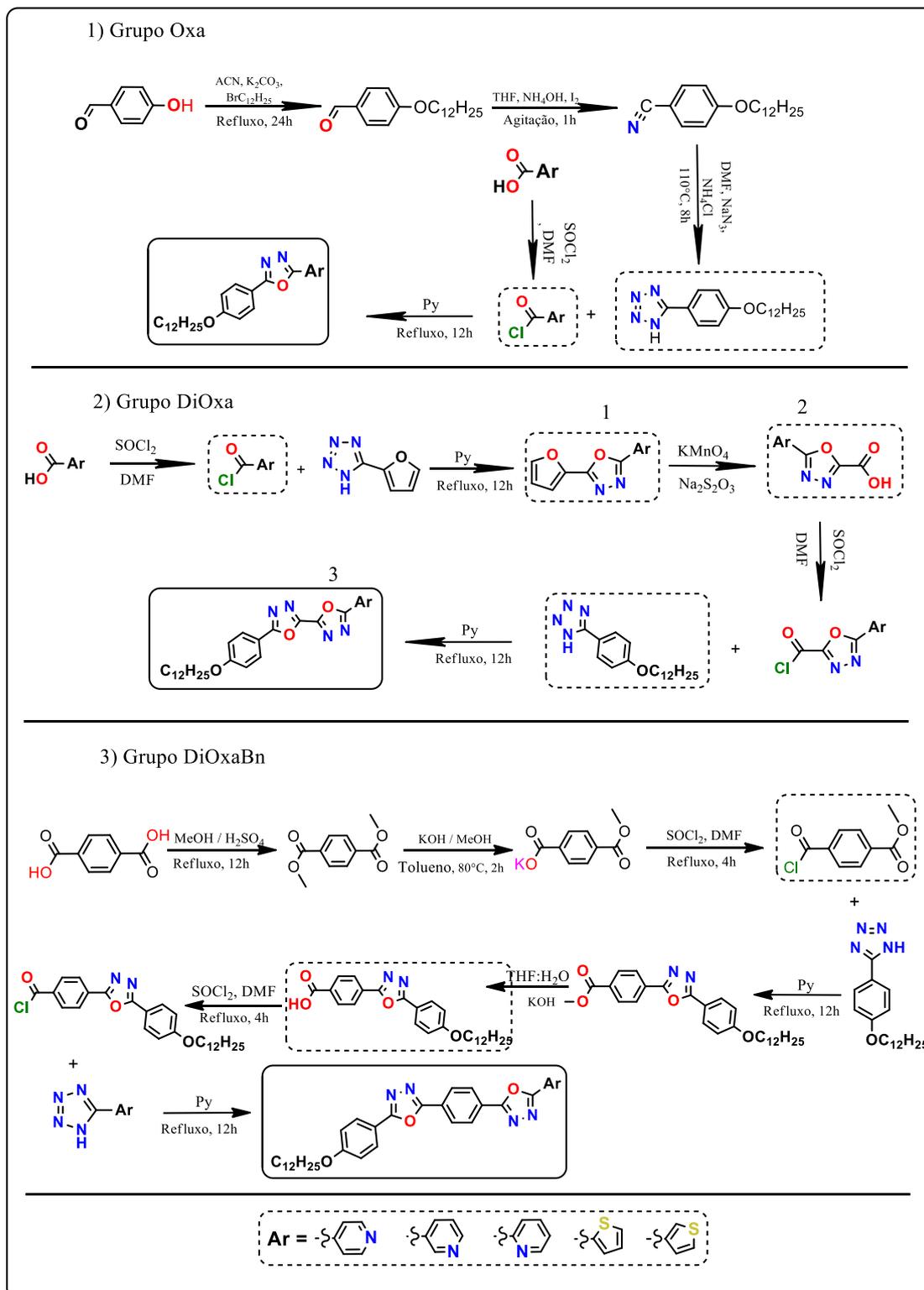
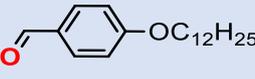
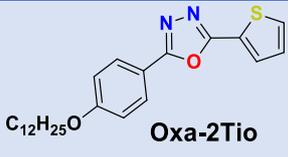
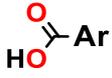
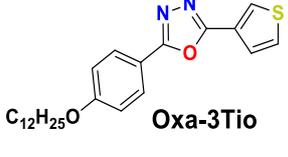
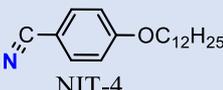
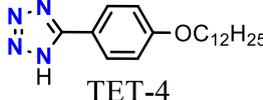
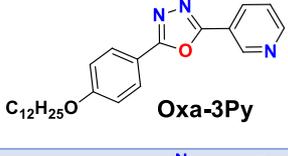
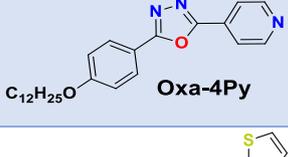
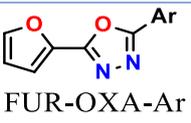
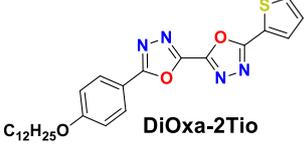
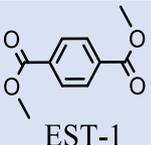
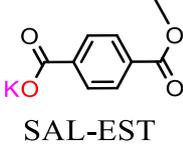


Tabela 2: Rendimentos e pontos de fusão dos cromóforos sintetizados.

	Intermediários	Rend.(%)	Produto	Rend.(%)	P.F. °C
Grupo Oxa	 ALD-4	95%	 Oxa-2Tio	44%	93-96
		90%	 Oxa-3Tio	43%	84-87
	 NIT-4	92%	 Oxa-2Py	-	-
	 TET-4	89%	 Oxa-3Py	42%	92-95
			 Oxa-4Py	42%	87-90
Grupo DiOxa	 FUR-OXA-Ar	86%	 DiOxa-2Tio	-	
Grupo DiOxaBn	 EST-1	93%	 DiOxaBn-2Tio	56%	174-177
	 SAL-EST	83%			
	 OXABn-EST	86%			



A purificação dos compostos envolveu os processos de recristalização e cromatografia por coluna na maioria das etapas. Os rendimentos obtidos na formação dos intermediários foram ótimos, porém, os compostos finais apresentaram rendimentos relativamente baixos. A síntese dos intermediários clorados (que foi uma etapa crucial na preparação de todos os produtos) apresentou ótimos rendimentos devido à presença do catalisador DMF em  $\text{SOCl}_2$ . O DMF torna a carbonila suscetível ao ataque nucleofílico, produzindo o cloreto de ácido e facilitando a ocorrência da etapa seguinte, que é a formação do grupo oxadiazol. A caracterização dos compostos envolveu análises de espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , IV, UV-Vis e ponto de fusão. As análises de espectrometria de massas de alta resolução serão realizadas posteriormente.

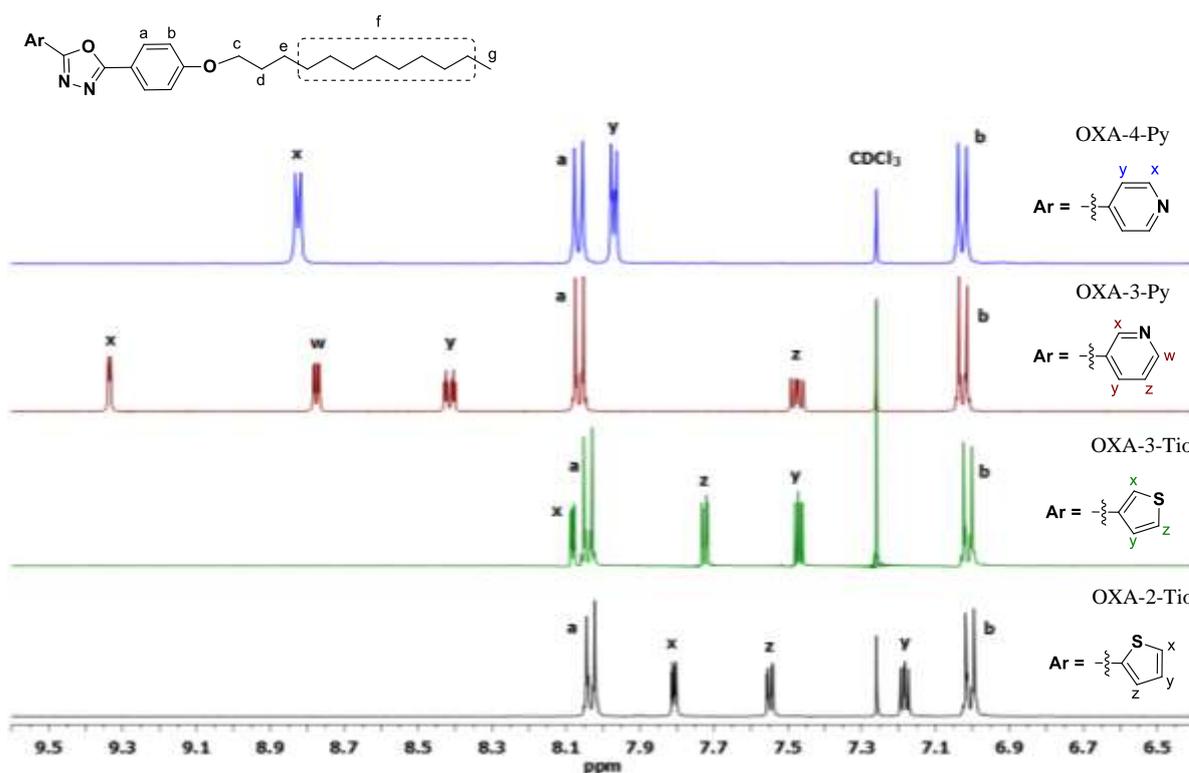
### Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ (RMN)

As estruturas dos compostos foram confirmadas de maneira empírica através da espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$ . A partir de uma análise comparativa entre as moléculas do grupo **OXA** e também de duas das moléculas com diferentes centros rígidos e mesmos grupos terminais (**OXA-2-Tio**, **DIOXABn-2-Tio**), figuras 13 e 14, foi possível caracterizar as estruturas com um certo grau de confiança. Nos grupos aromáticos não foram tratados os acoplamentos do tipo  $aa'$  e  $bb'$ , pois foram observados apenas os acoplamentos  $^3\text{J}$  e  $^4\text{J}$  destes prótons, os quais apresentaram valores variáveis. Os prótons  $\text{H}_x$ ,  $\text{H}_y$  e  $\text{H}_z$  do **OXA-2-Tio** (Figura 13a) mostraram uma proporção de integração entre si de 1:1:1, em que cada sinal representa um próton. O duplo dubleto referente ao próton  $\text{H}_x$  possui constantes de acoplamento  $^3\text{J} = 3,7$  e  $^4\text{J} = 1,2$  Hz. O duplo dubleto que representa o próton  $\text{H}_y$  possui constantes de acoplamento  $^3\text{J} = 5,0$  e  $3,7$  Hz. O próton  $\text{H}_z$  é representado por um duplo dubleto com constante de acoplamento  $^3\text{J} = 5,0$  e  $^4\text{J} = 1,2$  Hz. No **OXA-3-Tio**, os prótons  $\text{H}_x$ ,  $\text{H}_y$  e  $\text{H}_z$  também apresentaram uma relação de integração 1:1:1 com cada sinal representando um próton. Um duplo dubleto é atribuído ao próton  $\text{H}_x$ , com constantes de acoplamento  $^3\text{J} = 3,0$  e  $^4\text{J} = 1,2$  Hz. O próton  $\text{H}_y$  é representado por um duplo dubleto com uma constante  $^3\text{J} = 5,1$  e  $^4\text{J} = 1,2$  Hz. O próton  $\text{H}_z$  é representado por um duplo dubleto com  $^3\text{J} = 5,1$  e  $^4\text{J} = 1,2$  Hz. Para o composto **OXA-3-Py**, os quatro sinais com relação de integração de 1:1 representam os prótons  $\text{H}_x$ ,  $\text{H}_y$ ,  $\text{H}_z$ , e  $\text{H}_w$ . O sinal relativo ao próton

$H_x$  possui constantes de acoplamento  $^5J = 2,2$  e  $0,7$  Hz. O dupletto referente ao próton  $H_y$  apresenta constantes de acoplamento  $^3J = 8,0$  Hz. O próton  $H_z$  apresenta um triplo dupletto com constantes de acoplamento  $^3J = 4,9, 8,0$  Hz e  $^4J = 0,8$  Hz. Por fim, o próton  $H_w$  apresenta um duplo dupletto com  $^3J = 4,9$  e  $^4J = 1,7$  Hz. No composto **OXA-4-Py**, ocorre uma relação de integração de 1:1, representando dois prótons. Os dois dubletos referentes aos prótons  $H_x$  e  $H_y$  característicos do anel benzênico *para*-substituído estão situados na região de campo baixo, contendo valores de deslocamento químico que estão situados próximos a 8,9 e são equivalentes quimicamente.

As cadeias alquílicas dos compostos não sofreram variação nos seus deslocamentos químicos. Isto indica que a variação dos grupos terminais piridínicos e tiofênicos não tem influência nos sinais destas cadeias.

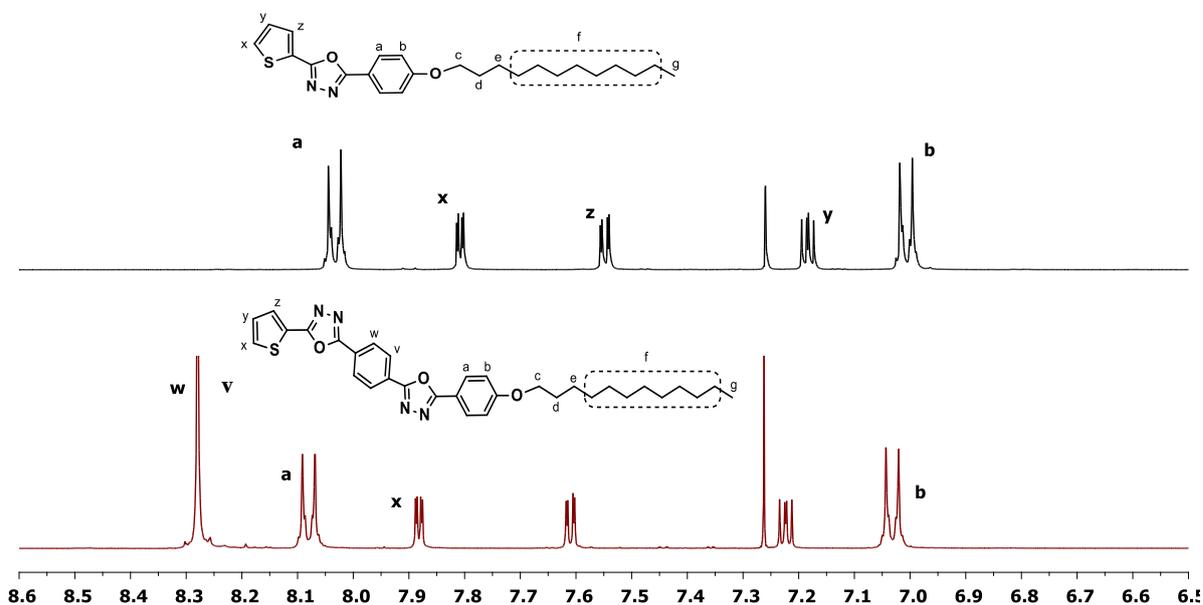
Figura 13: Espectros RMN  $^1H$  dos compostos **OXA-4-Py**, **OXA-3-Py**, **OXA-3-Tio** e **OXA-2-Tio** (300MHz) em  $CDCl_3$ .



Dentre os compostos observados na figura 13, aqueles contendo o grupo piridina foram os que mostraram os maiores deslocamentos químicos, com destaque para o **OXA-3-Py**, em que o seu próton  $H_x$  apresentou um deslocamento químico de 9,34. Para o **OXA-4-Py** o valor foi de 8,83, e para o **OXA-2-Tio** e **OXA-3-Tio** foi de 8,04 e 8,08, respectivamente. O padrão dos sinais e os deslocamentos químicos da região alifática foram praticamente idênticos. Desta

forma, foi possível determinar (empiricamente) as estruturas dos compostos, observando as diferenças dos deslocamentos químicos na região aromática.

Figura 14: Espectros RMN  $^1\text{H}$  das moléculas OXA-2-Tio e DIOXABn-2-Tio (300MHZ) em  $\text{CDCl}_3$ .



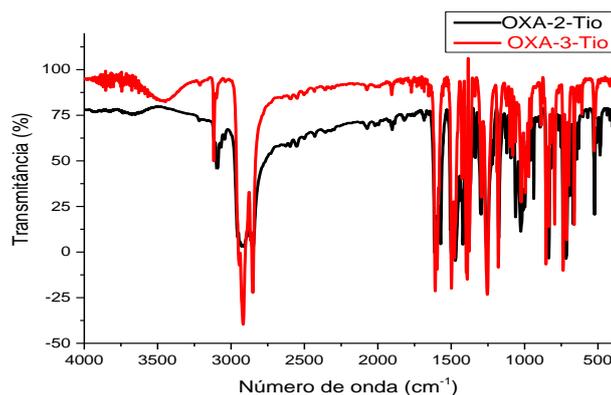
Usando o mesmo procedimento foi possível atribuir os sinais no espectro de RMN  $^1\text{H}$  das moléculas **OXA-2-Tio** e **DIOXABn-2-Tio**. Nestas moléculas, observamos a presença de mais um sinal simpleto com uma relação de integração 2:1 em comparação com os prótons  $\text{H}_a$  e  $\text{H}_b$  do anel benzênico que está ligado ao grupo alifático. Devido ao fato de os prótons  $\text{H}_v$  e  $\text{H}_w$  do anel benzênico que está situado entre os grupos oxadiazóis experimentarem ambientes químicos semelhantes, eles também devem possuir deslocamentos químicos próximos, sendo observado um simpleto largo de integral 4H.

### Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho das moléculas sintetizadas exibiram uma série de bandas de absorção características de grupos aromáticos. Os compostos contendo grupos tiofenos, **OXA-2-Tio** e **OXA-3-Tio**, apresentaram bandas estreitas na região próxima a  $3090\text{ cm}^{-1}$ , associadas à estiramentos  $\text{C}-\text{H}$  de aromáticos. Na faixa entre  $3000-2750\text{ cm}^{-1}$  observamos uma intensa banda de absorção referente a estiramentos  $\text{C}-\text{H}$ , presentes nas longas cadeias alifáticas. A região entre  $1600-1475\text{ cm}^{-1}$  apresentou forte absorção, com intensos sinais, atribuídos a estiramentos  $\text{C}=\text{C}$  de aromáticos. Na região entre  $1460-1370\text{ cm}^{-1}$  observamos bandas de absorção associadas a estiramentos  $\text{C}-\text{H}$  de hidrocarbonetos. Na seção entre  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ , atribuímos as bandas de absorção às ligações  $\text{C}-\text{O}$  do grupo éter e  $\text{C}-\text{N}$  do anel

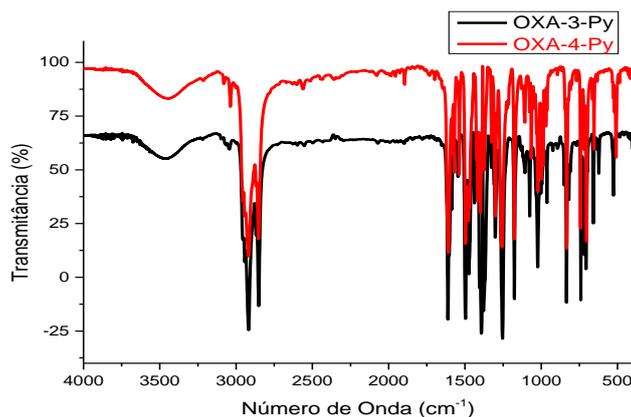
oxadiazol. A região entre  $900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  apresentou bandas características de grupos aromáticos e a região entre  $895\text{ e }870\text{ cm}^{-1}$  mostrou bandas características de estiramentos  $\text{C}=\text{S}$ . O composto **OXA-3-Tio** apresentou uma larga banda de absorção na região próxima a  $3500\text{ cm}^{-1}$  com intensidade semelhante à de hidroxilas em ligação de hidrogênio, a qual pode ser associada à presença de água na estrutura do composto.

Figura 15: Espectros de IV dos compostos OXA-2-Tio e OXA-3-Tio.



As moléculas **OXA-3-Py** e **OXA-4-Py** mostraram largas bandas de absorção na região próxima a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , intensidade semelhante à de hidroxilas em ligação de hidrogênio, a qual pode ser associada à presença de água na estrutura do composto. Na região entre  $1580\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$  apresentaram sinais referentes a estiramentos  $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{C}=\text{N}$  do anel piridínico. Os demais sinais de absorção foram semelhantes aos observados nos compostos estudados anteriormente.

Figura 16: Espectros de IV dos compostos OXA-3-Py e OXA-4-Py.

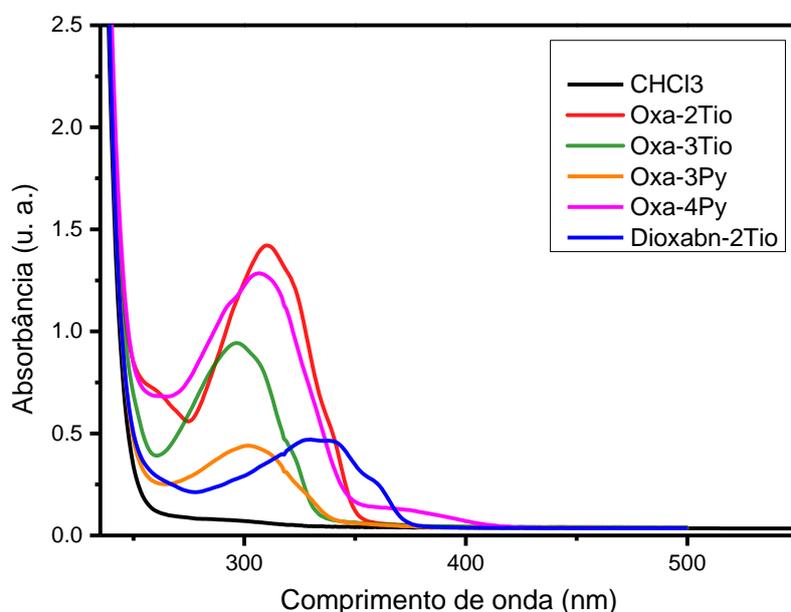


## Espectroscopia de UV-Vis

Os cromóforos apresentaram boa solubilidade em solventes clorados ( $<10^{-5}\text{ mol/L}$ ) e por isso efetuamos os espectros de absorção em  $\text{CHCl}_3$ . Os espectros de UV-Vis das moléculas sintetizadas foram obtidos numa faixa espectral entre 250 e 550 nm. Os compostos do grupo

**OXA** apresentaram absorção máxima na região situada entre 297 nm (**OXA-3-Tio**) e 310 nm (**OXA-2-Tio**), típicos de grupos aromáticos com substituintes que possuem elétrons  $\pi$  livres. Os compostos contendo os grupos piridina estão localizados na parte intermediária do espectro entre os compostos que contém os grupos tiofenos. No **DIOXABn-2-Tio** observamos o deslocamento da banda de absorção máxima para 330 nm e um sinal na região próxima de 362 nm, devido à presença de mais um anel benzênico na estrutura da molécula. Uma vez que estes compostos também apresentam grupos substituintes com elétrons  $\pi$  livres, nos quais podem haver transições eletrônicas dos tipos  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Figura 17: Espectros de absorção UV-Vis em clorofórmio dos compostos sintetizados



Na próxima seção, apresentaremos os resultados da modelagem computacional, obtidos para os cromóforos inéditos sintetizados, os quais são derivados do 1,3,4-oxadiazol e que possuem propriedades ópticas não-lineares. Realizamos os cálculos TDHF com o intuito de compreender como diferentes grupos terminais podem influenciar nas propriedades NLO dos compostos, além de observar também os efeitos derivados da variação do centro rígido. Calculamos parâmetros tais como o momento de dipolo ( $\mu$ ), a polarizabilidade ( $\alpha$ ), a hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ), e o *gap* de energia HOMO e LUMO ( $\Delta E$ ).

### 5.3 Estrutura Eletrônica e Orbitais Moleculares de Fronteira (HOMO e LUMO)

A relação entre os orbitais moleculares de fronteira, HOMO e LUMO, pode fornecer informações sobre as propriedades químicas e espectroscópicas da molécula. A diferença de energia destes orbitais pode servir como um dos parâmetros para determinar a estabilidade química da molécula bem como a sua capacidade de transportar carga elétrica. Grandes diferenças de energia indicam que os compostos são muito estáveis e suas moléculas são pouco polarizáveis, sendo chamadas de “moléculas duras”. Os compostos mais reativos possuem pequenos *gaps* de energia e suas moléculas são mais facilmente polarizáveis.

Esta relação, juntamente com a estrutura eletrônica, pode ser utilizada como parâmetro para estimar qualitativamente o comportamento e as propriedades ópticas não-lineares dos compostos. A figura 18 apresenta as estruturas, as hiperpolarizabilidades e as respectivas diferenças de energia entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO).

O conhecimento das propriedades NLO dos materiais com aplicações em comunicações e fotônica é importante no desenvolvimento de dispositivos com transferência de carga cada vez mais eficiente. Os efeitos NLO podem alterar a fase, a amplitude, a frequência e outras características das ondas eletromagnéticas no interior dos materiais, devido à ação de um campo incidente. A magnitude do potencial óptico está relacionada às propriedades elétricas do material, que por sua vez está associada ao momento de dipolo  $\mu$ , à polarizabilidade  $\alpha$  e às hiperpolarizabilidades de ordens mais altas nas moléculas. Assim, podemos ter uma estimativa da resposta óptica, a partir de suas propriedades elétricas.

O momento de dipolo na direção x é:

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (59)$$

em que  $\alpha$  é a polarizabilidade e E é o campo elétrico. A polarizabilidade isotrópica é dada por:

$$\alpha_0 = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3} \quad (60)$$

A polarizabilidade dipolar na direção x é expressa pela seguinte aproximação:

$$\alpha_{xx} \propto \frac{(M_x^{mg})^2}{E_{gm}} \quad (61)$$

em que  $M_x^{mg}$  é o momento de transição entre o estado fundamental e o estado excitado e  $E_{gm}$  é a energia de transição.

A primeira hiperpolarizabilidade é obtida pela equação abaixo,

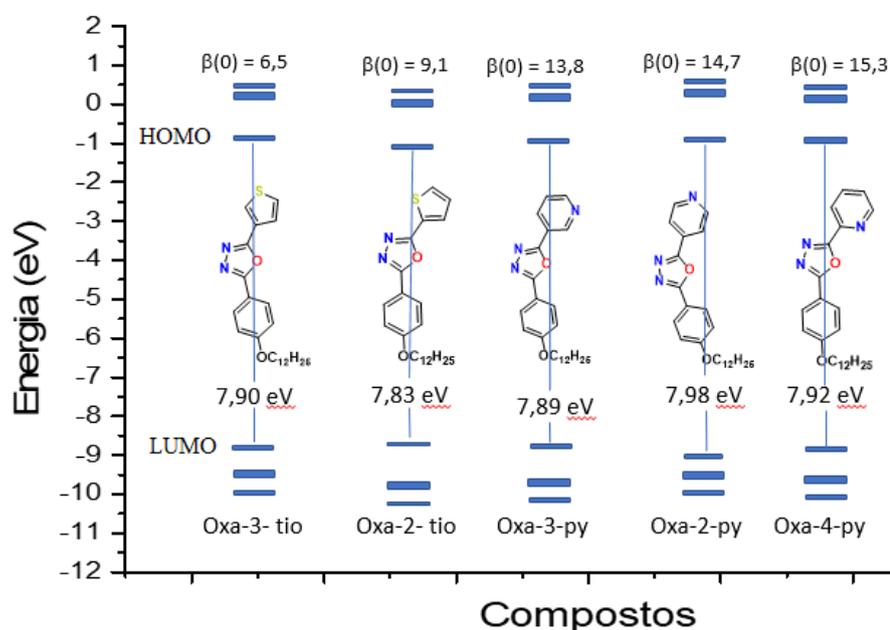
$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (62)$$

em que  $\beta_x$ ,  $\beta_y$  e  $\beta_z$  são expressos por:

$$\begin{aligned}\beta_x &= \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y &= \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz} \\ \beta_z &= \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz}\end{aligned}\quad (63)$$

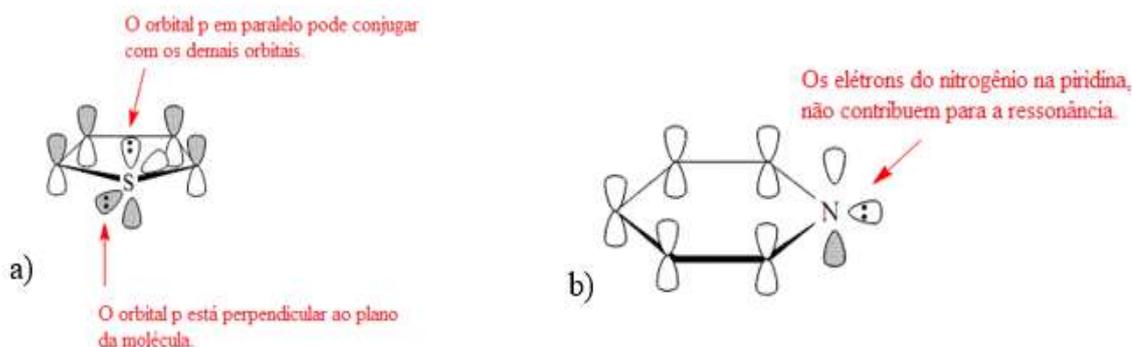
A hiperpolarizabilidade  $\beta$  é o parâmetro que permite estimar a intensidade do potencial óptico não-linear de segunda ordem. Em moléculas com configuração D- $\pi$ -A, a hiperpolarizabilidade está relacionada com a transferência de carga intramolecular que ocorre entre grupos doadores e aceptores de elétrons, através de um sistema conjugado.

Figura 18: Diagrama de energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, seus gaps energia e suas respectivas hiperpolarizabilidades.



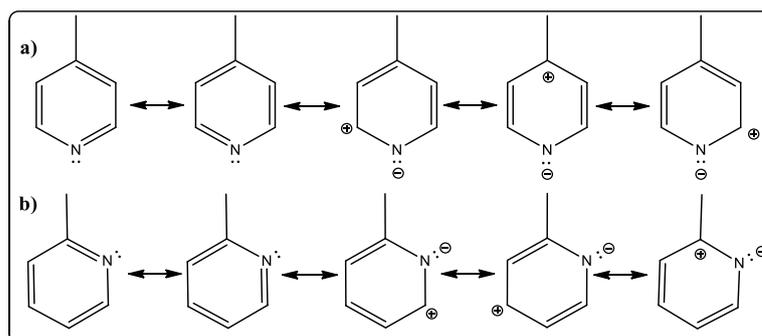
De acordo com a figura é possível observar que ocorre um aumento nos valores das hiperpolarizabilidades à medida em que substituímos os grupos tiofenos pelos grupos piridínicos. Podemos atribuir este comportamento às diferentes estruturas eletrônicas destes

Figura 19: Estruturas de orbitais moleculares "p" do a) tiofeno e b) piridina.



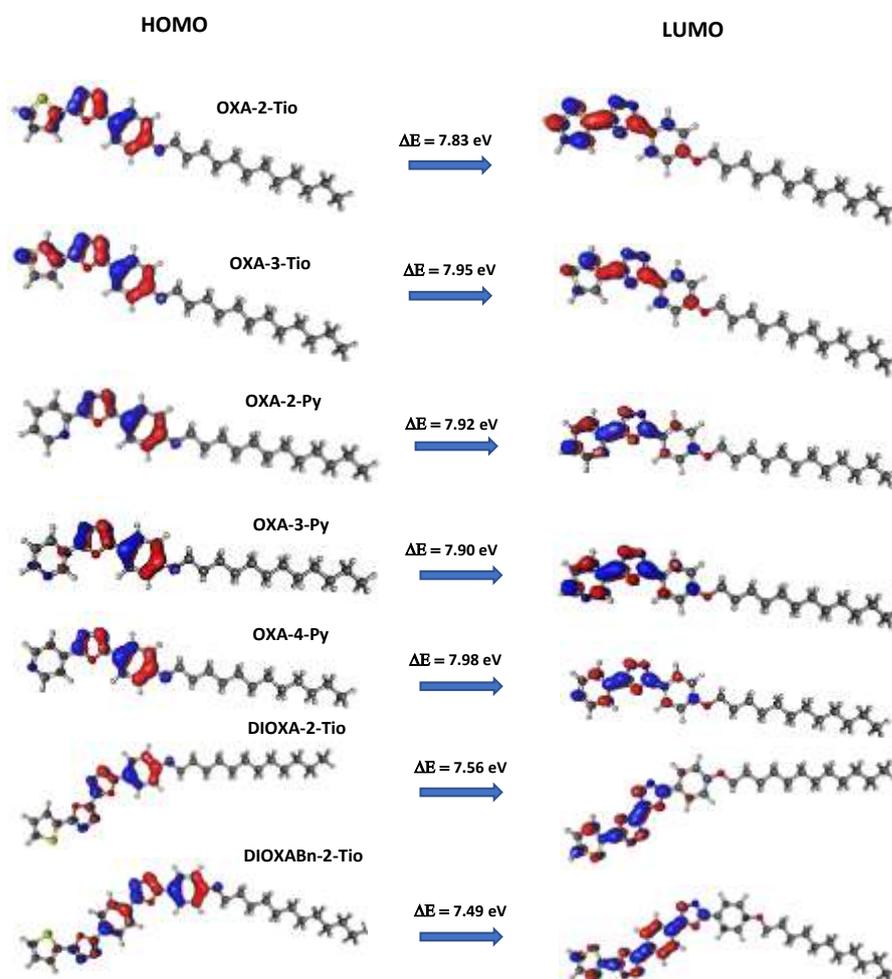
As moléculas com o nitrogênio nas posições 2 e 4 foram as que apresentaram os maiores valores de  $\beta(0)$ , seguidas por aquelas com o nitrogênio na posição 3, e por último pelas correspondentes com grupos tiofenos. Uma explicação para este fato é que as estruturas de ressonância das piridinas nas posições 2 e 4 são análogas e contribuem fortemente para o aumento da polarização das moléculas.

Figura 20: Estruturas de ressonância da piridina nas posições: a) dois e b) quatro.



As estruturas dos orbitais moleculares de fronteira foram calculados utilizando a metodologia de cálculo semi-empírico RM1, codificado no programa MOPAC 2016. Abaixo, observamos as estruturas de HOMO-LUMO das moléculas do grupo **OXA**.

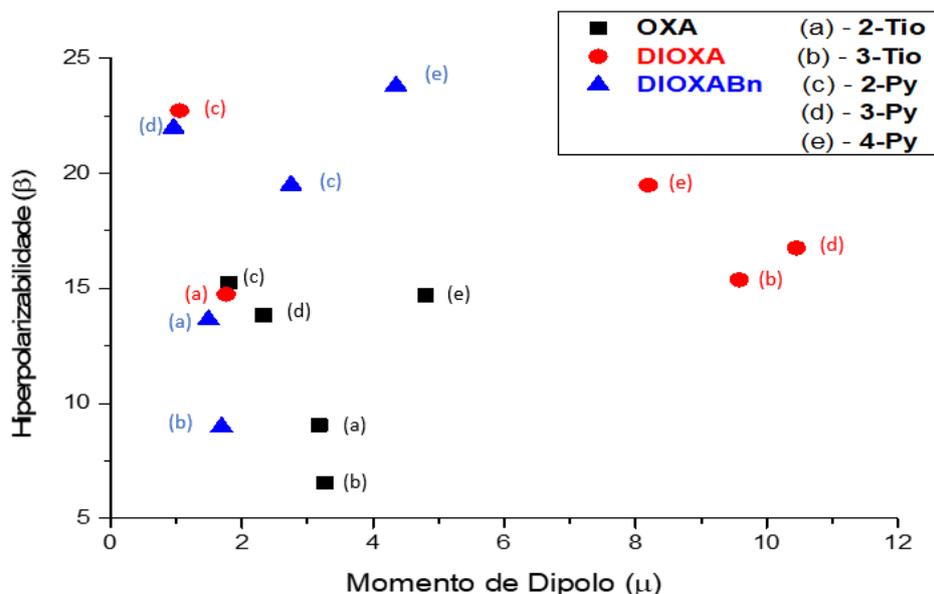
Figura 21: Estruturas HOMO-LUMO das moléculas sintetizadas.



As energias de HOMO e LUMO indicam, respectivamente, a capacidade da molécula de doar elétrons e receber elétrons. O intervalo de energia entre estes orbitais fornece informações sobre a estabilidade química da molécula. Compostos com orbitais de fronteira com valores de energia próximos entre si são altamente polarizáveis, o que geralmente indica, que eles são muito reativos. Nos compostos da figura 21, os orbitais HOMO estão localizados principalmente sobre os anéis do benzeno e do grupo oxadiazol, através do sistema conjugado de elétrons  $\pi$ . Nos grupos **OXA** sulfurados, o HOMO está, também, ligeiramente localizado sobre o anel de tiofeno. O LUMO está situado entre o grupo oxadiazol e os grupos terminais, tiofenos e piridinas. A grande concentração de densidade eletrônica nos átomos dos anéis aromáticos é confirmada pela presença dos orbitais moleculares que são representados pelas cores azul e vermelho sobre estas estruturas. Estes locais, que podem ser eletrofílicos ou nucleofílicos, indicam a região na qual ocorrem interações intra e intermolecular, além de algumas ligações químicas.

A relação entre o momento de dipolo  $\mu$  e a hiperpolarizabilidade  $\beta$  pode indicar a magnitude da resposta óptica não-linear das moléculas. A figura abaixo ilustra o comportamento da polarizabilidade de segunda ordem com a variação do momento de dipolo para as moléculas simuladas.

Figura 22: Hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) em função do momento de dipolo ( $\mu$ ) para todas as estruturas simuladas.

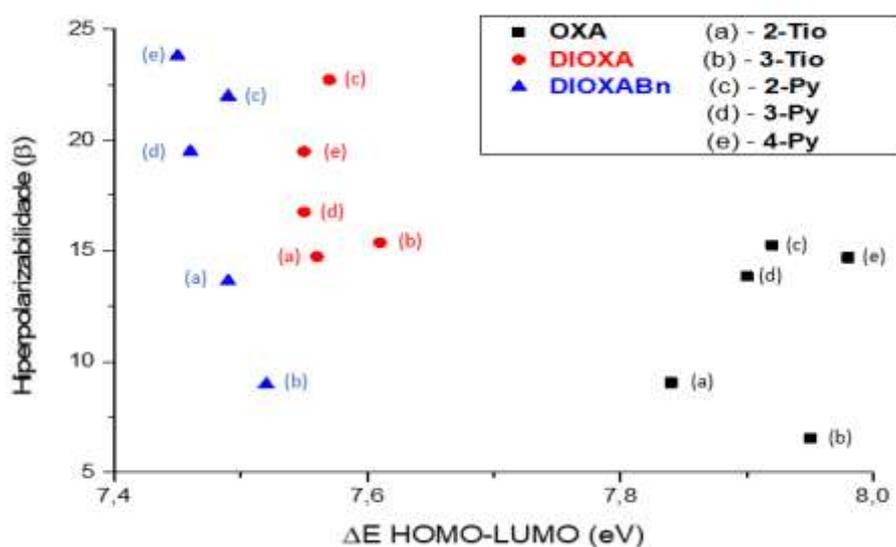


A relação entre as propriedades acima não obedece uma tendência clara, uma vez que, um aumento nos valores de momento de dipolo deveria causar um crescimento nos valores das

hiperpolarizabilidades ( $\beta$ ). Entretanto, este não é o único parâmetro a ser levado em consideração para determinar os valores das polarizabilidades de 2ª ordem.

A dependência da hiperpolarizabilidade com o *gap* de energia HOMO-LUMO pode ser observada na figura 23. Percebemos que, em alguns casos, um aumento no centro rígido da molécula causa uma diminuição na  $\Delta E$  e, conseqüentemente, um crescimento nos valores das hiperpolarizabilidades. Isto indica que os estados energéticos excitados estão mais acessíveis devido às transições de elétrons  $\pi$ .

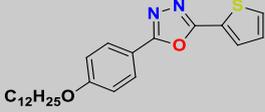
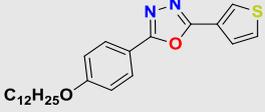
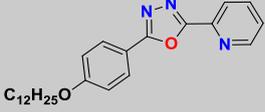
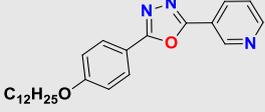
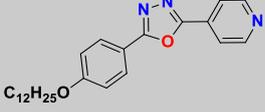
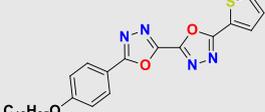
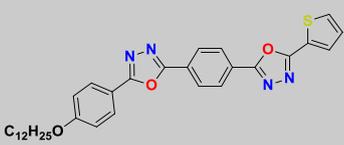
Figura 23: Hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) em função do *gap* HOMO-LUMO, para todas as estruturas simuladas.



Realizamos a simulação computacional considerando dois casos, inicialmente (a) moléculas em estado isolado e em seguida (b) moléculas em interação com o solvente. Em seguida, comparamos os valores entre si.

As moléculas no caso (b), em sua maioria, apresentaram maiores valores de hiperpolarizabilidade que no caso (a). Isto pode ser atribuído à presença do solvente, que é inserida através de um comando, utilizando a sua constante dielétrica. A interação eletrostática dos elétrons da molécula com o solvente pode causar uma modificação nos seus valores de hiperpolarizabilidade. Assim, a dissolução de um soluto em um determinado solvente pode intensificar ou atenuar as propriedades das substâncias.

Tabela 3: Valores de  $\langle \beta \rangle$  calculados para as moléculas propostas. MOPAC.

Composto	$ \beta(0) ^a_{\text{RM1}} (10^{-30} \text{ esu})$	$ \beta(0) ^b_{\text{RM1}} (10^{-30} \text{ esu})$
	5,9	9,2
	9,1	8,6
	6,5	7,1
	15,3	15,2
	13,8	14,1
	14,7	15,8
	14,7	15
	15,2	13,6

$[\beta_0]^a_{\text{RM1}}$  Hiperpolarizabilidades calculadas para moléculas isoladas através do método RM1-TDHF.

$[\beta_0]^b_{\text{RM1}}$  Hiperpolarizabilidades calculadas para moléculas em interação com o solvente, através do método RM1-TDHF.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 6.1 Conclusões

Realizamos a simulação computacional de 15 moléculas através do método Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF) e observamos os valores de suas propriedades elétricas para estimar qualitativamente seus comportamentos ópticos não-lineares. Paralelamente, sintetizamos e caracterizamos 5 destas moléculas simuladas com rendimentos em torno de 50%. Vale ressaltar que dentre os compostos sintetizados, quatro possuem estruturas inéditas. Observamos que à medida em que aumentamos o centro rígido da molécula contendo sistemas de elétrons  $\pi$  conjugados, a diferença de energia entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO diminui. Este comportamento contribui para aumentar os valores das hiperpolarizabilidades ( $\beta$ ) dos compostos. As moléculas dos grupos **DIOXA** e **DIOXABn**, contendo anéis piridínicos nas posições 2 e 4 foram destacadas por apresentarem os maiores valores de  $\beta$ .

### 6.2 Perspectivas

Pretendemos realizar as sínteses das outras moléculas inicialmente modeladas, além de realizar as demais análises de caracterização (espectro de massa de alta resolução, luminescência, tratamento térmico, entre outras.), verificar se os compostos apresentam propriedades líquido cristalinas, realizar as medidas experimentais de óptica não-linear (espalhamento Hiper-Rayleigh, Z-scan e EFISH), e utilizar um método computacional mais sofisticado, que reflita melhor o comportamento das moléculas. Pretendemos também utilizar as moléculas do grupo **OXA-3-Tio** como uma das bases para sintetizar co-polímeros com propriedades ópticas e/ou elétricas interessantes.

## REFERÊNCIAS

- Ahsan, M.J.; Samy, G.J.; Khalilullah, H.; Nomani, M.S.; *Krit. C., Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **22**, 969.(2012).
- Amalanathan, M.; Hubert Joe, I.; Rastogi, V.K., *Spectrochim. Acta A*, **108**, 256 (2013).
- Araki, K.; Toma, H., *Química Nova*. 25.(2002).
- Badshah, A.; Nazar, M.F.; Mahmood, A.; Ahmed, W.; Abdullah, M.I.; Zafar, M.N.; Rana, U.A.; *J. Mol. Struct.*, **103**, 1071 (2014).
- Barzoukas, M.; Fort, Klein, A.; Serbutoviez, G.C.; Oswald; L.; Nicoud, J.F., *Chem. Phys.* **164**, 395 (1992).
- Bezerra, N.M.M.; de Oliveira, S.P.; Srivastava, R.M.; da Silva, J.R., *Il Farmaco*, **60**, 955 (2005).
- Bilke, R.; Leicht, A.; Jager, C.; Thelakkat, M.; Schmitz, C.; Karickal, H.; Haarer, D., *Synth. Met.* **124**, 91 (2001).
- Blanchard-Desce, M.; Alain, V.; Bedworth, P.V.; Marder, S.R.; Fort, A.; Runser, C.; Barzoukas, M.; Lebus, S.; Wortmann, R., *Chem Eur.*, **3**, 1091 (1997); b) Blanchard-Desce, M.; Lehn, J.-M.; Barzoukas, M.; Runser, C.; Fort, A.; Puccetti, G.; Ledoux, I.; Zyss, J., *Nonlinear Opt.*, **10**, 23 (1995); c) Blanchard-Desce, M.; Alain, V.; Midrier, L. Wortmann, R.; Lebus, S.; Glania, C.; Krämer, P.; Fort, A.; Muller, J.; Barzoukas, J.M., *Photochem. Photobio. A: Chem.*, **105**, 115 (1997); d) Blanchard-Desce, M.; Runser, C.; Fort, A.; Barzoukas, M.; Lehn, J.-M.; Bloy, V.; Alain, V., *Chem. Phys.*, **199**, 253 (1995); e) Blanchard-Desce, M.; Lehn, J.-M.; Barzoukas, M.; Ledoux, I.; Zyss, J., *Chem. Phys.*, **181**, 281 (1994); f) Blanchard-Desce, M.; Wortmann, R.; Lebus, S.; Lehn, J.-M.; Krämer, P., *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 526 (1995).
- Boyd, R.W. *Nonlinear optics*. 3th ed. Burlington: Elsevier Science, 2008.
- Brédas, J.L.; Adant, C.; Tackx, P.; Persoons, A., *Chem. Rev.*, **94**, 243 (1994).
- de Melo, C.P.; Silbey, R.; *J. Chem. Phys.*, **88**, 2567 (1988); b) de Melo, C.P.; Silbey, R., *Chem. Phys. Lett.*, **140**, 537 (1987).
- Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Healy, E.F.; Stewart, J.J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
- Dzhardimalieva, G.I.; Uflyand, I.E., *RSC Adv.*, **7**, 42242 (2017).
- Fan, Y.; He, Y.; Liu, X.; Hu, T.; Ma, H.; Yang, X.; Luo, X.; Huang, G. *J. Org. Chem.* **81**, 6820 (2016).

- Finnegan, W.G.; Henry, R.A.; Lofquist, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3908 (1958).
- Franken, P.A.; Hill, A.E.; Peters, C.; Wienreich, G., *Phys. Ver. Letters*, **7**, 118 (1961).
- Gao, Q.; Liu, S.; Wu, X.; Zhang, J.; Wu, A., *Org. Lett.*, **17**, 2960 (2015).
- Haugwitz, R.D.; Martinez, A.J.; Venslavsky, J.; Angel, R.G.; Maurer, B.V.; Jacobs, G.A.; Narayanan, V.L.; Cruthers, L.R.; Szanto, J., *J. Med. Chem.*, **28**, 1234 (1985).
- Hecht, E. *Optics*. 3th ed. Pearson: New York, 2012.
- Helferich, B.; Schaefer, W., *Organic Syntheses*. **9**, 32. (1929).
- Hermann, D.S., Tese. Chalmers University of Technology, Göteborg, 1997.
- Hetzheim, A.; Möckel, K., Recent advances in 1,3,4-oxadiazole chemistry. In *Advances in; Katritzky, A.R.; Boulton, A.J.; Eds, Heterocyclic Chemistry*, Academic Press: New York, 1966.
- Higgins, V.V., *Laser Focus World*, **67** (1994).
- Huisgen, R.; Sturm, H.J.; Seidel, M., *Chem. Ber.*, **94**, 1555 (1961).
- Jeong, J.; Kang, L.; Davidson, Z.S.; Collings, P.J.; Lubensky, T.C.; Yodh, A.G., *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112**, E1837 (2015).
- Kalinin, A.; Yusupova, G.; Burganov, T.; Dudkina, Y.; Islamova, L.; Levitskaya, A.; Khamatgalimov, A.; Katsyuba, S.; Budnikova, Y.; Balakina, M., *J. Mol. Struct.*, **74**, 1156 (2018).
- Kanis, M.D.; Ranter, M.A. and Marks T.J., *Chem. Rev.*, **94**, 195 (1994).
- Karna, S.P.; Dupuis, M., *J. Comp. Chem.*, **12**, 487 (1991).
- Katritzky, A.R.; Ramsden, C.A.; Joule, J.A., *Opening of azoles. V. Tetrazoles and electrophilic reagents*, Elsevier: Oxford, 2010.
- Kawabata, K.; Osaka, I.; Sawamoto, M.; Zafra, José L.; Mayorga, B.P.; Casado, J.; Takimiya, K., *Chem. – A Eur. J.*, **23**, 4579 (2017).
- Kumar, K.A.; Jayaropa, P.; Kumar, G.V., *Int. J. ChemTech Res.*, **4**, 1782 (2012).
- Kurtz, H.A.; Stewart, J.J.P.; Dieter, K.M., *J. Comp. Chem. II*, **82** (1990).
- Liu, J.; Gao, W.; Kityk, I.V.; Liu, X.; Zhen, Z., *Dyes Pigments*, **122**, 74 (2015).
- Lu, Y.J.; Lee, S.L., *Int. J. Quantum Chem.*, **44**, 773 (1992).
- Mahmood, A.; Khan, S.; Rana, U.; Janjua, M.; Tahira, M.; Songd, M., *J. Phys. Org. Chem.*, **28**, 418 (2015).
- Marder, S.R.; Cheng, L.; Tiemann, B.G.; Friedli, A.C.; Blanchard-Desce, Perry, J.W.; Skindhraj, J., *Science*, **263**, 511 (1994).
- Marder, S.R.; Sohn, J.E.; Stucky, G.D. Eds., *Materials for nonlinear optics: Chemical perspectives. ACS Symposium Series 455* (1991a).

- Marder, S.R.; Sohn, J.H.; Stucky, G.D., *Organic Materials for Nonlinear Optics II*, Am. Chem. Soc., symposium series, Washington D.C. (1991).
- Marder, S.R.; Torruellas, W.E.; Blanchard-Desce, M.; Ricci, V.; Stegeman, G.I.; Gilmour, S.; Brédas, J.-L.; Li, J.; Bublit, G.U.; Boexer, S.G., *Science*, **276**, 1233 (1997).
- Matauzawa, N.; Dixon, D.A., *J. Phys. Chem.*, **96**, 6232 (1992).
- Matsuzawa, N.; Dixon, D.A., *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 497 (1992).
- Moerner, W.E.; Grunnet-Jepsen, A.; Thompson, C.L., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 585 (1997).
- MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) 2016.
- Moura, G.L.C., Dissertação. UFPE, Recife 1996.
- Nandhini, S; Sudhakar, K; Muniyappan, S.; Murugakoothan, P., *Opt. Laser Technol.*, **105**, 249 (2018).
- New, G. Introduction to nonlinear optics. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
- Palmer, J.T.; Rydzewski, R.M.; Mendonca, R.V.; Sperandio, D.; Spencer, J.R.; Hirschbein, B.L.; Lohman, J.; Beltman, J.; Nguyen, M.; Liu, L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **16**, 3434 (2006).
- Park, Y.-D.; Kim, J.-J.; Chung, H.-A.; Kweon, D.-H.; Cho, S.-D.; Lee, S.-G.; Yoon, Y.-J.; *Synthesis*, **4**, 560 (2003).
- Parra, M.L; Hidalgo, P.I.; Elgueta, E.Y. *Liq. Cryst.*, **35**, 823 (2008).
- Pibiri, I.; Pace, A.; Piccionello, A.P.; Pierro, P; Buscemi, S., *Heterocycles*, **68**, 2653 (2006).
- Prasad, P.N. *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives of the ACS Symposium Series*, Washington, D.C., 1991.
- Prasad, P.N.; Reinhardt, B.A., *Chem. Mat.*, **2**, 660 (1990);
- Prasad, P.N.; Williams, D.J., *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. Wiley: New York, 1991.
- Priyadarshy, S.; Therien, M.J.; Beratan, D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1504 (1996).
- Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States, **112**, E1837 (2015).
- Reddy, N.S.; Reddy, P.R.; Das, B., *Synthesis*, **47**, 2831 (2015).
- Rezende, S.M.; *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Ed. da UFPE: Recife, 1996.
- Rocha, G.B.; Freire, R.O.; Simas, A.M.; Stewart, J.J. *J. Comp. Chem.*, **27**, 1101 (2006).
- Rodriguez, R.D.F. Tese, USP, São Paulo (2016).

- Sekino, H.; Bartlett, R.J., *J. Chem. Phys.* **85**, 976 (1986).
- Shanker, G.; Nagaraj, M.; Kocot, A.; Vij, J.K.; Prehm, M.; Tschierske, C., *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 1671 (2012).
- Shen, Y.R.; *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons: New York, 1984.
- Souza, T.E.; Rosa, I.M.L.; Legendre, A.O.; Paschoal, D; Maia, L.J.Q.; Dos Santos, H.F.; Martins, F.T.; Doriguetto, A.C., *Acta Cryst. B*, **71**, .416 (2015).
- Stegeman, G.I.; Wright, E.M., *Opt. Quant. Electron.*, **22**, 95 (1990).
- Stewart, J.P., *J. Comp. Aided Mol. Design*, **4**, 1 (1990).; Stewart, .J.P., MOPAC 93.00 Manual, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan 1993.
- Tonnelé, C.; Pielak, K; Deviers, J; Muccioli, L., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 21590 (2018).
- Trzesniak, D. Dissertação. USP. São Paulo, 2002.
- Tykwinski, R.R; Gubler, U.; Martin, R.E.; Diederich, F.; Bosshard, C.; Günter, P.J., *Phys. Chem. B*, **102**, 4451 (1998).
- Tyrkov, A.G.; Sukhenko, L.T., *Pharm. Chem. J.*, **38**, 376 (2004).
- Wang, L.; Cao, J.; Chen, Q.; He, M., *J. Org. Chem.*, **80**, 4743 (2015).
- Williamson, A., *J. Chem. Soc.*, **4**, 350 (1851).
- Williamson, A., *Philosophical Magazine*, **37**, 350 (1850).
- Wu, J.; Peng, Xiao, H.; Bo, S.; Qiu, L.; Zhen, Z.; Liu, X., *Dyes Pigments*, **104**, 15 (2014).
- Wu, W.; Qin, J.; Li, Z., *Polymer*, **54**, 4351 (2013).
- Xu, J.; Wei, L.; Mathvink, R.; He, J.; Park, Y.J.; He, H.; Leiting, B.; Lyons, K.A.; Marsilio, F.; Patel, R.A.; Wu, J.K.; Thornberry, N.A.; Weber, A.E., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15**, 2533 (2005).
- Yu, W.; Huang, G.; Zhang, Y.; Liu, H.; Dong, L.; Yu, X.; Li, Y.; Chang, J., *J. Org. Chem.*, **78**, 10337 (2013).
- Zhang, C; Zang, Y; Gann, E; Christopher, R.M.; Zhu X, Di, C; Zhu, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 16176 (2014).
- Zhang, H.-Z.; Kasibhatla, S.; Kuemmerle, J.; Kemnitzer, W.; OllisMason, K.; Qiu, L.; Crogan-Grundy, C.; Tseng, B.; Drewe, J.; Cai, S.X., *J. Med. Chem.*, **48**, 5215 (2005).
- Zyss, J. *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*; Academic Press: Boston, 1994.
- Zyss, J.; Chemla, D. S. Eds., *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*, Vols. 1 and 2. Academic Press: Boston, (1987).

## APÊNDICE A - ESPECTROS DE RMN

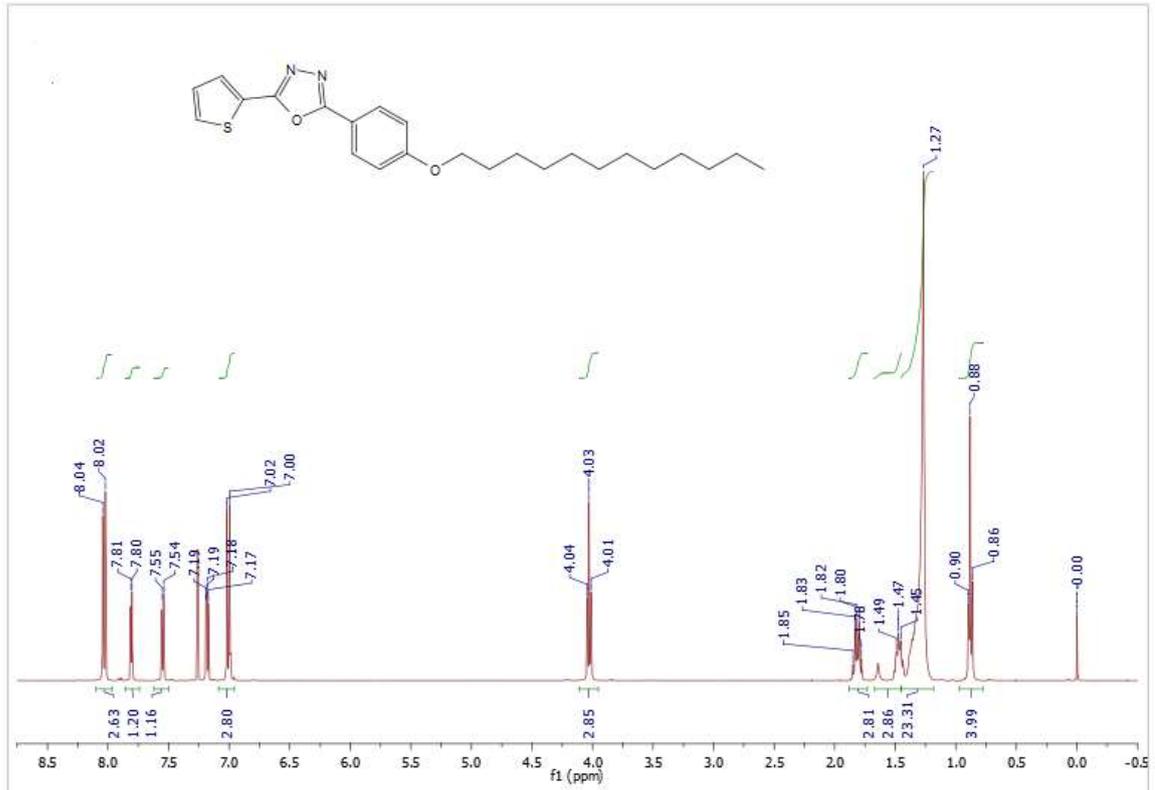


Figura A1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300MHz) do composto OXA-2-Tio em  $\text{CDCl}_3$ .

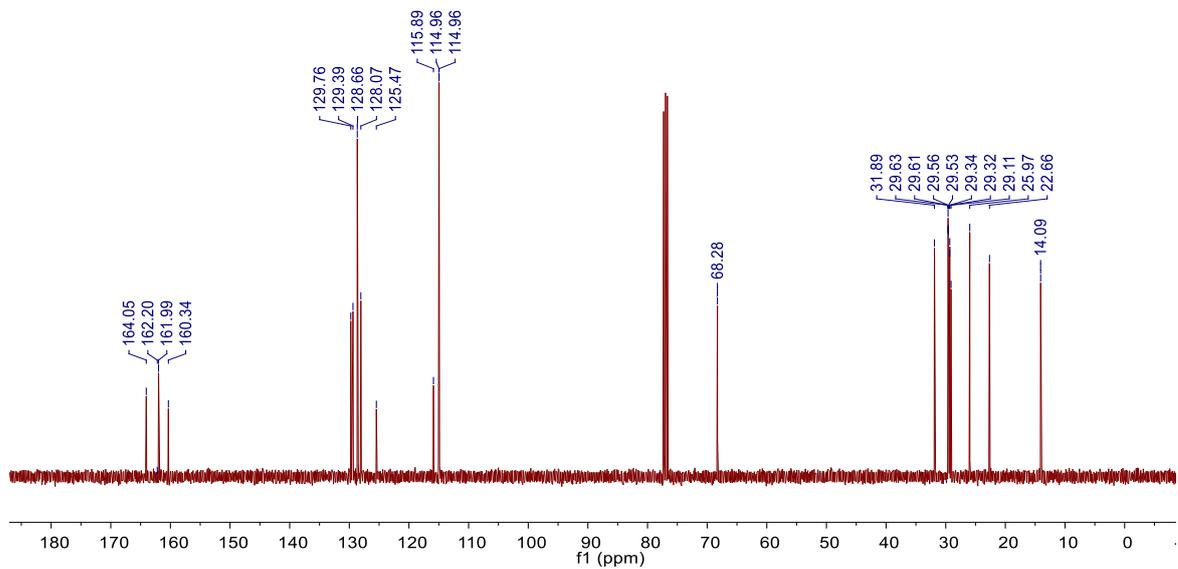


Figura A2. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300MHz) do composto OXA-2-Tio em  $\text{CDCl}_3$ .

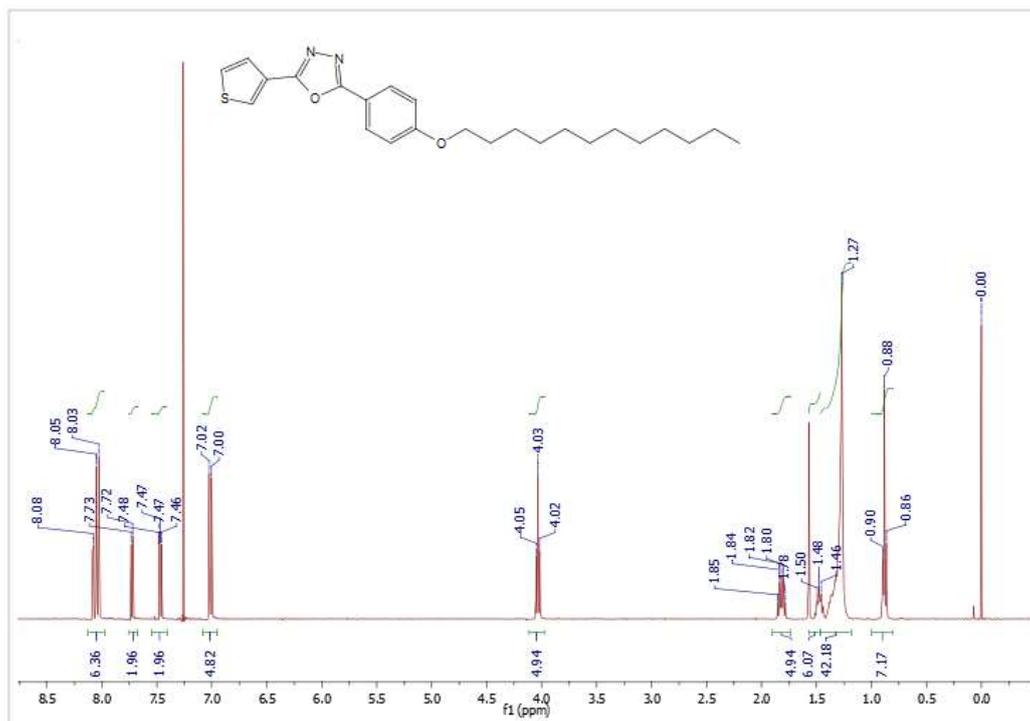


Figura A3. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300MHZ) do composto OXA-3-Tio em CDCl<sub>3</sub>.

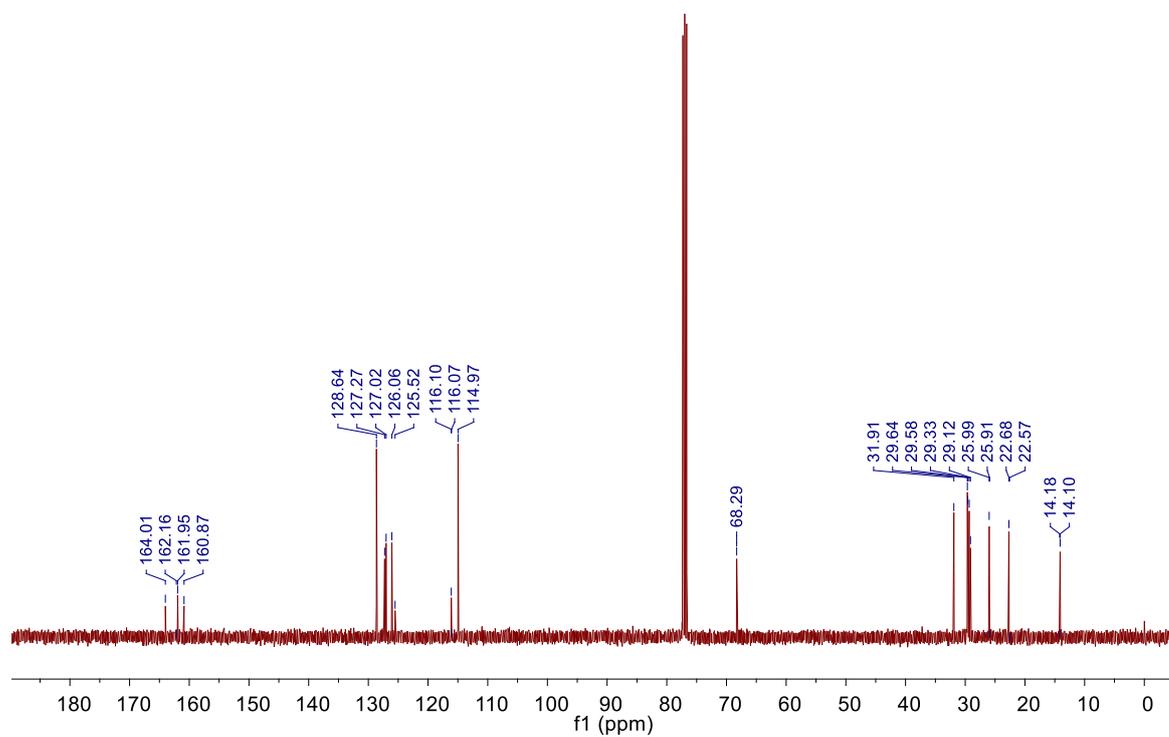


Figura A4. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (300MHZ) do composto OXA-3-Tio em CDCl<sub>3</sub>.

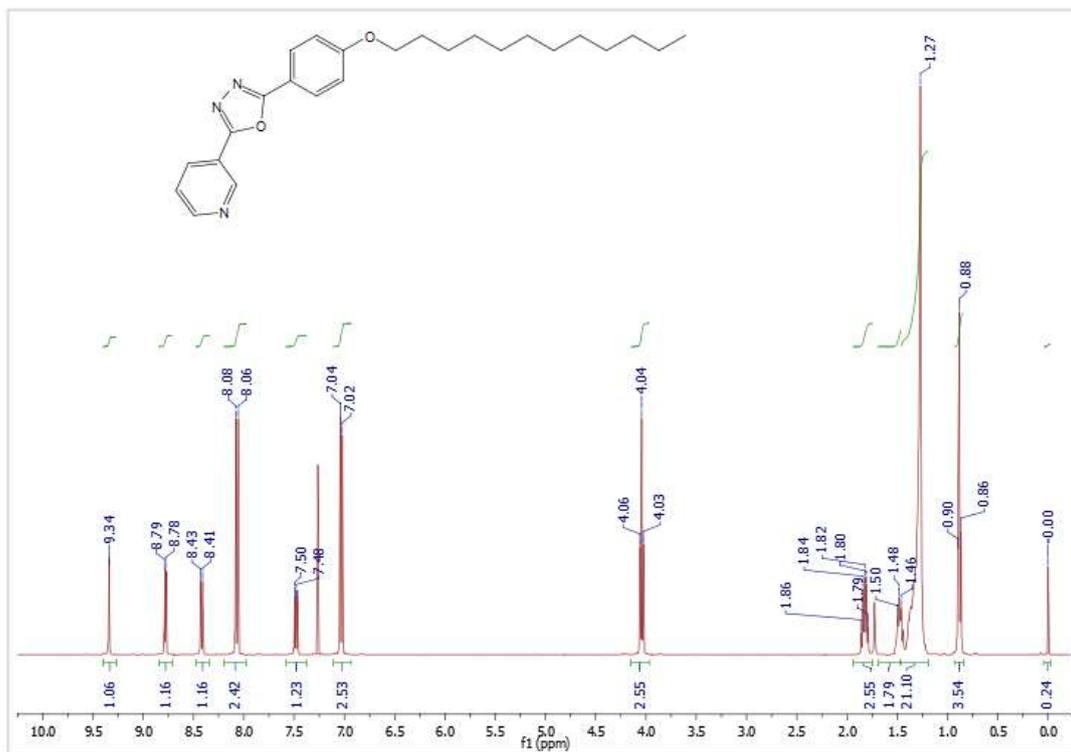


Figura A5. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300MHz) do composto OXA-3-Py em CDCl<sub>3</sub>.

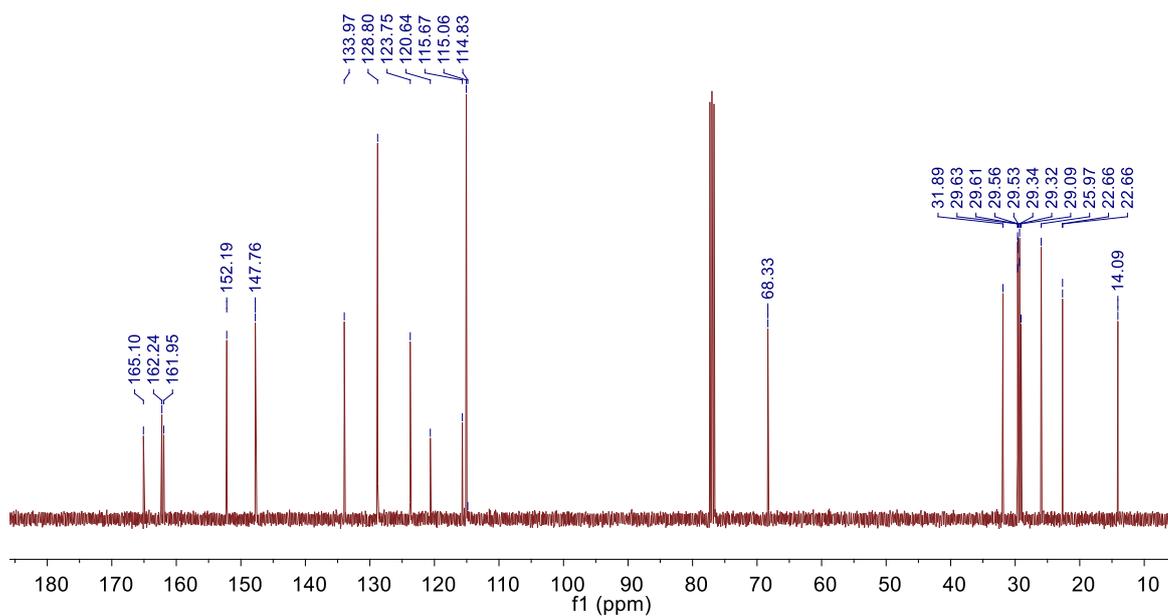


Figura A6. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (300MHz) do composto OXA-3-Py em CDCl<sub>3</sub>.

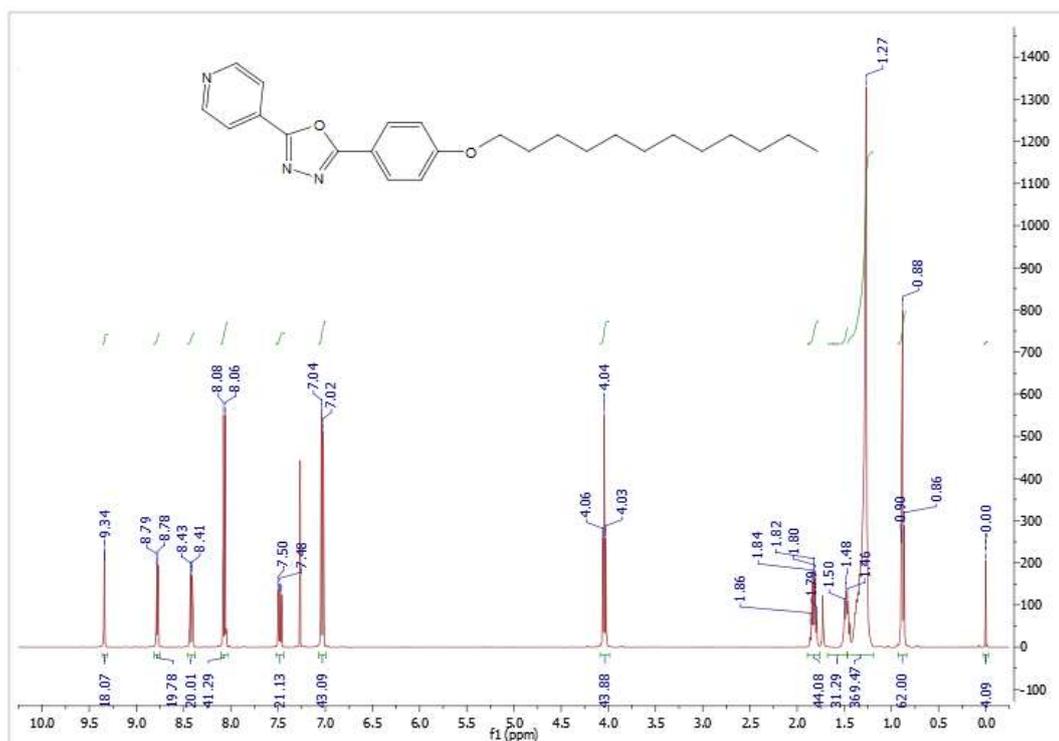


Figura A7. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300MHz) do composto OXA-4-Py em  $\text{CDCl}_3$ .

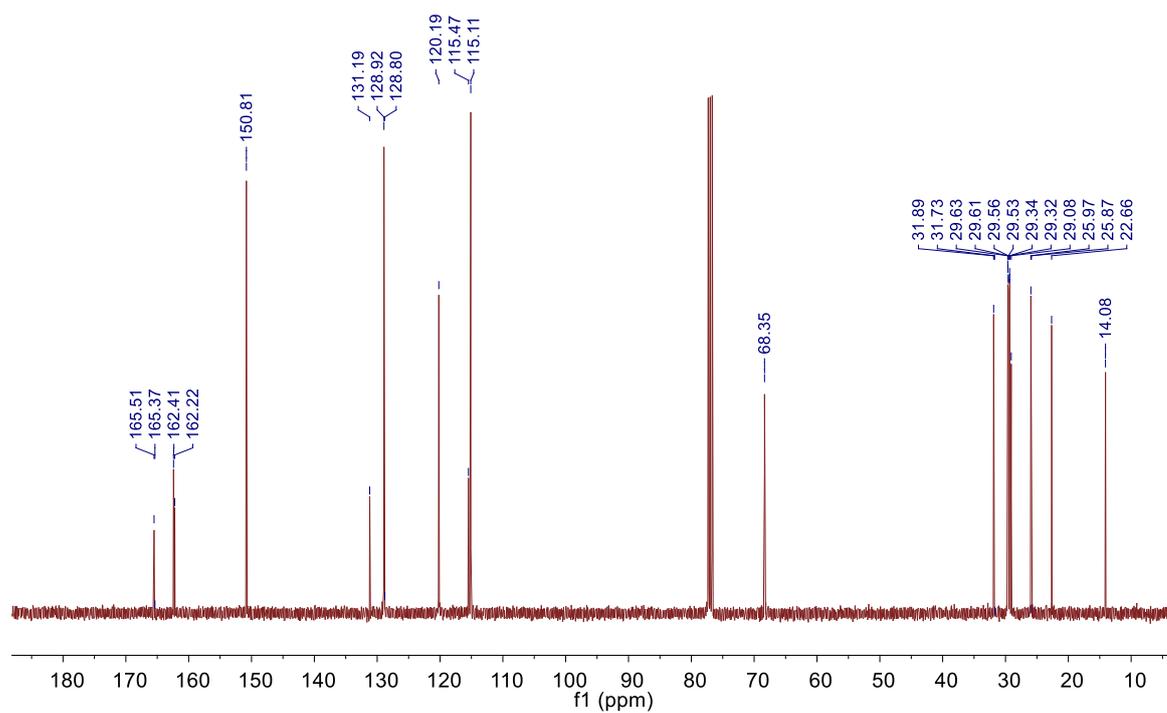


Figura A8. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300MHz) do composto OXA-4-Py em  $\text{CDCl}_3$ .

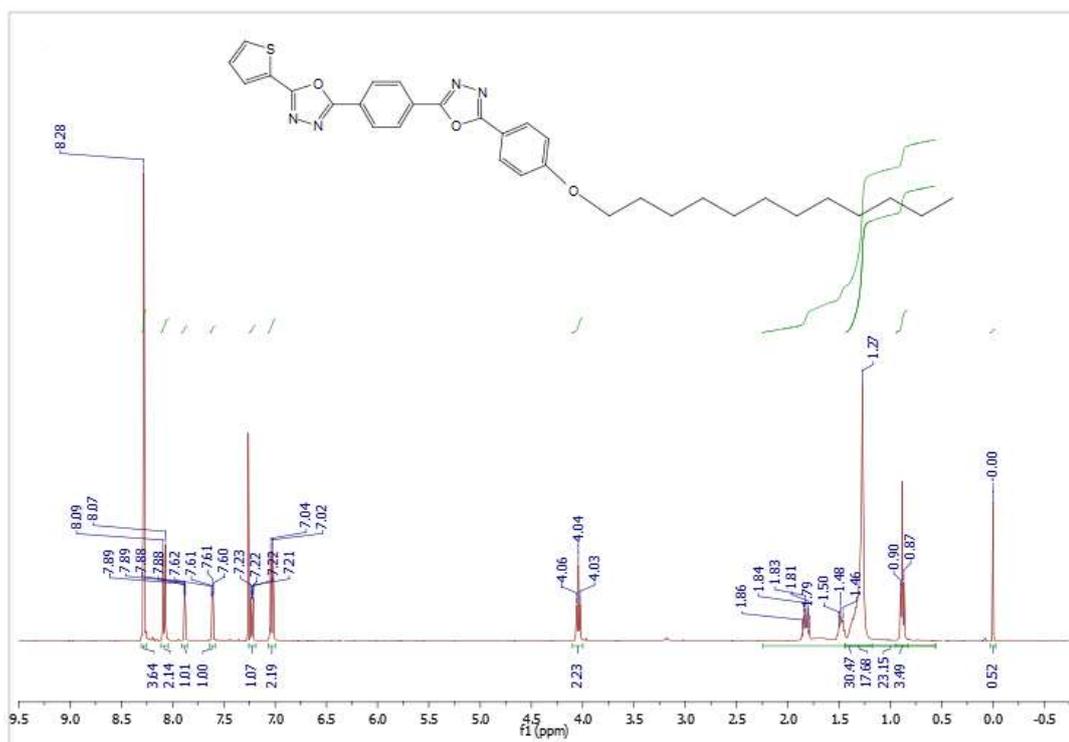


Figura A9. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300MHZ) do composto **DIOXABn-2-Tio** em  $\text{CDCl}_3$ .

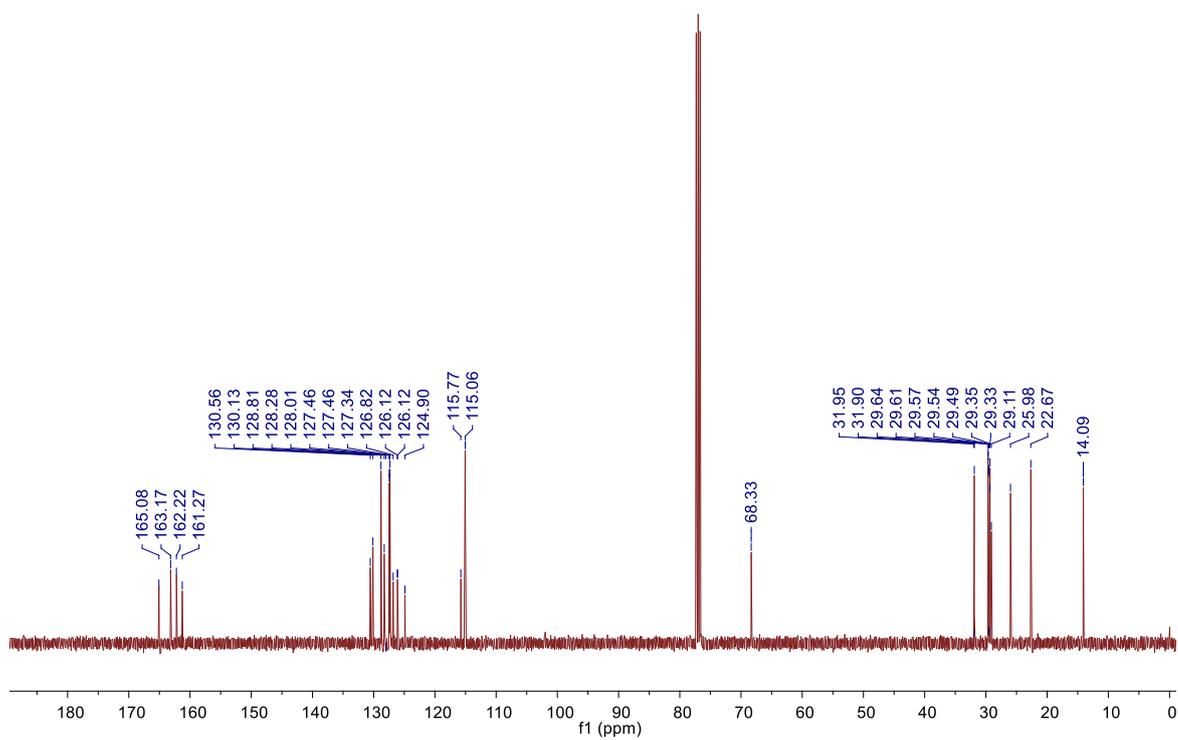


Figura A10. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300MHZ) do composto **DIOXABn-2-Tio** em  $\text{CDCl}_3$ .

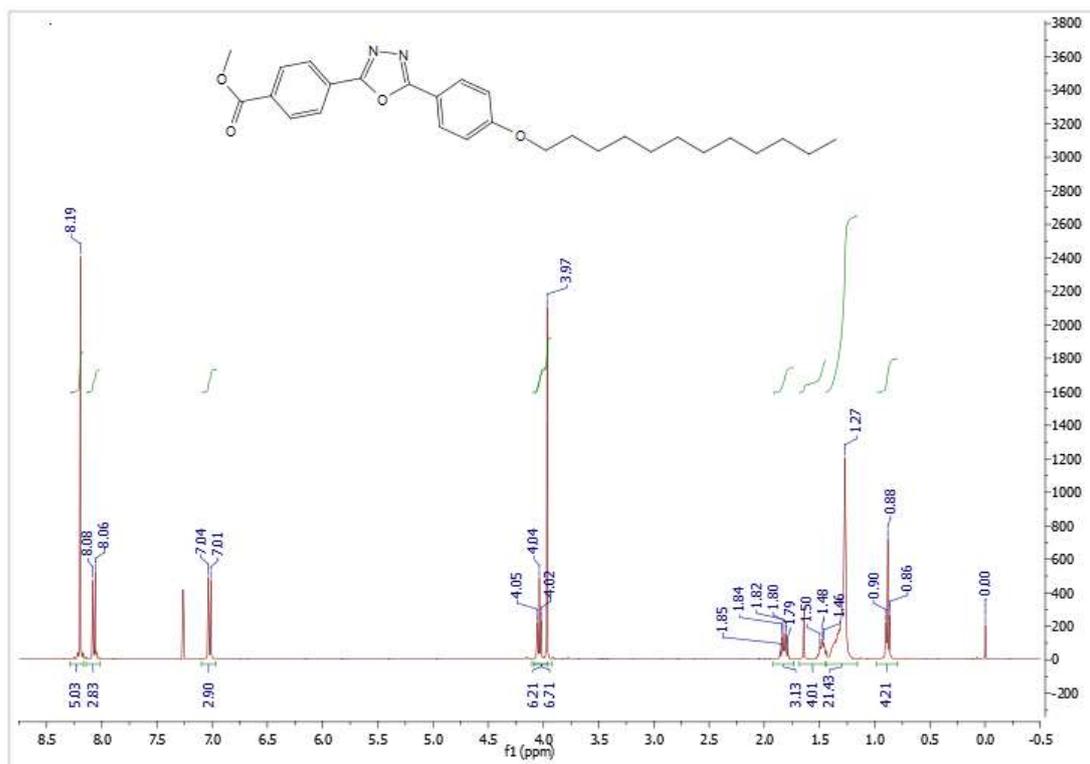


Figura A11. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300MHZ) do intermediário OXABn-EST em

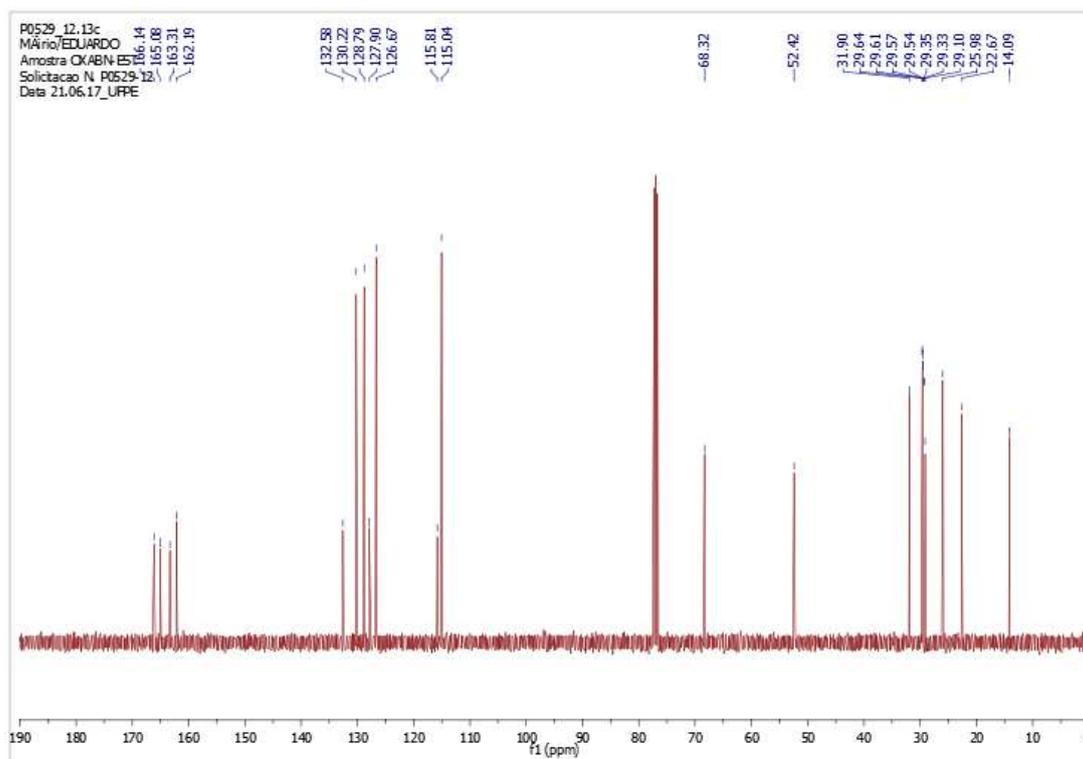


Figura A12. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300MHZ) do intermediário OXABn-EST em

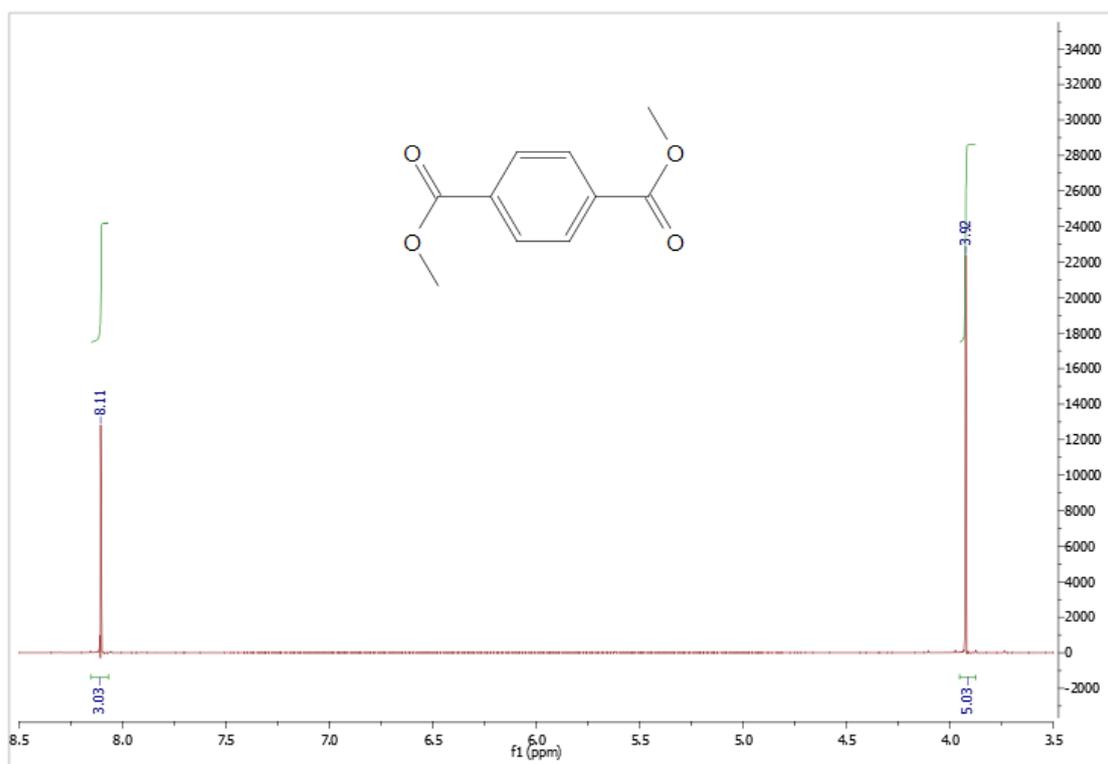


Figura A13. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300MHZ) do intermediário Di-ÉSTER em  $\text{CDCl}_3$ .

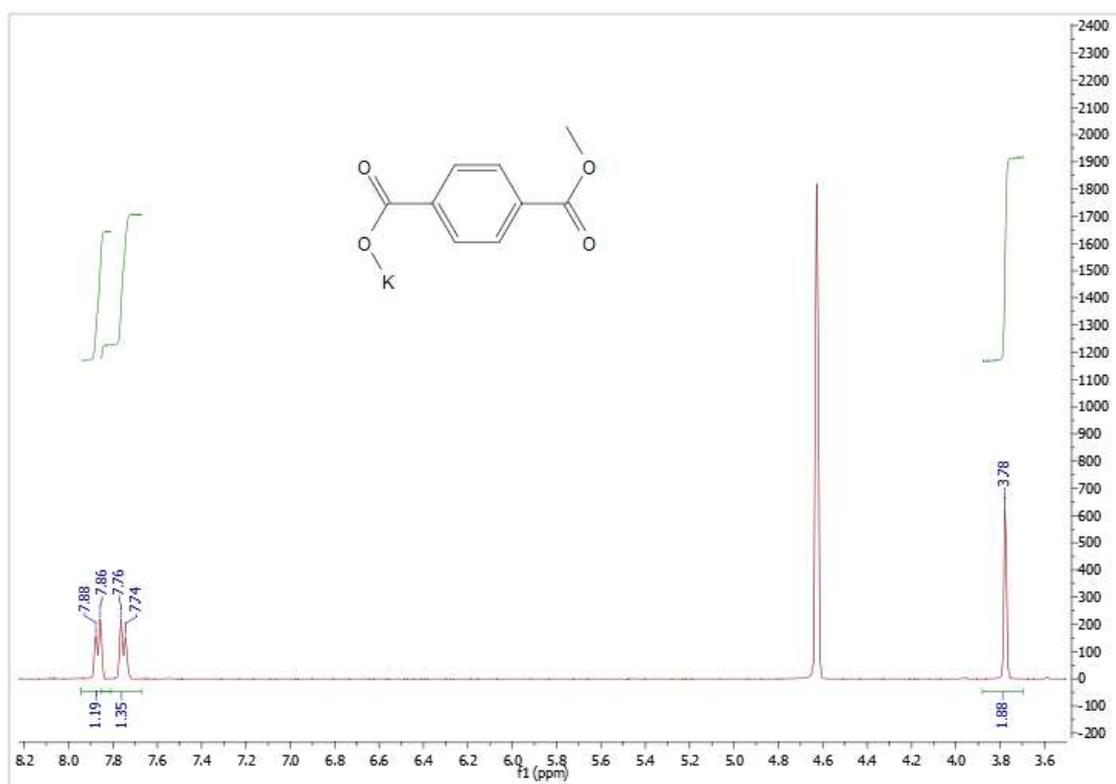


Figura A14. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300MHZ) do intermediário SAL-ÉSTER em  $\text{D}_2\text{O}$ .

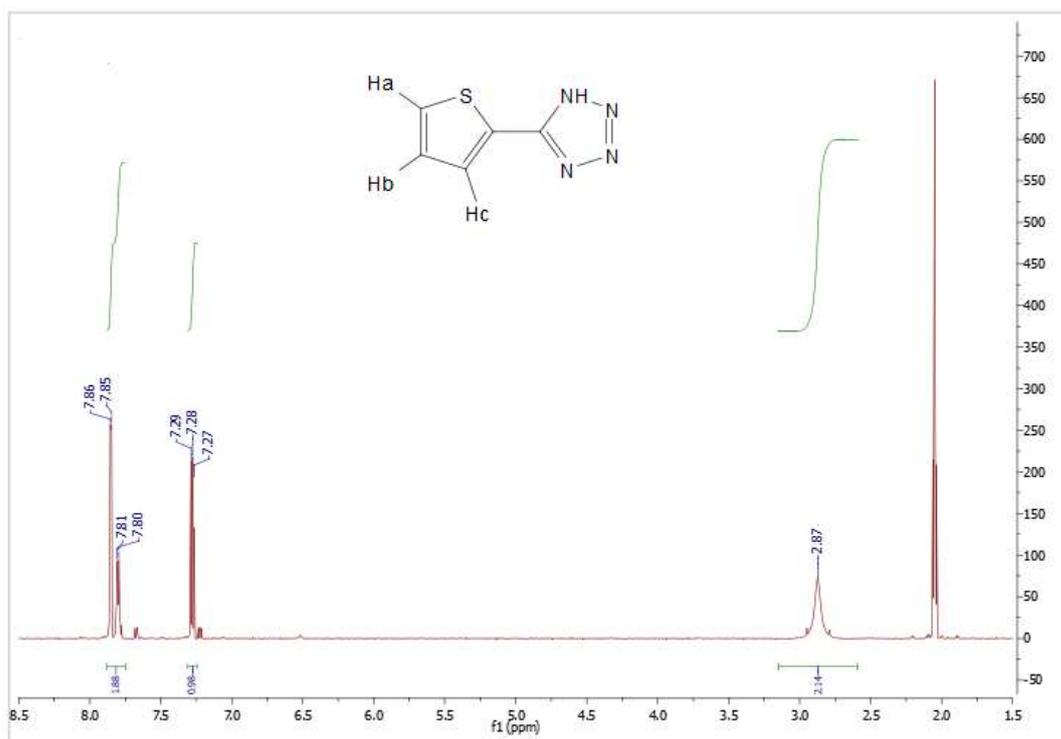


Figura A15. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300MHZ) do intermediário TET-2-Tio em  $\text{CDCl}_3$ .

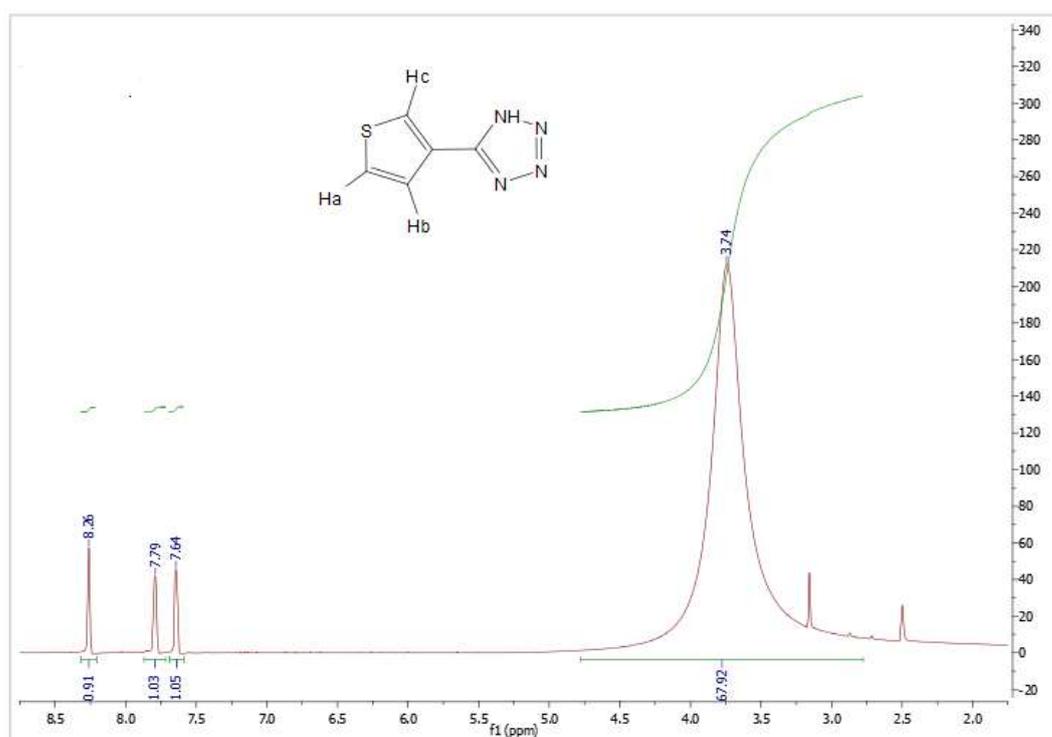


Figura A16. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300MHZ) do intermediário TET-3-Tio em  $\text{CDCl}_3$ .

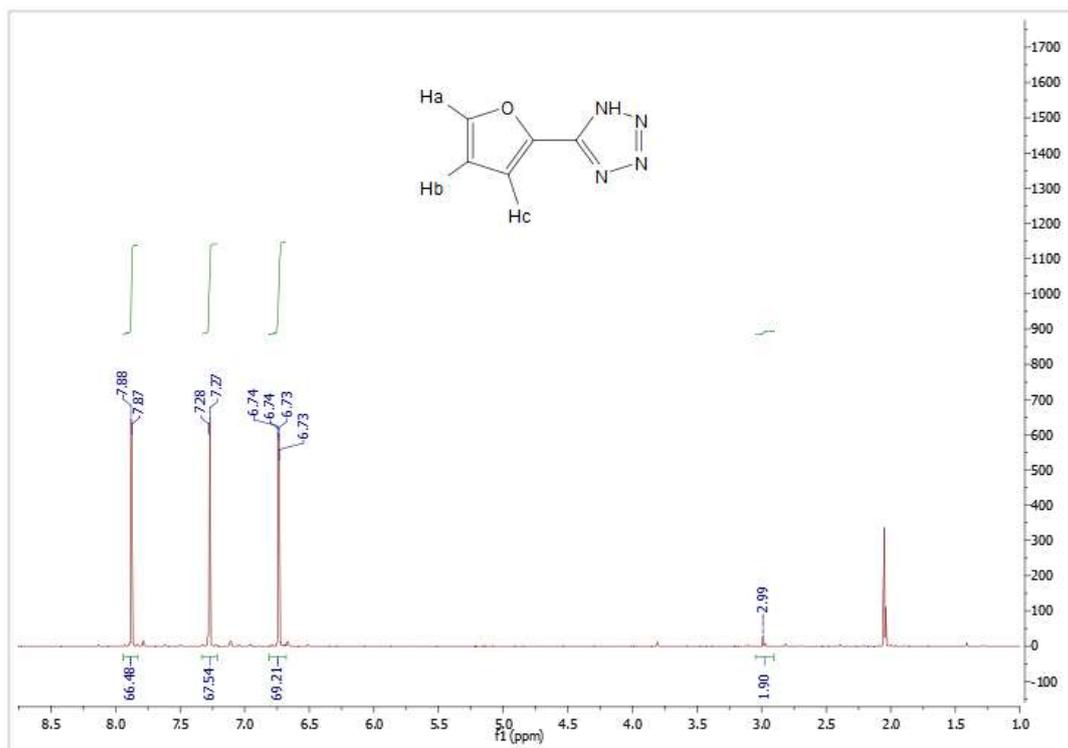


Figura A17. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300MHZ) do intermediário TET-FUR em CDCl<sub>3</sub>.

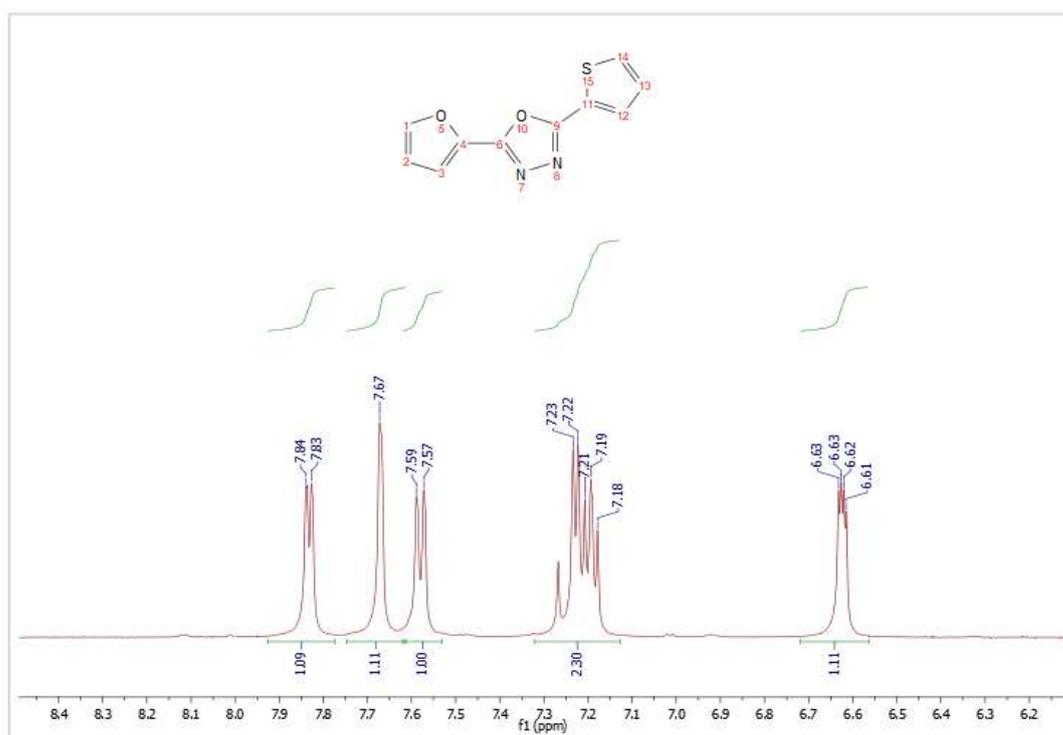
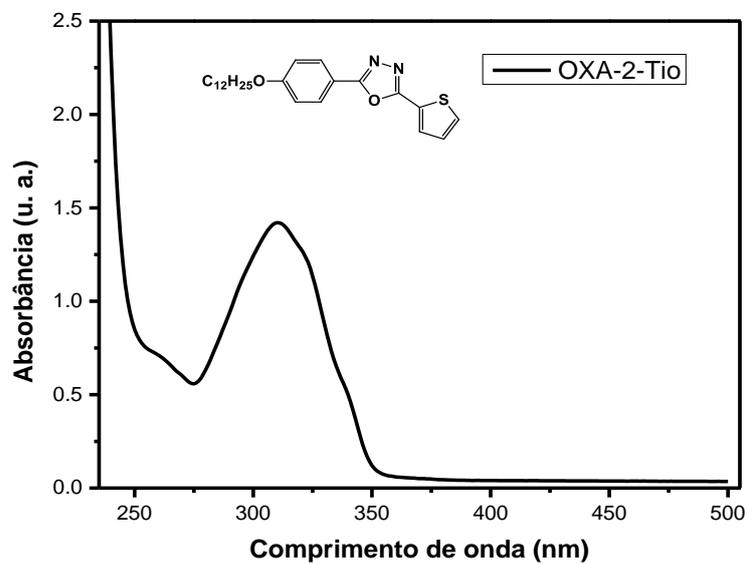
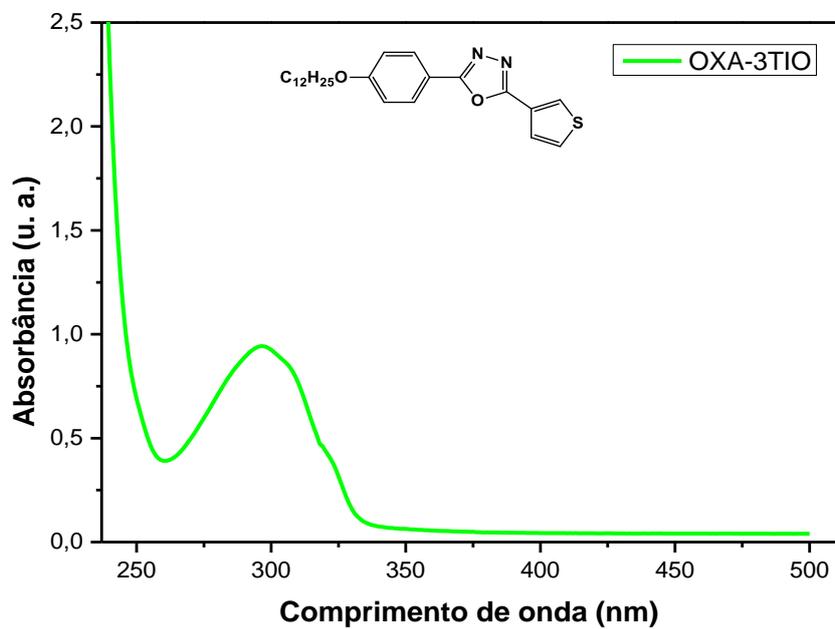


Figura A18. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300MHZ) do intermediário TET-FUR em CDCl<sub>3</sub>.

## APÊNDICE B - ESPECTROS DE UV-Vis

Figura B1. Espectro de absorção UV-Vis do OXA-2-Tio em CDCl<sub>3</sub>.Figura B2. Espectro de absorção UV-Vis do OXA-3-Tio em CDCl<sub>3</sub>.

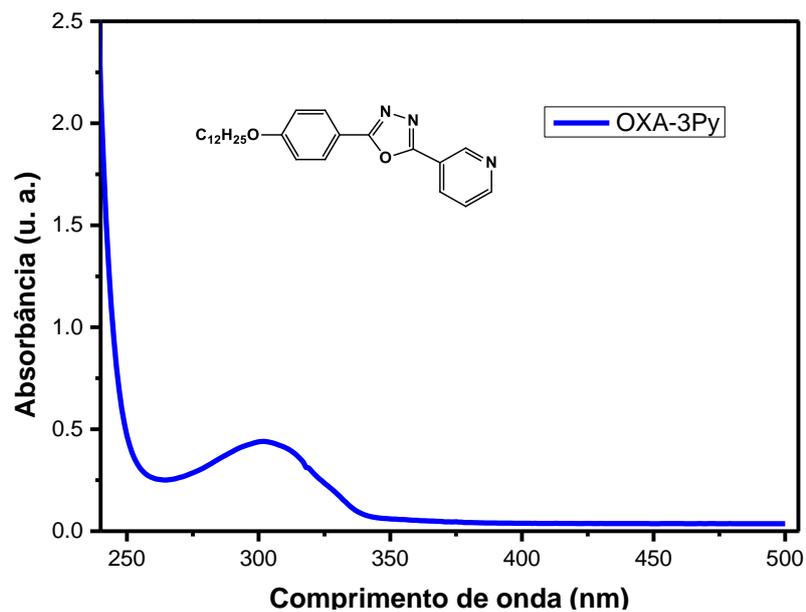


Figura B3. Espectro de absorção UV-Vis do OXA-3-Py em CDCl<sub>3</sub>.

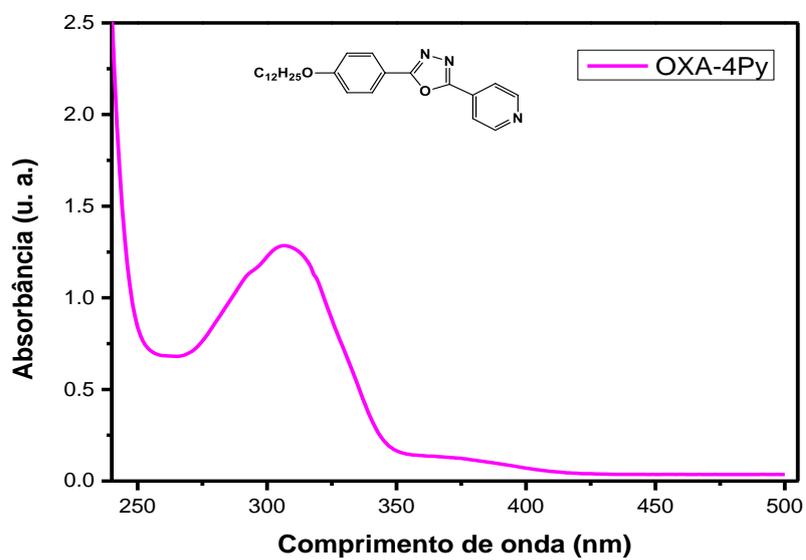


Figura B3. Espectro de absorção UV-Vis do OXA-4-Py em CDCl<sub>3</sub>.

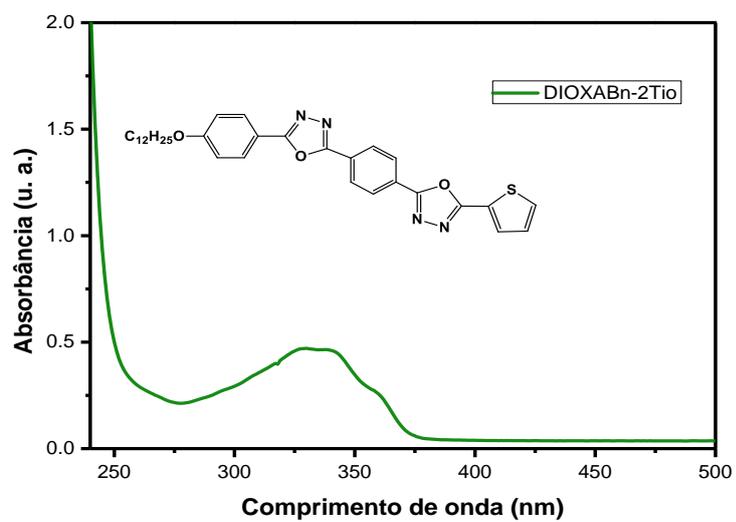


Figura B4. Espectro de absorção UV-Vis do **DIOXABn-2-Tio** em CDCl<sub>3</sub>.

## APÊNDICE C - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

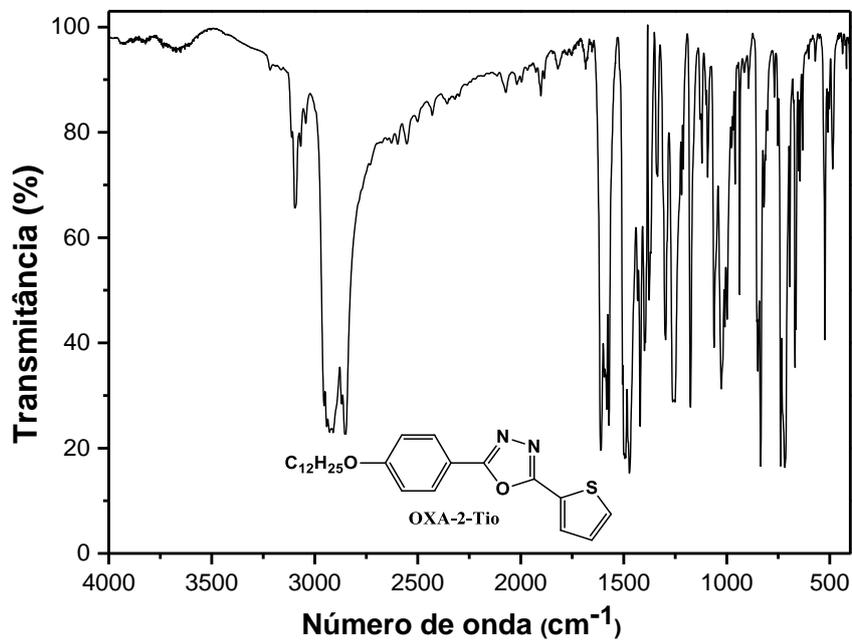


Figura C1. Espectro de infravermelho do OXA-2-Tio em KBr

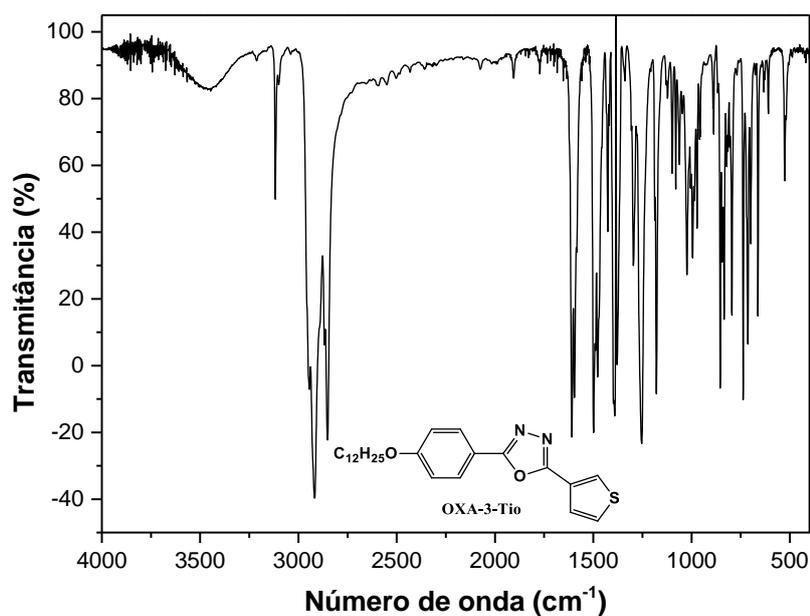
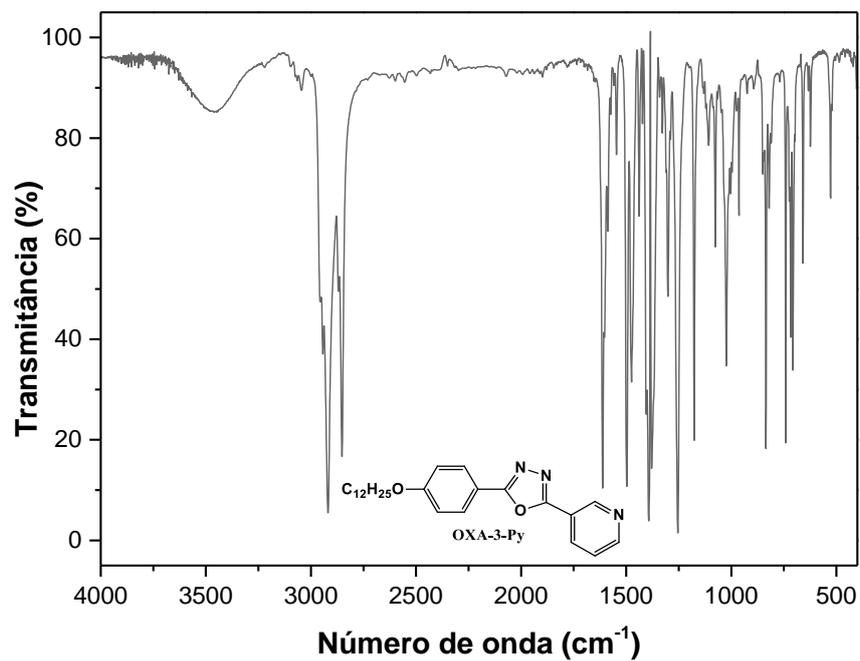
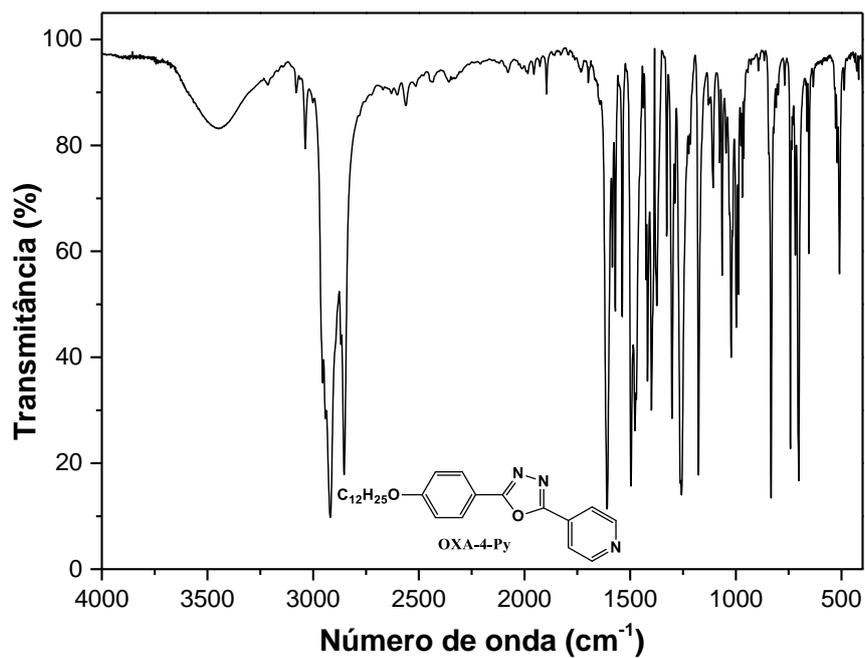


Figura C2. Espectro de infravermelho do OXA-3-Tio em KBr.

Figura C3. Espectro de infravermelho do **OXA-3-Py** em KBr.Figura C4. Espectro de infravermelho do **OXA-4-Py** em KBr.

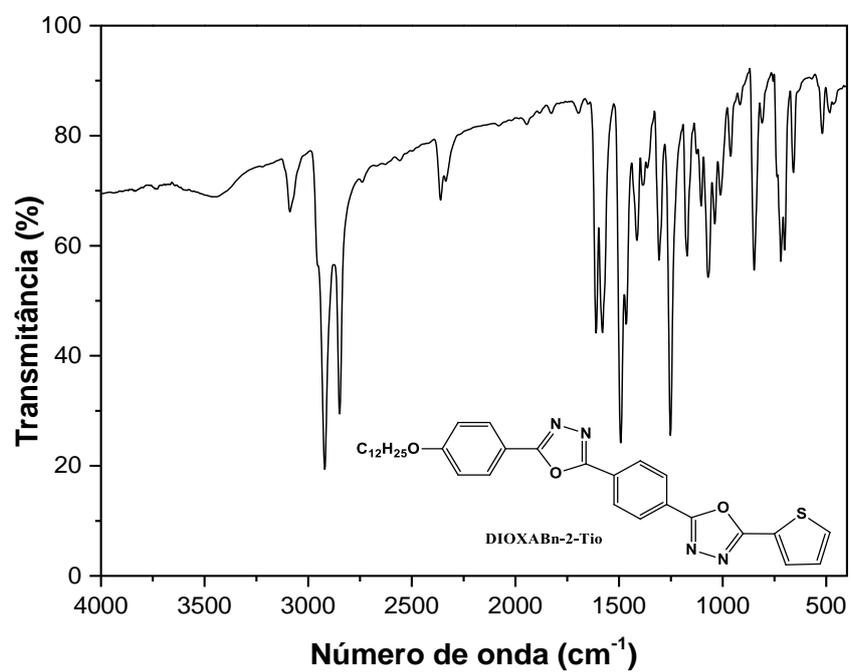


Figura C5. Espectro de infravermelho do DIOXABn-2-Tio em KBr.