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

Mário Sérgio Silva Oliveira

Síntese, caracterização e análise das propriedades ópticas não-lineares e térmicas de novos derivados não-simétricos do 1,3,4-oxadiazol.

Recife
2024

Mário Sérgio Silva Oliveira

Síntese, caracterização e análise das propriedades ópticas não-lineares e térmicas de novos derivados não-simétricos do 1,3,4-oxadiazol.

Tese 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 doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão

Recife
2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Oliveira, Mario Sergio Silva.
Síntese, caracterização e análise das propriedades ópticas não-lineares e térmicas de novos derivados não-simétricos do 1,3,4-oxadiazol / Mario Sergio Silva Oliveira. - Recife, 2024.
146 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.
Orientação: Eduardo Henrique Lago Falcão.
Inclui referências e apêndices.

1. Síntese, 1,3,4-oxadiazol; 2. Óptica não-linear; 3. Hiperpolarizabilidade. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago. II. Título.

MÁRIO SÉRGIO SILVA OLIVEIRA

“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES E TÉRMICAS DE NOVOS DERIVADOS NÃO-SIMÉTRICOS DO 1,3,4-OXADIAZOL ”

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Aprovada em: 15/08/2024

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

_____

Prof. Dr. Gabriel Aires Urquiza de Carvalho (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

_____

Prof. Dr. Jucleiton José Rufino de Freitas (Examinador Externo)

Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE

_____

Prof. Dr. Rodrigo Cristiano (Examinador Externo)

Universidade Federal da Paraíba - UFPB

_____

Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas (Examinador Externo)

Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE

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

AGRADECIMENTOS

À minha família que me apoiou e incentivou desde o começo dos estudos e sempre estiveram presentes em todas as etapas da minha vida.

Ao professor Eduardo Falcão pelo acolhimento no grupo de pesquisa, por toda paciência na orientação e pelos vários ensinamentos durante a realização deste trabalho. Aos professores Cid Bartolomeu, Ricardo Longo, Ivani Malvestiti por toda ajuda, contribuição e ensinamentos.

Aos professores do DQF pelas proveitosas discussões e transmissão de conhecimentos. Ao professor Walter Azevedo, pelo empréstimo de alguns reagentes e aparelhos para realizar as sínteses.

Aos professores Vinicius Manzoni e Renato Barbosa-Silva pela colaboração nos trabalhos.

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

Aos amigos do grupo de pesquisa, Simone, Maysa, Karol, Júlia, Aldebaran, Angela, Danylla, Luiza e Mirelly 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, pelo incentivo e pela ajuda neste trabalho.

À CAPES, ao CNPq e à FACEPE pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Moléculas orgânicas com propriedades ópticas não-lineares (ONL) e líquido-cristalinas são amplamente utilizadas no desenvolvimento de dispositivos, especialmente nos campos da fotônica e optoeletrônica. Elas têm aplicações em diversas áreas, como indústria, medicina e telecomunicações. Neste trabalho foi proposto a síntese e o estudo de 3 classes de compostos, nomeadas de Oxa, Dioxa e DioxaBn resultando em um total de 15 derivados não simétricos do grupo 1,3,4-oxadiazol. Desses, 10 foram sintetizados até o produto final e caracterizados. Os outros 5 foram formados os produtos intermediários. A rota de síntese seguiu o método de Huisgen, no qual um cloreto de ácido reage com um tetrazol em solventes apróticos. Os rendimentos para os compostos finais do grupo Oxa foram aproximadamente 50%, enquanto para os compostos finais do grupo DioxaBn, os rendimentos ficaram em torno de 45%. The general structure of the compounds is of the D-π-A type (alkyl chain/alkoxide group + phenylene group linked to the 1,3,4-oxadiazole heterocycle + a thiophenyl or pyridinyl ring). The 1,3,4-oxadiazole heterocycle is linked to its connectors at positions 2 and 5. Os compostos foram caracterizados por espectroscopias de ressonância magnética nuclear (RMN ^{1}H e ^{13}C), infravermelho e espectrometria de massas. Suas propriedades térmicas foram investigas por ponto de fusão, DSC e TGA. Paralelamente, foi realizado o estudo computacional das propriedades eletrônicas e hiperpolarizabilidades (β(0)) das moléculas em fase gasosa e solvatadas. O método utilizado foi a teoria do funcional da densidade (DFT), com os funcionais B3LYP e ωB97XD e função de base 6-31++G(d, p). Os estudos de luminescência foram realizados através da análise de fluorescência e os espectros de absorção no UV-Vis mostraram que os compostos absorvem e emitem radiação na região do ultravioleta/visível. A análise de solvatocromismo indicou que alguns compostos absorvem na região visível (~475 nm). As hiperpolarizabilidades dinâmicas ($\beta_{exp}^{\lambda=1064}$) de duas das moléculas foram obtidas pela técnica de espalhamento hiper Rayleigh (EHR). A fonte de excitação foi um laser Nd:YAG operando a 1064 nm, 6 ns e 10 Hz, e uma aproximação de dois níveis foi aplicada para estimar a primeira hiperpolarizabilidade estática, $\beta_{exp}^{\lambda=0}$, das amostras. Os valores obtidos para $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$ foram 173×10^{-30} e.s.u. (Oxa-4-Py) e 226×10^{-30} e.s.u. (DioxaBn-2-Tio). Os valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade estática, $\beta_{exp}^{\lambda=0}$ foram 106×10^{-30} e.s.u. (Oxa-4-Py) e 126×10^{-30} e.s.u. (DioxaBn-2-Tio). O estudo computacional indicou que as estruturas com grupos terminais piridinil apresentam maiores valores de β(0) em relação aos compostos com grupos tiofenil e as moléculas solvatadas possuem as maiores hiperpolarizabilidades. Os altos valores das hiperpolarizabilidades e a estabilidade térmica dos compostos sugerem potenciais aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Palavras-chave: Síntese, 1,3,4-oxadiazol, Óptica não-linear, Hiperpolarizabilidade, Teoria do Funcional da Densidade

ABSTRACT

Organic molecules with non-linear (ONL) and liquid-crystalline optical properties are widely used in the development of devices, especially in the fields of photonics and optoelectronics. They have applications in various areas, such as industry, medicine and telecommunications. This work proposed the synthesis and study of 3 classes of compounds, named Oxa, Dioxa and DioxaBn, resulting in a total of 15 non-symmetrical derivatives of the 1,3,4-oxadiazole group. Of these, 10 were synthesized to the final product and characterized. The other 5 were intermediate products. The synthesis route followed the Huisgen method, in which an acid chloride reacts with a tetrazole in aphotic solvents. The yields for the final compounds of the Oxa group were approximately 50%, while for the final compounds of the DioxaBn group, the yields were around 45%. The general structure of the compounds is of the D-π-A type (alkyl chain/alkoxide group + phenylene group heterocycle 1,3,4-oxadiazole + thiophenyl or pyridinyl). The 1,3,4-oxadiazole heterocycle is linked to its connectors at positions 2 and 5. The compounds were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H and ^{13}C NMR), infrared and mass spectrometry. Their thermal properties were investigated by melting point, DSC and TGA. At the same time, a computational study was carried out of the electronic properties and hyperpolarizabilities (β(0)) of the molecules in the gas and solvated phases. The method used was density functional theory (DFT), with the B3LYP and ωB97XD functionals and the 6-31++G(d, p) basis set. Luminescence studies were carried out using fluorescence analysis and UV-Vis absorption spectra showed that the compounds absorb and emit radiation in the ultraviolet/visible region. Solvatochromism analysis indicated that some compounds absorb in the visible region (~475 nm). The dynamic hyperpolarizabilities (β_exp^(λ=1064)) of two of the molecules were obtained using the hyper Rayleigh scattering (EHR) technique. The excitation source was an Nd:YAG laser operating at 1064 nm, 6 ns and 10 Hz, and a two-level approximation was applied to estimate the first static hyperpolarizability, $\beta_{exp}^{\lambda=0}$, of the samples. The values obtained for $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$ were 173×10^{-30} e.s.u. (Oxa-4-Py) and 226×10^{-30} e.s.u. (DioxaBn-2-Tio). The values calculated for the first static hyperpolarizability, $\beta_{exp}^{\lambda=0}$ were 106×10^{-30} e.s.u. (Oxa-4-Py) and 126×10^{-30} e.s.u. (DioxaBn-2-Tio). The computational study showed that the structures with pyridinyl end groups have higher β(0) values than the compounds with thiophenyl groups and the solvated molecules have the highest hyperpolarizabilities. The high hyperpolarizability values and the thermal stability of the compounds suggest potential applications in optoelectronic devices.

Keywords: Synthesis, 1,3,4-oxadiazole, Nonlinear optics, Hyperpolarizability, Density Functional Theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração molecular dos estados sólido (a), líquido (b) e gasoso (c). 16
Figura 2: Representações das formas e estruturas de cristais líquidos a) calamíticos e b) Discóticos. 17
Figura 3: Organização molecular dos cristais líquidos calamíticos (a e b) e discóticos (c e d). 17
Figura 4: Estruturas moleculares dos isômeros do grupo oxadiazol. 21
Figura 5: Estruturas que contém o grupo 1,3,4-oxadiazol utilizadas em suas várias áreas de aplicação. 24
Figura 6: (a) Campo elétrico da luz (linha vermelha) e da polarização induzida (linha azul) em função do tempo e (b) Polarização induzida em função do campo elétrico aplicado. 26
Figura 7: Diagrama da energia potencial elétrica em função da coordenada dos elétrons. 27
Figura 8: Representação da intensidade do momento de dipolo induzido por um campo elétrico (a) na direção em que os átomos estão arrumados e (b) perpendicular à direção em que os átomos estão organizados. 28
Figura 9: Polarização em três dimensões de uma partícula sujeita a um campo elétrico e sua representação matricial. 29
Figura 10: Feixe de luz não polarizada incidindo em um material birrefringente. 30
Figura 11: Diagrama da energia potencial em função do deslocamento eletrônico para materiais lineares (linha sólida) e para materiais com propriedades óptica não-lineares (linha traceajada). 32
Figura 12: (a) Diagrama da polarização linear e não-linear em função do campo elétrico aplicado e (b) Diagrama do campo elétrico da luz (linha sólida) e da polarização induzida (linha tracejada) em função do tempo para um material com propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem 32
Figura 13: Processo de geração de segundo harmônico com seu diagrama de energia (13a) e as componentes da onda de polarização assimétrica da geração do segundo harmônico óptico (13b). 35
Figura 14: Relação de dependência das variáveis básicas DFT. 38

Figura 15: Esquema experimental para a realização de medidas de espalhamento Hyper Rayleigh. (Adptada de Barbosa –silva *et al*., 2019). 53
Figura 16: Fluxograma do procedimento computacional utilizado para obter os resultados das propriedades calculadas. 54
Figura 17: Planejamento estrutural dos cromóforos polares. 58
Figura 18: Espectros de RMN ^{1}H relativos à parte aromática dos compostos Oxa-4-Py, Oxa-3-Py, Oxa-3-Tio e Oxa-2-Tio (300MHz) em $CDCl_3$..... 64
Figura 19: Espectros de IV dos compostos Oxa-2-Tio (a) e Oxa-3-Tio (b), Oxa-3-Py (c) e Oxa-4-Py (d) realizados em pastilha de KBr. 65
Figura 20: Espectros Raman dos compostos Oxa-2-Tio (a) e Oxa-3-Tio (b), Oxa-3-Py (c) e Oxa-4-Py (d). 66
Figura 21: Espectros de RMN ^{1}H da parte aromática dos compostos do grupo DioxaBn. 71
Figura 22: Espectros de infravermelho dos compostos DioxaBn-2-Tio (a), DioxaBn-3-Tio (b), DioxaBn-2-Py (c) e DioxaBn-3-Py (d). 73
Figura 23: Espectros Raman dos compostos DioxaBn-2-Py (a) e DioxaBn-3-Tio (b), DioxaBn-3-Py (c) e DioxaBn-4-Py (d). 74
Figura 24: Curvas de DSC obtidos para os compostos DioxaBn-2-Py e DioxaBn-3-Py durante o segundo ciclo de aquecimento (Azul) e resfriamento (vermelho), usando uma taxa de 10°C min^{-1}. 74
Figura 25: Espectro de absorção UV-Vis dos compostos do grupo Oxa em solução de clorofórmio (10^{-5} mol L^{-1}). 76
Figura 26: Espectros de excitação e emissão dos compostos do grupo Oxa obtidos em clorofórmio. 77
Figura 27: Espectro de absorção UV-Vis (a) e emissão (b) do Oxa-4-Py (10^{-5} mol . L^{-1}) em clorofórmio, Tolueno, THF e diclorometano. 77
Figura 28: Espectro de absorção UV-Vis dos compostos do grupo DioxaBn obtidos em solução de clorofórmio (10^{-5} mol L^{-1}). 78
Figura 29: Espectro de excitação (a) e emissão (b) dos compostos do grupo DioxaBn em solução de clorofórmio 10^{-5} mol.L^{-1}. 79
Figura 30: Estrutura molecular da p-nitroanilina. 80
Figura 31: Diagramas do sinal EHR em função da intensidade do laser para os compostos Oxa-4-Py (a) e DioxaBn-2-Tio (b). 81
Figura 32: Perfis temporais de disparo único do pulso laser e dos sinais EHR. 81

Figura 33: Estruturas moleculares dos compostos 9(a), 9(b) e 9(c) que foram usados para comparação com as moléculas Oxa-4-Py e DioxaBn-2-Tio. 83
Figura 34: Coeficiente de extinção molar para o Oxa-4-Py (linha azul) e DioxaBn-2-Tio (linha preta)..... 86
Figura 35: Estrutura geral dos compostos do grupo Oxa com seus respectivos heterociclos..... 89
Figura 36: Relação entre os parâmetros calculados com os funcionais B3LYP e ωB97XD para as moléculas do grupo Oxa, isoladas e solvatadas. 91
Figura 37: Orbitais moleculares HOMO-LUMO do composto do grupo Oxa..... 92
Figura 38: Estrutura geral dos compostos do grupo DioxaBn, com seus respectivos heterociclos. 93
Figura 39: Relação entre os parâmetros calculados com os funcionais B3LYP e ωB97XD para as moléculas do grupo DioxaBn, isoladas e solvatadas*..... 95
Figura 40: Orbitais moleculares HOMO-LUMO dos compostos do grupo DioxaBn.... 97
Figura 41: Estrutura geral dos compostos do grupo Dioxa, com seus respectivos heterociclos. 97
Figura 42: Relação entre os parâmetros calculados com os funcionais B3LYP e ωB97XD para as moléculas do grupo Dioxa, isoladas e solvatadas. 99
Figura 43: Orbitais moleculares HOMO-LUMO dos compostos do grupo Dioxa. 100
Figura 44: Estruturas do tiofeno (a) e da piridina (b) com os seus orbitais moleculares “p” e “sp^2”. 101
Figura 45: Estruturas de ressonância da piridina nas posições 2 e 4. 102

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Formaçao do 1,3,4-oxadiazol a partir da ciclodehidratação de *N*,*N'*-diacil-hidrazinas ou seus equivalentes (a), da ciclização oxidativa de *N*-acil-hidrazonas (b) e da clivagem oxidativa de ligações C(sp^2)-H ou C(sp)-H, seguida de ciclização e desacilação (c). 22
Esquema 2: Formação do heterocíclo 1,3,4-oxadiazol, utilizando cloreto de ácido e um ariltetrazol. 23
Esquema 3: Rota de síntese dos compostos do grupo Dioxa. 52
Esquema 4: Síntese do 4-(dodeciloxi)benzaldeído (Ald-1). 58
Esquema 5: Síntese do 4-(dodeciloxi)benzonitrila (Nit-1). 59
Esquema 6: Síntese do 5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1H-tetrazol (Tet-1). 59
Esquema 7: Procedimento geral para a preparação de um cloreto de ácido. 60
Esquema 8: Procedimento geral para a síntese dos compostos do grupo Oxa. 61
Esquema 9: Síntese do Tereftalato de dimetilo (Di-Éster). 67
Esquema 10: Síntese do Éster carboxilato de potássio (Sal-Éster). 67
Esquema 11: Síntese do 4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-ilo)benzoato de metilo (OxaBn-Éster). 67
Esquema 12: Síntese Ácido 4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-ilo)benzoico (OxaBn-Ac). 68
Esquema 13: Procedimento geral para a preparação do grupo DioxaBn. 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e Solventes utilizados na síntese dos derivados do 1,3,4-oxadiazol. 41
Tabela 2: Estruturas dos compostos derivados do 1,3,4-oxadiazol propostos neste trabaho. 42
Tabela 3: Estruturas dos compostos intermediários com seus respectivos rendimentos e pontos de fusão. 53
Tabela 4: Rendimentos e as aparências dos compostos intermediários do grupo Oxa. . 60
Tabela 5: Rendimentos, pontos de fusão e aparência dos compostos do grupo Oxa. 62
Tabela 6: Rendimentos e as aparências dos compostos intermediários do grupo DioxaBn. 68
Tabela 7: Rendimentos e aparência dos compostos do grupo DioxaBn..... 70
Tabela 8: Comparação dos valores de $\boldsymbol{\beta exp\lambda = 1064}$ e $\boldsymbol{\beta exp\lambda = 0}$ obtidos para o Oxa-4-Py e DioxaBn-2-Tio e os compostos 9(a), 9(b) e 9(c) sintetizados em outros trabalhos. Os valores das hiperpolarizabilidades estão em unidades de 10^{-30} esu..... 84
Tabela 9: Valores de β_0 e β_{EHR} calculados para o Oxa-4-Py e o DiOxaBn-2-Tio isolados no estado gasoso e solvatados em clorofórmio (em unidades de 10^{-30} esu) usando o método DFT com funcionais de densidade ωB97XD e B3LYP. Os valores experimentais de $\boldsymbol{\beta exp\lambda = 0}$ e $\boldsymbol{\beta exp\lambda = 1064}$ são dados em unidades de 10^{-30} esu. 85
Tabela 10: Valores calculados para o primeiro comprimento de onda de absorção (nm) de Oxa-4-Py e DioxaBn-2-Tio em clorofórmio, calculados usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com os funcionais B3LYP e ωB97XD. Os valores experimentais também são mostrados. As forças do oscilador são mostradas em parênteses..... 87
Tabela 11: Valores do *gap* HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0), hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com o funcional B3LYP para os compostos do grupo Oxa no estado gasoso (isolados). Os valores entre parênteses são para as moléculas solvatadas. 90
Tabela 12: Valores do *gap* HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0), hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com o funcional ωB97XD para os

compostos do grupo Oxa no estado gasoso (isolados). Os valores entre parênteses são para as moléculas solvatadas. 90
Tabela 13: Valores do *gap* HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0), hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com o funcional B3LYP para os compostos do grupo DioxaBn no estado gasoso (isolados). Os valores entre parênteses são para as moléculas solvatadas. 94
Tabela 14: Valores do gap HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0), hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com o funcional ωB97XD para os compostos do grupo DioxaBn no estado gasoso (isolados). Os valores entre parênteses são para as moléculas solvatadas..... 94
Tabela 15: Valores do gap HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0), hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com o funcional B3LYP para os compostos do grupo Dioxa no estado gasoso (isolados). Os valores entre parênteses são para as moléculas solvatadas. 98
Tabela 16: Valores do gap HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α0), hiperpolarizabilidades (β0) calculadas com o funcional ωB97XD para os compostos do grupo Dioxa no estado gasoso (isolados). Os valores entre parênteses são para as moléculas solvatadas. 98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr
CL	Cristal líquido
CLTs	Cristal líquido termotrópico
CLLs	Cristal líquido liotrópico
Col	Colunar
d	Dubleto
dd	Duplo dubleto
DFT	Teoria do funcional da densidade
DMF	Dimetilformamida
EFISH	Electric field induced second harmonic generation
e.s.u.	Unidades eletrostáticas
GGA	Generalized gradient approximations
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
EHR	Espalhamento hiper Rayleigh
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LDA	Local density approximation
KDP	Dihidrogeno fostato de potássio
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
N	Nemático
ONL	Óptica não-linear
OPO	Oscilador paramétrico óptico
PC	Polímeros de Coordenação
p-NA	para-Nitroanilina
ppm	Partes por milhão
Py	Piridina
Sm	Esmético
RMN	Ressonância magnética nuclear
s	Singleto

t	Tripleto
THF	Tetrahidrofurano
Tio	Tiofeno
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
α	Polarizabilidade
β	Primeira hiperpolarizabilidade
γ	Segunda hiperpolarizabilidade
μ	Momento de dipolo
δ	Deslocamento químico
χ	Susceptibilidade elétrica

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS 6

RESUMO 7

ABSTRACT 8

LISTA DE FIGURAS 9

LISTA DE ESQUEMAS 12

LISTA DE TABELAS 13

SUMÁRIO 17

1 INTRODUÇÃO 14

1.1 Moléculas com Propriedades Ópticas Não-Lineares 14

1.2 Moléculas com Propriedades Líquido-cristalinas 15

1.3 Simulação Computacional 18

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 21

2.1 O grupo 1,3,4-oxadiazol 21

2. 2 Propriedades Ópticas 25

2.2.1 Óptica Linear 25

2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT) 36

3 OBJETIVOS 40

3.1 Objetivos Gerais 40

3.2 Objetivos Específicos 40

4. MATERIAIS E MÉTODOS 41

4.1 Materiais 41

4.2 Equipamentos 41

4.3 Procedimentos Gerais de Síntese 42

4.3.1 Grupo Oxa 43

4.3.2 Grupo DioxaBn 46

4.3.3 Grupo Dioxa 51

4.4 Espalhamento Hyper Rayleigh 53

4.5 Procedimento Computacional 54

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 57

5.1 Estrutura dos Derivados Assimétricos do 1,3,4-oxadiazol 57

5.2 Síntese e Caracterização dos Compostos Assimétricos 58

5.2.1 Síntese dos intermediários do grupo 1,3,4-oxadiazol (Grupo Oxa) 58

5.2.2 Síntese dos Compostos Finais do 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(aril)-1,3,4-oxadiazol (Grupo Oxa) 60

5.3 Propriedades Térmicas 74

5.4 Espectroscopia de Absorção UV-Vis e Luminescência 75

5.4.1 Grupo Oxa 75

5.4.2 Grupo DioxaBn 78

5.5 Espalhamento Hyper Rayleigh e UV-Vis para os compostos Oxa-4-Py e DioxaBn-2-Tio. 79

5.5.1 Espalhamento Hiper Rayleigh (EHR) 79

5.5.1 UV-Vis e o *gap* HOMO-LUMO 86

5.6 Efeitos da Polarização da Molécula, Estrutura Eletrônica e Orbitais Moleculares de Fronteira (HOMO-LUMO) 87

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 104

6.1 Conclusões 104

6.2 Perspectivas 104

REFERÊNCIAS 106

APÊNDICE A – ESPECTROS DE RMN ^{1}H E ^{13}C 116

APÊNDICE B - ESPECTROS DE UV-vis 120

APÊNDICE C – ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO 121

APÊNDICE D – ESPECTROS RAMAN 128

APÊNDICE E – TERMOGRAMAS (TGA) 132

APÊNDICE F – ESPECTROS DE MASSA DE ALTA RESOLUÇÃO (HRMS) 134

APÊNDICE G – COMPONENTES RESULTANTES DO TENSOR HIPERPOLARIZANILIDADE (β_0) 136

1 INTRODUÇÃO

1.1 Moléculas com Propriedades Ópticas Não-Lineares

Moléculas orgânicas que apresentam propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem como a geração do segundo harmônico, são utilizadas no desenvolvimento de diversos dispositivos, especialmente na área da fotônica, óptica e optoeletrônica (Asif *et al*., 2022; Philippe *et al*., 2023). Lasers, chaveadores ópticos, sensores, amplificadores e moduladores estão entre os dispositivos mais utilizados. Eles podem ser aplicados em diversas áreas como na indústria (Ye e Qiu, 2021), medicina (Tian *et al*., 2023), telecomunicações (Ntieche *et al*., 2022), entre outras.

Os efeitos ópticos não-lineares passaram a ser observados após a demonstração do primeiro LASER (do inglês *Light Amplicafication by Stimulated Emission of Radiation*) por Theodore Maiman em 1960, pois possibilitou a formação de feixes de luz de alta intensidade. A partir daí a óptica não-linear passou a ser investigada por Peter Franken e colaboradores. Eles iniciaram seus trabalhos com a observação de um segundo feixe de luz gerado em um cristal de quartzo. Ao incidir um feixe de laser de rubi observou-se que a luz refletida era continha duas componentes com frequências diferentes e que o segundo feixe apresentava o dobro da frequência do feixe incidente, mas com baixa intensidade. Este efeito foi chamado de geração do segundo harmônico (Franken *et al*., 1961; Kanis *et al*., 1994).

Os fenômenos de geração do 2º e 3º harmônicos ópticos são comumente investigados em óptica não-linear. Eles originam propriedades conhecidas como hiperpolarizabilidades de primeira ordem (β) e segunda ordem (γ), respectivamente. A hiperpolarizabilidade é a resposta não-linear dada por um material ou substância quando submetido à ação de um campo elétrico. O espalhamento hyper Rayleigh (EHR) é um fenômeno de espalhamento não-linear, no qual, a luz espalhada por um material ou substância com propriedades ONL possui o dobro da frequência da luz incidente. Assim, a técnica de espalhamento hyper Rayleigh é usada para medir a primeira hiperpolarizabilidade (β_{EHR}). A medida leva em consideração a intensidade do sinal do segundo harmônico gerado pelas amostras. Esta técnica foi proposta por Clays e Persoons (1991).

Os compostos mais utilizados em óptica não-linear são os sólidos inorgânicos, entretanto, as moléculas orgânicas vêm se destacando devido as suas altas

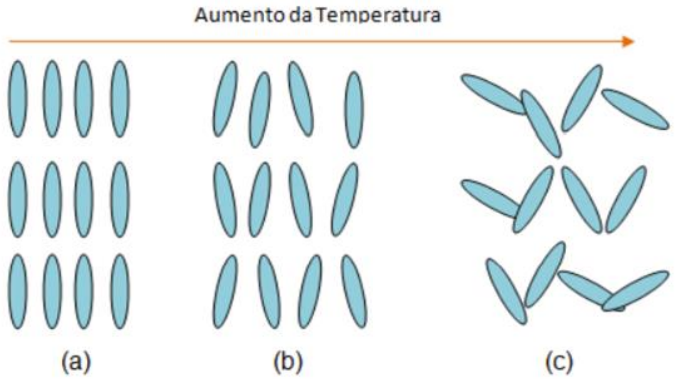
hiperpolarizabilidades, facilidade de processamento e diversidade estrutural. Pois nestes compostos é possível substituir ou adicionar um ou mais grupos na molécula (Semin *et al*., 2021)

Moléculas orgânicas, especialmente aquelas com estrutura π-conjugada, grupos aceitadores e doadores se mostraram com alto potencial para aplicação em dispositivos fotônicos (Mehkoom *et al*., 2023; Khalid *et al*., 2023.; Prasad e Williams, 1991). Nestes compostos, os elétrons π podem se mover pela estrutura da molécula. Assim, os elétrons deslocalizados ficam suscetíveis à ação de um campo elétrico. Isto permite que a distribuição eletrônica da molécula sofra uma deformação e seja induzinda a elevadas polarizações. Além disso, a adição de grupos doadores e receptores de elétrons à estrutura conjugada é outro fator que pode aumentar a resposta não-linear. A presença desses grupos provoca uma assimetria na distribuição de carga da molécula e favorece o aumento dos efeitos não-lineares de ordem par, que por razões de simetria são acentuados em moléculas não-centrossimétricas (Singh, *et al*., 2022). Dentre as moléculas orgânicas mais utilizadas em óptica não-linear estão os azocompostos (Hassan *et al*., 2023), chalconas (Saha, 2022) fenilacetilenos (Zhang *et al*.,2022; Song *et al*., 2019) porfirinas (Biswal *et al*., 2019; Sabbaghan *et al*., 2022) e oxazóis (Szukalski *et al*., 2022; Abegão *et al*., 2018).

1.2 Moléculas com Propriedades Líquido-cristalinas

Os cristais líquidos (CL) são definidos como materiais que estão em um estado de agregação intermediário entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico. Assim, o grau de ordem molecular é intermediário entre a ordem tridimensional, posicional e orientacional encontrada em cristais sólidos e a ausência de ordem de longo alcance encontrada em líquidos isotrópicos, gases e sólidos amorfos. Desta forma, eles combinam as propriedades dos estados sólido e líquido. Por este motivo estes compostos são chamados de mesógenos, pois dão origem a mesofases. (Liu *et al*., 2023; An *et al*., 2016). A figura 1 apresenta uma ilustração do arranjo molecular de uma substância nos estados físicos sólido, líquido e gasoso.

Figura 1: Ilustração molecular dos estados sólido (a), líquido (b) e gasoso (c).



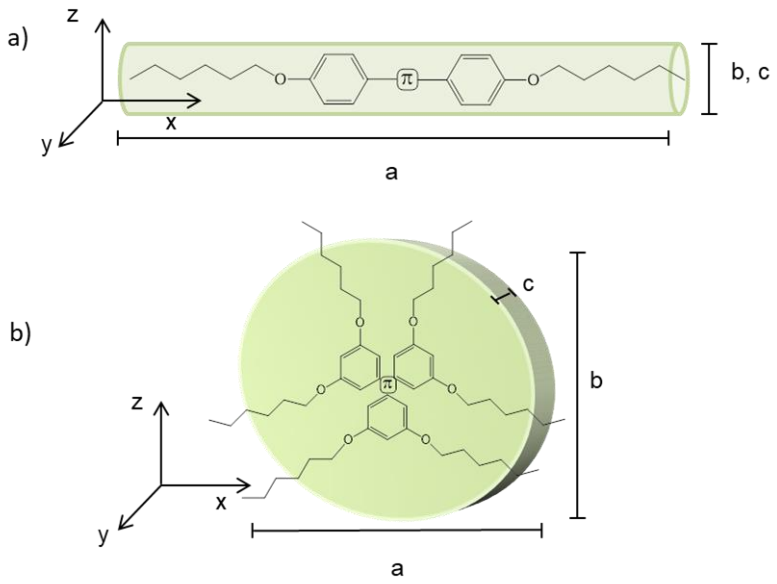
Os cristais líquidos foram descobertos em 1888, pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer que observou que o benzoato de colesteril apresentava dois pontos de fusão. A primeira fusão, a 145,5 °C, transforma a fase cristalina em um líquido anisotrópico e turvo que se "funde" em um líquido isotrópico e transparente a 178,8 °C. Este líquido anisotrópico foi inicialmente chamado pelo físico alemão Otto Lehmann em 1889 de “cristais fluidos”, depois de “líquido cristalino” e finalmente de “cristal líquido” em 1900 (Singh, 2024).

Estes compostos podem ser classificados de acordo com parâmetros físico-químicos responsáveis pela transição de fase, em termotrópicos (CLTs) quando a mudança de fase é causada por uma variação de temperatura (Nesterkina, 2024) ou em liotrópicos CLLs quando a mudança de fase é causada pela presença de um solvente (Shah *et al*., 2023; Blanco-Fernández *et al*., 2023). Neste trabalho abordaremos somente os cristais líquidos termotrópicos. Entretanto, eles também podem apresentar diferentes classificações de acordo com a afinidade por um determinado solvente. Assim, eles podem ser anfifílicos (ou seja, compostos que contêm na mesma molécula grupos lipofílicos e hidrofílicos que têm a capacidade de se dissolver em solventes orgânicos e em água, respetivamente) e não anfifílicos (aquelas que possuem apenas caráter hidrofílico ou hidrofóbico).

Em relação à estrutura, os cristais líquidos são classificados como calamíticos e discóticos. As mesofases calamíticas, formadas por mesógenos em forma de bastonete, apresentam orientação paralela de suas moléculas. Nessas estruturas, um dos eixos moleculares é significativamente maior que os outros dois (a >> b, c), conforme ilustrado na Figura 2(a). As mesofases discóticas são formadas por mesógenos em forma de disco. As moléculas discóticas apresentam dois de seus eixos moleculares muito maiores do que o terceiro (a, b >> c), figura 2(b). Uma molécula típica de CL

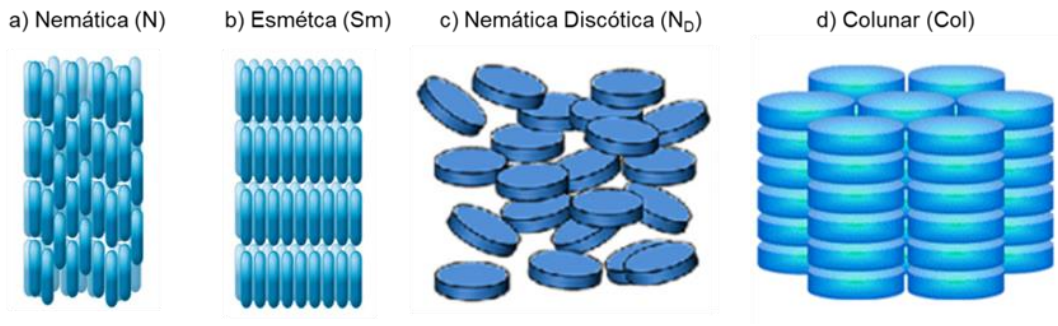
pode ser representada por duas partes: a parte rígida central chamada de mesógeno e as cadeias laterais flexíveis chamadas de espaçador.

Figura 2: Representações das formas e estruturas de cristais líquidos a) calamíticos e b) Discóticos.



As mesofases também são classificadas em relação à organização molecular. A geometria da molécula influencia no tipo de mesofase que é formada. Assim, para cristais líquidos calamíticos as mesofases mais comuns são a esmética (Sm) e nemática (N). No caso de cristais líquidos discóticos as fases mais encontradas são nemáticas discóticas (N_D) e colunares (Col). As fases esméticas e colunares apresentam maior ordenamento posicional e orientacional, dessa forma, estas mesofases são semelhantes aos sólidos. As fases nemática e nemática discótica possuem maior entropia, pois apresentam ordenamento apenas orientacional de suas moléculas. A técnica utilizada para identificar os tipos de mesofases líquido-cristalinas é a microscopia óptica com luz polarizada (Corradini e McClements, 2019; Chen *et al*., 2024). A figura 3 apresenta as organizações moleculares mais comuns dos cristais líquidos.

Figura 3: Organização molecular dos cristais líquidos calamíticos (a e b) e discóticos (c e d).



Moléculas com propriedades líquido cristalinas têm atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa nas últimas décadas. Isto é devido às suas propriedades que combinam ordem e fluidez, além de sua grande aplicabilidade em diferentes áreas como óptica (Zhou *et al*., 2023) , optoeletrônica (Chiang *et al*., 2023) , elétrica (Park *et al*., 2022), produção de energia (Labeeb *et al*., 2023; Li *et al*., 2020) e até na indústria farmacêutica (Chavda *et al*., 2023; Zhang *et al*., 2023). Assim, é possível citar a produção de cristais líquidos luminescentes para a aplicação em dispostivos (Santos, *et al*., 2021; Chang *et al*., 2023; Devadiga *et al*., 2023), além da aplicação em sensores ópticos (Nandi e Kumar Pal, 2018; Oladepo, 2022), e para a geração do segundo harmônico óptico (Zhao *et al*., 2024).

1.3 Simulação Computacional

O design molecular obtido por meio de simulações computacionais é importante para a descoberta de novos materiais que podem ser aplicados em áreas diversas. Porque a simulação permite testar virtualmente diferentes cenários e fazer ajustes necessários antes de produzir um protótipo físico, arquitetar uma estrutura molecular com propriedades de interesse, ou simular um ambiente propício para a ocorrência de uma reação. Isto é importante para reduzir custos e tempo de desenvolvimento.

De uma maneira geral, os métodos de Química Computacional são classificados em clássicos e Quânticos. Enquanto os métodos clássicos utilizam as leis da mecânica newtoniana para obter informações sobre as propriedades das moléculas. Os métodos quânticos são mais abrangentes, eles utilizam as leis da mecânica quântica para obter informações mais precisas de um sistema e levam em consideração o movimento quântico dos elétrons. Já os métodos clássicos não levam em conta o movimento dos elétrons. Outra classificação pode ser utilizada para os métodos computacionais aplicados à química. Eles também são divididos em métodos *ab initio* e semiempíricos. O termo *ab initio* significa "desde o início" em latim. Esse nome é dado a cálculos que são derivados diretamente de princípios teóricos sem as simplificações empíricas das intergrais das integrais inter-eletrônicas. Por este motivo as simulações *ab initio* possuem maior custo computacional. Os cálculos semiempíricos são configurados com a mesma estrutura geral de um cálculo *ab initio*, pois possuem um Hamiltoniano e uma função de onda. Dentro dessa estrutura, certas informações são aproximadas ou completamente omitidas.

Outro método de simulação computacional desenvolvido mais recentemente que os métodos *ab initio* foi a teoria do funcional da densidade (DFT). Este método tornou-se muito popular nos últimos anos devido ao fato de ele é menos intensivo computacionalmente do que outros métodos, porém possui precisão semelhante. O método DFT foi utilizado neste trabalho para obter as hiperpolarizabilidades estáticas $\beta(0)$. Os funcionais utilizados foram o (B3LYP) e o ωB97XD. O funcional B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) é um dos funcionais híbridos de densidade mais conhecidos no método de Teoria do Funcional de Densidade (DFT). O funcional B3LYP combina o funcional de troca proposto por Becke (1988) com o funcional de correlação (local e não-local) de Lee-Yang-Parr (1988) e troca Hartree-Fock. O termo B, refere-se ao funcional de troca de Becke, que utiliza uma função de troca aproximada (funcional de Becke de 1988) para tratar os efeitos de troca entre os elétrons. O número 3 refere-se aos três parâmetros de ajuste empregados para a combinação dos termos de troca e correlação e o termo LYP refere-se ao funcional de correlação de Lee, Yang e Parr, que foi desenvolvido para tratar a correlação eletrônica. Estes funcionais são aproximações generalizadas de gradientes (GGA). Eles são uma classe de funcionais amplamente utilizados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com a intenção de melhorar as descrições da troca e da correlação em comparação com os funcionais locais (LDA, ou Local Density Approximation). Enquanto a LDA usa somente a densidade eletrônica em cada ponto do espaço para calcular a energia de troca e correlação, as GGA incorporam não apenas a densidade, mas também o gradiente da densidade. Essa melhoria resulta em uma descrição mais precisa da energia total do sistema, especialmente em regiões onde há variações significativas na densidade eletrônica (Lee *et al*., 1988). Ele é conhecido pelo desempenho na previsão de geometrias moleculares e frequências vibracionais (Becke, 1993; Lee *et al*., 1988; Frisch *et al*., 2016; Zhao e Truhlar, 2008; Tirado-Rives e Jorgensen, 2008). O ωB97XD é um funcional corrigido de longo alcance e duplamente hibridizado de Wu e Yang com correção de dispersão de Grimme's D2 (Tomasi *et al*., 2023). Este funcional híbrido inclui a troca Hartree-Fock, a troca-correlação de DFT e a teoria de perturbação de segunda ordem. Além disso, também inclui um termo de correção de longo alcance para explicar a descrição incorreta dos efeitos de transferência de carga e polarização em métodos DFT. A parte "XD" refere-se a um termo adicional para as interações de dispersão. Estas interações, também chamadas de interações van der Waals, são importantes para descrever as interações fracas entre moléculas ou partes de uma

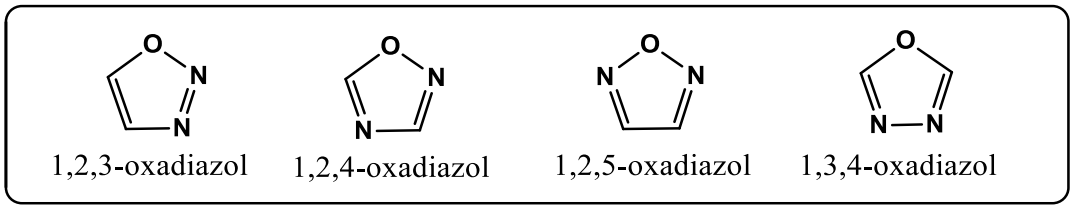
molécula que não são descritas adequadamente por funcionais convencionais, como os funcionais de troca-correlação sem um termo de correção de dispersão. Assim, este funcional é comumente utilizado para cálculos de sistemas moleculares com interações de van der Waals significativas, como complexos moleculares fracos ou sistemas com interações intermoleculares não covalentes (Wang e Head-gordon, 2010; Barone e Cossi, 1998). O conjunto de funções de base utilizadas foi o 6-31++G (d, p).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O grupo 1,3,4-oxadiazol

Os oxadiazóis são uma classe de compostos aromáticos heterocíclicos. Eles possuem um anel de cinco membros contendo um átomo de oxigênio e dois átomos de nitrogênio. A sua fórmula molecular é $C_2H_2N_2O$ e apresenta quatro isômeros, mostrados na figura 4. Os três isômeros 1,2,4-oxadiazol, 1,2,5-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol são termicamente estáveis e têm uma vasta gama de aplicações, como na indústria farmacêutica, descoberta de medicamentos, materiais cintilantes e indústria de corantes (Luczynski *et al*., 2022; Dhameliya *et al*., 2022). Eles estão presentes numa variedade de medicamentos, incluindo butalamina (Mishra *et al*., 2020), raltegravir (Chaudhary *et al*., 2023), oxolamina (Khanfar *et al*., 2023) e pleconaril (Calligari *et al*., 2020). O outro isômero, o 1,2,3-oxadiazol, é instável e geralmente é observado em sua forma tautomérica (Pitasse-Santos *et al*., 2018). O isômero 1,3,4-oxadiazol apresenta maior aromaticidade em relação aos outros e por isso, é utilizado em diversas aplicações (Gorbunov *et al*., 2024).

Figura 4: Estruturas moleculares dos isômeros do grupo oxadiazol.

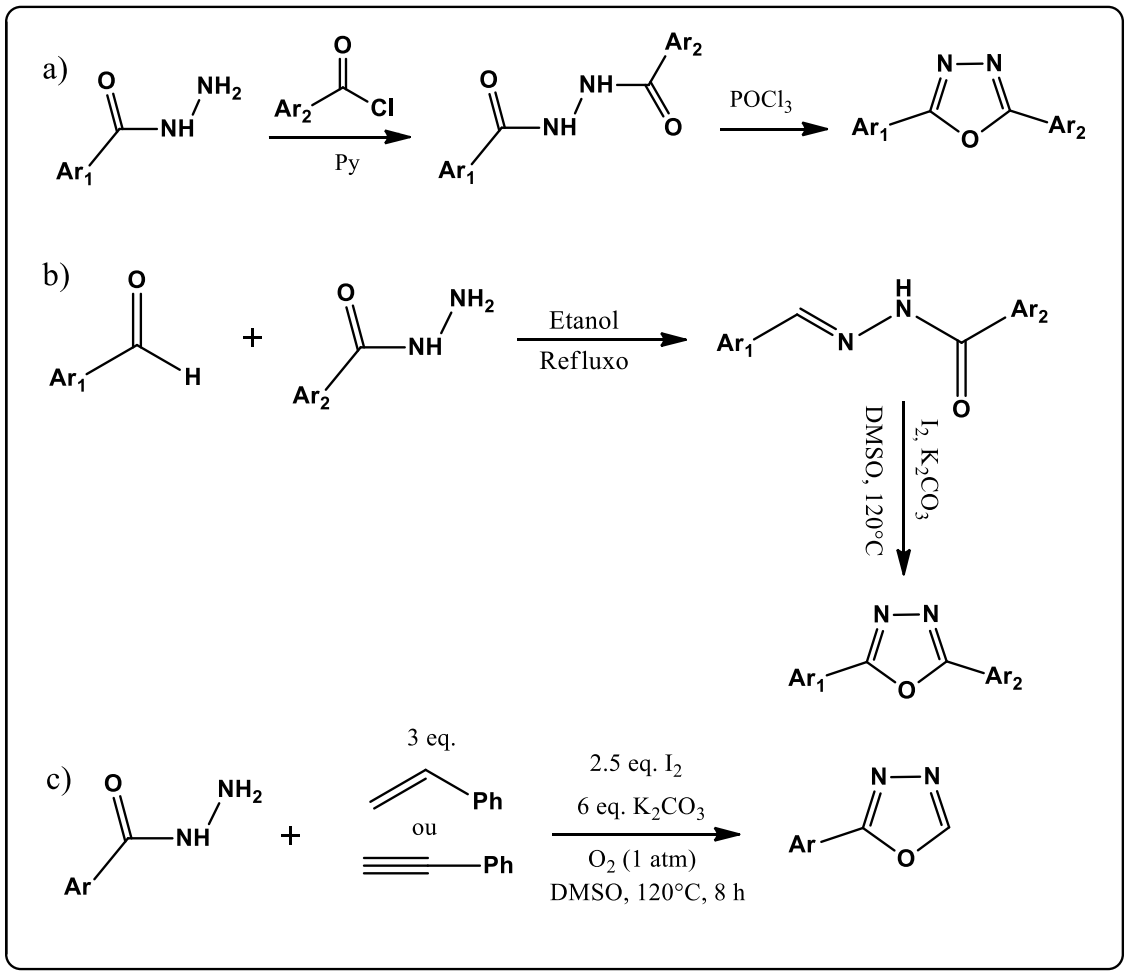


O estudo do 1,3,4-oxadiazol foi iniciado em meados de 1890, entretanto, as pesquisas com estes compostos foram intensificadas a partir dos anos 60. Este fato é devido ao grande número de aplicações destas substâncias em diversas áreas, como por exemplo na síntese de fármacos, na indústria de corantes, produção de polímeros e filtros de luz em fotografias (Hetzheim e Möckel, 1967).

Existem diversas metodologias utilizadas para sintetizar o 1,3,4-oxadiazol, como por exemplo podemos citar a ciclodesidratação de *N*,*N*′-diacil-hidrazinas ou seus equivalentes (Lelyukh *et al*., 2020; Dolman *et al*., 2006), representado no esquema 1(a). A ciclização oxidativa de *N*-acil-hidrazonas (Küçük *et al*., 2022; Wang *et al*., 2023), ilustrado no esquema 1(b) e a clivagem oxidativa de ligações C(sp^2)-H ou C(sp)-H,

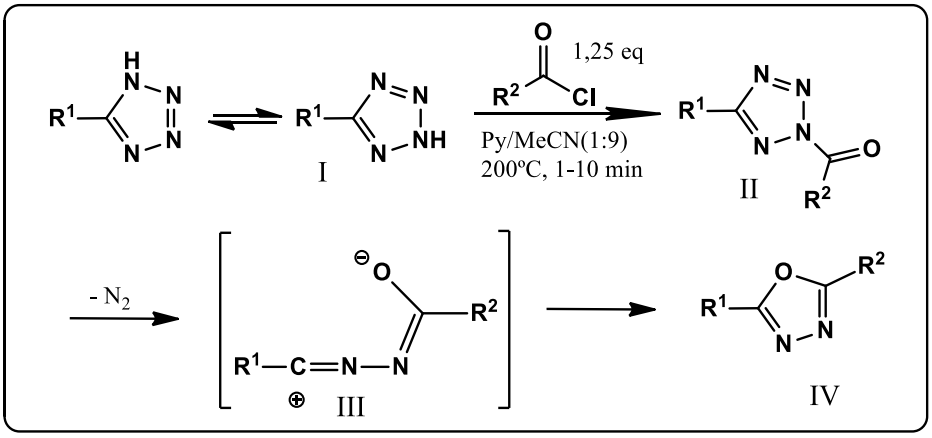
seguida de ciclização e desacilação (Fan *et al*., 2016; Bhukta *et al*., 2023), mostrado no esquema 1(c).

Esquema 1: Formaçao do 1,3,4-oxadiazol a partir da ciclodehidratação de *N*,*N'*-diacil-hidrazinas ou seus equivalentes (a), da ciclização oxidativa de *N*-acil-hidrazonas (b) e da clivagem oxidativa de ligações C(sp^2)-H ou C(sp)-H, seguida de ciclização e desacilação (c).



Uma metodologia que se destaca por sua praticidade segue o procedimento geral da reação de Huisgen, na qual, um cloreto de ácido reage com um ariltetrazol em piridina. O processo ocorre em duas etapas, como detalhado no Esquema 1. Na primeira etapa, ocorre o ataque nucleofílico do nitrogênio do grupo tetrazol I sobre a carbonila do cloreto de ácido, dando origem ao intermediário II. Em seguida, acontece um rearranjo com a eliminação de gás nitrogênio (N_2), acompanhado da formação do intermediário III. Nesta estrutura, posteriormente, ocorre um ataque do oxigênio sobre o carbocátion, formando o heterociclo 1,3,4-oxadiazol IV (Huisgen *et al*., 1958).

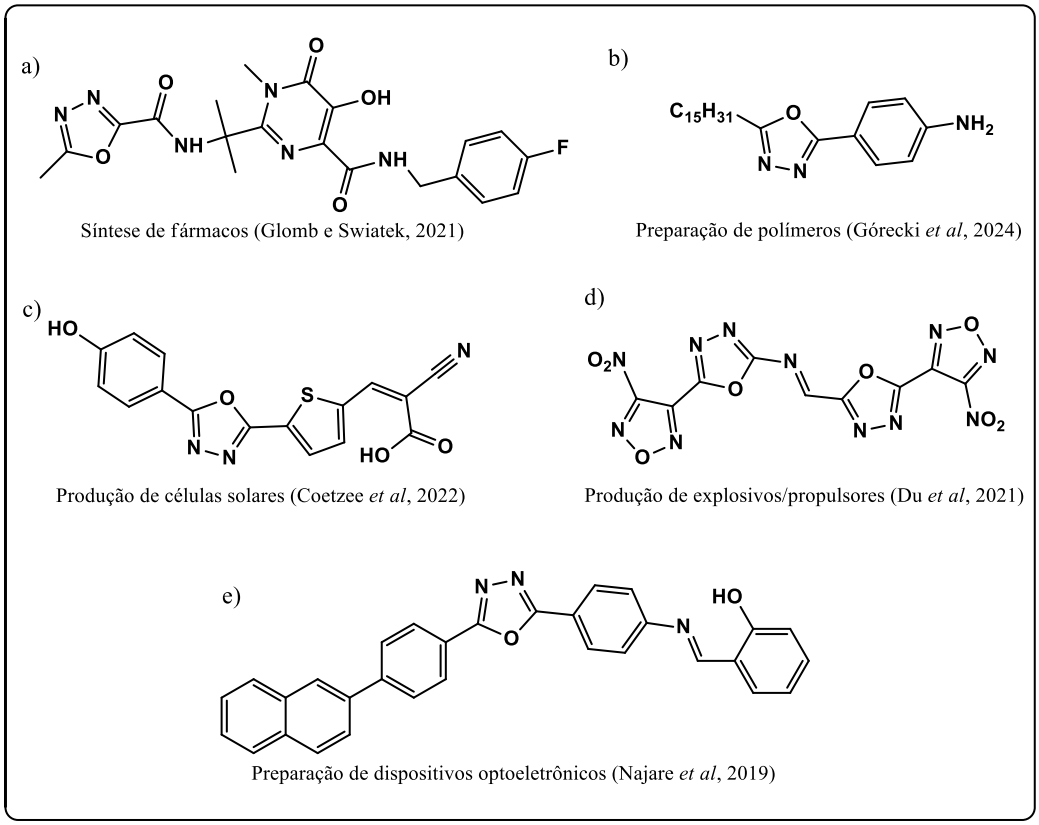
Esquema 2: Formação do heterocíclo 1,3,4-oxadiazol, utilizando cloreto de ácido e um ariltetrazol.



Estes compostos apresentam caráter aromático, nos quais, o tipo de interação entre os elétrons π é conhecido por auxiliar transferência de carga nestes sistemas. Isto ocorre devido à presença de elétrons deslocalizados. Eles possuem espectro eletrônico equivalente ao do benzeno (Huisgen *et al*., 1958). O sistema oxadiazol é eficaz na transmissão conjugativa dos efeitos dos substituintes.

O 1,3,4-oxadiazol apresenta variadas propriedades e por isso, os compostos que possuem este grupo em sua estrutura podem ser aplicados em diversas áreas, como síntese de fármacos (Glomb e Świątek, 2021), produção de células solares (Coetzee *et al*, 2022), explosivos/propulsores (Du *et al*, 2021), preparação de polímeros (Górecki *et al*, 2024) e dispositivos optoeletrônicos (Najare *et al*., 2021). A figura 5 abaixo, apresenta algumas estruturas contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol em seus diversos campos de aplicação.

Figura 5: Estruturas que contém o grupo 1,3,4-oxadiazol utilizadas em suas várias áreas de aplicação.



Com relação à atividades biológicas, o grupo 1,3,4-oxadiazol destaca-se na síntese de fármacos devido as suas propriedades antibacterianas, anti-inflamatórias, antituberculosa, antivirais, inseticidas e antifúngicas (Dhonnar *et al*., 2022). Os estudos mostraram que fármacos que contém o 1,3,4-oxadiazol apresentaram inibição do crescimento de várias bactérias e microorganismos. Esta atividade antibacteriana está associada a lipofilicidade dos compostos que auxiliam o fármaco a atingir a célula-alvo devido à difusão através de suas membranas (Al-Wahaibi *et al,* 2021).

O 1,3,4-oxadiazol também é utilizado para auxiliar a transferência de carga entre grupos doadores e aceitadores de elétrons. O caráter aromático destes compostos contribui efetivamente para a movimentação das cargas do sistema. Além disso, esses compostos também apresentam alta estabilidade térmica e oxidativa, sendo são usados em optoeletrônica como pequenas moléculas ou polímeros, particularmente para o desenvolvimento de diodos orgânicos emissores de luz (Bejan *et al*., 2019; Łuczyński *et al*., 2022). Além disso, estes compostos possuem uma natureza deficiente em elétrons, o que também facilita a condução destes em sua estrutura (Maniyar *et al*., 2024; Salassa e Terenzi, 2019).

Os oxadiazóis podem ainda, ser utilizados como ligantes em polímeros de coordenação para desempenhar funções diversas (Sadhukhan *et al*., 2023). Estruturas contendo o 1,3,4-oxadiazol formam sítios para aprisionar metais pesados e removê-los de uma solução (Zhang *et al*., 2014; Gogia *et al*., 2023). Além disso, eles podem formar interações supramoleculares do tipo Metal-Ligante (M-L) e serem aplicados em sensores e dispositivos ópticos, bem como tecnologias na área da fotônica. 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 (Dzhardimalieva e Uflyand, 2017; Sahoo *et al*., 2024).

Os diversos exemplos de aplicação dos oxadiazóis demonstram a versatilidade desses compostos, que podem ser utilizados em diversas áreas, como indústria, tecnologia e saúde, entre outras.

2. 2 Propriedades Ópticas

É importante destacar que a análise das propriedades ópticas dos materiais está sendo considerada do ponto de vista clássico. Dessa forma, considera-se que a distribuição de densidade eletrônica no material é originada por partículas carregadas não-quantizadas. Além disso, o campo eletromagnético da luz é tratado como um campo elétrico uniforme. Assim, este campo elétrico interage com a distribuição de cargas no material por meio de dipolo elétrico.

2.2.1 Óptica Linear

A óptica é a área da física que estuda as propriedades fundamentais da radiação eletromagnética decorrente de uma onda de luz e sua interação com a matéria. Isso inclui fenômenos ópticos clássicos, como absorção, reflexão, refração e espalhamento. Estes fenômenos podem ser observados, independentemente da intensidade do feixe de luz.

O fenômeno da reflexão ocorre quando um feixe de luz (ou outra forma de radiação eletromagnética) incide sobre uma superfície que não absorve sua energia. Por outro lado, um feixe de radiação eletromagnética pode ser atenuado ao atravessar um meio material, neste caso diz-se que ocorreu o fenômeno da absorção, pois parte da energia do feixe de luz foi absorvida pela matéria e convertida em calor ou outra forma de energia molecular.

Quando uma onda eletromagnética incide em um meio material, seu campo elétrico (**E**) provoca um deslocamento das cargas (q) do material produzindo uma força $\boldsymbol{f}(t) = q\boldsymbol{E}(t)$. Assim, a interação entre o campo elétrico e as cargas do material produz um momento de dipolo induzido ($\boldsymbol{\mu}^{ind}$), que é o resultado da separação das cargas no material. O campo elétrico da luz oscila com frequência ω e caso a resposta dada pelo material seja instantânea, a polarização induzida oscilará com a mesma frequência. Quando estas cargas sofrem a ação do campo elétrico elas são aceleradas produzindo radiação eletromagnética.

O vetor campo elétrico da luz em função do tempo **E(t)** pode ser descrito pela equação abaixo:

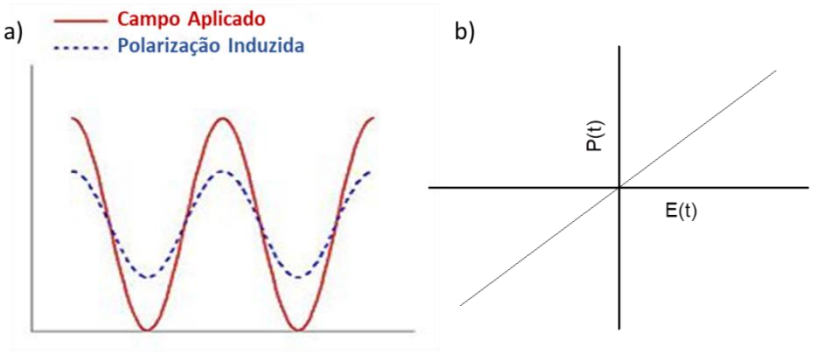
$$\boldsymbol{E}(t) = \boldsymbol{E}_0 + \boldsymbol{E}_0(t)\, cos(\omega t) \qquad (1)$$

em que $\mathbf{E}_0$ representa a magnitude do campo elétrico da luz no vácuo e ω é a sua frequência angular. A polarização das cargas do material é representada pela seguinte equação:

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{\mu}^{ind}(t) = \alpha \boldsymbol{E}(t) \qquad (2)$$

em que **P** é o vetor polarização das cargas e α é conhecido como a polarizabilidade linear do material. A relação entre a polarização induzida e o campo elétrico aplicado está representada na figura 6.

Figura 6: (a) Campo elétrico da luz (linha vermelha) e da polarização induzida (linha azul) em função do tempo e (b) Polarização induzida em função do campo elétrico aplicado.



A figura 6a apresenta a polarização induzida (linha azul) da densidade eletrônica dos átomos no material provocada pelo campo elétrico **E**(t) da luz (linha vermelha) em função do tempo. Isto indica que no interior dos materiais, as polarizações podem ocorrer de diversas formas, dependendo de como ocorrem às interações entre as partículas que constituem o material e o campo elétrico. Desta forma, partículas mais leves como os elétrons, conseguem acompanhar o movimento de oscilação do campo

elétrico. Entretanto, estruturas mais pesadas, como moléculas e núcleos, não conseguem acompanhar o movimento do campo elétrico. Neste caso, acontecer uma diferença de fase entre o campo elétrico incidente e polarização induzida, ou uma diferença nas intensidades destas duas grandezas.

A interação do campo elétrico com um material provoca o deslocamento de suas cargas. Considerando que a polarização representa este deslocamento de carga, pode-se assumir que existe um potencial harmônico unindo os elétrons ao núcleo. Assim, existe uma força que atua nos elétrons e que é linearmente proporcional ao seu afastamento do núcleo.

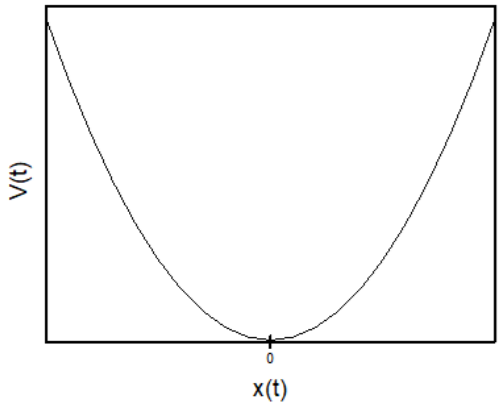
$$\boldsymbol{f}(t) = -kx(t) \qquad (3)$$

Dessa forma, os elétrons estão sob a ação de um potencial elétrico dado pela seguinte expressão:

$$\boldsymbol{V}(t) = {}^{1}/_{2}\, kx(t) \qquad (4)$$

A figura 7 representa a energia potencial em função da coordenada de deslocamento das cargas.

Figura 7: Diagrama da energia potencial elétrica em função da coordenada dos elétrons.



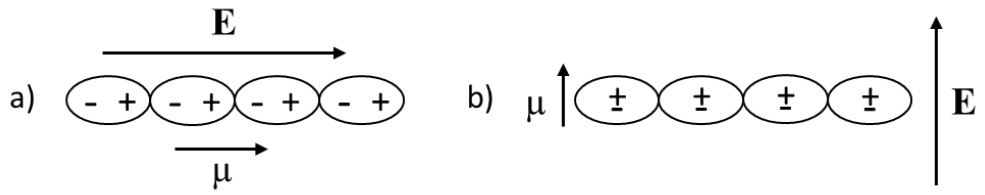
De acordo com a figura 7, a densidade eletrônica está distribuída simetricamente ao redor do átomo e suas cargas podem se mover nos dois sentidos da curva.

Como o campo elétrico interage diferentemente com cada carga presente no material, pode-se dizer que a polarização dos elétrons ocorre mais rapidamente quando comparada com a polarização que ocorre por causa da movimentação dos núcleos (possuem frequências mais baixas). Entretanto, a polarização que ocorre devido a uma nova organização de dipolos moleculares ou em cargas aprisionadas em sítios de defeito em sólidos são ainda mais lentas. Dessa forma, a polarização induzida e a frequência do campo elétrico incidente estão relacionadas de acordo com a equação abaixo:

$$\boldsymbol{P}(\omega) = \boldsymbol{\mu}^{ind}(\omega) = \alpha(\omega)\boldsymbol{E}(\omega) \qquad (5)$$

A polarização de moléculas e materiais pode ocorrer com diferentes intensidades, dependendo da direção em que o campo elétrico é aplicado sobre eles. Isto pode ser entendido na figura 7.

Figura 8: Representação da intensidade do momento de dipolo induzido por um campo elétrico (a) na direção em que os átomos estão arrumados e (b) perpendicular à direção em que os átomos estão organizados.



A polarização é maior quando o campo elétrico é aplicado na mesma direção em que os átomos estão organizados (figura 8a). Isto acontece porque o campo elétrico provoca a formação de dipolos atômicos, onde o polo negativo de um átomo é atraído pelo polo positivo do átomo seguinte e dessa forma, a polarização do conjunto é aumentada. Na figura 8b o campo elétrico é aplicado na direção perpendicular à qual os átomos estão organizados. Neste caso, não ocorre atração entre os polos positivos e negativos de átomos vizinhos.

Assim, pode-se dizer que a polarizabilidade é uma grandeza anisotrópica, porque se considerarmos um sistema de eixos ortogonais em três dimensões (x, y, z), a aplicação do campo elétrico em uma determinada direção provoca uma alteração nas demais direções.

O efeito da aplicação do campo elétrico em uma direção é descrito por três componentes. Como o campo elétrico pode ser aplicado nas três direções ortogonais, são necessários nove elementos para descrever a grandeza polarizabilidade. Estes nove elementos são escritos como uma matriz quadrada de ordem 3 e são conhecidos como o tensor polarizabilidade $\alpha_{ij}(\omega)$, onde os elementos são $\alpha_{ij}(\omega)$ (i,j = x, y, z). Dessa forma, a equação 5 pode ser reescrita na forma vetorial.

$$\boldsymbol{\mu}_i^{ind}(\omega) = \alpha_{ij}(\omega)\boldsymbol{E}_j(\omega) \qquad (6)$$

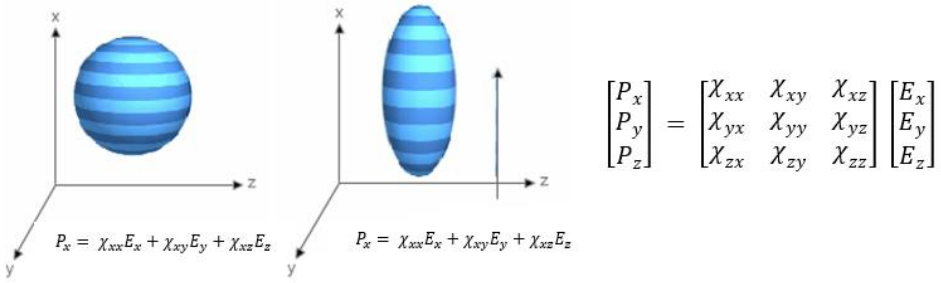
pois $\alpha_{ij}(\omega)$ é um tensor e $\boldsymbol{\mu}_i^{ind}(\omega)$ e $\boldsymbol{E}_j(\omega)$ são vetores.

Nos materiais de laboratório a polarização macroscópica que é observada na prática e pode ser descrita da seguinte forma:

$$\boldsymbol{P}_i(\omega) = \chi_{ij}(\omega)\boldsymbol{E}_j(\omega) \qquad (7)$$

em que $\boldsymbol{\chi_{ij}(\omega)}$ é a susceptibilidade de primeira ordem do material, que é representada (de forma aproximada) como a soma das polarizabilidades individuais das partículas do material. A susceptibilidade linear, da mesma forma que a polarizabilidade é melhor descrita como uma grandeza tensorial, sendo representada por uma matriz quadrada de ordem 3. A figura 9 representa uma partícula ou material na ausência do campo elétrico e sua polarização em três dimensões devida à ação um campo elétrico, além da sua representação matricial. De acordo com as equações 6 e 7 a magnitude da polarização depende fortemente das componentes do campo, não sendo necessariamente igual em todas as direções. Isto ocorre porque a distribuição de densidade de carga nos átomos/materiais é anisotrópica.

Figura 9: Polarização em três dimensões de uma partícula sujeita a um campo elétrico e sua representação matricial.



Podemos relacionar o tensor susceptibilidade linear $\boldsymbol{\chi(\omega)}$ do material com a sua permissividade elétrica $\boldsymbol{\varepsilon(\omega)}$, já que ambos representam efeitos da luz sobre o meio.

Em um meio isotrópico, estes efeitos são relacionados pela seguinte equação:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0(1 + \chi(\omega)) \qquad (8)$$

em que $\boldsymbol{\varepsilon_0}$ é a permissividade elétrica no vácuo. A razão $\boldsymbol{\varepsilon(\omega)/\varepsilon_0}$ é chamada de permissividade relativa ou constante dielétrica do material (Jackson, 1998). A susceptibilidade linear também está relacionada com o índice de refração $\boldsymbol{n(\omega)}$ através da equação abaixo:

$$\boldsymbol{n}(\omega)^2 = \varepsilon(\omega) = \varepsilon_0(1 + \chi(\omega)) \qquad (9)$$

A resposta óptica dada pelo meio material à propagação do feixe depende do índice de refração $\boldsymbol{n(\omega)}$, pois ele determina a fase e a velocidade de propagação do feixe. Nos materiais o índice de refração $\boldsymbol{n}$ em função do tempo é definido por

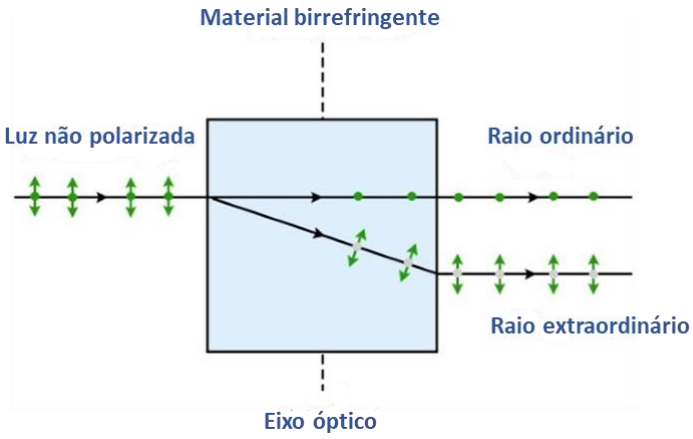
$$\boldsymbol{n = c/v} \qquad (10)$$

$\boldsymbol{c}$ é a velocidade da luz no vácuo e $\boldsymbol{v}$ é a velocidade da luz no material. Na ausência de absorção para frequências ópticas, a permissividade elétrica e consequentemente a constante dielétrica de um material se relacionam com o quadrado do índice de refração

$$\varepsilon(\omega) = \boldsymbol{n}(\omega)^2 \qquad (11)$$

A igualdade apresentada na equação 11 mostra que podemos relacionar uma propriedade dos átomos e moléculas presentes no material com uma propriedade da luz, como por exemplo a sua velocidade de propagação. Desta forma, é possível classificar os materiais de acordo com a maneira como estes interagem com uma onda de luz. Um material é considerado isotrópico quando um feixe de luz o atravessa e se propaga de maneira uniforme em todas as direções. Já os materiais em que o feixe de luz não se propaga uniformemente em todas as direções são chamados de anisotrópicos. Entretanto, os materiais anisotrópicos possuem algumas direções em que as componentes da luz encontram o mesmo índice de refração, as quais são chamadas de eixos ópticos. Um efeito observado em alguns materiais e que está relacionado à sua anisotropia é a birrefringência. Este fenômeno foi observado pela primeira vez pelo dinamarquês Rasmus Bartholin em 1669, ao incidir um feixe de luz em um cristal de calcita ($CaCO_3$) (Surhone *et al.*, 2011). Quando um feixe de luz não polarizada atravessa um material anisotrópico seus raios ortogonais encontram diferentes índices de refração. A componente da luz que encontra o maior índice de refração sofre um retardo na sua velocidade em relação à outra componente. Assim, a componente com polarização na direção perpendicular ao eixo óptico do material é chamada de raio ordinário e a outra componente com polarização na direção do eixo óptico do cristal é chamada de raio extraordinário. Este fenômeno está ilustrado na figura 10.

Figura 10: Feixe de luz não polarizada incidindo em um material birrefringente.



A birrefringência possui muitas aplicações práticas na ciência, indústria e tecnologia. Cristais líquidos birrefringentes podem alterar o seu índice de refração devido à aplicação de um campo elétrico sobre eles. As telas de LCD podem controlar a orientação dos cristais líquidos, que por sua vez, podem controlar a intensidade e a polarização da luz que atravessa tela, resultando na exibição de imagens (Dall'Agnol e Engelsen, 2012). Materiais birrefringentes também podem influenciar na geração do segundo harmônico (Capeluto *et al*., 2014).

2.2.2 A Óptica não-linear

A óptica não linear se preocupa com a propagação de feixes intensos de luz através de um sistema de material. As propriedades ópticas do meio podem ser modificadas por um feixe de luz intenso, levando a novos processos não presentes em um material que responde linearmente a um campo elétrico aplicado. Esses processos podem levar à modificação das propriedades espectrais, espaciais ou de polarização do feixe de luz ou à criação de novos componentes de frequência. (Boyd *et al*. 2023). Os fenômenos ópticos não-lineares não podiam ser observados até o surgimento do laser, pois não existiam fontes de luz com intensidades de radiação, altas o suficiente, para provocar a observação do fenômeno (Armstrong, 1962).

Assim, campos elétricos de alta intensidade podem provocar uma polarização não-linear nos materiais. Pois, o campo elétrico gerado no interior de um material, devido à polarização induzida, é capaz de alterar o campo elétrico incidente e este, por conseguinte, modifica a polarização do material. Desta forma, pode-se dizer que o acoplamento destes campos elétricos é a origem da polarização não-linear.

Neste caso, a polarizabilidade também representa o deslocamento das cargas de um material. Isto indica que existe um potencial unindo os elétrons ao núcleo. Entretanto, a força que atua nos elétrons não varia linearmente com o seu deslocamento em relação ao núcleo. De maneira semelhante à equação 3, força restauradora pode ser escrita como seguinte forma:

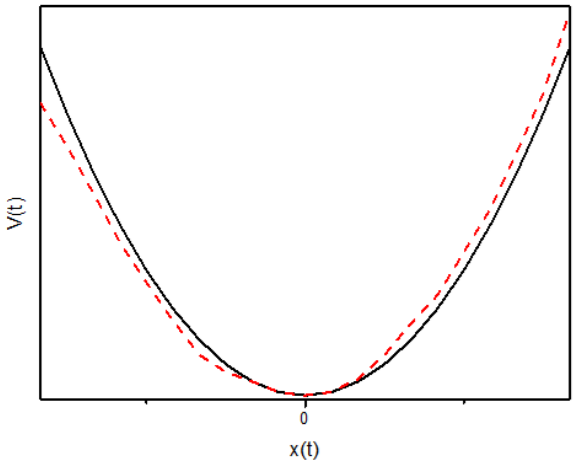
$$f(t) = -kx(t) - {}^{1}/_{2}\, k'x(t)^2 \qquad (12)$$

e o potencial elétrico é escrito como:

$$V(t) = {}^{1}/_{2}\, kx(t)^2 + {}^{1}/_{6}\, k'x(t)^3 \qquad (13)$$

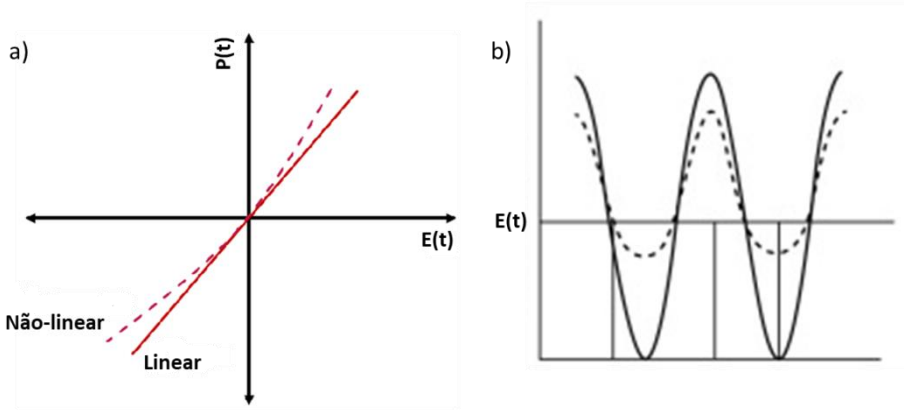
A figura 11 ilustra a comparação entre as polarizações linear e não-linear. O comportamento linear é representado pela linha sólida e o comportamento não-linear é representado pela linha tracejada.

Figura 11: Diagrama da energia potencial em função do deslocamento eletrônico para materiais lineares (linha sólida) e para materiais com propriedades óptica não-lineares (linha traceajada).



Dessa forma, a intensidade da polarização depende da direção em que as cargas são deslocadas, ou seja, a distribuição de densidade eletrônica deixa de ser simétrica. O resultado é uma resposta de polarização assimétrica devido à aplicação de um campo elétrico simétrico a um potencial não harmônico. Assim, a onda de polarização resultante apresenta máximos acentuados em uma direção e mínimos suavizados na outra. A figura 12a mostra o diagrama da polarização linear (lina sólida) e não-linear (linha tracejada) em função do tempo. A figura 12b apresenta a onda do campo elétrico (linha sólida) e da polarização assimétrica (linha tracejada) em função do tempo.

Figura 12: (a) Diagrama da polarização linear e não-linear em função do campo elétrico aplicado e (b) Diagrama do campo elétrico da luz (linha sólida) e da polarização induzida (linha tracejada) em função do tempo para um material com propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem



Como mencionado anteriormente, existe uma relação de dependência entre o campo elétrico (**E**) e os fenômenos ópticos não-lineares. Em meios dielétricos e

transparentes, a não linearidade pode ser descrita através da expansão do momento de dipolo em série de potências do campo elétrico, que é dada pela equação abaixo:

$$\mu_i^{ind} = \alpha_{ij}\boldsymbol{E}_j + {}^1\!/_2\,\beta_{ijk}\boldsymbol{E}_j\boldsymbol{E}_k + {}^1\!/_6\,\gamma_{ijkl}\boldsymbol{E}_j\boldsymbol{E}_k\boldsymbol{E}_l + \cdots \quad (14)$$

Os termos α, β e γ representam as polarizabilidade linear (1ª ordem), primeira hiperpolarizabilidade (2ª ordem) e a segunda hiperpolarizabilidade (3ª ordem) respectivamente. O segundo e o terceiro termo são responsáveis pelas respostas não-lineares. Analogamente, a polarização não-linear nos materiais macroscópicos é expressa pela seguinte expansão em série:

$$\boldsymbol{P}_i(\omega) = \chi_{ij}^{(1)}\boldsymbol{E}_j + \chi_{ijk}^{(2)}\boldsymbol{E}_j\boldsymbol{E}_k + \chi_{ijkl}^{(3)}\boldsymbol{E}_j\boldsymbol{E}_k\boldsymbol{E}_l + \cdots \quad (15)$$

Os coeficientes $\chi^{(n)}$ são os tensores que descrevem a susceptibilidade de ordem n do meio. Assim, $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear (1ª ordem) que descreve os fenômenos lineares do material, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são, respectivamente, os tensores que representam as susceptibilidades não-lineares de 2ª e 3ª ordem de um dado material. $\chi^{(2)}$ relaciona o quadrado do campo elétrico à polarização e $\chi^{(3)}$ relaciona a terceira potência do campo elétrico à polarização.

Estes tensores, de segunda e terceira ordens, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ possuem 27 e 81 elementos, respectivamente. Entretanto, o número de elementos independentes destes tensores pode ser diminuído utilizando as regras de simetria (Kleinman, 1962). De acordo com esta simetria, os tensores não variam com a troca dos seus índices cartesianos. Como exemplo, o tensor $\chi^{(2)}$ apresenta a seguinte relação de simetria: $\chi^{(2)}_{ijk} = \chi^{(2)}_{ikj} = \chi^{(2)}_{jik} = \chi^{(2)}_{jki} = \chi^{(2)}_{kij} = \chi^{(2)}_{kji}$. Assim, o número de elementos independentes de $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ podem ser reduzidos para 10 e 15, respectivamente, nos casos em que essa simetria pode ser aplicada.

De uma maneira geral, a equação 15 indica que, dependendo da frequência, da polarização e da intensidade do campo incidente e também das características do meio, um material pode apresentar diferentes propriedades. Assim, a interação entre uma onda de luz e as cargas um material pode dar origem a diferentes fenômenos. Desta forma, quando um campo elétrico de uma onda de luz incide em um material com propriedades ópticas lineares, a frequência da polarização é a mesma do campo elétrico incidente. Por outro lado, materiais com propriedades ópticas não-lineares interagem com o campo elétrico de uma maneira diferente. Este tipo de interação produz diferentes efeitos como a geração do segundo harmônico, a soma de dois fótons e o efeito eletroóptico linear (efeito Pockels).

O fenômeno de geração do segundo harmônico pode ser entendido considerando que dois fótons com a mesma frequência se combinam para gerar um fóton com o dobro da frequência original.

Desta forma, o campo elétrico de um feixe de luz é representado pela seguinte expressão:

$$\boldsymbol{E}(t) = \boldsymbol{E}_0 + \boldsymbol{E}_0(t)cos(\omega t) \qquad (1)$$

Assim, a polarização passa a ser descrita na forma da equação abaixo:

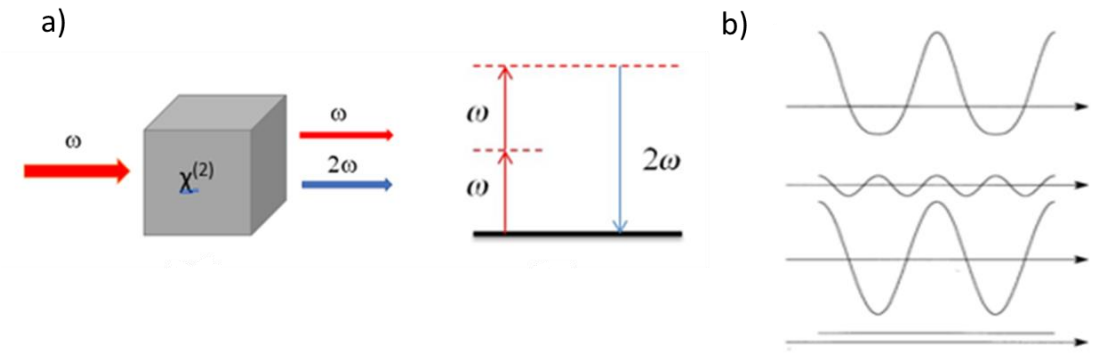
$$\boldsymbol{P} = \chi^{(1)}\boldsymbol{E}_0\cos(\omega t) + \chi^{(2)}\boldsymbol{E}_0^2\,cos^2(\omega t) + \chi^{(3)}\boldsymbol{E}_0^3\,cos^3(\omega t) + \cdots \qquad (16)$$

Através da resolução da equação acima, os termos $\cos^2(\omega t)$ e $\cos^3(\omega t)$ tomam a seguinte forma:

$$\boldsymbol{P} = \chi^{(1)}\boldsymbol{E}_0\cos(\omega t) + {}^1\!/_2\,\chi^{(2)}\boldsymbol{E}_0^2[1+\cos(2\omega t)] + \chi^{(3)}\boldsymbol{E}_0^3\left[{}^3\!/_4\cos(\omega t) + {}^1\!/_4\,\mathrm{sen}(3\omega t)\right] \qquad (17)$$

Os termos da expressão acima descrevem os fenômenos de 1ª, 2ª e 3ª ordem, respectivamente. O segundo termo da equação 17 faz referência aos fenômenos de 2ª ordem. Nele, é possível perceber que existem duas parcelas, uma independente e a outra dependente da frequência. A parte independente é chamada de retificação óptica e indica que um material com propriedades ópticas não-lineares é polarizado ao interagir com campos elétricos de alta frequência. A parte dependente da frequência é referente à geração do segundo harmônico. Neste processo, quando uma onda de luz incide em um material com propriedades ONL de segunda ordem ele emite dois feixes de radiação, um com a mesma frequência (ω) da radiação incidente e outro com o dobro da frequência (2ω) da luz incidente. A figura 13a representa o processo de geração de segundo harmônico com seu diagrama de energia. Desta forma, os dois fótons de frequência ω se somam para gerar uma onda com o dobro da frequência inicial 2ω. A figura 13b apresenta a decomposição da onda de polarização assimétrica em suas componentes. Assim, tem-se uma componente estática (retificação óptica), uma componente na frequência do campo elétrico incidente e outra que possui o dobro da frequência do campo elétrico incidente (segundo harmônico).

Figura 13: Processo de geração de segundo harmônico com seu diagrama de energia (13a) e as componentes da onda de polarização assimétrica da geração do segundo harmônico óptico (13b).



A aplicação de um campo elétrico estático em um material pode causar uma modificação nos seus índices de refração. Esse fenômeno eletroóptico é conhecido como efeito Pockels (Shen, 1984; Prasad e Williams, 1991; Boyd, 2008). Neste caso, a polarização de segunda ordem é originada pela combinação entre o campo elétrico estático, o campo elétrico da luz e o tensor $\chi^{(2)}$. Esta relação é descrita pela equação 18, abaixo:

$$\boldsymbol{P}^{(2)} = \chi^{(2)}\boldsymbol{E_0}\boldsymbol{E_{est}}\cos(\omega t) \qquad (18)$$

Como a polarização linear é dada pela equação 19, abaixo:

$$\boldsymbol{P}^{(1)} = \chi^{(1)}\boldsymbol{E}_0\cos(\omega t) \qquad (19)$$

Pode-se deduzir que a polarização total relativa à frequência da luz incidente, até o termo de segunda ordem é dada por:

$$\boldsymbol{P}(\omega) = \chi^{(1)}\boldsymbol{E_0}\cos(\omega t) + \chi^2\,\boldsymbol{E_0}\boldsymbol{E_{est}}\cos(\omega t) \qquad (20)$$

Esta relação indica que o índice de refração e a susceptibilidade do material podem ser alterados, dependendo da diferença de potencial que é aplicada sobre ele.

A variação no índice de refração de um material quando ele é submetido à ação de um campo elétrico é descrita pela seguinte equação 21 (Franken e Ward, 1963; Higgins, 1994)

$$1/\underline{\boldsymbol{n}}_{ij}^2 = 1/\boldsymbol{n}_{ij}^2 + \boldsymbol{r}_{ijk}\,\boldsymbol{E}_k + \boldsymbol{S}_{ijkl}\boldsymbol{E}_k\boldsymbol{E}_l + \cdots \qquad (21)$$

Nesta equação, $\underline{n}_{ij}^2$ 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 (Vivien *et al.*, 2019) e s_{ijkl} é o coeficiente de Kerr (Davies, 1965).

Muitas aplicações na área tecnológica (principalmente na fotônica) são baseadas nestes efeitos (Shen, 1984; Prasad e Williams, 1991; Boyd, 2008). O efeito Pockels

mostra que quando a luz atravessa um material com propriedades ópticas não-lineares, pode ser modulada devido às variações do seu índice de refração. Entre os dispositivos que utilizam este efeito estão os chaveadores ópticos e os moduladores.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Diversas propriedades dos elementos como eletronegatividade, potencial elétrico, dureza, momento de dipolo e hiperpolarizabilidades podem ser descritos pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Esta teoria resolve a equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico de forma aproximada. No caso de um átomo de hidrogênio, ela é expressa pela equação 22:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 - k\frac{e^2}{|\vec{r}|}\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad (22)$$

no lado esquerdo a primeira parte é referente à energia cinética, na qual $\hbar$ é a constante de Planck, m_e é a massa do elétron e ∇^2 é o operador laplaciano., O segundo termo indica a interação eletrostática entre o elétron (carga $-e$) e o próton (carga $+e$) do hidrogênio e k =1/4 $\pi\epsilon_0$. Esta equação de três dimensões é utilizada para descrever os níveis de energia que podem ser ocupados por um elétron e a sua função de onda (ψ). Assim, a probabilidade de encontrar um elétron em uma região de coordenada $\vec{r}$ é dada pelo quadrado do módulo da função de onda. A equação 23 apresenta esta expressão:

$$\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2 \qquad (23)$$

Assim, a energia do sistema passa a ser descrita em função de sua densidade eletrônica, que por sua vez, é uma função das coordenadas eletrônicas. Em outras palavras, para conhecermos qualquer propriedade do sistema basta saber qual é a sua densidade eletrônica.

Para um sistema eletrônico molecular com M núcleos e N elétrons, utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer (que considera os núcleos estacionários em relação aos elétrons) e desprezando os efeitos relativísticos, o Hamiltoniano é dado (em unidades atômicas) pela equação 24.

$$\hat{H}_{BO} = \underbrace{-\sum_i^N \frac{1}{2}\nabla_i^2}_{\hat{T}} \underbrace{-\sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|}}_{\hat{U}} + \underbrace{\sum_{i<j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\hat{V}_e} + \underbrace{\sum_{B<A}^M \sum_A^M \frac{1}{|R_A - R_B|}}_{\hat{E}_{rep}} \qquad (24)$$

em que i e j representam os elétrons; A e B, representam os núcleos atômicos; r_i e R_A, as coordenadas do elétron i e do núcleo A, respectivamente; e Z_A o número atômico do

átomo A. Na mesma equação, $\hat{T}$ é o operador energia cinética, $\hat{V}_e$ é o operador de repulsão elétron-elétron, que inclui a repulsão coulombiana, além de todos os termos de troca e correlação. $\hat{U}$ é o operador potencial externo relacionado aos elétrons, normalmente devido às cargas dos núcleos Z_A. Assim, $\hat{U}$ pode ser re-escrito da seguinte forma:

$$\hat{U} = \sum_A^M \sum_i^N - \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} = \sum_i^N v(r_i) \qquad (25)$$

em que v é o potencial externo.

A densidade eletrônica é dada pela equação 26.

$$\rho(r) = \int \dots \int \psi\,(r_1, r_2, \dots, r_N) * \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \qquad (26)$$

em que $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano.

A energia total do sistema é definida pela equação 27.

$$E = \int \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) * \hat{H}_{BO}\, \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \psi | \hat{H}_{BO} | \psi \rangle \qquad (27)$$

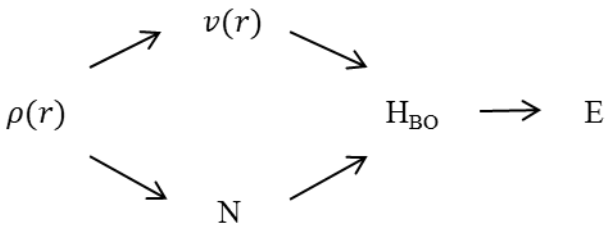
O potencial externo pode ser separado em um funcional da densidade eletrônica e dessa forma, a energia do sistema passa a ser escrita como na equação 28.

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \qquad (28)$$

Assim, um sistema de muitos elétrons é definido pela quantidade destas partículas (N) e pelo potencial externo no qual elas se movem, em outras palavras, pelo Hamiltoniano do sistema.

O método DFT é baseado nos teoremas de Hohenberg e Kohn (1964). Eles demonstraram, em seu primeiro teorema, que em sistemas de muitos corpos a energia exata do estado fundamental não-degenerado que é baseado em operadores que atuam nas funções de onda, como é feito na mecânica quântica, pode também ser representado usando funcionais aplicados à densidade eletrônica $\rho(r)$. Assim, este teorema estabelece que o potencial externo é um funcional único de $\rho(r)$, ou seja, ele demonstra que a densidade eletrônica de um sistema determina o seu número de elétrons (N) o seu potencial externo e consequentemente, o Hamiltoniano do sistema. A figura 13, abaixo apresenta a relação de dependência das variáveis básicas do teorema de Hohenberg e Kohn.

Figura 14: Relação de dependência das variáveis básicas DFT.



Sabendo que a energia do sistema é calculada através da resolução da equação de Schrödinger, $\hat{H}_{BO}\psi = E\psi$, a energia de um sistema eletrônico é determinada pela densidade eletrônica $\rho(r)$, assim:

$$E = E_v[\rho] \qquad (29)$$

em que o índice v é utilizado para evidenciar a dependência com o potencial externo $v(r)$.

Ainda de acordo com Hohenberg e Kohn, no segundo teorema, foi demonstrado que se o funcional exato for conhecido e a ele for aplicada uma densidade eletrônica qualquer, a energia total do sistema será variacional. Assim, só é possível obter a energia exata do sistema se a densidade eletrônica e o funcional para o qual ela será fornecida, também forem exatos. Além disso, havendo uma densidade eletrônica aproximada $\tilde{\rho}(r)$, tal que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E$. Assim é possível definir um funcional para este sistema.

$$F[\rho] = \langle\psi|\hat{T} + \hat{V}_e|\psi\rangle \qquad (30)$$

Como $\hat{T}$ e $\hat{V}_e$ podem ser aplicados para qualquer sistema eletrônico, este funcional é chamado de funcional universal.

Para cada densidade eletrônica aproximada $\tilde{\rho}(r)$ existe um potencial externo aproximado $\tilde{v}(r)$ e consequentemente, um $\tilde{H}$ e $\tilde{\psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$. Esta função $\tilde{\psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$ pode ser utilizada como uma função tentativa para o sistema com o potencial externo $v(r)$. De acordo com o princípio variacional a energia pode ser escrita da seguinte forma:

$$E = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \qquad (31)$$

A ideia central da teoria do funcional da densidade é obter as propriedades do estado fundamental de um sistema de moléculas, sem precisar resolver a função de onda para muitos elétrons. Para uma função de onda de um sistema de n elétrons existem 3n coordenadas, ou seja, o número de coordenadas é proporcional ao número de elétrons.

Como mencionado anteriormente, a densidade eletrônica é dada pelo quadrado da função de onda. Assim, ela depende de somente três coordenadas, independentemente do tamanho do sistema.

Uma maneira simples de entender como o método DFT pode ser usado consiste na utilização de um *software* para desenhar a estrutura de uma molécula. A partir deste esboço a teoria do funcional da densidade é utilizada para encontrar a conformação molecular de mais baixa energia. De posse dessa informação a DFT é novamente utilizada para obter propriedades moleculares como espectros de absorção e emissão, estudar os modos normais de vibração, calcular polarizabilidades, susceptibilidades, propriedades de ressonância magnética nuclear (RMN), entre outras. Vários métodos são baseados na teoria DFT. Porém, ainda não é conhecido um funcional que relacione de maneira exata a densidade eletrônica com a energia do sistema. Isto justifica o surgimento dos diversos métodos para tentar solucionar o problema.

3 OBJETIVOS

Diante do exposto, o problema abordado nesta tese tem como objetivos:

3.1 Objetivos Gerais

Sintetizar 15 compostos com estruturas inéditas contendo o grupo 1,3,4-oxadiazol e estudar de suas propriedades ópticas não-lineares, eletrônicas e líquido-cristalinas. No âmbito dessa abordagem, são esperados alguns objetivos específicos.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar 15 compostos contendo o grupo 1,3,4-oxadiazol em sua estrutura;
- Avaliar suas propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem (geração do segundo harmônico óptico) tanto de forma computacional como experimental;
- Investigar como mudanças nos grupos centrais e terminais das moléculas afetam as hiperpolarizabilidades dos compostos:
- Observar se os compostos sintetizados apresentam o fenômeno da luminescência;
- Observar se os compostos apresentam solvatocromismo em diferentes solventes.
- Analisar se os compostos apresentam o comportamento de materiais líquido-cristalinos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados nesse trabalho estão listados na tabela 1:

Tabela 1: Reagentes e Solventes utilizados na síntese dos derivados do 1,3,4-oxadiazol.

1–bromododecano	Ácido tereftálico (BDC)	Hidreto de sódio e boro ($NaBH_4$)
4–hidroxibenzaldeído	Azida de sódio (NaN_3)	Hidróxido de amônio (NH_4OH)
Acetonitrila	Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$)	Hidróxido de potássio (KOH)
Ácido 2-piridinocarboxílico	Bissulfito de sódio ($Na_2S_2O_3$)	Iodo (I_2)
Ácido 2-tiofenocarboxílico	Carbonato de Potássio (K_2CO_3)	Metanol (MeOH)
Ácido 3-piridinocarboxílico	Cloreto de amônio (NH_4Cl)	N,N, Dimetilformamida (DMF)
Ácido 3-tiofenocarboxílico	Cloreto de tionila ($SOCl_2$)	Permanganato de potássio ($KMnO_4$)
Ácido 4-piridinocarboxílico	Clorofórmio ($CHCl_3$,)	Piridina
Ácido clorídrico (HCl)	Diclorometano (CH_2Cl_2)	Tetrahidrofurano (THF)
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	Hexano (C_6H_{14})	

Os solventes piridina e DMF utilizados nas sínteses precisaram ser purificados antes de utilizá-los nas sínteses. As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CCD) em placas de sílica gel (F_{254} – Merck). As placas de CCD foram reveladas utilizando iodo e lâmpada UV (λ = 254 nm). Os compostos foram purificados por coluna cromatográfica utilizando sílica-gel 60 (Merck 230 – 440 mesh) como fase estacionária. O processo de purificação também envolveu a cristalização em metanol e etanol.

4.2 Equipamentos

As estruturas das moléculas foram obtidas utilizando o software ChemDraw Ultra 12.0. As geometrias foram otimizadas, inicialmente, com o programa HyperChem Professional e depois com o Gaussian09.

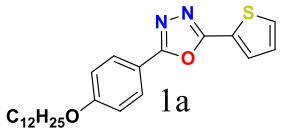
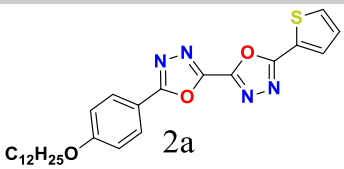
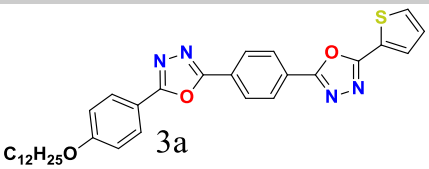
As medidas de Infravermelho foram realizadas em um equipamento da marca Bruker modelo IFS 66. A faixa da radiação utilizada apresentou número de onda variando entre 4000 a 400 cm^{-1}. As amostras foram preparadas em pastilha de KBr. Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento iHR320 – Horiba. A faixa de análise variou entre 400 e 4000 cm^{-1}. Os pontos de fusão foram obtidos em um equipamento Electrothermal / mel-temp. A análise termogravimétrica foi realizada em

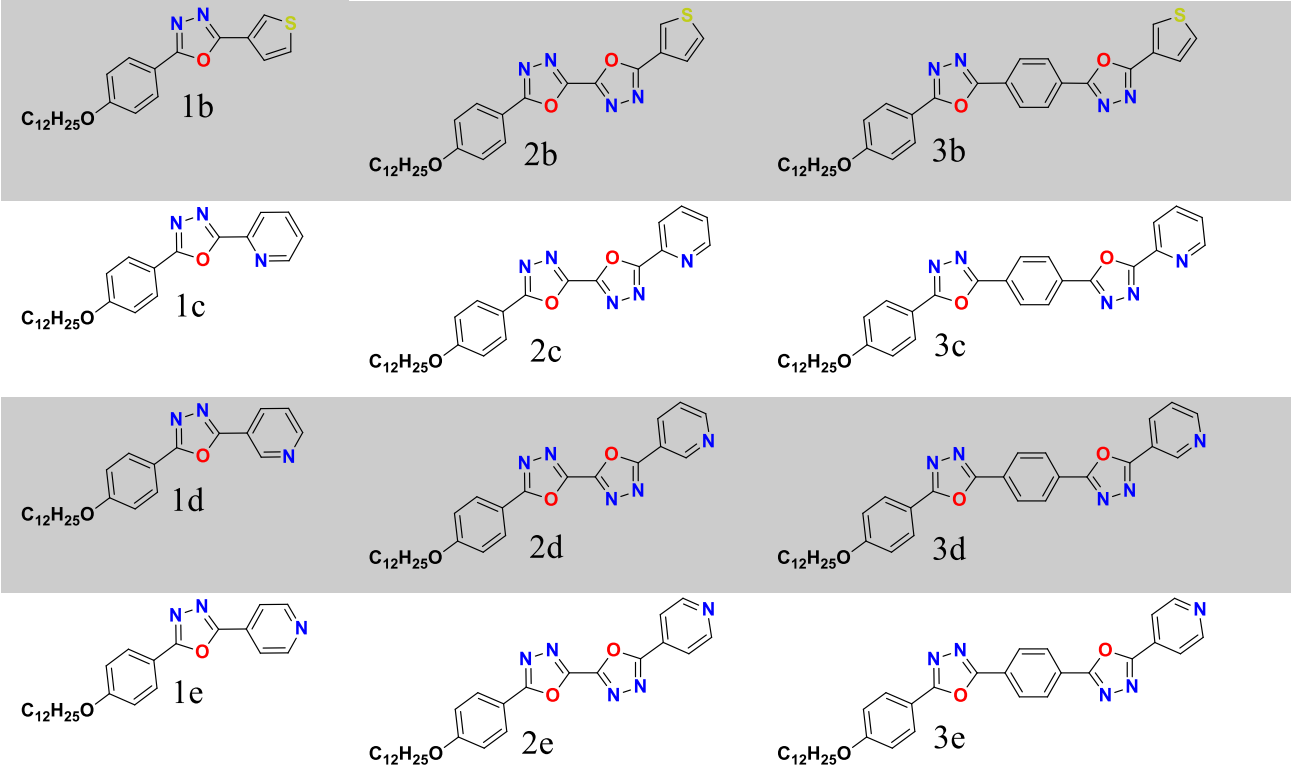
um aparelho Perkin Elmer, STA 6000. As temperaturas de decomposição dos compostos do grupo Oxa foram em torno dos 300 ºC e as moléculas do grupo DioxaBn foram por volta de 380 ºC. Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono-13 (RMN ^{1}H e ^{13}C) foram obtidos usando um equipamento da marca VARIAN modelo Unity Plus. O tetrametilsilano (TMS) foi usado como referência interna para o hidrogênio. A frequência utilizada para os núcleos de hidrogênio ^{1}H foi de 400 e 300 MHz, enquanto que para os núcleos de carbono-13 ^{13}C é usada uma frequência 100 e 75 MHz. As medidas foram feitas em clorofórmio deuterado ($CDCl_3$). Os valores de deslocamento químico (δ) são representados em partes por milhão (ppm). As multiplicidades dos sinais observados são representadas da seguinte forma: *s* (simpleto), *d* (dubleto), *dd* (duplo dubleto), *t* (tripleto), *q* (quarteto), *qui* (quinteto) e *m* (multipleto). Os espectros de absorção no UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 50 / Varian (lâmpada de xenônio). A faixa de comprimento de onda analisada variou entre 200 e 600 nm. Os espectros de emissão e excitação foram obtidos em um espectrofluorímetro modelo fluorolog-3 ISA (Horiba). A espectrometria de massas de alta resolução foi realizada em aparelho do tipo Orbitrap Thermo Qexactive. A medida de espalhamento hyper Rayleigh foi realizada utilizando os compostos dissolvidos em clorofórmio (10^{-5} mol L^{-1}). A fonte de excitação foi um Oscilador Paramétrico Óptico (OPO) - 6,5 ns, 20 Hz - bombeado por um laser Nd:YAG com Q-comutado. O comprimento de onda do OPO foi mantido em 1064 nm para todas as medições.

4.3 Procedimentos Gerais de Síntese

Neste trabalho foram propostas as sínteses das estruturas apresentadas na tabela 2.

Tabela 2: Estruturas dos compostos derivados do 1,3,4-oxadiazol propostos neste trabaho.

Moléculas sintetizadas	Moléculas á sintetizar	Moléculas sintetizadas
Grupo Oxa (1)	Grupo Dioxa (2)	Gupo DioxaBn (3)
		
1a	2a	3a



Os compostos 1a, 1b, 1d, 1e e 2a foram sintetizados previamente por Oliveira *et al.*, (2023). Nesta tese, planejamos realizar as sínteses e caracterizações dos demais compostos. Além de realizar as caracterizações complementares para os compostos já sintetizados. Os compostos do grupo Dioxa não foram sintetizados devido à falta (demora na aquisição) de alguns reagentes.

4.3.1 Grupo Oxa

A síntese dos precursores de derivados do 1,3,4-oxadiazol ocorreu em 4 etapas, como ilustrado no esquema 2.

Cromóforos não simétricos derivados do 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol.

Os compostos foram sintetizados a partir da síntese de Huisgen e com exceção do composto Oxa-2-Py, todas as outras moléculas do grupo foram sintetizadas durante o trabalho do mestrado.

Etapa 1. Síntese do 4-(dodeciloxi)benzaldeído (Ald-1)

Preparação do aldeído de cadeia longa a partir do 1-bromododecano e do 4-hidroxibenzaldeído:

Foram adicionados 1 g (8,19 mmol) do 4-hidroxibenzaldeído, 2,45 g (9,83 mmol) de bromododecano, 2,26 g (16,35 mmol) de K_2CO_3 e 50 mL de acetonitrila, em

um balão de 100 mL equipado com condensador de refluxo. A mistura foi deixada sob refluxo por 24 horas.

Tratamento: A mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada para retirar o K_2CO_3. Em seguida, foram adicionados 20 mL de diclorometano. O produto foi concentrado em um evaporador rotativo e isolado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente hexano:acetato 95:5). O produto purificado forneceu 2.36 g (98,8%) do aldeído, um líquido amarelado.

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

RMN-^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm):δ = 14,12; 23,00; 26,00; 29,00; 29,34; 29,47; 29,57; 29,62; 29,64; 31,92; 68,38; 114,74; 129,69; 132,00; 164,24; 168,45; 190,82.

Etapa 2: Síntese do 4-(dodeciloxi)benzonitrila (Nit-1)

Preparação de Nitrila a partir de Aldeído:

Foram adicionados 2,32 g (7,9 mmol) do aldeído **Ald-1** em um balão de 50 mL, 6,6 mL de NH_4OH (28%) e 20 mL de THF. Em seguida, foi adicionado 2,2 g (8,7 mmol) de I_2, sob agitação. A mistura reacional foi submetida à agitação durante 6 horas a temperatura ambiente.

Tratamento: Inicialmente foi adicionada uma solução aquosa de $Na_2S_2O_3$ (10%) até o a coloração marrom desaparecer (excesso de I_2). Em seguida, a parte orgânica foi extraída em $CHCl_3$, e assim foram obtidos a nitrila **Nit-1** e o remanescente do aldeído **Ald-1**. Posteriormente, a amostra foi dissolvida em 20 mL de THF e foi adicionado $NaBH_4$ para reduzir o aldeído residual a álcool (o processo foi acompanhando por TLC). Por fim, a solução foi filtrada, o THF foi evaporado. O sólido foi purificado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente $CHCl_3$:Hex 2:3), Foram obtidos 2,14 g (**94%**) da nitrila **Nit-1** pura, um sólido amarelado.

RMN-^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ = 0,88 (*t*, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH_3); 1,2-1,4 (*sinal largo*, 16H, -CH_2-); 1,48 (*qui*, *J* = 7,2 Hz, 2H, -CH_2-); 1,77 (*qui*, 2H, -CH_2CH_2O-); 3,93 (*t*, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH_2O-); 6,64 (*t*, *J* = 3 Hz, 2H, δ-Ar); 6,74 (*d*, *J* = 3 Hz, 2H, δ-Ar).

RMN-^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm): δ = 14,09; 22,66; 25,97; 29,09; 29,26; 29,32; 29,34; 29,56; 29,61; 31,89; 68,33; 106,1; 115,06; 123,75; 128,80; 133.97; 165,10.

Etapa 3. Síntese do 5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1*H*-tetrazol (Tet-1)

Preparação do tetrazol a partir da nitrila:

Foram adicionados 2,3 g (4,8 mmol) da nitrila **Nit-1**, 3 g (20 mmol) de NaN_3, 1,05 g (20 mmol) de NH_4Cl e 20 mL de DMF em um balão de 100 mL. A mistura reacional foi submetida a refluxo por 12 horas[1].

Tratamento: A mistura foi colocada em um béquer com água e gelo e foi deixada em agitação por 20 minutos. Em seguida, o produto foi filtrado a vácuo e recristalizado em etanol. Foi obtido 2,4 g (**96%**) do tetrazol **Tet-1**, um sólido amarelado.

RMN-^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ = 0,87 (*t*, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH_3); 1,20 -1,32 (*sinal largo*, 16H, -CH_2-); 1,48 (*qui*, *J* = 7,1 Hz, 2H, -CH_2-); 1,70 (*qui*, 2H, -CH_2CH_2O-); 3,89 (*t*, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH_2O-); 4,53 (s, 1H, NH-); 6,65 (*t*, *J* = 3 Hz, 2H, δ-Ar); 7,73 (*d*, *J* = 3 Hz, 2H, δ-Ar).

RMN-^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm): δ = 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,35; 29,41; 29,58; 29,64; 29,67; 29,71; 31,9; 68,4; 105,4; 114,4; 125,2; 157,2; 160,9.

Metodologia Geral para Preparação dos Cloretos de Ácidos (Cl-Ar).

Etapa 4. Síntese dos cloretos de tiofeno-2-carbonilo (Ac-2-Tio), tiofeno-3-carbonilo (Ac-3-Tio), picolinoílo (Ac-2-Py), nicotinoílo (Ac-3-Py) e isonicotinoílo (Ac-4-Py).

Preparação dos Cloretos de Ácidos (Cl-Ar) a partir dos ácidos

Foi adicionado (1,64 mmol) dos respectivos ácidos (**Ac-2-Tio, Ac-3-Tio, Ac-2-Py, Ac-3-Py e Ac-4-Py**) a um balão de duas bocas. Em seguida, foi adicionado 5 mL de $SOCl_2$, sob agitação e duas gotas de DMF. A mistura reacional foi colocada em refluxo durante quatro horas. Posteriormente, o cloreto de tionila foi retirado pelo processo de destilação. Dessa forma, foram obtidos os seguintes cloretos de ácidos (**Cl-2-Tio, Cl -3-Tio, Cl -2-Py, Cl -3-Py e Cl-4-Py**). Em seguida, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, e reiniciou-se o refluxo durante 12 horas com o sistema isolado de oxigênio. As reações foram realizadas *in situ* porque os cloretos de ácido são compostos instáveis. Por esse motivo, elas não foram caracterizadas e nem tiveram os seus rendimentos calculados.

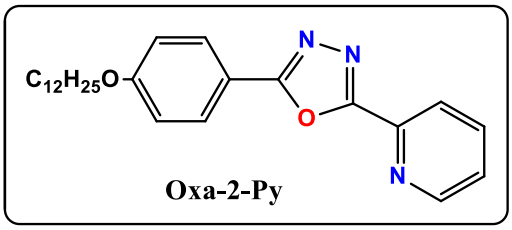
[1] Durante este procedimento ocorre a formação da azida de amônio (composto explosivo) gerada em situ. Dessa forma, se faz necessário usar uma espátula (vez em quando) para empurrar o excesso deste composto sublimado de volta para a suspensão.

Metodologia Geral para Preparação dos derivados do 1,3,4-oxadiazol.

Foi adicionado 1,1 equivalentes (1,80 mmol,) do **Tet-1** aos respectivos cloretos de ácido (**Cl-2Tio, Cl -3Tio, Cl -2Py, Cl -3Py e Cl-4Py**) que foram sintetizados anteriormente. O procedimento foi realizado *in situ*. Em seguida, foi adicionado 10 mL de piridina "seca". A mistura reacional foi submetida a um refluxo por 12 horas.

Tratamento: O produto da reação foi derramado em água destilada com gelo e foi deixado em agitação por 20 minutos. Posteriormente, o sólido filtrado e cristalizado em etanol quente, o que forneceu um sólido parcialmente puro.

Síntese do 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazol (Oxa-2-Py).



Oxa-2-Py

Foi adicionado 288 mg (2,34 mmol) do **Cl-2Tio** e 810 mg (2,45 mmol) do **Tet-1** em 5 mL de piridina.

Tratamento: O composto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica-gel. O eluente utilizado foi uma mistura de solventes ($CHCl_3$:MeOH 9,5:0,5). A quantidade de produto obtido (**Oxa-2-Py**) foi de 405 mg (42,5%), um sólido branco amarelado. (P. F.= 92-95ºC)

RMN-^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ = 0,89 (*t*, *J* = 6.7 Hz 3H, CH_3); 1,27 (*s*, 16H, -CH_2); 1,49 (*qui*, *J* = 7,2 Hz, 2H, -CH_2); 1,84 (*qui*, 2H, -CH_2CH_2O-); 4,06 (*t*, *J* = 6,8 Hz, 2H, -CH_2O-); 7,04 (*d*, *J* = 8,7 Hz, 2H, δ-Ar); 7,49 (*d*, *J* = 8,2 Hz, 2H, δ-Ar). 8,05 (*d*, *J* = 9,2 Hz, 1H, δ-Ar) 8,44 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, δ-Ar) 8.76 (*d*, *J* = 4,8 Hz, 1H, δ-Ar); 8,95 (*s*, 1H, δ-Ar)

RMN-^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm): δ = 14,07; 22,65; 25,95; 29,12; 29,30; 29,33; 29,53; 29,56; 29,61; 29,63; 31,89; 68,33; 114,83; 115,06; 120,64; 123,75; 128,84; 134.05; 147,69; 152,16; 161,95; 161,04; 164,90.

4.3.2 Grupo DioxaBn

Cromóforos não simétricos derivados do 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(4-(5-(aril)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)-1,3,4-oxadiazol (Grupo DioxaBn)

Metodologia Geral para a Síntese dos 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(4-(5(aril)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)-1,3,4-oxadiazóis.

Com exceção do composto **DioxaBn-2-Tio**, todas as outras moléculas do grupo foram sintetizadas neste trabalho.

Formação dos compostos intermediários.

A reação de formação do 5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1*H*-tetrazol (**Tet-1**) foi descrito descrito na etapa 3 do 3.2.1.

Etapa 1. Síntese do Tereftalato de dimetilo (Di-Éster)

Reação de Esterificação do Ácido Tereftálico:

Foram adicionados 5,56 g do ácido tereftálico (BDC), (33,47 mmol), 1 mL de H_2SO_4 (99,8%) e 100 mL de metanol em um balão de 500 mL. O sistema foi colocado em agitação e submetido a refluxo por 12 horas. A fase orgânica foi extraída e o produto foi concentrado.

Tratamento: O produto obtido foi cristalizado em uma mistura de etanol/CH_2Cl_2 (4:1). A massa do produto formado foi de 6,10 g (93,92%). O composto formado foi um sólido branco.

RMN-^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm): δ = 3,95 – 3,88 (*s*, 6H); 8,11 (s, 4H, δ-Ar)

Etapa 2. Síntese do 4- (metoxicarbonil) benzoato de potássio (Sal-Éster)

Conversão do di-Éster ao Sal-Éster:

Em um balão de 50 mL foi adicionado 2,00 g (10,30 mmol) do tereftalato de dimetilo e 12 mL de tolueno. A reação foi deixada em agitação por 2 horas a 80ºC para dissolver bem o di-Éster na solução. Em seguida, 0,564 g (100 mmol) de hidróxido de potássio foram dissolvidos em 3,3 mL de metanol. A mistura reacional foi adicionada a um balão e foi colocada em agitação por 20 minutos a temperatura ambiente. A reação produziu um precipitado, que em seguida foi filtrado.

Tratamento: O produto foi lavado em clorofórmio por três vezes. Em seguida o precipitado foi cristalizado em uma mistura CH_2Cl_2/metanol (3:1). Foi obtido 1,87 g (82,94%) do produto, um sólido branco amarelado.

RMN-^{1}H (D_2O, 300 MHz, ppm): δ = 3,78 (*s*, 3H, CH_3); 7,75 (*d*, *J* = 8,0 Hz, 2H, δ-Ar); 7,87 (*d*, *J* = 8,0 Hz, 2H, δ-Ar);

Etapa 3. Síntese do 4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-ilo)benzoato de metilo (OxaBn-Éster).

Reação de formação do primeiro grupo 1,3,4-oxadiazol.

Foi utilizado o procedimento geral para preparação dos cloretos de ácido descrito na etapa 4, os ácidos foram substituídos por 0,925 g (4,24 mmol) do **Sal-Éster**. A formação do grupo 1,3,4-oxadiazol seguiu também procedimento geral para a preparação desta classe de compostos. Neste processo, foi utilizado 1,4 g (3 mmol) do (Tet-1).

Tratamento: O sólido obtido foi cristalizado em metanol. Em seguida, ele foi purificado por coluna cromatográfica de sílica-flash (eluente: clorofórmio). Dessa forma, foram obtidos 1,70 g (86,29%) do produto **OxaBn-Éster** puro, um sólido acinzentado.

RMN-^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm): δ = 0,88 (*t*, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH_3); 1.27 (*s*, 16H, -CH_2-); 1,48 (*qui*, *J* = 7,1 Hz, 2H, -CH_2) 1,82 (*qui*, 2H, -CH_2-); 3,97 (*s*, 3H, CH_3); 7,02 (*d*, *J* = 8.9 Hz, 4H, δ-Ar); 8,07 (*d*, *J* = 8,9 Hz, 2H, δ-Ar); 8,19 (*s*, 4H);

RMN-^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, ppm): δ = 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.

Etapa 4. Síntese Ácido 4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-ilo)benzoico (OxaBn-Ac)

Reação de hidrólise do OxaBn-Éster.

Foram dissolvidos 333 mg (7,16 mmol) do **OxaBn-Est** em uma mistura de 15 mL de THF e 5 mL de água, em seguida foram colocadas em um balão de 50 mL. Posteriormente, 201 mg de KOH foram adicionados à mistura reacional e foi submetido a um refluxo por 6 horas.

Tratamento: Foram adicionados H_2O e HCl concentrado. Em seguida a mistura foi colocada em agitação por 30 minutos. O precipitado foi filtrado a vácuo e recristalizado em etanol. Foram obtidos 303 mg (93,81%) do produto **OxaBn-Ac**, um sólido branco amarelado.

Síntese dos derivados do 2-(4-(1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)-5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol.

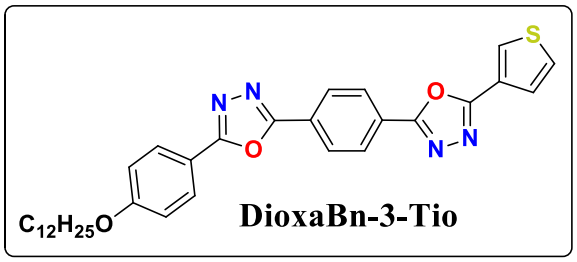
Outra vez, foi seguido o procedimento geral para preparação dos cloretos de ácido descrito na etapa 4. Foram utilizadas quantidades variáveis do **OxaBn-Ac** para cada síntese. Também foi utilizado o procedimento geral para a formação do segundo grupo 1,3,4-oxadiazol da molécula.

Para isso, foram utilizadas quantidades variadas do **OxaBn-Cl** com os respectivos tetrazóis **Tet-3-Tio, Tet-2-Py, Tet-3-Py, Tet-4-Py**

Tratamento: O sólido foi purificado, inicialmente, por uma cristalização e em seguida por uma coluna cromatográfica de sílica-flash (eluente: clorofórmio). Após os procedimentos foram obtidos os compostos finais. As quantidades utilizadas e os procedimentos de purificação adicionais de cada composto foram descritos individualmente.

***Formação dos compostos finais*.**

2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(4-(5-(tiofen-3-il)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)-1,3,4-oxadiazol (DioxaBn-3-Tio).

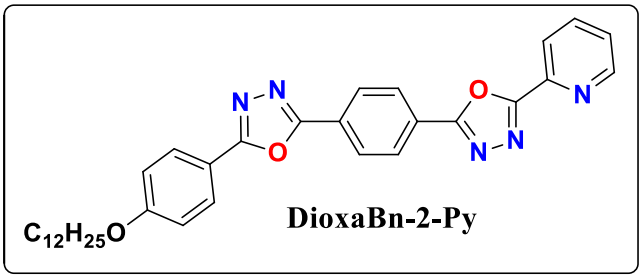


Foram utilizados 160 mg (0,341 mmol) do **OxaBn-Cl** e 43 mg (0,282 mmol) do **Tet-3-Tio** em 5 mL de piridina.

Purificação: O composto foi isolado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente $CHCl_3$:MeOH 9,5:0,5), o que forneceu 87 mg (46%) do produto Di**oxaBn-3-Tio** puro, um sólido amarelado. Ponto de fusão (P. F.= 203 ºC)

RMN-^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ = 0,88 (*t*, *J* = 5.8 Hz, 3H, CH_3); 1,25 (*s*, 16H, -CH_2-); 1,48 (*qui*, *J* = 7,1 Hz, 2H, -CH_2) 1,82 (*qui*, 2H, -CH_2CH_2O-); 4,04 (*t*, *J* = 6,5 Hz, 2H, -CH_2O-); 7,03 (*d*, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,53 (*dd*, *J* = 5.7 Hz, 3,5 Hz, 1H, δ-Ar); 7,70 (*dd*, *J* = 5.7 Hz, 3,5 Hz, 1H, δ-Ar); 8,08 (*d*, *J* = 8,9 Hz, 2H, δ-Ar); 8,17 (*d*, *J* = 8,4 Hz, 1H, δ-Ar); 8,29 (*s*, 4H, δ-Ar).

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

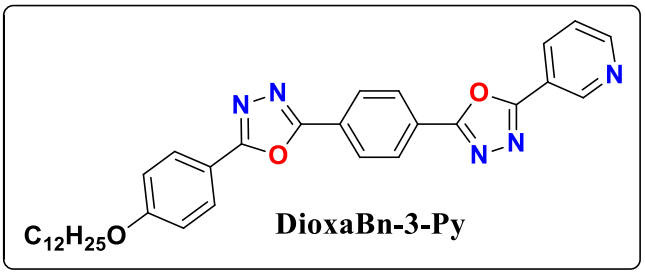


Foram utilizados 205 mg (0,437 mmol) do **OxaBn-Cl** e 80 mg (0,543 mmol) do **Tet-2-Py** em 5 mL de piridina.

Purificação: O composto foi isolado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente $CHCl_3$:MeOH 9,5:0,5), o que forneceu 120 mg (50%) do produto **DioxaBn-2-Py** puro, um sólido amarelado. Ponto de fusão (P. F.= 212 ºC)

RMN-^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ = 0,88 (*t*, *J* = 6.6 Hz, 3H, CH_3); 1,27 (*s*, 16H, -CH_2-); 1,48 (*qui*, *J* = 7,2 Hz, 2H, -CH_2) 1,83 (*qui*, 2H, -CH_2CH_2O-); 4,04 (*t*, *J* = 6,5 Hz, 2H, -CH_2O-); 7,04 (*d*, *J* = 8,8 Hz, 2H); 7,56 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 1H, δ-Ar); 8,09 (*d*, *J* = 8,9 Hz, 4H, δ-Ar); 8,18 (*d*, 2H, δ-Ar); 8,29 (*d*, 4H, δ-Ar)

2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(4-(5-(piridin-3-il)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)-1,3,4-oxadiazol (DioxaBn-3-Py).

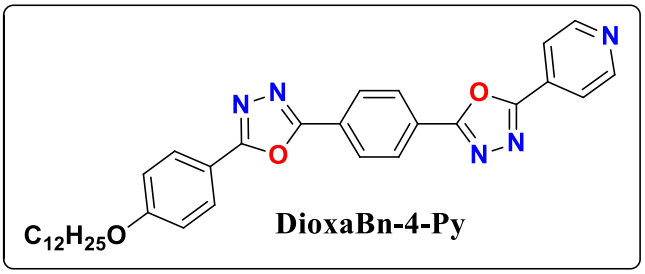


Foram utilizados 203 mg (0,433 mmol) do **OxaBn-Cl** e 79 mg (0,536 mmol) do **Tet-3-Py** em 5 mL de piridina.

Purificação: O composto foi isolado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente $CHCl_3$:MeOH 9,5:0,5), o que forneceu 132 mg (56%) do produto Di**oxaBn-3-Py** puro, um sólido amarelado. Ponto de fusão (P. F.= 203 ºC)

RMN-^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ = 0,88 (*t*, *J* = 6.6 Hz, 3H, CH_3); 1,27 (*s*, 16H, -CH_2-); 1,48 (*qui*, 7,1 Hz, 2H, -CH_2) 1,83 (*qui*, 2H, -CH_2CH_2O-); 4,04 (*t*, *J* = 6,5 Hz, 2H, -CH_2O-); 7,03 (*d*, *J* = 9,0 Hz, 2H); 7,53 (*dd*, *J* = 7,9Hz, 3,1 Hz, 2H, δ-Ar); 8,08 (*t*, *J* = 8,9 Hz, 1H, δ-Ar); 8,29 (*d*, *J* = 9,1 Hz, 4H, δ-Ar); 8,47 (*d*, *J* = 8,1 Hz, 1H, δ-Ar); 8,83 (*d*, *J* = 6,2 Hz, 1H, δ-Ar); 9,39 (*s*, 1H)

2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(4-(5-(piridin-4-il)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)-1,3,4-oxadiazol (DioxaBn-4-Py).



Foram utilizados 290 mg (0,618 mmol) do **OxaBn-Cl** e 100 mg (0,679 mmol) do **Tet-4-Py** em 5 mL de piridina.

Purificação: O composto foi isolado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente $CHCl_3$:MeOH 9,5:0,5), o que forneceu 146 mg (43%) do produto Di**oxaBn-4-Py** puro, um sólido amarelado escuro. Ponto de fusão (P. F.= 205 ºC)

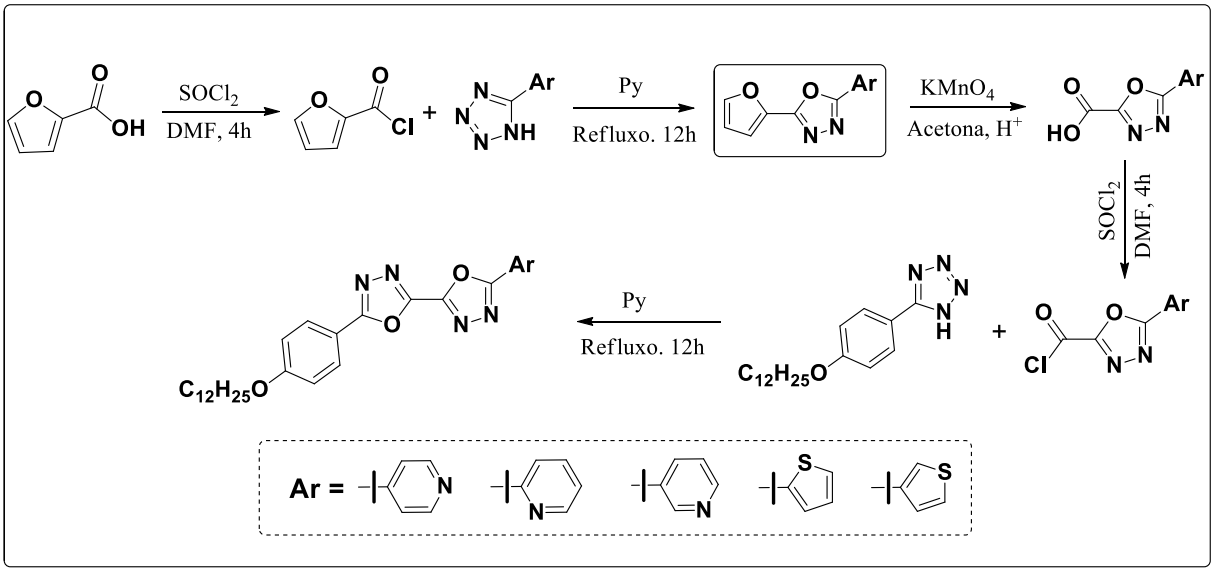
RMN-^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ = 0,88 (*t*, *J* = 6,6 Hz, 3H, CH_3); 1,25 (*s*, 16H, -CH_2-); 1,48 (*qui*, *J* = 7,1 Hz, 2H, -CH_2) 1,83 (*qui*, 2H, -CH_2CH_2O-); 4,05 (*t*, *J* = 6,6 Hz, 2H, -CH_2O-); 7,04 (*d*, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,58 (*d*, *J* = 8,5 Hz, 2H, δ-Ar); 8,09 (*d*, *J* = 8,2 Hz, 2H, δ-Ar); 8,17 (*d*, *J* = 8,5 Hz, 2H, δ-Ar); 8,29 (*s*, 4H, δ-Ar).

4.3.3 Grupo Dioxa

Cromóforos não simétricos derivados do 2,2'-*bis*(1,3,4-oxadiazol)

Procedimento Geral para a Formação dos 5-(4-(dodeciloxi)fenil)-5'-(tiofenil ou piridinil)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazol) (Grupo Dioxa).

Esquema 3: Rota de síntese dos compostos do grupo Dioxa.



Formação dos compostos intermediários.

A síntese dos compostos intermediários do grupo Dioxa seguiu o procedimento geral para a preparação dos cloretos de ácido descrito anteriormente no esquema 6, (etapa 4). Em um balão de 100 mL, foram adicionados 461 mg (3 mmol) do ácido furan-2-carboxílico.Após a formação do cloreto furano-2-carbonilo, foram adicionados 408mg (3 mmol) do **Tet-3-Tio** e 441 mg (3 mmol) dos **Tet-2-Py**, **Tet-3-Py** e **Tet-4-Py**. Em seguida adicionou-se 5 mL de piridina e a mistura foi submetida a um refluxo.

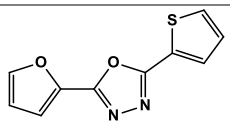
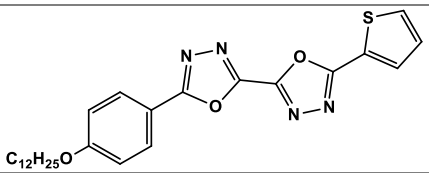
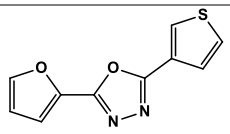
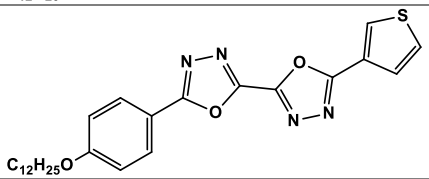
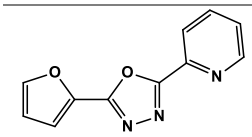
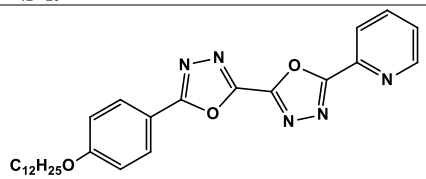
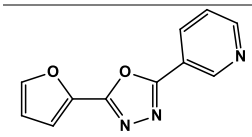
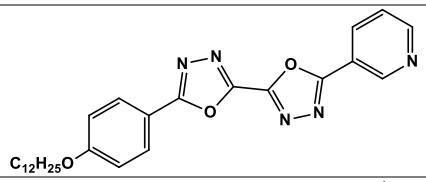
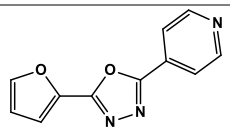
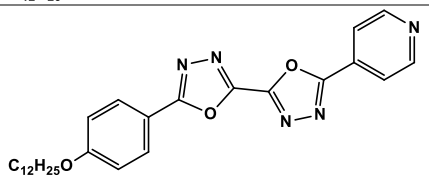
Purificação: O sólido foi purificado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente $CHCl_3$:MeOH 9,5:0,5). Em seguida, o produto foi rescristalizado em etanol, o que forneceu 300 mg (86,56%) do produto **Oxa-3-Fur** puro, um sólido amarelado.

RMN-^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ = 6,62 (dd, *J* = 3,4 - 1,7 Hz, 1H, δ-Ar); 7,32 – 7,13 (*m*, 2H, δ-Ar); 7,58 (*d*, *J* = 5,0 Hz, 1H, δ-Ar); 7,67 (*s*, 1H, δ-Ar); 7,83 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 1H, δ-Ar).

RMN-^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm): δ = 112,2; 114,2; 124,7; 128,2; 130; 130,4; 139,2; 145,8 156,8; 160,2.

As sínteses dos compostos do grupo Dioxa não foram finalizadas. Entretanto, os produtos intermediários foram produzidos. A tabela 3 apresenta a estrutura destes compostos, seus rendimentos e respectivos pontos de fusão.

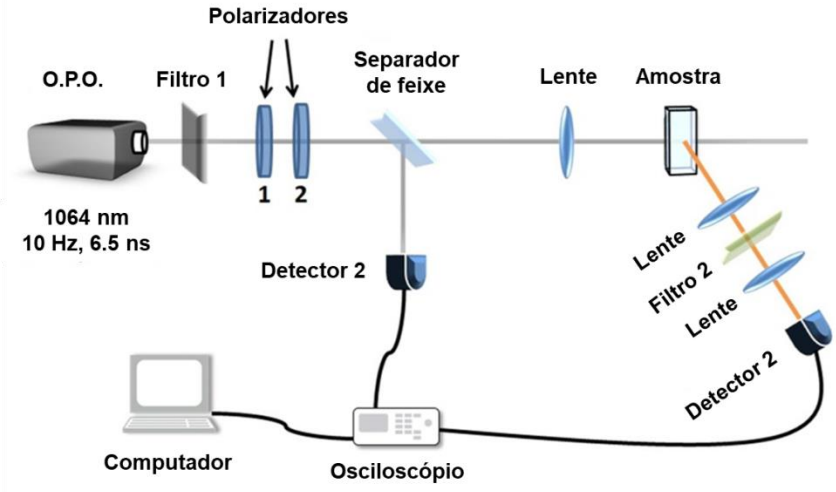
Tabela 3: Estruturas dos compostos intermediários com seus respectivos rendimentos e pontos de fusão.

Precursor	Rend.(%)	P. F.(°C)	Composto	Rend.(%)
	-	- (373)		
	52	317 (-)		
	60	311 (389,5)		
	65	314 (391)		
	57	312 (398)		

4.4 Espalhamento Hyper Rayleigh

Para realizar o experimento e obter o sinal do espalhamento Hyper Rayleigh é necessário a montagem de um sistema como o apresentado na figura 15.

Figura 15: Esquema experimental para a realização de medidas de espalhamento Hyper Rayleigh. (Adptada de Barbosa –silva *et al.*, 2019).

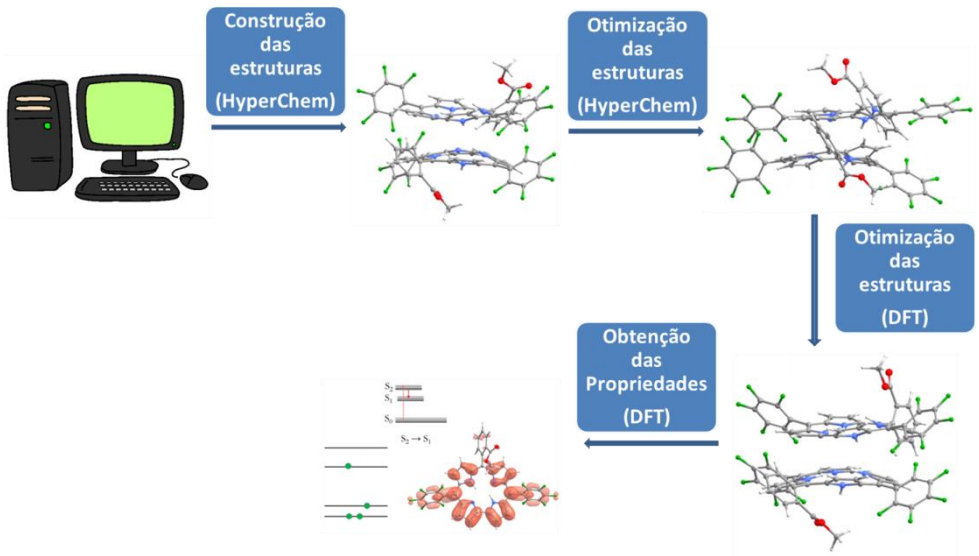


A fonte de excitação foi um Oscilador Paramétrico Óptico (OPO) - 6,5 ns, 10 Hz - bombeado por um laser Nd:YAG com Q-switched. O filtro 1 foi utilizado para evitar a incidência da luz das lâmpadas laser na amostra. A intensidade do feixe laser foi controlada por um conjunto de polarizadores e focada nas amostras por uma lente focal de 5 cm. A polarização do laser incidente na amostra foi mantida a mesma durante as medições, para isto, o polarizador 1 foi rotacionado enquanto o polarizador 2 foi mantido fixo. O eixo de rotação do polarizador 1 e o feixe do OPO são paralelos. Uma lente focal de 5 cm foi utilizada para focar o feixe de luz laser nas amostras. Elas foram dissolvidas em clorofórmio e colocadas em cubetas de quartzo com 10 mm de comprimento. Todas as medidas foram comparadas com uma amostra de referência padrão, uma solução de para-nitroanilina (p-NA) em metanol. O sinal EHR foi captado perpendicularmente à direção do feixe laser por um par de lentes de 5 cm e o sinal foi acoplado a um fotomultiplicador ou a um detector óptico rápido (tempo de aumento: 1 ns). Um filtro de interferência, centrado em 532 nm, com largura total a meio-máximo de 1 nm, foi utilizado para evitar que a luz laser espalhada (a 1064 nm), bem como a fluorescência (com comprimento de onda inferior a 532 nm), induzida pela absorção multifotônica, atingissem o fotomultiplicador ou o fotodiodo rapidamente.

4.5 Procedimento Computacional

O procedimento computacional envolveu os seguintes passos descritos no fluxograma da figura 16 abaixo:

Figura 16: Fluxograma do procedimento computacional utilizado para obter os resultados das propriedades calculadas.



O trabalho computacional consistiu em obter as estruturas através do software de modelagem molecular *HyperChem*. Em seguida, as estruturas foram previamente otimizadas a partir do default do software. Posteriormente, utilizou-se o *software GaussView 5.0* com as estruturas de menor energia para preparar os *inputs* com os novos parâmetros. A estrutura foi novamente otimizada a partir da metodologia de cálculo DFT (*Density Functional Theory*) com os funcionais híbridos B3LYP (que utiliza a combinação do funcional de troca proposto por Becke com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr) e o ωB97XD com o método correção de dispersão de Grimme's. O conjunto de funções base de utilizadas foi o 6-31++G(d, p).

As estruturas obtidas após o processo de otimização foram utilizadas para realizar as simulações e obter as propriedades eletrônicas dos compostos no estado neutro. Os cálculos de momentos de dipolo (μ), polarizabilidades (α), hiperpolarizabilidades (β) e *gap* HOMO-LUMO foram realizados utilizando os mesmos funcionais. Todos os cálculos foram realizados utilizando o software *Gaussian 09* (Frisch *et al*., 2009). Este é um programa de estrutura eletrônica muito utilizado por cientistas de diversas áreas. Ele utiliza as leis da mecânica quântica para prever a estrutura e diversas propriedades de átomos, moléculas e outros sistemas. Nele podem ser realizados cálculos utilizando métodos de mecânica molecular, *ab initio*, semiempíricos, DFT e Hartree-Fock. Assim, o momento de dipolo teórico é obtido a partir das componentes de μ nas x, y, e z. As expressões para as componentes do momento de dipolo forncecidas pelo *Gaussian 09* são:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y &= \alpha_{xy}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_z &= \alpha_{xz}E_x + \alpha_{yz}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \qquad (32)$$

em que os α são as polarizabilidades (resposta de 1º ordem à aplicação de um campo elétrico) em suas respectivas direções e os E representam os campos elétricos em cada uma das direções do plano cartesiano.

A polarizabilidade isotrópica fornecida pelo *Gaussian 09* é dada pela seguinte expressão:

$$\alpha_0 = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3} \qquad (33)$$

em que α_{xx}, α_{yy} e α_{zz} são os componentes do tensor polarizabilidade nas direções x, y e z.

As hiperpolarizabilidades estáticas teóricas (β_0) são obtidas a partir das 27 componentes do tensor β. Tomando o momento de dipolo em torno de um eixo do sistema de coordenadas moleculares e utilizando a simetria de Kleinman (1962), as hiperpolarizabilidades estáticas são obtidas pela equação 34, abaixo:

$$\beta_0 \equiv \left(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2\right)^{1/2} \qquad (34)$$

em que β_x, β_y e β_z são expressos por:

$$\begin{aligned} \beta_x &= \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y &= \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz} \\ \beta_z &= \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz} \end{aligned} \qquad (35)$$

A primeira hiperpolarizabilidade teórica dependente da frequência (β_{EHR}), pode ser obtida a partir dos 27 componentes do tensor β (Cardenuto *et al*., 2016; Gester *et al*., 2020; Barbosa-Silva *et al*., 2023) pela expressão:

$$\beta_{HRS} = \sqrt{(\beta_{ZZZ}^2) + (\beta_{ZXX}^2)} \qquad (36)$$

Os valores teóricos de β_0 foram calculados usando o limite de frequência zero de β_{EHR}. Os resultados de β_0 e β_{EHR} calculados foram usados para a comparação direta com os valores experimentais de $\beta_{exp}^{\lambda=0}$ e $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$, respectivamente.

Para as moléculas solvatadas foram utilizados os mesmos funcionais e o mesmo conjunto de funções de base. O modelo de solvatação também foi obtido utilizando o programa *Gaussian09*, em que o ambiente líquido foi modelado a partir de um modelo contínuo. O solvente utilizado foi o clorofórmio e a constante dielétrica considerada foi de 4.71.

Inicialmente os cálculos de solvatação das estruturas sintetizadas foram realizados com a versão do formalismo de equações integrais do modelo de polarização contínua (IEF-PCM) (Tomasi *et al*., 2005). Entretanto, este modelo não descreve bem alguns tipos de interação entre o soluto e o solvente (Mennucci *et al*., 2002). Dessa forma, os resultados dos parâmetros calculados para as moléculas solvatadas foram obtidos através do modelo de solvatação baseado na densidade (SMD) (Truhlar *et al*., 2009). As simulações foram realizadas em duas máquinas, o cluster Neumann II do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) e um notebook Samsung Book Intel Core i5 1135G7.

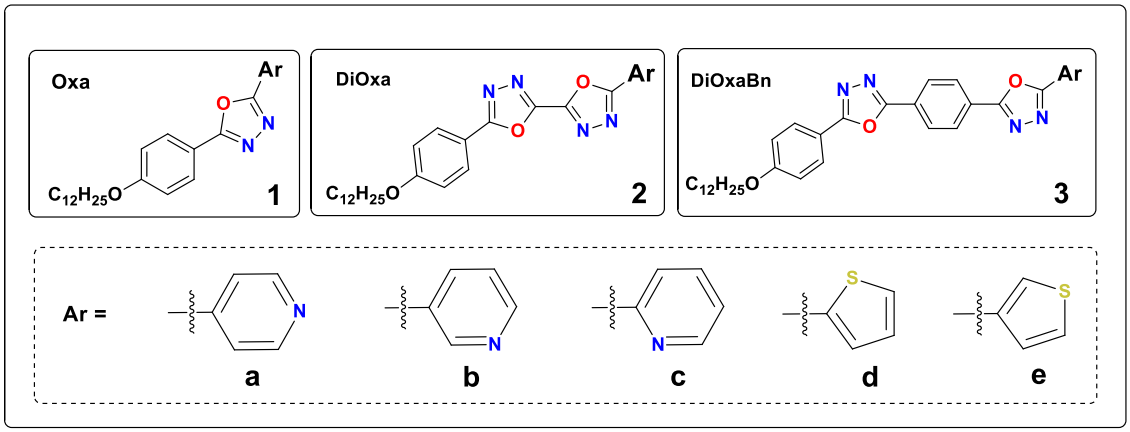
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ideia inicial deste trabalho consistiu em sintetizar três classes de moléculas contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, resultando em um total de 15 estrututras. Estas classes foram nomeadas de Oxa, Dioxa e DioxaBn, de acordo com os grupos presentes na molécula. Desta forma, foram sintetizadas cinco moléculas (com estruturas inéditas) centradas no grupo 1,3,4-oxadiazol durante o trabaho de mestrado, além de mais cinco compostos finais e quatro estruturas intermediárias durante o trabalho de doutorado. Assim, foi realizado o estudo das propriedades térmicas de alguns compostos através das técnicas de DSC, TGA e ponto de fusão. O estudo das propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem também foi realizado. Desta forma, foi utilizada a técnica de espalhamento hiper Rayleigh para duas das moléculas sintetizadas. Além disso, foi realizado um estudo computacional das estruturas, através do qual foi observado, que elas poderiam apresentar propriedades ópticas não-lineares, como por exemplo a geração do segundo harmônico óptico.

5.1 Estrutura dos Derivados Assimétricos do 1,3,4-oxadiazol

Os compostos sintetizados neste trabalho, possuem estrutura geral do tipo A-π-B centrada no grupo 1,3,4-oxadiazol e com extremidades contendo cadeias longas alifáticas e grupos aromáticos substituídos. As diferenças entre as classes de estruturas sintetizadas está na quantidade e na maneira como os heterociclo 1,3,4-oxadiazol estão dispostos. Na classe Oxa há apenas um heterociclo 1,3,4-oxadiazol. A classe Dioxa apresenta dois heterociclos 1,3,4-oxadiazol unidos e a classe DioxaBn contém dois heterociclos 1,3,4-oxadiazol separados por um anel fenilêno. As estruturas também possuem anéis aromáticos doadores de elétrons (grupo piridinil) ou aceitadores de elétrons (grupo tiofenil), além do grupo alcóxido (doador de elétrons), os quais estão presentes nas três classes de compostos estudadas. A observação dos estudos realizados na literatura trouxe a ideia de realizar um estudo computacional de suas propriedades ópticas não-lineares. Dessa forma, foi possível verificar como estas propriedades são afetadas pela variação de um ou mais grupos na estrutura da molécula. A figura 17 ilustra a estrutura dos compostos estudados.

Figura 17: Planejamento estrutural dos cromóforos polares.



De acordo com a literatura, cada parte da estrutura é responsável por alguma função ou propriedade do composto. A cadeia alquílica ($C_{12}H_{25}O$-) é responsável pela flexibilidade da molécula bem como pela anisotropia molecular. O centro (1,3,4-oxadiazol) é responsável pela forma da molécula. Muitas vezes, são formados por grupos aromáticos. Os conectores aromáticos são responsáveis por ajudar a quebrar a simetria da molécula. Já os grupos terminais (piridinil e tiofenil) são responsáveis pela mudança nas propriedades físicas e químicas dos compostos.

5.2 Síntese e Caracterização dos Compostos Assimétricos

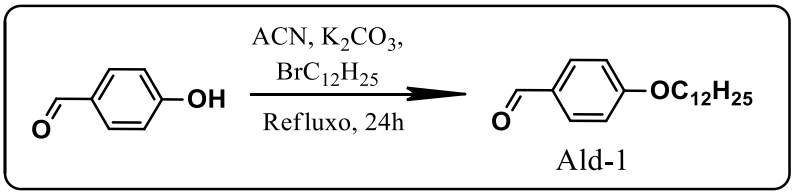
5.2.1 Síntese dos intermediários do grupo 1,3,4-oxadiazol (Grupo Oxa)

Inicialmente, a síntese dos derivados assimétricos do 1,3,4-oxadiazol consistiu na preparação dos compostos intermediários.

4-(dodeciloxi)benzaldeído (Ald-1)

O composto **Ald-1** foi produzido a partir da síntese de Williamson. Este processo ocorre por meio de uma reação do tipo S_N2, em que o sal básico (K_2CO_3), promove a formação do íon fenolato (base conjugada do grupo fenólico). O íon ativa o grupo nucleofílico e facilita a ocorrência da reação (Williamson, 1851).

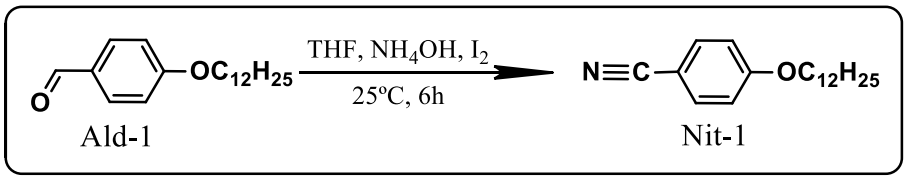
Esquema 4: Síntese do 4-(dodeciloxi)benzaldeído (Ald-1).



4-(dodeciloxi)benzonitrila (Nit-1)

O composto Nit-1 foi sintetizado por meio da oxidação de intermediários nitrogenados, utilizando $Na_2S_2O_3$ para eliminar o excesso de I_2. O iodo foi reduzido a iodeto pelo ânion $S_2O_3^{2-}$. Posteriormente, $NaHB_4$ foi empregado para reduzir o aldeído remanescente.

Esquema 5: Síntese do 4-(dodeciloxi)benzonitrila (Nit-1).

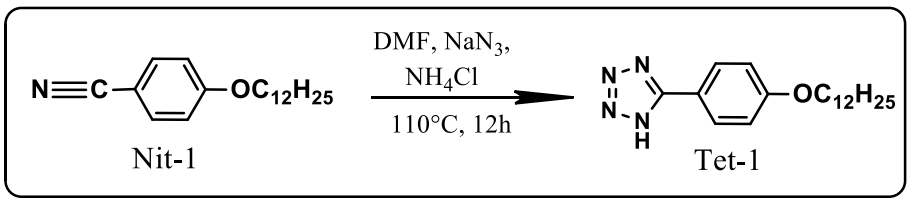


5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1*H*-tetrazol (Tet-1)

O composto **Tet-1** foi sintetizado a partir da reação de Finnegan. Neste processo, ocorre o ataque nucleofílico do íon azida ao grupo nitrila. A formação do grupo tetrazol ocorre através de uma reação de ciclização, a partir do grupo iminoazida, que atua como composto intermediário. (Finnegan *et al*, 1958).

O composto **Tet-1** foi utilizado na síntese de todas as estruturas deste trabalho.

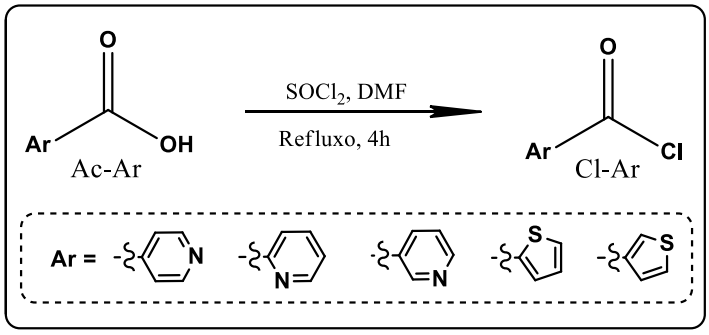
Esquema 6: Síntese do 5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1H-tetrazol (Tet-1).



Procedimento geral para a preparação de um cloreto de ácido

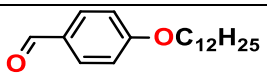
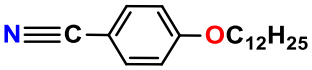
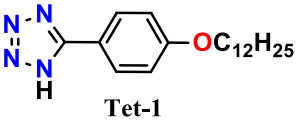
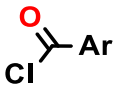
Os cloretos de ácido foram sintetizados a partir da cloração de ácidos aromáticos. Neste processo ocorre uma reação de substituição do grupo hidroxila (-OH) do ácido por um grupo cloreto. O reagente utilizado como agente clorante foi o cloreto de tionila ($SOCl_2$), no qual o íon cloro promove um ataque nucleofílico no carbono da carbonila. O esquema 14 ilustra a reação de formação dos cloretos de ácido.

Esquema 7: Procedimento geral para a preparação de um cloreto de ácido.



A tabela 4 apresenta os rendimentos e as aparências dos reagentes intermediários utilizados na síntese dos compostos do grupo Oxa.

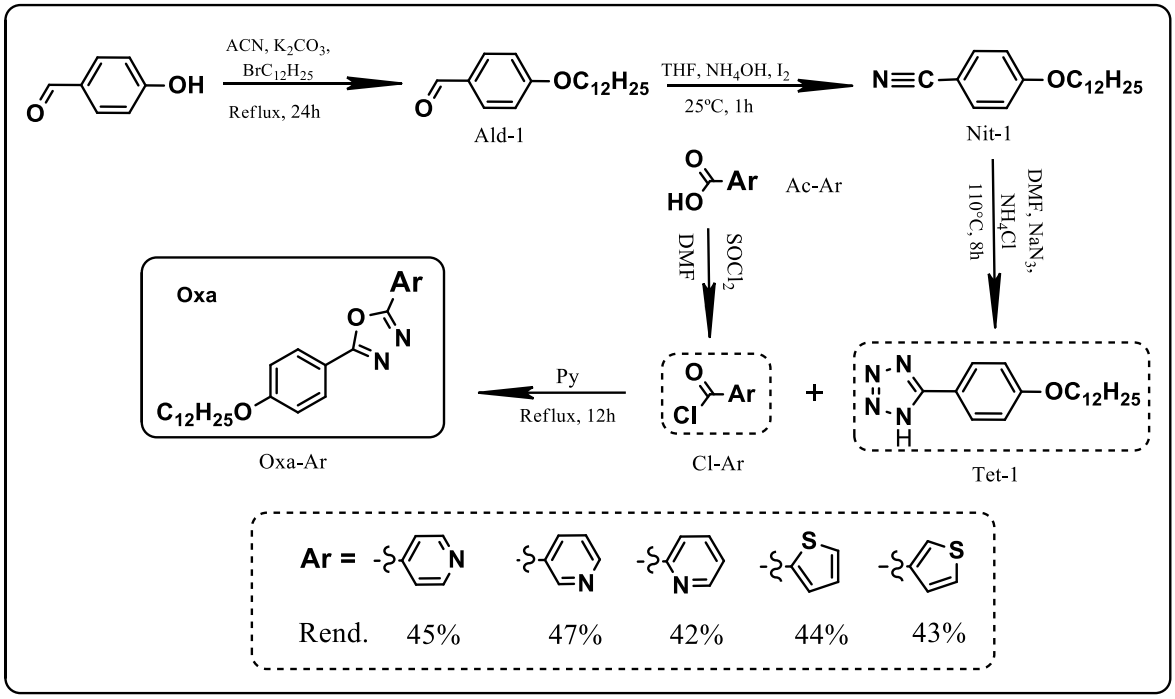
Tabela 4: Rendimentos e as aparências dos compostos intermediários do grupo Oxa.

Grupo Oxa		
Intermediários	**Rend(%)**	**Aparência**
 **Ald-1**	95	
 **Nit-1**	89	
 **Tet-1**	92	
 **Ac-Ar**	~ 95	

5.2.2 Síntese dos Compostos Finais do 2-(4-(dodeciloxi)fenil)-5-(aril)-1,3,4-oxadiazol (Grupo Oxa)

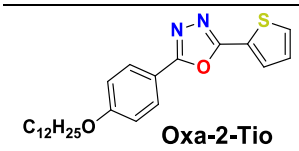
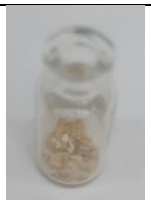
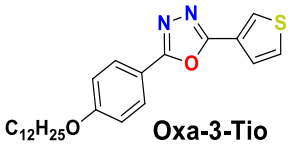
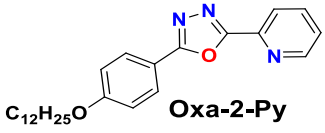
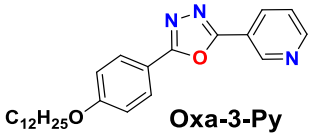
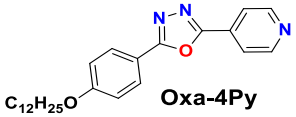
A síntese dos compostos finais seguiu o procedimento de Huisgen (1958), para a formação do 1,3,4-oxadiazol. A rota de síntese dos compostos do grupo Oxa é ilustrada no esquema 8 abaixo:

Esquema 8: Procedimento geral para a síntese dos compostos do grupo Oxa.



A tabela 5 a seguir apresenta os rendimentos e a aparência que foram obtidos para os compostos do grupo Oxa.

Tabela 5: Rendimentos, pontos de fusão e aparência dos compostos do grupo Oxa.

Grupo Oxa			
Compostos	**Rend(%)**	**P.F (ºC)**	**Aparência**
 Oxa-2-Tio	44	85-88	
 Oxa-3-Tio	43	84-87	
 Oxa-2-Py	42	93-96	
 Oxa-3-Py	47	92-95	
 Oxa-4Py	45	87-90	

Os rendimentos obtidos para os compostos finais do grupo Oxa estão apresentados na tabela 5. Durante a etapa final, quando ocorreu à adição do solvente piridina foi observada uma grande liberação de fumaça e a formação de um sólido escuro (como se o composto tivesse queimado). Isto pode ser devido à temperatura utilizada para destilar o excesso de cloreto de tionila (cerca de 118 ºC), ou a presença de algum resíduo deste solvente. Desta forma, os rendimentos obtidos na etapa final apresentaram baixos valores.

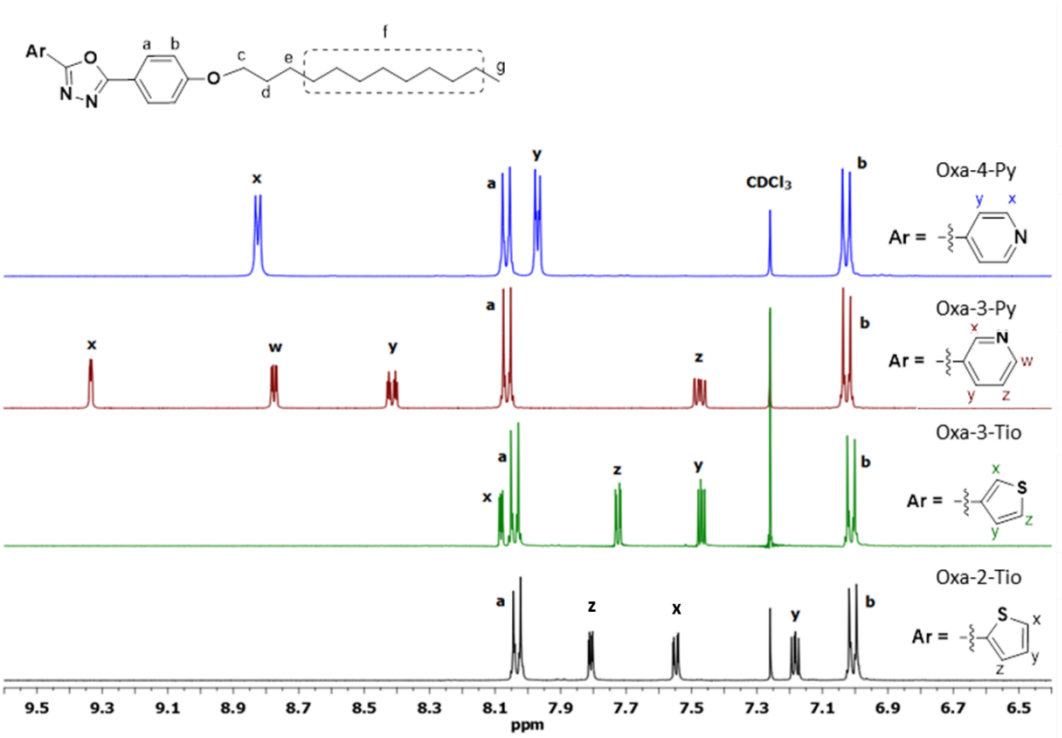
Várias técnicas de caracterização foram utilizadas para identificar a estrutura dos compostos. Entre elas, podemos citar RMN de ^{1}H e ^{13}C, espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção no ultravioleta (UV-vis), espectrometria de massas de alta resolução (HRMS), Ponto de fusão, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e os espectros de absorção e emissão.

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

As estruturas dos compostos foram confirmadas de maneira empírica através da espectroscopia de RMN ^{1}H. A partir de uma análise comparativa entre as moléculas do grupo Oxa (figura 15) foi possível caracterizar as estruturas dos compostos. Nos grupos aromáticos não foram tratados os acoplamentos do tipo aa' e bb', pois foram observados apenas os acoplamentos ^{3}J e ^{4}J destes prótons, os quais apresentaram valores variáveis. Os prótons H_x, H_y e 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 dupleto referente ao próton H_z possui constantes de acoplamento J = 3,7 e J =1,2 Hz. O duplo dupleto que representa o próton H_y possui constantes de acoplamento J = 5,0 e 3,7 Hz. O próton H_y é representado por um duplo dupleto com constante de acoplamento J = 5,0 e J = 1,2 Hz. No **Oxa-3-Tio,** os prótons H_x, H_y e H_z também apresentaram uma relação de integração 1:1:1 com cada sinal representando um próton. Um duplo dupleto é atribuído ao próton H_x, com constantes de acoplamento J = 3,0 e J = 1,2 Hz. O próton H_y é representado por um duplo dupleto com uma constante J = 5,1 e J = 1,2 Hz. O próton H_z é representado por um duplo dupleto com J = 5,1 e J = 1,2 Hz. Para o composto **Oxa-3-Py**, os quatro sinais com relação de integração de 1:1 representam os prótons H_x, H_y, H_z, e H_w. O sinal relativo ao próton H_x possui constantes de acoplamento J = 2,2 e 0,7 Hz. O dupleto referente ao próton H_w apresenta constantes de acoplamento J = 8,0 Hz. O próton H_z apresenta um duplo dupleto com constantes de acoplamento J = 4,9, 8,0 Hz. Por fim, o próton H_y apresenta um duplo dupleto com J = 4,9 e J = 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 em 8,9 ppm e 8,0 ppm, respectivamente. Estes sinais são quimicamente equivalentes.

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 18: Espectros de RMN ^{1}H relativos à parte aromática dos compostos Oxa-4-Py, Oxa-3-Py, Oxa-3-Tio e Oxa-2-Tio (300MHz) em $CDCl_3$.



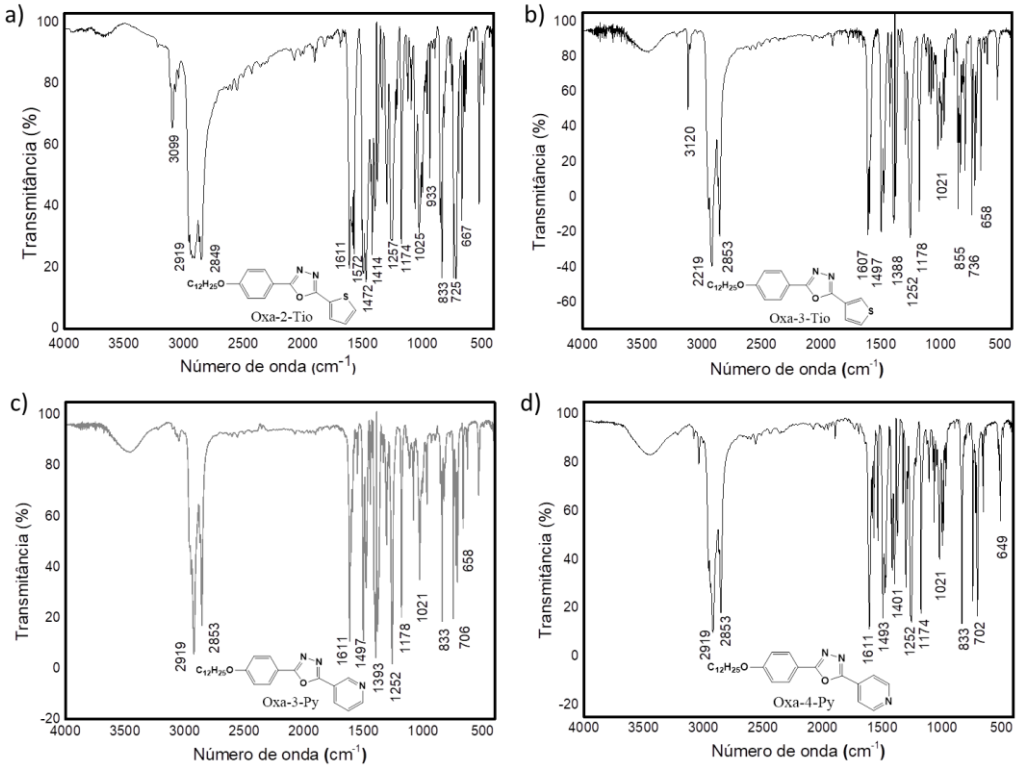
Dentre os compostos observados na figura 18, aqueles contendo o grupo piridina foram os que mostraram os maiores deslocamentos químicos, com destaque para o **Oxa-3-Py,** em que o seu próton H_x apresentou um deslocamento químico de 9,34 ppm. Para o **Oxa-4-Py** o valor foi de 8,83 ppm e para o **Oxa-2-Tio** e **Oxa-3-Tio** foi de 8,04 e 8,08 ppm, 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.

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 o grupo tiofeno, **Oxa-2-Tio** e **Oxa-3-Tio**, são apresentados nas figuras 19a e 19b. apresentaram bandas estreitas na região próxima a 3090 cm^{-1}, associadas à estiramentos C-H de aromáticos. Nos grupos piridinil, esta banda pode ter sido deslocada ou

apresenta uma baixa intensidade para visualização. Na faixa entre 3000-2750 cm^{-1} observamos uma intensa banda de absorção referente a estiramentos C-H, presentes nas longas cadeias alifáticas. A região entre 1600-1475 cm^{-1} apresentou forte absorção, com intensos sinais, atribuídos a estiramentos C=C de aromáticos. Na região entre 1460-1370 cm^{-1} observamos bandas de absorção associadas à deformação angular C-H de hidrocarbonetos. Na seção entre 1300-1000 cm^{-1}, atribuímos as bandas de absorção em 1178 cm^{-1} e 1174 cm^{-1} a ligações C-O do grupo éter e a banda em 1252 cm^{-1} está associada à ligação C-N do anel oxadiazol. A região entre 900-600 cm^{-1} apresentou bandas características de grupos aromáticos e a região entre 650 e 750 cm^{-1} mostrou bandas características de estiramentos C-S. As figuras 19c e 19d apresentam os espectros de IV das moléculas **Oxa-3-Py** e **Oxa-4-Py**, respectivamente. São observadas largas bandas de absorção na região próxima a 3500 cm^{-1}, intensidade semelhante à de hidroxilas em ligação de hidrogênio, a qual pode ser associada à presença água oriunda da pastilha ou a algum resíduo de metanol presente no composto. Na região entre 1580-1460 cm^{-1} apresentaram sinais referentes a estiramentos C=C e C-N do anel piridínico. Os demais sinais de absorção foram semelhantes aos observados nos compostos estudados anteriormente.

Figura 19: Espectros de IV dos compostos Oxa-2-Tio (a) e Oxa-3-Tio (b), Oxa-3-Py (c) e Oxa-4-Py (d) realizados em pastilha de KBr.

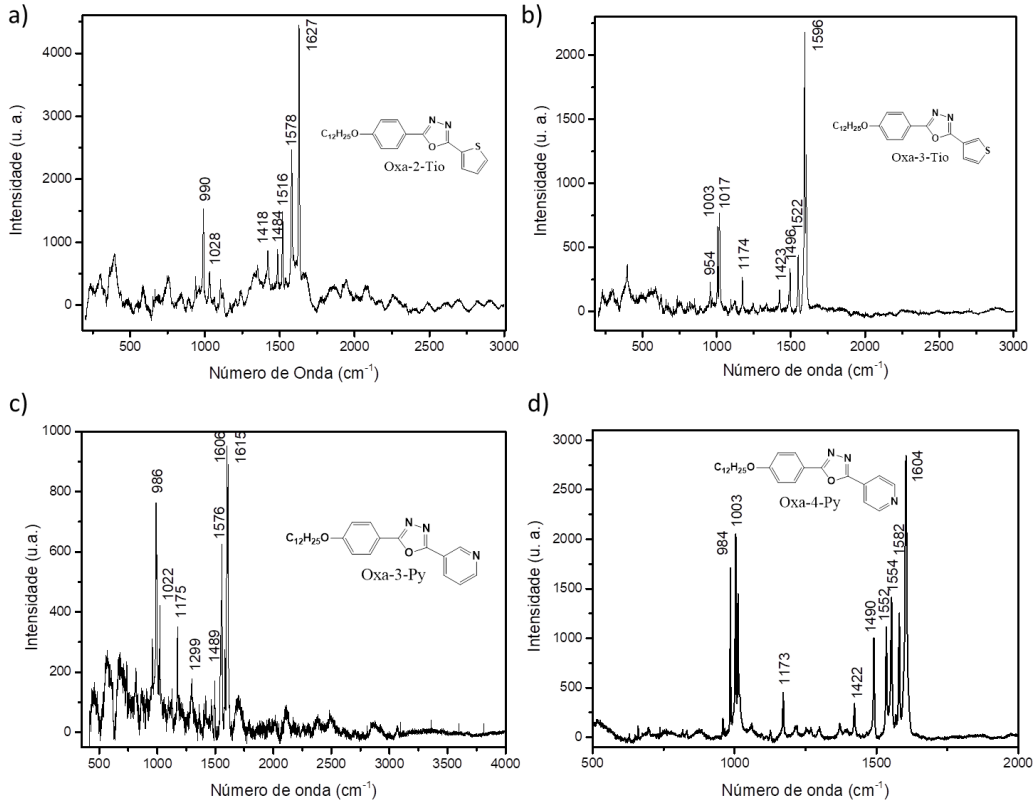


Espectrometria Raman

A figura 20 apresenta os espectros Raman dos compostos **Oxa-2-Tio** (a), **Oxa-3-Tio** (b), **Oxa-3-Py** (c) e **Oxa-4-Py** (d).

Nos espectros Raman dos compostos do grupo Oxa, os sinais entre 950 e 1300 cm^{-1} são atribuídos a estiramentos C-O do grupo éter e C-N de aminas. Estes mesmos sinais também são atribuídos a dobramentos C-H de aromáticos e CH_2 de alifáticos presentes no composto. Os sinais entre 1400 e 1480 cm^{-1} são referentes a dobramentos CH_3 de alifáticos. Os sinais entre 1500 e 1600 indicam estiramentos C=C e C=N de aromáticos e dobramentos CH_3 de alifáticos.

Figura 20: Espectros Raman dos compostos Oxa-2-Tio (a) e Oxa-3-Tio (b), Oxa-3-Py (c) e Oxa-4-Py (d).

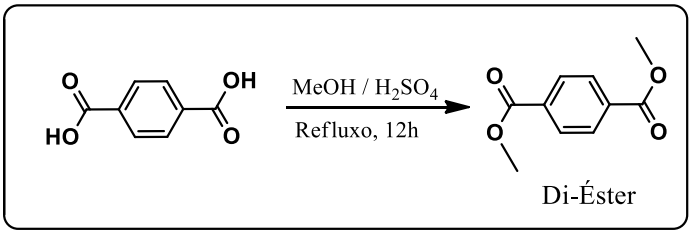


Síntese dos intermediários do 2-(4-(1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)-5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol (DioxaBn-Ar)

Tereftalato de dimetilo (Di-Éster)

O composto Di-Éster foi produzido a partir da reação de esterificação do ácido tereftálico. O processo ocorreu na presença de metanol (MeOH) e o ácido sulfúrico foi usado como catalisador. O esquema 9 ilustra o processo de síntese do composto.

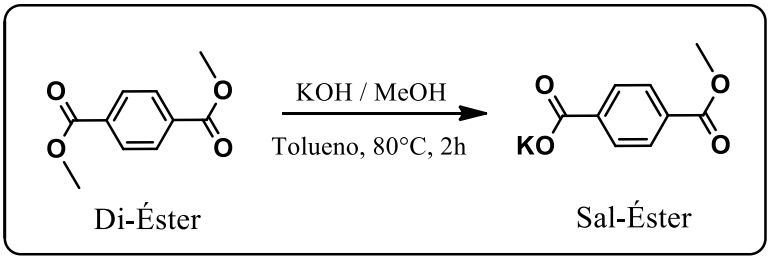
Esquema 9: Síntese do Tereftalato de dimetilo (Di-Éster).



4- (metoxicarbonil) benzoato de potássio (Sal-Éster)

O Sal-Éster foi sintetizado por meio de uma hidrólise básica. No processo, é utilizado uma base forte para promover um ataque nucleofílico ao carbono carbonílico. Assim, ocorre a formação do íon alcóxido, seguida da formação do Sal-Éster. O "mono-sal" foi produzido pela adição do hidróxido de potássio em excesso. Dessa forma, ocorre a precipitação do composto imediatamente após a sua formação. A reação está ilustrada no esquema 10.

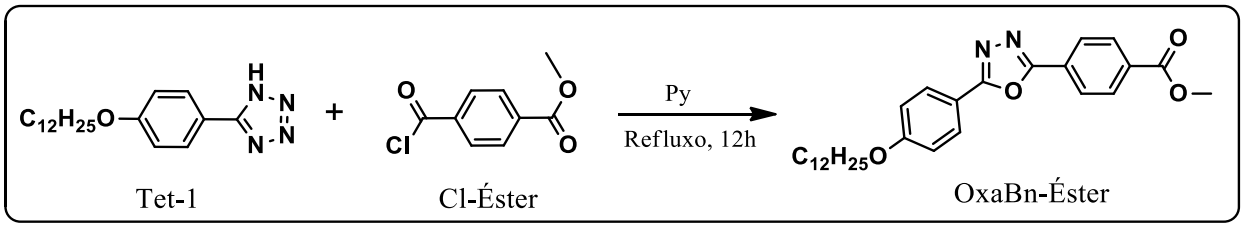
Esquema 10: Síntese do Éster carboxilato de potássio (Sal-Éster).



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

O processo de formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol foi descrito anteriormente, através da síntese de Huisgen. A reação é representada no esquema 11 abaixo.

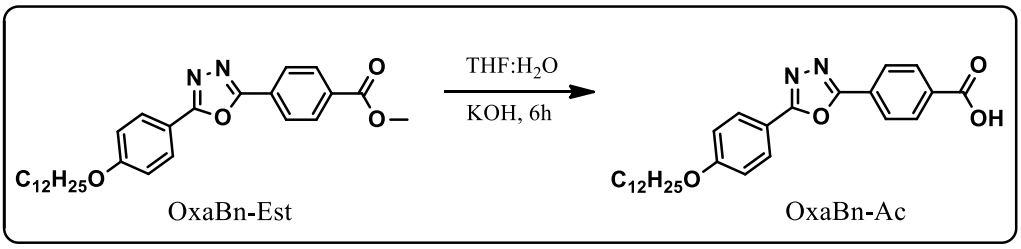
Esquema 11: Síntese do 4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-ilo)benzoato de metilo (OxaBn-Éster).



4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-ilo)benzoico (OxaBn-Ac)

O composto OxaBn-Ac foi produzido a partir da hidrólise básica do OxaBn-Éster, utilizando H_2O. Posteriormente, foi utilizado HCl concentrado para formar o produto. A síntese do composto OxaBn-Ac é apresentada no esquema 12, abaixo:

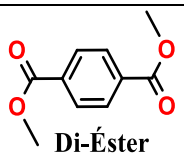
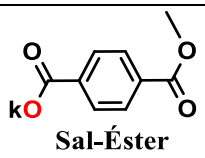
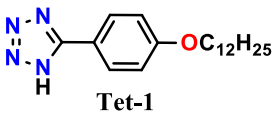
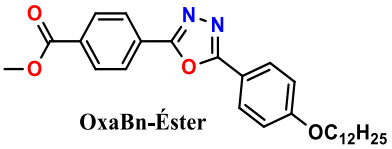
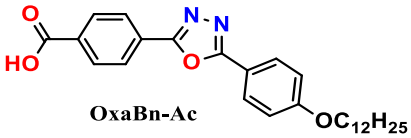
Esquema 12: Síntese Ácido 4-(5-(4-(dodeciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-ilo)benzoico (OxaBn-Ac).



A formação dos cloretos de ácido foi descrita na seção 5.2.1.

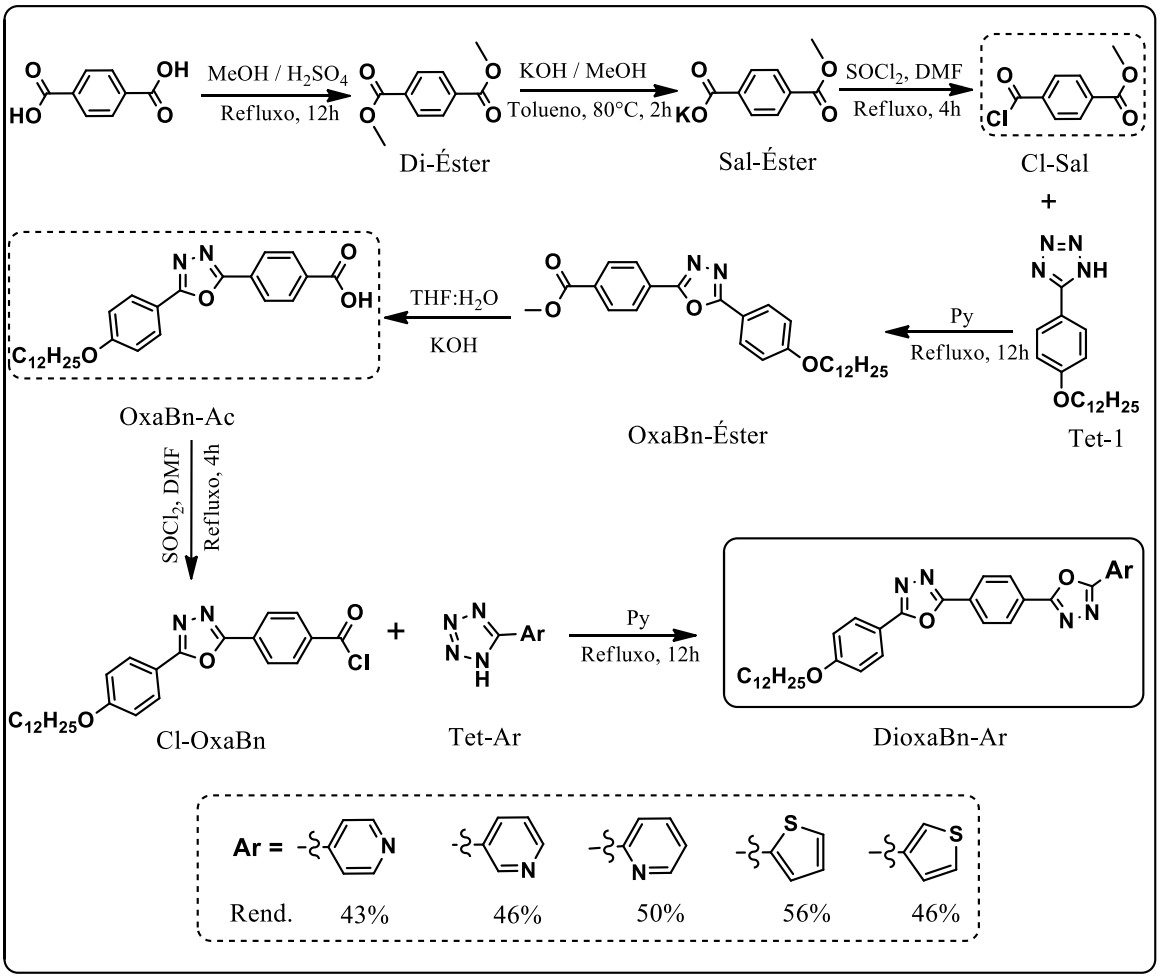
A tabela 6, a seguir apresenta os rendimentos e a aparência que foram obtidos para os compostos intermediários utilizados na síntese do DioxaBn.

Tabela 6: Rendimentos e as aparências dos compostos intermediários do grupo DioxaBn.

Grupo DioxaBn		
Intermediários	**Rend(%)**	**Aparência**
 Di-Éster	93	
 Sal-Éster	83	
 Tet-1	92	
 OxaBn-Éster	86	
 OxaBn-Ac	92	

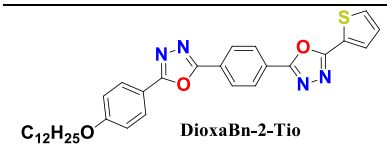
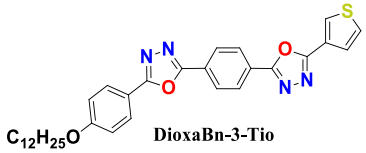
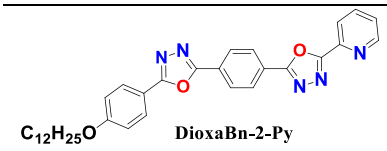
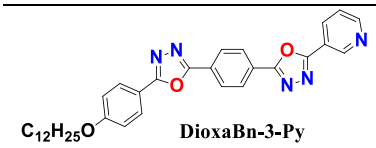
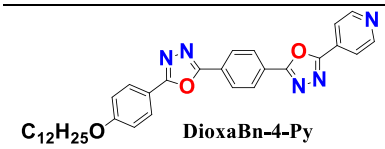
A síntese dos compostos finais seguiu o procedimento de Huisgen, novamente. O esquema 13 abaixo, apresenta o procedimento geral para a síntese dos compostos da classe DioxaBn.

Esquema 13: Procedimento geral para a preparação do grupo DioxaBn.



A tabela 7 apresenta os rendimentos, pontos de fusão e a aparência dos compostos da classe DioxaBn.

Tabela 7: Rendimentos e aparência dos compostos do grupo DioxaBn.

Grupo DioxaBn			
Finais	**Rend(%)**	**P.F (ºC)**	**Aparência**
 DioxaBn-2-Tio	56	198	
 DioxaBn-3-Tio	52	200	
 DioxaBn-2-Py	52	212	
 DioxaBn-3-Py	46	203	
 DioxaBn-4-Py	52	207	

Os rendimentos obtidos para os compostos finais do grupo DioxaBn estão apresentados na tabela 7. A etapas de formação dos dois heterociclos envolvem a adição do solvente piridina. Durante a adição deste solvente foi observada uma grande liberação de fumaça e a formação de um sólido escuro (como se o composto tivesse queimado). Isto pode ser devido à temperatura utilizada para destilar o excesso de cloreto de tionila (cerca de 118 ºC), ou a presença de algum resíduo deste solvente. Desta forma, os rendimentos obtidos na etapa final apresentaram baixos valores.

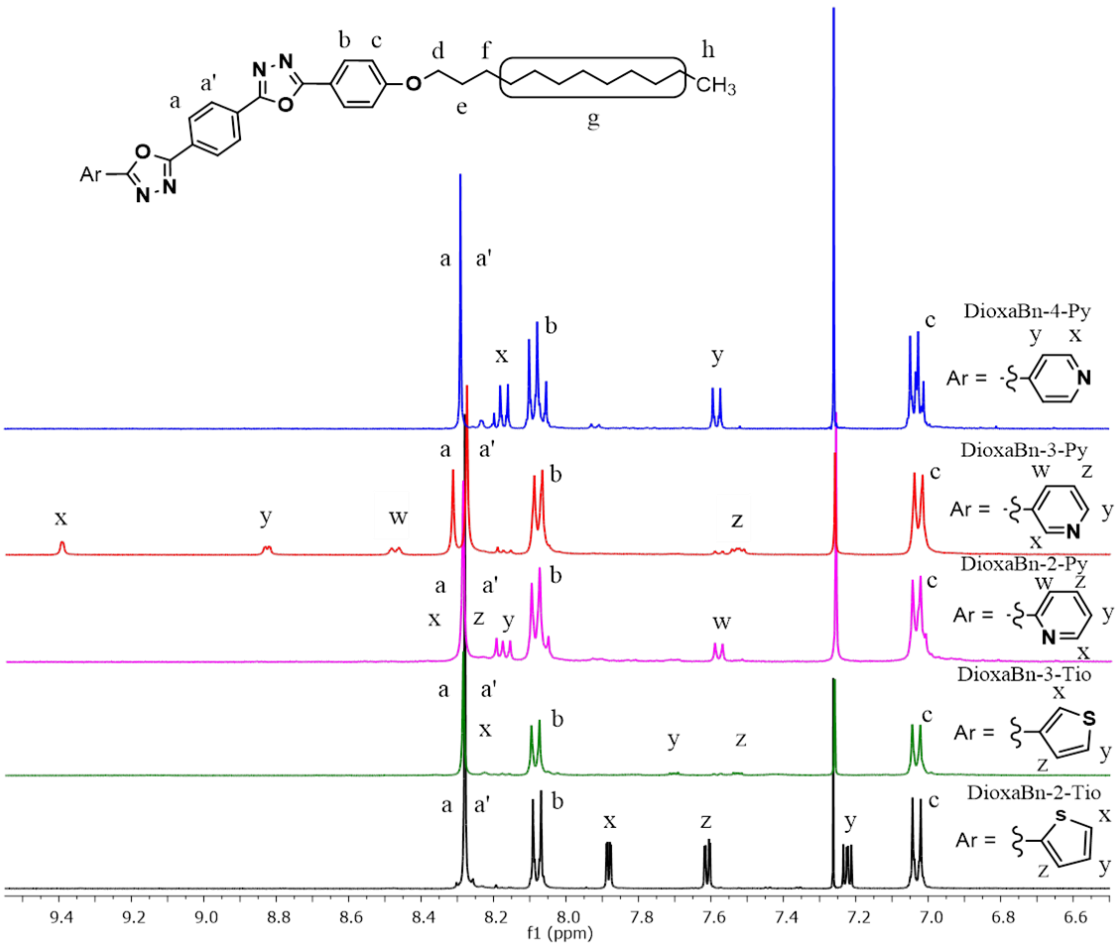
Os compostos foram purificados através dos processos de cristalização e coluna cromatográfica. Os rendimentos obtidos foram altos para os compostos intermediários e

médios para os compostos finais. Possivelmente, isso ocorreu devido à dificuldade de destilar todo o $SOCl_2$ em excesso. A utilização deste composto catalisada por DMF, favorece o ataque nucleofílico ao carbono da carbonila e a consequente formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^{1}H)

As estruturas dos compostos do grupo DioxaBn foram confirmadas de maneira empírica por espectroscopia de RMN ^{1}H, a partir de uma análise comparativa. Nos grupos aromáticos foram tratados apenas os acoplamentos do tipo ^{3}J e ^{4}J dos hidrogênios. Assim, os acoplamentos aa' e bb'não foram tratados. A figura 21 apresenta a parte aromática dos espectros de RMN ^{1}H do grupo DioxaBn.

Figura 21: Espectros de RMN ^{1}H da parte aromática dos compostos do grupo DioxaBn.

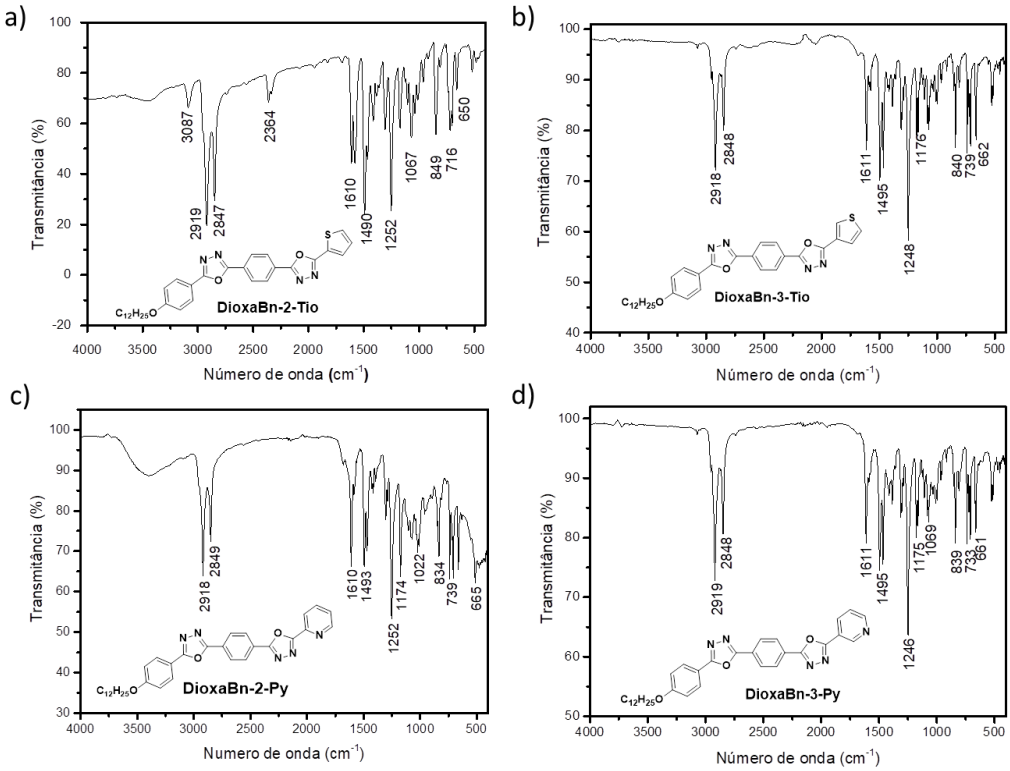


No espectro do **DioxaBn-2-Tio** os prótons H_x, H_y e H_z mostraram uma proporção de integração entre si de 1:1:1, em que cada sinal representa um próton. O duplo dubleto referente ao próton H_x possui constantes de acoplamento J = 3,8 e J =1,2 Hz. O duplo dubleto que representa o próton H_y possui constantes de acoplamento J = 5,0 e 3,8 Hz. O próton H_z é representado por um duplo dubleto com constante de acoplamento J = 5,0 e J = 1,2. Além destes sinais, todos os compostos apresentaram um simpleto em δ 8,28 ppm referente aos sinais de a e a'. Estes sinais apresentam uma relação de integração de 2:1 com os hidrgênios H_b e H_c do anel benzênico que está ligado ao grupo alifático. No composto **DioxaBn-3-Tio**, apesar da baixa intensidade foi possível observar dois duplos dubletos em δ 7,70 e δ 7,53 ppm com J = 5,7 e 3,3 Hz para ambos os prótons H_y e H_z. O sinal do próton H_x aparece no singleto em 8,29 ppm. O **DioxaBn-2-Py** apresentou um multipleto em δ 8,18 ppm referente ao próton H_y. O sinal do próton H_z parece estar suprimido pelo sinal do próton H_b. Além de um dubleto em δ 7,58 ppm com J = 8,4 Hz, referente ao próton H_w. O sinal do próton H_x pode estar junto ao singleto em 8,28 ppm. O composto **DioxaBn-3-Py** apresentou um dubleto de sinal em δ 8,83 ppm com J = 3,3 Hz foi observado um referente ao hidrogênio H_y. Em δ 8,47 ppm foi observado um dubleto com J = 8,1 Hz ao próton H_w. Em δ 8,29 ppm é observado um dubleto. Na região de δ 7,53 ppm foi observado um duplo dubleto referente ao hidrogênio H_z com J = 4,3 e 3,9 Hz. O **DioxaBn-4-Py** mostrou um dubleto em 8,17 ppm com J = 8,5 Hz, associado ao próton H_x. Em 7,58 ppm foi observado um dubleto com J = 8,5 Hz associado ao próton H_y. Na região referente à cadeia alquílica foi obsevado um tripleto em δ 4,04 com J = 4,7 Hz referente ao hidrogênio H_d. Em δ 1,82 ppm foi observado um multipleto referente ao hidrogênio H_e. Em δ 1,48 ppm foi observado um multipleto referente ao hidrogênio H_f. Em δ 1,27 ppm foi observado um simpleto atribuído aos prótons H_g. Por fim, foi observado em um tripleto δ 0,88 ppm atribuído ao hidrogênio H_h. A variação nos grupos tiofenil e piridinil não causou alteração na parte relativa à cadeia alifática.

Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho dos compostos **DioxaBn-2-Tio** (a), **DioxaBn-3-Tio** (b), **DioxaBn-2-Py** (c) e **DioxaBn-3-Py** (d)são apresentados na figura 22.

Figura 22: Espectros de infravermelho dos compostos DioxaBn-2-Tio (a), DioxaBn-3-Tio (b), DioxaBn-2-Py (c) e DioxaBn-3-Py (d).

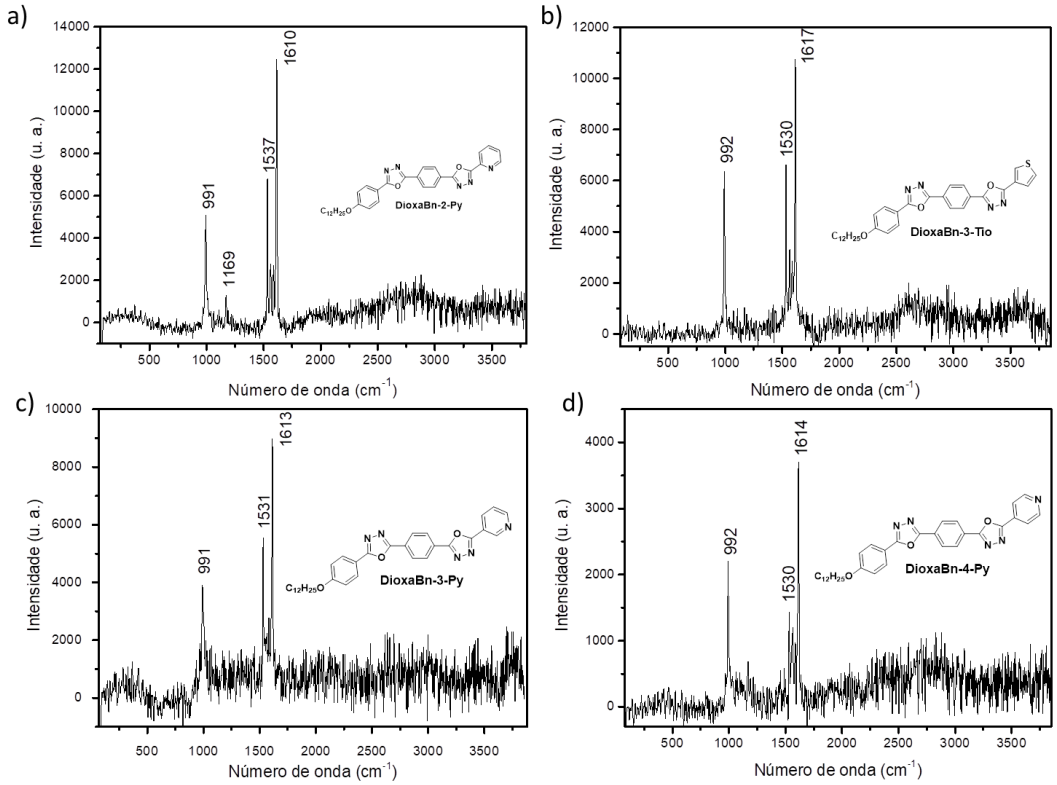


Os espectros de infravermelho dos compostos do grupo DioxaBn exibiram uma série de bandas de absorção características dos grupos presentes nas moléculas. No composto **DioxaBn-2-Tio**, a banda de absorção em 3087 cm^{-1} está associada a estiramentos C-H de aromáticos. Os demais espectros analisados apresentaram bandas muito semelhantes. As bandas em 2919 cm^{-1} e 2847 cm^{-1} estão associadas a estiramentos C-H, presentes nas longas cadeias alifáticas. A banda em 1610 cm^{-1} é atribuída a estiramentos C=C de aromáticos, enquanto a banda em 1495 cm^{-1} está relacionada à deformações C-H em compostos aromáticos. Na região entre 1460-1370 cm^{-1} foram bandas de absorção associadas a estiramentos C-H de hidrocarbonetos. A banda em 1246 cm^{-1} e 1175 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos C-O do grupo éter, além de deformações ou estiramentos C-N do anel oxadiazol. A banda em 840 cm^{-1} está associada à deformação C-H de grupos aromáticos e a região entre 750 e 660 cm^{-1} mostrou bandas características de estiramentos C-S.

Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos compostos **DioxaBn-2-Py** (a), **DioxaBn-3-Tio** (b), **DioxaBn-3-Py** (c) e **DioxaBn-4-Py** (d) são apresentados na figura 23

Figura 23: Espectros Raman dos compostos DioxaBn-2-Py (a) e DioxaBn-3-Tio (b), DioxaBn-3-Py (c) e DioxaBn-4-Py (d).

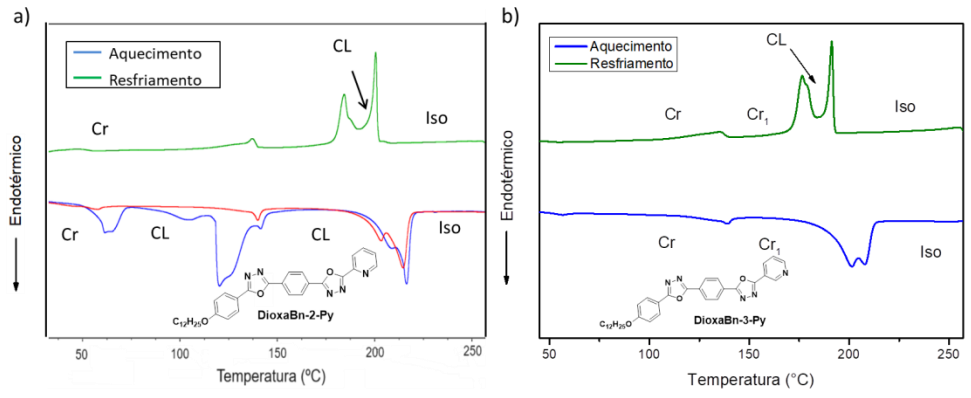


Os intensos sinais em 1613 e 1531 cm^{-1} são atribuídos a estiramentos C=C de aromáticos, além do estiramento referente à ligação C=N. O sinal em 991 cm^{-1-} é referente ao estiramento de C-O-C de éter Ph-H de grupos aromáticos (dobramento fora do plano).

5.3 Propriedades Térmicas

A figura 24 apresenta as curvas de DSC para os compostos DioxaBn-2-Py e DioxaBn-3-Py.

Figura 24: Curvas de DSC obtidos para os compostos DioxaBn-2-Py e DioxaBn-3-Py durante o segundo ciclo de aquecimento (Azul) e resfriamento (vermelho), usando uma taxa de 10°C min^{-1}.



O comportamento térmico e mesomórfico dos compostos **DioxaBn-2-Py** e **DioxaBn-3-Py** foram investigados por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Enquanto as suas estabilidades térmicas foram medidas por análise termogravimétrica (TGA). A análise do composto **DioxaBn-3-Py** durante o aquecimento apresentou um pequeno sinal em 139 ºC, antes da fusão, que foi atribuída a uma transição Cr\\Cr1. Em 203 ºC foi observado um pico endotérmico que pode ser atribuído a uma transição de fase antes da fusão em 208 ºC. No resfriamento foram observados dois intensos picos exotérmicos em 191 ºC e 176 ºC, além de um pequeno sinal em 135 ºC atribuído ao retorno para o estado sólido. Assim, é possível observar que a entalpia de cristalização no resfriamento é maior que a fusão no aquecimento. Isto indica que ao aquecer a amostra novamente, quando as moléculas ganham alguma mobilidade estrutural (primeira fusão), elas têm energia e mobilidade suficientes para se reorganizarem e serem capazes de cristalizar em uma estrutura mais estável. O composto **DioxaBn-2-Py** apresentou um comportamento semelhante ao observado para o **DioxaBn-3-Py**. Entretanto foram observadas três transições de fase no aquecimento (62 ºC, 118 ºC e 215 ºC). Enquanto que no resfriamento são observadas duas transições em 202 ºC e 178 ºC. Este comportamento pode ser atribuído à mudança na posição do heteroátomo do grupo terminal piridil. Além disso, a observação do diagrama indica que o sinal da segunda transição de fase durante o aquecimento deve ser maior que a energia de cristalização no resfriamento. Essa discrepância nos valores de energia, aliada ao comportamento complexo de transição, sugere que o composto não se cristaliza completamente no resfriamento ou que a cristalização não leva ao sólido mais estável termodinamicamente. Assim, as medidas de DSC indicam que os compostos apresentam mais de uma transição de fase tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Entretanto o comportamento mesomorfico dos compostos, suas texturas e os tipos de mesofases serão posteriormente analisadas por microscopia óptica com luz polarizada (MOLP) e análise de DRX com temperatura variável.

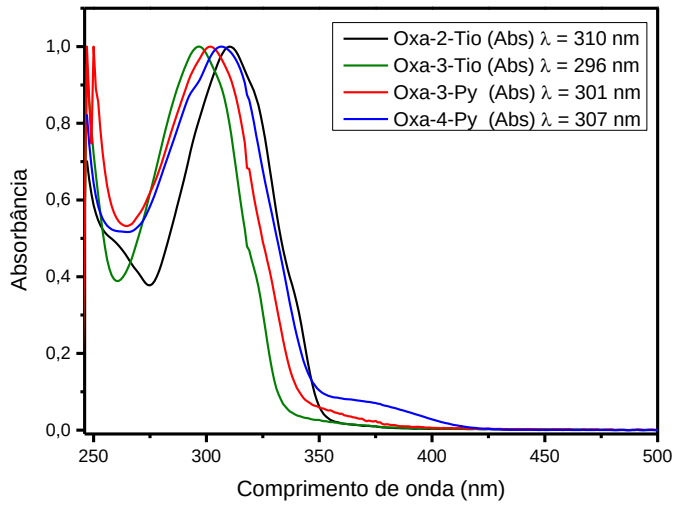
5.4 Espectroscopia de Absorção UV-Vis e Luminescência

5.4.1 Grupo Oxa

Os cromóforos apresentaram boa solubilidade em solventes clorados (10^{-5} mol L^{-1}) e por isso efetuamos os espectros de absorção em $CHCl_3$. Os espectros de UV-Vis das moléculas sintetizadas foram obtidos numa faixa espectral entre 250 e 550 nm. Em

solução todos os compostos do grupo Oxa apresentaram uma intensa banda de absorção. Os compostos apresentaram absorção máxima na região situada entre 297 nm (**Oxa-3-Tio**) e 310 nm (**Oxa-2-Tio)**, com coeficientes de absorção molar 22.000 M^{-1} cm^{-1} e 73.000 M^{-1} cm^{-1} típicos de grupos aromáticos com substituintes que possuem elétrons π deslocalizados. Estas bandas de absorção são atribuídas a transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. A figura 25 apresenta os espectros de absorção UV-Vis.

Figura 25: Espectro de absorção UV-Vis dos compostos do grupo Oxa em solução de clorofórmio (10^{-5} mol L^{-1}).



A figura 26 apresenta os espectros de excitação e emissão dos compostos em solução de $CHCl_3$ (10^{-5} Mol L^{-1}). No composto **Oxa-2-Tio** o pico de excitação aparece em 349 nm, quando monitorado em um comprimento de onda de emissão de 369 nm. O **Oxa-3-Tio** tem um pico de excitação em 334 nm quando monitorado em um comprimento de onda de emissão de 358 nm. Sua banda de emissão é encontrada na região do ultravioleta. Os compostos **Oxa-3-Py** e **Oxa-4-Py** apresentaram picos de excitação em 340 nm e 350 nm, respectivamente, quando monitorados em comprimentos de onda de emissão de 369 e 382. Todos os compostos apresentaram curva de emissão na região do ultravioleta em 385 nm (**Oxa-2-Tio**), 358 nm (**Oxa-3-Tio**), 368 nm (**Oxa-3-Py**) e 382 nm (**Oxa-4-Py**). Quando excitados em 350 nm, 334 nm, 340 nm e 350 nm, respectivamente. Isso pode ser atribuído as suas transições eletrônicas π-π* dos grupos aromáticos presentes nas estruturas dos compostos.

Figura 26: Espectros de excitação e emissão dos compostos do grupo Oxa obtidos em clorofórmio.

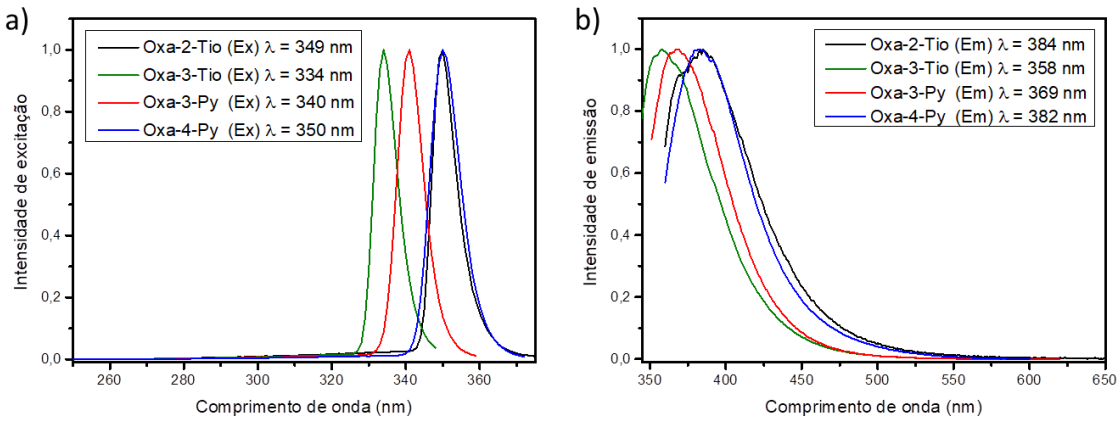
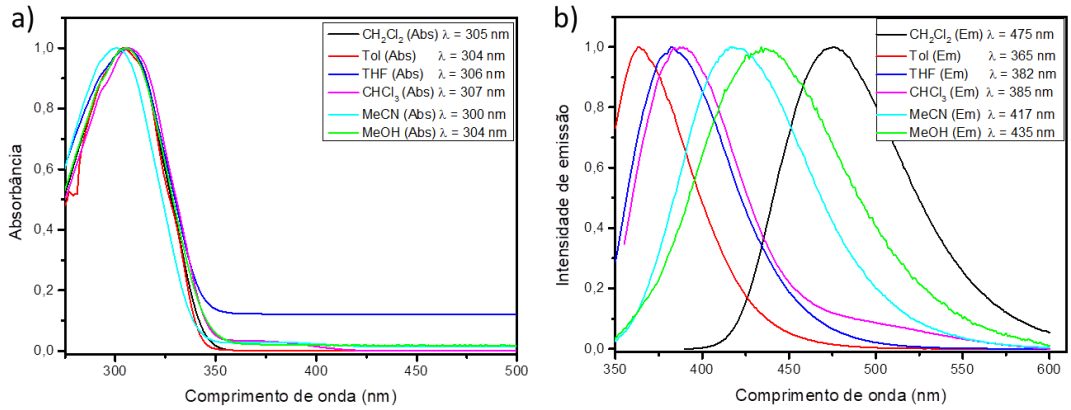


Figura 27: Espectro de absorção UV-Vis (a) e emissão (b) do Oxa-4-Py (10^{-5} mol . L^{-1}) em clorofórmio, Tolueno, THF e diclorometano.



A figura 27a apresenta o espectro de absorção UV-Vis para o composto **Oxa-4-Py** e a avaliação do seu comportamento solvatocrômico em solventes comumente utilzados.

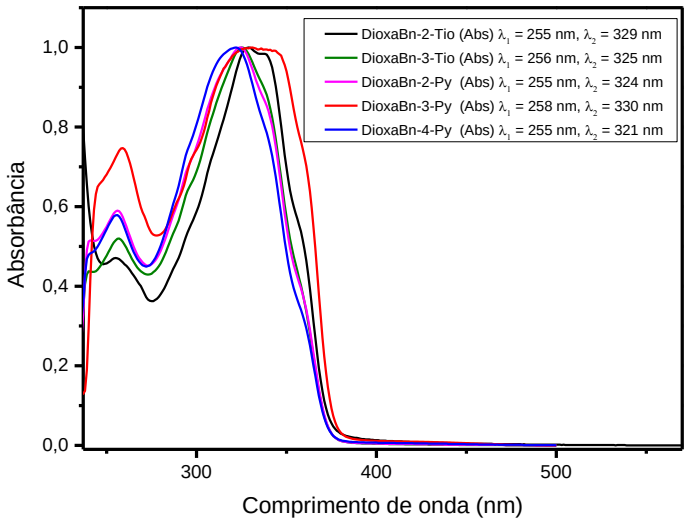
Em todos os solventes testados foi observada apenas uma banda de absorção em torno de 304 nm. Esta banda de absorção pode ser atribuída a transições π-π* devido à presença dos grupos aromáticos na estrutura da molécula. Na figura 27b são apresentados os espectros de emissão do **Oxa-4-Py** nos referidos solventes. As bandas de emissão mostraram um deslocamento batocrômico à medida em que os solventes apolares foram substituídos por solventes com maiores polaridades. Em diclorometano, o composto apresentou uma banda de emissão na região visível (475nm, azul). Este comportamento pode ser atribuído a transições π-π* e processos de transferência de carga intramolecular. Isto indica que no solvente diclorometano o composto se

comporta como um material luminescente, podendo ser testado em dispositivos luminescentes como sensores ou corantes fluorescentes.

5.4.2 Grupo DioxaBn

A figura 28 apresentados os espectros de absorção UV-Vis para os compostos do grupo DioxaBn em solução de clorofórmio 10^{-5} mol.L^{-1}. Em solução, os compostos apresentaram duas bandas de absorção com os sinais da primeira banda situados na região entre 255 nm e 258 nm. As outras bandas (referentes à absorção máxima) estão situadas entre 321 nm e 329nm com coeficientes de absortividade molar entre 24.000 M^{-1} cm^{-1} e 36.025 M^{-1} cm^{-1} típicos de grupos aromáticos com substituintes que possuem elétrons π deslocalizados. Estas bandas podem ser atribuídas a transições π-π* e a transferência de carga intramolecular (TCI).

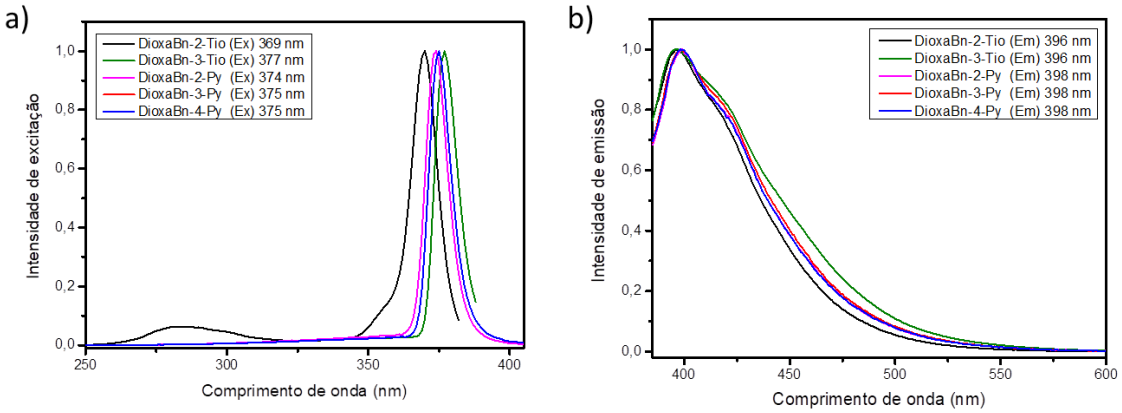
Figura 28: Espectro de absorção UV-Vis dos compostos do grupo DioxaBn obtidos em solução de clorofórmio (10^{-5} mol L^{-1}).



A figura 29 apresenta os espectros de excitação (a) e emissão (b) dos compostos do grupo DioxaBn em solução de $CHCl_3$ (10^{-5} Mol L^{-1}). Para o **DioxaBn-2-Tio** o pico de excitação aparece em 370 nm quando monitorado em um comprimento de onda de emissão de 397 nm. A curva de emissão indica radiação ultravioleta em 396 nm acompanhada por um ombro fraco em 416 nm quando excitada em 370 nm. O **DioxaBn-3-Tio** mostrou um pico de excitação em 377 nm sob um monitoramento em um comprimento de onda de emissão de 398 nm. O espectro de emissão mostra radiação ultravioleta (muito próximo do visível) em 398 nm seguida por um ombro

fraco em 411 nm. O **DioxaBn-3-Py** possui um sinal de excitação em 375 nm quando monitorado sob um comprimento de onda de emissão de 400 nm. O espectro de emissão indica radiação ultravioleta em 398 nm acompanhada por um pequeno ombro em 412 nm. Os compostos **DioxaBn-2-Py** e **DioxaBn-4-Py** apresentaram sinais de excitação em 374 nm quando monitorados em comprimentos de onda de emissão de 420 nm. A curva de emissão indica radiação ultravioleta em 398 nm com pequenos ombros em 414 nm.

Figura 29: Espectro de excitação (a) e emissão (b) dos compostos do grupo DioxaBn em solução de clorofórmio 10^{-5} mol.L^{-1}.



5.5 Espalhamento Hyper Rayleigh e UV-Vis para os compostos Oxa-4-Py e DioxaBn-2-Tio.

5.5.1 Espalhamento Hiper Rayleigh (EHR)

O espalhamento hiper-Rayleigh (EHR) conhecido como espalhamento da luz em harmônicos, é uma forma incoerente do processo de geração de harmônicos ópticos que ocorrem em determinados materiais (Gonçalves *et al.*, 2020; Sciuti *et al.*, 2022). Quando os harmônicos ópticos são gerados ocorre à produção de radiação em frequências que são múltiplos da frequência do laser de excitação. Dessa forma, este tipo de espalhamento pode ser utilizado para observar processos não lineares de segunda ordem, através do espalhamento de segundo harmônico que ocorre em materiais não-centrossimétrieos. (Clays e Persoons, 1991; Clays *et al.*, 1995).

O fenômeno que origina o EHR pode ser entendido considerando moléculas que não interagem entre si (estado gasoso ou dissolvidas em um líquido). Quando um campo elétrico de intensidade I^{ω} e frequência ω, incide em um grande número de moléculas, provoca uma polarização individual em cada molécula. Assim, haverá uma

orientação majoritária das moléculas que resulta em uma polarização. No caso de moléculas espalhadoras não-lineares, cada uma delas produzirá um campo com frequência 2ω. Assim, surgirá um campo elétrico de intensidade $I^{2\omega}$ que é macroscopicamente perceptível.

O sinal EHR é proporcional ao quadrado da intensidade do laser e a equação seguinte descreve o comportamento do sinal do segundo harmónico:

$$I^{2\omega} = g \sum_c N_c \langle \beta_c^2 \rangle (I^{\omega})^2 \qquad (25)$$

em que I^{ω} é a intensidade do laser, g é um fator que está relacionado à parâmetros experimentais (eficiência na detecção, ganho da fotomultiplicadora, qualidade dos componentes ópticos, entre outros), além de parâmetros característicos como a geometria do espalhamento, conversão entre o sistema de coordenadas da molécula para o sistema de coordenadas do laboratório e correções de campo local. O fator $\langle \beta_c^2 \rangle$ é a média orientacional do quadrado da susceptibilidade macroscópica de 2ª ordem associada ao componente da amostra rotulado por c (Noordman e Van Hulst, 1996).

Assim, as hiperpolarizabilidades dos compostos são determinadas através da comparação com os resultados de uma amostra de referência, geralmente a p-nitroanilina (p-NA) (Vargese *et al.*, 2019). A amostra de referência possui estrutura molecular do tipo D-π-A, com um grupo amina ($-NH_2$), doador de elétrons e um grupo nitro ($-NO_2$), aceitador de elétrons, separados por anel fenileno, como mostra a figura 30.

Figura 30: Estrutura molecular da p-nitroanilina.

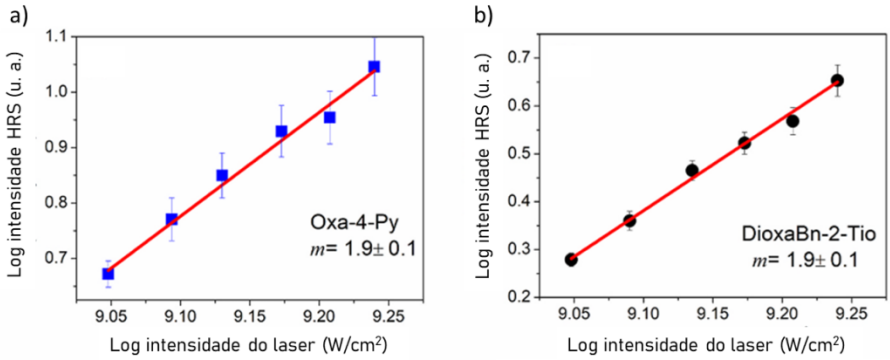
Para moléculas conjugadas substituídas por grupos doadores e aceitadores, como a p-NA, as excitações virtuais de transferência de carga do elétron π são a principal contribuição para as respostas ópticas não lineares (Chan e Wong, 2012; Vargese *et al.*, 2019).

Os compostos utilizados para realizar as medições de espalhamento hiper Rayleigh foram o **Oxa-4-Py** e o **DioxaBn-2-Tio**. Isso se deve ao fato de que, dentre as moléculas sintetizadas até o momento em que as medições foram realizadas, essas

estruturas apresentaram os maiores valores de hiperpolarizabilidade nas simulações computacionais.

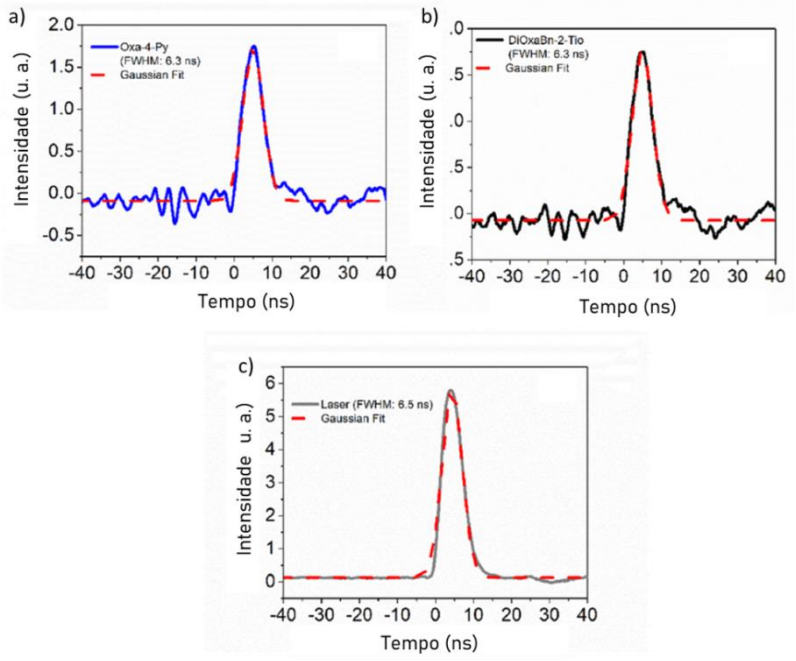
Os diagramas do sinal EHR em função da intensidade do laser foram obtidos para ambos os compostos. Após a realização do processo regressão linear da equação (25), o diagrama deve apresentar uma inclinação de aproximadamente 2. Os resultados experimentais para os compostos **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio** são apresentados na figura 31.

Figura 31: Diagramas do sinal EHR em função da intensidade do laser para os compostos Oxa-4-Py (a) e DioxaBn-2-Tio (b).



O comportamento temporal do sinal EHR dos compostos **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio** em função da intensidade do pulso do laser estão ilustradas nas figuras 32a e 32b, respectivamente. A figura. 32c apresenta o comportamento temporal da fonte de excitação. Como o EHR é um processo paramétrico, a evolução temporal do sinal deve seguir o pulso do laser, conforme corroborado pelo comportamento observado.

Figura 32: Perfis temporais de disparo único do pulso laser e dos sinais EHR.



A primeira hiperpolarizabilidade do **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio** dissolvidos em clorofórmio foi avaliada utilizando o método de referência externa (MRE). Neste método, a intensidade espalhada ($I^{2\omega}$) da amostra estudada é comparada com a intensidade da luz de segundo harmônico espalhada de uma amostra de referência (Santos *et al*. 2000). Uma solução de para nitroanilina (p-NA) (concentração: 1019 moléculas/mL) dissolvida em metanol foi usada como referência. O valor $\left(\beta_{exp}^{\lambda=1064}\right)^2 \equiv \langle\beta^2\rangle$ foi determinado utilizando a equação 26.

$$\langle\beta^2\rangle = \frac{S^{2\omega}}{S_{ref}^{2\omega}}\left\{\frac{N_{ref}\left\langle\beta_{ref}^2\right\rangle + N_{solv-ref}\left\langle\beta_{solv-ref}^2\right\rangle}{N}\right\} - \frac{N_{solv}\langle\beta_{solv}^2\rangle}{N} \qquad (26)$$

em que $S^{2\omega}$ e $S_{ref}^{2\omega}$ são os sinais da amostra e da referência, respetivamente. O N indica a concentração das moléculas, o $\langle\beta^2\rangle$ é a média do quadrado da primeira hiperpolarizabilidade e os índices ref, solv-ref e solv representam, respetivamente, o composto de referência (p-NA), o solvente em que a referência está dissolvida (metanol) e o solvente no qual os derivados de oxadiazóis foram dissolvidos (clorofórmio). As concentrações das amostras foram $9{,}38\times10^{18}$ moléculas/mL para **Oxa-4-Py** e $2{,}00\times10^{18}$ moléculas/mL para **DioxaBn-2-Tio**. Os valores obtidos de $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$ foram 173×10^{-30} e 226×10^{-30} esu para **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio**, respectivamente.

A primeira hiperpolarizabilidade estática é dada pela equação 27. Ela foi avaliada utilizando a aproximação do modelo de dois níveis, (Marder *et al*., 1991) e (Zyss e Chemla, 1987).

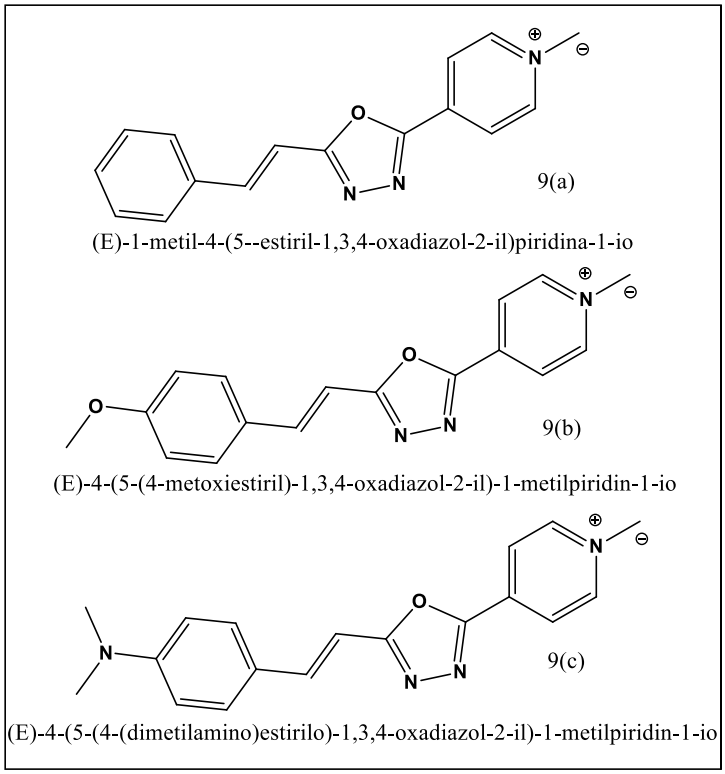
$$\beta_{exp}^{\lambda=0} = \left[\frac{\omega_{eg}^4}{(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)(\omega_{eg}^2 - \omega^2)}\right]^{-1}\langle\beta_{exp}^{\lambda=1064}\rangle \qquad (27)$$

em que ω_{eg} é a frequência correspondente ao pico mais forte da banda de absorção linear UV-azul e ω é a frequência do laser. Os valores de $\beta_{exp}^{\lambda=0}$ obtidos a partir da equação 27 foram 106×10^{-30} e 126×10^{-30}esu para **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio**, respectivamente.

Os resultados de $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$ e $\beta_{exp}^{\lambda=0}$ para o **Oxa-4-Py** e o **DioxaBn-2-Tio** foram comparados com os valores obtidos para outros derivados do 1,3,4-oxadiazol (Mashraqui *et al*., 2004; Atalay *et al*., 2008; Avci *et al*., 2011). Os compostos escolhidos foram chamados de (E)-1-metil-4-(5-estiril-1,3,4-oxadiazol-2-il)piridina-1-io (9a), (E)-4-(5-(4-metoxiestiril)-1, 3,4-oxadiazol-2-il)-1-metilpiridin-1-io (9b) e (E)-4-(5-

(4-(dimetilamino)estirilo)-1,3,4-oxadiazol-2-il)-1-metilpiridin-1-io (9c). A figura 33 apresenta a estrutura destes compostos.

Figura 33: Estruturas moleculares dos compostos 9(a), 9(b) e 9(c) que foram usados para comparação com as moléculas Oxa-4-Py e DioxaBn-2-Tio.



A tabela 8 apresenta uma comparação para os valores de $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$ e $\beta_{exp}^{\lambda=0}$ entre os compostos **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio** e alguns derivados do 1,3,4-oxadiazol sintetizados em outros trabalhos. Os valores de $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$ para o **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio** são aproximadamente duas vezes maiores que os resultados obtidos para os compostos 9(a), 9(b) e 9(c). Enquanto que a relação entre os mesmos compostos para os resultados de $\beta_{exp}^{\lambda=0}$ são cerca de três vezes mais altos (Mashraqui *et al*., 2004; Atalay *et al*., 2008; Avci *et al*., 2011). A molécula **DioxaBn-2-Tio** apresentou o maior valor de $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$. Isto ocorre devido ao maior tamanho de sua ponte π formada pelo anel fenileno e os dois anéis 1,3,4-oxadiazol. Como resultado, o intervalo HOMO-LUMO diminui e a primeira hiperpolarizabilidade aumenta (Atalay *et al*., 2008; Mahmood *et al*., 2015).

Tabela 8: Comparação dos valores de $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$ e $\beta_{exp}^{\lambda=0}$ obtidos para o Oxa-4-Py e DioxaBn-2-Tio e os compostos 9(a), 9(b) e 9(c) sintetizados em outros trabalhos. Os valores das hiperpolarizabilidades estão em unidades de 10^{-30} esu.

Molécula	Parâmetro		
	$\beta_{exp}^{\lambda=0}$	$\beta_{exp}^{\lambda=1064}$	Referências
9(a)	38.5	77	Mashraqui *et al*., 2004; Atalay *et al*., 2008; Avci *et al*., 2011
9(b)	39.5	94.7	Mashraqui *et al*., 2004; Atalay *et al*., 2008; Avci *et al*., 2011
9(c)	25.7	123.6	Mashraqui *et al*., 2004; Atalay *et al*., 2008; Avci *et al*., 2011
Oxa-4-Py	106	173	Barbosa-Silva *et al*., 2023
DioxaBn-2-Tio	126	226	Barbosa-Silva *et al*., 2023

Os resultados de EHR ($\beta_{exp}^{\lambda=0}$ e $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$) para os compostos **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio** foram comparados com resultados obtidos através da simulação computacional. O método utilizado para realizar as simulações foi o DFT com os funcionais ωB97XD e B3LYP e o conjunto de bases 6-31G++(d,p). Estes funcionais têm sido utilizados para calcular propriedades ópticas não-lineares de compostos orgânicos. (Khan *et al*., 2021; Gester *et al*., 2020; Gester *et al*., 2021).

Os dados da tabela 9 mostram que os resultados obtidos com o funcional ωB97XD não apresentam boa concordância com os resultados experimentais. Entretanto, os dados adquiridos com o funcional B3LYP seguem a tendência dos resultados experimentais. Isto indica que este funcional descreve melhor a estrutura eletrônica dos compostos analisados. Pois como mostra a tabela 9, os comprimentos de onda de absorção obtidos com o funcional B3LYP também concordam bem com os resultados experimentais. Além disso, os resultados de β são maiores para o composto **DioxaBn-2-Tio** em relação ao **Oxa-4-Py**. Esta tendência é observada tanto para o resultado experimental quanto para o resultado obtido com o funcional B3LYP. Isto ocorre devido ao aumento da ponte aromática no composto **DioxaBn-2-Tio** como relatado na literatura O valor de β_0 neste composto é cerca de 25% maior que o composto **Oxa-4-Py** e o valor de β_{EHR} é cerca de 17% maior para o functional B3LYP. O resultado experimental de β_0 para o composto **DioxaBn-2-Tio** é cerca de 19% maior

que o do **Oxa-4-Py** e o valor de β_{EHR} é aproximadamente 35% maior para os mesmos compostos.

Tabela 9: Valores de β_0 e β_{EHR} calculados para o Oxa-4-Py e o DiOxaBn-2-Tio isolados no estado gasoso e solvatados em clorofórmio (em unidades de 10^{-30} esu) usando o método DFT com funcionais de densidade ωB97XD e B3LYP. Os valores experimentais de $\beta_{exp}^{\lambda=0}$ e $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$ são dados em unidades de 10^{-30} esu.

Composto	B3LYP		ωB97XD		Experimental	
	β_0	β_{EHR}	β_0	β_{EHR}	$\beta_{exp}^{\lambda=0}$	$\beta_{exp}^{\lambda=1064}$
Oxa-4-Py	42.3 (68.1)	41.9 (67.1)	25.3 (39.3)	25.1 (38.9)	43.9	71.6
DiOxaBn-2-Tio	53 (63.4)	49.2 (59.7)	24.2 (26.9)	23.2 (27.0)	52.2	96.3

Os resultados das hiperpolarizabilidades experimentais ($\beta_{exp}^{\lambda=0}$ e $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$) obtidos para os compostos **DioxaBn-2-Tio** e **Oxa-4-Py** foram dados com base em um composto de referência, a para-nitroanilina (p-NA). Os valores de $\beta_{exp}^{\lambda=0}$ e $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$ da p-NA foram obtidos a partir da técnica de geração do segundo harmônico induzido por um campo elétrico (EFISH) (Hrivnák *et al*., 2020; S. Achelle *et al*., 2021). Neste caso, os valores experimentais das hiperpolarizabilidades são dados em função de uma componente (β_{xxx} ou β_{yyy} ou β_{zzz}) do tensor β. Dessa forma, a média orientacional do tensor β para os compostos DioxaBn-2-Tio e Oxa-4-Py é dada pela seguinte relação $\beta_{HRS} = \sqrt{6/35}\,\beta_{zzz}$, por exemplo, pois esta é a componente mais significativa do tensor β para estes tipos de cromóforos. Assim, os valores experimentais de $\beta_{exp}^{\lambda=0}$ e $\beta_{exp}^{\lambda=1064}$ obtidos através desta relação e que foram utilizados para comparar com os valores calculados usando a método DFT estão apresentados na tabela 9. Os resultados experimentais também mostraram que em moléculas do tipo D-π-A, o aumento da conjugação tende a aumentar as respostas ópticas não-lineares.

Ao comparar os resultados obtidos para os comprimentos de onda de absorção (tabela 9) utilizando os funcionais ωB97XD e B3LYP com os dados experimentais, observou-se que o funcional ωB97XD descreve a estrutura eletrônica dos oxadiazóis sintetizados com um grau de precisão limitado.

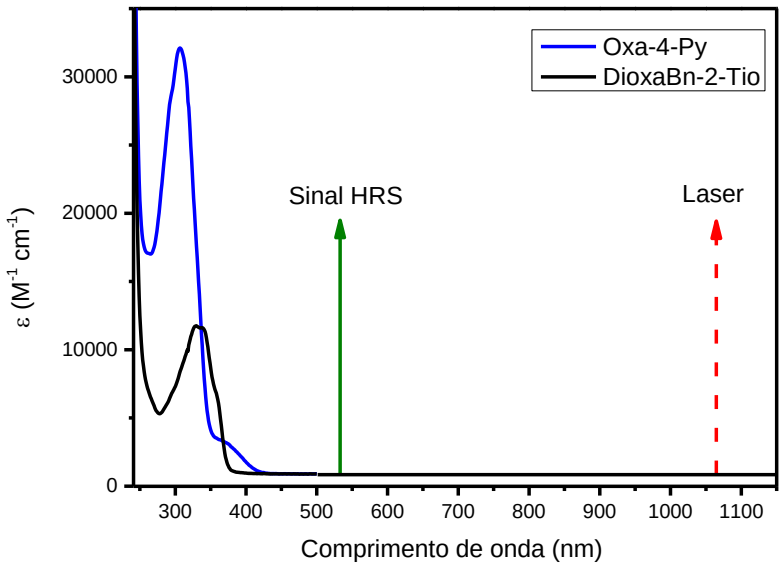
Os valores de β obtidos pela medida de EHR para os dois compostos mostraram os seguintes valores para **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio** 106 x 10^{-30} e 126 x 10^{-30} e.s.u. Isto indica que o aumento da ponte aromática provoca o aumento nos valores de hiperpolarizabilidade. (Barbosa-silva, *et al*., 2023)

Além das análises utilizadas para caracterizar as estruturas sintetizadas nesta etapa do trabalho, foram utilizadas análises adicionais para caracterizar as moléculas sintetizadas na etapa anterior. Entre as técnicas que foram utilizadas estão a espectrometria de massas de alta resolução, análise termogravimétrica e as espectroscopias de emissão e excitação.

5.5.1 UV-Vis e o *gap* HOMO-LUMO

A energia do *gap* HOMO-LUMO está relacionada ao espectro UV-Vis e essa relação permite avaliar o comportamento ONL de uma molécula. Nesta seção foi realizada uma comparação entre os espectros de absortividade molar para os compostos **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio**, os quais haviam sido sintetizados previamente. A figura 34 mostra os espectros do coeficiente de extinção molar em função do comprimento de onda para **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio**. A seta vermelha e a seta verde indicam, respectivamente, os comprimentos de onda do laser de excitação (1064 nm) e o sinal EHR (532 nm). Ambas as moléculas absorvem fortemente na região UV (220-390 nm). Os comprimentos de onda de absorção máxima para **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio** são 307 nm e 340 nm, respectivamente. Esse deslocamento para o vermelho no primeiro pico de absorção é devido ao maior comprimento da ponte π para o **DioxaBn-2-Tio**, que diminui o *gap* HOMO-LUMO.

Figura 34: Coeficiente de extinção molar para o Oxa-4-Py (linha azul) e DioxaBn-2-Tio (linha preta).



Os resultados experimentais foram comparados com dados obtidos através da simulação computacional. O método utilizado foi o DFT, com os funcionais ωB97XD e o B3LYP e conjunto de bases 6-31++G(d,p). Estes funcionais têm sido utilizados para calcular as propriedades eletrônicas de compostos moleculares (Khan *et al*., 2021; Olmer *et al*., 2024; Khan *et al*., 2019; Fadhil *et al*., 2024). Os resultados experimentais e dos cálculos das primeiras transições de absorção são mostrados na Tabela 9. Esses resultados teóricos revelam uma dependência do primeiro pico de absorção com o tipo de funcional de densidade adotado. Em particular, os valores calculados com o funcional de densidade B3LYP concordam bem com os resultados obtidos experimentalmente. os valores calculados foram 327 nm e 378 nm para **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio**, respectivamente.

A tabela 10 também mostra os valores das forças do oscilador determinados pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e pelos dados experimentais. Os valores obtidos com o uso do funcional de densidade B3LYP para a amostra DioxaBn-2-Tio é cerca de duas vezes maior do que o da amostra Oxa-4-Py. Estes valores são compatíveis com os resultados experimentais. Isto indica que este funcional possui uma boa concordância com os resultados experimentais. O procedimento para obter a força do oscilador a partir dos dados experimentais foi descrito por Stegemeyer *et al*. (1994).

Tabela 10: Valores calculados para o primeiro comprimento de onda de absorção (nm) de Oxa-4-Py e DioxaBn-2-Tio em clorofórmio, calculados usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com os funcionais B3LYP e ωB97XD. Os valores experimentais também são mostrados. As forças do oscilador são mostradas em parênteses.

Composto	B3LYP	ωB97XD	Experimental
Oxa-4-Py	327 (0.71)	278 (1.06)	307 (0.05)
DiOxaBn-2-Tio	378 (1.34)	309 (1.80)	340 (0.12)

5.6 Efeitos da Polarização da Molécula, Estrutura Eletrônica e Orbitais Moleculares de Fronteira (HOMO-LUMO)

Neste trabalho, foram realizadas simulações computacionais para obter informações sobre as estruturas e as propriedades eletrônicas dos compostos. O método computacional utilizado foi a teoria do funcional da densidade (DFT). As geometrias foram otimizadas no estado fundamental utilizando os funcionais B3LYP e ωB97XD. O funcional B3LYP combina o funcional de troca proposto por Becke (1988) com o funcional de correlação (local e não-local) de Lee-Yang-Parr (1988) e troca Hartree-Fock. Estes funcionais são aproximações generalizadas de gradientes (GGA). O

ωB97XD com o método Grimme's D2 é um funcional de densidade híbrida com correção de dispersão (Tomasi *et al*., 2023).

As propriedades ONL dos materiais podem ser estimadas a partir da estrutura eletrônica dos compostos. A diferença de energia (ΔE) entre os orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) pode ser usada para estimar (de maneira qualitativa) as propriedades ONL de um material. A partir do valor de ΔE é possível obter informações sobre a estabilidade de um composto e como ocorre o transporte carga em sua estrutura. Altos valores de energia de transição indicam que as moléculas são pouco polarizáveis, ou seja, são estáveis. Por outro lado, moléculas com baixos valores no *gap* de energia são mais polarizáveis.

Quando o campo elétrico de uma onda de luz incide em um material com propriedades ONL, a interação entre estes pode provocar modificações nas características da onda de luz. Assim, é possível dizer que as propriedades ONL dos materiais estão relacionadas com as suas propriedades elétricas. Por sua vez, as propriedades elétricas estão relacionadas com grandezas como o momento de dipolo (μ), a polarizabilidade (α) e as hiperpolarizabilidades de ordens mais altas (β, γ, etc.). Dessa forma, as respostas ópticas dadas pelos materiais em função de suas propriedades elétricas, são obtidas da seguinte forma:

De acordo com a equação 6, pode-se considerar que a média do momento de dipolo em uma determinada direção do plano cartesiano, como por exemplo x, é dada pela equação 59.

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

α é a polarizabilidade e E é o campo elétrico em suas respectivas direções. A polarizabilidade isotrópica (resposta de 1ª ordem) foi expressa anteriormente pela equação 33:

$$\alpha_0 = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3} \qquad (33)$$

A polarizabilidade do dipolo na direção x é expressa pela seguinte aproximação:

$$\alpha_{xx} \propto \frac{\left(M_x^{mg}\right)^2}{E_{gm}} \qquad (60)$$

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. As polarizabilidades nas direções y e z são descritas de maneira análoga.

Como mencionado anteriormente, as quantidades microscópicas da hiperpolarizabilidade estática podem ser obtidas escolhendo o momento de dipolo ao longo de um eixo do sistema de coordenadas moleculares e assumindo a simetria de Kleinman (1962). Assim, a primeira hiperpolarizabilidade quadrática estática (β_0) é obtida pela equação 34, abaixo:

$$\beta_0 = \left(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2\right)^{1/2} \qquad (34)$$

em que β_x, β_y e β_z são expressos por:

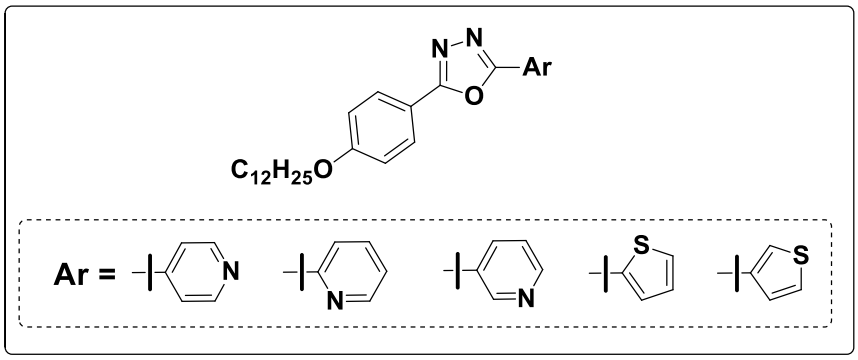
$$\begin{aligned} \beta_x &= \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y &= \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz} \\ \beta_z &= \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz} \end{aligned} \qquad (35)$$

β_0 é a resposta não-linear de segunda ordem. Em estruturas do tipo *push-pull* a hiperpolarizabilidade está relacionada com o movimento das cargas no interior da molécula. A transferência das cargas ocorre entre grupos receptores e grupos aceitadores de elétrons, através de um sistema conjugado, geralmente formado por ligações π.

Os resultados obtidos para as propriedades eletrônicas dos compostos dos grupos Oxa, DioxaBn e Dioxa estão apresentados nas tabelas e diagramas a seguir.

A figura 35 apresenta a estrutura geral dos compostos do grupo Oxa, com seus respectivos heterociclos.

Figura 35: Estrutura geral dos compostos do grupo Oxa com seus respectivos heterociclos



As tabelas 11 e 12 apresentam os valores de *gap* HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0) e hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com os funcionais B3LYP e ωB97XD para os compostos do grupo Oxa no estado gasoso (isolados) e solvatados.

Tabela 11: Valores do *gap* HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0), hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com o funcional B3LYP para os compostos do grupo Oxa no estado gasoso (isolados). Os valores entre parênteses são para as moléculas solvatadas.

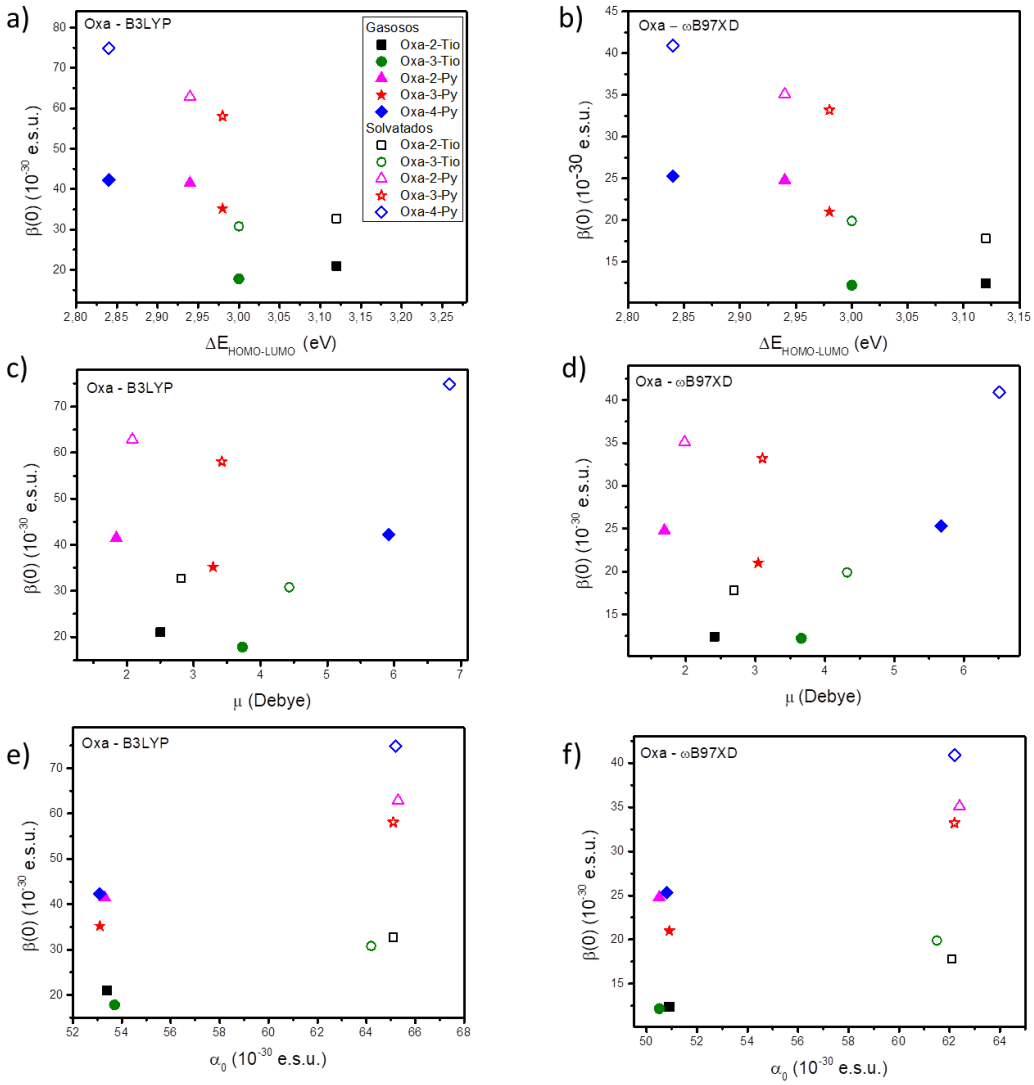
Composto	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$(eV) B3LYP	μ(Debye) B3LYP	$\alpha_0(10^{-24}$ e.s.u.) B3LYP	$\beta(0)(10^{-30}$ e.s.u.) B3LYP
Oxa-2-Tio	3.12	2.50	53.4	21.0
		(2.81)	(65.1)	(32.7)
Oxa-3-Tio	3.00	3.73	53.7	17.8
		(4.43)	(64.2)	(30.8)
Oxa-2-Py	2.94	1.84	53.3	41.5
		(2.08)	(65.3)	(62.9)
Oxa-3-Py	2.98	3.29	53.1	35.2
		(3.42)	(65.1)	(58.1)
Oxa-4-Py	2.84	5.92	53.1	42.3
		(6.83)	(65.2)	(74.9)

Tabela 12: Valores do *gap* HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0), hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com o funcional ωB97XD para os compostos do grupo Oxa no estado gasoso (isolados). Os valores entre parênteses são para as moléculas solvatadas.

Composto	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV) ωB97XD	μ (Debye) ωB97XD	$\alpha_0(10^{-24}$ e.s.u.) ωB97XD	$\beta(0)$ $(10^{-30}$ e.s.u.) ωB97XD
Oxa-2-Tio	3.12	2.41	50.9	12.4
		(2.69)	(62.1)	(17.8)
Oxa-3-Tio	3.00	3.66	50.5	12.2
		(4.32)	(61.5)	(19.9)
Oxa-2-Py	2.94	1.69	50.5	24.8
		(1.98)	(62.4)	(35.1)
Oxa-3-Py	2.98	3.04	50.9	21.0
		(3.10)	(62.2)	(33.2)
Oxa-4-Py	2.84	5.67	50.8	25.3
		(6.51)	(62.2)	(40.9)

A relação entre os parâmetros calculados para as moléculas do grupo Oxa nos seus estados isolados e solvatados com os funcionais B3LYP e ωB97XD é apresentada na figura 36.

Figura 36: Relação entre os parâmetros calculados com os funcionais B3LYP e ωB97XD para as moléculas do grupo Oxa, isoladas e solvatadas.

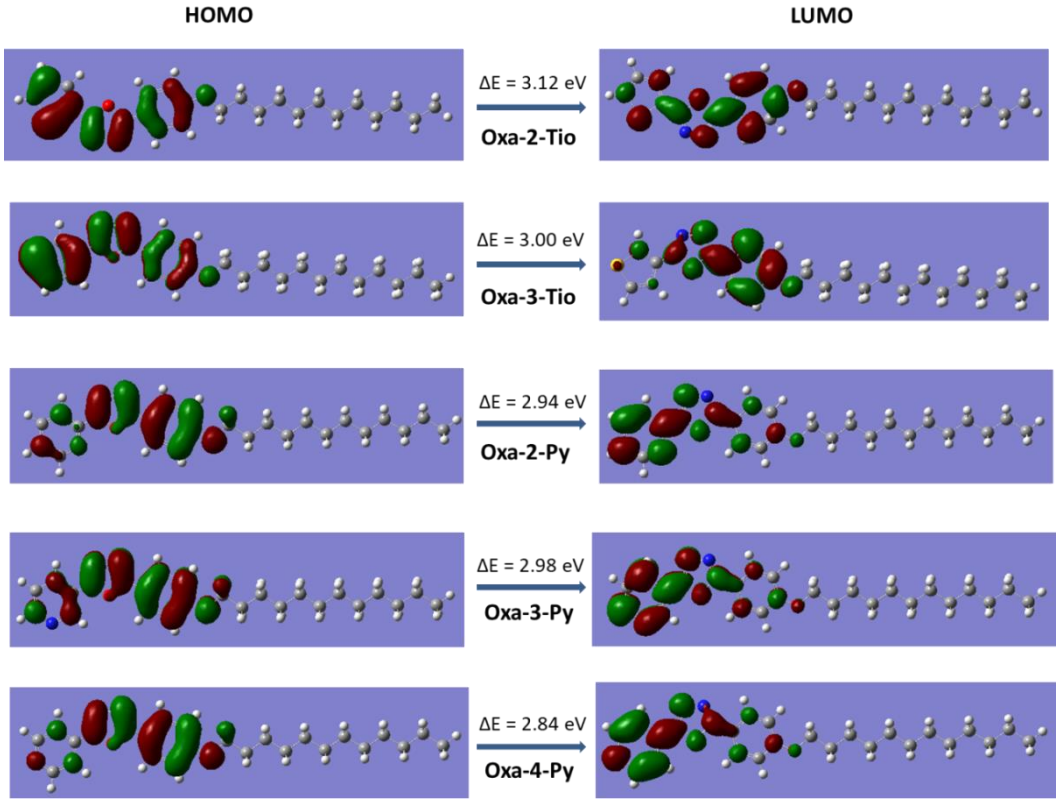


De acordo com os dados das tabelas 11 e 12 é possível observar que as moléculas que contém o heterociclo piridinil possuem os maiores valores de hiperpolarizabilidade. Isto pode ser devido à capacidade de aceitar elétrons que este heterociclo possui. Nestas moléculas, o grupo alcóxido atua como doador de elétrons, o anel fenilêno é utilizado para aumentar a ponte aromática (grupo espaçador), o heterociclo 1,3,4-oxadiazol (deficiente em elétrons) permite a transferência de carga e o heterociclo piridinil é um grupo aceitador de elétrons. Dessa forma, as estruturas moleculares dos compostos da classe Oxa que possuem o heterociclo derivados da piridina são do tipo D-π-A (Abdelaziz *et al*., 2024), enquanto as moléculas que contém os grupos tiofenil são do tipo D-π-D (Scarano *et al*., 2023; Mai *et al*., 2022). Estruturas contendo grupos piridinil, provavelmente, favorecem a transferência de carga

intramolecular de maneira mais eficiente, o que explica os valores de hiperpolarizabilidade mais elevados nestes compostos.

A relação das hiperpolarizabilidades com as outras grandezas calculadas também foi observada. A dependência entre a variação de energia dos orbitais moleculares HOMO-LUMO e as hiperpolarizabilidades mostrou que à medida que as hiperpolarizabilidades aumentam o *gap* HOMO-LUMO diminui. Esta relação está de acordo com os resultados observados na literatura e indica que as transições eletrônicas em moléculas com maiores hiperpolarizabilidades ocorrem com mais facilidade. Isto ocorre porque a diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO é menor. A figura 37 apresenta os orbitais HOMO-LUMO dos compostos do grupo Oxa.

Figura 37: Orbitais moleculares HOMO-LUMO do composto do grupo Oxa.



A relação das hiperpolarizabilidades (β) com os momentos de dipolo (μ) mostrou que o composto mais polar **(Oxa-4-Py)** apresenta o maior valor de β, quando comparado com os outros compostos da mesma classe. Entretanto, a relação entre μ e β não segue uma tendência linear para os demais compostos. Por fim, a relação entre as hiperpolarizabilidades (β) e polarizabilidades (α) mostrou que os valores calculados para α são praticamente iguais em todos os compostos. Desta forma, a aplicação de um campo elétrico nestes compostos provoca distorções similares em suas nuvens

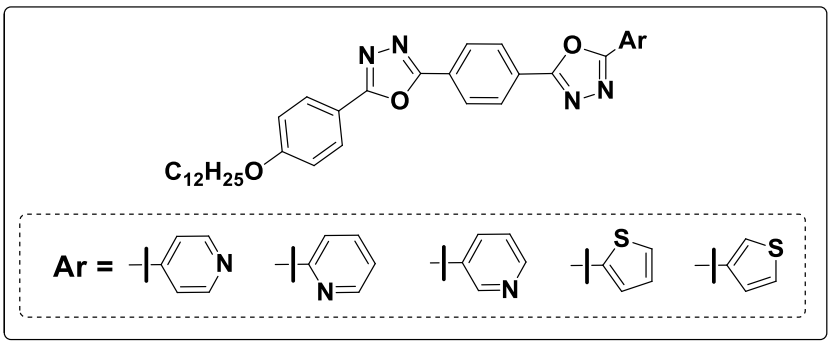
eletrônicas. Isso indica que, para os funcionais utilizados, a presença dos diferentes heterociclos nas estruturas analisadas exerce pouca influência nas polarizabilidades dos compostos.

Os resultados obtidos para as moléculas solvatadas seguiram a mesma tendência observada para as estruturas no estado gasoso (isoladas). Entretanto, os resultados obtidos para as grandezas calculadas apresentaram maiores magnitudes quando comparados com as moléculas em fase gasosa. O aumento nos valores das hiperpolarizabilidades para as moléculas solvatadas foi de aproximadamente 60%. Isto se deve ao fato de as estruturas solvatadas representarem a interação das moléculas com o solvente de uma maneira mais realista. Uma vez que em moléculas solvatadas podem ocorrer variações na sua conformação, energia e comportamento. Isso torna os resultados da simulação mais próximos das condições experimentais, permitindo uma comparação mais direta e útil com os dados reais.

Os resultados obtidos para os funcionais B3LYP e ωB97XD indicaram que o último subestima os resultados experimentais. Apesar de o funcional ωB97XD incorporar uma correção para dispersão que melhora a descrição de sistemas que envolvem interações fracas, como interações intermoleculares, interações π-π e outros tipos de interações não covalentes, ele apresentou uma limitação na descrição das propriedades dos derivados de oxadiazóis sintetizados. Isto pode ser devido ao fato deste funcional não descrever bem as interações covalentes em moléculas pequenas e médias. Entretanto, os resultados obtidos utilizando o funcional B3LYP mostrou boa concordância com os resultados experimentais.

Os resultados obtidos para as moléculas do grupo DioxaBn estão descritos nas tabelas e diagramas a seguir. A figura 38 apresenta a estrutura geral dos compostos do grupo DioxaBn, com seus respectivos heterociclos.

Figura 38: Estrutura geral dos compostos do grupo DioxaBn, com seus respectivos heterociclos.



As tabelas 13 e 14 apresentam os valores de *gap* HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0) e hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com os funcionais B3LYP e ωB97XD para os compostos do grupo DioxaBn nos estados gasoso (isolados) e solvatados.

Tabela 13: Valores do *gap* HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0), hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com o funcional B3LYP para os compostos do grupo DioxaBn no estado gasoso (isolados). Os valores entre parênteses são para as moléculas solvatadas.

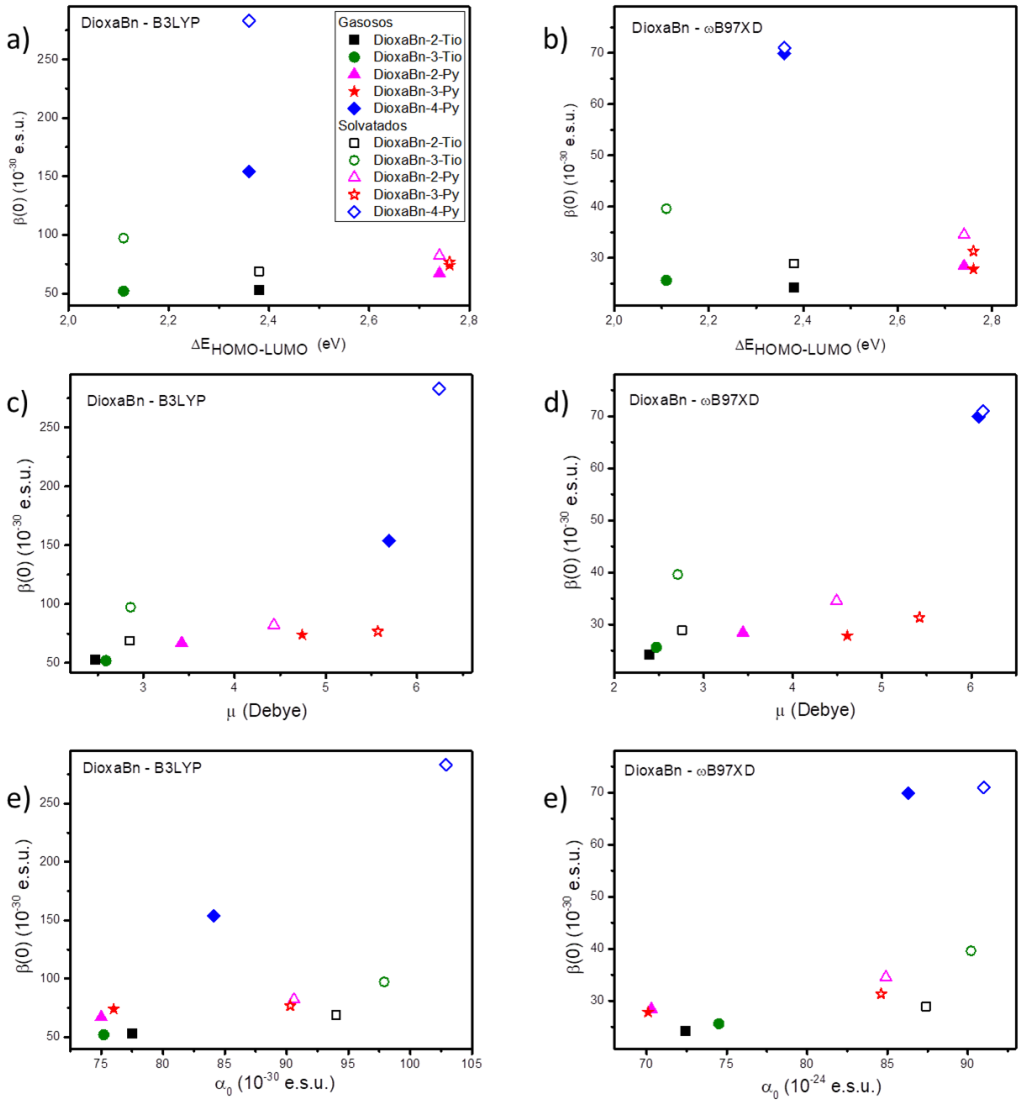
Composto	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV) B3LYP	μ (Debye) B3LYP	$\alpha_0(10^{-24}$ e.s.u.) B3LYP	$\beta(0)$ (10^{-30}e.s.u.) B3LYP
DioxaBn-2-Tio	2.38	2.47	77.5	52.0
		(2.85)	(94.0)	(68.9)
DioxaBn-3-Tio	2.11	2.59	75.2	53.0
		(2.86)	(97.9)	(97.3)
DioxaBn-2-Py	2.74	3.42	75.0	67.0
		(4.43)	(90.6)	(82.2)
DioxaBn-3-Py	2.76	4.74	76.0	74.0
		(5.57)	(90.3)	(76.9)
DioxaBn-4-Py	2.36	5.69	84.1	154.0
		(6.24)	(102.9)	(283.2)

Tabela 14: Valores do gap HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0), hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com o funcional ωB97XD para os compostos do grupo DioxaBn no estado gasoso (isolados). Os valores entre parênteses são para as moléculas solvatadas

Composto	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV) ωB97XD	μ (Debye) ωB97XD	$\alpha_0(10^{-24}$ e.s.u.) ωB97XD	$\beta(0)$ (10^{-30} e.s.u.) ωB97XD
DioxaBn-2-Tio	2.38	2.39	72.4	24.2
		(2.76)	(87.4)	(28.9)
DioxaBn-3-Tio	2.11	2.47	74.5	25.6
		(2.71)	(90.2)	(39.6)
DioxaBn-2-Py	2.74	3.44	70.3	28.4
		(4.49)	(84.9)	(34.5)
DioxaBn-3-Py	2.76	4.61	70.1	27.8
		(5.42)	(84.6)	(31.3)
DioxaBn-4-Py	2.36	6.08	93.6	69.9
		(6.13)	(91)	(71.0)

A relação entre os parâmetros calculados para as moléculas do grupo DioxaBn no estado gasoso (isolado) e solvatados com os funcionais B3LYP e ωB97XD é observada na figura 39.

Figura 39: Relação entre os parâmetros calculados com os funcionais B3LYP e ωB97XD para as moléculas do grupo DioxaBn, isoladas e solvatadas*.



Nos compostos do grupo DioxaBn, as estruturas são semelhantes àquelas do grupo Oxa, acrescidas de um anel fenilêno e um heterociclo 1,3,4-oxadiazol. Assim, a cadeia alquílica contendo o grupo alcóxido desempenha a mesma função (doador de elétrons) que no grupo Oxa. Os anéis fenilênos atuam aumentando a conjugação π dos compostos. Os heterociclos 1,3,4-oxadiazol auxiliam a transferência de carga devido à sua deficiência de elétrons. Por fim, o grupo piridinil atua como receptor de elétrons e o grupo tiofenil, como doador de elétrons. Dessa forma, as estrutura que contém

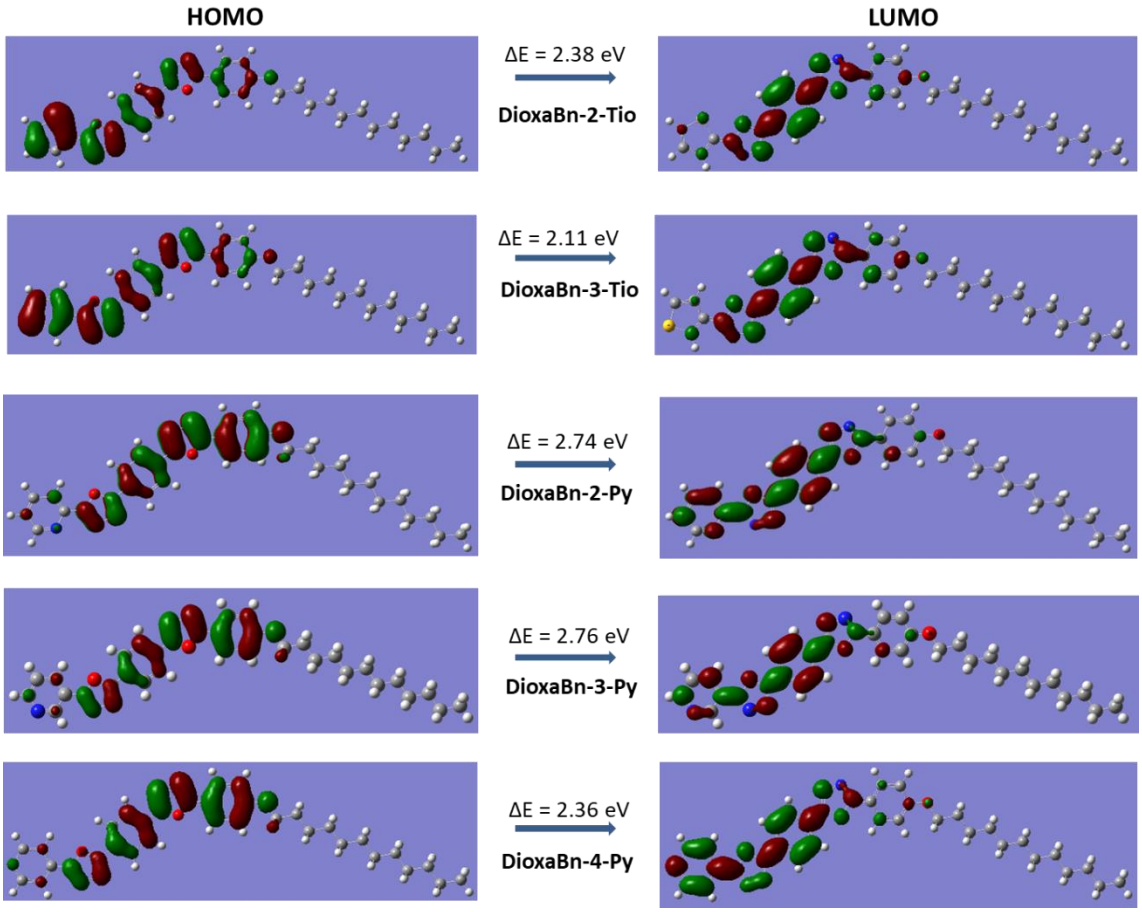
derivados de tiofeno são do tipo D-π-D e as estruturas que contém os derivados de piridina são do tipo D-π-A.

As tabelas 13 e 14, juntamente com a figura 39, mostraram como as grandezas calculadas se relacionam. A relação das hiperpolarizabilidades com a diferença de energia entre os orbitais moleculares HOMO-LUMO não segue uma tendência linear para ambos os funcionais utilizados. Isto indica que a variação dos heterociclos derivados de piridina e tiofeno provocam diferentes altrações nas propriedades dos compostos. Entretanto, existe uma dependência linear entre as hiperpolarizabilidades e os momentos de dipolo, ou seja, à medida que os valores de μ aumentam os valores de β também aumentam, indicando que os compostos mais polares possuem maiores hiperpolarizabilidades. Por fim, a relação entre as hiperpolarizabilidades (β) e as polarizabilidades (α) também não segue uma tendência linear. Entretanto, o composto DioxaBn-4-Py, que possui o maior valor de β também possui o maior valor de α para ambos so funcionais utlizados. Assim, o composto mais polarizável é também o que possui maior hiperpolarizabilidade

Os cálculos para as moléculas solvatadas apresentaram maiores valores que aqueles para as moléculas em fase gasosa, como também observado para as moléculas do grupo Oxa. O aumento dos valores das hiperpolarizabilidades para as moléculas solvatadas calculadas com o funcional B3LYP variou em até 80% para o composto DioxaBn-4-Py. Para o funcional ωB97XD, os valores das hiperpolarizabilidades aumentaram em torno dos 20% para alguns compostos, com exceção do DioxaBn-4-Py que apresentou praticamente o mesmo valor para a molécula no estado gasoso e solvatada. Isso sugere que o resultado da solvatação com o funcional ωB97XD subestima o valor da hiperpolarizabilidade experimental para o composto DioxaBn-2-Tio, em comparação com o valor obtido pelo funcional B3LYP.

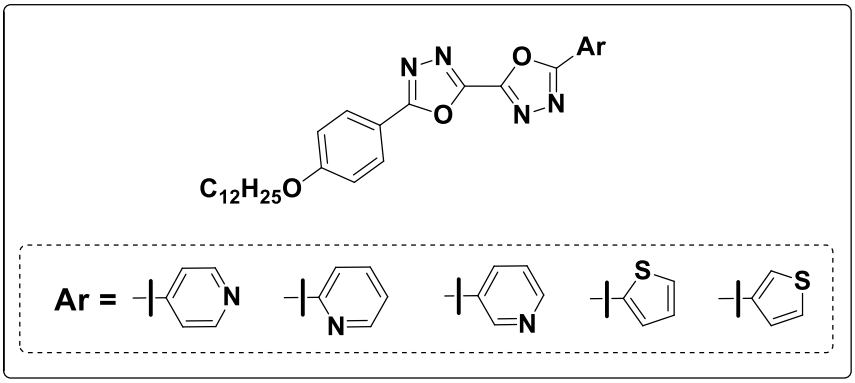
A observação do *gap* HOMO-LUMO para os compostos do grupo DioxaBn mostrou que a diferença de energia diminui à medida em que o tamanho da conjugação π aumenta, como observado na literatura (Gajalakshmi *et al*., 2024). A figura 40 apresenta os orbitais moleculares HOMO-LUMO dos compostos do grupo DioxaBn e as respectivas energias de transição entre estes orbitais.

Figura 40: Orbitais moleculares HOMO-LUMO dos compostos do grupo DioxaBn.



Os resultados obtidos para as moléculas do grupo Dioxa estão descritos nas tabelas e diagramas a seguir. A figura 41 apresenta a estrutura geral dos compostos do grupo DioxaBn, com seus respectivos heterociclos.

Figura 41: Estrutura geral dos compostos do grupo Dioxa, com seus respectivos heterociclos.



As tabelas 15 e 16 apresentam os valores de *gap* HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0) e hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com os

funcionais B3LYP e ωB97XD para os compostos do grupo Dioxa no estado gasoso (isolados) e solvatados.

Tabela 15: Valores do gap HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α_0), hiperpolarizabilidades (β_0) calculadas com o funcional B3LYP para os compostos do grupo Dioxa no estado gasoso (isolados). Os valores entre parênteses são para as moléculas solvatadas.

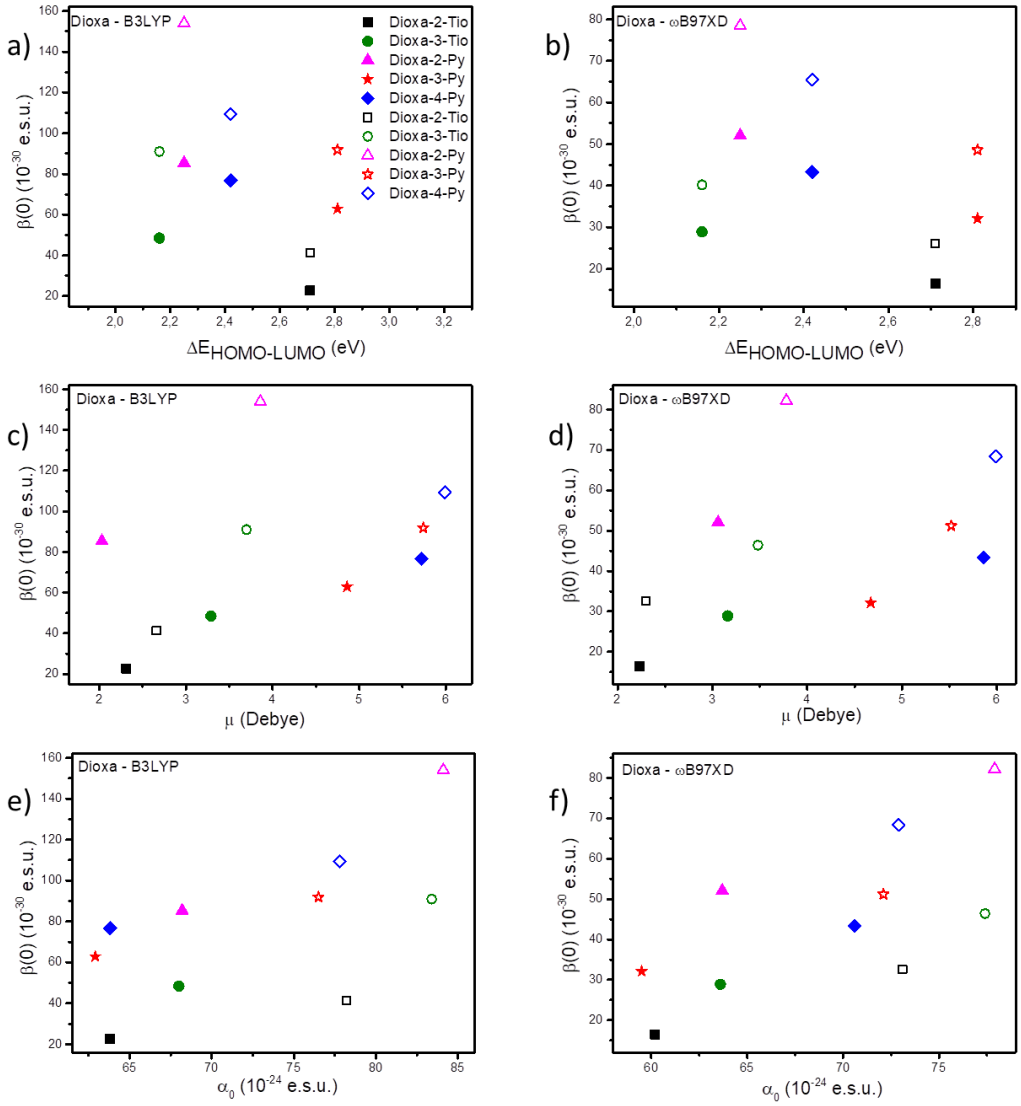
Composto	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV) B3LYP	μ (Debye) B3LYP	α_0 (10^{-24} e.s.u.) B3LYP	β(0) (10^{-30}e.s.u.) B3LYP
Dioxa-2-Tio	2.71	2.31	63.8	22.7
		(2.66)	(78.2)	(41.3)
Dioxa-3-Tio	2.16	3.29	68.0	48.5
		(3.70)	(83.4)	(91.0)
Dioxa-2-Py	2.25	2.03	68.2	85.4
		(3.86)	(84.1)	(154.0)
Dioxa-3-Py	2.81	4.86	62.9	54.0
		(5.74)	(76.5)	(91.9)
Dioxa-4-Py	2.42	5.72	63.8	76.8
		(5.99)	(77.8)	(109.4)

Tabela 16: Valores do gap HOMO-LUMO, momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α0), hiperpolarizabilidades (β0) calculadas com o funcional ωB97XD para os compostos do grupo Dioxa no estado gasoso (isolados). Os valores entre parênteses são para as moléculas solvatadas.

Composto	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV) ωB97XD	μ (Debye) ωB97XD	α_0 (10^{-24} e.s.u.) B ωB97XD	β(0) (10^{-30}e.s.u.) ωB97XD
Dioxa-2-Tio	2.71	2.23	60.2	16.5
		(2.30)	(73.1)	(32.6)
Dioxa-3-Tio	2.16	3.16	63.6	28.9
		(3.48)	(77.4)	(46.4)
Dioxa-2-Py	2.25	3.06	63.7	52.1
		(3.78)	(77.9)	(82.2)
Dioxa-3-Py	2.81	4.67	59.5	32.1
		(5.52)	(72.1)	(51.2)
Dioxa-4-Py	2.42	5.86	70.6	43.3
		(5.99)	(72.9)	(68.4)

A relação entre os parâmetros calculados para as moléculas do grupo DioxaBn no estados gasoso (isoladas) e solvatadas com os funcionais B3LYP e ωB97XD é apresentada na figura 42.

Figura 42: Relação entre os parâmetros calculados com os funcionais B3LYP e ωB97XD para as moléculas do grupo Dioxa, isoladas e solvatadas.

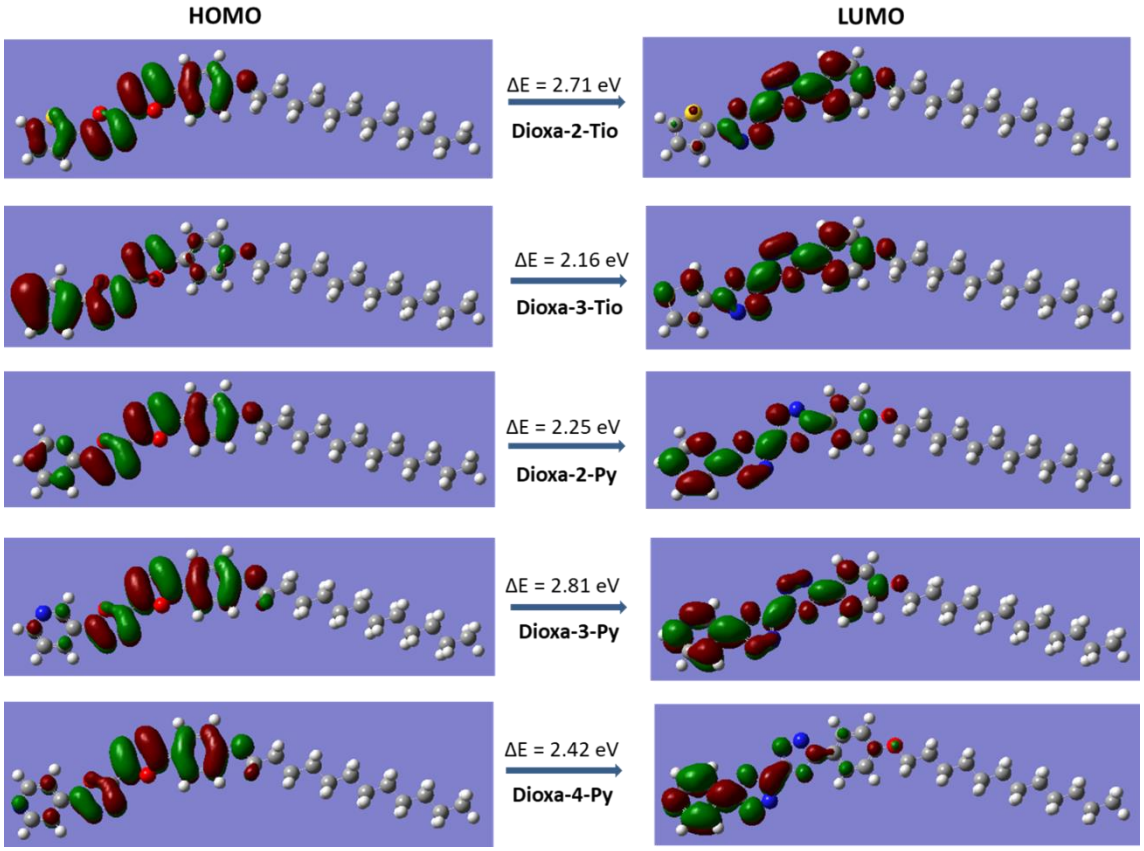


As estruturas dos compostos do grupo Dioxa são formadas por uma longa cadeia alquílica com um grupo alcóxido (doador de elétrons), seguido por um anel fenilêno, usado para aumentar a conjugação π. Os anéis oxadiazóis (deficientes em elétrons) estão ligados e são também utilizados para auxiliar a transferência de carga nestes compostos. Da mesma forma que nos grupos Oxa e DioxaBn, os heterocíclos tiofenil e piridinil atuam como receptores e doadores de carga, respectivamente.

Os dados contidos nas tabelas 15 e 16, juntamente com os resultados da figura 38, mostraram como os parâmetros investigados variam à medida que ocorrem

modificações na estrutura da molécula. A relação entre a variação de energia dos orbitais moleculares de fronteira HOMO-LUMO e as hiperpolarizabilidades não segue uma tendência linear. Entretanto, como ocorreu para o grupo DioxaBn, foi observado que o aumento da conjugação π provocou uma diminuição no valor do *gap* HOMO-LUMO, para os dois funcionais utilizados, como previsto na literatura. A figura 43 apresenta os orbitais HOMO-LUMO dos compostoso do grupo Dioxa e suas respectivas variações de energia

Figura 43: Orbitais moleculares HOMO-LUMO dos compostos do grupo Dioxa.



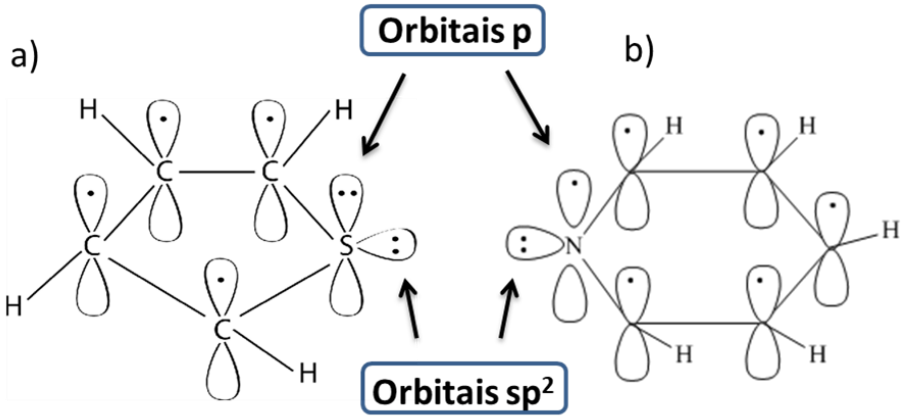
A dependência do momento de dipolo com a hiperpolarizabilidade também não seguiu uma ordem linear, mas como nos outros casos, as estruturas que contém os grupos terminais piridinil apresentaram os maiores valores de μ e também as maiores valores de β para amobos os funcionais. Por último, a relação entre as polarizabilidades e hiperpolarizabilidades apresentou uma relação de dependência linear. Assim, os funcionais B3LYP e ωB97XD, utilizados para calcular os valores de α e β mostraram que estas grandezas apresentam uma boa concordância entre si.

Os resultados das grandezas calculadas para as moléculas do grupo Dioxa solvatadas apresentaram um aumento significativo, similar ao observado para as

estruturas dos grupos Oxa e DioxaBn. Os valores obtidos com o funcional B3LYP aumentaram cerca de 80% quando comparados com as estruturas em fase gasosa (isolados). Já os resultados obtidos com o funcional ωB97XD aumentaram cerca de 60% em relação às moléculas em fase gasosa (isoladas).

Nos grupos Oxa, Dioxa e DioxaBn foi observado que os valores das hiperpolarizabilidades aumentam quando os derivados de tiofeno são substituídos por isômeros dos grupos piridinil. Isto indica que as transições eletrônicas nas estruturas que contém derivados de piridina ocorrem com mais facilidade e de acordo com a literatura, a transferência de carga é facilitada em moléculas mais polarizáveis. Uma justificativa para este fato está na estrutura molecular da piridina, na qual, os elétrons do nitrogênio contribuem para aumentar a ressonância da molécula favorecendo a transferência de carga (Rezvan, 2022). Além disso, o efeito indutivo do átomo de nitrogênio também é um fator que contribui para facilitar a transferência de carga e intensifica o fenômeno de geração do segundo harmônico da molécula, devido ao fato destes isômeros atuarem como doadores de elétrons nestas estruturas. A figura 44 apresenta as estruturas do tiofeno e da piridina com seus respectivos orbitais moleculares p e sp^2.

Figura 44: Estruturas do tiofeno (a) e da piridina (b) com os seus orbitais moleculares "p" e "sp^2".

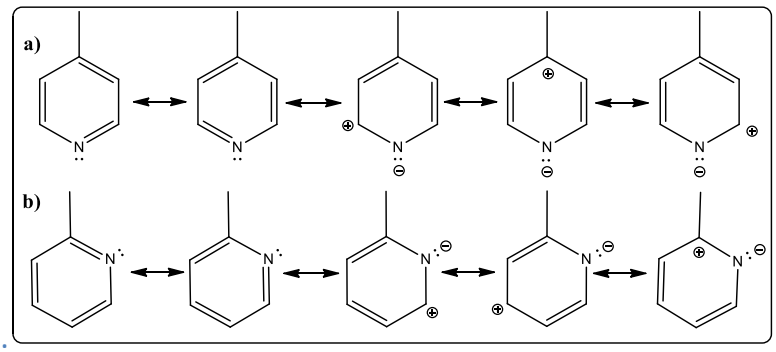


A simulação computacional permitiu fazer outra observação. Quando a parte central da molécula é aumentada, o valor de β também aumenta. Isto está de acordo com a literatura, na qual se mostra que o aumento da ponte aromática provoca um crescimento na magnitude da hiperpolarizabilidade do composto (Mahmood *et al.*, 2015). Desta forma, os grupos apresentaram a seguinte ordem DioxaBn > Dioxa > Oxa.

Os compostos com o átomo de nitrogênio nas posições 2-Py e 4-Py apresentaram os maiores valores hiperpolarizabilidade. Isto se deve às estruturas de ressonância desses isômeros, que são análogas e contribuem de maneira semelhante

para a polarização da molécula. Já no grupo DioxaBn, o composto com o nitrogênio na posição 3-Py possui o valor de β menor que os seus análogos. Das quinze estruturas calculadas a que apresentou o maior valor de hiperpolarizabilidade foi a do DioxaBn-4-Py, $\beta = 154 \times 10^{-30}$ e.s.u. para a molécula isolada e 283×10^{-30} e.s.u para a molécula solvatada. A figura 45 apresenta as estruturas de ressonância dos isômeros da piridina nas posições 2 e 4.

Figura 45: Estruturas de ressonância da piridina nas posições 2 e 4.



De acordo com figuras 37, 40 e 43 a densidade de carga das moléculas está concentrada na região aromática e no grupo alcóxido. Nos compostos que possuem grupos tiofenil Quando ocorrem as transições eletrônicas entre os orbitais moleculares de fronteira, as cargas do grupo alcóxido são deslocadas na direção do heterociclo 1,3,4-oxadiazol e as cargas dos compostos que possuem os grupos tiofenil se deslocam na direção, indicando que estas estruturas são do tipo Entretanto, nas estruturas que possuem grupos piridinil a densidade de carga é deslocada na direção destes grupos, como mencionado anteriormente. Isto indica que esta é a região onde ocorrem as transições eletrônicas. As moléculas mais reativas possuem pequenas diferenças de energia entre os orbitais HOMO-LUMO.

Além das observações citadas anteriormente, foi possível perceber que as simulações para as moléculas solvatadas apresentaram maiores valores em todos os parâmetros calculados. O ambiente líquido foi modelado utilizando um modelo contínuo. Assim, foi utilizado o modelo de solvatação baseado na densidade (SMD). O solvente considerado foi o clorofórmio que possui constante dielétrica igual a 4.71. Este modelo usa uma abordagem da química computacional para modelar a interação de moléculas com solventes em simulações. Ele faz parte dos modelos de continuidade do meio (PCM), que tratam o solvente como um contínuo polarizável, sem a necessidade de representar explicitamente as moléculas do solvente. A principal característica do SMD é que ele leva em consideração os efeitos de solvatatação em nível de energia e

polarização, utilizando um modelo de dielétrico modificado para descrever de maneira mais precisa a interação entre a molécula e o solvente. O SMD (Solvation Model based on Density) é uma versão mais sofisticada do PCM que, ao invés de tratar o solvente como um dielétrico puro, utiliza uma abordagem mais detalhada para representar o comportamento de solvatação, levando em conta a densidade eletrônica da molécula em questão.

Esta abordagem permitiu obter uma representação mais realista do comportamento das moléculas em interação com o solvente. Pois na presença do solvente, as interações moleculares podem ser modificadas, variação sua conformação e influenciando em sua estabilidade.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusões

Foram realizadas as sínteses de cinco cromóforos com propriedades ópticas não-lineares. As estruturas foram caracterizadas pelas espectroscopias RMN ^{1}H, Raman, infravermelho e absorção UV-Vis. Além das análises térmicas (ponto de fusão, DSC e TGA). O estudo da luminescência mostrou que os compostos absorvem radiação na região ultravioleta. Entretanto, o estudo de solvatacromismo mostrou que o composto Oxa-4-Py absorve radiação no visível (~475 nm). A técnica EHR foi realizada para duas estruturas e mostrou que o aumento na ponte π provoca o aumento no valor de β. Paralelamente, foi realizado o estudo computacional das propriedades ONL de quinze estruturas contendo o grupo 1,3,4-oxadiazol. O médoto computacional utilizado foi a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Os funcionais utilizados foram o B3LYP e o ωB97XD, com o conjunto funções de base 6-31++G(d, p). As estruturas foram classificadas em três grupos diferentes, Oxa, Dioxa e DioxaBn. O estudo computacional corroborou com os dados experimentais obtidos pela técnica EHR, em que o aumento da ponte com interações π provoca um crescimento no valor da hiperpolarizabilidade. Os compostos com os isômeros do grupo piridil apresentaram os maiores valores de β dentro de cada grupo. Os valores das hiperpolarizabilidades obtidos pela técnica EHR foram 106 x 10^{-30} e 126 x 10^{-30} e.s.u. para o **Oxa-4-Py** e **DioxaBn-2-Tio** respectivamente. O maior valor de β obtido pela simulação computacional foi para o composto **DioxaBn-4-Py** cerca de 154 x 10^{-30} e.s.u para a molécula isolada e 283 x 10^{-30} e.s.u para a molécula solvatada.

Os compostos apresentaram altos valores de hiperpolarizabilidades e se mostraram termicamente estáveis devido aos seus altos pontos de fusão. Isto indica que estes compostos podem ser aplicados em dispositivos optoeletrônicos.

6.2. Perspectivas

As etapas seguintes para este trabalho são listadas abaixo:

- Sintetizar e caracterizar as moléculas do grupo Dioxa.
- Realizar as demais caracterizações para os compostos dos grupos Oxa e DioxaBn (espectroscopia FTIR, RMN de ^{1}H e ^{13}C, espectroscopia de absorção

UV-vis, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC)).

- Realizar os estudos de luminescência para todos os compostos.
- Usar a técnica EHR para estimar o valor das hiperpolarizabilidades das demais moléculas.
- Realizar o estudo computacional das propriedades ONL utilizando um funcional de maior precisão na previsão dos resultados.
- Usar as técnicas de microscopia óptica com luz polarizada e difração de raios X com temperatura variável para todas as moléculas qu apresentem potencial de formação de mesofase

REFERÊNCIAS

Abdelaziz, B.; Mazouz, Z.; Gassoumi, B.; Boukortt, N. E. I.; Patanè, S.; Ayachi, S., *J. Mol. Liq.*, (2024), 395, 123934. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123934.

Abegão, L.M.; Ramos, T.N.; Piguel, S.; Mahuteau-Betzer, F.; Rodrigues Jr, J.J.; Fonseca, R.D.; Canuto, S.; Mendonca, C.; Silva, D. L.; De Boni, L., *J. Phys. Chem. C.*, (2018), 122, 10526. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01904.

Abegão, L.M.; Luis M.G.; Fonseca, D.R.; Santos, F.A.; Souza, G.B.; André Barreiros, L.B.S.; Barreiros, M.L.; Alencar, M.A.R.C.; Mendonça, C.R.; Silva, D.L.; De Boni, L.; Rodrigues Jr, J. J.; *Chem. Phys. Lett.*, (2016), 648, 91-96. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.02.009.

Achelle, S.; Verbitskiy, E.V.; Fecková, M.; Bureš, F.; Barsella, A.; Guen, F. Robin-le., *ChemPlusChem.*, (2021), 86, 758-762. https://doi.org/10.1002/cplu.202100081.

Ainsworth, C., *J. Am. Chem. Soc.*, (1955), 77, 1148–1150. https://doi.org/10.1021/ja0161 0a019.

An, J-G.; Hina, S.; Yang, Y.; Xue, M.; Liu, Y., *RAMS*. 2016, 44, 398-406. <https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_44416/06_44416_an.pdf> Acessado em: 27, jun. 2024.

Armstrong, J.A.; Bloembergen, N.; Ducuing, J.; Pershan, P.S., *Phys. Ver.*, (1962), 127, 1918-1939. https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.1918.

Asif, M.F.; Bano, R.; Farooq, R.; Muhammad, S.; Mahmood, T.; Ayub, K.; Tabassum, S.; Gilani, M.A., *Dyes Pigm.*, (2022), 202, 110284. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110284.

Atalay, Y.; Avcı, D.; Basoglu, A., *Struct. Chem.*, (2008), 19, 239–246. https://doi.org/10.1007/s11224-007-9278-3.

Avci, D.; Basoglu, A.; Atalay, Y., *Int. J. Quant. Chem.*, (2011), 111, 130-147. https://doi.org/10.1002/qua.22416.

Bajpai, M.; Yadav, N.; Kumar, S.; Srivastava, R.; Dhar, R., *Liq. Cryst.*, (2015), 43(3), 305–313. https://doi.org/10.1080/02678292.2015.1108466.

Barbosa-Silva, R.; Nogueira, M.A.M.; Souza, H.D.S.; Lira, B.F.; de Athayde-Filho, P.F.; de Araújo, C.B., *J. Phys. Chem. C.*, (2019), 123, 677–683. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09649.

Barbosa-Silva, R.; Oliveira, M.S.S.; Ferreira, R.C.; Manzoni, V.; Falcão, E.H.L.; de Araújo, C.B., *Opt. Mater.*, (2023), 146, 114536. https://doi.org/10.1016/j.optmat .2023.114536.

Barone, V.; Cossi, M., *J. Phys. Chem. A*., (1998), 102(11), 1995–2001. https://doi.or g/10.1021/jp9716997.

Becke, A.D., *J. Chem. Phys*., (1993), 98(7), 5648-5652. https://doi.org/10.1063/1.4 64913.

Bhukta, S.; Chatterjee, R.; Angajala, K.K.; Dandela, R., *Tetrahedron Lett*., (2023), 128, 154714. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2023.154714.

Biswal, B. P.; Valligatla, S.; Wang, M.; Banerjee, T.; Nabil, A. S.; Mariserla, B. M. K.; Chandrasekhar, N.; Becker, D.; Addicoat, M.; Senkovska, I.; Berger, R.; Rao, D. N.; Kaskel, S.; Feng, X., *Angew. Chem*., (2019), 58, 6896-6900. https://doi.org/10.100 2/anie.201814412.

Blanco-Fernández, G.; Blanco-Fernandez, B.; Fernández-Ferreiro, A.; Otero-Espinar, F.J., *Adv. Colloid Interface Sci*., (2023), 313, 102867. https://doi.org/10.1 016/j.cis.2023.102867.

Bolton, O.; Kim, J., *J. Mater. Chem*., (2007), 17, 1981-1988. https://doi.org/10.10 39/B6169 96A.

Boyd, R.W., *Nonlinear Optics*, Elsevier, (2003). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-121682-5.X5000-7.

Boyd, R.W.; Gaeta, A.L.; Giese, E., *Nonlinear Optics*. *In*: Drake, G.W.F. *(*eds*)* Springer *Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*. Springer Handbooks. Springer, Cham., (2023). https://doi.org/10.1007/978-3-030-73893-8_76.

Cabré, G.; Garrido-Charles, A.; Moreno, M.; Bosch, M.; Porta-de-la-Riva, M.; Krieg, M.; Gascón-Moya, M.; Camarero, N.; Gelabert, R.; Lluch, J. M.; Busqué, F.; Hernando, J.; Gorostiza, P.; Alibés, R., *Nat. Commun*., (2019), 10, 907. https://doi.o rg/10.1038/s41467-019-08796-9.

Calligari, P.; Bobone, S.; Ricci, G.; Bocedi, A., *Viruses* (2020), 12, 445. https://do i.org/10.3390/v12040445.

Capeluto, M.; Grinblat, G.; Tirado, M.; Comedi, D.; Bragas, A., *Opt. Express* (2014), 22, 5341-5349. https://doi.org/10.1364/OE.22.005341.

Cardenuto, M.H.; Castet, F.; Champagne, B., *RSC Adv*., (2016), 6, 99558. https:// doi.org/10.1039/C6RA23187J.

Cecchini, D.M.; Martinez, M.G.; Morganti, L.M.; Rodriguez, C.G., *Infect. Dis. Rep.* (2017), 9, 7017. https://doi.org/10.4081/idr.2017.7017.

Ceyhan, B.B.; Karakurt, S., *Respir. Med.* (2002), 96, 61-63. https://doi.org/10.1053/rmed.2001.1199.

Chan, Y.C.; Wong, K.Y., *J. Chem. Phys.*, (2012), 136 (17), 174514. https://doi.org/10.1063/1.4712031.

Chang, D.; Yudeng W.; Yajuan, Han.; Xinmin, F. S. K.; Ruichao, Z.; Huilin, M.; Fanyi, M.; Jiafu, W., *Liq. Cryst.* (2023), 50(13-14), 2154-2165. https://doi.org/10.1080/02678292.2023.2230934.

Chaudhary, T.; Upadhyay, P.K., *Curr. Org. Synth.*, (2023), 20(6), 663–677. 10.2174/1570179420666221129153933.

Chavda, V.P.; Dyawanapelly, S.; Dawre, S; Ferreira-Faria, I.; Bezbaruah, R.; Rani Gogoi, N.; Kolimi, P.; Dave, D.J.; Paiva-Santos, A.C.; Vora, L.K., *Int. J. Pharm.*, (2023), 647, 123546. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.123546.

Chen, C.; Palacio-Betancur, V.; Norouzi, S.; Zubieta-Rico, P.F.; Chang, N.; Sadati, M.; Rowan, S.J.; de Pablo, J.J., *Chem. Mater.*, (2024), 36 (7), 3081–3091. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c02425.

Chen, Y.; Yu, H.; Zhang, L.; Yang, H.; Lu, Y., *Chem. Commun.*, (2014), 50, 9647-9649. https://doi.org/10.1039/C4CC02344G.

Chiang, Y-C.; Suryantari, R.; Lin, S-H.; Silalahi, H.M.; Chiang, W-F.; Shih, Y-H.; Choi, W-K.; Huang, C-Y., *Opt. Lett.* (2023), 48(24), 6412-6415. https://doi.org/10.1364/OL.505221.

Clays, K.; Hendrickx, E.; Triest, M.; Persoons, A., *J. Mol. Liq.*, (1995), 67, 133-155. https://doi.org/10.1016/0167-7322(95)00872-1.

Clays, K.; Persoons, A., *Phys. Rev. Lett.*, (1991), 66, 2980. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2980.

Coetzee, L.-C.C.; Adeyinka, A.S.; Magwa, N. *Energies*, (2022**)**, *15*, 4913. https://doi.org/10.3390/en15134913.

Corradini, M. G.; McClements, D. J *Encyclopedia of Analytical Science*, 3ª ed. (2019), 47-56. ISBN 978-0-08-101984-9.

da Chai, J.; Head-Gordon, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2008), 10, 6615. https://doi.org/10.1039/B810189B.

da Silva-Neto, M.L.; Barbosa-Silva, R.; de Araújo, C.B.; de Matos, C.J.S.; Jawaid, A.M.; Ritter, A.J.; Vaia, R.A.; Gomes, A.S.L., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2020), 22, 27845-27849. https://doi.org/10.1039/D0CP04821F.

Dall'Agnol, F.F.; Engelsen D. den., *Rev. Bras. Ensino Fís.*, (2012), 34(2), 2302. ISSN: 1806-9126.

Davies, M. *Some Electrical and Optical Aspects of Molecular Behaviour: The Commonwealth and International Library: Chemistry Division*. (1965), 112-155. ISBN: 978-1483180335.

Dennington, R.D.; Keith, T.A; and Millam, J.M., (2008), GaussView 5.0, Gaussian.

Devadiga, D.; Nagaraja, A.T.; Devadiga, D.; Selvakumar, Muthu., *Energ. Fuel*, (2024), 38 (2), 854-868. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c04050.

Dhameliya, T.M.; Chudasma, S.J.; Patel, T.M.; Bhavarth, P.D., *Mol. Divers*., (2022), 26, 2967–2980. https://doi.org/10.1007/s11030-021-10375-4.

Dhonnar, S.L.; Adole, V.A.; More, R.A.; Sadgir, N.V.; Jagdale, B.S.; Pawar, B.; Elzagheid, M.I.; Rhyman, L.; Ramasami, P., *J. Mol. Struct*., 2022, 1262, 133017. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133017.

Dolman, S.J.; Gosselin, F.;O' Shea, P.D.; Davies, I.W., *J. Org. Chem.*, (2006), 71, 9548–9551. https://doi.org/10.1021/jo0618730.

Fadhil, Z.S.; Hassan, Q.M.A.; Hussein, K.A.; Sultan, H.A.; Al Shawi, J.M.S.; Emshary, C.A., *Phys. Scr*., (2024), 99, 065525. https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad42e8.

Fan, Y.; He, Y.; Liu, X.; Hu, T.; Ma, H.; Yang, X.; Luo, X.; Huang, G., *J. Org. Chem.*, (2016**)**, *81*, 6820. https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b01135.

Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J., Brothers J.E., Kudin, K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P.J., Dannenberg J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.V.; Bloino, J.; Janesko, B.G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H.P.; Ortiz, J.V.; Izmaylov, A.F.; Sonnenberg, J.L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V.G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.J.; Heyd, J.J.; Brothers, E.N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V.N.; Keith, T.A.;

Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.P.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J.M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J.B.; Fox, D.J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

Gajalakshmi, D.; Tamilmani, V.; Ebenezer, C.; Solomon, R.V., *J. Mol. Struct*., 2024, 1295, 136722. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136722.

Gester, R.; Torres, A.; Bistafa, C.; Araújo, R.S.; da Silva, T.A.; Manzoni, V., *Mater. Lett*., (2020), 280, 128535. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128535.

Gogia, A.; Bhambri, H.; Mandal, S.K.; *ACS Appl. Mater. Interfaces,* (2023), 15 (6), 8241–8252. https://doi.org/10.1021/acsami.2c22889.

Gorbunov, Y.K.; Fershtat, L.L., *Advances in Heterocycle Chemistry*, Elsevier, (2024). ISBN: 9780443297410.

Górecki, S.; Kudelko, A., *Molecules*, (2024), 29, 4316. https://doi.org/10.3390/molecules29184316.

Günter, P., *Nonlinear Optical Effects and Materials*. 1ª (Ed.) Springer Series in Optical Sciences. (2000). ISBN: 978-3-540-49713-4.

Guo, C.; Wang, J.; Cao F.; Lee R. J.; Zhai, G., *Drug Discov Today*. (2010), 23-24,1032-1040. https://doi.org/10.1016/j.drudis.2010.09.006.

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. https://doi.org/10.1016/S0065-2725(08)60591-7.

Higgins, V.V., *Laser Focus Word*, **67** (1994). ISSN: 1043-8092.

Huisgen, R.; Sauer, J.; Stunn, H.J.; Markgraf, J.H., *Ber*. (1960), 93, 2106-2124. https://doi.org/10.1002/cber.19600930932.

Huisgen, R.; Sauer, J.; Sturm, H.J., *Angew. Chem*. (1958), 70, 272-273. https://doi.org/10.1002/ange.19580700918.

Huisgen, R.; Sturm, H.J.; Seidel, M., *Chem. Ber*., (1961), 94, 1555-1562. https://doi.org/10.1002/cber.19610940620.

Jackson, J.D., *Classical Eletrodynamics*. Willey, (1998). ISBN: 978-0471309321.

Jedlovska, E.; Lesko, J., Synth. Commun. (1994), 24, 1879. https://doi.org/10.1007/BF01185586

Khalid, M.; Shafiq, I.; Asghar, M.A.; Braga, A.A.C.; Alshehri, S.M.; Haroon, M.; Sanyang, M.L., *Sci. Rep*. (2023), 13, 20104. https://doi.org/10.1038/s41598-023-44327-9.

Khan, M.U.; Ibrahim, M.; Khalid, M.; Jamil, S.; Al-Saadi, A.A.; Janjua, M. R.S.A., *Chem*. *Phys*. *Lett*., (2019), 719, 59-66. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.01.043.

Khan, M.U.; Khalid, M.; Assim, S.; Momina, H.R.; Mahmood, K.; Iqbal, J.; Akhtar M.N.; Hussain, A.; Imran, M.; Irfan, A.; Ali, A.; Rehman, MFur.; Jiang, Y.; Lu, C., *Front*. *Mater*. (2021), 8, 719971. https://doi.org/10.3389/fmats.2021.719971.

Khanfar, M.A. *Mol*. *Divers*., (2022), 26, 3357–3364. https://doi.org/10.1007/s1103 0-021-10367-4.

Küçük, H.B.; Alhonaish, A.; Yıldız, T.; Güzel, M., *ChemistrySelect*, (2022), 7, 202201391. https://doi.org/10.1002/slct.202201391.

Kuzyk, M.G.; Singer, K.D.; Stegeman, G.I., *Adv*. *Opt*. *Photonics*, (2013), 5, 4-82. https://doi.org/10.1364/AOP.5.000004.

Labeeb, A.M.; Ward, A.A.; Ibrahim, S.; Fouad, F.; Ramadan, R.M., *J*. *Mol*. *Liq*., (2023), 392, 123495. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123495.

Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G., *Phys*. *Rev*. *B Condens*. *Matter*. (1988), 37(2), 785-789. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785.

Lelyukh, M.; Demchuk, I.; Harkov, S.; Chaban, T.; Drapak, I.; Chaban, I.; Shelepeten, L.; Matiychuk, V., *Biointerface Res*. *Appl*. *Chem*., (2020),10 (4), 5960–5971. https://doi.org/10.33263/BRIAC104.960971.

Li, Y.; Concellón, A.; Lin, C-J.; Romero, N. A.; Lina, S.; Swage, T. M., *Chem*. *Sci*.**,** (2020),11, 4695-4701. https://doi.org/10.1039/D0SC00714E

Liu, M.; Yin, L.; Zhao, Y., *Macromolecules*, (2023), 56(23), 9431–9442. https://doi .org/10.1021/acs.macromol.3c01310.

Liu, X.; Wang , D.; Gao, H.; Yang, Z.; Xing, Y.; Cao, H.; He, W.; Wang, H, Gu, J.; Hu ,H., *Dyes Pigm*., (2016), 134, 155-163. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.07.010.

Łuczyński, M.; Kubiesa, K.; Kudelko, A., *Molecules*, (2022**)**, *27*, 7687. https://doi.o rg/10.3390/molecules27227687.

Luczynski, M.; Kudelko, A., *Appl*. *Sci*., 2022, 12, 3756. https://doi.org/10.3390/a pp12083756.

Mahmood, A.; Khan, S.; Rana, U.; Janjuaa, M.; Tahira, M.; Songd, M., *J*. *Phys*. *Org*. *Chem*., (2015), 28, 418. https://doi.org/10.1002/poc.3427.

Mai, Chi-Lun; Xiong, Q.; Li, X.; Chen, Jiann-Yeu; Chen, Jung-Yao; Chen, Ching-Chin; Xu, J.; Liu, C.; Yeh, Chen-Yu; Gao, P., *Angew*. *Chem*. *Int*. *Ed*. *Engl*. (2022), 34(39), e202209365. https://doi.org/10.1002/anie.202209365.

Maniyar, A.K.; Nadaf, Y.F.; Al-Asbahi, B.A.; Murugendrappa, M.V,. *J. Fluoresc*., (2024). https://doi.org/10.1007/s10895-024-03822-6.

Marder, S.R.; Beratan, D.N.; Cheng, L.T., *Science*, (1991), 252, 103-106. 10.1126/science.252.5002.103.

Marenich, A.V.; Cramer, C.J.; Truhlar, D.G., *J. Phys. Chem. B.*, (2009), 113(18), 6378–6396. https://doi.org/10.1021/jp810292n.

Mashraqui, S.H.; Kenny, R.S.; Ghadigaonkar, S.G.; Krishnan, A.; Bhattacharya, M. Das, P.K., *Opt. Mater*. (2004), 27, 257. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.04.006.

Mehkoom, M.; Ali, A.; Alam, M.J.; Ali, F.; Afzal, S.M.; Ahmad, S., *J. Mol. Struct*., (2023), 1278, 134921. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.134921.

Mennucci, B.; Tomasi, J.; Cammi, R.; Cheeseman, J.R; Frisch, M.J.; Devlin, F.J.; Stephens, P.J., *J. Phys. Chem. A.*, (2002), 106(25), 6102–6113. https://doi.org/10.1021/jp020124t.

Mishra, A.K.; Kumar, A.; Sahu, J.K., *Lett. Org. Chem*., (2020), 17 (6), 409-429. https://doi.org/10.2174/1570178617666191220115426.

Nandi, R.; Kumar Pal, S., *Analyst.*, (2018),143, 1046-1052. https://doi.org/10.1039/C7AN01987D.

Nesterkina, M.; Kravchenko, I.; Hirsch, A.K.H.; Lehr, Claus-Michael, *Eur. J. Pharm. Biopharm*., (2024), 200, 114343. https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2024.1143 43.

Ntieche, Z.; Abe, M.T.O.; freidy, O.M.G.; Ejuh, G.W.; Ndjaka, J.M.B., *J. Mol. Model*., (2022), 28, 256. https://doi.org/10.1007/s00894-022-05250-4.

Oladepo, S.A.,. *Mol*. (2022), 27, 1453. https://doi.org/10.3390/molecules27041453.

Oliveira, M.S.S.; Santos, A.B.S.; Ferraz, T.V.B.; Moura,G.L.C.; Falcão, E.H.L., *Chem. Phys. Impact*., (2023), 6, 100162. https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100162.

Omer, R.A.; Kareem, R.O.; Azeez, Y.H.; Ahmed, L.O.; Safin, D.A.; Babakr, K.A., *Results Surf. Interfaces*., (2024), 17, 100308. https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100308.

Pace, A.; Pierro, P., *Org. Biomol. Chem*., (2009), 7, 4337-4348. https://doi.org/10.1039/B9 08937C.

Park, J.; Won, K.; Kim,Y., *LSA*., (2022), 11, 210. https://doi.org/10.1038/s41377-022-00882-w.

Pasquali, R.; Bregni, C.; Serrano, R., *Ver. Mex. Cienc. Farm*. (2006), 37 (2), 38–53. <https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/collection/paper/document/paper_10273956_v37_n2_p38_Pasquali> Acessado 04/06/2023.

Patel, R.; Patel, T., *Colloids in drug delivery*, **(**2010), 150, 311–336. ISBN 978-1-4398-1825-1.

Perec, V.; Tomazos, D., *Adv*. *Mater*., (1992), 4, 548-561. https://doi.org/10.1002/adma.19920040905.

Philippe, C.; Melan, J.; Barsella, A,; Vives, T.; Leroux, Y.R.; Robin-Le, F. G.; Lemiègre, L.; Jacquemin, D.; Gauthier, S.; Trolez, Y., *Tetrahedron Chem*., (2023), 5, 100036. https://doi.org/10.1016/j.tchem.2023.100036.

Pitasse-Santos, P.; Sueth-Santiago, V.; Lima, M.E.F., *J. Braz. Chem. Soc*. (2018), 29, 435-456. https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170208.

Prasad, P. N.; Williams, D. J., *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. Wiley New York etc., 1991. ISBN: 978-0-471-51562-3.

Rezvan, V. H., *Adv. J. Chem. A*., (2022), 5,(1), 10-21. 10.22034/AJCA.2021.296241.1273.

Sabbaghan, M.; Nadafan, M.; Ahmadi, V.J., *J. Mol. Liq*., (2022), 348, 118398. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118398.

Sadhukhan, A.; Brandão, P; Saha, S.; Mal, D.; Sepay, N., *J. Mol. Struc*. (2023), 1272, 134204. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134204.

Saha, A., *Mater. Today*: *Proc*., (2022), 64, 605-610. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.131.

Sahoo, P.R.; Saxena, A.; Kumar, S., *Oxadiazole in Material and Medicinal Chemistry*. CRC Press, 2024. https://doi.org/10.1201/9781003384441.

Salahuddin.; Mazumder, A.; Yar, M.S.; Mazumder, R.; Chakraborthy, G.S.; Ahsan, M.J.; Rahman, M.U., *Synth. Commun*., (2017), 47, 1805-1847. https://doi.org/10.1080/00397911.2017.1360911.

Salassa, G.; Terenzi, A., *Int. J. Mol. Sci*., (2019), 20, 3483. https://doi.org/10.3390/ijms20143483.

Santos, A. B. S.; Manfredi, A. M.; Salla, C. A.M.; Farias G.; Girotto, E.; Eccher, J.; Westphal, E.; Curcio, S. F.; Cazati, T.; Malvestiti, I.; Falcão, E. H. L.; Bechtold, I. H.; Gallardo, H., *J. Mol. Liq*., (2021), 321, 114887. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114887.

Santos, B.S.; Pereira, G.A.; Petrov, D.V.; de Mello Donegá, C., *Opt. Commun*., (2000), 178, 187. https://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00614-3.

Sauer, J.; Huisgen, R.; Sturm, H. J., *Tetrahedron*, (1960), 11, 241-251. https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)93173-4.

Scarano, V.; Gontrani, L. Zarate, A.Y.S.; Galliano, S.; Borrelli, R.; Carbone, M.; Dini, D.; Mirante, D.; Feroci, M.; Bonomo, M.; Mattiello, L., *Sol*. *Energy*, (2023), 265(15), 112143. https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.112143.

Sciuti, L.F.; Abegão, L.M.G.; dos Santos, C.H.D.; Zucolotto Cocca, L.H.; da Costa, R.G.M.; Limberger, J.; Misoguti, L.; Mendonça, C.R.; De Boni, L., *J. Phys*. *Chem*. *A*., (2022), 126(14), 2152–2159. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c10559.

Shah, S.; Joga, R. Kolipaka, T.; Dushyantrao, C.S.; Khairnar, P.; Simran; Phatale, V.; Pandey, G.; Srivastava, S.; Kumar, S., *Int*. *J*. *Pharm*., (2023), 634, 122633. https ://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.122633

Silva, D. L.; Fonseca, R. D.; Vivas, M. G . Ishow, E.; Canuto, S.; Mendonca, C.; De Boni, L,. *J*. *chem*. *Phys*., (2015), 142, 064312. https://doi.org/10.1063/1.4906893.

Singh, P.; Reena; Kumar, A.; Gupta, A.; Patil, P.S., *J*. *Mol*. *Struct*., (2022), 1269, 133807. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133807.

Singh, S., *Liquid Crystals*: *General Introduction*. *In*: *Handbook of Liquid Crystals—Volume I*. Springer, Cham., (2024). ISBN: 3031500571.

Song, T.; Han, Y.; Jin, P.; Li, X.; Song, Y.; Xiao, J., *J*. *Mater*. *Chem*. *C*., (2019), 7, 6344-6351. https://doi.org/10.1039/C9TC01568J.

Stegemeyer, H.; Pohl, L.; Demus, D.; Pelzl, G.; Finkelmann, H.; Hiltrop, K.; Schadt, M., *Liquid Crystals*. *Vol 3*: *Topics in Physical Chemistry*, Steinkopff Darmstadt, Springer, 1994. ISBN3-7985-0924-7.

Surhone, L. M.; Tennoe M. T.; Henssonow, S. F., *Rasmus Bartholin*. Betascript Publishing. United Kingdom. 2011. ISBN: 978-6134485821.

Szukalski, A.; Krawczyk, P.; Sahraoui, B.; Jędrzejewska, B., *J*. *Phys*. *Chem*. *B*., (2022), 126(8), 1742–1757. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c08056.

Tian, T;, Fang, Y;, Wang, W.; Yang, M.; Tan, y.; Xu, C.; Zhang, S.; Chen, Y.; Xu, M.; Cai, B.; Wu, Wu-Qiang., *Nat*. *Commun*., (2023), 14, 4429. https://doi.org/10.1 038/s41467-023-40168-2.

Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W.L., *J*. *Chem*. *Theory Comput*., (2008), 4(2), 297–306. https://doi.org/10.1021/ct700248k.

Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., *Chem*. *Rev*., (2005), 105, 2999-3094. https://doi.org/10.1021/cr9904009.

Tully, W.R.; Gardner, C.R.; Gillespie, R.J.; Westwood, R., *J*. *Med*. *Chem*., (1991), 34, 2060–2067. https://doi.org/10.1021/jm00111a021.

Varghese, L.A.; Abraham, I.; George, M., *Mater*. *Today*: *Proc*., (2019), 9, 92–96. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.041.

Vivien, L.; Baudot, C.; Bœuf, F.; Szelag, B.; Alonso-Ramos, C.; Benedikovic, D.; Marris-Morini, D.; Cassan, E.; Guerber, S.; Douix, M.; Virot, L.; Rodriguez, P.; Nemouchi, F.; Jany, C.; Bakir, B. B.; Le Roux, X.; Perez-Galacho, D.; Berciano, M.; Marcaud, G.; Charlet, I.; Deniel, L.; Lafforgue, C.; Zhang, J.; Serna, S; Damas, P.; Do, P. T.; Doser, D.; Durel, J.; Ghegin, E.; Vakarin, V.; Ramirez, J-M.; Monfray, S; Cremer, S.; Valdeiglesias, E. D.; Sanchez, L.; Fournel, F.; Brianceau, P.; Hassan, K., "*Building Blocks of Silicon Photonics*." In Semiconductors and Semimetals, (2019), 101, 1–41. https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2019.07.006.

Wang, J.; Wang, L.; Qin, H.; Tian, R.; Pan, Y., *Tetrahedron Lett*., (2023), 131, 154783. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2023.154783.

Xu, W. Wang, W.; Li, J.; Wu, Q.; Zhao, Y.; Hou, H.; Song, Y., *Dyes Pigm*., (2019), 160, 1-8. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.046.

Ye, J.T.; Qiu, Yong-Qing., *Phys*. *Chem*. *Chem*. *Phys*., (2021), 23, 15881-15898. https://doi.org/10.1039/D1CP02565A.

Yin, W.; Zhao, Y; He, Z.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Gao, H.; Luan, Y., *Liq*. *Cryst*. (2024), 51(5), 711–726. https://doi.org/10.1080/02678292.2024.2322598.

Zhang, H.; Shan, S.; Huang, Y.; Xiao, S.; Chen, D.; Zou, G.; *J*. *Mater*. *Chem*. *C*., (2022), 10, 38, 14265-14272. https://doi.org/10.1039/D2TC01064J.

Zhang, Y.; Wang, G.; Zhang, J., *Sens*. *Actuators B*: *Chem*., (2014), 200, 259-268. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.04.050.

Zhang, Z.; Yang, X.; Zhao, Y.; Ye, F.; Shang, L.; *Adv*. *Mater*., (2023), 35, 2300220. https://doi.org/10.1002/adma.202300220.

Zhao, H.; Tai, J-S. B.; Wu, J-S.; Smalyukh, I. I. *Nat*. *Phys*. (2023), 19, 451–459. https://doi.org/10.1038/s41567-022-01851-1.

Zhao, Y.; Truhlar, D.G., *Acc*. *Chem*. *Res*., (2008), 41(2), 157–167. https://doi.org/10.1021/ar700111a.

Zhou, L.; Liu, S.; Miao, X.; Xie, P.; Sun, N.; Xu, Z.; Zhong, T.; Zhang, L.; Shen, Y., *ACS Materials Lett*., 2023, 5 (10), 2760–2775. https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.3c00665.

Zyss, J.; Chemla, D. S., Eds., *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals, Vols. 1 and 2*. Academic Press: Boston, (1987). ISBN: 9780121706111.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE RMN ^{1}H E ^{13}C

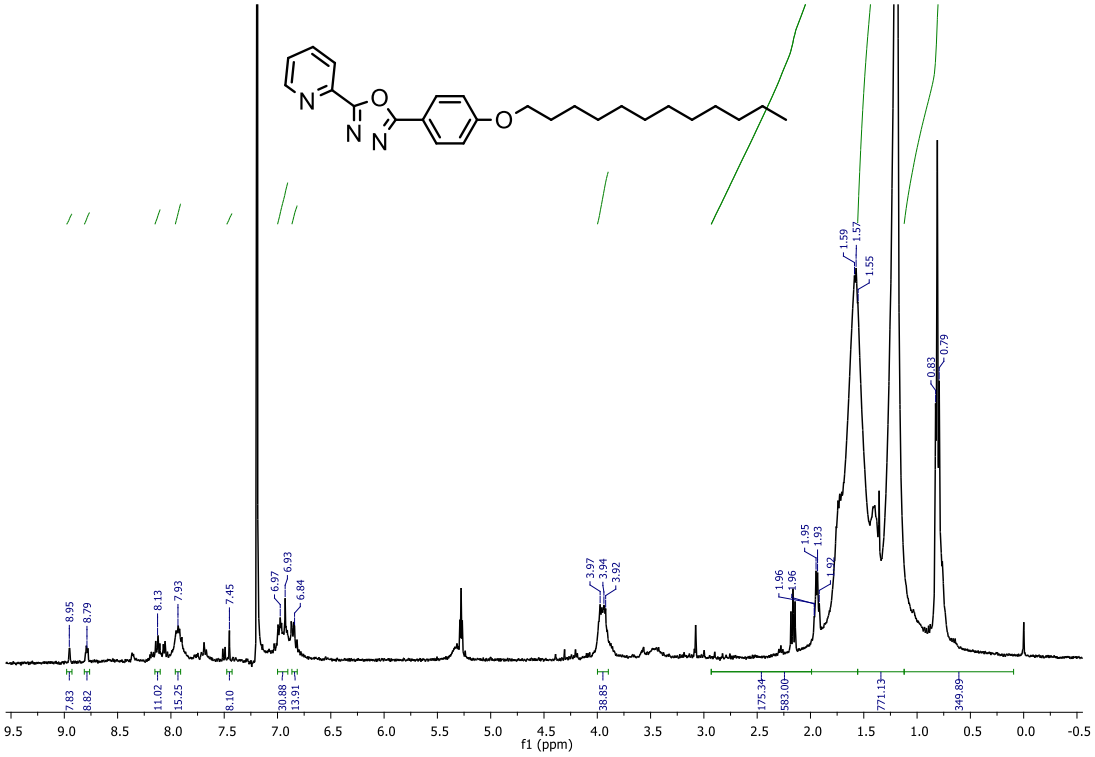


Figura A1. Espectro de RMN ^{1}H (400 MHz) do composto **Oxa-2-Py** em $CDCl_3$.

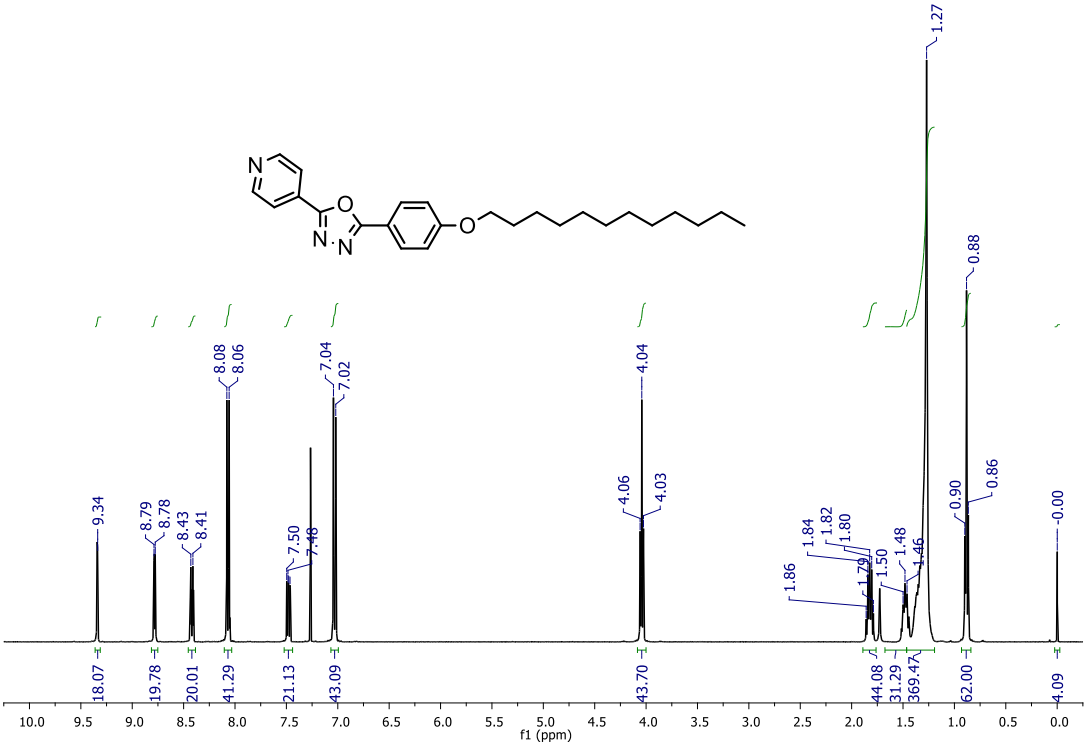


Figura A2. Espectro de RMN ^{1}H (400 MHz) do composto **Oxa-4-Py** em $CDCl_3$.

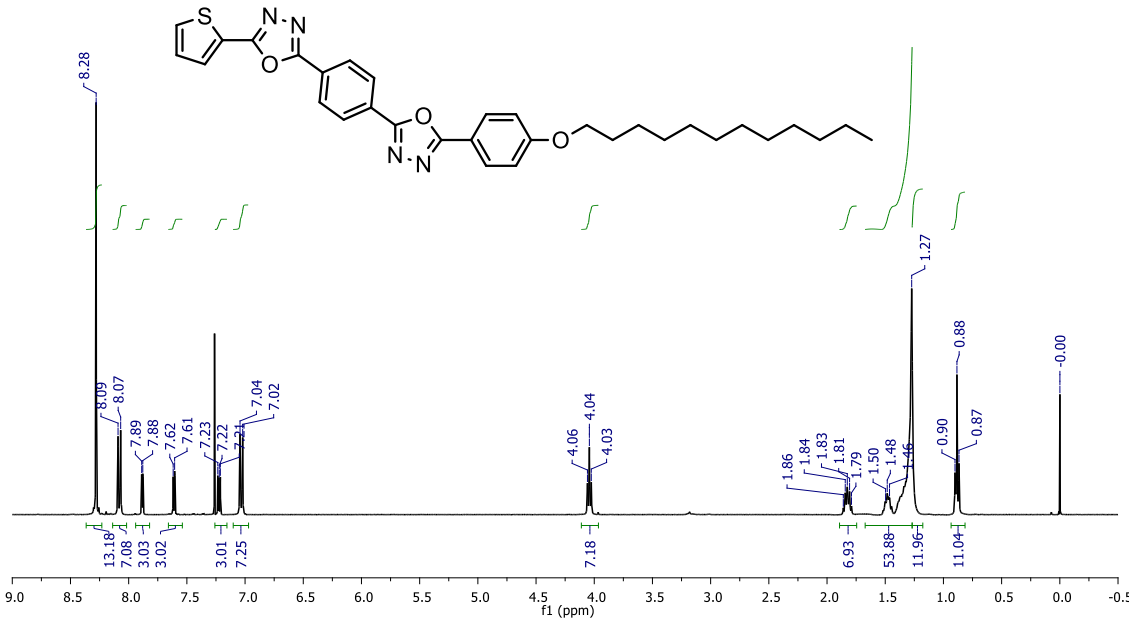


Figura A3. Espectro de RMN ^{1}H (400 MHz) do composto **DioxaBn-2-Tio** em $CDCl_3$.

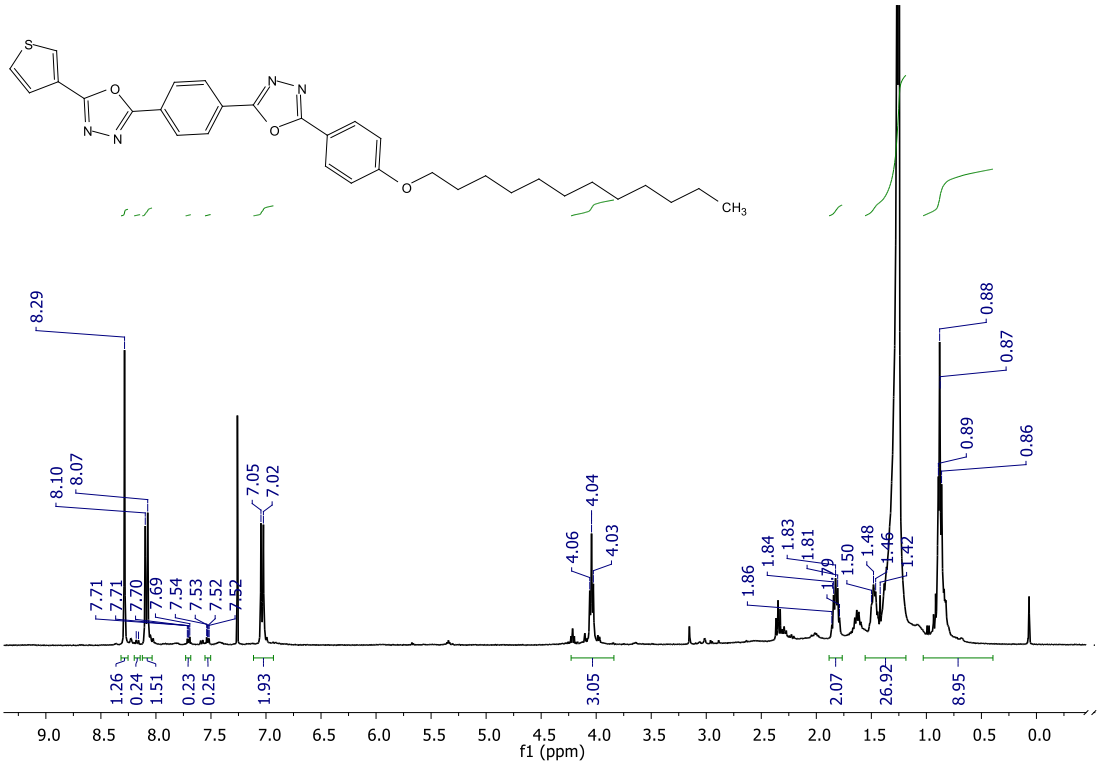


Figura A4. Espectro de RMN ^{1}H (400 MHz) do composto **DioxaBn-3-Tio** em $CDCl_3$.

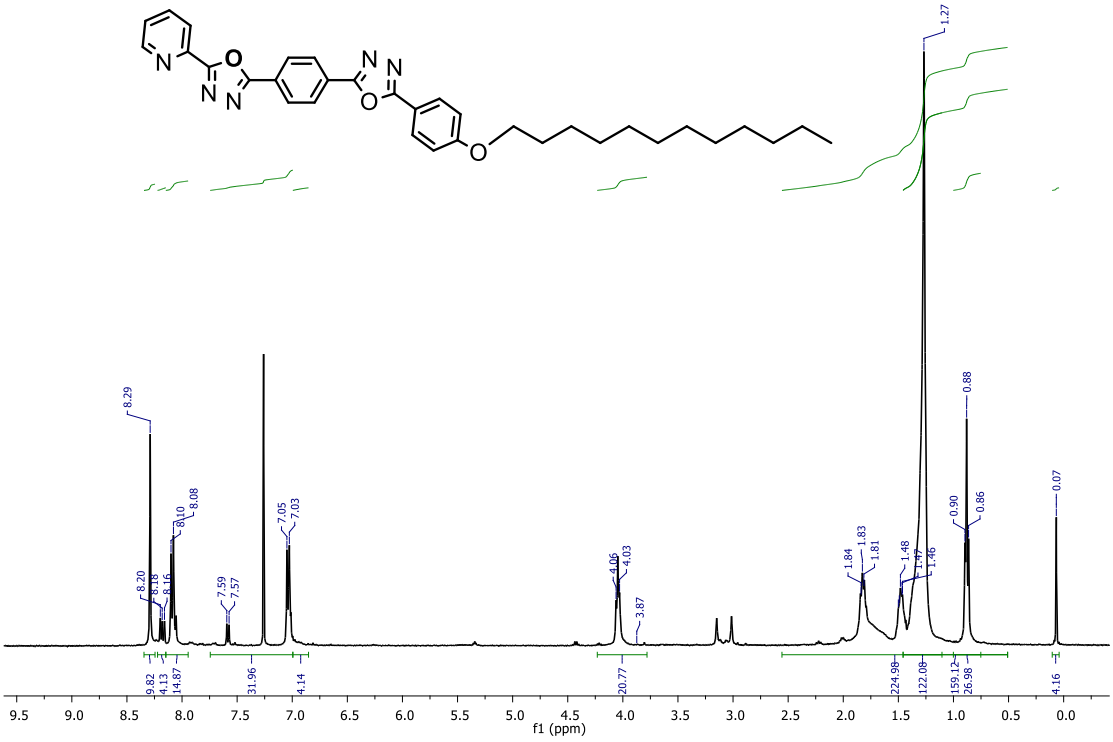


Figura A5. Espectro de RMN ^{1}H (400 MHz) do composto **DioxaBn-2-Py** em $CDCl_3$.

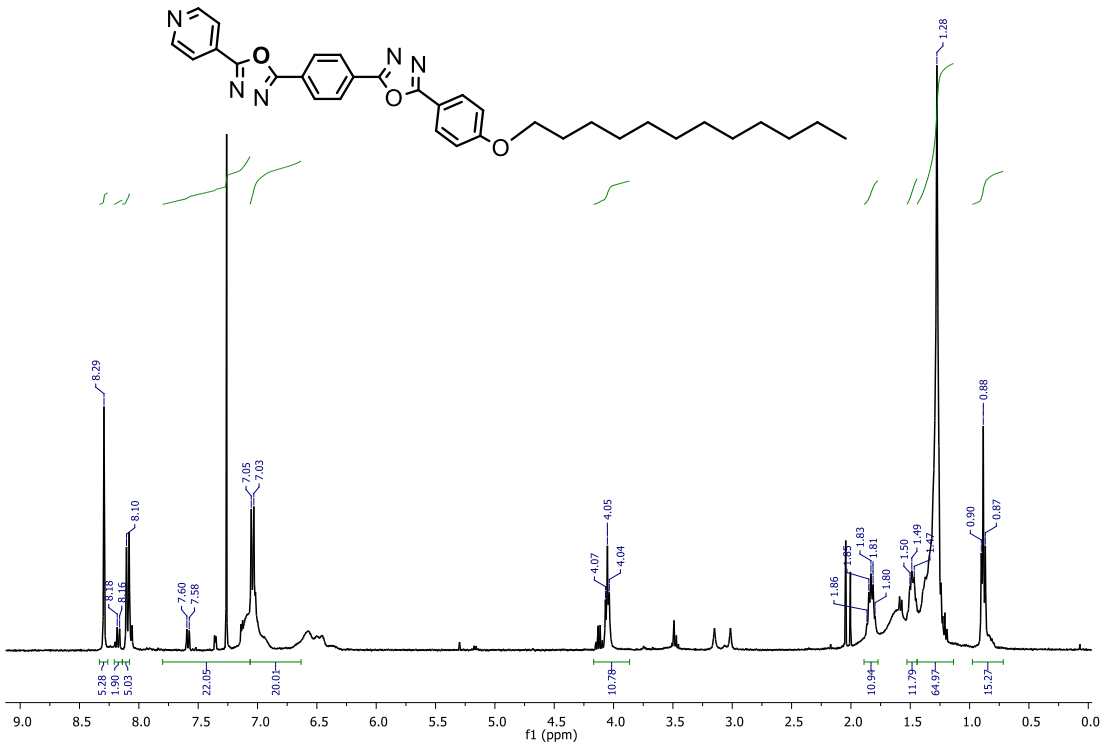


Figura A6. Espectro de RMN ^{1}H (400 MHz) do composto **DioxaBn-4-Py** em $CDCl_3$.

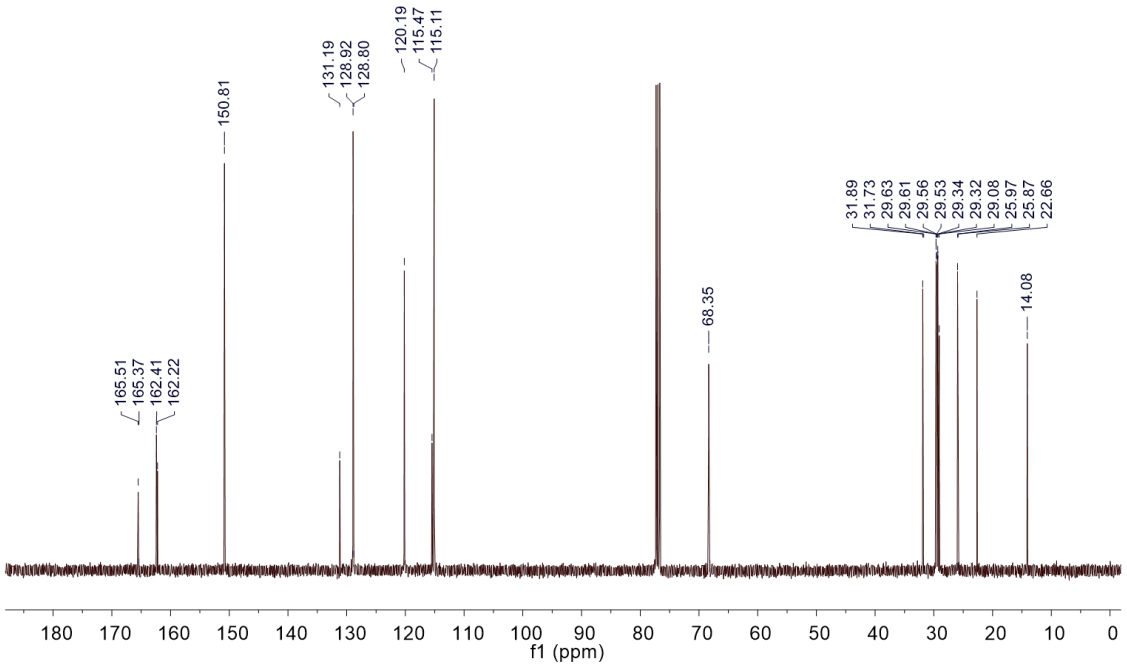


Figura A8. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do composto **Oxa-4-Py** em $CDCl_3$.

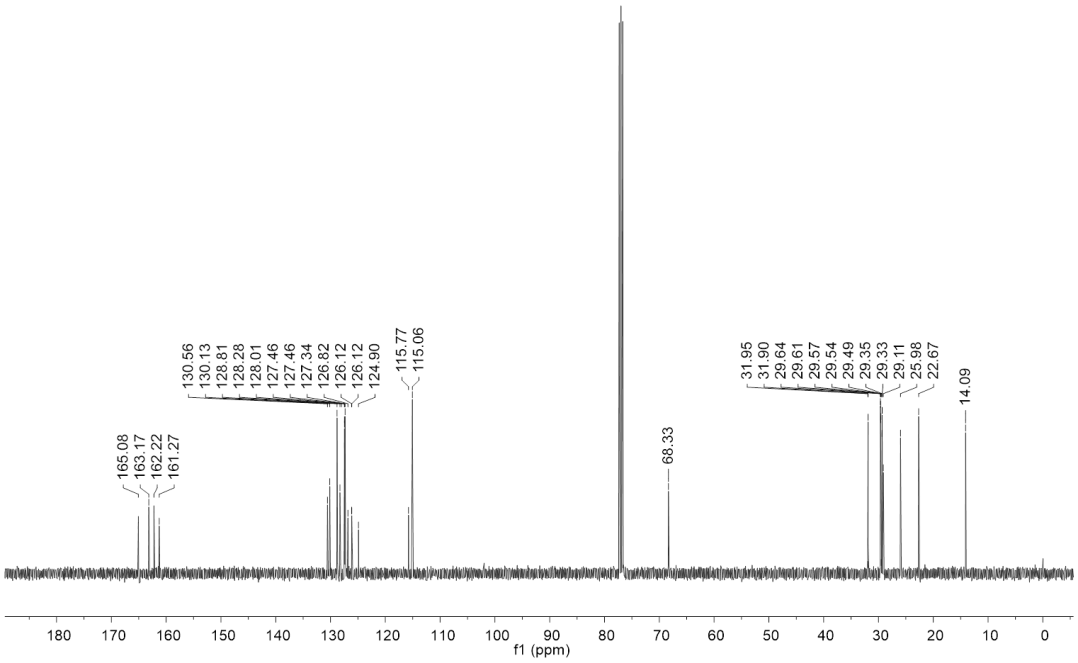


Figura A8. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do composto **DioxaBn-2-Tio** em $CDCl_3$.

APÊNDICE B - ESPECTROS DE UV-vis

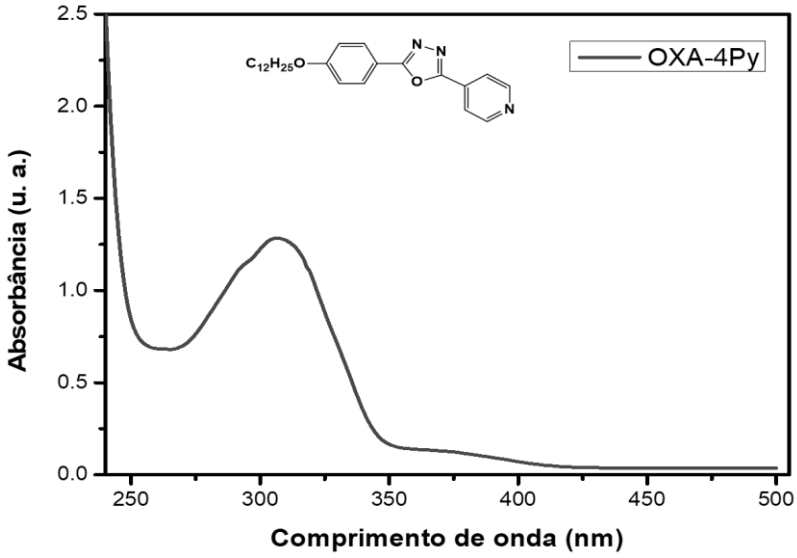


Figura B1. Espectro de absorção UV-vis do **Oxa-4-Py** em $CDCl_3$.

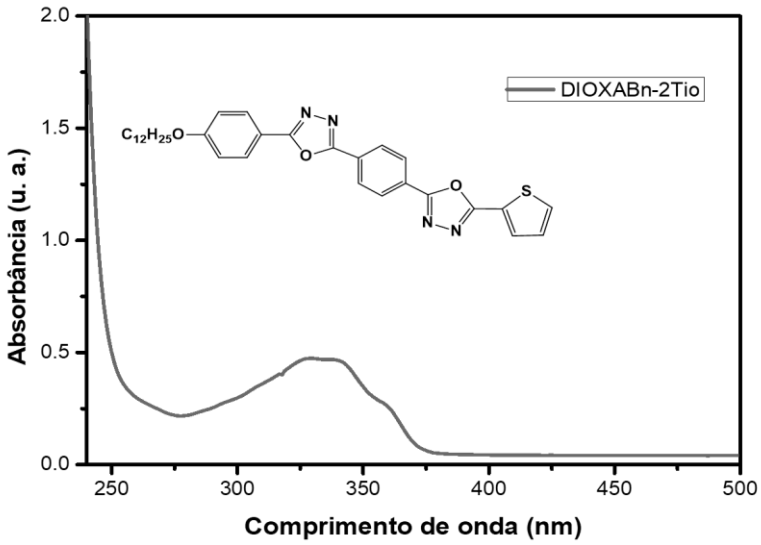


Figura B2. Espectro de absorção UV-Vis do **DioxaBn-2-Tio** em $CDCl_3$.

APÊNDICE C – ESPECTROS DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO

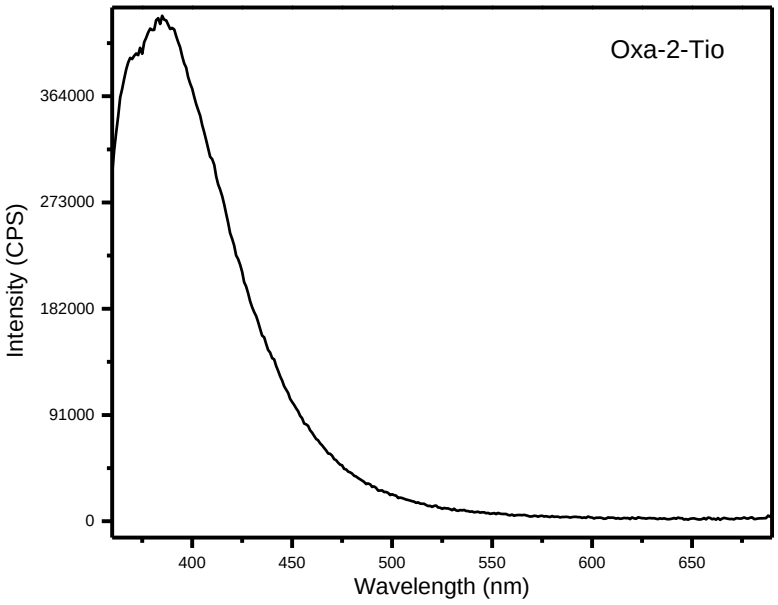


Figura C1. Espectro de emissão do **Oxa-2-Tio** em $CDCl_3$.

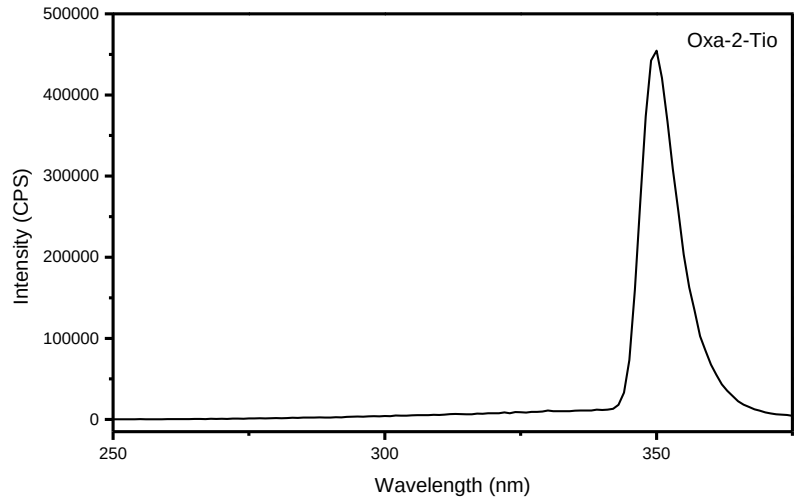


Figura C2. Espectro de excitação do **Oxa-2-Tio** em $CDCl_3$.

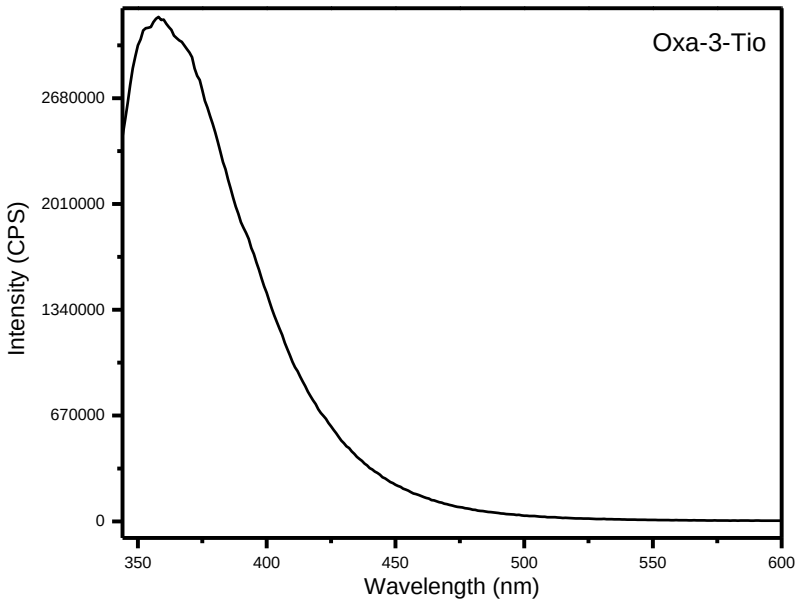


Figura C3. Espectro de emissão do **Oxa-3-Tio** em $CDCl_3$.

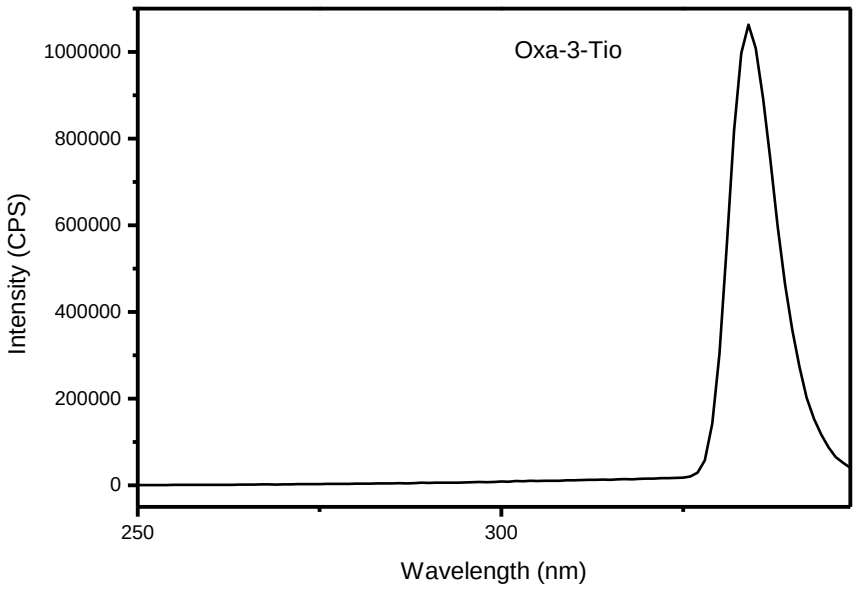


Figura C4. Espectro de excitação do **Oxa-3-Tio** em $CDCl_3$.

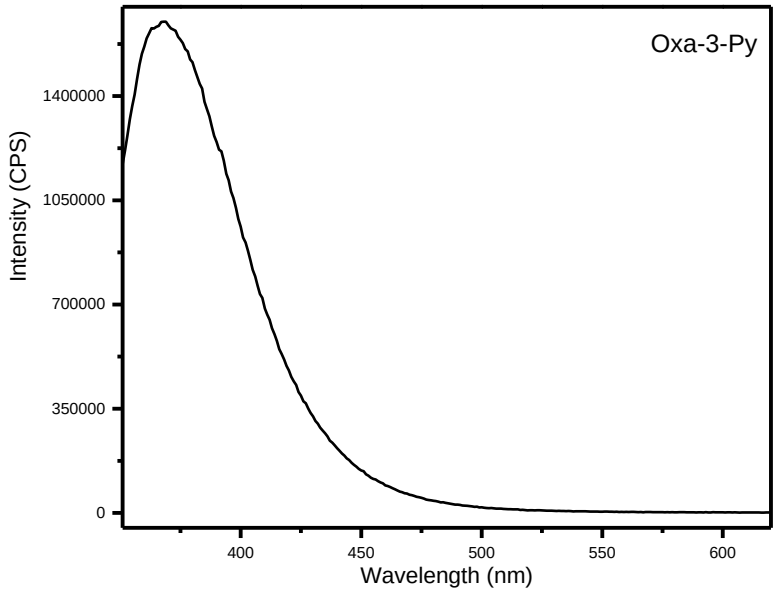


Figura C5. Espectro de emissão do **Oxa-3-Py** em $CDCl_3$.

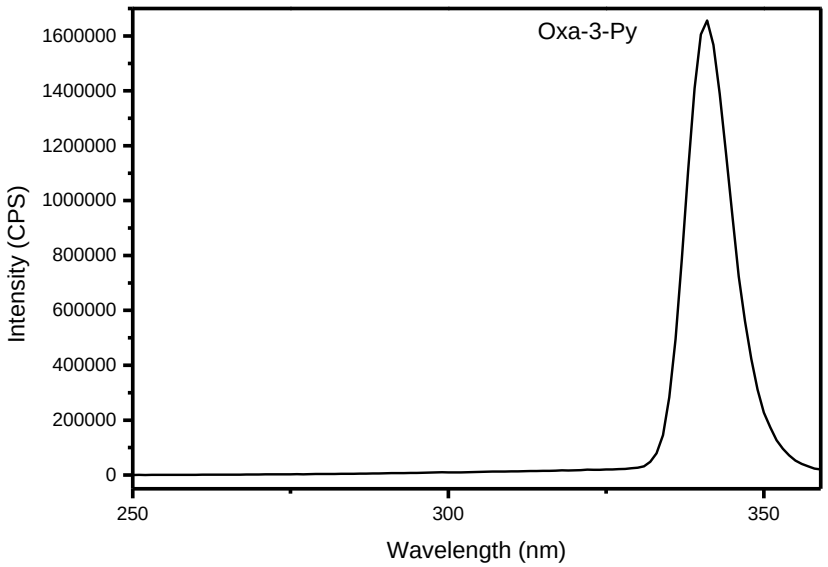


Figura C6. Espectro de excitação do **Oxa-3-Py** em $CDCl_3$.

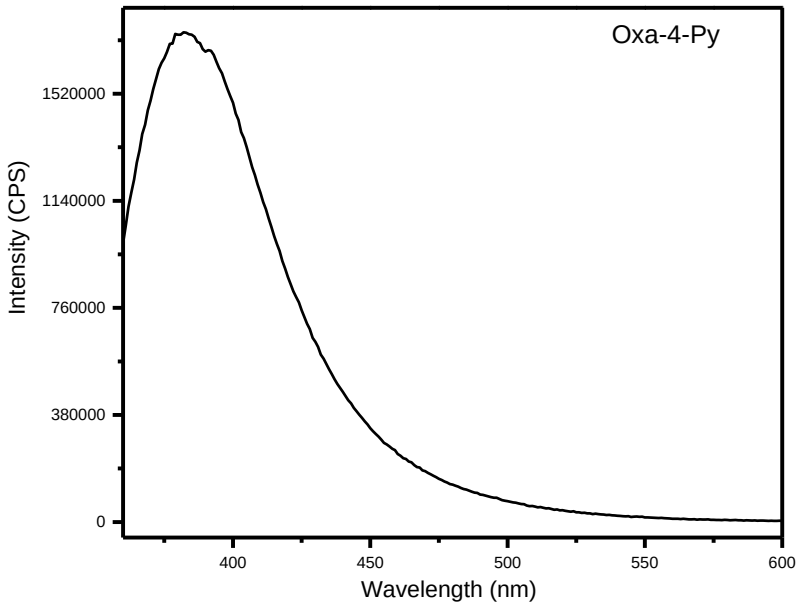


Figura C7. Espectro de emissão do **Oxa-4-Py** em $CDCl_3$.

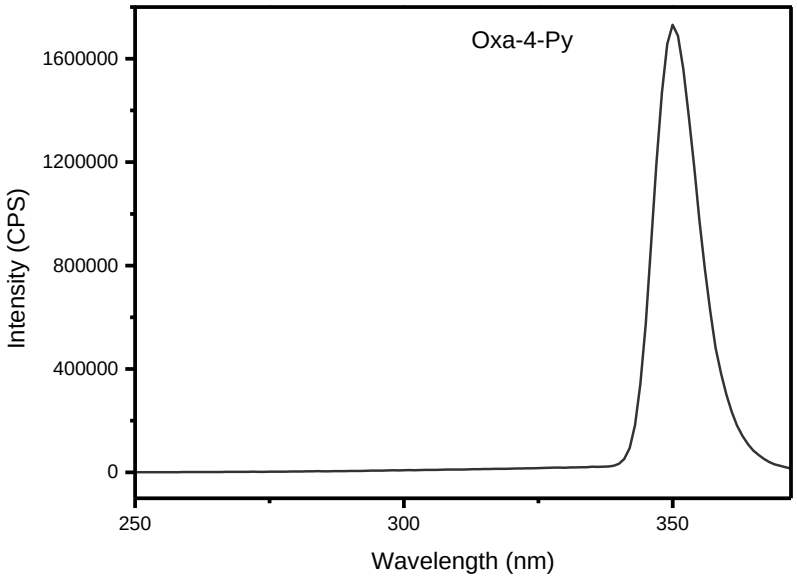


Figura C7. Espectro de excitação do **Oxa-4-Py** em $CDCl_3$.

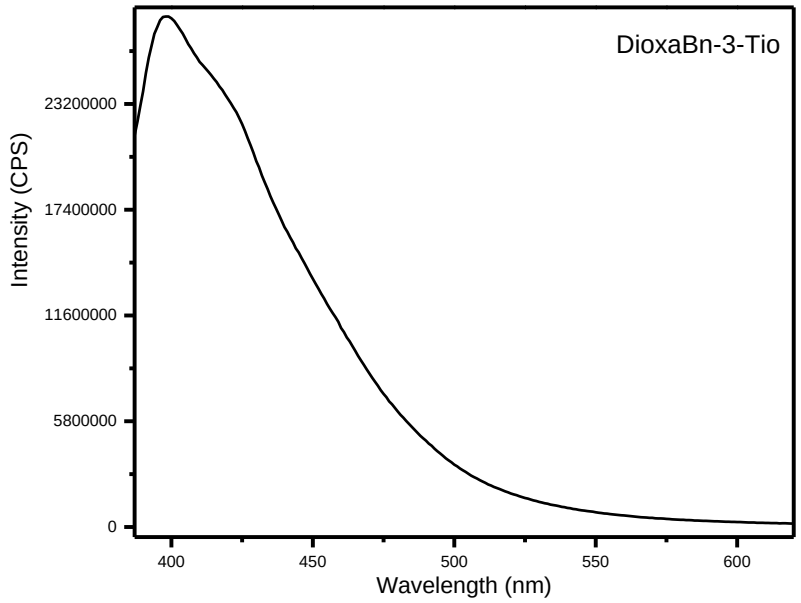


Figura C8. Espectro de emissão do **DioxaBn-3-Tio** em $CDCl_3$.

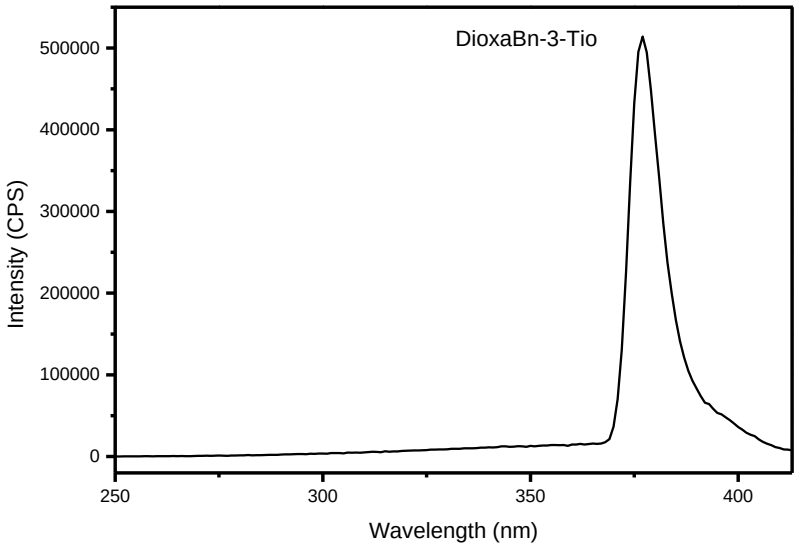


Figura C9. Espectro de excitação do **DioxaBn-3-Tio** em $CDCl_3$.

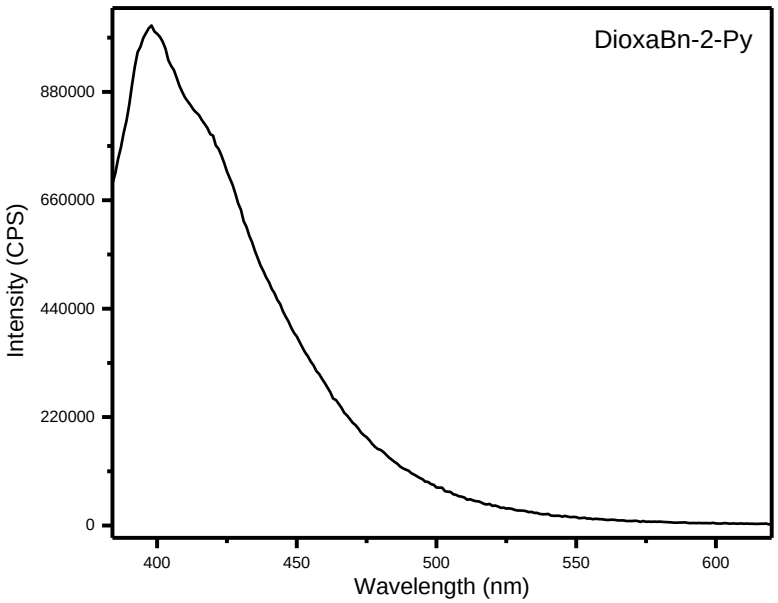


Figura C10. Espectro de emissão do **DioxaBn-2-Py** em $CDCl_3$.

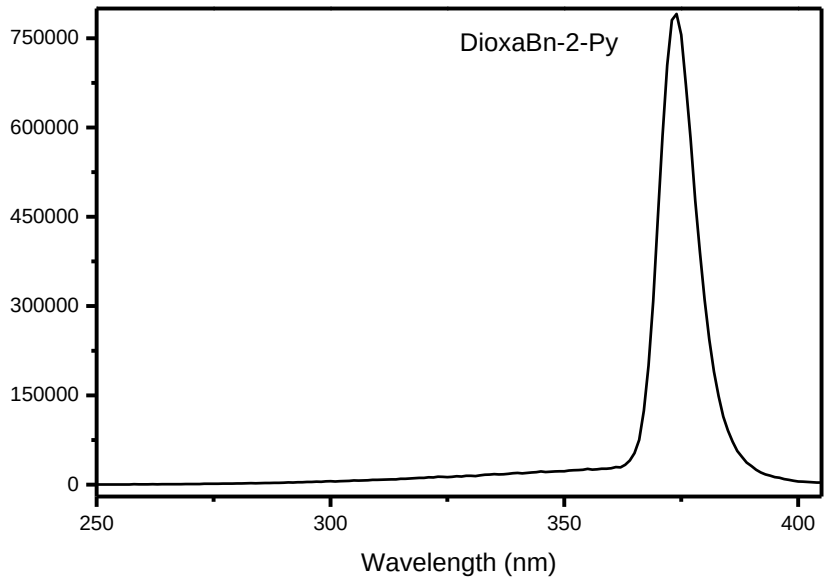


Figura C11. Espectro de excitação do **DioxaBn-2-Py** em $CDCl_3$.

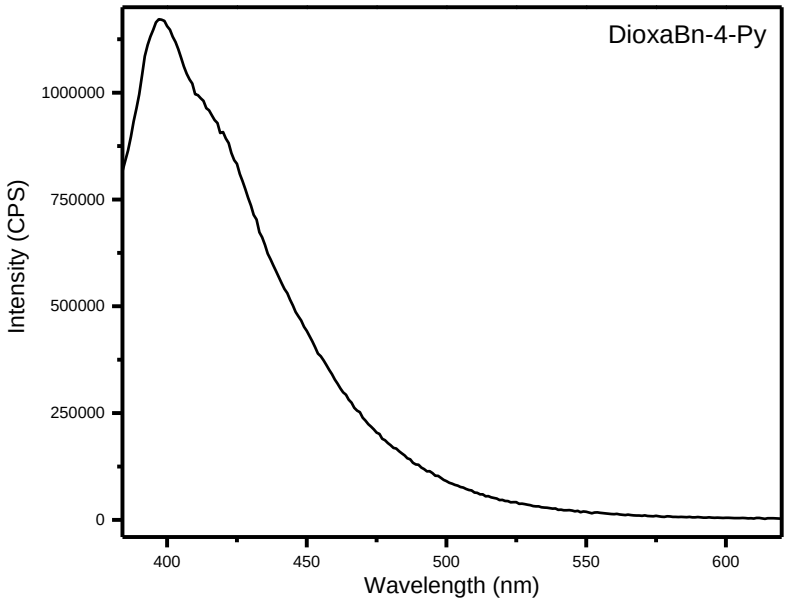


Figura C12. Espectro de emissão do **DioxaBn-4-Py** em $CDCl_3$.

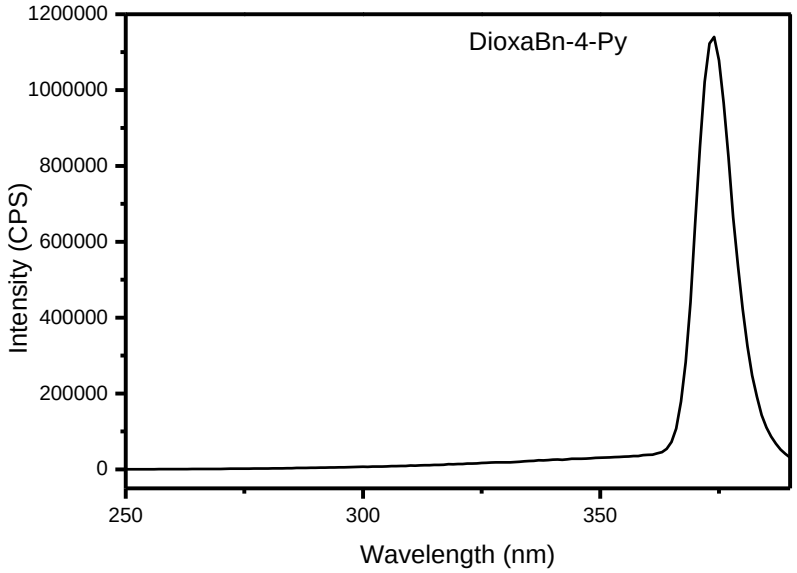


Figura C13. Espectro de excitação do **DioxaBn-4-Py** em $CDCl_3$.

APÊNDICE D – ESPECTROS RAMAN

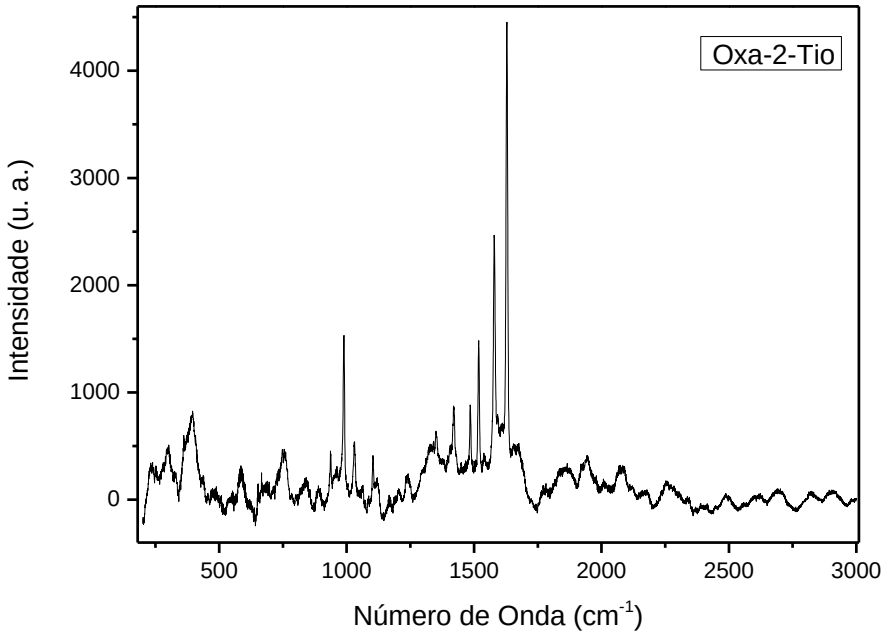


Figura D1. Espectro de absorção Raman do O**xa-2-Tio**.

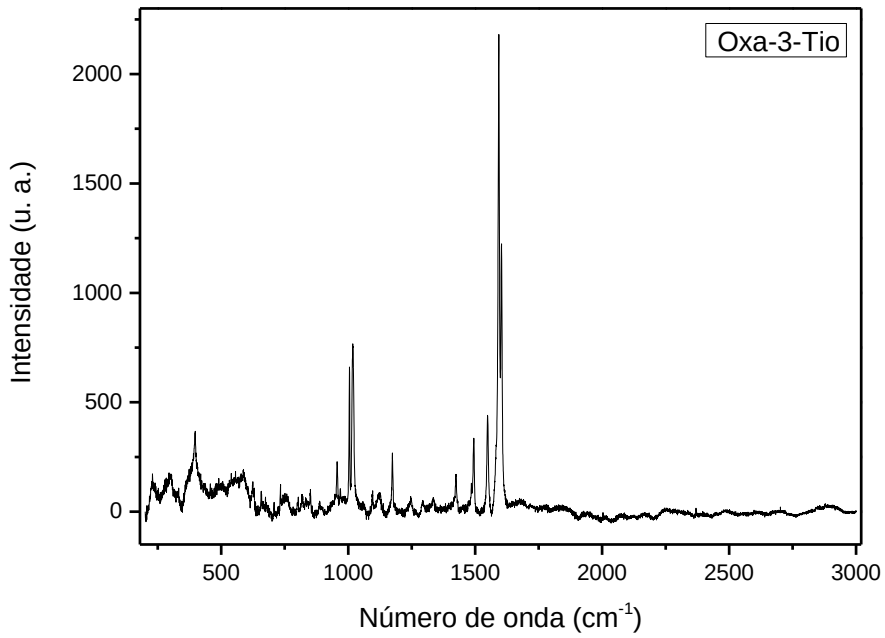


Figura D2. Espectro de absorção O**xa-3-Tio**.

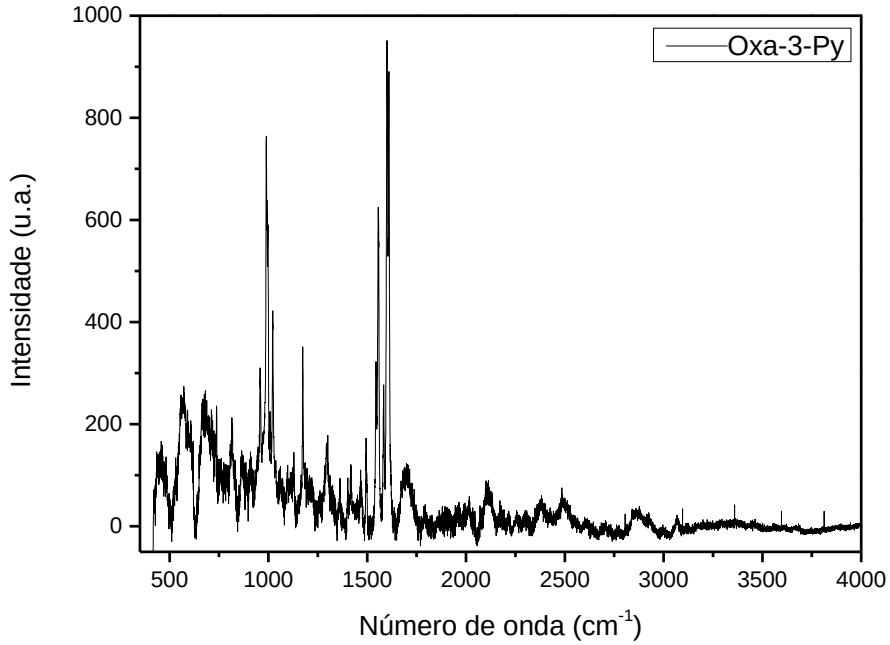


Figura D3. Espectro de absorção Raman do O**xa-3-Py**.

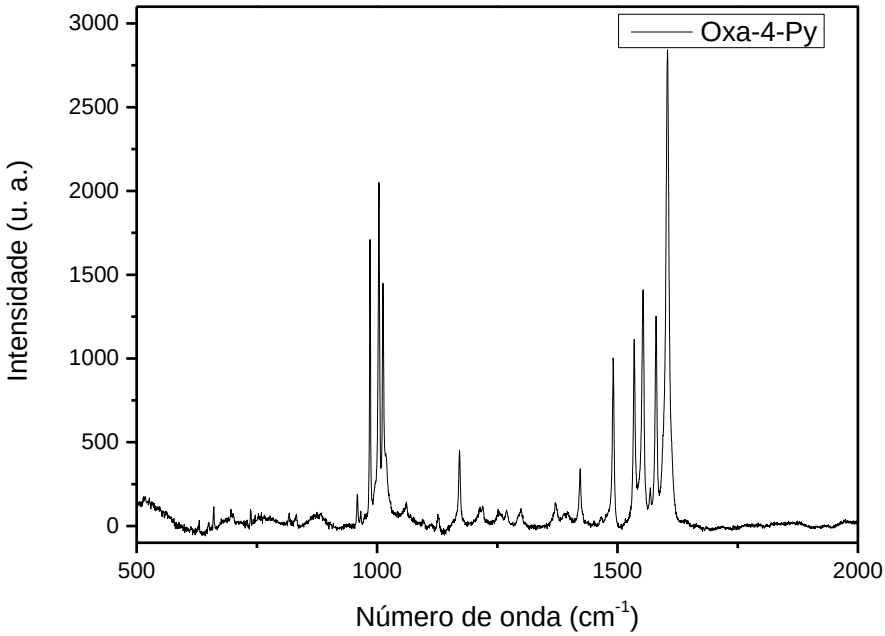


Figura D4. Espectro de absorção Raman do O**xa-4-Py**.

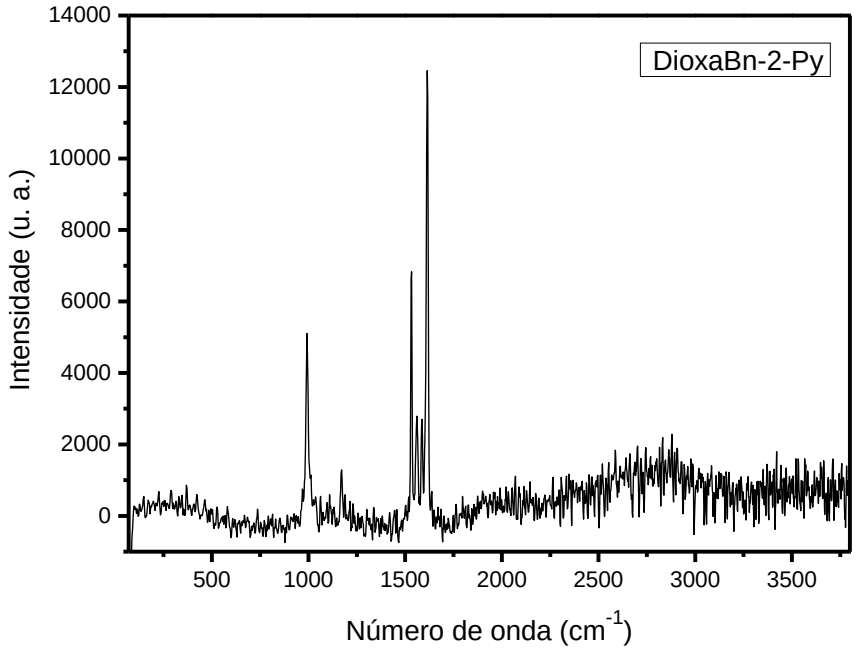


Figura D5. Espectro de absorção Raman do **DioxaBn-2-Py**.

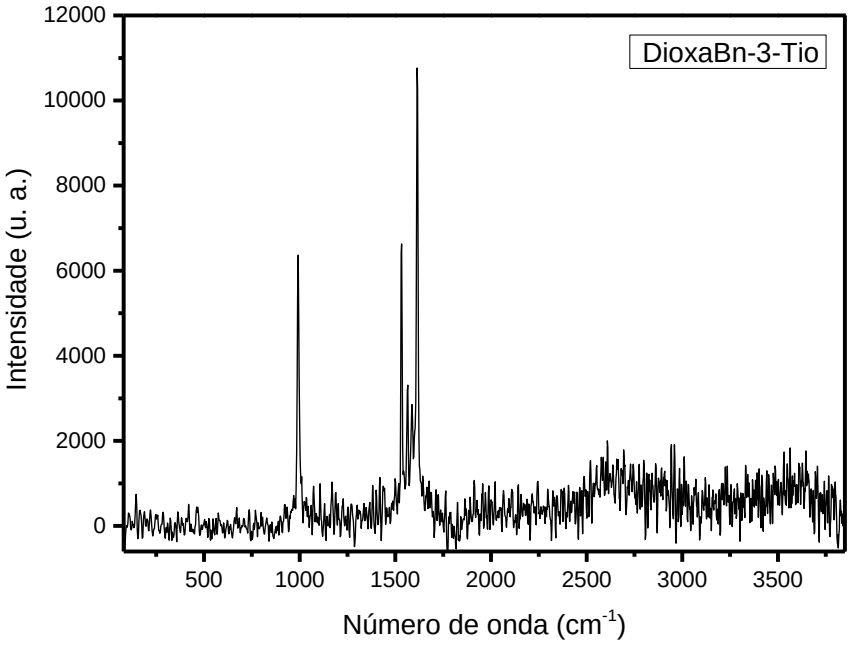


Figura D6. Espectro de absorção Raman do **DioxaBn-3-Tio**.

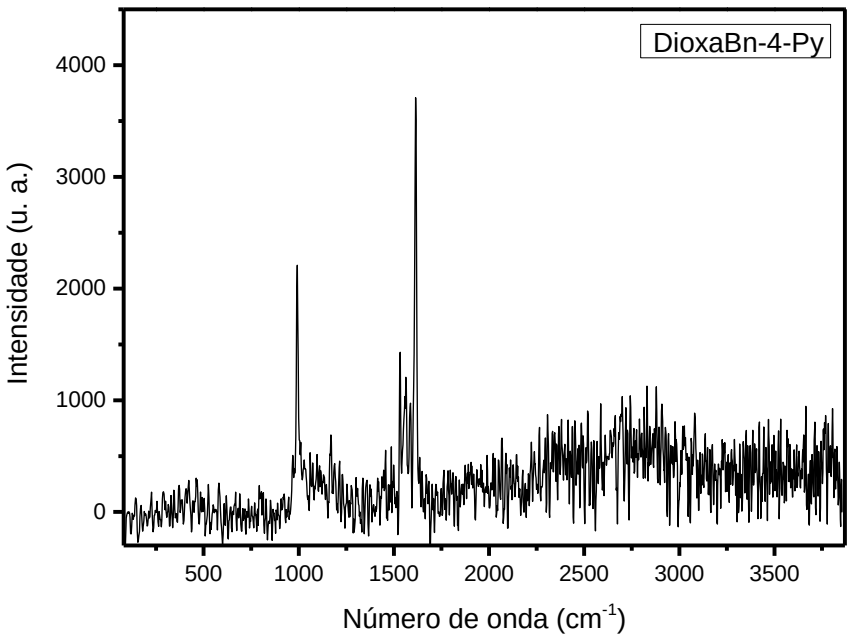


Figura D7. Espectro de absorção Raman do **DioxaBn-4-Py**.

APÊNDICE E – TERMOGRAMAS (TGA)

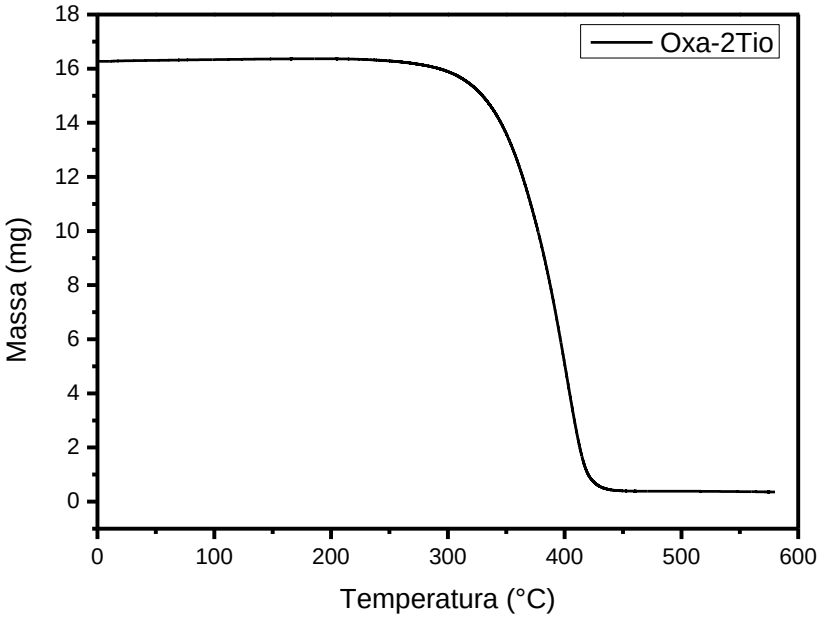


Figura E1. Termograma de TGA do **Oxa-2-Tio**.

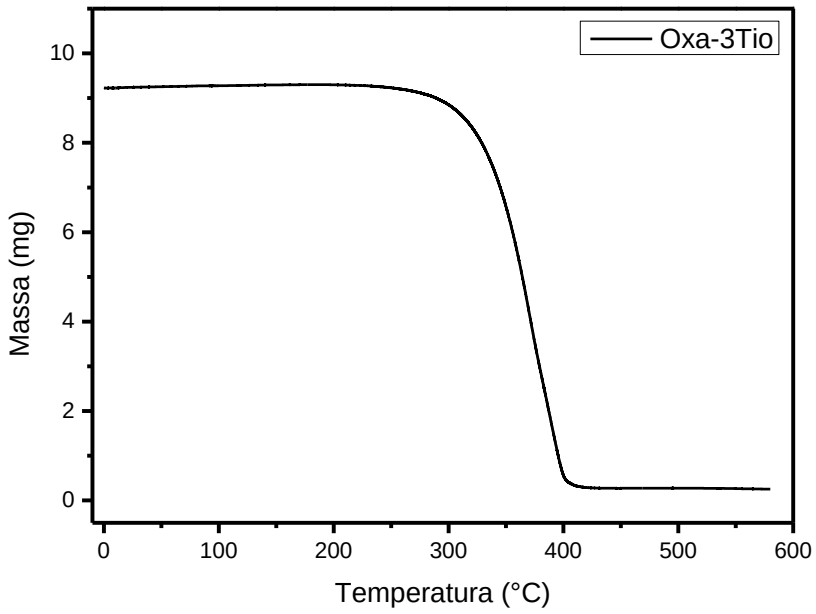


Figura E2. Termograma de TGA do **Oxa-3-Tio**.

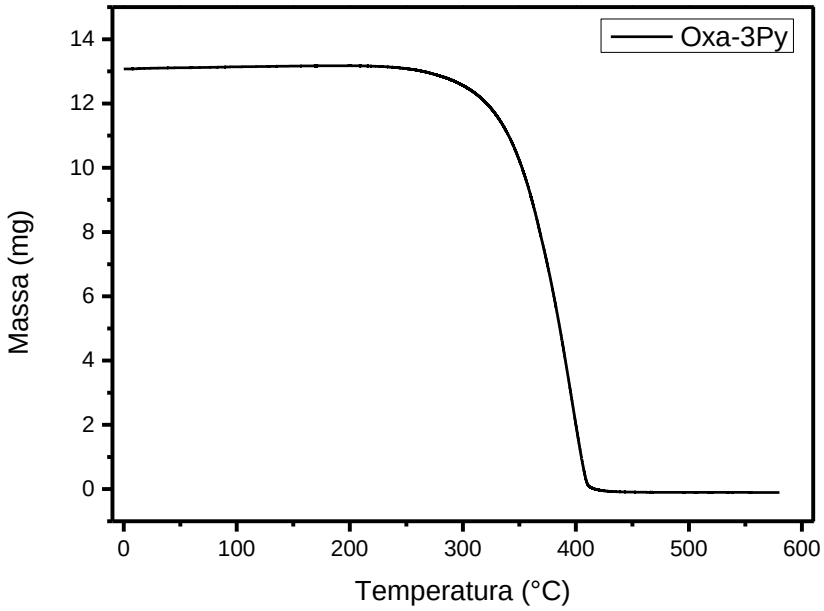


Figura E3. Termograma de TGA do **Oxa-3-Py**.

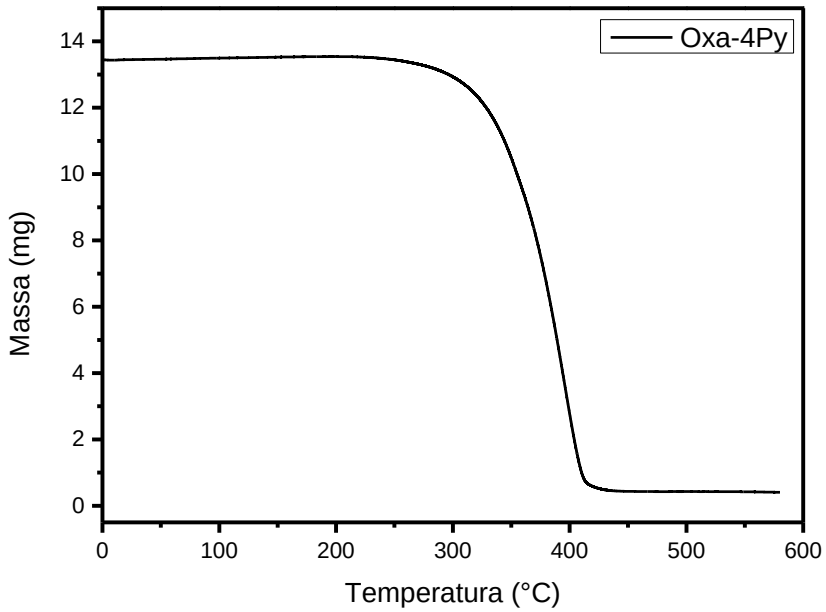


Figura E4. Termograma de TGA do **Oxa-4-Py**.

APÊNDICE F – ESPECTROS DE MASSA DE ALTA RESOLUÇÃO (HRMS)

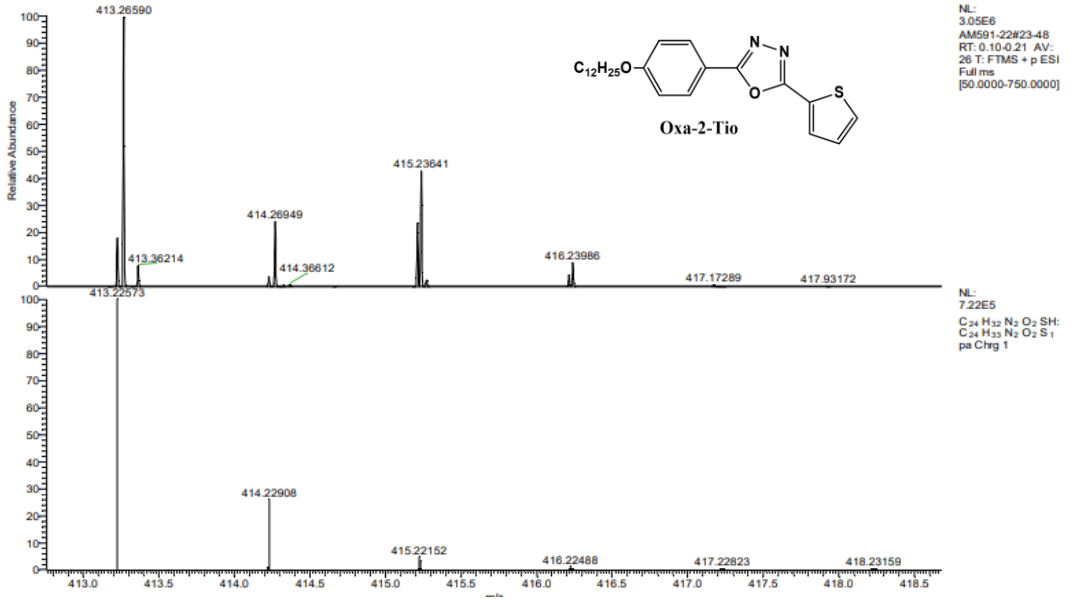


Figure F1. Espectro de massas de alta resolução de **Oxa-2-Tio**.

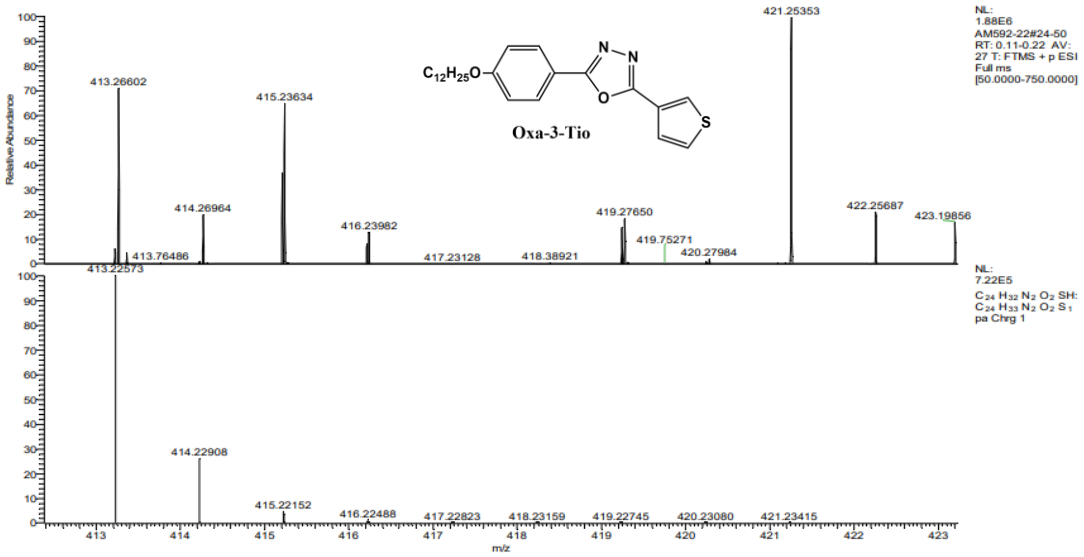


Figure F2. Espectro de massas de alta resolução de **Oxa-3-Tio**.

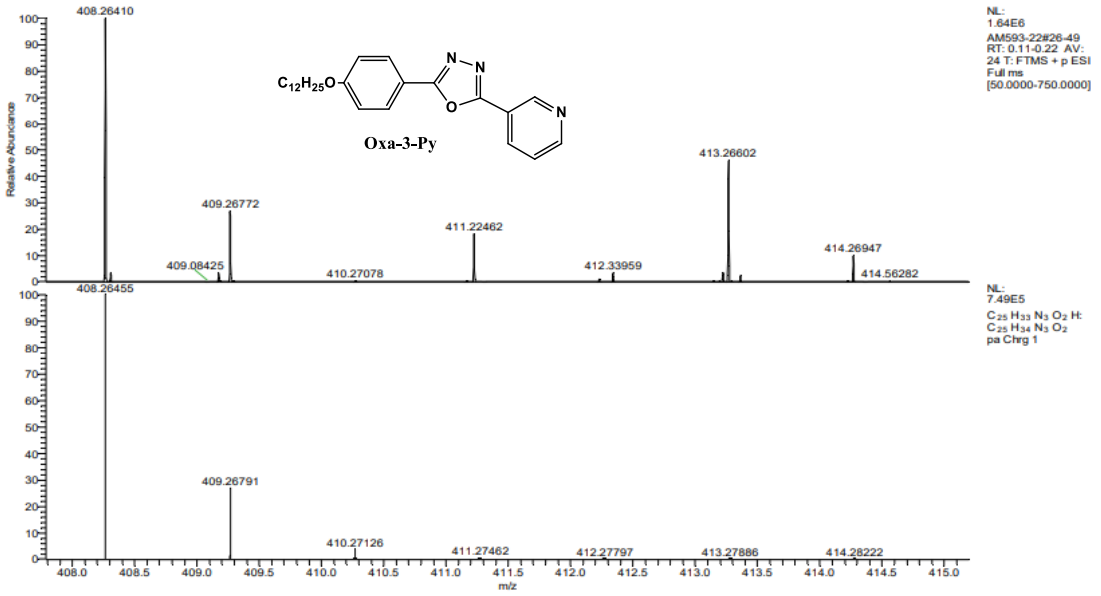


Figure F3. Espectro de massas de alta resolução de **Oxa-3-Py**.

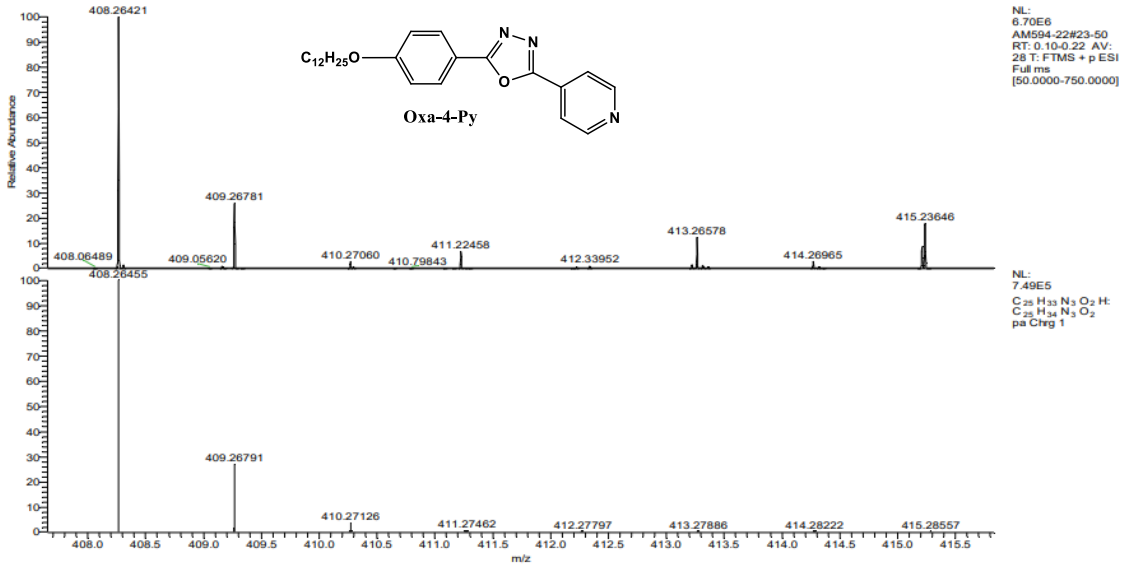


Figure F4. Espectro de massas de alta resolução de **Oxa-4-Py**.

APÊNDICE G – COMPONENTES RESULTANTES DO TENSOR HIPERPOLARIZANILIDADE (β_0)

Componentes do Tensor β_0 B3LYP	Oxa-2-Tio	Oxa-3-Tio	Oxa-2-Py	Oxa-3-Py	Oxa-4-Py
Bxxx	-2336.750214	1945.1735886	-4660.499765	4019.9549874	-4847.2799835
Bxxy	48.3712183	102.9738446	-287.6110427	-61.6175164	-280.1513271
Bxyy	-26.3543208	66.4030975	-90.6705433	37.6214491	-57.0646121
Byyy	71.5186335	-62.8756157	-37.990192	-37.7709844	-9.1509854
Bxxz	-0.0065874	-0.0133822	-0.0158758	-0.0034748	0.0023773
Bxyz	0.0007951	0.0032152	-0.0017851	0.0001318	0.0003106
Byyz	0.0006601	-0.0020179	-0.0006195	0.0002217	-0.0001555
Bxzz	-63.6731968	49.7274599	-36.6564563	15.4751579	17.4595321
Byzz	37.629854	-40.5484981	-13.8688087	4.1603685	-10.9016441
Bzzz	-0.0010102	-0.0027188	-0.0011634	0.000063	-0.0000296

Tabela G1. Componentes resultantes do tensor hiperpolarizablidade (β_0) do grupo Oxa. Os resultados obtidos foram calculados para as moléculas no estado gasoso, utilizando o método DFT, o funcional B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31++G(d, p).

Componentes do Tensor β_0 ωb97XD	Oxa-2-Tio	Oxa-3-Tio	Oxa-2-Py	Oxa-3-Py	Oxa-4-Py
Bxxx	1390.427793	1328.6550814	-2736.686667	2405.8713011	-2908.5398897
βxxy	109.1020998	195.8204698	-92.5130316	94.1511169	-103.0900732
βxyy	-3.5956274	39.5367343	-54.9553829	10.1587442	-30.0642857
βyyy	-50.9589006	-40.8215448	-23.0680052	-30.9181514	4.0647752
βxxz	-0.0029748	-0.0079576	-0.0083086	0.0018987	0.0013686
βxyz	0.0002715	0.001773	-0.0009265	-0.0002312,	0.0002449
βyyz	0.0006293	-0.0013972	-0.0004082	0.0008071	-0.0001454
Bxzz	49.9628259	41.7078644	-31.4382901	14.3295216	13.379357
Byzz	-29.9082568	-31.2636121	-8.6044631	6.4074503	-6.6484222
Bzzz	-0.0008767	-0.0025715	-0.0009925	-0.0000031	-0.0000742

Tabela G2. Componentes resultantes do tensor hiperpolarizablidade (β_0) do grupo Oxa. Os resultados obtidos foram calculados para as moléculas no estado gasoso, utilizando o método DFT, o funcional ωb97XD e o conjunto de funções de base 6-31++G(d, p).

Componentes do Tensor β_0 B3LYP	DioxaBn-2-Tio	DioxaBn-3-Tio	DioxaBn-2-Py	DioxaBn-3-Py	DioxaBn-4-Py
Bxxx	-5692.902853	-6480.414693	6482.2201724	-6059.240197	-15693.530097
Bxxy	-1059.570741	-1249.370024	-1854.078569	-1807.940567	5655.9215063
Bxyy	-255.3219286	-414.2776147	631.9000199	-664.203428	-2136.6454042
Byyy	-119.927449	-208.368987	-242.811705	-270.6561951	847.1879465
Bxxz	-0.0031888	-1.7983614	-0.0009649	0.228693	-0.0035244
Bxyz	-0.00015	-0.8716105	-0.000853	-0.0222501	0.0011072
Byyz	0.0040243	-1.9148483	-0.0008567	-0.0509932	-0.0007019
Bxzz	-67.6037833	-61.8675917	34.7023672	-6.6435213	26.9741445
Byzz	-4.7088621	-16.3384566	-32.5574132	-34.2764138	8.1039353
Bzzz	-0.0059768	2.4477687	-0.0000599	0.0332803	0.0012659

Tabela G3. Componentes resultantes do tensor hiperpolarizablidade (β_0) do grupo DioxaBn. Os resultados obtidos foram calculados para as moléculas no estado gasoso, utilizando o método DFT, o funcional B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31++G(d, p).

Componentes do Tensor β_0 ωb97XD	DioxaBn-2-Tio	DioxaBn-3-Tio	DioxaBn-2-Py	DioxaBn-3-Py	DioxaBn-4-Py
Bxxx	-2688.433124	-3038.018102	3041.6159434	-6059.240197	-8190.4316598
Bxxy	-328.8043655	-387.6957108	-617.1674544	-1807.940567	-1454.1311887
Bxyy	-37.9600349	-148.2267369	150.762517	-664.203428	-294.239185
βyyy	-51.8636093	-120.6380669	-48.474752	-270.6561951	-269.0389015
βxxz	0.0005766	-1.7053834	-0.000913	0.228693	-1.0192142
βxyz	-0.0017739	-0.5659895	-0.0003451	-0.0222501	0.0735927
βyyz	0.0031372	-1.8182139	-0.0007788	-0.0509932	-2.6990874
βxzz	-55.0200904	-50.1211872	27.9666527	-6.6435213	30.159829
βyzz	-0.6350687	-11.3048227	-26.8628847	-34.2764138	-19.2633275
Bzzz	-0.0045332	2.2870782	0.0001552	0.0332803	4.8044114

Tabela G4. Componentes resultantes do tensor hiperpolarizablidade (β_0) do grupo DioxaBn. Os resultados obtidos foram calculados para as moléculas no estado gasoso, utilizando o método DFT, o funcional ωb97XD e o conjunto de funções de base 6-31++G(d, p).

Componentes do Tensor β_0 B3LYP	Dioxa-2-Tio	Dioxa-3-Tio	Dioxa-2-Py	Dioxa-3-Py	Dioxa-4-Py
Bxxx	-436.208531	-1173.78024	9280.2575388	-651.224138	-944.4369006
Bxxy	-650.221659	-1618.67837	-2018.6391097	-1269.898503	-1838.4842297
Bxyy	-903.103245	-2165.07467	375.7354364	-2290.000807	-3333.0424971
Byyy	-1131.44198	-2830.65548	-90.5758122	-4258.329657	-5953.6058001
Bxxz	-14.8213667	1.5467052	-0.0824587	-7.4306499	-9.9239246
Bxyz	-24.0210697	-24.5401749	0.0231778	15.346493	-28.3323803
Byyz	-68.2288949	-84.5055475	-0.0205775	31.1433453	-67.448906
Bxzz	-11.3267761	-38.2625521	15.2012401	18.2658441	27.8617162
Byzz	-29.2162911	-64.8919235	-25.8022972	-0.3320554	21.0814259
Bzzz	3.9756789	-4.2609395	-0.0406804	38.1252972	9.1609175

Tabela G5. Componentes resultantes do tensor hiperpolarizablidade (β_0) do grupo Dioxa. Os resultados obtidos foram calculados para as moléculas no estado gasoso, utilizando o método DFT, o funcional B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31++G(d, p).

Componentes do Tensor β_0 ωb97XD	Dioxa-2-Tio	Dioxa-3-Tio	Dioxa-2-Py	Dioxa-3-Py	Dioxa-4-Py
Bxxx	-1810.6602926	-3141.59859	5676.3652074	3372.829385	-7036.8671249
Bxxy	-343.5123862	-335.934803	-1214.6148491	-867.7356224	-1794.6359506
Bxyy	-38.6947366	-15.4149573	203.0570607	218.9339521	-341.9795815
Byyy	5.9077323	-9.3903181	-55.6549508	-97.8537315	-98.7700007
Bxxz	-38.7950947	-118.796747	-0.0588549	77.1839601	-175.7101199
Bxyz	-15.2485457	-22.3234479	0.0164767	-11.1643196	-69.1851288
Byyz	-13.3563385	-4.8151862	-0.0205778	13.3685282	-19.2875481
Bxzz	-22.9840246	-71.8721875	10.2946498	-9.0554993	41.264883
Byzz	-10.0395421	-14.1847223	-21.5559104	-16.545758	-7.0000257
Bzzz	2.7691739	-12.2228213	-0.0412234	-25.4017202	12.0710908

Tabela G6. Componentes resultantes do tensor hiperpolarizablidade (β_0) do grupo Dioxa. Os resultados obtidos foram calculados para as moléculas no estado gasoso, utilizando o método DFT, o funcional ωb97XD e o conjunto de funções de base 6-31++G(d, p).

Componentes do Tensor β_0 B3LYP	Oxa-2-Tio	Oxa-3-Tio	Oxa-2-Py	Oxa-3-Py	Oxa-4-Py
βxxx	3637.3224485	3406.2712954	7177.5001198	6648.8151152	-8566.224640
βxxy	95.4138902	393.0762866	-22.1966465	41.7232348	-493.9501733
βxyy	17.112194	83.7659957	125.9703324	46.1544435	-112.3029286
βyyy	-28.2204551	-92.090109	-29.1968074	-69.6463442	49.9152051
βxxz	-0.0081626	-0.021389	-0.0006682	0.0086355	0.0045984
βxyz	0.0009998	0.0039102	0.0003139	-0.0012229	0.0006746
βyyz	0.0011488	-0.0028571	0.00019	0.0013429	-0.0004712
βxzz	80.6109171	72.1995995	42.4368955	19.3255065	18.2091559
βyzz	-61.9771226	-65.2570354	-20.0497842	2.9879086	-11.7998905
Bzzz	-0.0019841	-0.0037387	0.0003403	0.0000708	-0.0000972

Tabela G7. Componentes resultantes do tensor hiperpolarizablidade (β_0) do grupo Oxa. Os resultados obtidos foram calculados para as moléculas solvatadas com o solvente clorofórmio, utilizando o método DFT, o funcional B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31++G(d, p).

Componentes do Tensor β_0 ωb97XD	Oxa-2-Tio	Oxa-3-Tio	Oxa-2-Py	Oxa-3-Py	Oxa-4-Py
Bxxx	2026.4617025	2195.1518409	3969.8130849	3709.4273694	-4704.8342567
Bxxy	331.6137045	488.6325096	75.7687717	308.8322112	-133.3211294
Bxyy	-34.6608812	28.2860607	60.1790277	-14.6209625	-48.8585144
Byyy	-94.0173069	-58.5590193	-7.7837288	-57.9689403	72.0674912
Bxxz	-0.0027495	-0.0111968	-0.0007355	0.0006007	0.00241
Bxyz	0.000198	0.0015341	0.0002215	0.0000677	0.0004909
Byyz	0.001215	-0.0019286	0.000186	0.0012363	-0.0004427
Bxzz	61.323801	58.6120991	34.7256776	15.9534991	15.0590601
Byzz	-49.3861545	-50.2063091	-11.7166858	8.2030629	-5.0739907
Bzzz	-0.0017937	-0.0037199	0.0002771	-0.0001294	-0.0001559

Tabela G8. Componentes resultantes do tensor hiperpolarizablidade (β_0) do grupo Oxa. Os resultados obtidos foram calculados para as moléculas solvatadas com o solvente clorofórmio, utilizando o método DFT, o funcional ωb97XD e o conjunto de funções de base 6-31++G(d, p).

Componentes do Tensor β_0 B3LYP	DioxaBn-2-Tio	DioxaBn-3-Tio	DioxaBn-2-Py	DioxaBn-3-Py	DioxaBn-4-Py
Bxxx	-7503.833215	-10087.3342	8391.8337285	-7792.760969	-26438.297007
Bxxy	-1221.031314	-2072.38045	-2211.117655	-2114.543164	10218.5768795
Bxyy	-271.1939756	-811.086896	751.4886981	-777.0185161	-4120.3377482
Byyy	-123.6128763	-415.144566	-238.9640215	-241.2857565	1719.5816933
Bxxz	0.0013629	-4.2378504	0.0001198	0.3563127	-0.0047412
Bxyz	0.0018092	-2.0908494	-0.0010676	-0.02004	0.0016779
Byyz	0.0088961	-3.8132329	-0.0021318	-0.1005608	-0.0008629
Bxzz	-89.2313666	-90.3704892	38.3687978	-9.5676784	31.9315862
Byzz	16.9885121	-9.6534703	-34.0049006	-39.3669508	11.0442396
Bzzz	-0.0106399	4.2709064	0.0001639	-0.011849	0.003

Tabela G9. Componentes resultantes do tensor hiperpolarizablidade (β_0) do grupo DioxaBn. Os resultados obtidos foram calculados para as moléculas solvatadas com o solvente clorofórmio, utilizando o método DFT, o funcional B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31++G(d, p).

Componentes do Tensor β_0 ωb97XD	DioxaBn-2-Tio	DioxaBn-3-Tio	DioxaBn-2-Py	DioxaBn-3-Py	DioxaBn-4-Py
Bxxx	-7503.833215	-4249.775530	3825.8195999	-3417.005478	-7733.9069713
Bxxy	-1221.031314	-452.7753597	-586.0486491	-548.8563317	-1445.0843533
Bxyy	-271.1939756	-213.8803166	99.2906584	-153.5872588	-320.6104449
Byyy	-123.6128763	-193.6518995	23.6000168	9.8579969	-247.2810421
Bxxz	0.0013629	-3.0550803	-0.0003875	0.2180948	-0.6603826
Bxyz	0.0018092	-0.9949717	-0.0001696	-0.0186871	0.2066773
Byyz	0.0088961	-3.4306854	-0.0019639	-0.1112995	-2.4710308
Bxzz	-89.2313666	-71.8601241	30.170329	-8.8613892	14.1459795
Byzz	16.9885121	-5.7134736	-29.2116347	-34.1560964	-13.591073
Bzzz	-0.0106399	4.1011368	0.0005618	-0.0428238	4.0749969

Tabela G10. Componentes resultantes do tensor hiperpolarizablidade (β_0) do grupo DioxaBn. Os resultados obtidos foram calculados para as moléculas solvatadas com o solvente clorofórmio, utilizando o método DFT, o funcional ωb97XD e o conjunto de funções de base 6-31++G(d, p).

Componentes do Tensor β_0 B3LYP	Dioxa-2-Tio	Dioxa-3-Tio	Dioxa-2-Py	Dioxa-3-Py	Dioxa-4-Py
Bxxx	-4563.9329921	-10106.5970	16517.2153265	9512.2686493	-14062.537344
Bxxy	-854.1846755	-1441.94279	-3983.3408484	-2607.950914	-3770.2621088
Bxyy	-112.1786772	-181.150389	835.6168665	747.5985331	-875.35251
Byyy	74.4225976	30.036195	-172.1790721	-243.5211983	-225.2012892
Bxxz	-152.9459051	-396.195222	-0.1644835	253.8127501	-323.3137335
Bxyz	-49.6047651	-79.818845	0.0545641	-49.3123984	-121.7212796
Byyz	-36.3222093	-23.0688649	-0.0462969	38.1283116	-36.4587759
Bxzz	-33.6892642	-144.189823	8.452394	-15.7374347	43.3162086
Byzz	-4.0265153	-14.0137878	-22.5745831	-16.0184951	-5.9529022
Bzzz	1.2679064	-31.7156079	-0.0636565	-33.7260401	12.4547306

Tabela G11. Componentes resultantes do tensor hiperpolarizablidade (β_0) do grupo Dioxa. Os resultados obtidos foram calculados para as moléculas solvatadas com o solvente clorofórmio, utilizando o método DFT, o funcional B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31++G(d, p).

Componentes do Tensor β_0 ωb97xd	Dioxa-2-Tio	Dioxa-3-Tio	Dioxa-2-Py	Dioxa-3-Py	Dioxa-4-Py
Bxxx	-3391.477055	5134.6919607	8854.3873904	5291.3803735	-7371.5429094
Bxxy	-850.270588	-608.467128	-2109.230562	-1455.8348789,	-1871.0564703
Bxyy	-203.1920974	-85.6716424,	398.6148102,	420.7940984	-334.259418
Byyy	-213.457524	3.9352232	-88.56415+	-151.7793455	-90.1515744
Bxxz	-70.3586731	-203.097862	-0.1012399,	130.4720076	-187.6065518
Bxyz	-26.4289969	-32.3395701	0.0371432	-16.9533455	-80.2599879
Byyz	11.9482282	-10.4820337	-0.0442358,	27.1742641	-21.800175
Bxzz	-24.7545829	-115.1573712	3.5194647,	-12.8576763	37.5732146
Byzz	-13.5566597	-5.7295999	-19.0633689	,-10.6369086,	-5.1207701
Bzzz	7.568538	-25.5516087	-0.065066	-29.6920837	12.1143474

Tabela G12. Componentes resultantes do tensor hiperpolarizablidade (β_0) do grupo Dioxa. Os resultados obtidos foram calculados para as moléculas solvatadas com o solvente clorofórmio, utilizando o método DFT, o funcional ωb97XD e o conjunto de funções de base 6-31++G(d, p).